

00323

56

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS



**“ ESPECTROSCOPIA DE PLASMAS INDUCIDOS
POR LASER “**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
F I S I C A

PRESENTA:

JAZMÍN RAMÍREZ GONZÁLEZ

DIRECTOR DE TESIS:
DR. HUGO MARTÍN SOBRAL

DIVISION DE ESTUDIOS PROFESIONALES



MÉXICO, D.F. **FACULTAD DE CIENCIAS**
SECCION ESCOLAR

2003



A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

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:
"Espectroscopía de Plasmas Inducidos por Láser"

realizado por Ramírez González Jazmín con número de cuenta 8725357-1
quién cubrió los créditos de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

Propietario Dr. Hugo Martín Sobral

Propietario M. en C. Patricia Raquel Avilés Mandujano

Propietario M. en C. José Hermenegildo Peña Saint Martín

Suplente Dr. Jesús Angel Arenas Alatorre

Suplente Dr. Mayo Villagrán Muniz

Consejo Departamental de Física

Patricia Goldstein Menache

DRA. PATRICIA GOLDBSTEIN MENACHE
Coordinadora de Licenciatura
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Dedico esta tesis:

A mi esposa Cenobia

Y

A mi hijo Daniel Alberto

En este breve espacio de mi tesis quisiera agradecer:

A Dios por permitirme vivir y acompañarme a lo largo de mi vida, porque nunca me ha abandonado. Permitir acompañarme de personas que me han apoyado en todos los sentidos para lograr mis objetivos, mi tesis es uno de tantos.

Agradezco a mi esposo, por su amor y paciencia que me profesa. Por el tiempo que me apoya para que aproveche en realizar y concluir mi tesis.

A mi hijo, a quien amo, por el ánimo que me ha dado y aún me sigue dando para superarme y concluir la tesis.

No por el lugar que los coloco en esta lista, dejan de ser menos importantes mis padres: Fidel Ramírez, Celia Lara S. y Eva Gonzalez Q. mis suegros: Cecilia Arenas R. y Daniel Chávez S. Y a mis hermanos: Andrea, Alejandra, Fernando, Norberto y Raúl: Cuyo apoyo y comprensión la he recibido y la sigo recibiendo en distintos momentos de mi vida, les doy las gracias.

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco al Dr. Mayo Villagrán, por aceptarme en su grupo, para poder realizar mi tesis y por su ayuda en la revisión de la misma.

A mi asesor Dr. Martín Sobral, le agradezco por su ayuda en la realización de este trabajo, su paciencia, dedicación y atención que tuvo hacia mi persona. Le doy las gracias a través de estas sencillas líneas.

Al Dr. Fausto Bredice, porque mi tesis fue una idea de una propuesta de él. Por su ayuda y sus comentarios para la realización de este trabajo. Aunque el tiempo que estuvo en México fue muy breve.

Le doy las gracias a mis sinodales M. en C. Patricia Avilés Mandujano., M. en C. José Peña Saint Martín y Dr. Jesús Arenas Alatorre, por la revisión y sus valiosos comentarios para el mejoramiento de esta tesis.

Agradezco a la UNAM por permitirme realizar y concluir mis estudios.

Por último agradezco a CONACYT y DGAPA, que financiaron este proyecto de investigación.

F

ÍNDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
1. Antecedentes	2
2. Objetivo y Metodología	6
3. Descripción del contenido de la tesis	7
CAPÍTULO I	
INTRODUCCIÓN	9
1.1 Plasmas producidos por láser	9
1.1.2 Técnica de LIBS	9
1.1.3 Breakdown	10
1.1.4 Análisis de la muestra de argón	12
1.2 Principios básicos de la emisión de radiación	12
1.2.1 Espectro atómico	13
1.3 Emisión y absorción de radiación	13
1.3.1 Coeficientes de Einstein para la emisión y la absorción de radiación	16
1.3.2 Ecuación de transferencia radiativa y de líneas espectrales	19
1.3.2.1 Ecuación de transferencia radiativa	19
1.3.2.2 Solución de la ecuación de transferencia radiativa para fuentes uniformemente excitadas	21
1.3.2.3 Plasma ópticamente delgado	22
1.4 Fundamentos de la física de plasmas	23
1.4.1 Plasma	23
1.4.2 Radio de Debye	23

1.4.3	Temperaturas en un plasma	26
1.5	Equilibrio Termodinámico	26
1.5.1	Distribución de Boltzmann	26
1.5.2	Distribución de Maxwell	28
1.5.3	Equilibrio Termodinámico Local	28
1.6	Forma y ancho de las líneas espectrales	29
1.6.1	Líneas espectrales	29
1.6.2	Intensidad de una línea espectral	30
1.6.3	Espectros en frecuencia y espectros temporales	32
1.6.4	Perfil gaussiano, perfil Lorentziano y de Voigt	33
1.6.4.1	Ensanchamiento natural	33
1.6.4.2	Ensanchamiento instrumental	34
1.6.4.3	Ensanchamiento doppler	34
1.6.4.4	Ensanchamiento por presión	38
1.6.4.5	Ensanchamiento Stark	39
1.7	Densidad electrónica	41

CAPÍTULO II

TÉCNICA EXPERIMENTAL	43
2.1 Procedimiento experimental	43
2.1.2 Equipo empleado	45
2.1.2.1 El láser	45
2.1.2.2 Enfoque	46
2.1.2.3 Control y medición de la energía	46
2.1.2.4 Diseño de la cámara de vacío	47
2.1.2.5 Sistema de vacío	48
2.1.2.6 Espectrógrafo/monocromador	48

2.1.2.7 Analizador óptico multicanal (OMA)	48
2.1.2.8 Generador de pulsos con retraso variable	49
2.1.2.9 Lámparas de calibración	49

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y ANÁLISIS	50
------------------------------	-----------

3.1 Calibración con la lámpara de Xenón	50
3.2 Espectro típico del argón	52
3.3 Evolución temporal de las transiciones	53
3.4 Tablas espectrales que representan las distintas regiones del espectro tomado por el OMA	55
3.5 Cálculo de las intensidades para las distintas líneas	57
3.6 Condición de Equilibrio Termodinámico Local	59
3.7 Gráficos de Boltzmann	62
3.8 Determinación de las temperaturas para los distintos intervalos donde se alcanza el equilibrio termodinámico	65
3.9 Plasma ópticamente delgado	66
3.10 Ensanchamiento Instrumental	68
3.11 Obtención de la densidad electrónica a partir de los anchos de las líneas	68
3.11.1 Condición de plasma en ETL	71

CONCLUSIONES	73
---------------------	-----------

REFERENCIAS	75
--------------------	-----------

RESUMEN

El presente trabajo emplea la técnica denominada LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*). Esta consiste en enfocar un láser pulsado de alta potencia (5×10^7 watts), sobre una muestra (en este caso utilizamos gas argón); como resultado del rompimiento dieléctrico del medio, un plasma es generado, mediante el análisis espectral de la luz emitida por el plasma, se puede obtener ciertos parámetros como son la temperatura, densidad electrónica, composición de la muestra, grado de ionización, energía cinética y velocidad de las partículas que componen en plasmas, entre otras.

Por medio de la emisión espectroscópica, suponiendo un equilibrio termodinámico local (ETL), se puede obtener la evolución de la temperatura y densidad electrónica de algunos plasmas, sin embargo, la condición de ETL no siempre se satisface por lo que existe una gran dispersión en los datos que se reportan.

Se propone en esta tesis un método para seleccionar líneas que satisfacen la condición de ETL. Para ello se analiza espectroscópicamente, la evolución temporal de un conjunto de líneas pertenecientes al espectro del Ar en un experimento de plasma inducido por láser (*Laser Induced Plasma- LIP*).

El rompimiento dieléctrico del argón a presión controlada, fue obtenido enfocando la emisión de un láser pulsado Nd:YAG, emitiendo en una longitud de onda de 1064 nm, con una energía de hasta 350 mJ, con una tasa de repetición de 10 Hz y con un ancho de pulso de 7 ns de duración. La luz emitida por el plasma generado se envió a un espectrógrafo de 0.5 m. El espectro temporal fue analizado por un analizador óptico multicanal (OMA) y la señal se almacenó en una PC. El OMA es sincronizado con el láser pulsado, usando un generador de pulsos con retrasos variables. Finalmente como resultado se obtuvo la evolución temporal de la temperatura y la densidad electrónica.

Se observa que la temperatura y la densidad electrónica decaen exponencialmente conforme transcurre el tiempo.

INTRODUCCIÓN

1.- ANTECEDENTES:

De los espectros atómicos y moleculares se puede obtener información detallada sobre la estructura interna de la materia (estructura de los niveles de energía) y sobre las propiedades químicas (distribución electrónica, fuerzas de enlace, procesos intramoleculares e intermoleculares).

Los láseres juegan un papel predominante en el estudio de las propiedades físicas y químicas de la materia, debido a sus características espectrales, temporales y espaciales. Basadas en tales características, se han desarrollado diversas técnicas ópticas y aplicaciones en una amplia variedad, tanto en el contexto práctico como en el teórico.

Láseres pulsados de alta energía, se utilizaron desde 1970 y usados para diversas aplicaciones [1]. Los plasmas producidos por láser (LIP) se estudiaron desde el advenimiento de los láseres *Q-switched*. El *Breakdown* ó rompimiento se produce, cuando un pulso de alta energía es enfocado con una lente sobre una muestra sólida o líquida. En aire, el *breakdown* eléctrico ocurre cuando en el foco se excede la fuerza dieléctrica del aire y no debido a la absorción selectiva de la radiación láser para un átomo o molécula [2]. A presión atmosférica, se forma una cascada de iones, cuando unos cuantos electrones, absorben energía del haz incidente, por *bremstrahlung* inverso (proceso por el cual un fotón es absorbido por un electrón libre) y el plasma crece hacia el foco del lente.

La importancia relativa de estos mecanismos, depende de varios factores tales como el ancho del pulso, densidad de energía, longitud de onda del láser y densidad del gas.

Los estudios se centran en formar plasmas con gases inertes; son sistemas fáciles de analizar y entender. Sistemas químicos más complejos, tales como el

aire, se estudiaron con fuentes de luz con ancho de banda en el ultravioleta y el visible [3]

Las principales propiedades de los plasmas, para un pulso de láser de nanosegundos, son temperaturas del orden de 10^4 - 10^5 K y densidades electrónicas de 10^{15} - 10^{19} cm^{-3} . La evolución de estos plasmas estudiados, principalmente desde sus inicios, surge la física no-lineal y el empleo de las técnicas espectroscópicas para su monitoreo, son restringidas a la duración de la emisión del plasma.

Los plasmas producidos por láser, en gases como en blancos sólidos, se han estudiado en distintos centros de investigación de México y el extranjero [1,4-6]. En la UNAM, el Laboratorio de Fotofísica que pertenece al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), realiza diversos estudios con plasmas inducidos por láseres pulsados (simular relámpagos y fenómenos astrofísicos) y continuos, aplicando distintas técnicas de diagnóstico (LIBS, deflectometría, interferometría y shadografía o fotografía de sombras), desarrollando diversas aplicaciones tanto en sólidos como en gases [7-14], sin embargo, este trabajo se enfocará empleando la técnica de LIBS, utilizando un láser pulsado.

El análisis elemental basado en la emisión de un plasma, generado por el enfoque de un láser pulsado de alta potencia, sobre una muestra, es conocido como espectroscopía de rompimiento inducida por láser (LIBS) [15-19]. Si la energía depositada por el láser excede el umbral de rompimiento en el material presente del volumen enfocado, se produce un plasma con una alta temperatura y densidad electrónica. Este plasma está caracterizado por un destello visible de luz y una pequeña explosión audible. La materia presente en esta región es vaporizada y dissociada en átomos, iones solos o un conjunto de iones en estados excitados y electrones libres. Las características del plasma dependen de la intensidad del láser, longitud de onda, duración del pulso y material del blanco, así también de la atmósfera circundante.

La obtención del destello de luz es el resultado de mecanismos como: bremsstrahlung, recombinación radiativa y decaimiento radiativo por átomos excitados, iones o moléculas y electrones ligados. El análisis espectroscópico de la emisión de luz puede ser empleada para determinar la composición de la muestra. El uso de la técnica de LIBS presenta ventajas sobre otros métodos convencionales de espectroscopía de emisión atómica. Las más relevantes son las siguientes:

- Esta puede aplicarse a muestras conductoras y no conductoras.
- La preparación de la muestra no es necesaria.
- Tiene un arreglo experimental simple.
- No invasiva.
- No contamina la muestra.
- Una pequeña cantidad de muestra es requerida (submicrogramos).
- Existe la posibilidad de realizar el análisis en un medio ambiente adverso.
- Análisis simultáneo de varios elementos.
- La excitación y vaporización de la muestra es posible, es decir, no hay necesidad de transferir partículas a una fuente externa [20].

Una desventaja sería, que al tener una muestra sólida, ésta se ve afectada por la inhomogeneidad.

La espectroscopía de plasmas se desarrolló inicialmente como un método, para determinar los parámetros más importantes de un plasma como son: temperatura, densidad electrónica y adicionalmente la composición cuantitativa de la muestra. Con el desarrollo de otras técnicas de diagnóstico, como la dispersión e interferometría láser, mucho del interés en espectroscopía de plasmas generado en el laboratorio ha cambiado en tres direcciones diferentes:

1. Un plasma puede ser considerado simplemente como una fuente de luz, con un espectro determinado, altamente ionizado. Se puede determinar de este plasma la resistencia de oscilación y la sección transversal de colisión, determinando la temperatura y densidad electrónica por otros métodos.

2. En un plasma para conocer la composición y la temperatura, hay que tomar en cuenta, las interacciones de las partículas unas con otras, los campos en el plasma y la radiación, los cuales pueden ser investigados a través del ensanchamiento y corrimiento de las líneas espectrales o la aparición de líneas prohibidas.

3. En plasmas muy densos generados por láser, el principal diagnóstico no espectroscópico (medidas de índice de refracción, dispersión de Thompson, etc.). La espectroscopía de plasmas llega a ser de nuevo un buen diagnóstico, así como una manera de estudiar el transporte de radiación y la dinámica de plasmas.

En astrofísica, los métodos espectroscópicos permanecen como los únicos disponibles. Las técnicas espectroscópicas de plasmas obtenidas en el laboratorio han beneficiado enormemente el estudio de plasmas en astrofísica [21].

Los plasmas producidos por láser (LIP) en gases, proporcionó por algún tiempo una fuente de radiación electromagnética en la región espectral del UV [1,22-24], desde entonces, el interés sobre las fuentes de rayos X, fue creciendo cada vez más, sin embargo, el estudio de estos plasmas comenzó a estudiarse en blancos sólidos, debido a las altas densidades logradas en estas condiciones [25].

Al experimentar con plasmas producidos por láser, éstos brindaron información de interés respecto a los mecanismos de disipación de energía, que pueden ser obtenidos a partir de un blanco gaseoso de mediana densidad. En esta etapa el plasma es muy importante, la energía del láser ha sido absorbida por el gas al final del proceso de breakdown o rompimiento [26]. Los mecanismos subsiguientes del gas son el calentamiento y la disipación de energía, los cuales son los responsables de la mayor parte de los procesos de emisión en la región óptica [27].

En particular para diferentes tipos de plasmas producidos por el gas argón, se consideran fuentes de luz muy atractivos para probar métodos de espectroscopía de plasmas, La determinación de datos espectroscópicos del argón, tales como

las probabilidades de transición atómica y los parámetros del ensanchamiento Stark, han sido expuestos por espectroscopistas por más de tres décadas [28-31], además que es un gas inerte muy económico.

2.- OBJETIVO Y METODOLOGÍA

Los objetivos de este trabajo son:

- Seleccionar adecuadamente líneas de emisión en equilibrio termodinámico local.
- Obtener la temperatura y la densidad electrónica de un plasma inducido por láser en Argón.

El presente trabajo emplea la técnica de LIBS. La validez del método que se emplea es suponer que existe ETL en el plasma generado por el pulso del láser. Se tomó el espectro y se realizó un análisis temporal para un conjunto de líneas que lo conforman.

De esta manera era importante determinar los intervalos de tiempo en donde el plasma esta en ETL y la elección de las líneas espectrales apropiadas que se emplean en el análisis.

Se utiliza un láser pulsado de alta potencia (5×10^7 watts) Nd: YAG, emitiendo en una longitud de onda de 1064 nm y con un ancho de pulso de 7 ns de duración. Por medio de una lente, se enfoca hacia una muestra gaseosa (argón), el cual se encuentra dentro de una cámara a baja presión (300 mbar). El láser produce, como resultado del rompimiento dieléctrico del gas, un plasma.

Inicialmente la emisión presenta un continuo, debido a la radiación continua de bremsstrahlung (por los electrones libres) y después de algunas decenas de nanosegundos, se comienzan a definir las líneas que posteriormente se estudiarán. Se identifican y comparan las intensidades de las líneas, por medio de tablas espectrales.

Al calcular el área bajo la curva que se forma para cada una de las transiciones, se considera una línea que se llama de "base" que sirve para restar la radiación continua de bremsstrahlung. Para realizar el análisis propuesto anteriormente se

utiliza el programa de computo comercial (Origin 6.0) y al asociarle el área, se ajusta una curva de tipo Lorenziano. El programa automáticamente encuentra el área y el ancho para cada una de las transiciones, con esta información se puede obtener la temperatura y la densidad electrónica.

Al observar estas líneas, que presentan cierto ensanchamiento se deduce, que la causa principal es debido al efecto Stark.

El análisis de éste ensanchamiento brinda información de la densidad electrónica del plasma. Se efectúa el cociente de intensidades, para ello se toma de dos en dos transiciones, para un mismo tiempo en la evolución del plasma. Al realizar el grafico de Boltzmann, obtenemos una recta, en donde cada cálculo de los cocientes representará un punto en la recta obtenida. De esta recta podemos obtener una temperatura. Mientras dos pares de líneas se encuentren bajo las mismas condiciones de ETL, es decir, tengan la misma temperatura, se encontrarán sobre una recta, por lo tanto, al elegir los cocientes se descartarán aquellas transiciones que no se encuentren sobre la recta.

En éste mismo experimento se obtiene la densidad electrónica a partir del ancho de cada línea, se emplea una formula semi-empírica [32].

3.- DESCRIPCIÓN DEL CONTENIDO DE LA TESIS

Esta tesis está conformada por tres capítulos principalmente. En el Capítulo I se discuten los fundamentos teóricos, como son: los plasmas producidos por láser, se menciona brevemente la técnica de LIBS, conceptos de radiación y se realiza un análisis de la forma y ancho de las líneas espectrales.

El Capítulo II contiene el desarrollo, arreglo experimental, y una descripción del equipo.

El Capítulo III se reportan los resultados experimentales, como son: gráficas, datos de las líneas espectrales encontradas en el espectro, la justificación del

crterio de seleccin de las lneas que se emplearon y de las hipotesis con respecto de la evolucin de la temperatura y densidad electrnica, para la realizacin del trabajo.

Al trmino de la tesis se presentarn las conclusiones.

Durante el transcurso de esta tesis, los resultados fueron presentados en los siguientes congresos:

- XLV Congreso Nacional de Fsica, 28 de octubre al 1 de noviembre de 2002, Le3n. Gto, con el trabajo titulado: "Espectroscop3a de plasmas Inducido por l3aser" J. Ram3rez Gonz3lez, H. M. Sobral, M. Villagr3n Muniz, F. Br3dice.
- 44th Annual Meeting of the Division of Plasma Physics 11-15 de noviembre, 2002, Orlando, Fl. USA. Con el trabajo titulado: "Study of validity of LTE condition in Laser Induced Plasma Experiments" H. Sobral, M. Villagr3n Muniz, J. Ram3rez Gonz3lez, F. Br3dice.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se tratan brevemente lo que es la técnica de LIBS, conceptos de la emisión de la radiación, plasma, equilibrio termodinámico y plasmas en equilibrio termodinámico.

1.1 PLASMAS PRODUCIDOS POR LÁSER

Un pulso de láser con energía suficiente genera un plasma, el cual se puede emplear para efectuar análisis espectroscópicos [1]. Así es posible el análisis de gases, líquidos y sólidos, además de mediciones de las propiedades del plasma bajo diferentes condiciones.

1.1.2 TÉCNICA DE LIBS

La técnica LIBS (*laser Induced Breakdown Spectroscopy*) [15-19] se basa en el análisis espectroscópico de una chispa o ruptura dieléctrica, producida por pulsos de radiación láser, enfocados sobre una muestra a estudiar. Es posible obtener información, acerca de la composición de la misma a partir del análisis cuantitativo del espectro de emisión del plasma, originado por la interacción con la radiación láser. Este proceso se denomina "*breakdown*" o rompimiento.

Al principio, la energía del 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. A estas temperaturas, el gas (en nuestro caso trabajamos con argón), se reduce a sus componentes atómicos, formándose un plasma, que es producido por una fuente pulsada, sus características de interacción dependen del tiempo.

El argón una vez ionizado comienza a calentarse, debido a las colisiones entre las partículas que lo conforman. El plasma con gran densidad de energía emite radiación, a la vez que se expande, después de finalizado el pulso del láser que lo originó. El tiempo de vida del plasma puede variar entre 300 ns y hasta más de

40 μs , a partir del cual su emisividad decrece con el tiempo, a causa del enfriamiento asociado a la expansión. Los procesos de recombinación 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 "background" o continuo debido principalmente a radiación continua o "bremsstrahlung", a causa de 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 [26].

Los láseres de alta potencia usados para producir plasmas, son láseres pulsados que operan en la región infrarroja o ultravioleta, típicamente con pulsos de μs a ns de duración. 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^{12} W/cm^2 es suficiente para producir la ruptura dieléctrica del medio y generar el plasma.

1.1.3 BREAKDOWN

La obtención del "breakdown" o rompimiento producido por el láser puede atribuirse a dos mecanismos:

- 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 (figura 1), el cual se resume en el siguiente proceso:

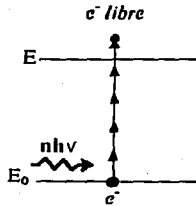


Figura 1.1 Proceso de ionización multifotónica



Donde M es un átomo o molécula, M^+ representa un ión, $nh\nu$ representan varios fotones.

La ionización por *cascada* o *avalancha* es un proceso que se desarrolla en dos etapas: la iniciación 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 el cual los electrones adquieren energía al ser acelerados por el campo eléctrico de la radiación del láser y colisionan 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.

1.1.4 ANÁLISIS DE LA MUESTRA

En el presente trabajo la técnica de LIBS ha sido utilizada fundamentalmente en el análisis de una muestra de argón. Si se supone que el láser genera pulsos en forma reproducible, las condiciones de una región de la muestra, como composición y homogeneidad, son las que determinan los resultados analíticos. Para ello se tuvo cuidado de hacer vacío por un lado mientras que por el otro lado se inyectaba argón. Así la cámara contiene solamente argón lo más puro posible, el pulso del láser se enfocará en la parte central de la cámara. El plasma generado se induce en la parte central de la misma.

1.2 PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA EMISIÓN DE RADIACIÓN

Para hablar de una manera más clara de espectroscopía, es importante conocer una serie de conceptos, leyes y teorías asociados a la radiación y los fenómenos producidos.

El término radiación se refiere a la emisión continua de energía en forma de ondas electromagnéticas.

Se sabe que el intervalo de frecuencias del espectro electromagnético es muy grande, (aproximadamente de los $10^{13}\text{m} - 10^5\text{m}$). La longitud de onda λ de la radiación electromagnética está relacionada con su frecuencia f :

$$c = f\lambda \quad (1.3)$$

C: velocidad de la luz en el vacío (m/s).

λ : Longitud de onda.

f: Frecuencia.

1.1.1 ESPECTRO ATÓMICO

Todas las sustancias irradian ondas electromagnéticas cuando se calientan. Ya que cada elemento es diferente, la radiación que emite cada uno de ellos brinda información acerca de su estructura atómica. Las ondas electromagnéticas se analizan por medio de un espectrómetro, que emplea una red de difracción u otro elemento dispersor para organizar la radiación en un modelo o patrón llamado espectro. Las líneas espectrales se generan debido a las transiciones de átomos o moléculas entre los niveles de energía.

Para una fuente de luz incandescente, el espectro es continuo, es decir, contiene todas las longitudes de onda. Sin embargo, si la fuente de luz es un gas o vapor muy caliente a baja presión, el espectro que se obtiene de la luz emitida consta de una serie de líneas brillantes separadas por regiones oscuras. A un espectro de este tipo se le llama *espectro de líneas de emisión*.

También es posible obtener información de un gas para un estado no excitado. Cuando la luz pasa a través del gas se absorben ciertas longitudes de onda discretas. Estos *espectros de absorción* son semejantes a los producidos por emisión, excepto que las longitudes de onda características aparecen como líneas oscuras sobre un fondo de luz.

1.3 EMISIÓN Y ABSORCIÓN DE RADIACIÓN

Los sistemas que consisten de átomos, iones o moléculas, pueden existir solamente para ciertos estados estacionarios, cada uno de los cuales corresponde a un cierto valor de energía. Dichos estados se caracterizan por números cuánticos. Los valores de la energía se denominan niveles de energía del sistema atómico o molecular. En el caso de átomos aislados, los estados se describen por números cuánticos que caracterizan las órbitas y espines de los electrones. La nomenclatura de estos estados hace referencia a las magnitudes y las componentes del momento angular. En el caso de las moléculas, la descripción del estado incluye los números cuánticos asociados a los movimientos rotacionales y vibracionales.

Cuando uno o más estados tienen la misma energía, el nivel es llamado degenerado. Al número de estados con la misma energía se le conoce como multiplicidad del nivel. Las transiciones entre estados estacionarios ocurren junto con la emisión o absorción de energía. Si la transición es radiativa, la frecuencia de la radiación emitida o absorbida en un solo proceso se satisface por la ecuación de Bohr:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1.4)$$

De acuerdo a la ecuación anterior, un átomo que se encuentra en un estado de energía E_1 , absorbe radiación de frecuencia ν , pasando así a otro estado de mayor energía E_2 .

El hecho de observar solamente ciertas frecuencias $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$ en la emisión y en la absorción, se puede explicar si suponemos que la energía del átomo sólo puede tener ciertos valores E_1, E_2, E_3, \dots . Para cada valor permitido tenemos un nivel de energía. Sin embargo, no todas las transiciones que satisfacen la ecuación de Bohr son posibles, porque además de la conservación de la energía, entran otras consideraciones en el proceso, como el que se conserve el momento angular y el debido a la simetría espacial del sistema, esto es, a la paridad de función de onda. Estas limitaciones en las transiciones posibles dan lugar a reglas de selección. Estas reglas establecen cuáles son las probabilidades de transición más probables o permitidas. El nivel del sistema con la menor energía es llamado el estado base o fundamental, cualquier otro nivel es un estado excitado.

Cuando un sistema está en un estado excitado permanecerá en este estado sólo un cierto intervalo de tiempo debido a la probabilidad de que salte a un nivel de energía inferior (tiempo de vida del nivel). El promedio de vida en un estado excitado es inversamente proporcional a la probabilidad total de transición de ese estado, esto es, a la suma de las probabilidades de transición de todos los niveles inferiores de energía hasta los cuales puede saltar. La vida del estado fundamental de un sistema aislado es evidentemente infinita, ya que el sistema no puede pasar a un nivel inferior.

Al proceso por el cual un sistema atómico excitado decae emitiendo radiación sin ninguna causa externa, se le denomina *emisión espontánea* [33].

Aunque puede haber transiciones en las cuales un sistema en un estado excitado emite espontáneamente energía pasando a un estado de menor energía, para que un sistema absorba energía es necesario que intervenga una acción externa. Si el sistema está inicialmente en un estado excitado, esta acción externa puede también inducir emisión de energía además de la emisión espontánea, como resultado de la perturbación producida en el sistema. Esto se denomina *emisión estimulada*. En la figura 1.2 se ilustra los procesos: absorción, emisión espontánea y emisión estimulada.

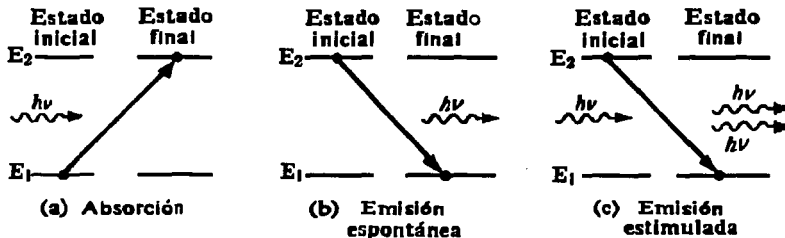


Figura 1.2 Procesos radiativos: (a) absorción; se absorbe un fotón incidente; (b) emisión espontánea; se produce un fotón; (c) emisión estimulada bajo la acción de un fotón incidente.

En los átomos las transiciones entre estados se dan por cambios en la energía de los electrones; en moléculas las transiciones incluyen cambios en la energía vibracional y rotacional de los enlaces. El concepto de tiempo de vida de un estado está ligado con la probabilidad de transición de dicho estado.

La probabilidad de que un electrón en un nivel n cambie espontáneamente a uno más bajo m en la unidad de tiempo, es llamada probabilidad de transición espontánea, que es una cantidad característica del par de niveles de energía en cuestión. Un sistema atómico puede pasar de un nivel de baja energía a uno de alta energía, llamando a este evento absorción.

La radiación emitida por un sistema atómico en presencia de radiación externa consta de dos partes: una es la radiación espontánea y la otra es la radiación estimulada (inducida) [33].

1.3.1 COEFICIENTES DE EINSTEIN PARA LA EMISIÓN Y LA ABSORCIÓN DE RADIACIÓN

Consideremos N átomos que interactúan con radiación electromagnética en el interior de una cavidad a una temperatura T (eV) [34]. En equilibrio térmico, la población de un cierto nivel i viene dada por la distribución de Boltzmann. En el caso en que la cavidad se comporta como un cuerpo negro, la radiación dentro de la misma puede describirse mediante la densidad de energía $\rho(\omega)$ ($\text{Jm}^{-3}\text{Hz}^{-1}$) [34].

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (1.5)$$

siendo ω (Hz) la frecuencia de la radiación, $\hbar = h/2\pi$ (eV.s), h es la constante de Plank y c (m.s^{-1}) la velocidad de la luz en el vacío. Para la intensidad de radiación ($\text{Wm}^{-2}\text{Hz}^{-1}$).

$$I(\omega) = \frac{c}{4\pi} \rho(\omega) \quad (1.6)$$

En un sistema con dos niveles de energía E_i y E_j , poblados por N_i y N_j átomos respectivamente, tienen lugar tres principales procesos de interacción: absorción, emisión estimulada y emisión espontánea de radiación. El primero, contribuye a disminuir la población del nivel inferior, aumentando en consecuencia la población del nivel superior; mientras que los dos procesos restantes incrementan la población del nivel inferior, disminuyendo al mismo tiempo la del nivel superior.

Estos procesos se describen mediante los denominados *coeficientes de Einstein* (s^{-1}), B_{ij} , B_{ji} , y A_{ji} , los cuales se definen de forma que la variación de la población de cada nivel con el tiempo o "tasa" de transición, es:

$$\frac{dN_i}{dt} = -\frac{dN_j}{dt} = -B_{ij}^{\rho}(\omega_{ji})N_i + B_{ji}^{\rho}(\omega_{ji})N_j + A_{ji}N_j \quad (1.7)$$

N_i es la población de estados en el nivel excitado i , ω_{ji} (Hz) satisface además la condición de Bohr.

$$\omega_{ji} = \frac{(E_j - E_i)}{\hbar} \quad (1.8)$$

donde, en el segundo miembro de la ecuación (1.7), el primer término corresponde al proceso de absorción, el segundo a emisión estimulada y el último a emisión espontánea.

De esta manera, la probabilidad de transición $i \rightarrow j$ (absorción) por unidad de tiempo (s^{-1}) es:

$$P_{ij} = -\frac{1}{N_i} \frac{dN_i}{dt} = B_{ij}^{\rho}(\omega_{ji}) \quad (1.9)$$

y la "tasa" de absorción correspondiente:

$$\text{tasa } \uparrow = N_i P_{ij} = N_i B_{ij}^{\rho}(\omega_{ji}) \quad (1.10)$$

Análogamente, la probabilidad de transición $j \rightarrow i$ (emisión) por unidad de tiempo es:

$$P_{ji} = A_{ji} + B_{ji}^{\rho} \rho(\omega_{ji}) \quad (1.11)$$

y la "tasa" de emisión:

$$\text{tasa } \downarrow = N_j P_{ji} = N_j [A_{ji} + B_{ji}^{\rho} \rho(\omega_{ji})] \quad (1.12)$$

En equilibrio térmico: tasa \uparrow = tasa \downarrow , empleando la ecuación de Boltzmann (la cual se ampliará en detalle en la sección 1.5.1, por el momento la ecuación $\frac{n_i}{n} = \frac{g_i}{U(T)} e^{-E_i/kT}$, se refiere a la población relativa entre los niveles excitados) y la ecuación 1.5, se obtienen las siguientes relaciones entre las probabilidades de emisión espontánea, emisión estimulada y absorción de radiación [34].

$$g_i B_{ij}^{\rho} = g_j B_{ji}^{\rho} \quad (1.13)$$

$$B_{ij}^{\rho} = \frac{\pi^2 c^3 g_j}{\hbar \omega_{ji}^3 g_i} A_{ji} \quad (1.14)$$

1.3.2 ECUACIÓN DE TRANSFERENCIA RADIATIVA Y LÍNEAS ESPECTRALES

En esta parte se emplean los conceptos de la sección anterior, para la emisión y absorción de radiación para un gas, deduciremos una ecuación para el cambio de intensidad de un haz de radiación que se propaga a través de un gas de átomos.

1.3.2.1 ECUACIÓN DE TRANSFERENCIA RADIATIVA

Supongamos radiación sin polarización, con una frecuencia angular cercana a la de una línea de absorción atómica, y consideremos la variación de su energía en un intervalo de frecuencias entre ω y $d\omega$ a medida que atraviesa un elemento de volumen cilíndrico de gas de área dS (m^2) y longitud dx (m), como se ve en la figura 3.

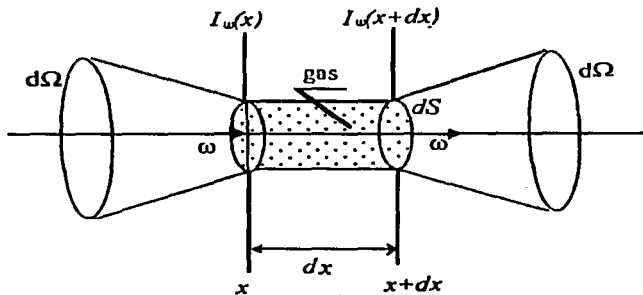


Fig.1.3 Haz de radiación que se propaga a través de un elemento de volumen cilíndrico de gas.

Si tenemos en cuenta dos niveles de energía cualquiera del gas, i y j , con $E_i < E_j$, los átomos realizarán transiciones entre estados. Aquellos que efectúan la transición $j \rightarrow i$ contribuyen a aumentar la energía del haz de radiación. Por lo tanto, la variación neta de energía de la radiación es:

$$\Delta E = E_{\text{emitted}} - E_{\text{absorbida}} \quad (1.15)$$

cuando $dx \rightarrow 0$

$$\Delta E = [I_{\omega}(x+dx) - I_{\omega}(x)] dS d\omega d\Omega dt = \frac{dI_{\omega}}{dx} dx dS d\omega d\Omega dt \quad (1.16)$$

$I_{\omega}(x)$ es la intensidad de radiación. Puede calcularse cada término de la ec. 1.15 en forma explícita utilizando los coeficientes de Einstein y las "tasas" de transición. La energía absorbida del haz a medida que se propaga a través del elemento de volumen $dV = dS dx$ (m^3) está dada por la energía de un fotón $\hbar\omega$ multiplicada por el número de transiciones hacia arriba en el intervalo dt (s). Si hay n_i (m^{-3}) átomos por unidad de volumen en el nivel i , tenemos que:

$$E_{\text{absorbida}} = \hbar\omega n_i dx dS B_{ij}' g(\omega) d\omega \frac{d\Omega}{4\pi} I_{\omega}(x) dt \quad (1.17)$$

Donde $g(\omega)$ es el factor de forma o de gaunt de la línea, introducida para describir la frecuencia de respuesta atómica y $d\omega/4\pi$ tiene que ver que estamos considerando un haz colimado de radiación confinado en el ángulo sólido $d\Omega$ (sr).

Los átomos en el nivel excitado j aportan energía al haz por medio de la emisión espontánea y de la emisión estimulada dentro del ángulo sólido $d\Omega$, en el intervalo $d\omega$ y en el tiempo dt , entonces en forma análoga

$$E_{\text{emitida}} = \hbar\omega n_j dx dS A_{ji} g(\omega) d\omega \frac{d\Omega}{4\pi} dt + \hbar\omega n_j dx dS B_{ji}' g(\omega) d\omega \frac{d\Omega}{4\pi} I_{\omega} dt \quad (1.18)$$

Sustituyendo las ecs. 1.17 y 1.18 en la ec. 1.15 e igualando con la ec. 1.16 nos queda:

$$\frac{dI_{\omega}}{dx} = \frac{\hbar\omega}{4\pi} A_{ji} n_j + [(B_{ji}' n_j - B_{ij}' n_i) I_{\omega}] g(\omega) \quad (1.19)$$

Finalmente, introduciendo la relación:

$$g_i B_{ij}' = g_j B_{ji}' \quad (1.20)$$

tenemos, la denominada *ecuación de transferencia radiativa*:

$$\frac{dI_\omega}{dx} = \varepsilon_\omega - k_\omega I_\omega \quad (1.21)$$

donde ε_ω (adimensional) y k_ω (m^{-1}) son llamados coeficientes de emisión y absorción, respectivamente definidos por:

$$\varepsilon_\omega = \frac{\hbar\omega}{4\pi} A_{ji} n_j g(\omega) \quad (1.22)$$

$$k_\omega = \frac{\hbar\omega}{4\pi} B_{ij}' n_i \left(1 - \frac{g_i n_j}{g_j n_i} \right) g(\omega) \quad (1.23)$$

En la mayoría de las situaciones físicas las poblaciones de los niveles superior e inferior satisfacen $g_i n_j / g_j n_i < 1$, por lo que k_ω es positivo.

1.3.2.2 SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE TRANSFERENCIA RADIATIVA PARA FUENTES UNIFORMEMENTE EXCITADAS

Si se supone que los coeficientes de emisión y absorción son independientes de la posición y la forma de la línea es constante, (la ecuación 1.24) puede ser resuelta en forma sencilla. Ahora si el elemento de volumen de gas está limitado por los planos $x = 0$ y $x = L$, la solución de la ecuación 1.21 es:

$$I_\omega(L) = I(0) \exp(-k_\omega L) + \frac{\varepsilon_\omega}{k_\omega} [1 - \exp(-k_\omega L)] \quad (1.24)$$

donde $I_{\omega}(0)$ es la intensidad del haz de radiación incidente en $x = 0$, y

$$\tau_{\omega}(L) = k_{\omega}L \quad (1.25)$$

La anterior expresión se denomina *espesor óptico* (adimensional) de la fuente, determina la atenuación del haz que atraviesa el medio gaseoso de longitud L (m), medida desde el interior del mismo hasta el punto más cercano del punto de observación.

Dado que nos interesa la radiación emitida por una columna de gas uniformemente excitada, haciendo $I(0) = 0$ en la ecuación 1.24, obtenemos la siguiente ecuación:

$$I_{\omega}(L) = \frac{\epsilon_{\omega}}{k_{\omega}} [1 - \exp(-k_{\omega}L)] \quad (1.26)$$

Esta ecuación describe la radiación emitida por una fuente de radiación uniformemente excitada.

1.3.2.3 PLASMA ÓPTICAMENTE DELGADO

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. Si el espesor óptico es muy pequeño, $\tau_{\omega}(L) = k_{\omega}L \ll 1$, es decir, se pide que el camino libre medio de los fotones sea mucho mayor que las dimensiones de la columna del plasma, se dice que tenemos un plasma ópticamente delgado y la radiación emitida por la misma no es reabsorbida. Desarrollando en serie la ecuación 1.26 y reemplazando en la ecuación 1.24 obtenemos:

$$I_{\omega}(L) \cong \epsilon_{\omega}L = \frac{\hbar\omega}{4\pi} A_{\mu} n_j g(\omega)L \quad (1.27)$$

En este caso la intensidad es proporcional a la densidad de átomos y la distribución de radiación emitida es de la misma forma que el perfil de línea $g(\omega)$.

1.4- FUNDAMENTOS DE LA FÍSICA DE PLASMAS

1.4.1 PLASMA

Se considera que un plasma es un gas ionizado con concentraciones suficientemente elevadas (10^{16} partículas / cm^3) de partículas cargadas. El plasma es un conjunto de átomos neutros, moléculas, electrones muy energéticos, iones en el estado base y en los estados excitados, todos estos elementos pueden ser tratados estadísticamente. Los componentes de este plasma forman una nube ionizada en donde existe una separación de cargas tanto positivas como negativas que crean campos eléctricos y por lo tanto, el flujo de estas cargas produce campos magnéticos. El plasma en conjunto es eléctricamente neutro, la carga total de iones es igual al número de electrones libres [21].

Existen distintas formas de generar un plasma, para ello se requiere de fuentes que generan altas energías capaces de provocar la ionización de un material, como son láseres muy energéticos, cavidades resonantes de radiofrecuencia o también con grandes corrientes eléctricas.

1.4.2 RADIO DE DEBYE

El radio de Debye ρ_D , es un criterio de importancia para analizar los fenómenos locales de los colectivos en un plasma debido a que cada partícula cargada interacciona con otras partículas al mismo tiempo, en cierta región. Es la distancia efectiva máxima a la que el campo eléctrico de un ión o electrón es dominante frente a las partículas de signo opuesto. En el radio de Debye, se considera que las partículas son totalmente aisladas del resto del plasma, es decir, actúa como una barrera o escudo electrostático.

A nivel microscópico el plasma está formado por un conjunto de electrones libres y de iones en distintos estados de ionización.

Consideremos tener un electrón de prueba situado a una distancia R de uno de los iones. Para valores de R suficientemente pequeños, el electrón experimentará el campo electrostático del ión debido a la interacción coulombiana. Los restantes electrones del plasma quedarán fuera de una esfera imaginaria de radio R centrada en el ión, éstos no afectan la interacción. Para valores de R aún mayores, los electrones libres que queden dentro de la esfera imaginaria repelerán al electrón de prueba compensando parcialmente la carga del ión, de manera similar como lo hacen los electrones orbitales ligados al núcleo. Este efecto, denominado *apantallamiento electrónico*, hace que el potencial efectivo del ión no sea estrictamente coulombiano. La forma del potencial efectivo $V(r)$ se puede estimar a partir de la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 V = -\rho / \epsilon_0 = e (n_i - n_e) / \epsilon_0 \quad (1.28)$$

Un electrón con un potencial V tiene una energía $-eV$. En equilibrio, el número de electrones con esta energía esta dada por la ecuación de Boltzmann, según:

$$N_e = n_e e^{eV/kT}, \quad (1.29)$$

Donde $N_e = n_e$, cuando $V = 0$. De manera similar para los iones,

$$N_i = n_i e^{-eV/kT} = n_e e^{-eV/kT}. \quad (1.30)$$

La ecuación diferencial que determina V viene dada por,

$$\nabla^2 V = -e n_e / \epsilon_0 (e^{-eV/kT} - e^{eV/kT}). \quad (1.31)$$

Suponiendo que $eV \ll kT$, la cual se justifica abajo,

$$\nabla^2 V \approx [e n_e / \epsilon_0] [2eV / kT] = 2e^2 n_e V / \epsilon_0 kT. \quad (1.32)$$

Para una carga puntual y suponiendo que V tiene una simetría esférica:

$$\nabla^2 V = 1/r^2 [\partial/\partial r (r^2 \partial V/\partial r)]. \quad (1.33)$$

Con las condiciones de frontera $V \rightarrow 0$ como $r \rightarrow \infty$ y $V \rightarrow q/(4\pi\epsilon_0 r)$ como $r \rightarrow 0$,

esta ecuación tiene la solución:

$$V = q/4\pi\epsilon_0 r e^{-r/\rho_D}, \quad (1.34)$$

donde

$$\rho_D = (\epsilon_0 kT / 2e^2 n_e)^{1/2} \quad (1.35)$$

donde T es la temperatura, n_e es la densidad electrónica, k la constante de Boltzmann, e la carga del electrón y ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vacío.

Una vez que los iones salen del radio de Debye, estos pueden llevar una cierta aceleración debida al campo eléctrico que depende de su carga efectiva Ze , al analizar el plasma se observará que los iones múltiplemente ionizados tienen mayores velocidades en comparación con las partículas neutras, sin embargo, también se pueden detectar partículas neutras que se desplazan a altas velocidades, debido a la recombinación escalonada de los iones con electrones o bien por el intercambio de carga entre iones lentos y neutros rápidos.

1.4.3 TEMPERATURAS EN UN PLASMA

La temperatura se define como el valor medio de la energía cinética de traslación de las partículas que conforman un gas. En un plasma existen diversas temperaturas:

- * La *temperatura electrónica* (energía cinética de los electrones libres) T_e .
- * *Temperatura del gas* (átomos neutros, especies iónicas y fragmentos moleculares T_g), esta relacionada con la energía de excitación del gas.
- * La *temperatura de excitación* T_{ex} , relacionada con las energías de excitación de los niveles atómicos.
- * La *temperatura de ionización* T_{io} , y la temperatura de disociación T_{dis} , que caracterizan las energías de ionización y de disociación respectivamente.
- * La *temperatura de radiación* T_r , que caracteriza la densidad de energía del campo de radiación [35].

1.5 EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

Un plasma se encuentra en equilibrio a cierta temperatura T , cuando las colisiones de sus átomos, obedecen las siguientes distribuciones con respecto a las poblaciones de los estados de energía y a sus velocidades.

1.5.1 DISTRIBUCIÓN DE BOLTZMANN

La mecánica estadística emplea métodos para obtener propiedades colectivas o macroscópicas de muchas partículas. Una partícula en el sentido amplio incluye a las partículas fundamentales, como el electrón, o las asociaciones de partículas fundamentales, como átomos o moléculas.

Es prácticamente imposible a la vez que innecesario tener en cuenta el movimiento de cada detalle para determinar las propiedades macroscópicas de muchas partículas, tales como su presión o su temperatura. Se hace una estimación introduciendo el concepto de *probabilidad de distribución* de los diversos estados dinámicos de las partículas de un sistema en que pueden

encontrarse. La distribución de Boltzmann establece la distribución de estados excitados.

Si tenemos n (m^{-3}) átomos idénticos y en el mismo estado iónico por unidad de volumen, como resultado de las colisiones, la población relativa de los niveles está dada por la *distribución de Boltzmann* [36].

$$\frac{n_i}{n} = \frac{g_i}{U(T)} e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (1.36)$$

Donde n_i (m^{-3}) es el número de ocupación correspondiente al nivel con energía E_i (eV), g_i (adimensional) la degeneración de dicho nivel, k ($\text{eV} / ^\circ\text{K}$) la constante de Boltzmann, T ($^\circ\text{K}$) la temperatura absoluta, y

$$U(T) = \sum_j g_j e^{-E_j/kT} \quad (1.37)$$

es la función partición (adimensional) del átomo o ión en cuestión, en la cual la sumatoria se extiende sobre todos los niveles de energía. Por lo que, la relación entre los números de ocupación de partículas entre dos niveles de energía E_i y E_j esta dado por la ecuación de Boltzmann:

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-(E_j - E_i)/kT} \quad (1.38)$$

n = densidad numérica de átomos por m^3 , k = constante de Boltzmann, T = temperatura absoluta (K), $E_j - E_i$ = diferencia de energía entre los dos niveles j e i , g_i = es el nivel de degeneración del nivel i .

1.5.2 DISTRIBUCIÓN DE MAXWELL

Establece la distribución de velocidades de las partículas.

Si tenemos N (adimensional) partículas de masa m (kg), el número medio de ellas por unidad de volumen con una velocidad (m/s) entre v y $v + dv$ está dado por la *distribución de Maxwell* [36]:

$$F(v)dv = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} \quad (1.39)$$

donde $F(v)dv$ es la probabilidad de encontrar una partícula con una velocidad v y $v+dv$, n (m^{-3}) es la densidad de partículas, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y la energía cinética es $mv^2/2$.

1.5.3 EQUILIBRIO TERMODINÁMICO LOCAL

Se dice que existe el equilibrio termodinámico si se verifica que todas las temperaturas son idénticas (sección 1.4.3). El equilibrio termodinámico completo no puede existir en los plasmas de laboratorio ya 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 (ETL) en el plasma, y desde el punto de vista termodinámico constituye una fuente de temperatura constante para el gas en esa región pero que varía de un espacio a otro, sin embargo, obedece las leyes de distribución de Boltzmann y de Maxwell.

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 el equilibrio termodinámico local (ETL) se considera que los procesos más importantes son los colisionales que los radiativos, es decir, un estado excitado podría tener una alta probabilidad de ser des-excitado por medio de una colisión, que por un proceso radiativo.

Cuando un plasma esta en equilibrio radiativo, este es ópticamente grueso a todas las frecuencias.

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.

Cuanto más elevada es la frecuencia de colisiones en un plasma más rápidamente se alcanza el equilibrio termodinámico. Además, en el equilibrio termodinámico se alcanza una distribución de velocidades de los electrones libres o se alcanza una energía electrónica, llegando a un estado estacionario, hasta obtener una distribución tipo maxwelliana. Esto se debe a que los choques entre las diferentes partículas llevan a la igualdad de las temperaturas y velocidades medias.

En el presente trabajo se considera que las partículas (electrones libres, átomos, iones, moléculas, etc.), que conforman el plasma, se rigen en base a la mecánica estadística clásica, los tipos de distribuciones que más se ajustan son: la distribución de Boltzmann para poblaciones entre estados excitados y la distribución de Maxwell para determinar la velocidad más probable de las partículas, como se mencionó anteriormente.

1.6 FORMA Y ANCHO DE LAS LÍNEAS ESPECTRALES

1.6.1 LÍNEAS ESPECTRALES

Las líneas espectrales se generan debido a las transiciones que ocurren entre los niveles de energía de un átomo o molécula, sin embargo, estas transiciones no se emiten en una longitud de onda o frecuencia única, sino que presentan cierto ensanchamiento debido a diferentes procesos. Al observar las líneas espectrales, se ve que no tienen una frecuencia bien definida sino una distribución de frecuencias alrededor de un valor máximo.

El ancho y la forma de las líneas son de interés puesto que:

- Proveen información acerca de la temperatura, densidad y composición de la fuente.
- La interacción de la radiación con la materia requiere del conocimiento adecuado del perfil de la línea.
- Muchas de las características de los láseres con medios activos gaseosos pueden determinarse conociendo el perfil de la línea.

Las líneas espectrales con un espectro discreto tanto de emisión como de absorción, nunca son estrictamente monocromáticas, debido al principio de incertidumbre de Heisenberg.

Estas líneas muestran una distribución de intensidades, $I(\nu)$ alrededor de una frecuencia central $\nu_0 = (E_i - E_k) / h$, teniendo una diferencia de energía entre los niveles superiores e inferiores, dada por $\Delta E = E_i - E_k$. A la función $I(\nu)$ se le llama perfil de la línea. El intervalo de frecuencias $\delta\nu = |\nu_2 - \nu_1|$, para lo cual definimos $I(\nu_1) = I(\nu_2) = I(\nu_0) / 2$, que se le llama ancho a la mitad de la altura máxima (usualmente se lo denota por sus siglas en inglés como FWHM: *full width at half the maximum*).

Los principales procesos responsables del ensanchamiento de las líneas por mencionar algunos son: el ensanchamiento natural, ensanchamiento Doppler, ensanchamiento por presión y el ancho debido al ensanchamiento instrumental.

1.6.2 INTENSIDAD DE UNA LÍNEA ESPECTRAL

Supongamos que tenemos una fuente que emite radiación a través de una cierta área A y dentro de un dado ángulo sólido $\Delta\Omega$ [34]. Se define la *intensidad total* de una línea espectral como la energía radiante por unidad de tiempo, de área y de ángulo sólido.

$$I_{tot} = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta t \Delta A \Delta \Omega} \quad (1.40)$$

Esta intensidad ($\text{Js}^{-1}\text{m}^{-2}\text{sr}^{-1}$) contiene radiación de todas las frecuencias y es igual al área bajo la curva del perfil de la línea.

La *intensidad espectral* o *irradiancia* ($\text{Js}^{-1}\text{m}^{-2}\text{sr}^{-1}\text{Hz}^{-1}$) contiene radiación de una única frecuencia o de una longitud de onda y se define como:

$$I_\nu = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta t \Delta A \Delta \Omega \Delta \nu} \quad (1.41)$$

La irradiancia en el intervalo entre ν y $\nu + d\nu$ es:

$$I_\nu d\nu = -I_\lambda d\lambda \quad (1.42)$$

$$\text{y,} \quad \lambda^2 d\nu = -cd\lambda \quad (1.43)$$

$$\text{entonces,} \quad I_\nu d\nu = \frac{\lambda^2}{c} I_\lambda d\lambda \quad (1.44)$$

o también, dado que $d\omega = 2\pi d\nu$, resulta

$$I_\omega d\omega = I_\nu d\nu \quad (1.45)$$

donde, $I_\omega = I_\nu / 2\pi$. Luego, podemos escribir para la intensidad total:

$$I_{\text{tot}} = \int_0^{\infty} I_{\nu} d\nu = \frac{\lambda^2}{c} \int_0^{\infty} I_{\lambda} d\lambda \quad (1.46)$$

Se define la *intensidad neta* o *intensidad de línea* ($\text{Js}^{-1}\text{m}^{-2}\text{sr}^{-1}$) como:

$I_{\text{total}} - I_{\text{continuo}}$, esto es:

$$I_L = \int_0^{\infty} I_{\nu, L} d\nu = \int_0^{\infty} I_{\lambda, L} d\lambda \quad (1.47)$$

a partir de la cual puede obtenerse la temperatura del plasma en Equilibrio Termodinámico Local. 4

1.6.3 ESPECTROS EN FRECUENCIA Y ESPECTROS TEMPORALES

Cuando se mide la intensidad de la radiación en función de la longitud de onda, el espectro resultante se denomina *espectro espacial* [36]. Se obtiene haciendo rotar la red del monocromador a una velocidad constante. La línea posee un perfil $I(\lambda)$ con una altura máxima en una longitud de onda central λ_0 , un ancho $\Delta\lambda$ que se toma a la mitad de dicha altura, y una intensidad total que se encuentra superpuesta a una señal de fondo (background) o continuo, originada principalmente por radiación de frenado o bremsstrahlung, debido a colisiones de electrones libres con iones. Los espectros espaciales nos brindan información respecto de los niveles de energía de la fuente.

Si tenemos una fuente que emite radiación en forma de pulsos, por ejemplo un plasma producido por láser, la intensidad de esta varía con el tiempo. Esta variación se manifiesta al medir el *espectro temporal* de una determinada longitud de onda.

1.6.4 PERFIL GAUSSIANO, PERFIL LORENTZIANO Y PERFIL DE VOIGT.

Como se mencionó anteriormente, una línea espectral posee un cierto ancho, el cual puede deberse a varias causas, correspondiendo cada una de ellas a un perfil característico [36].

Podemos tener un ensanchamiento natural que presenta un perfil de tipo Lorentziano, ensanchamiento instrumental y el ensanchamiento Doppler, al que corresponde un perfil Gaussiano y por último tenemos el ensanchamiento por presión el cual corresponde a un perfil Lorentziano.

En general, una línea tiene un perfil de *Voigt*, que es la convolución de los perfiles Gaussiano y Lorentziano.

1.6.4.1 ENSANCHAMIENTO NATURAL

Cuando se habla de la frecuencia de una transición entre los niveles de energía, estamos suponiendo que las líneas espectrales son estrictamente monocromáticas (una onda monocromática es una onda sinusoidal infinita que se propagan sin deformarse y a una velocidad determinada). Tanto el período, la amplitud y la fase inicial son magnitudes independientes del tiempo, éstas no deberían tener anchura, ya que los niveles de energía están bien definidos. Sin embargo, debido a la emisión espontánea, toda línea de transición tiene una anchura que está determinada por el tiempo de vida finito de los estados excitados. Este tipo de ensanchamientos origina un perfil de línea de tipo Lorentziano.

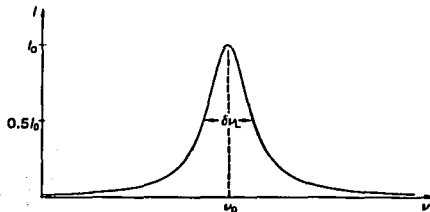


Figura 4. Muestra la distribución Lorentziana.

1.6.4.2 ENSANCHAMIENTO INSTRUMENTAL

Se debe al paso de la luz que sufren distintos fenómenos físicos como son dispersión, difracción, etc., o por los dispositivos empleados para analizar la radiación. En nuestro caso, se debe principalmente al ancho finito de las rendijas del monocromador y la resolución del sistema de detección. El ensanchamiento instrumental debe minimizarse para conocer la distribución real de la línea, esto se logra para una apertura de las rendijas del monocromador menor a unos $10\mu\text{m}$.

1.6.4.3 ENSANCHAMIENTO DOPPLER

Una de las causas que influyen en el ensanchamiento de una línea es debido al llamado efecto Doppler, que es causado por el corrimiento aparente de la longitud de onda de la señal, donde la fuente se mueve hacia el observador o alejándose de él. Esto es causado por el movimiento térmico de los átomos o moléculas.

En el ensanchamiento Doppler los átomos siguen la distribución de velocidades y se deduce fácilmente suponiendo para el gas en cuestión que se encuentra en equilibrio termodinámico [21]. Para el emisor aproximándose al observador con una velocidad v_x el corrimiento Doppler está dado por:

$$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\Delta\gamma}{\gamma_0} = \frac{v_x}{c} \quad (1.48)$$

En equilibrio a una temperatura T , la fracción de átomos con velocidades entre v_x y $v_x + dv_x$, siguen la distribución de Maxwell

$$\frac{dN(v_x)}{N} = \frac{1}{\sqrt{\pi}\alpha} \exp\left(-\frac{v_x^2}{\alpha^2}\right) dv_x, \quad (1.49)$$

donde, α es la velocidad más probable, dada por

$$\alpha = \left(\frac{2kT}{m_A} \right)^{1/2} = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{1/2} \quad (1.50)$$

En esta expresión m_A es la masa atómica o molecular, mientras que M es el número de masa, k y R son la constante de Boltzmann y la constante universal de los gases respectivamente, α puede ser interpretada como la $\sqrt{2}$ del tiempo de la desviación estándar para la distribución ν_x .

Sustituyendo ν_x de la ec. 1.48 en la ec.1.49, tenemos la fracción de átomos emitiendo en el intervalo de frecuencias ν a $\nu + d\nu$:

$$\frac{dN(\nu)}{N} = \frac{c}{\sqrt{\pi}\nu_0\alpha} \exp \left[- \left(\frac{c\Delta\nu}{\nu_0\alpha} \right)^2 \right] d\nu, \quad (1.51)$$

donde, $\Delta\nu = \nu - \nu_0$. La intensidad en ν es proporcional a $dN(\nu)$, así que el perfil de línea esta dada por la función Gaussiana:

$$g(\nu) = \frac{c}{\sqrt{\pi}\nu_0\alpha} \exp \left[- \left(\frac{c(\nu - \nu_0)}{\nu_0\alpha} \right)^2 \right] \quad (1.52)$$

donde, $g(\nu)$ esta normalizada por unidad de área.

Por lo general es más conveniente escribir esta función en términos de FWHM (ancho a la mitad de la altura máxima) [21]. Estos puntos a la mitad de la altura máxima $\nu_{1/2}$ son definidos por:

$$\frac{c^2}{\nu_0^2\alpha^2} (\nu_{1/2} - \nu_0)^2 = \ln 2 \quad (1.53)$$

para FWHM

$$\delta\nu_D = 2|v_{1/2} - v_0| = 2\sqrt{\ln 2} \frac{v_0 \alpha}{c} \quad (1.54)$$

Por lo que la ec. 1.52 se convierte

$$g(\nu) = 2\sqrt{\ln 2/\pi} \frac{1}{\delta\nu_D} \exp\left[-4 \ln 2 \left(\frac{\nu_0 - \nu}{\delta\nu_D}\right)^2\right] \quad (1.55)$$

con

$$\frac{\delta\nu_D}{\nu_0} = \frac{2}{c} \left(\frac{2RT \ln 2}{M}\right)^{1/2} = 7.16 \times 10^{-7} \sqrt{T/M} \quad (1.56)$$

en la forma adimensional

$$\frac{\delta\nu_D}{\nu_0} = \frac{\delta\lambda_D}{\lambda_0} = \frac{\delta\sigma_D}{\sigma_0} \quad (1.57)$$

La expresión para la forma de la línea en términos de la intensidad de pico I_0 es

$$I = I_0 e^{-x^2} \quad (1.58)$$

donde

$$x = 2\sqrt{\ln 2} \frac{\nu_0 - \nu}{\delta\nu_D} \quad (1.59)$$

La forma de la línea se muestra en la figura 5

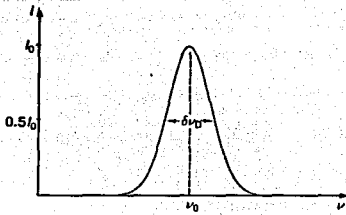


Figura 5. Muestra la distribución Gaussiana, FWHM en este caso es

$$\delta\nu_D = \nu_0 7.16 \times 10^{-7} \sqrt{T/M}$$

Podemos comparar la figura 5 y figura 4, esta última muestra un perfil de tipo Lorentziano como se mostró anteriormente.

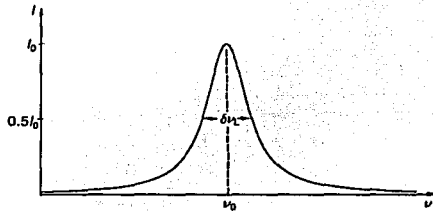


Figura 4. Muestra la distribución Lorentziana, FWHM es por lo tanto $\delta\nu_L = \gamma/2\pi = 1/2\pi\tau$

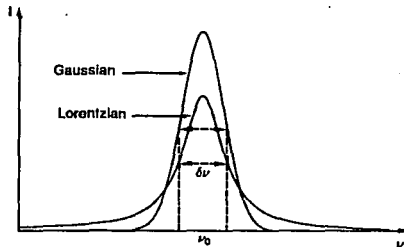


Figura 6. Muestra las dos figuras anteriores superpuestas, observamos que tienen la misma área y el mismo FWHM.

1.6.4.4 ENSANCHAMIENTO POR PRESIÓN

Las líneas espectrales se ensanchan debido a la presión del gas y por la presencia de partículas cargadas y neutras. Esta perturbación se debe a interacciones entre los átomos o moléculas, que emiten o que absorben así como otras partículas que se encuentran 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 [32].

$$N(t) = N(0) \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right) \quad (1.60)$$

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

a) Interacción entre átomos idénticos pero de diferentes estados de excitación, de los cuáles uno se encuentra en el estado base. Esto produce un ensanchamiento por Resonancia, el cual se puede estimar mediante la ecuación siguiente [31]:

$$\Delta\lambda_R \cong 0.368 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{g_0}{g_n} f_{0n} N_0 \lambda^3} \text{ [mm]} \quad (1.61)$$

Donde f_{0n} : intensidad del oscilador para la transición considerada, g_0 : el 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.

b) 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 siguiente ecuación:

$$\Delta\lambda_v \cong 5.9569 \times 10^{-30} N_0 T^{3/10} [\text{nm}] \quad (1.62)$$

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

c) 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.

1.6.4.5 ENSANCHAMIENTO STARK

Si existen campos eléctricos interatómicos, se da origen al llamado ensanchamiento Stark, éste pudo observar en 1913 que las líneas de la serie de Balmer se separan en varias componentes en presencia de un campo eléctrico uniforme \mathcal{E} , mediante este campo los niveles atómicos se desdoblan, obteniéndose espectros más complejos.

Este campo en nuestro caso, a nivel microscópico es producido por los electrones o iones en el plasma. El ensanchamiento por partículas cargadas es a menudo descrito como ensanchamiento Stark.

Un átomo aislado emite una línea de ancho finito como resultado de la interacción con el campo de radiación. En el caso de un plasma el átomo o ión interactúa con las partículas de los alrededores próximos produciendo un ensanchamiento mucho mayor que el ensanchamiento natural. Este ensanchamiento es proporcional a la densidad de partículas perturbantes (átomos, iones, electrones) y es posible tener un modelo del potencial que actúa sobre el átomo de interés por una expresión de la forma

$$\Delta V_k (r) = \sum C_n^k / r \quad (1.63)$$

Para el caso $n = 2$, se aplica a los iones hidrogenoides en campos eléctricos producidos por las partículas cargadas del medio ambiente, dando lugar al efecto Stark lineal, que divide los niveles de energía simétricamente y origina un corrimiento de los niveles, debido a que estos dependen linealmente de dicho campo.

Un átomo hidrogenoide tiene un único electrón que gira alrededor de su núcleo de carga positiva arbitraria Z_0 , donde Z es el número atómico o número de protones en el núcleo. Todos los estados excitados del átomo hidrogenoide exhiben efecto Stark a primer orden. Una excepción notable a esta regla es el átomo de hidrogeno.

Para el caso $n = 3$, se aplica a la interacción dipolo-dipolo entre un átomo en el estado fundamental y otro idéntico en el primer estado excitado conectado por transiciones bipolares permitidas, generalmente esta línea, es la línea de resonancia.

Para el caso $n = 4$, describe el efecto Stark cuadrático y su importancia radica en que las líneas se ensanchan por colisiones entre los electrones, este tipo de ensanchamiento se observa en plasmas [37].

El efecto Stark cuadrático divide los niveles de forma asimétrica y existe un corrimiento, este es normalmente más grande para los estados más altos, así el ensanchamiento de las líneas para el efecto cuadrático, están usualmente corridas hacia longitudes de onda más largas.

La dirección del corrimiento es el mismo para iones que para electrones debido a la dependencia con ϵ^2 [21].

Los casos $n = 2$ y 4 , son de gran importancia en plasmas donde el grado de ionización es alto.

1.7 DENSIDAD ELECTRÓNICA

A partir del ensanchamiento Stark de las líneas, es posible calcular la densidad electrónica teniendo en cuenta la forma y ancho de las líneas. Se considera que este ensanchamiento se produce debido principalmente a las colisiones entre partículas (iones, electrones libres, etc.) que conforman el plasma en cuestión, produciéndose un desdoblamiento de los niveles de energía debido al efecto Stark.

El ancho a la mitad de la altura máxima (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 del 20-30% del FWHM de la longitud de onda $\Delta\lambda_{1/2}$, la cual está relacionada con la densidad electrónica (N_e), expresada por la siguiente fórmula semi-empírica [32]:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2 W (N_e/10^{16}) + 3.5A (N_e/10^{16})^{1/4} \left[1 - \frac{3}{4} N_D^{1/3} \right] W (N_e/10^{16}) \quad (1.64)$$

W: parámetro de impacto de los electrones.

A: parámetro de ensanchamiento del impacto iónico.

N_D : número de partículas en la esfera de Debye dada por:

$$N_D = 1.72 \times 10^9 \frac{T^{3/2}}{N^{1/2}} \quad (1.65)$$

T (eV) y N_e (cm^{-3}).

El primer término de la ecuación (1.64) da la contribución del ensanchamiento por electrones.

El segundo término en la ecuación (1.64) es la corrección del ensanchamiento por los iones.

Para todas las líneas, esta ecuación es válida sólo si se cumple lo siguiente:

$$N_d \geq 2, \quad 0.05 < A \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right)^{1/4} < 0.5 \quad (1.66)$$

Adicionalmente, la ecuación (1.61) se aplica para líneas de átomos neutros y para que sea aplicable a iones simples (átomos con un electrón), es necesario reemplazar el coeficiente $\frac{3}{4}$ por 1.2.

CAPÍTULO II

TÉCNICA EXPERIMENTAL

En este capítulo se muestra el arreglo experimental empleado, descripción del equipo y su funcionamiento, así también, algunos parámetros necesarios para la realización del experimento.

2.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El objetivo de este trabajo es caracterizar un plasma generado por un láser pulsado de alta potencia (5×10^7 watts) Nd: YAG, emitiendo en la longitud de onda (1064.0 ± 0.01) nm y con una tasa de repetición de 10 Hz. (ver figura 2.1)

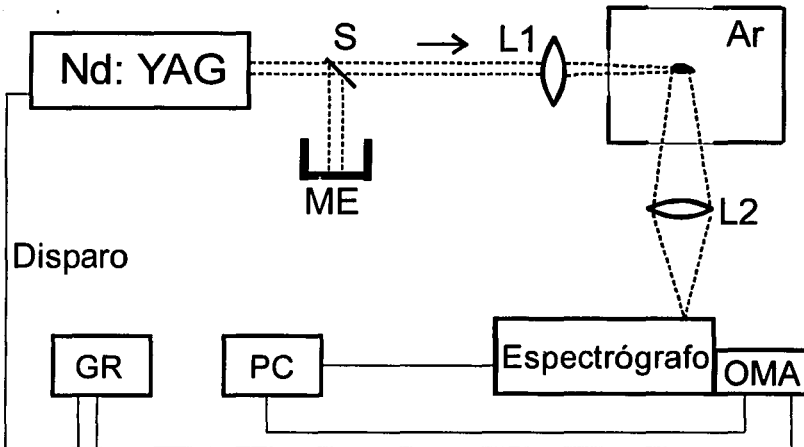


Figura 2.1 Esquema de un arreglo experimental típico para poder analizar las transiciones de una muestra (gas argón) del plasma generado por un láser pulsado.

GR = generador de pulsos con retrasos variables. ME = medidor de energía. S = divisor de rayos. L1 y L2 = lentes. OMA : Analizador Óptico Multicanal.

El láser emite pulsos cuyo ancho es de 7 ns FWHM. La emisión fue enfocada por una lente de 7.5 cm con película antirreflejante (L1), dirigido hacia la cámara que contiene el gas argón, el cual se encuentra a una presión de 300 mbar (ver figura 2.1). La presión se mantuvo siempre lo más baja posible para reducir el ensanchamiento por presión pero lo suficientemente alta como para producir un plasma. Se utiliza un analizador óptico multicanal (OMA) para obtener el espectro del argón y se realiza la evolución temporal de éste. Analizando la zona del espectro que tuviera una mayor cantidad de líneas para que, a partir de ellas encontrar la temperatura y densidad electrónica del plasma inducido en el argón. Para ello se seleccionan las líneas que se encuentran en equilibrio termodinámico local (ETL), el plasma generado es ópticamente delgado y el ensanchamiento de las transiciones, se debe principalmente al efecto Stark.

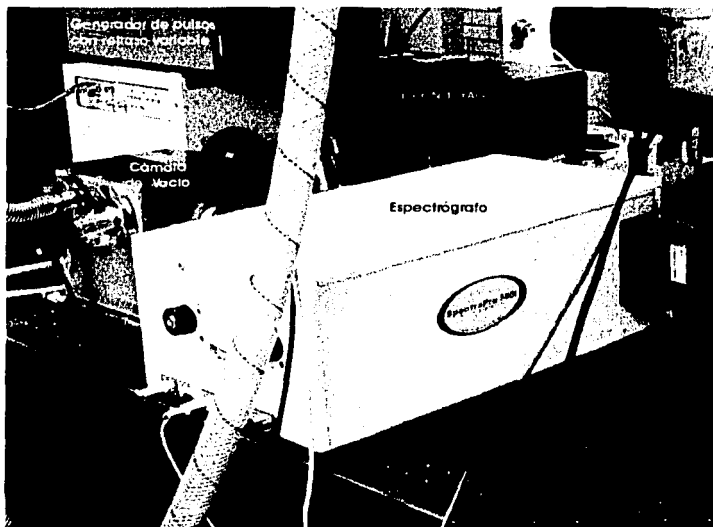


Figura 2.2. Foto del arreglo experimental utilizado para el diagnóstico por LIBS.

El OMA y el láser están sincronizados mediante un generador de pulsos con retraso variable. La computadora tiene como objetivo controlar el OMA y almacenar lo que se va obteniendo de la evolución temporal del espectro del plasma generado por el láser para el argón.

Como resultado del rompimiento (ionización) del argón inducido por la luz del láser, se produce un plasma. La luz generada es colectada por una lente L2 y a su vez enviada a un espectrógrafo de 0.5 m (SpectraPro 500i de Acton Research Corporation), con una rejilla de 2400 líneas/mm y con un refuerzo en 450 nm. La rendija de entrada y salida permanecieron fijas en 10 μ m. El haz dispersado fue analizado por un analizador óptico multicanal (OMA) de 1024 x 1 (modelo ST-120, de Princeton Instruments INC) con un tiempo de integración de 10 ns para un promedio de 10 disparos del láser. La señal fue almacenada en una computadora. El OMA fue sincronizado con el pulso del láser usando un generador de pulsos con retraso variable Stanford modelo DG-535, permitiendo así estudiar la evolución temporal de las líneas (ver figura 2.1).

El sistema de detección óptica, se calibra con una lámpara estándar de Xe, de tal forma, las líneas pudieron ser empleadas posteriormente para determinar las temperaturas.

2.1.2 EQUIPO EMPLEADO

Haciendo referencia a la figura 2.1, se describirá a continuación el equipo empleado.

2.1.2.1 El Láser

Para la realización del presente trabajo, se empleó un láser pulsado de alta potencia que consta, de una barra de neodimio dopado con itrio, aluminio y granate Nd:YAG (Neodimio:Ytrio-aluminio-granate), marca Continuum, modelo Surelite I que emite en la línea fundamental en 1064 nm, con posibilidad de duplicar y triplicar la frecuencia fundamental. La duración del pulso es de 7 ns 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. 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 y con el OMA.

El láser posee una cabeza de salida (modelo 711-06), diseñada para un ancho de haz de 43 mm, 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, que 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.

El láser de Nd:YAG fue adquirido por el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM, para su utilización en estudios de plasmas y caracterización de procesos fotofísicos.

2.1.2.2 Enfoque

Para enfocar el láser se utilizó una lente (L1) BK7 plano convexa de 7.5 cm de distancia focal, con recubrimiento antirreflejante, marca Newport modelo KPX082AR.33 y la otra lente (L1) para enviar la luz al monocromador cuya distancia focal es de 15 cm es de marca Newport modelo KPX100.

2.1.2.3 Control y Medición de la Energía

La energía fue variada en el rango de 50-250 mJ empleando un atenuador externo para pulsos de alta energía (Newport modelo 935-10). La energía del láser fue medida con un sensor de energía LabMaster Ultima, marca Coherent

con cabeza detectora LP10i. Para determinar la energía del láser a tiempo real se utilizó un cubreobjetos que fue utilizado como divisor de haz S. Para realizar la calibración del mismo, la luz reflejada en S se monitoreó con un medidor de energía (LabMaster Ultima), mientras que la transmitida se midió colocando otro detector de energía (Scientech, modelo 365).

2.1.2.4 Diseño de la cámara de vacío

La siguiente figura muestra una fotografía de la cámara de aluminio utilizada para el desarrollo del presente trabajo. Ésta fue construida en el taller del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, especialmente para la producción de plasmas en distintas atmósferas. La cámara tiene la forma de un cubo de 18 cm de lado. Consta de 3 ventanas de cuarzo; una de 2 cm de diámetro, ubicada en la parte frontal de la cámara para la entrada del haz de alta potencia, y otras dos ventanas paralelas de 4 cm de diámetro, utilizadas para diagnóstico (el paso del haz de prueba) ubicadas en ambos lados de la cámara. Además, la cámara posee tres entradas pequeñas de 1.5 cm de diámetro (ver figura 2.3).

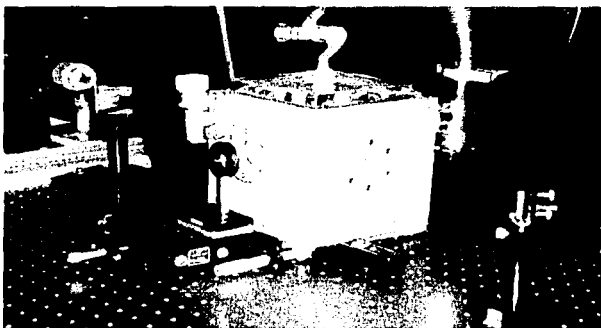


Figura 2.3 Fotografía de la cámara de vacío.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.1.2.5 Sistema de vacío

El sistema de vacío consta de una bomba mecánica de tipo rotatoria (modelo Alcatel), la cual puede generar vacíos hasta de 10^{-3} Torr.

2.1.2.6 Espectrógrafo/monocromador

Un monocromador es un dispositivo que permite resolver las componentes de la luz de acuerdo a su longitud de onda. Algunos tipos de monocromadores son: prismas, diferentes tipos de rejillas dependiendo la cantidad de líneas por unidad de área que contengan e interferómetros (Michelson y Fabry-Perot) [38]. Cuando al monocromador se le adiciona un elemento que grabe el espectro completo se le llama espectrógrafo, en este caso se empleo el llamado OMA (analizador óptico multicanal).

Se utilizó en el presente trabajo un espectrógrafo/monocromador Spectra Pro 500i marca Acton Reseach, de 50 cm no astigmático con la posibilidad de elegir tres tipos de rejillas de difracción cuya densidad de líneas es de 150,1200 y 2400 líneas / mm, las cuales ofrecen distintos poderes resolutivos. En este trabajo se empleo la red de 2400 líneas / mm. La rendija de entrada tiene una apertura mínima de 10 μ m. La diferencia de espectros entre las tres rejillas radica en el rango del espectro y la posibilidad de resolver líneas, es decir, si se utiliza la mayor resolución, el rango del espectro es muy angosto. La rejilla de 150 permite analizar un rango espectral de \approx 500 nm; la de 1200 \approx 40 nm y la de 2400 \approx 20 nm.

2.1.2.7 Analizador Óptico Multicanal (OMA)

El OMA permite obtener imágenes y espectros con un alto grado de amplificación y resolución, y aún más importante resolverlos temporalmente. Esto permite el análisis temporal de la emisión del plasma durante la expansión. El OMA que se empleo es el modelo ST-120, de Princeton Instruments INC con detector IRY-700S/RG, compuesto de 1024 diodos a 25 mm, tiene un tiempo de obturación

mínimo de 9 ns. El OMA obtiene regiones espectrales con un ancho de 20 nm aproximadamente para la red de difracción de 2400 líneas / mm.

2.1.2.8 Generador de pulsos con retraso variable

Este aparato permite controlar el retraso de una señal electrónica de entrada, con respecto a otra. La señal que entra al generador de pulsos proveniente del láser, es retrasada electrónicamente en un intervalo de tiempo determinado y enviada al Analizador Óptico Multicanal.

El generador de pulsos con retraso variable que se empleo, es el modelo Stanford DG-535. Este equipo genera pulsos con un retraso mínimo de 50 ns debido a la electrónica y tiene una precisión de 0.5 ns.

2.2.2.9 Lámparas de calibración

Se utilizó una lámpara de calibración espectral de Hg (Ar), modelo 6035 Oriel Corporation. Esta sirvió para medir el ancho instrumental y para calibrar el monocromador en longitud de onda. La otra era una lámpara de arco de Xenón de 150 watts, modelo 6254, sirvió para realizar la calibración de la intensidad de las líneas debido a que el sistema espectrógrafo-OMA tiene una sensibilidad que depende de la longitud de onda.

CAPITULO III

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en los experimentos, con el fin de encontrar la temperatura y densidad electrónica, justificando algunas suposiciones.

3.1 Calibración con la lámpara de Xenón

Antes de tomar el espectro de la figura 3.3, se empleó una lámpara de arco de Xenón de 150 watts, modelo 6254. Sirve para tener calibrada la intensidad de las líneas (comparables), lo que permite determinar la temperatura electrónica. Para ello se tomó el espectro, en la región comprendida de los 200-700 nm como se muestra en la figura 3.1

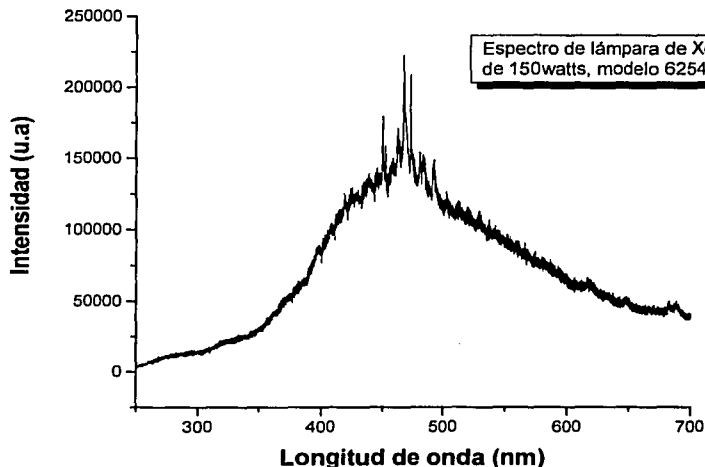


Figura 3.1 Espectro tomado con una lámpara de Xenón de 150 watts, para medir la intensidad y construir una curva de calibración con los datos del manual.

Utilizando el programa de adquisición del OMA para la PC, se controlan las condiciones de la detección, tanto para el monocromador, el generador de retrasos y el OMA. Este programa se encarga de capturar gráficamente los espectros obtenidos del plasma en secuencia temporal.

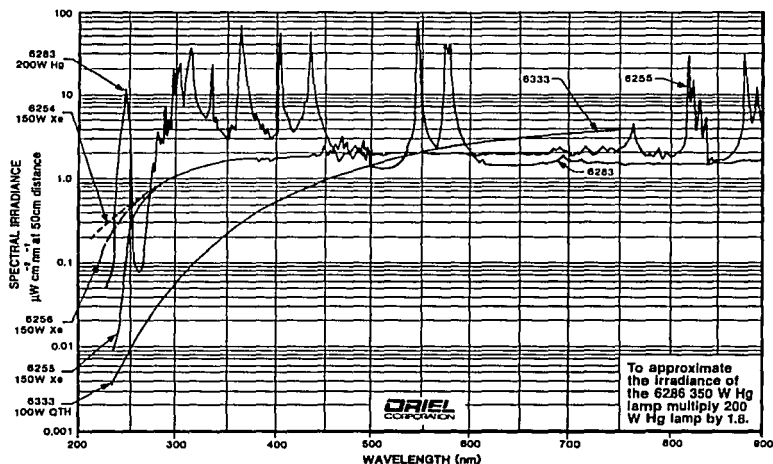


Figura 3.2 Spectral irradiance of 200 W Hg, 150 Xe, and 100 W QTH Lamps.

La Figura 3.2 fue tomada del manual, presenta varias curvas, para distintas lámparas con diversos modelos en diferentes regiones, tal como lo indica el manual.

En este caso se utilizó la lámpara de Xenón de 150 watts modelo 6254, como se mencionó anteriormente, en la región que corresponde de los 200-700 nm. Esta región fue elegida de acuerdo con el espectro de la Figura 3.1.

Con ambas curvas se realiza una única curva de calibración de la intensidad, con ello se sabe, que tanto aporta o disminuye la intensidad del espectrógrafo, es decir, se ajusta la intensidad de la lámpara tomada por el espectrógrafo y la del manual. Por lo que la intensidad real está dada por:

$$I_{\text{real}} = I_{\text{del manual}} / I_{\text{espectrógrafo}} \quad (3.1)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Analizando todo el espectro tomado (Fig. 3.1), se observa que no existe variación considerable entre la intensidad de las líneas tomadas por el espectrógrafo y los datos de las líneas del manual para la región considerada (20nm), por lo que concluimos que no es necesario realizar un ajuste a la intensidad que se toma del espectrógrafo.

3.2 Espectro típico del argón

El espectro típico del argón, que se obtiene en el laboratorio está regido por los parámetros que se le dan al experimento. Se introduce en el programa de captura los comandos para el OMA, el generador de pulsos con retraso variable y el monocromador. Con el programa de adquisición de datos, se fijan valores para seleccionar que rejilla se va a utilizar, rango de longitudes de onda que se va a registrar, ganancia de la señal, tiempo de exposición y ventana temporal.

La ventana temporal indica el tiempo que se permite la entrada de la luz al OMA, en este caso para nuestro experimento corresponde a 10 ns.

Retraso respecto al inicio del plasma: 300 ns

Ventana temporal: 10 ns

Presión: 300 mbar

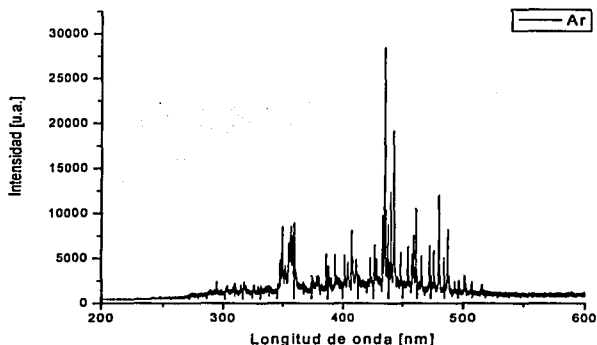


Figura 3.3 Espectro típico del argón. Se dividió en 6 regiones este espectro, cada una con un ancho en promedio de 15 nm. Se analizaron más de 30 transiciones en todo el espectro tomado.

La figura 3.3 muestra el espectro del argón, en él, se observan transiciones las cuales cada una de ellas presentan una distribución con un valor máximo probable, que corresponde a un fenómeno colectivo y no a la captura de iones viajeros que decaen al azar en ciertos puntos.

Se toma inicialmente un espectro en la región comprendida entre los 200-700 nm, para analizar las regiones espectrales con mayor cantidad de transiciones. Se seleccionan 6 regiones centradas en: 355, 400, 430, 441, 460 y 479 nm. Se tomaron los espectros en cada una de estas regiones. Antes de mover la red, se obtiene un espectro de la lámpara de Hg (Ar), para tener una identificación confiable de las transiciones observadas.

Al medir la intensidad y compararla con la reportada en el manual de la lámpara, se efectúa la curva de calibración.

Para cada una de las regiones analizadas, se estudia la evolución temporal del espectro del plasma. Los tiempos corresponden de los 100-1000 ns, tomados en intervalos de 100 ns, ya que para otros tiempos anteriores o posteriores para cada región. Las intensidades de las líneas son comparables con la llamada radiación continua de bremsstrahlung y a tiempos mayores la intensidad de línea se confunde con el ruido.

3.3 Evolución temporal de las transiciones.

La figura 3.4 en tres dimensiones, muestra la variación del ancho y la intensidad para las distintas transiciones conforme transcurre el tiempo, debido al *breakdown* ó rompimiento que se genera en el plasma. Todas las transiciones corresponden al Ar II (una vez ionizado).

En espectroscopía se denota un elemento neutro si se le acompaña al símbolo con un I, si está acompañado por un II significa que el elemento esta una vez ionizado.

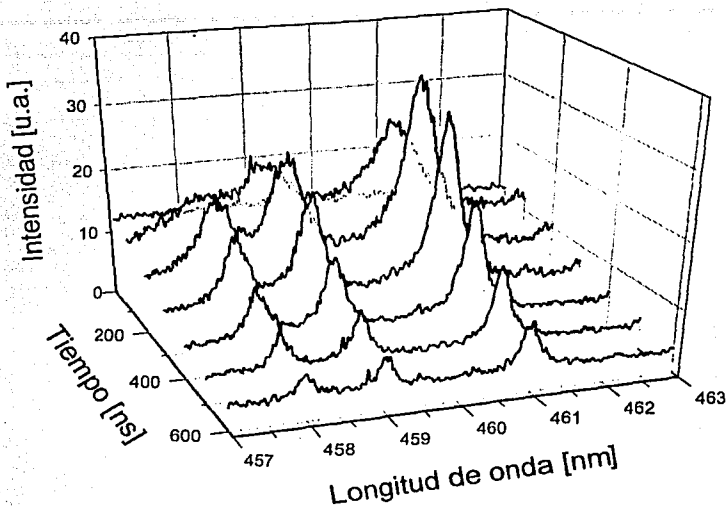


Figura 3.4 Evolución temporal de las transiciones. Se observa una variación de la intensidad como del ancho para cada una de las líneas.

Típicamente para estos plasmas, domina el efecto Stark. La evolución del plasma conforme transcurre el tiempo, es debida al surgimiento de una avalancha electrónica. Como consecuencia, inicialmente el espectro está dominado por la radiación debida a los electrones libres (bremsstrahlung), luego aparecen las primeras transiciones que corresponden a los elementos ionizados del plasma. Con la expansión y consecuente enfriamiento del plasma, la intensidad de líneas disminuye y comienzan a hacerse mas angostas debido a que por recombinación también se reduce la densidad electrónica.

En la figura 3.4 se observa que al comienzo y al final de la evolución del plasma domina el bremsstrahlung.

El OMA permite registrar el espectro con un retraso de tiempo controlado, después del pulso del láser; con ello se reduce la contribución de la radiación continua de bremsstrahlung.

3.4 Tablas espectrales que representan las distintas regiones del espectro tomado por el OMA.

Se analiza todo el espectro del argón II (una vez ionizado), tomado por el OMA (figura 3.1), este consiste principalmente en analizar las regiones: (355 ± 10) nm, (400 ± 10) nm, (430 ± 10) nm, (441 ± 15) nm, (460 ± 15) y (479 ± 15) nm.

De todas las transiciones observadas, se seleccionan aquellas cuya diferencia de energía entre los niveles superiores, sea significativa. En las transiciones seleccionadas existe una buena relación señal-ruido y estas no se superponen, la línea ó transición debe aparecer aislada.

Un segundo criterio consiste en que la línea tenga un tiempo de vida largo, es decir, existe una evolución a lo largo de todo el tiempo que se toma el espectro.

Del espectro del plasma obtenemos, una longitud de onda que llamaremos experimental, la que fue ajustada utilizando la lámpara espectral descrita previamente. Al comparar la intensidad relativa en las tablas del NIST [31] (*Nacional Institute of Standars and Technology*), se verifica que efectivamente existe esa transición, lo que llamaremos longitud de onda teórica.

En la tabla III.1 se muestran todas estas regiones, se eliminaron aquellas líneas que estaban muy juntas y se observan como una sola transición [39].

Tabla III-1 Tomadas del NIST [39]. Donde: g_k es el nivel de degeneración, A_{ki} es la probabilidad de transición, E_k es la energía correspondiente

	g_k	Long. de onda (experimental) [Å]	Long. de onda (teórica) [Å]	Intensidad relativa	A_{ki} (10^7 s^{-1})	E_k (eV)
Ar II	6	3479.4	3476.747	70	12.5	22.79
Ar II	8	3494.0	3491.536	100	23.1	22.77
Ar II	8	3580.1	3576.615	70	27.5	23.01
Ar II	6	3585.1	3582.354	50	25.3	23.07
Ar II	10	3591.0	3588.440	70	30.3	22.95
Ar II	4	3928.6	3928.623	50	2.44	19.97
Ar II	8	4015.2	4013.856	50	1.05	19.50
Ar II	4	4043.1	4042.893	150	4.06	21.49
Ar II	6	4072.2	4072.004	200	5.80	21.50
Ar II	6	4228.9	4228.158	100	1.31	19.68
Ar II	6	4266.6	4266.527	70	1.64	19.55
Ar II	4	4331.6	4331.199	200	5.74	19.61
Ar II	8	4348.4	4348.064	800	11.7	19.50
Ar II	2	4380.0	4379.666	150	10.0	19.64
Ar II	4	4331.6	4331.199	200	5.74	19.61
Ar II	8	4348.4	4348.064	800	11.71	19.50
Ar II	4	4372.5	4370.753	200	6.60	21.49
Ar II	2	4380.0	4379.666	150	10.04	19.64
Ar II	6	4402.0	4400.986	200	3.04	19.22
Ar II	6	4482.6	4481.810	200	4.55	21.50
Ar II	4	4545.2	4545.052	400	4.71	19.87
Ar II	2	4579.8	4579.349	400	8.00	19.97
Ar II	6	4590.2	4589.898	400	6.64	21.13
Ar II	8	4609.5	4609.567	550	7.89	21.14
Ar II	2	4658.2	4657.901	400	8.92	19.80
Ar II	4	4727.2	4726.868	550	5.88	19.76
Ar II	4	4735.8	4735.905	300	5.80	19.26
Ar II	4	4764.9	4764.864	800	6.40	19.87
Ar II	6	4806.1	4806.020	550	7.80	19.22
Ar II	2	4847.8	4847.809	150	8.49	19.31

3.5 Cálculo de las intensidades para las distintas líneas.

Luego de realizar la identificación y elegir las líneas con las que se va a trabajar, se calcula el área bajo la curva, es decir, ajustar una función que tenga la misma forma de la línea. Así se podrá calcular su intensidad (área), para los distintos intervalos de tiempo de la evolución del plasma.

Para ello se utiliza un programa de computo comercial (Origin 6.0). Con el programa se calcula el área, y otros parámetros para obtener la temperatura y densidad electrónica.

Al espectro tomado se resta la radiación bremsstrahlung ó radiación continua, por medio de una línea llamada de "base", y se ajusta una función.

Se obtuvo que el perfil de las transiciones es de tipo Lorentziano. Para ello se ajustó a las líneas una curva de tipo gaussiana, otra de tipo Voigt y por último de tipo Lorentziana coincidiendo esta última al perfil de las líneas obtenidas. Cada uno de estos tipos de perfiles y sus correspondientes contribuciones se discutieron en la sección 1.6. Para un tiempo mayor a $1 \mu\text{s}$ y una ventana de 5 ns la relación señal-ruido de las líneas era baja.

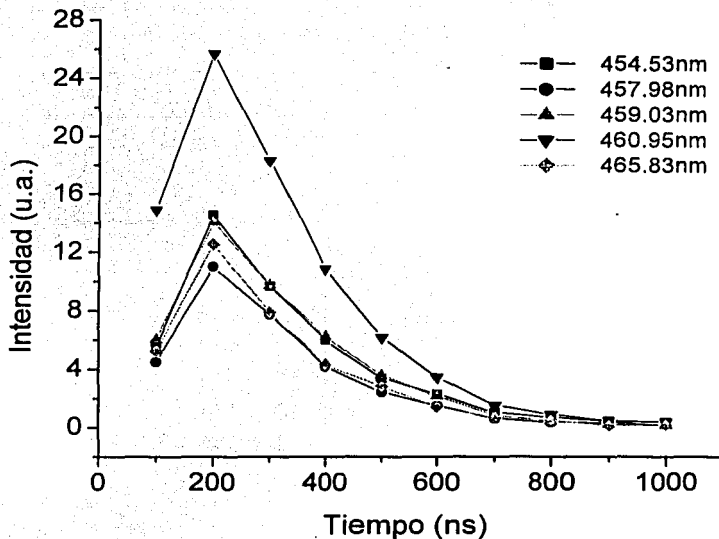


Figura 3.5 Gráfica que nos muestra la evolución temporal de la intensidad de las transiciones para la región 460 ± 15 nm, tomado del espectro del Ar.

La figura 3.5 muestra un ejemplo de la evolución temporal de la intensidad de las líneas en función del tiempo. Estas transiciones presentan una distribución de velocidades de Maxwell. Todas las líneas analizadas alrededor de la región 460 ± 15 nm tienen un máximo en intensidad, para un tiempo de 200 ns. Esto es debido a que la lente colecta la luz del plasma fuera del foco, como el plasma tiene una velocidad de expansión finita, es que la radiación alcanza su máximo alrededor de los valores antes mencionados.

Como se mencionó anteriormente la radiación continua de bremsstrahlung impide observar las líneas para tiempos menores a 100 ns. Por otro lado, por encima de los 1000 ns la relación señal-ruido de las líneas era muy baja lo que impedía realizar una buena determinación de su intensidad.

3.6 Condición de Equilibrio Termodinámico Local

Quando el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico local (ETL), los niveles de energía de las líneas están de acuerdo con la ley de distribución de Boltzmann (ec.1.36).

Si se toma para un tiempo dado, el cociente de intensidades de dos líneas espectrales pertenecientes a la misma especie, a partir de la ecuación (1.27) se obtiene:

$$\frac{I_{kl}}{I_{jl}} = \frac{A_{kl}g_k\lambda_{jl} \exp[-(E_k - E_j)/kT]}{A_{jl}g_j\lambda_{kl}} \quad (3.2)$$

A_{kl} : es la probabilidad de transición de la línea.

g_k : es el nivel de degeneración.

λ_{kl} : es la longitud de onda.

E_k y E_j : niveles superiores e inferiores de energía de una transición.

K: constante de Boltzmann.

T: temperatura.

Entonces a partir de: (I_l / I_j), se puede saber si las transiciones se encuentran en equilibrio termodinámico local. Este método consiste en tomar la evolución temporal de cada una de las combinaciones de cocientes, para cada par de transiciones. Así, se obtienen curvas, que tendrán el mismo comportamiento temporal mientras se satisfaga la condición de ETL. Al multiplicarse por un valor determinado, se obtiene una superposición entre ellas y por consiguiente tenemos la normalización de los cocientes como puede observarse en la Figura 3.6.

La superposición refleja, que las curvas se encuentran bajo las mismas condiciones de equilibrio termodinámico y, por lo tanto, se puede encontrar la evolución de la temperatura.

Mientras dos líneas se encuentren bajo las mismas condiciones de (ETL), es decir, compartan su misma temperatura, existirá una relación constante entre las mismas. El método antes mencionado se aplica a todas las líneas del plasma generado. La sección 3.7 muestra el proceso pero, aplicando el método con los gráficos de Boltzmann.

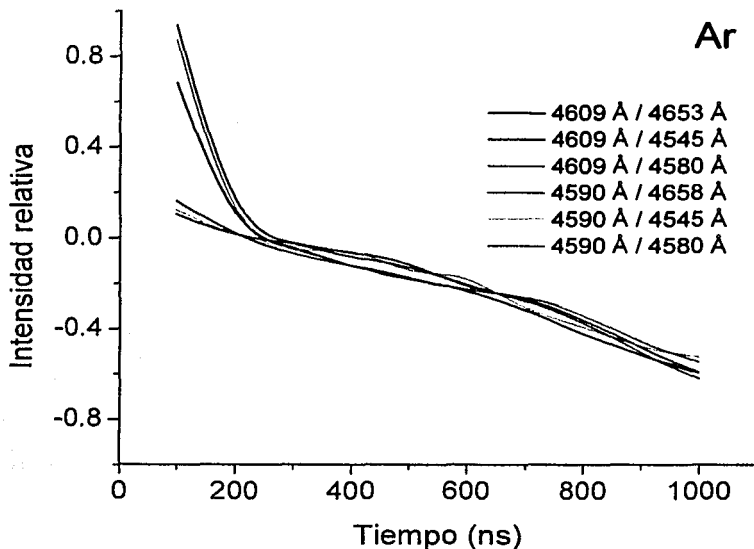


Figura 3.6 Gráfica normalizada para el cociente I_{ki} / I_{kj} para seleccionar las líneas que se encuentran bajo ETL en Ar. Se aprecia que existen tres líneas, en el intervalo de los 100-200 ns que no satisface la condición de ETL.

Como se observa en la figura 3.6, existen 3 líneas, donde para tiempos menores a los 200 ns, se pierde el ETL, por lo tanto, no es posible realizar una determinación confiable de la temperatura y por consiguiente la densidad electrónica. Las intensidades relativas de estas tres líneas son: 4609 Å / 4653 Å, 4609 Å / 4545 Å y 4609 Å / 4580 Å.

La gráfica 3.7 representa el cociente de intensidades, emplea el mismo criterio antes mencionado, el experimento se realizó con gas xenón. Se llevó a cabo en el Centro de Investigaciones Ópticas (CIOp) en la Plata, Argentina por medio de un promediador tipo *boxcar*.

Con el promediador tipo *boxcar* se puede construir la gráfica Intensidad vs. tiempo a través de "ventanas" que se abren por un cierto intervalo de tiempo, permitiendo la entrada de luz. El tiempo de obturación mínimo es de 5 ns.

Al observar el cociente de intensidades entre 125-150 ns, se obtiene un comportamiento constante. Existe un ETL para cada una de ellas, por lo tanto se puede encontrar las correspondientes temperaturas, fuera del intervalo antes mencionado no es posible.

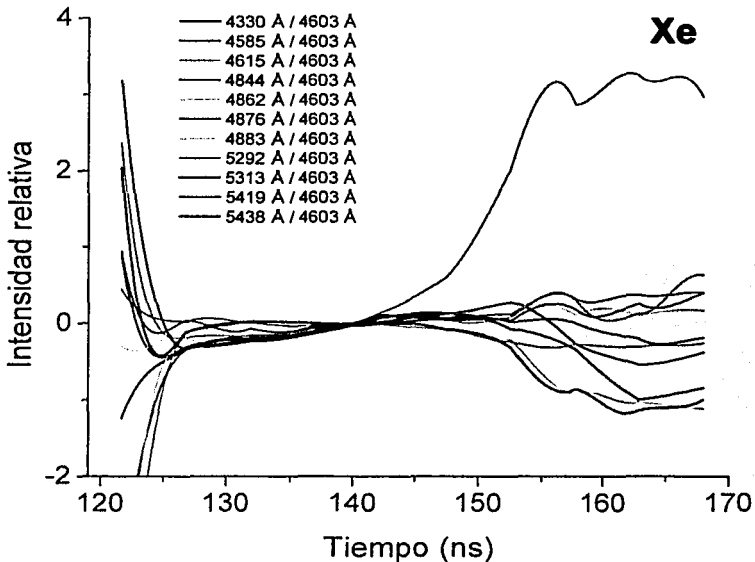


Figura 3.7 Muestra la gráfica normalizada para el cociente I_{ij} / I_j de Xe. En este caso la transición que se encuentra fuera del ETL, después del tiempo 140 ns, es la transición 4844 Å.

3.7 Gráficos de Boltzmann

Una vez que se ha determinado las transiciones y la región temporal en el que el sistema se encuentra en ETL, es posible determinar la temperatura a partir de la ecuación (3.2) que repetimos aquí por comodidad:

$$\frac{I_{k_i}}{I_{j_l}} = \frac{A_{k_i} g_k \lambda_{j_l} \exp[-(E_k - E_j) / kT]}{A_{j_l} g_j \lambda_{k_i}} \quad (3.3)$$

Después de transponer términos y aplicar logaritmo a la ecuación 3.2, tenemos:

$$\text{Ln} \left(\frac{A_{j_l} g_j I_{k_i} \lambda_{k_i}}{\lambda_{j_l} A_{k_i} g_k I_{j_l}} \right) = - \left(\frac{E_k - E_j}{k_B T} \right) \quad (3.4)$$

Lo que tenemos es una recta de la forma $y = mx$, donde:

$$X = \Delta E,$$

$$m = - \frac{1}{kT} ,$$

$$y = \text{Ln} \left(\frac{A_{j_l} g_j I_{k_i} \lambda_{k_i}}{\lambda_{j_l} A_{k_i} g_k I_{j_l}} \right)$$

Al graficar en el eje x la ΔE (diferencia de energía entre dos transiciones pertenecientes al mismo tiempo de la evolución del plasma) y en el eje y el $\text{Ln} (A_{j_l} g_j I_{k_i} \lambda_{k_i} / A_{k_i} g_k I_{j_l})$, se obtienen rectas con pendiente m , la cual se deduce de la gráfica. A éstas curvas se los denomina Gráficos de Boltzmann.

El proceso que se acaba de describir, se efectúa para cada una de las transiciones para el mismo tiempo de la evolución del plasma, obteniéndose puntos que son ajustados por una recta.

Por medio de la pendiente, se calcula la temperatura, como se muestra en la siguiente sección.

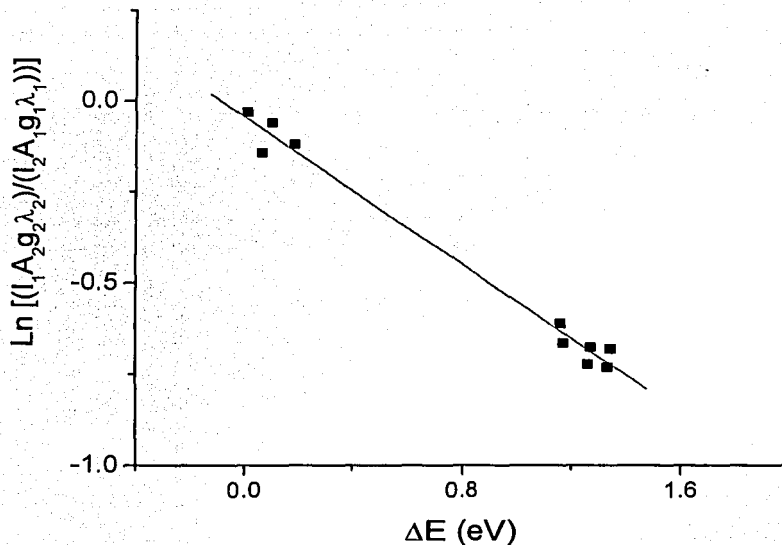


Figura 3.8 Gráfica típica de Boltzmann. A partir de este tipo de gráficas, se encuentra la temperatura. Para este caso la temperatura alcanzada fue de 23000 K.

La gráfica 3.8 muestra un ejemplo de las gráficas de Boltzmann. La temperatura se obtiene para un tiempo $t = 600$ ns, correspondiendo a una temperatura de 23000 K.

Cada punto que se observa en el gráfico de Boltzmann, es el resultado de efectuar las operaciones mencionadas en la sección 3.7

3.8 Determinación de las temperaturas para los distintos intervalos de tiempo donde se alcanza el equilibrio termodinámico.

Un plasma en equilibrio termodinámico local y ópticamente delgado tiene asociada una temperatura. Los átomos de dicho plasma están regidos por la distribución de Boltzmann.

A partir de graficas como la 3.8, para cada tiempo en la evolución del plasma analizado, se puede encontrar la temperatura. Puesto que $m = 1/kT$, siendo k la constante de Boltzmann que tiene un valor que corresponde a 8.62×10^{-5} eV / kelvin, solo se necesita despejar T para obtener la temperatura.

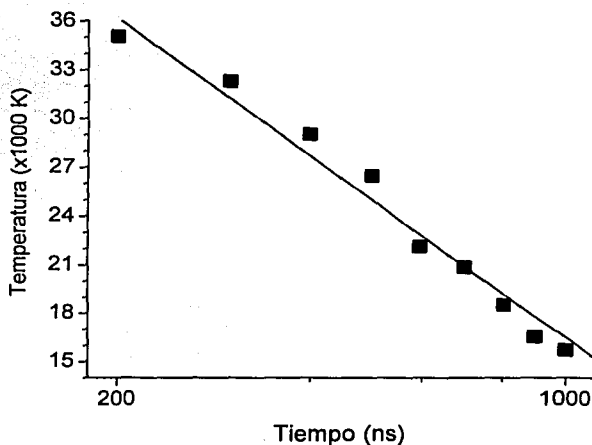


Figura 3.9 Muestra la evolución de la temperatura para el intervalo de tiempo (200-1000 ns), donde el plasma se encuentra en ETL. La gráfica muestra que la temperatura decae exponencialmente.

Realizando el mismo proceso de manera recursiva, en cada uno de los intervalos de tiempo para la evolución del plasma, se obtiene la evolución de la temperatura.

La Figura 3.9, muestra como la temperatura del plasma varía aproximadamente de los 34 000 - 15 000 K.

3.9 Plasma ópticamente delgado

Definimos un plasma ópticamente delgado, si el camino libre medio de los fotones, es mucho mayor que las dimensiones de la columna del plasma considerada, o es mínima la autoabsorción.

Para efectuar el análisis espectroscópico de un plasma, es importante corroborar si el plasma es ópticamente delgado. Para comprobar esto, se realiza la verificación con respecto a una determinada longitud de onda y para un cierto tiempo.

De la ecuación 1.27, se deduce que la relación de intensidades entre dos líneas es:

$$\frac{I_{\lambda,1}}{I_{\lambda,2}} = \frac{A_{ji}^1 g_j^1}{A_{ji}^2 g_j^2} \exp\left[\frac{(E_j^2 - E_j^1)}{k_B T}\right] \quad (3.5)$$

Donde los superíndices 1 y 2 se refieren a las líneas y los subíndices i y j a los niveles de energía inferior y superior, respectivamente. T es la temperatura, A_{ji} es la probabilidad de transición y g_j es el nivel de degeneración.

Para verificar si el plasma es ópticamente delgado, la igualdad de la ecuación 3.5 tiene que cumplirse, o por lo menos el valor de la igualdad tiene que ser muy parecida.

Las variables del lado izquierdo de la ecuación 3.5, corresponde a las intensidades encontradas en el espectro tomado de forma experimental. Las variables del lado derecho de la ecuación 3.5 se pueden encontrar al consultar las tablas del NIST, para utilizar los valores de A_{ji} , g_j , E_{j1} . Los datos tomados de las

tablas deben ser para dos distintas líneas. Para la temperatura de ese mismo lado, se considera la gráfica de temperatura vs. tiempo (figura 3.9) , la cual muestra las diferentes temperaturas para la evolución del plasma. Al realizar el análisis, se escoge un valor y su correspondiente tiempo.

El cálculo que se realiza más adelante, se repitió con dos transiciones para todos los tiempos para los cuales se calculó la temperatura obteniéndose resultados similares

A continuación se muestra el cálculo correspondiente a las transiciones 4609.53 Å y 4545.25 Å para un tiempo de 700 ns.

$t = 700\text{ns}$, $T = 20848\text{ K}$, $K_B = 8.62 \times 10^{-5}\text{eV / K}$ (constante de Boltzmann)

$\lambda_1 = 4609.53\text{ Å}$, $I_1 = 1510$, $A_{ji} = 7.89 \times 10^7\text{ s}^{-1}$, $g_j = 8$, $E_{j1} = 21.14\text{ eV}$

$\lambda_2 = 4545.25\text{ Å}$, $I_2 = 1029$, $A_{ji} = 4.71 \times 10^7\text{ s}^{-1}$, $g_j = 4$, $E_{j2} = 19.87\text{ eV}$

$\frac{I_{\lambda,1}}{I_{\lambda,2}} = 1.83$, (cociente de intensidades obtenidas experimentalmente).

$$\frac{A_{ji}^1 g_j^1}{A_{ji}^2 g_j^2} \exp\left[\frac{(E_j^2 - E_j^1)}{K_B T}\right] = 1.92, \text{ (valores tomados de la tabla III-1).}$$

La diferencia entre ambos valores es del 0.09 que corresponde a una diferencia del 5%, tomando como el 100% al valor de 1.92.

Podemos considerar que el plasma es ópticamente delgado. Este cálculo es importante porque es una condición para poder obtener la temperatura empleando los gráficos de Boltzmann.

3.10 Ensanchamiento Instrumental

El ensanchamiento instrumental es originado por la dispersión de la red, ancho de la rendija y resolución del analizador óptico multicanal (OMA). Se midió experimentalmente, usando una fuente espectral de mercurio a baja presión determinando, que es del orden de 0.5 Å y se puede considerar despreciable en comparación con otras contribuciones como el ensanchamiento por efecto Stark como se verá en la siguiente sección.

3.11 Obtención de la densidad electrónica a partir de los anchos de las líneas.

A partir del ensanchamiento de las líneas, se calcula la densidad electrónica. Se ajusta por medio de una curva de tipo Lorentziana (debido a que el efecto Stark, es dominante). Es posible determinar $\Delta\lambda_{1/2}$, corresponde al ancho, a la mitad de la altura máxima (FWHM), de una transición, la cual está relacionada con la densidad electrónica N_e , (que se menciona en la sección 1.7, ec.1.61) por la siguiente fórmula semi-empírica [40], la cual es valida si y solo si, existe un ensanchamiento de tipo Lorentziano:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2 W (N_e / 10^{16}) + 3.5A (N_e / 10^{16})^{1/4} \left[1 - \frac{3}{4} N_D^{1/3} \right] W (N_e / 10^{16}) \quad (1.61)$$

N_D es el número de partículas que se encuentran en una esfera de radio de Debye y está dado por:

$$N_D = 1.72 \times 10^9 \frac{T^{3/2}}{N_e^{1/2}} \quad (1.62)$$

Donde la temperatura T, está expresada en eV que equivale a 8.62×10^{-6} eV / K.

Para determinar el $\Delta\lambda_{1/2}$ se empleó el programa de computo (Origin 6.0) realizando un ajuste de los perfiles de las líneas en forma análoga a que se se

procedió para medir las intensidades. La gráfica 3.10 muestra la evolución de los anchos para las distintas transiciones de la región 460 ± 15 nm.

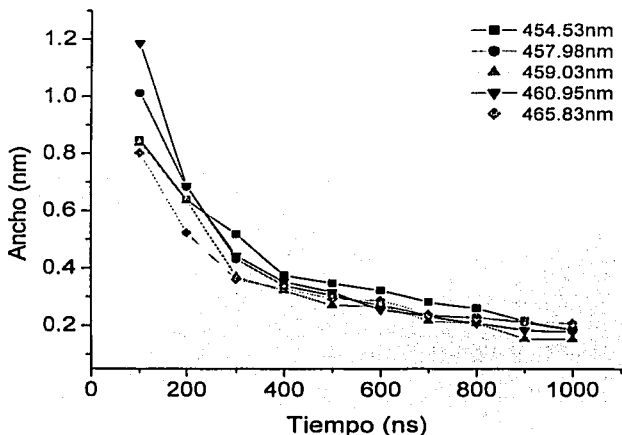


Figura 3.10 Evolución de los anchos (FWHM), para las distintas transiciones. Sirven para obtener la densidad electrónica

La contribución principal del ensanchamiento de una línea se debe principalmente al efecto Stark, esto es debido a que conforme transcurre el tiempo de vida de un plasma, el ancho de las transiciones de la especie va disminuyendo; lo cual nos indica que también la densidad electrónica lo hace.

Ahora, los parámetros W y A de la ecuación (1.61) se obtienen de la Tabla 4.5 del libro de Griem [25]. Dado que éstos parámetros son casi independientes de la temperatura para el rango de variación observada en éste trabajo, se procedió a tomar los valores correspondientes a la temperatura de $T = 20,000$ K.

Dado que la ecuación (1.61) es no lineal, se hizo uso de un programa comercial de cálculo numérico (MathCad) para obtener la densidad electrónica N_e para una única longitud de onda.

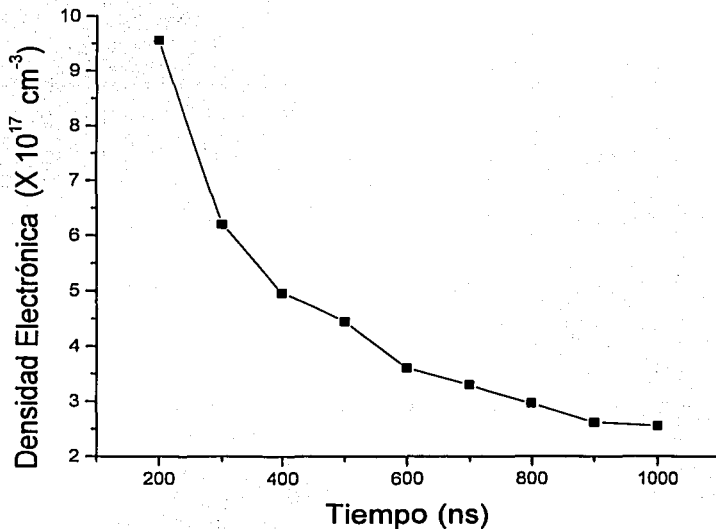


Figura 3.11 Gráfica típica que muestra la variación de la densidad electrónica con respecto al tiempo. La línea que se emplea como representativa fue la 4690.53 Å, tan solo por tomar una línea como ejemplo.

La gráfica 3.11 muestra el comportamiento de la densidad electrónica cuyo orden de magnitud es de 10^{17} cm^{-3} . Se observa un decaimiento de tipo exponencial. A partir del ensanchamiento de las líneas es posible calcular la densidad electrónica.

3.11.1 Condición de plasma en ETL

Una condición necesaria aunque no suficiente para que un plasma se encuentre en ETL es que satisfaga la siguiente relación [41]:

$$N_e \geq 1.4 \times 10^{14} T^{1/2} (E_m - E_n)^3 \text{ cm}^{-3} \quad (3.8)$$

Donde T , es la temperatura (la temperatura se expresa en eV, por medio de la constante de Boltzmann K_B , que equivale $8.62 \times 10^{-6} \text{ eV / K}$), $(E_m - E_n)$ (está dada en eV) es la diferencia de energía entre los niveles más altos y los más bajos de la línea elegida y N_e es la densidad electrónica.

Para cada longitud de onda que fue empleada en este trabajo se pueden obtener curvas semejantes como la de la figura 3.11. Por consiguiente la relación (3.8) se verifica para cada una de las longitudes de onda de este trabajo.

La longitud de onda que se escogió, para colocarlo como un ejemplo de los cálculos realizados para verificar la desigualdad (3.8) es $\lambda = 4609.5 \text{ \AA}$ y sus correspondientes energías para el nivel más alto y el más bajo respectivamente son: $E_m = 21.14 \text{ eV}$, $E_n = 18.45 \text{ eV}$, los valores de la energía fueron tomados de las tablas del NIST [39].

Tabla III-2 Esta tabla muestra la manera de verificar la condición de Equilibrio Termodinámico en el plasma, para cada una de las transiciones del espectro obtenido. La longitud de onda para realizar el siguiente cálculo es 460.95 nm.

Tiempo (ns)	Temperatura (K)	Temperatura (eV)	Ne (cm^{-3}) $\times 10^{17}$	\geq Lado derecho (cm^{-3}) $\times 10^{15}$
200	33500	2.89	9.56	4.63
300	32300	2.78	6.20	4.55
400	29000	2.50	4.96	4.31
500	26500	2.28	4.45	4.12
600	25500	2.20	3.61	4.04
700	20900	1.80	3.30	3.66
800	17500	1.50	2.97	3.34
900	16500	1.43	2.62	3.26
1000	15700	1.36	2.56	3.18

Las temperaturas a lo largo de la evolución del plasma que se muestran en la tabla III-2 se calcularon previamente en la Sección 3.8.

Como se observa de la tabla III-2 para la longitud de onda 460.95 nm, la desigualdad del lado derecho se cumple para cada tiempo donde es posible encontrar la temperatura en la evolución del plasma y es del orden de 10^{15} cm^{-3} , mientras que las densidades son del orden de 10^{17} cm^{-3} como se muestra en la Figura 3.11.

La condición necesaria se satisface, por lo que el plasma se encuentra en ETL.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió un plasma generado debido al rompimiento (*breakdown*), causado al enfocar un láser pulsado de alta potencia en un medio de argón. El análisis del plasma, fue realizado por medio de la técnica de LIBS (*laser induced breakdown spectroscopy*), la que es aplicable siempre y cuando el medio se encuentre en ETL.

Uno de los objetivos de esta tesis consistió, en seleccionar adecuadamente las líneas de emisión que se encontraban en equilibrio termodinámico local. Se propone una nueva forma de hallar las transiciones que satisfacen la condición de ETL y los tiempos para lo cual esto ocurre. Esta selección consiste, en efectuar cocientes de intensidades entre las transiciones para un mismo tiempo de la evolución del plasma. Posteriormente se tomó la evolución temporal de cada una de las combinaciones de cocientes, para cada par de transiciones. Así, se obtienen curvas, que tendrán el mismo comportamiento temporal mientras se satisfaga la condición de ETL. Bajo el criterio anterior podremos calcular la evolución de la temperatura.

Una vez determinadas las transiciones y el rango temporal de las mismas que se encontraban bajo ETL, se construyeron los gráficos de Boltzmann de la manera tradicional. A partir de éstos, se pudo encontrar la temperatura por medio de la pendiente de la recta obtenida. Se realizó un gráfico de Boltzmann para cada tiempo seleccionado, pudiéndose así encontrar la evolución de la temperatura y posteriormente la densidad electrónica. De los resultados obtenidos podemos concluir que tanto la temperatura como la densidad electrónica decaen exponencialmente.

Alguno de los problemas a los que se tuvo que enfrentar con este tipo de estudio, es que para tiempos menores a 100 ns se presenta un continuo. Esto es debido a la radiación de *bremsstrahlung* (debido a los electrones libres), que domina la emisión inicial. Por otro lado, la relación señal-ruido por encima de los 1000 ns

era muy pobre para el tiempo de obturación utilizado. Para el cálculo de la intensidad de línea y en consecuencia de la temperatura, la radiación *bremssstrahlung* es de gran importancia. Se realizó un cuidadoso restado de la emisión de fondo y así realizar una determinación confiable de la densidad y la temperatura. Para escoger las líneas, también se tomo en cuenta que estas, tuvieran una evolución completa, a lo largo del tiempo de captura del espectro.

Se plantearon condiciones, que se cumplieron y justificaron para encontrar la temperatura y la densidad electrónica de la manera como se plantea en éste trabajo. Estas son: la existencia de la condición de equilibrio termodinámico local (ETL), que el plasma fuera ópticamente delgado [42] y que el efecto dominante en el ensanchamiento de las transiciones fuese el efecto Stark y en consecuencia tener un perfil de línea de tipo Lorentziano.

La técnica de LIBS, se utilizó en el gas argón, para calcular la temperatura y densidad electrónica, sin embargo, también se puede aplicar en la determinación cuantitativa de la composición de una muestra en sólidos, líquidos, gases, películas delgadas, etc.

En general podríamos decir que la técnica de LIBS, permite sistematizar la elección de líneas utilizadas, para determinar la temperatura y densidad electrónica.

Trabajo futuro:

- La técnica de LIBS permite la calibración para determinar la composición de otro tipo de muestras, diferente al de este trabajo.
- Realizar experimentos para tiempos más largos cuando se toman los espectros, determinando la validez del Equilibrio Termodinámico Local, para cada línea (10-30 μ s). Esto se logra tomando un tiempo de obturación más grande, en el OMA.

- Usar las relaciones de Saha-Boltzmann para mejorar la determinación de la temperatura. Al utilizar la relación antes mencionada, se trabaja con diferentes iones, como consecuencia se tiene una mayor diferencia de energía. En esta tesis se trabajó con iones de la misma especie.
- Determinar el comportamiento de la temperatura y densidad electrónica para distintas presiones.

REFERENCIAS

- [1] Radziemski L. J, Cremers D. A., Eds., *Laser Induced Plasmas And Applications*. Rochester. NY: Marcel Dekker, 1989.
- [2] Radziemski L. J., Loree, Cremers, Hoffmann, *Anal. Chem.* Vol. 55, pp. 1246-52, 1983.
- [3] Borghese A., Simona S. Merola, *Time- resolved spectral and spatial description of laser-induced breakdown in air a pulsed, bright, and broadband ultraviolet-visible light source*. *Applied Optics*, Vol. 37, No. 18, 1998.
- [4] David R. Anderson, Cameron W. McLeod, Tim English, and A. Trevor Smith. *Depth Profile Studies Using Laser- Induced Plasma Emission Spectrometry*. *Society for Applied Spectroscopy*, Vol. 49, No. 6, 1995.
- [5] Zen-Wen Hwang, Ye-Yung Teng, Kuang-Pang Li, and Joseph Sneddon. *Interaction of Laser Beam with Metals. Part I: Quantitative Studies of Plasmas Emission*. *Society for Applied Spectroscopy*, Vol. 45, No. 3, 1991.
- [6] Yong-ILL Lee, Samuel P. Sawan, Terry L. Thiem L, Ye-Yung Teng, and Joseph Sneddon. *Interaction of Laser Beam with Metals. Part II: Space-Resolved Studies of Laser-Ablated Plasma*. *Society for Applied Spectroscopy*, Vol. 46, No. 3, 1992.
- [7] Villagrán-Muniz, Sobral, Navarro González, *Sock and thermal wave study of laser-induced plasmas in air by the probe beam deflection technique*, *Measurement Science and Technology*, Vol. 14, pp. 614-618, 2003.
- [8] Villagrán-Muniz, Sobral, Camps, *Shadowgraphy and Interferometry Using a CW Laser and a CCD of a Laser-Induced Plasma in Atmospheric Air*, *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. 29, 2001.

[9] Sanchez Aké, Sobral, Villagrán Muniz, Escobar-Alarcón, Camps, *Characterization of laser ablation plasmas by laser beam deflection*, Optics and Lasers Engineering, Vol. 39, pp 581-588, 2003.

[10] Sobral, Villagrán-Muniz, Navarro-González, Raga, *Temporal evolution of the shock wave and hot core air in laser induce plasma*, Applied Physics Letters, Vol. 77, No. 20, 2000.

[11] Villagrán-Muniz, Sobral, Navarro-González, Velázquez, Raga, *Experimental simulation of lightning, interacting explosions and astrophysical jets with pulsed lasers*, Plasma Physics and Controlled Fusion, Vol. 45, pp. 571-584, 2003.

[12] Sobral, Villagrán-Muniz, Navarro-González, Camps, *Experimental simulation of a double return-stroke lightning flash by lasers*, Geophysical Research Letters, Vol. 29, No. 23, pp. 2086, 2002.

[13] Navarro- González, Villagrán-Muniz, Sobral, Molina, *The physical mechanism of nitric oxide formation in simulated lightning*, Geophysical Research Letters, Vol. 20, pp. 3867-3870, 2001.

[14] Bredice, Orzi, Schinca, Sobral, Villagrán-Muniz, *Characterization of pulsed Laser Generated Plasma Through Its Perturbation in an Electric Field*, IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 30, pp. 6, 2002.

[15] Helmut H., Telle, *In-situ assaying of materials using analytical spectroscopy*, U.K., 1996.

[16] Bertuccelli G., Di Rocco H. O., Iriarte D., Romeo y Bidegain, Ranea-Sandoval H. F., *Temperature and electron density gradient in Xe laser produced plasmas, by spectral analysis*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., Vol. 65, pp. 645-653, 2000.

[17] Bertuccelli, Di Rocco, Ranea-Sandoval, *Photorecombination to excited states of Xe in laser produced plasmas*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., vol. 58, pp. 45-51, 1997.]

- [18] Angelo C. D., Gomba J., Iriarte, Bertuccelli G., *Trace element análisis in water by LIBS technique*, In Proc. SPIE III RIAQ-VI OP-TILAS. Symp., Cartagena de Indias. Colombia, pp. 534-541, Oct. 1998.
- [19] Louis ST-Onge, Mohamad Sabsabi, Paolo Cielo, *Quantitative Analysis of Additives in Solid Zinc Alloys by Laser-induced Plasma*, Journal of analytical Atomic Spectrometry, Vol. 12, pp. 997-1004, September 1997.
- [20] Mohad Sabsabi and Paolo Cielo, *Quantitative Analysis of Aluminum Alloys by Laser- Induced Breakdown Spectroscopy and Plasma Characterization*, Applied spectroscopy, Vol. 49, number 4, 1995.
- [21] Thorne A., Litzén U., Johansson, *Spectrophysics*, Springer, 1999.
- [22] Raizer, *Laser Induced Discharge Phenomena*, Consultants Bureau, New York, 1997.
- [23] Grey-morgan, *Laser induced breakdown of gases*, Rep. Prog. Phys., Vol. 621 pp. 38, 1975.
- [24] Hermann, Boulmer-Leborgne, Hong, *Diagnostics of the early phase of an ultraviolet laser induced plasma by spectra line analysis considering self-absorption*. J. Appl. Phys. 83, Vol. 2, 1998.
- [25] Hughes, *Plasmas and Laser Light*, Wiley, New York, 1975.
- [26] R. G. Root, *Laser and induced plasmás and applications*. Ed. Radziemski, Cremers, Marcel Dekker Inc., New York, 1989.
- [27] Bertuccelli G., Di Rocco H. O., Iriarte D. I., Romeo y Bidegain, Ranea-Sandoval, *Radiative Mechanisms in Laser- Produced Plasmas in Xe*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Vol. 61, No. 3, pp. 309,317, 1999.

- [28] Aparicio J. A., Gigoso M. A., Mar, *Transition Probability Measurement in Ar II Plasma*. J. Phys. B: At Mol. Opt. Phys. 30, pp. 3141-3157, Printe in UK., 1997
- [29] Pellerin S., Musiol K., Dzierzega K., Chapelle J., *Measurement of Atomic Parameters of Singly Ionized Argon Lines — II. Transition Probabilities*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. Vol. 57, No. 3, pp. 359-376, 1997.
- [30] Bailey J.E., Chung H. K., Carlson A. L., Cohen D., Johnson D. J., Lake J., MacFarlane J., Wang P., Welch D. R. *Spectroscopic Measurements of Argon Plasma Formation by a High-intensity lithium Ion Beam*, Physical Review Letters, Vol. 82, No. 4, 1999.
- [31] Pellerin S., Musiol K., Chapelle, *Measurement of Atomic Parameters of Singly Ionized Argon Lines — I Experimental Procedure*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. Vol. 57, No. 3, pp. 349-357, 1997.
- [32] Griem H. R., *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1964.
- [33] Alonso M., Finn E. J., *Fundamentos Cuanticos y Estadisticos*, ed. Fondo Educativo Interamericano, S.A. Vol. 3, pp. 98-99, 1976.
- [34] Corney A., *Atomic and Laser Spectroscopy*, Oxford University Press, 1979.
- [35] Lieberman, Michael A., Lichtenberg, Allan J., *Principles of discharges and material processing*, John Wiley & Sons., 1994.
- [36] Richter J., *In Plasma Diagnostics*, ed. W. Lochte-Holtgreven, North-Holland Publishing Company-Amsterdam, 1968.
- [37] H. O. Di Rocco. *Física Atómica Aplicada*. 1^o ed., Argentina, 1995.
- [38] Hecht E., Zajac A., *Optics*, Addison-Wesley, 2^o edición, 1987.

[39] National Institute of Standards and Technology (NIST). Standard database # 78; <http://physics.nist.gov/cpi-bin/AtData/lines-form>.

[40] Befeki G., *Principles of Laser Plasmas*, John Wiley and Sons, USA, 1976.

[41] Mc Whirter R. W. P., *Plasma Diagnostic Techniques*, ed. by R. H. Huddlestone, S. L. Leonard, p.p. 206, Academic Press, New York, 1965

[42] Ciucci A., Corsi M., Pallesschi, Rastelli S., Salvetti A., Tognoni E., *New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser Induced Plasma Spectroscopy, Appl.*, p.p. 53-960, 1999.

NO SALE
DE LA BIBLIOTECA