



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**CARACTERIZACIÓN DE
PLASMAS DE ABLACIÓN
SOBRE MUESTRAS
METÁLICAS INDUCIDOS POR
LÁSER**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO

DE

FÍSICO

PRESENTA:

VIDAL VELÁZQUEZ HELIODORO

DIRECTOR DE TESIS: DR. HUGO MARTÍN SOBRAL



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

En el transcurso de toda mi preparación académica, especialmente en la licenciatura, que concluyo con la realización de esta Tesis, ha habido personas que gracias a su valiosa aportación fue posible la culminación de este trabajo.

Gracias a mis padres Toña y Helio, por todo su apoyo, su comprensión, su guía, su ejemplo y sus invaluable enseñanzas que me ayudaron a llegar hasta estas instancias, por que siempre me enseñaron a poner mis ojos en alto y seguir mis sueños cualquiera que estos fueran.

Gracias a mis hermanos Allier y Anderson, por su ayuda y por esos momentos de distracción que me ayudaban a recargar la pila.

Gracias a toda mi familia, mis abuelitos, mis tíos, mis primos, por su apoyo, sus enseñanzas y por creer en mí.

Gracias a mi asesor Martin Sobral, por sus consejos, sus opiniones y su paciencia, y sobre todo por compartir sus conocimientos conmigo.

Gracias al Dr. Fausto Bredice, por permitirme ser parte de su grupo de trabajo y por su gran apoyo para la realización de esta tesis.

Finalmente un agradecimiento especial a mi amor Mari, por su ayuda, apoyo, comprensión, por haber estado conmigo todo este tiempo, y sobre todo por su amor que me hace sentir que puedo lograrlo todo.

ÍNDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
1. Antecedentes.	2
2. Objetivos y Metodología.	4
CAPÍTULO 1. Estudio de Plasmas y Teoría de Ablación Láser.	6
1.1 Concepto de Plasma.	6
1.2 Plasmas de Ablación Inducidos con Láser.	8
1.2.1 Procesos Involucrados en la Ablación por Láser Pulsado.	8
1.2.1.1 Dependencia de la Ablación con la Duración del Pulso Láser.	10
1.2.1.2 Dependencia de la Ablación con la Longitud de Onda.	11
1.2.2 Técnica de LIBS.	12
1.2.3 Rompimiento.	13
1.3 Principios Básicos de la Emisión de Radiación.	14
1.3.1 Espectro Atómico.	14
1.3.2 Emisión y Absorción de Radiación.	15
1.3.3 Coeficientes de Einstein Para la Emisión y Absorción de Radiación.	17
1.4 Espectroscopía Óptica de Emisión.	19
1.4.1 Relaciones de Equilibrio.	19
1.4.1.1 Distribuciones Estadísticas.	19
1.4.1.2 Composición de un Plasma en Equilibrio Termodinámico Local.	21

1.4.1.3	Equilibrio Termodinámico y Transiciones Colisionales.	22
1.4.1.4	Transferencia Radiativa en Plasmas en ETL Dominados por Colisiones.	25
1.4.1.5	Espesor Óptico y plasmas Óptimamente Delgados.	27
1.5	Ancho y Forma de Líneas Espectrales.	29
1.5.1	Intensidad de una Línea Espectral.	29
1.5.2	Espectros en Frecuencia y Espectros Temporales.	31
1.5.3	Perfil Gaussiano, Perfil Lorentziano y Perfil de Voigt.	31
1.5.4	Ensanchamiento Natural.	32
1.5.5	Ensanchamiento Instrumental.	33
1.5.6	Ensanchamiento Stark.	33
1.6	Determinación de la Densidad Electrónica por Efecto Stark.	35
CAPÍTULO 2.	Dispositivo Experimental.	37
2.1	Concepto de Plasma.	37
2.2	Descripción del Equipo.	38
2.2.1	El Láser.	38
2.2.2	Enfoque.	38
2.2.3	Fibra Óptica.	39
2.2.4	Espectrógrafo/monocromador.	39
2.2.5	Cámara ICCD PI-MAX.	41
2.2.6	Generador de Pulsos con Retraso Variable.	41
2.3	Desarrollo Experimental.	42
2.4	Aleación Oro-Cobre.	46
CAPÍTULO 3.	Resultados y Discusión.	48
3.1	Determinación de la Temperatura y Densidad Electrónica.	48

3.1.1 Evolución Temporal de las Transiciones.	52
3.1.2 Parámetros Utilizados Para la Determinación de la Temperatura de las Diferentes Muestras Metálicas.	53
3.1.3 Gráficos de Boltzmann.	56
3.1.4 Determinación de la Temperatura de las Distintas Muestras Metálicas.	59
3.1.5 Determinación de la Densidad Electrónica.	63
3.1.6 Condición de Plasma en ETL.	66
3.1.7 Plasma Ópticamente Delgado.	68
CONCLUSIONES.	69
REFERENCIAS.	72

RESUMEN

En el presente trabajo se emplea la técnica denominada LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy-Espectroscopia de rompimiento inducido por láser*). Ésta consiste en enfocar un láser pulsado de alta potencia, sobre una muestra (en este caso metálicas). Como resultado del rompimiento dieléctrico del medio, un plasma es generado. Mediante el análisis espectral de la luz emitida por éste, se puede determinar (bajo ciertas condiciones), la composición cuantitativa de la muestra y la temperatura y densidad electrónica del plasma producido.

En este trabajo se analizan por medio de LIBS los siguientes metales: oro, cobre, plata y una aleación de oro-cobre, con el fin de obtener la evolución temporal de la temperatura y la densidad electrónica de los distintos plasmas de ablación.

El rompimiento dieléctrico de los diferentes metales, se obtiene enfocando la emisión de un láser pulsado Nd:YAG de 7 ns de duración y hasta 300 mJ de energía, operado a 1064 nm. Este es focalizado por medio de una lente con película antirreflejante, sobre las muestras a estudiar.

El láser produce el rompimiento (breakdown) del medio, produciendo un plasma cuya emisión es estudiada espectroscópicamente. Para ello la emisión se envía por medio de una lente a un espectrógrafo y registrada por una cámara CCD intensificada (ICCD). Esta cámara se sincroniza con el pulso del láser y permite estudiar la evolución temporal de las líneas con una resolución de hasta 2 ns. Inicialmente la emisión presenta un continuo debido a la radiación continua (brehmsstrahlung) y luego se comienzan a definir las líneas. Estas se encuentran para nuestro caso, fundamentalmente ensanchadas por efectos de ensanchamiento Stark. El análisis de éste ensanchamiento brinda información de la densidad electrónica del plasma que se encuentra en equilibrio termodinámico local (ETL). Por otro lado, la evolución de la intensidad de las líneas permite obtener la temperatura electrónica del sistema en función del tiempo. Para esto se hace uso de las relaciones de Boltzmann para líneas pertenecientes al mismo ión. Luego de caracterizar el plasma obteniendo la evolución de su temperatura y densidad electrónica, se verifican las condiciones de equilibrio termodinámico local del sistema y la profundidad óptica del plasma.

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. Por esto, se han desarrollado diversas técnicas ópticas y aplicaciones en una amplia variedad, tanto en el contexto práctico como en el teórico.

Los láseres pulsados de alta energía, se utilizaron desde 1970 y fueron 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 [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 de la 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, naturaleza química del material irradiado, etc.

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} .

Los plasmas producidos por láser, tanto en gases como en blancos sólidos, se han estudiado en distintos centros de investigación de México y el extranjero [1, 3, 4]. 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 y continuos, aplicando distintas técnicas de diagnóstico (LIBS,

deflectometría, interferometría y shadowgrafía o fotografía de sombras), desarrollando diversas aplicaciones tanto en sólidos como en gases [5-9], sin embargo, este trabajo se enfocará al empleo 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) [10-12]. Si la energía depositada por el láser excede el umbral de rompimiento en el material presente en el 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 disociada 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 como también de la atmósfera circundante.

La obtención del destello de luz es el resultado de mecanismos como: radiación brehmsstrahlung, recombinación radiativa y decaimiento radiativo por átomos excitados, iones o moléculas y electrones ligados. El análisis espectroscópico de la emisión de luz puede ser empleado 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: puede aplicarse a muestras conductoras y no conductoras, la preparación de la muestra no es necesaria, tiene un arreglo experimental simple, no contamina la muestra, solo es necesario una pequeña cantidad de muestra (submicrogramos), adicionalmente existe la posibilidad de realizar el análisis en un medio ambiente adverso, podemos analizar simultáneamente varios elementos y además la excitación y vaporización de la muestra es posible, es decir, no hay necesidad de transferir partículas a una fuente externa [13].

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.

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.

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.

En plasmas muy densos generados por láser, el principal diagnóstico es 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 [14].

2. OBJETIVOS Y METODOLOGÍA

Los objetivos de este trabajo son:

- Seleccionar adecuadamente líneas de emisión a estudiar.
- Obtener la temperatura y la densidad electrónica de un plasma inducido por láser en blancos metálicos (Oro, cobre, plata y una aleación oro-cobre) en función del tiempo.
- Analizar las características del plasma: existencia de Equilibrio Termodinámico Local y opacidad del plasma

Se utiliza un láser pulsado de alta potencia 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 metálica. El láser, como resultado del rompimiento dieléctrico del metal, produce un plasma.

Inicialmente la emisión presenta un continuo, debido a la radiación continua de brehmsstrahlung (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 considerará una línea que se llama de "base" que sirve para restar la radiación continua de brehmsstrahlung. Para realizar el análisis propuesto anteriormente se utiliza el programa de computo comercial (Origin 7.0) 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.

La densidad electrónica se obtiene a partir del ancho de cada línea, para esto se emplea una fórmula semi-empírica que será expuesta mas adelante.

Finalmente las condiciones de Equilibrio Termodinámico Local y Opacidad Óptica también son estudiadas.

CAPÍTULO 1

ESTUDIO DE PLASMAS Y TEORÍA DE ABLACIÓN LÁSER

1.1. CONCEPTO DE PLASMA

La materia que se conoce en el universo está clasificada en términos de cuatro estados: sólido, líquido, gaseoso y plasma. La distinción básica entre sólidos, líquidos y gases se encuentra en la diferencia entre la fuerza que los mantiene unidos, la cual constituye la unión de las partículas (ver figura 1.1).

El equilibrio entre la energía cinética de la partícula (térmica) y la fuerza entre las partículas determinan su estado. El calentamiento de un sólido o una sustancia líquida conduce a una transición de fase o estado. Esto da lugar a una temperatura constante para una presión dada, y requiere un aumento de energía conocida como calor latente.

Por otra parte, la transición de gas a gas ionizado conocida como *plasma* (concepto introducido por el Dr. Irving Langmuir ganador del premio Nóbel de Química en el año de 1932), no es una transición de fase. Comúnmente, ésta ocurre gradualmente con un incremento de temperatura aunque también existen plasmas a baja temperatura. Durante el proceso, el gas molecular, con el incremento de la temperatura, es ionizado por las colisiones entre átomos. De esta forma se pueden liberar los electrones más alejados del núcleo.

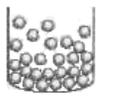
Sólido	Líquido	Gas	Plasma
Ejemplo H_2O	Ejemplo H_2O	Ejemplo H_2O	Ejemplo $H_2 \rightarrow H^+ + H^+ + 2e^-$
Frío $T < 0^\circ C$	Tibio $0 < T < 100^\circ C$	Caliente $T > 100^\circ C$	Super caliente $T > 100,000^\circ C$ $T > 10$ electron Volts
			
Moléculas fijas en la Red	Moléculas se mueven libremente	Moléculas se mueven libres y espaciadas	Iones y electrones se mueven independien- temente muy espaciados

Figura 1.1. Estados de la materia

El plasma resultante consiste en una mezcla de partículas neutras, los iones (átomos o moléculas que han perdido uno o más electrones) y electrones. En un plasma débilmente ionizado las interacciones de carga-neutro pueden ser muy importantes. En un plasma fuertemente ionizado las interacciones múltiples de Coulomb son dominantes. Algunas de las partículas son eléctricamente cargadas y capaces de crear e interactuar con campos electromagnéticos. Es por ello que muchos de los fenómenos presentes en fluidos y sólidos aún no han sido explicados. Un plasma es conductor de electricidad. En un volumen con dimensiones mayores a la llamada longitud de Debye este se comporta eléctricamente neutro. A nivel microscópico, corresponden distancias menores a la longitud de Debye, y las partículas del plasma no exhiben comportamiento colectivo; en lugar de ello reaccionan individualmente al azar.

Los rayos constituyen plasmas que existen en la Tierra de forma natural. Las temperaturas de los plasmas y el intervalo de densidades van desde los relativamente fríos y tenues (como la aurora), hasta los muy densos y calientes (como el núcleo central de una estrella).

La mayor parte del universo, consiste de materia en estado de plasma, aproximadamente el 99% del universo visible y quizá más, el cual se encuentra en la parte del espectro no visible. La ionización es causada por altas temperaturas. Algunos ejemplos se registran dentro del Sol y otras estrellas, la radiación de gases interestelares como el viento solar, o en el caso de la Tierra, en la ionosfera y la magnetosfera.

Existen diversas formas de obtención de un plasma. Típicamente, para formarlo se requiere de una alta energía, suficiente para causar la ionización de los átomos en iones y electrones. Esto se puede lograr con grandes corrientes eléctricas, láseres muy energéticos, calentando o cavidades resonantes de radiofrecuencia. El confinamiento de un plasma se logra aplicando campos magnéticos externos, permitiendo la obtención de grados aún mayores de ionización al hacer el plasma más energético [1].

Los plasmas poseen diversas aplicaciones científicas y tecnológicas [2], como pueden ser: fusión nuclear controlada, donde se producen plasmas densos (10^{20} cm^{-3}), láseres de

Rayos X, donde se requiere de gases en estados altamente excitados, el grabado y deposición de películas en superconductores, por citar algunas.

1.2. PLASMAS DE ABLACIÓN INDUCIDOS CON LÁSER

Un pulso láser con energía suficiente puede generar un plasma sobre un blanco debido a la interacción de la materia con la radiación láser. Este proceso es denominado *rompimiento* del material [3,4].

Los láseres de alta potencia usados para producir plasmas, son láseres pulsados que operan en la región infrarroja a ultravioleta, típicamente con pulsos que duran un tiempo del orden de nanosegundos, aunque también los hay de picosegundos y femtosegundos. 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.)

La palabra ablación significa erosión o extracción de algo; así, se puede inferir que este proceso en un material implica la remoción de partículas del mismo. La *ablación láser* consiste en la interacción de la luz con la materia y se refiere al calentamiento en la superficie del material debido a los fotones energéticos que inciden en él y que causan la eyección del mismo mediante la formación de un plasma.

Un plasma de ablación se caracteriza por el calentamiento del material, la expulsión de iones en una pluma de plasma, y la posterior expansión de una onda calorífica u onda de choque [5].

1.2.1 Procesos Involucrados en la Ablación por Láser Pulsado [6]

La ablación con un pulso láser ha sido analizada con modelos térmicos, mecánicos, fotofísicos, fotoquímicos y de defectos en el material.

Estos modelos tratan de describir el proceso de la ablación mediante un único mecanismo dominante; por esta razón, los modelos se aplican sólo a un material en particular con un estrecho intervalo de parámetros.

Una descripción más general requiere considerar diferentes mecanismos de interacción simultáneamente y el acoplamiento entre ellos. Algunos de los procesos para generar las diversas formas y obtener la ablación de un material se describen a continuación.

1. *Ablación Térmica*

El proceso comienza con la excitación del material por uno o varios fotones. Si la energía de excitación es convertida en calor en muy corto tiempo, el incremento en la temperatura cambia las propiedades ópticas del material y consecuentemente la absorción de la energía. El aumento en la temperatura del material puede resultar en ablación con o sin licuefacción del material.

Sin embargo, puede existir otra forma de lograr este tipo de ablación: el aumento de la temperatura induce esfuerzos en los componentes moleculares o atómicos del material. Estos esfuerzos también cambian las propiedades ópticas del material y pueden resultar en ablación. Ahora, si estos esfuerzos son muy grandes podrían generar ablación explosiva.

2. *Ablación Fotoquímica*

Si la energía de los fotones es suficientemente alta, la excitación debida al pulso láser puede resultar directamente en rompimiento de enlaces. Como consecuencia, átomos, moléculas, y fragmentos se desprenden de la superficie. Como alternativa se pueden hacer defectos inducidos por luz que generan esfuerzos en el material y producir ablación. En ambos casos, los procesos tienen lugar, en principio, sin cambiar la temperatura de la superficie del material.

3. *Ablación Fotofísica*

En la ablación fotofísica hay contribución de procesos térmicos y no térmicos, por lo tanto la ablación fotoquímica y la térmica se consideran casos límite de este mecanismo. De nueva cuenta, los defectos, esfuerzos y cambios volumétricos en el material tendrán una influencia determinante en el proceso.

Finalmente, es necesario relacionar los efectos de los láseres pulsados de alta potencia con la ablación de diversos materiales. No todos los tipos de radiación interactúan con un material de la misma manera, para esto, es necesario considerar otras características del pulso, tal como su duración y su longitud de onda.

1.2.1.1. Dependencia de la Ablación con la Duración del Pulso Láser [6]

Dependiendo de su capacidad de repetición, un láser es capaz de generar pulsos con duraciones de nano, pico y femtosegundos. Cada uno de éstos interactúa con el material y el plasma de manera especial:

- *Pulsos de nanosegundos (10^{-9} s):* en este régimen, la remoción de material (ablación) se lleva a cabo fuera del equilibrio, y se puede deber a procesos microscópicos térmicos y no térmicos. Se ha establecido que la energía de excitación es proporcional al material removido, siempre y cuando la capa ablacionada por pulso sea del orden de la profundidad de penetración óptica. Aún cuando estos pulsos son cortos, los procesos térmicos influyen enormemente en el material y la luz incidente interactúa con el plasma, causando absorción parcial del pulso.
- *Pulsos de pico y femtosegundos (10^{-12} - 10^{-15} s):* Con los también llamados pulsos ultracortos, los efectos de apantallamiento y disipación térmica son reducidos significativamente con pulsos de picosegundos, mientras que con pulsos de femtosegundos, ya son despreciables. En estos casos, la remoción de material está muy localizada y requiere menos energía. Los procesos involucrados en ablación (térmicos, fotoquímicos y fotofísicos) son de mínima relevancia, entrando en juego otros procesos que se considerarían despreciables en pulsos de nanosegundos. Estos efectos pueden ser: absorción óptica no lineal, efectos fuera de equilibrio de excitaciones vibracionales, decaimiento en avalancha, ionización multifotónica y fenómenos de calentamiento supercrítico.

1.2.1.2. Dependencia de la Ablación con la Longitud de Onda [7]

La longitud de onda del láser, λ , cobra importancia en cuanto a la eficacia de la absorción de la energía del láser dentro del blanco. Para la mayoría de los metales, el coeficiente de absorción [Ver Ec. (1.1)] disminuye si λ también lo hace. Por tanto, la profundidad de penetración de la luz del láser es menor en el régimen ultravioleta que en el infrarrojo; sin embargo, esto no se cumple para materiales estructuralmente más complejos.

Para otros materiales la variación del coeficiente de absorción con la longitud de onda es más compleja. Esta dependencia proviene de varios mecanismos tales como vibraciones de la red, impurezas, absorción de los portadores de carga, etc. Así, cada material, dependiendo de su coeficiente de absorción α , o su parámetro de absorción β , reflejará o transmitirá la energía que incide sobre él.

Típicamente, un plasma de ablación en su fase de expansión inicial alcanza densidades de 10^{18} cm^{-3} y temperaturas de 20,000 K, muy por encima del punto de ebullición de cualquier material. Se cree que para estas temperaturas, el calentamiento se debe a brehmsstrahlung inverso (absorción de fotones por electrones libres). El coeficiente de absorción, α , para este proceso es[7]:

$$\alpha = (3.69 \times 10^8) \frac{Z^3 N_i^2}{T^{1/2} \nu^3} (1 - e^{-h\nu/kT}) \text{cm}^{-1} \quad (1.1)$$

donde Z es el número atómico, N_i la densidad iónica, h la constante de Planck, T la temperatura, k la constante de Boltzmann y ν la frecuencia de la radiación incidente.

Aunque este modelo predice que habrá mejor absorción a longitudes de onda mayores, presenta severas limitaciones, ya que requiere condiciones particulares como una alta densidad de plasma o alta potencia del láser. Esto conduce a la necesidad de incorporar modelos dinámicos que combinen fenómenos radiativos, térmicos e hidrodinámicos para una descripción general y más completa.

1.2.2 Técnica de LIBS

La técnica LIBS (*laser Induced Breakdown Spectroscopy*) [8], 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 absorbida por una región de la muestra, con lo cual su temperatura aumenta rápidamente, hasta alcanzar valores del orden de 20, 000 K. A estas temperaturas, el blanco (en nuestro caso trabajamos con metales), se reduce a sus componentes atómicos, formándose un plasma, que es producido por una fuente pulsada, por lo que sus características de interacción dependen del tiempo.

El blanco 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 μ s, 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 “*bremstrahlung*”, a causa de colisiones de electrones libres con iones. A medida que el plasma se enfría, las intensidades de las líneas de iones 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 [9].

Los láseres de alta potencia usados para producir plasmas, son láseres pulsados que operan en la región infrarroja o ultravioleta, típicamente con pulsos de μ s a ns de duración. La energía del pulso requerida depende de diversos factores incluyendo las

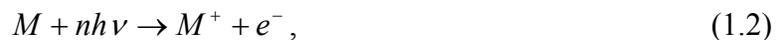
propiedades de éste (energía, longitud de onda, duración) y de la muestra (reflectividad, densidad, etc.) Aproximadamente una intensidad de 10^{12} W/cm² es suficiente para producir la ruptura dieléctrica del medio y generar el plasma.

1.2.3 Rompimiento.

La obtención del rompimiento producido por el láser puede atribuirse a dos mecanismos: [10]

- 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 1.2), el cual se resume en el siguiente proceso:



donde M es un átomo o molécula, M^+ representa un ión, $nh\nu$ representa a varios (n) fotones.

La ionización por *cascada o avalancha* es un proceso que se inicia por medio de un electrón inicial que eventualmente genera una avalancha. 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. El proceso mediante el cual se logra la ionización es el siguiente:

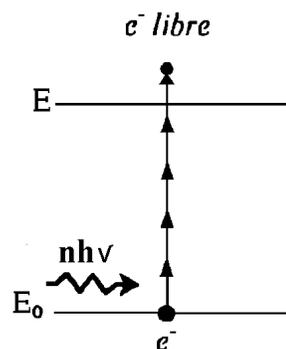


Figura 1.2. Proceso de ionización multifotónica

En este proceso los electrones adquieren energía al ser acelerados por el campo eléctrico del láser y chocan con átomos neutros, si tienen la energía suficiente ionizan otros átomos y el proceso comienza nuevamente. A tiempos largos existe un proceso adicional que contribuye a reforzar los procesos de ionización subsecuentes, ya que la misma ionización inicial del gas produce una separación de carga espacial (iones positivos y electrones), que crea campos eléctricos extraordinariamente grandes. Por consiguiente, la concentración de electrones crece con el tiempo, produciéndose el rompimiento en cascada.

1.3 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 :

$$c = f \lambda \quad (1.4)$$

donde c = velocidad de la luz, f = frecuencia y λ = longitud de onda

1.3.1 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 [11].

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 del átomo. 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.

1.3.2 Emisión y Absorción de Radiación [11].

Los sistemas que consisten de átomos, iones o moléculas (materia), 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 satisface la ecuación de Bohr:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1.5)$$

donde $h =$ cte. de Plank, $E_n =$ energía del estado n , $\nu =$ frecuencia.

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 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 que la probabilidad de que salte a un nivel de energía inferior (tiempo de vida del nivel) es infinita. 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*.

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 1.3 se ilustra los procesos: absorción, emisión espontánea y emisión estimulada.

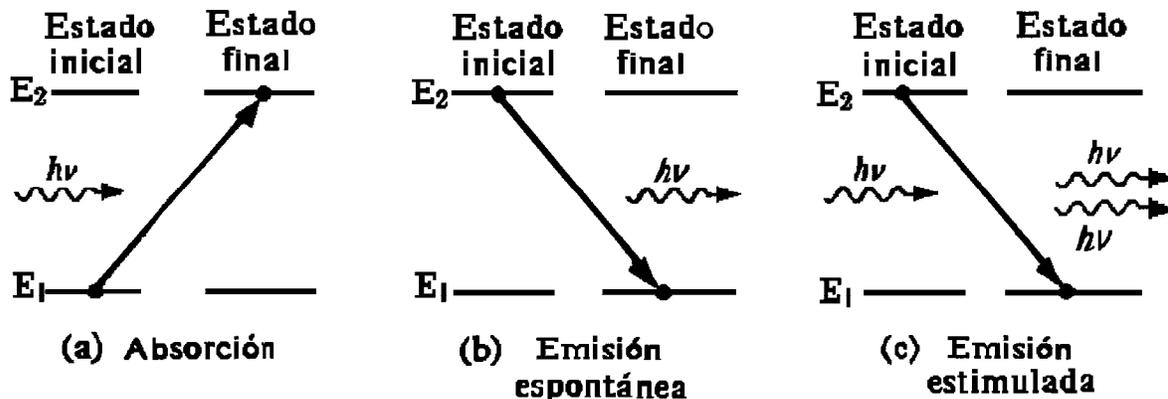


Figura 1.3 Procesos radiativos: (a) absorción; se absorbe un fotón incidente; (b) emisión espontánea; se produce un fotón; (c) emisión estimulada bajo la acción de un fotón incidente.

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).

1.3.3 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) [12]. 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 $\rho(\omega)$ ($\text{Jm}^{-3}\text{Hz}^{-1}$) [12].

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (1.6)$$

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

$$I(\omega) = \frac{c}{4\pi} \rho(\omega) \quad (1.7)$$

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[34]:

$$\frac{dN_i}{dt} = -\frac{dN_j}{dt} = -B_{ij}^{\rho} \rho(\omega_{ji}) N_i + B_{ji}^{\rho} \rho(\omega_{ji}) N_j + A_{ji} N_j \quad (1.8)$$

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

$$\omega_{ji} = \frac{(E_j - E_i)}{\hbar} \quad (1.9)$$

donde, en el segundo miembro de la ecuación (1.8), 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:

$$P_{ij} = -\frac{1}{N_i} \frac{dN_i}{dt} = B_{ij}^{\rho} \rho(\omega_{ji}) \quad (1.10)$$

y la “tasa” de absorción correspondiente:

$$\text{tasa } \uparrow = N_i P_{ij} = N_i B_{ij}^{\rho} \rho(\omega_{ji}) \quad (1.11)$$

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

$$P_{ji} = A_{ji} + B_{ji}^{\rho} \rho(\omega_{ji}) \quad (1.12)$$

y la “tasa” de emisión:

$$\text{tasa } \downarrow = N_j P_{ji} = N_j [A_{ji} + B_{ji}^{\rho} \rho(\omega_{ji})] \quad (1.13)$$

En equilibrio térmico: tasa \uparrow = tasa \downarrow , empleando la ecuación de Boltzmann y la ecuación 1.6, se obtienen las siguientes relaciones entre las probabilidades de emisión espontánea, emisión estimulada y absorción de radiación [12].

$$g_i B_{ij}^{\rho} = g_j B_{ji}^{\rho} \quad (1.14)$$

$$B_{ij}^{\rho} = \frac{\pi^2 c^3 g_j}{\hbar \omega_{ji}^3 g_i} A_{ji} \quad (1.15)$$

1.4 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE EMISIÓN [13,16]

El análisis por espectroscopía óptica de emisión de un plasma de ablación inducido por láser permite determinar la temperatura electrónica del mismo, así como su densidad electrónica. Estos cálculos están basados en suponer que el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico local, es ópticamente delgado y que el ensanchamiento de las líneas de emisión está dominado por el efecto Stark. En esta sección se establecerán algunas de las bases teóricas necesarias para poder aplicar esta técnica de diagnóstico.

1.4.1. Relaciones de Equilibrio

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

1.4.1.1. Distribuciones Estadísticas

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

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

$$W = \frac{N!}{\prod_n N_n!} \quad (1.16)$$

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

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

$$\frac{N_n}{N} = \frac{\exp\left[\frac{-E_n}{kT}\right]}{\sum_n \exp\left[\frac{-E_n}{kT}\right]} \equiv \frac{\exp[-\beta E_n]}{Z(T)} \quad (1.17)$$

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

En muchos casos, varios estados tienen la misma energía, es decir, son estados degenerados. En principio éstos pueden contarse usando tantos términos en la función de partición como niveles degenerados haya; sin embargo, es más conveniente redefinir N_n para referirnos a la suma de las densidades en los estados cuánticos de energía dada, e

introducir los pesos estadísticos g_n , los cuáles indican el número de tales estados. Entonces la Ec. (1.17) se puede escribir como:

$$\frac{N_n}{N} = \frac{g_n \exp\left[\frac{-E_n}{kT}\right]}{\sum_n g_n \exp\left[\frac{-E_n}{kT}\right]} \equiv \frac{g_n \exp\left[\frac{-E_n}{kT}\right]}{Z(T)}. \quad (1.18)$$

La proporción entre las densidades de átomos o iones de la misma especie química y el mismo estado de ionización en los diferentes estados de energía E_n y E_m , empleando la Ec. (1.18), es:

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n \exp\left[\frac{-E_n}{kT}\right]}{g_m \exp\left[\frac{-E_m}{kT}\right]} = \frac{g_n}{g_m} \exp\left[-\frac{E_n - E_m}{kT}\right]. \quad (1.19)$$

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

1.4.1.2. Composición de un Plasma en Equilibrio Termodinámico Local

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

En ETL se considera que los procesos colisionales son más importantes que los radiativos, es decir, un estado excitado podría tener una mayor probabilidad de ser

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

1.4.1.3. Equilibrio Termodinámico y Transiciones Colisionales

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

$$\frac{1}{2}mv_t^2 = E_m - E_n, \quad (1.20)$$

donde E_m es la energía del estado final y E_n la energía del estado inicial.

Para relacionar las tasas de transición colisional con las secciones transversales, se considera un electrón con velocidad v que incide sobre un cilindro de área unitaria y longitud v , el cual es atravesado en un tiempo unitario. Si la densidad de átomos en el área del blanco es N , entonces el cilindro contiene Nv átomos, y para una sección transversal colisional $\sigma(v)$, el área del blanco total es $Nv\sigma(v)$, lo cual también es proporcional a la probabilidad de colisión por unidad de tiempo, por electrón. Para obtener el número de colisiones por segundo y por unidad de volumen, la expresión anterior se debe multiplicar por la densidad de electrones con velocidad v , $dN_e(v)$, e integrar sobre todas las velocidades. De esta manera se define la *tasa colisional* (C) [13]:

$$C = \int_0^{\infty} v\sigma(v)dN_e(v) = N_e \int_0^{\infty} v\sigma(v)f(v)dv = N_e \langle v\sigma(v) \rangle, \quad (1.21)$$

donde $f(v)$ es la función de distribución de velocidades electrónicas dada por la *distribución de Maxwell-Boltzmann*, expresada en la Ec. (1.22):

$$\frac{dN(v_x)}{N} = \frac{1}{\sqrt{\pi\alpha}} \exp\left[-\left(\frac{v_x}{\alpha}\right)^2\right] dv_x \quad (1.22)$$

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

Entonces, las dos tasas colisionales (excitación y desexcitación) están dadas por:

$$\begin{aligned} C_{mn} &= N_e \langle v\sigma_{mn}(v) \rangle \rightarrow \text{excitación.} \\ C_{nm} &= N_e \langle v\sigma_{nm}(v) \rangle \rightarrow \text{desexcitación.} \end{aligned} \quad (1.23)$$

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

$$N_m C_{nm} = N_n C_{mn}, \quad (1.24)$$

donde N_m es la densidad en el nivel inferior y N_n es la densidad en el nivel superior. Esta ecuación se debe conservar para todo tipo de colisión.

También en equilibrio, la tasa total de transiciones radiativas del estado n al estado m y del estado m al estado n debe balancearse. Si N_n átomos están en el estado superior y N_m átomos están en el estado inferior, entonces:

$$N_n W_{mn} = N_m (S_{nm} + W_{nm}), \quad (1.25)$$

con W_{mn} Probabilidad de transición por absorción, S_{nm} Probabilidad de transición por emisión espontánea, W_{nm} Probabilidad de transición por emisión estimulada.

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

$$N_n \rho W_{mn} + N_n N_e C_{mn} = N_m S_{nm} + N_m \rho W_{nm} + N_m N_e C_{nm}, \quad (1.26)$$

donde ρ es la densidad de radiación a la frecuencia ν_{mn} . Si N_e es muy pequeño, la Ec. (1.26) se reduce a la Ec. (1.25). En el otro extremo, si ρ es muy pequeña, entonces $N_n N_e C_{mn} = N_m (N_e C_{nm} + S_{nm})$ es decir,

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{N_e C_{mn}}{N_e C_{nm} + S_{nm}}. \quad (1.27)$$

De la Ecuación (1.27) se puede ver que el equilibrio colisional es perturbado por la emisión espontánea. Si las condiciones son tales que:

$$N_e \gg S_{nm} / C_{nm} \quad (1.28)$$

entonces de las Ecs. (1.19, 1.24)

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{C_{nm}}{C_{mn}} = \frac{g_n}{g_m} \exp\left[-\frac{(E_n - E_m)}{kT}\right]. \quad (1.29)$$

Así, si se tiene una densidad electrónica suficientemente alta para satisfacer la Ec. (1.28), la densidad de la población es descrita por la ecuación de Boltzmann con el parámetro de temperatura T idéntico al de la distribución de velocidades electrónicas. Mediante un tratamiento completo se obtiene la densidad electrónica mínima para alcanzar ETL. [17-19]

$$N_e \geq 1.4 \times 10^{14} \sqrt{T} (E_m - E_n)^3 \text{ cm}^{-3}, \quad (1.30)$$

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

1.4.1.4 Transferencia Radiativa en Plasmas en ETL Dominados por Colisiones

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

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\hbar\omega}{4\pi} L(\omega) A_{nm} N_n, \quad (1.31)$$

donde $L(\omega)$ es el contorno de línea (longitud de camino óptico de los fotones emitidos) normalizado $\Rightarrow \int L(\omega) d\omega = 1$; A_{nm} es la probabilidad de transición, N_n es la densidad de átomos o iones en el estado superior.

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

$$\frac{d}{dx} I(\omega, \theta, x) = \varepsilon(\omega, x) - k(\omega, x) I(\omega, \theta, x), \quad (1.32)$$

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

$$\begin{aligned}
k(\omega, x) &\equiv \sigma_{mn}^a N_n(x) - \sigma_{nm}^i N_m(x) \\
&= \frac{\pi^2 c^2}{\omega^2} \frac{g_m}{g_n} A_{nm} N_n(x) \left(1 - \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{kT}\right] \right) L(\omega, x)
\end{aligned} \tag{1.33}$$

donde $L(\omega, x)$ es la misma para absorción y emisión si el plasma es dominado por colisiones y $\sigma_{mn}^a, \sigma_{nm}^i$ son las secciones eficaces de absorción y emisión estimulada respectivamente.

La Ecuación (1.33) es válida sólo si el ETL prevalece, entonces las densidades N_m y N_n en los estados superiores e inferiores de la línea están relacionadas por el factor de Boltzmann adecuado. Ahora, al desprestigiar la dispersión en plasmas en ETL dominados por colisiones, no se cometen errores muy grandes dado que, éstas despueblan el estado superior de la línea más rápido que con que se puebla debido a la absorción de fotones y, entonces, no hay tiempo suficiente para que exista dispersión. Las únicas líneas en las cuáles la dispersión es importante son las resonantes de las especies y estados de ionización más abundantes.

En ETL, los coeficientes de emisión y efectivo de absorción están relacionados por la Función de Planck, $I_T(\omega)$, para la intensidad de la radiación térmica isotrópica dada por la Ec. (1.34):

$$I_T(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^3 c^2} \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} \tag{1.34}$$

$$\Rightarrow \varepsilon(\omega, x) = k(\omega, x) I_T(\omega, x), \tag{1.35}$$

donde la Ec. (1.35) se prueba empleando las Ecs. (1.33, 1.34).

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

Con todo lo anterior, la solución para la Ec. (1.32), empleando el método del factor integrante, es:

$$I(\omega, \theta, b) = \exp\left[-\int_a^b k(\omega, x)dx\right] \left\{ \int_a^b \exp\left[\int_a^x k(\omega, x')dx'\right] \varepsilon(\omega, x)dx + I(\omega, \theta, a) \right\}, \quad (1.36)$$

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

1.4.1.5. Espesor Óptico y Plasmas Ópticamente Delgados

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

$$\tau(\omega, x) \equiv \int_a^b k(\omega, x)dx - \int_a^x k(\omega, x')dx' = \int_x^b k(\omega, x')dx'. \quad (1.37)$$

Entonces, la Ec. (1.36) se puede expresar de la siguiente manera:

$$I(\omega, \theta, b) = \int_a^b \varepsilon(\omega, x) \exp[-\tau(\omega, x)]dx + I(\omega, \theta, a) \exp[-\tau(\omega, a)]. \quad (1.38)$$

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

Ahora, si el espesor óptico es muy pequeño, se dice que la fuente es *ópticamente delgada*, lo cual implica que $\tau(\omega, a) \rightarrow 0$, entonces $I(\omega, \theta, b) - I(\omega, \theta, a) \approx I(\omega, \theta, a)$.

Desarrollando en serie de Taylor la ecuación (1.38) obtenemos que:

$$\begin{aligned} \lim_{\tau_a \rightarrow 0} I(\omega, \theta, a) &= \int_a^b \varepsilon(\omega, x) dx \\ &= \frac{\hbar\omega}{4\pi} A_{nm} \int_a^b L(\omega, x) N_m(x) dx \end{aligned} \quad (1.39)$$

A primer orden la integral sobre todas las frecuencias es independiente de la forma de la línea, entonces

$$\begin{aligned} \lim_{\tau_a \rightarrow 0} \int I(\omega, \theta, a) d\omega &= \frac{\hbar\omega}{4\pi} A_{nm} \int_a^b N_m(x) \int L(\omega, x) d\omega dx \\ &= \frac{\hbar\omega}{4\pi} A_{nm} \int_a^b N_m(x) dx \end{aligned} \quad (1.40)$$

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

Se renombra $\int_a^b N_m(x) dx \equiv N_m$ como el número de átomos en el estado m por unidad de

área a lo largo de la línea de emisión y $\int I(\omega, \theta, a) d\omega \equiv I$ como la intensidad total integrada sobre el contorno de línea, es decir, es la emisividad total. Por lo tanto la Ec. (1.40), se puede ver de la forma:

$$I = \frac{\hbar\omega}{4\pi} A_{nm} N_m \quad (1.41)$$

para plasmas ópticamente delgados.

1.5 ANCHO Y FORMA DE 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. Al intervalo de frecuencias $\delta\nu = |\nu_2 - \nu_1|$, para lo cual definimos $I(\nu_1) = I(\nu_2) = I(\nu_0) / 2$, 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.

1.5.1 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 $\Delta\Omega$ [20]. Se define la *intensidad total* de una línea espectral como la energía radiante por unidad de tiempo, de área y de ángulo sólido.

$$I_{tot} = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta t \Delta A \Delta \Omega} \quad (1.42)$$

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:

$$I_\nu = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta t \Delta A \Delta \Omega \Delta \nu} \quad (1.43)$$

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

$$I_\nu d\nu = -I_\lambda d\lambda \quad (1.44)$$

y,
$$\lambda^2 d\nu = -cd\lambda \quad (1.45)$$

entonces,
$$I_\nu d\nu = \frac{\lambda^2}{c} I_\lambda d\lambda \quad (1.46)$$

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

$$I_\omega d\omega = I_\nu d\nu \quad (1.47)$$

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

$$I_{tot} = \int_0^\infty I_\nu d\nu = \frac{1}{c} \int_0^\infty I_\lambda \lambda^2 d\lambda \quad (1.48)$$

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

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

$$I_L = \int_0^{\infty} I_{\nu,L} d\nu = \int_0^{\infty} I_{\lambda,L} d\lambda \quad (1.49)$$

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

1.5.2 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* [21]. 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.

1.5.3 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 [21].

Podemos tener un ensanchamiento natural que presenta un perfil de tipo Lorentziano, ensanchamiento instrumental de tipo Lorentziano 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.

1.5.4 Ensanchamiento Natural [13-16]

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

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

$$\begin{aligned} -\frac{dN_m}{dt} &= A_{mn} N_m, \\ \Rightarrow N_m(t) &= N_m(0) \exp(-A_{mn} t) \end{aligned} \quad (1.50)$$

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

La forma de línea puede derivarse a partir de una transformada de Fourier del dominio del tiempo al dominio de la frecuencia. En términos del pico de la intensidad de línea, el perfil de ésta, está dado por una función lorentziana (figura 1.4), cuya forma corresponde a la Ec. (1.51):

$$I(\nu) = I_0 \frac{(A_{mn}/4\pi)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (A_{mn}/4\pi)^2} \quad (1.51)$$

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

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 [22]:

$$\Delta V_k (r) = \sum C_n^k / r \quad (1.52)$$

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_e , 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 hidrógeno.

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 [22].

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 la misma para iones que para electrones debido a la dependencia con ϵ^2 [23].

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

1.6 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA POR EFECTO STARK

La técnica espectroscópica más poderosa para determinar la densidad electrónica N_e proviene de la medición del ensanchamiento Stark de las líneas de emisión. Para este método se requiere únicamente la forma y el ancho de la línea. Estos últimos se originan del campo Coulombiano de los iones y electrones situados dentro de una esfera de radio $r \approx L_D$, si una partícula pasa a una distancia menor que L_D , ésta es dispersada, donde L_D es la longitud de Debye (medida en metros) definida como [17]:

$$L_D = \left[\frac{\epsilon_0 T}{e^2 (N_e + \sum_{z,a} z^2 N_a^z)} \right]^{1/2}, \quad (1.53)$$

donde T es la temperatura electrónica en eV, N_e la densidad electrónica y N_a la densidad de especies iónicas.

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

$$N_D = \frac{4}{3} \pi N_e L_D^3. \quad (1.54)$$

Entonces, el FWHM de una línea aislada puede ser calculado en la aproximación del impacto electrónico y corregido por el ensanchamiento iónico cuasi estático. Además de este ensanchamiento, existe un corrimiento del centro de la línea a partir de la posición que tendría en el límite en que la densidad de perturbaciones (electrones libres) fuera cero. Una buena aproximación (20-30%) del FWHM de la longitud de onda $\Delta\lambda_{1/2}$ está dada por [13]:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2W \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right) + 3.5A \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right)^{1/4} \left[1 - \frac{3}{4} N_D^{-1/3} \right] W \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right). \quad (1.55)$$

En la Ecuación (1.55) el ancho se mide en angstroms (Å) y la densidad electrónica en cm^{-3} . El parámetro N_D representa el número de partículas en una esfera de Debye dado por la Ec. (1.54). Los coeficientes W y A son independientes de la densidad N_e y representan el parámetro de impacto electrónico y el parámetro de ensanchamiento por impacto iónico respectivamente. Estos dos parámetros están en función de la temperatura T , aunque su variación es muy lenta.

La Ecuación (1.55) se aplica para líneas de átomos neutros, para que sea aplicable a iones simples (átomos con un electrón menos), es necesario reemplazar el coeficiente $\frac{3}{4}$ por 1.2.

CAPÍTULO 2

DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

En este capítulo, primero se hará una descripción general de este experimento, posteriormente, se detallará el equipo empleado y, finalmente, se explicará el desarrollo experimental con detalle y algunas precauciones que deben ser consideradas durante el proceso de ablación.

2.1. DIAGNÓSTICO DE PLASMAS DE ABLACIÓN

Los plasmas de ablación de este trabajo fueron generados por medio de un pulso láser con una energía de 25 mJ en todos los casos (en los diferentes blancos metálicos). Para estudiarlos se empleó la técnica de diagnóstico conocida como Espectroscopia Óptica de Emisión, de la cual ya se habló en el capítulo anterior. Así pues, por medio de esta técnica se tratan de obtener características físicas del plasma como son: temperatura y densidad electrónica. La Fig. 2.1 muestra un esquema general de los pasos a seguir para formar un plasma de ablación y hacer un diagnóstico del mismo.

Para la producción de los plasmas de este experimento se utilizó una fuente de energía pulsada: un láser de Nd: YAG emitiendo en 1064 nm y 7 ns de ancho de pulso operando a 1 Hz (frecuencia de repetición), el cual fue enfocado sobre las diferentes muestras metálicas. El diagnóstico del plasma se realizó por medio de un espectrógrafo y una cámara CCD intensificada.

Los detalles del procedimiento experimental se muestran al final de este capítulo.

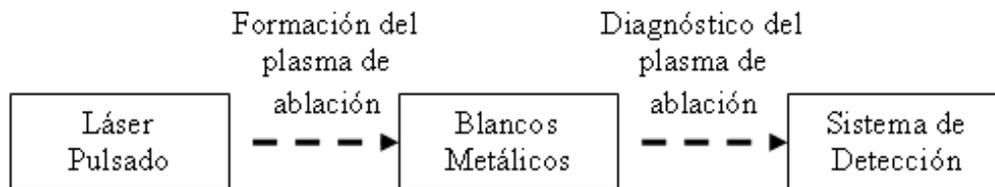


Figura 2.1. Esquema general para la formación y diagnóstico de plasmas de ablación.

2.2. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

A continuación hablaremos brevemente del equipo usado en este experimento, en el cual se hace uso de un láser pulsado de alta potencia y un sistema de detección.

2.2.1 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[1]. 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 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 la cámara CCD intensificada (ICCD).

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.

2.2.2 Enfoque

Para enfocar el láser se utilizó una lente de BK7 plano convexa de 7.5 cm de distancia focal, con recubrimiento antirreflejante, marca Newport modelo KPX082AR.33.

2.2.3 Fibra óptica

Después de generar el plasma en la superficie metálica, la emisión de éste se analizó espectrográficamente, para esto se utilizaron 2 métodos; primero se enfocó la luz del plasma sobre la rendija de entrada del espectrógrafo, por medio de una lente y posteriormente se uso como medio de transporte una fibra óptica.

Una fibra óptica está compuesta por un filamento de material transparente cubierto por una capa de otro material con índice de refracción más bajo. La luz entra en la fibra con rayos paraxiales que inciden en las paredes interiores formando ángulos muy rasantes, mayores que el ángulo crítico obtenido por la diferencia de índices entre el núcleo y la cubierta. De este modo sufre reflexión total y va rebotando por el interior de la fibra sin perder casi nada de su intensidad. Cualquier haz de luz que entre en la fibra seguirá las curvaturas o giros de la misma cuidando que la fibra no se doble excesivamente, pues ésta puede trozarse. La fibra actúa como tubería o cable de luz que permite transportar información óptica de un lugar a otro. Una fibra óptica es llamada multimodo cuando tiene un núcleo mayor a lo normal y los rayos de luz viajan siguiendo muchos caminos diferentes entre la entrada y la salida, dependiendo de sus frecuencias y longitudes de ondas y del ángulo de inserción [2].

2.2.4 Espectrógrafo/monocromador

Después de ver que tanto con la lente como con la fibra óptica los resultados son los mismos, la emisión del plasma es guiada a un espectrógrafo por medio de una lente. Debido a su gran flexibilidad, los monocromadores son muy utilizados en aplicaciones de plasmas transitorios, especialmente en tiempos de repetición altos y con disparos reproducibles. Para mediciones de plasmas estacionarios, los monocromadores de barrido con recorrido automático son indispensables. Ellos nos proveen de una información detallada del espectro, incluyendo el perfil de las líneas. Con esta técnica, los coeficientes de emisión local son obtenidos con gran precisión y de manera fácil. Ellos pueden analizar en términos de densidades y temperatura o por fuerza de oscilación, parámetros de perfiles de línea o coeficientes de absorción continua. Con el monocromador, los perfiles de línea pueden ser medidos haciendo un barrido sobre la línea desde el disparo, o las intensidades totales de varias líneas de bandas continuas como función del tiempo al que fueron obtenidas [3].

En este trabajo se utilizó un monocromador de rejilla marca Acton Research, modelo SpectraPro 500i [4]. Este cuenta con una distancia de camino óptico de 0.5 m, tres rejillas de difracción, y espejos esféricos en configuración Czerny-Turner. Este instrumento permite seleccionar entre tres rejillas distintas: 150 líneas/mm, 1200 líneas/mm y 2400 líneas/mm, las cuales ofrecen diversos poderes resolutivos, siendo las dos últimas las más utilizadas para este experimento.

La diferencia de espectros entre las tres rejillas radica en el intervalo espectral y la posibilidad resolutive de líneas; es decir, si se utiliza la mayor resolución, el intervalo espectral observable por la ICCD es muy angosto.

Cuando a un monocromador se le adiciona un elemento que grabe el espectro completo, se transforma en un espectrógrafo. El SpectraPro-500i (Figura 2.2), se conecta a la cámara ICCD reemplazando la ranura de salida pudiéndose controlar ambas bajo el mismo software llamado Winspec en donde podemos seleccionar la rejilla y su posición de acuerdo a la zona del espectro que se desea analizar. La rejilla de 150 permite analizar un intervalo espectral de ~ 150 nm; la de 1200 ~ 15 nm; y la de 2400 ~ 7 nm con la ICCD utilizada.

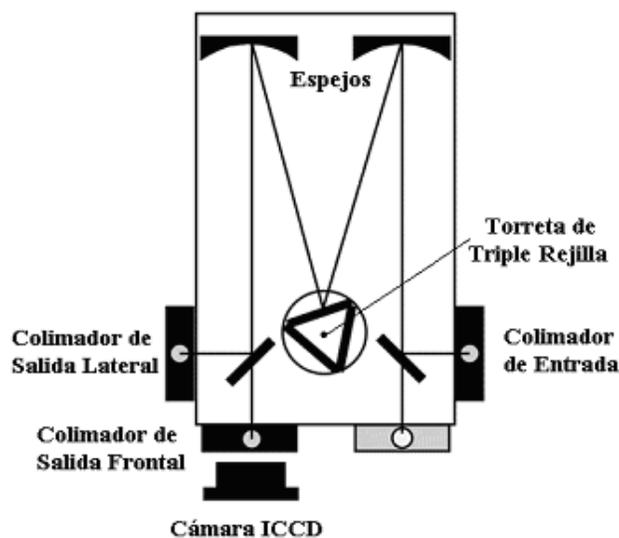


Figura 2.2. Esquema del Monocromador *Acton Research, SpectraPro 500i*

Para calibrar el monocromador SpectraPro 500i, este se enciende y automáticamente realiza una auto calibración; sin embargo, es recomendable realizar una calibración externa adicional, dado que existe un ligero desplazamiento de las líneas espectrales con respecto a su valor estándar. Esta calibración se puede realizar con un láser de He-Ne, cuya emisión es altamente monocromática y tiene una $\lambda = 932.8$ nm. Debe tomarse en cuenta una alineación correcta de la fibra óptica a la entrada del monocromador con una abertura de ranura correcta, pues la recolección de luz debe ser la óptima para la obtención de una serie de picos bien definidos.

2.2.5 Cámara ICCD PI-MAX

Para este experimento se utilizó la cámara CCD intensificada PI-MAX con intensificador tipo Gen II de Princeton Instruments [5], la cual fue situada a la salida del espectrómetro. Ésta es ideal para situaciones en las que existe baja luminosidad y se necesita resolución temporal, ambas cualidades necesarias para este experimento. Las imágenes obtenidas consisten en una imagen (cuadro) o espectroscopía (rectangular) de 1024×1024 píxeles como formato para este tipo de intensificadores, con una resolución de $13 \mu\text{m}$ por pixel. Estos intensificadores nos proveen de una excelente sensibilidad en la región del UV al IR. La adquisición espectral es transformada a lo largo del detector de la cámara CCD, mientras que las dimensiones cortas son usadas para la adquisición de varios espectros. En el modo de espectro simultáneo, se puede grabar la emisión de cada uno de los distintos plasmas y su resolución espacial puede ser encontrada. La resolución temporal se puede conseguir de manera estándar por medio de un controlador de intensificación pues la cámara posee amplificador de canales de tipo microcanal con resolución de 1 fotoelectrón y un generador de retraso que cuenta con una resolución temporal de 2 ns.

2.2.6 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 a la cámara ICCD.

El generador de pulsos con retraso variable que se empleó, 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 20 ps.

2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La Espectroscopia Óptica de Emisión es una técnica mediante la cual es posible caracterizar el plasma a fin de determinar su temperatura y densidad electrónica. Para esto se analizan las líneas de emisión del plasma de ablación, haciendo la suposición de que el plasma se encuentra en Equilibrio Termodinámico Local, es Ópticamente Delgado (la auto absorción es despreciable) y que el ensanchamiento de las líneas es debido al Efecto Stark (Ver Sección 1.5).

El objetivo de este trabajo es caracterizar un plasma generado en una superficie metálica por un láser de alta potencia Nd: YAG, emitiendo en la longitud de onda 1064 nm. El esquema utilizado para producir los plasmas de ablación en los diferentes blancos metálicos se muestra en la figura 2.3.

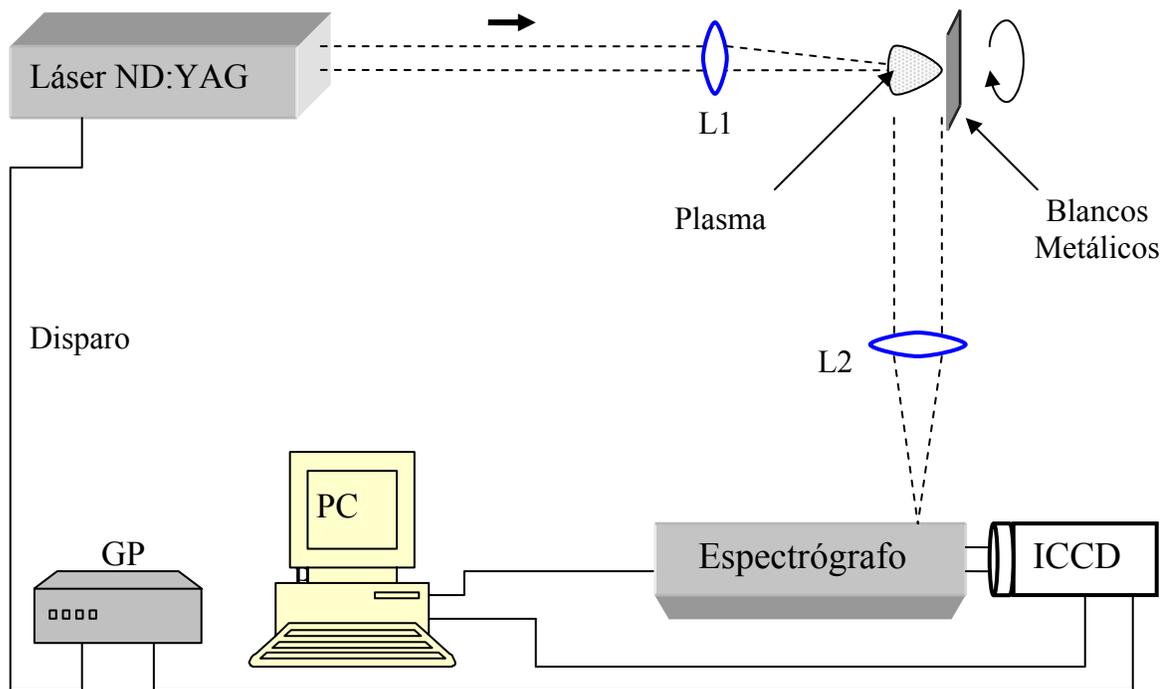


Figura 2.3 Esquema Experimental utilizado para producir los plasmas de ablación en blancos metálicos con el fin de observar la evolución espacial y temporal de los plasmas inducidos por láser.

GP = generador de pulsos con retrasos variables. L1 y L2 = lentes. PC = computadora. ICCD = cámara CCD intensificada

El láser emite pulsos cuyo ancho es de 7 ns FWHM (ancho de la mitad de la altura máxima) y con una energía de 25 mJ. La emisión fue enfocada por una lente con película antirreflejante (L1), dirigido hacia las diferentes muestras metálicas.

El láser produce el rompimiento (breakdown) del medio, produciendo un plasma cuya emisión es estudiada espectroscópicamente. Para ello, la emisión es enviada por medio de una fibra óptica o una lente (L2) (los resultados obtenidos fueron los mismos usando cualquiera de los dos métodos) a un espectrógrafo de 50 cm y registrada por una cámara CCD intensificada (ICCD). Esta cámara es sincronizada con el pulso del láser y permite estudiar la evolución temporal de las líneas con una resolución de hasta 2 ns.

Para garantizar que los pulsos láser no incidan en zonas ya ablacionadas de los blancos metálicos, éstos se hacen rotar mediante un motor. En la figura 2.4 podemos ver una fotografía de microscopio de barrido electrónico donde muestra a la plata después de ser ablacionada, nótese que la marca que deja el láser pulsado es una circunferencia debido, precisamente, a la rotación.

Se realizó un barrido con el espectrógrafo desde 323 nm hasta 660 nm para la plata (Ag), de 237 nm hasta 753 nm para el oro (Au), de 321 nm hasta 583 nm para el cobre (Cu) y para la aleación oro-cobre (AuCu) fue de 237 hasta 583 nm, con el objetivo de cubrir la mayor cantidad de líneas para que, a partir de ellas poder encontrar la temperatura y densidad electrónica del plasma inducido en los diferentes metales. Para ello se seleccionan las líneas más intensas cuya relación señal a ruido sea alta y que puedan separarse espectralmente de otras vecinas.

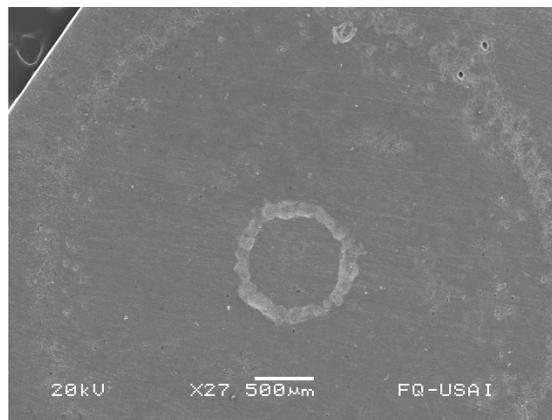


Figura. 2.4 Marca producida por el spot de un láser sobre una superficie de plata en rotación.

La cámara ICCD y el láser están sincronizados mediante un generador de pulsos con retraso variable. La computadora tiene como objetivo controlar la cámara ICCD y el espectrógrafo, además de almacenar lo que se obtiene de la evolución temporal del espectro del plasma generado por el láser para los diferentes metales.

Como resultado del rompimiento (ionización) del blanco metálico 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).

La luz del plasma es resuelta en sus longitudes de onda de emisión por una rejilla de difracción de 2400 líneas·mm⁻¹ contenida en el espectrógrafo. El espectro de emisión es capturado por la cámara ICCD y enviado a una computadora, en la cual, mediante el programa *Winspec32*^R se hace la captura de la información.

A fin de maximizar la relación señal sobre ruido, la abertura de la entrada del espectrógrafo se estableció en 150 μm. Para determinar el ensanchamiento instrumental se hizo incidir el haz de un láser He-Ne en el espectrógrafo y se midió el ancho a la mitad del máximo (FWHM), obteniendo un valor de 0.02 nm. Dicho ancho es atribuible a los sistemas ópticos del espectrógrafo dado que esta fuente de luz es de alta pureza espectral y el único ensanchamiento intrínseco es el natural.

La cámara ICCD acoplada al espectrógrafo captó la luz y envió la información a la computadora. Se tomó la evolución temporal del espectro de emisión con un tiempo de exposición que se estuvo variando hasta obtener los mejores resultados.

Una vez adquiridas las líneas de emisión en el programa *Winspec32*^R, el análisis se realiza en el programa *Microcal Origin*^R 7.0, el cual permite ajustar funciones matemáticas sobre una serie de datos. En este caso, sobre el perfil de cada una de las líneas de emisión empleadas, se hizo un ajuste de las funciones lorentziana y gaussiana; esto con el fin de considerar todos los mecanismos involucrados en el ensanchamiento de las líneas de emisión.

Sin embargo, se puede observar que la función lorentziana reproduce prácticamente el perfil de la línea de emisión (Ver Fig. 2.5), cuya forma matemática está dada por:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2}, \quad (2.1)$$

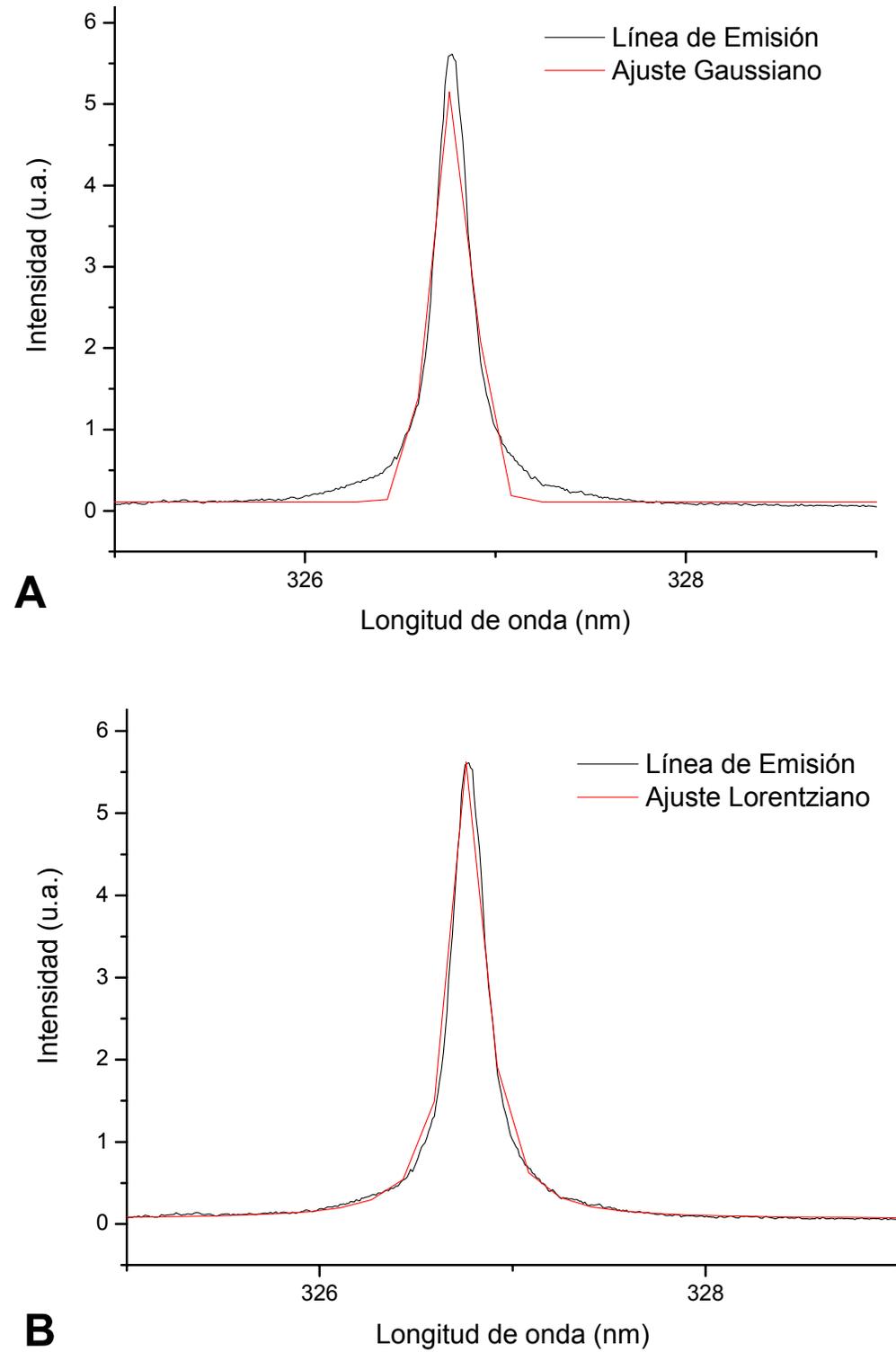


Figura 2.5. **A** Ajuste de una función gaussiana sobre el perfil de las líneas de emisión. **B** Ajuste de una función lorentziana sobre el perfil de las líneas de emisión. En ambos caso corresponde a la longitud de onda de emisión de 328.07 nm de Ag.

donde, w : FWHM, A : Área, x_c : coordenada x del pico, y_0 : línea base de la función. De esta forma, se consideró que el perfil de todas las líneas de emisión es un perfil lorentziano. Para hacer este ajuste, primero se estableció una línea base al espectro, con el fin de restar la radiación brehmsstrahlung y, posteriormente, se ajustó la función al perfil de la línea. Por otro lado, el perfil observado en la emisión del láser de He-Ne, empleado para medir en ensanchamiento instrumental, también es ajustado por una función de Lorentz. Dado que las líneas de emisión del plasma pueden ajustarse también con una función de este tipo, entonces, el FWHM real, $\Delta\lambda_R$, de la línea de emisión está dado por:

$$\Delta\lambda_R = \Delta\lambda_{OBS} - \Delta\lambda_I, \quad (2.2)$$

donde: $\Delta\lambda_{OBS}$: Ancho Medido, $\Delta\lambda_I$: Ancho Instrumental (el ensanchamiento instrumental también es de tipo lorentziano)

Los parámetros requeridos para hacer el cálculo de la temperatura y la densidad electrónica son la intensidad (Área bajo la curva) y el ancho a la mitad del máximo respectivamente. Dichos parámetros los proporciona directamente el programa de computadora.

La identificación de las líneas y la información de sus parámetros asociados, es decir probabilidad de transición, degeneración y energía del nivel superior, que son empleadas para la realización de los gráficos de Boltzmann, fue obtenida de la base de datos espectrales en línea del NIST [6].

2.4 ALEACIÓN ORO-COBRE

En este trabajo se analizaron las siguientes muestras: oro (Au), plata (Ag), cobre (Cu) y una aleación oro cobre (AuCu)

Las aleaciones usadas en joyería generalmente tienen como base a la plata o al oro en diferentes proporciones, además de otros elementos.

En el caso de la base en oro, la cantidad de oro les da su valor económico.

Las aleaciones base oro se clasifican de acuerdo a su contenido y en base a una unidad conocida como "kilate", donde el oro puro, se considera como 24 kilates. De esta manera una aleación de 18 kilates tiene 75% y una de 12 kilates 50% oro y el resto puede ser

cobre, plata y algunos otros elementos como platino y en algunos casos rodio. Los elementos adicionados le confieren propiedades como dureza y resistencia mecánica así como un color específico.

El análisis de un material ternario por medio de la técnica de LIBS es muy difícil por los fenómenos que generan la interacción entre tres metales, es por esto que para facilitar el análisis se utilizó una aleación solo de dos metales.

Las aleaciones que trabajamos fueron producidas a partir de oro de 99.99% y cobre de igual pureza. Fueron fundidas con soplete en atmósfera protegida (con el mismo gas de combustión), fundiendo primero el oro y adicionando la cantidad correspondiente de cobre para obtener la composición deseada. Las cantidades usadas fueron del orden de 0.5 g. Una vez fundidas las muestras se analizaron por espectroscopía de absorción atómica y microscopía electrónica de barrido con detector de Rayos X, confirmando la composición obtenida.

Finalmente nuestra aleación de AuCu resulto de 13.8 kilates.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en los experimentos, con el fin de encontrar la temperatura y densidad electrónica de las distintas muestras analizadas.

3.1 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA Y DENSIDAD ELECTRÓNICA

Para obtener la evolución temporal de la temperatura y la densidad electrónica, el presente trabajo emplea la técnica de Espectroscopia de Rompimiento Inducido con Láser (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS*). Mediante esta técnica es posible conocer la temperatura y densidad electrónica, de la pluma del plasma y consiste en analizar las líneas de emisión del plasma de ablación, haciendo la suposición de que el plasma se encuentra en Equilibrio Termodinámico Local, que el plasma es ópticamente delgado y que el ensanchamiento de las líneas es debido al Efecto Stark (Ver Sección 1.5.6).

Al producirse los plasmas de ablación en los blancos metálicos, las líneas de emisión de las especies se comienzan a definir. Obteniendo el área bajo la curva y el ancho a la mitad del máximo (*Full Width Half Maximum, FWHM*) de éstas se determina la evolución temporal de la temperatura y la densidad electrónica (Ver Sección 1.5).

A fin de seleccionar las líneas empleadas para determinar la temperatura usando gráficos de Boltzmann se realizó un barrido con el espectrógrafo de 323 nm a 660 nm para la plata (Ag), de 237 nm a 753 nm para el oro (Au), de 321 nm a 583 nm para el cobre (Cu) y para la aleación oro-cobre (AuCu) fue de 237 hasta 583 nm.

Así, se eligieron aquellas transiciones de mayor intensidad y que a su vez no se superpusieran con otras transiciones. Además con el propósito de tener una buena determinación de la temperatura, se usaron líneas cuyas diferencias de energía (ΔE) fuera lo mayor posible.

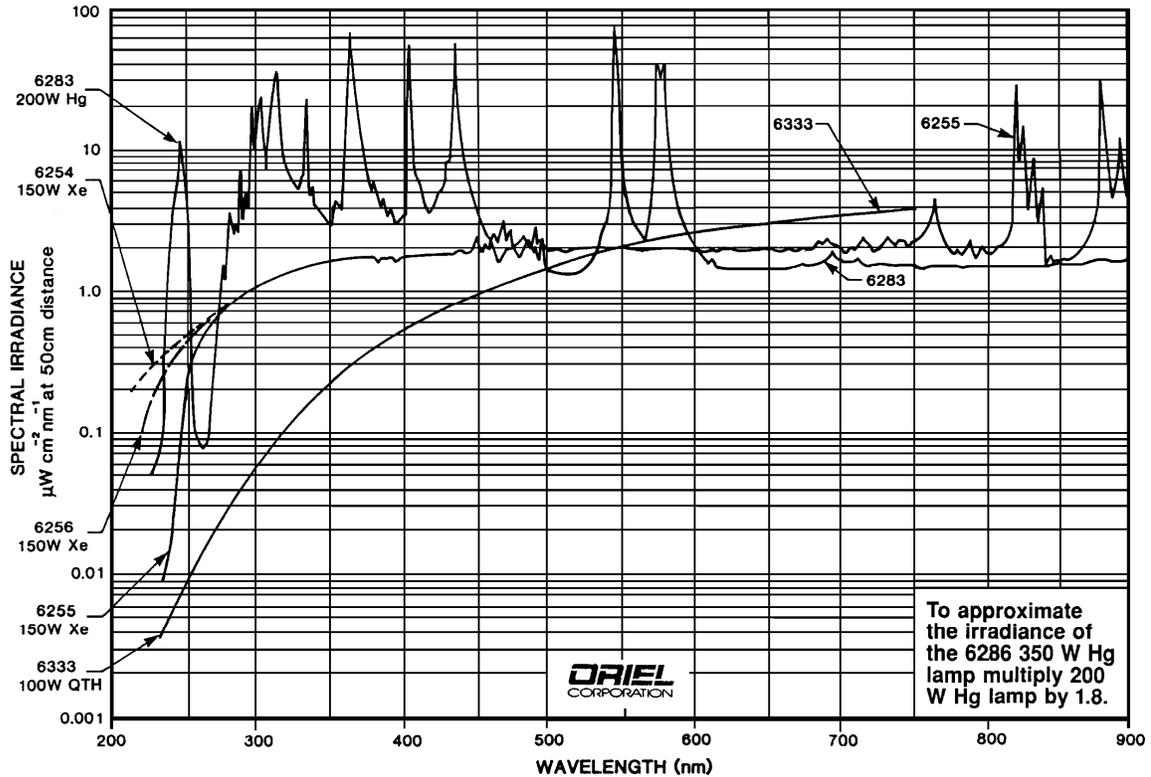


Figura 3.1 Irradiancia espectral de una lámpara de Hg de 150 w usada para realizar la calibración en intensidad del sistema de detección.

Como se obtuvo el espectro de emisión en diversas regiones, la cámara ICCD tuvo que ser calibrada en intensidad debido a que ésta varía su sensibilidad de acuerdo a la parte del espectro electromagnético en que se esté trabajando. Esta medición se realizó mediante una lámpara de Xe de 150 W (6256) que consta de un gráfico de intensidad contra longitud de onda proporcionado por el fabricante (ver figura 3.1).

Con este dato y la intensidad medida con la ICCD se obtuvo un gráfico de Intensidad relativa vs. Longitud de onda (ver Fig. 3.2), en el cual la intensidad absoluta se normalizó a la obtenida en la región centrada en 450 nm.

Finalmente, para tener el valor real de la intensidad de una línea bastaba con multiplicar el valor medido de la intensidad con la ICCD por el valor correspondiente a dicha línea en la curva de calibración.

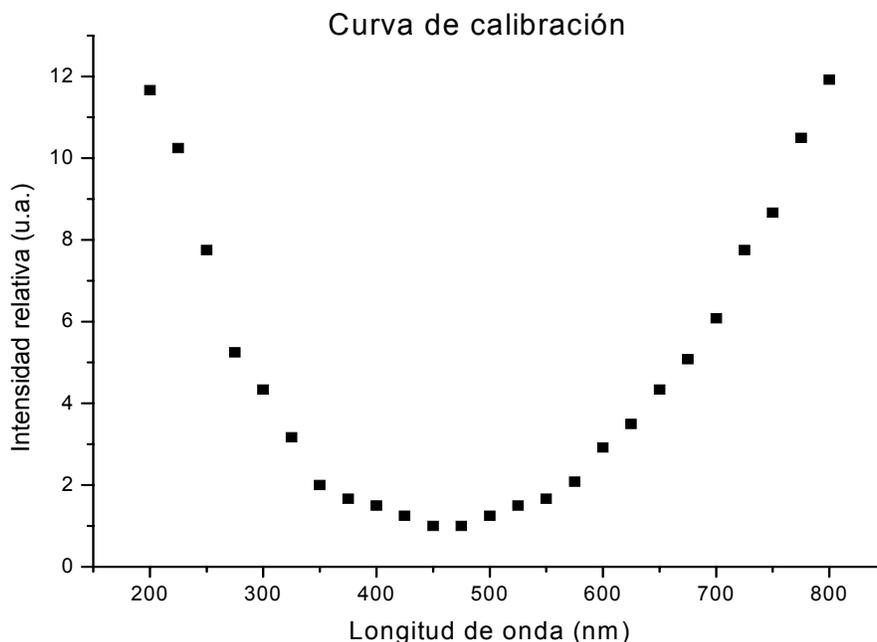


Figura 3.2. Respuesta en intensidad de la cámara ICCD con la longitud de onda. La intensidad está normalizada a la obtenida en la región centrada en 450 nm.

En los diferentes blancos metálicos que se estudiaron, tenemos múltiples transiciones entre los niveles de energía. Esto se puede apreciar, por ejemplo, en el espectro de la plata (Ag) mostrado en la figura 3.3, donde se ven un número grande de líneas a lo largo del espectro. En él, se observan transiciones las cuales 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.

El espectro de la plata (ver figura 3.3), obtenido en el laboratorio, está regido por los parámetros que se le dan al experimento. Se introduce en el programa de captura los comandos para la cámara ICCD, el generador de pulsos con retraso variable y el espectrógrafo. Con el programa de adquisición de datos, se fijan valores para seleccionar que rejilla se va a utilizar en el espectrógrafo, intervalo 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 a la cámara ICCD, en este caso corresponde a 200 ns. En todo nuestro experimento la energía del láser fue de 25 mJ. Es importante mencionar que la línea de base de la gráfica mostrada en la figura 3.3 no pasa por cero en el eje de Intensidad, debido a la radiación bremsstrahlung.

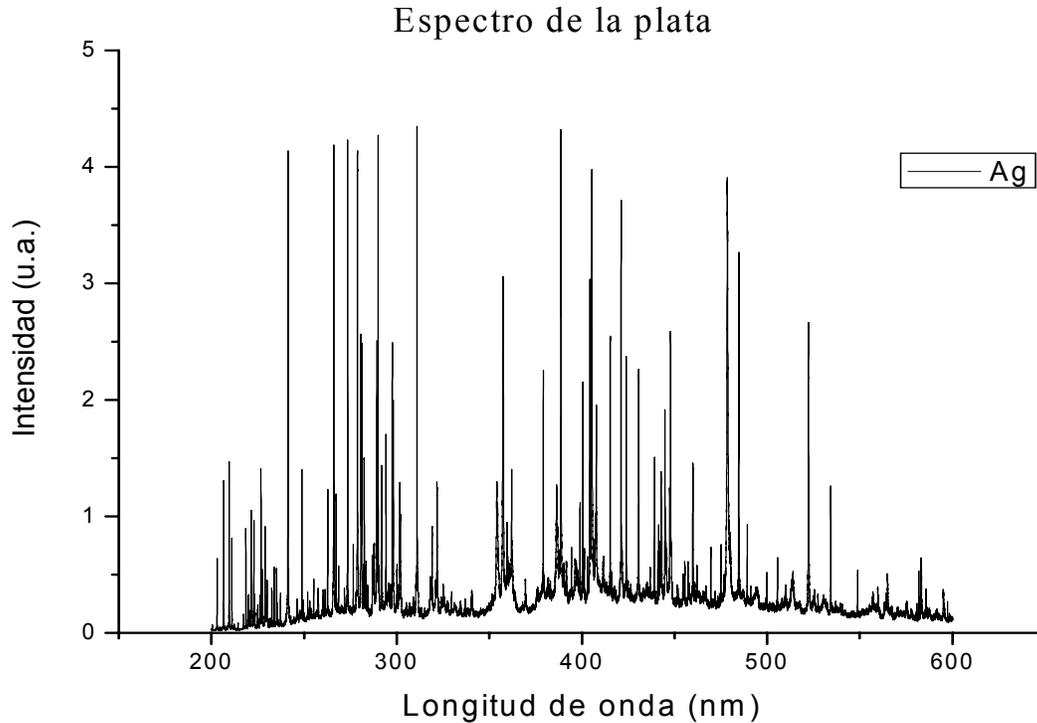


Figura. 3.3 Espectro de la plata tomado realizando un barrido de 200 a 600 nm. Se estudiaron 8 regiones cada una con un ancho promedio de 15 nm.

En la gráfica 3.3 podemos observar el espectro completo de la plata (Ag), sin embargo el análisis se realizó por regiones cada una con un ancho promedio de 15 nm. Por ejemplo, una de estas regiones se muestra en la figura 3.4 donde podemos ver el espectro de la plata alrededor de los 421 nm con un tiempo de exposición de 200 ns.

Así pues, en el caso de la plata (Ag), se seleccionaron 8 regiones centradas en: 328, 338, 405, 421, 447, 520, 547 y 655 nm.

Para el cobre (Cu) se seleccionaron 8 regiones centradas en 331, 404, 455, 510, 515, 522, 570, 578 nm.

Para el oro (Au) se seleccionaron 13 regiones centradas en: 242, 267, 312, 332, 365, 380, 406, 424, 481, 583, 627, 656, 751 nm.

Para la aleación oro-cobre (AuCu) se seleccionaron 20 regiones las cuales fueron las correspondientes al oro y al cobre por separado.

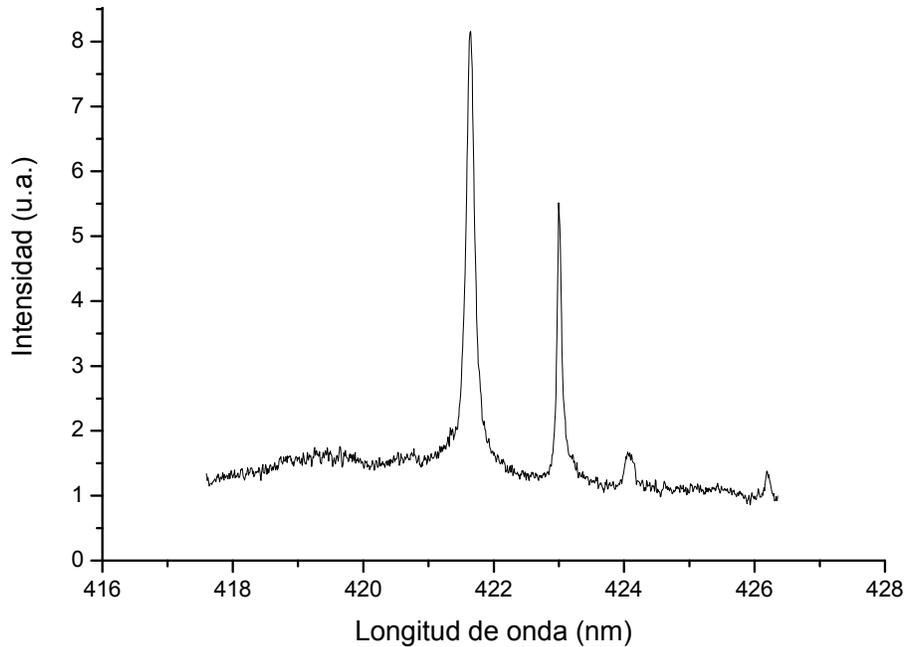


Figura. 3.4 Espectro de la plata (Ag) alrededor de los 421 nm.

Muchas de las líneas observadas están muy juntas y es difícil hacer el análisis por separado (este problema se presentó principalmente en la aleación oro-cobre). Sin embargo, fue posible resolver líneas únicas, que fueron empleadas para obtener la temperatura del plasma.

Para cada una de las regiones analizadas, se estudia la evolución temporal del espectro del plasma. Los tiempos corresponden de los 0.5-10 μs , tomados en intervalos de 0.5 μs , ya que para otros tiempos anteriores o posteriores para cada región, las intensidades de las líneas son apantalladas inicialmente por la llamada radiación continua de bremsstrahlung y a tiempos mayores la intensidad de línea se confunde con el ruido.

3.1.1 Evolución Temporal de las Transiciones.

La figura 3.5 en tres dimensiones, muestra la variación del ancho y la intensidad para distintas transiciones conforme transcurre el tiempo, debido al *breakdown* ó rompimiento que se genera al plasma. En este caso la evolución corresponde a la plata (Ag), aunque la evolución, tanto del oro como la del cobre, son muy similares.

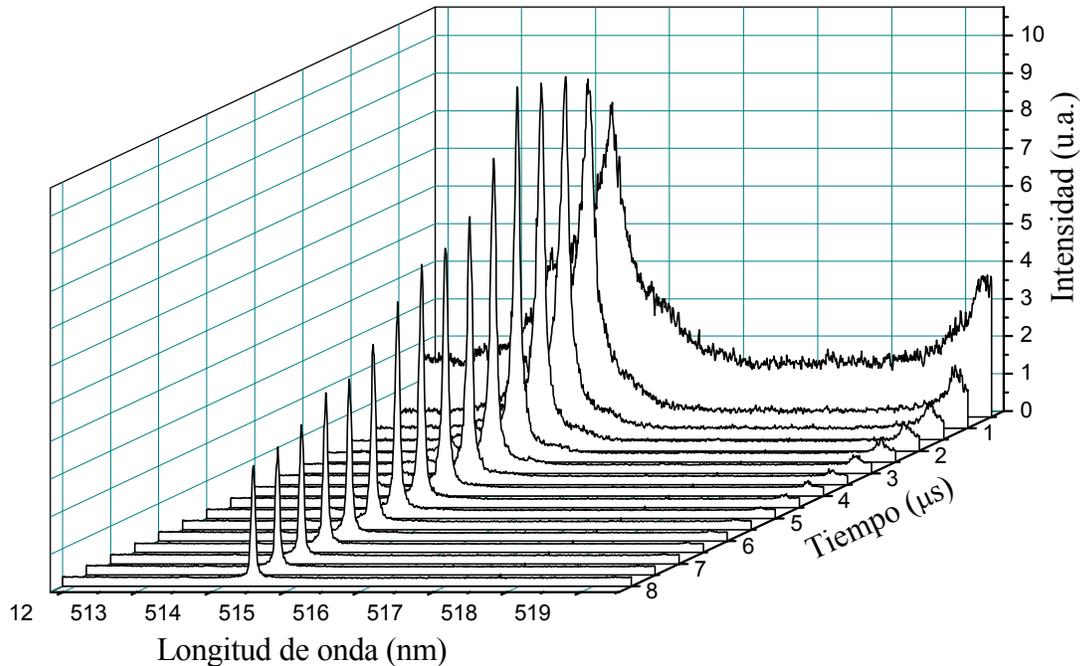


Figura 3.5. Evolución temporal del espectro de emisión del plasma de ablación de la plata (Ag) inducido con un pulso láser cuya energía es de 25 mJ. Se observa una variación en la intensidad y en el ancho de las líneas.

Típicamente para estos plasmas, su comportamiento es dominado por procesos colisionales (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 más angostas debido a que por recombinación también se reduce la densidad electrónica. Dicho fenómeno se puede apreciar muy bien en la figura 3.5 donde la intensidad y el ancho de las líneas decaen exponencialmente.

3.1.2 Parámetros Utilizados para la Determinación de la Temperatura de las Diferentes Muestras Metálicas

Como ya se menciona antes, se analizaron las siguientes regiones de las muestras metálicas: en el caso de la plata (Ag), se seleccionaron 8 regiones centradas en: 328, 338, 405, 421, 447, 520, 547 y 655 nm. Para el cobre (Cu) se seleccionaron 8 regiones centradas en 331, 404, 455, 510, 515, 522, 570, 578 nm. Para el oro (Au) se seleccionaron 13 regiones centradas en: 242, 267, 312, 332, 365, 380, 406, 424, 481, 583, 627, 656, 751 nm. Para la aleación oro-cobre (AuCu) se seleccionaron 20 regiones las cuales fueron las correspondientes al oro y al cobre por separado.

De todas las transiciones observadas, se seleccionan aquellas cuya diferencia de energía entre los niveles superiores, sea significativa. En las transiciones seleccionadas debe existir una buena relación señal-ruido y no deben superponerse a otras, es decir, la línea ó transición debe aparecer aislada.

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

Después de haber seleccionado las líneas con las que se va a trabajar, se verifican en las tablas del NIST [1] (*Nacional Institute of Standards and Technology*) que efectivamente existe esa transición y se toman los siguientes parámetros: probabilidad de la transición (A_k), energía del nivel superior de la transición (E_k) y la degeneración del nivel superior de la transición (g_k).

Cabe mencionar que la incertidumbre asociada a la probabilidad de transición (A_k) y a la energía del nivel superior de la transición (E_k) es de entre 10 y 20% debido a las aproximaciones empleadas en los cálculos numéricos para obtener estos valores.

En el caso de la degeneración del nivel superior de la transición no tiene ninguna incertidumbre asociada debido a que es un número entero.

En la Tabla I tenemos las transiciones empleadas para el cálculo de la temperatura y la densidad electrónica del plasma de los diferentes metales, así como sus parámetros [2] importantes los cuales, como ya mencionamos anteriormente, fueron obtenidos de las tablas del NIST.

Línea	Metal	λ [nm]	A_k [10^8 s^{-1}]	E_k [cm^{-1}]	g_k
1	Oro	242.7944	1.96	41174.613	4
2		267.5937	1.65	37358.991	2
3		312.2783	1.92	41174.613	4
4		332.0124	3.14	67469.683	4
5		380.1915	5.16	67469.683	4
6		406.5067	8.35	61951.886	4
7		424.1796	1.06	64742.896	2
8		481.1606	1.51	61951.886	4
9		583.7374	2.64	54485.235	2
10		627.8172	3.37	37358.991	2
11		751.0729	3.92	54485.235	2
1	Plata	328.0679	1.38	30472.71	2
2		338.2289	1.22	29552.05	2
3		405.5472	2.31	54203.13	2
4		421.0956	2.61	54213.60	2
5		421.2814	4.36	54203.13	2
6		447.6036	5.26	51886.98	1
7		520.9068	6.86	48744.00	2
8		546.5498	7.88	48764.22	2
9		547.1547	1.32	48744.00	2
1	Cobre	324.7537	1.37	30783.686	4
2		327.3954	1.36	30535.302	2
3		402.2625	1.44	55387.668	4
4		406.2637	2.10	55391.292	6
5		453.0781	9.13	52848.749	2
6		453.9708	2.55	63584.570	4
7		510.5537	1.95	30783.686	4
8		515.3230	1.03	49935.200	4
9		521.8197	1.22	49942.057	6
10		522.0066	2.18	49935.200	4
11		570.0237	2.50	30783.686	4
12		578.2127	1.90	30535.302	2

Tabla I Transiciones de los diferentes metales empleadas para el cálculo de la temperatura del plasma. λ : Longitud de onda, A_k : Probabilidad de transición, E_k : Energía del nivel superior de la transición, g_k : degeneración del nivel superior de la transición.

Después de realizar la identificación y elegir las líneas con las que se va a trabajar, se calcula el área bajo la curva de la línea en cuestión para la cual se ajusta 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 utilizó un programa de cómputo comercial (Origin 7.0). 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 a dicho espectro.

Se obtuvo que el perfil de las transiciones es de tipo Lorentziano. Para ello se ajustó a las líneas una curva de tipo gaussiana y una de tipo Lorentziana coincidiendo esta última con el perfil de las líneas obtenidas. Cada uno de estos tipos de perfiles y sus correspondientes contribuciones se discutieron en la sección 2.3

3.1.3 Gráficos de Boltzmann

Como ya hemos mencionado, en este trabajo para calcular la temperatura de un plasma en ETL y ópticamente delgado, se utilizará la distribución de Boltzmann que tienen las especies iónicas en dicho plasma (Ver Sección 1.4.1).

Cuando 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.1.19).

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 (1.41) se obtiene:

$$\frac{I_{ki}}{I_{ji}} = \frac{A_{ki} g_k \lambda_{jl} \exp[-(E_k - E_j)/kT]}{A_{jl} g_j \lambda_{il}} \quad (3.1)$$

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

g_k : es el nivel de degeneración.

h : es la constante de plank.

λ_{ki} : 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.

Después de hacer un poco de algebra y de aplicar el logaritmo a la ecuación 3.1 obtenemos:

$$\text{Ln} \left(\frac{A_{ji} g_j I_{ki} \lambda_{ki}}{\lambda_{jl} A_{ki} g_k I_{ji}} \right) = - \left(\frac{E_k - E_j}{kT} \right) \quad (3.2)$$

Así pues la ecuación 3.2 es una recta de la forma $y = mx$, donde:

$$X = \Delta E, \quad m = -\frac{1}{kT}, \quad y = \text{Ln} \left(\frac{A_{ji} g_j I_{ki} \lambda_{ki}}{\lambda_{jl} A_{ki} g_k I_{ji}} \right)$$

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 $\text{Ln} (A_{ji} g_j I_{ki} \lambda_{ki} / A_{ki} g_k I_{ji})$, se obtienen rectas con pendiente m , la cual se deduce de la gráfica. A éstas curvas se les 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.

El procedimiento para obtener la intensidad de la línea se explicó en la Sección 2.3 Entonces, cada punto en el gráfico de Boltzmann es el resultado de una comparación entre un par de líneas diferente cada vez; así, para obtener un cálculo confiable de la temperatura se emplearon todos los pares posibles de las transiciones listadas en la Tabla I. Un ejemplo de estos gráficos se muestra en la figura 3.6, el cual corresponde a un tiempo de 3 μs . El espectro de emisión proviene del plasma de ablación inducido con un pulso láser.

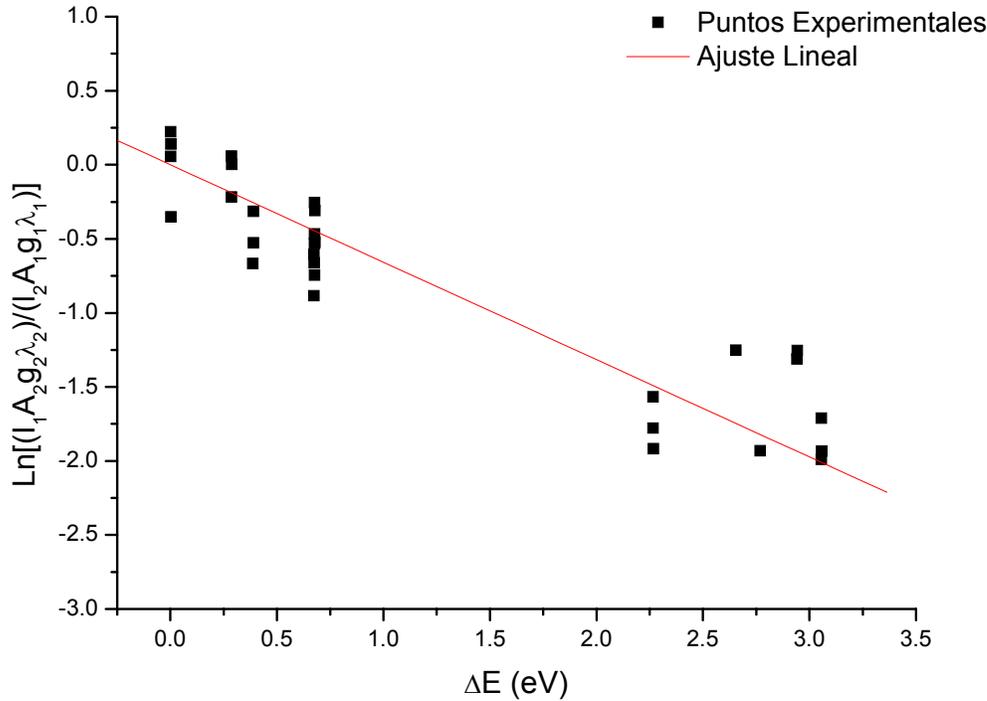


Figura 3.6 Gráfica típica de Boltzmann, en este caso para Ag a un tiempo de 3 μ s. A partir de este tipo de gráficas, se encuentra la temperatura. Para este caso la temperatura alcanzada fue de 17500 K.

La temperatura del plasma a un tiempo dado se obtiene directamente de la pendiente de la recta generada en el ajuste lineal dada por:

$$m(t) = -\frac{1}{kT(t)}. \quad (3.3)$$

Conforme transcurre el tiempo algunas transiciones van desapareciendo y, por consiguiente, la cantidad de puntos sobre el gráfico de Boltzmann. Este hecho ocasiona que para tiempos suficientemente grandes, el cálculo de la temperatura no es confiable.

Adicionalmente la relación señal-ruido se reduce.

La figura 3.6 muestra un ejemplo de las gráficas de Boltzmann. La temperatura se obtiene para un tiempo $t = 3 \mu$ s, correspondiendo a una temperatura de 17500 K.

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

La incertidumbre en el cálculo de la temperatura tiene diversos orígenes. En primer lugar, cada uno de los parámetros obtenidos de las tablas del NIST; pero fundamentalmente la

probabilidad de transición, tienen una incertidumbre de entre 10 y 20%. En segundo lugar, existe una incertidumbre en el ajuste del perfil Lorentziano a las líneas de emisión, sin embargo, este error es menor al 2%. Finalmente, existe un error en el ajuste lineal realizado en los gráficos de Boltzmann (Ver Fig. 3.6), el cual tiene un máximo del 10%. En suma, las contribuciones importantes a la incertidumbre del valor de la temperatura, provienen de los parámetros consultados en tablas y del ajuste lineal en los gráficos de Boltzmann. Sin embargo, para tener una mejor claridad en la presentación de los resultados, se omitirán las barras de error.

3.1.4 Determinación de la Temperatura de las Distintas Muestras Metálicas.

Un plasma en equilibrio termodinámico local y ópticamente delgado tiene asociada una temperatura. La distribución de población de los iones de dicho plasma están regidos por la distribución de Boltzmann.

A partir de gráficas como la 3.6, para cada tiempo en la evolución del plasma analizado, se puede encontrar la temperatura. Puesto que la pendiente de la recta mostrada en la figura 3.6 esta determinada por $m = 1/kT$, siendo k la constante de Boltzmann que tiene un valor que corresponde a 8.62×10^{-5} eV / Kelvin, sólo se necesita despejar T para obtener la temperatura.

Primero se analizará la evolución de la temperatura de la plata (Ag) (ver figura 3.7).

Como ya se mencionó anteriormente, 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 por lo tanto la temperatura decrece. Este fenómeno se puede apreciar de una manera muy clara en la figura 3.7 donde podemos observar que la evolución temporal de la temperatura de la plata decae exponencialmente teniendo una temperatura inicial de 20000 K y una final de 12000 K.

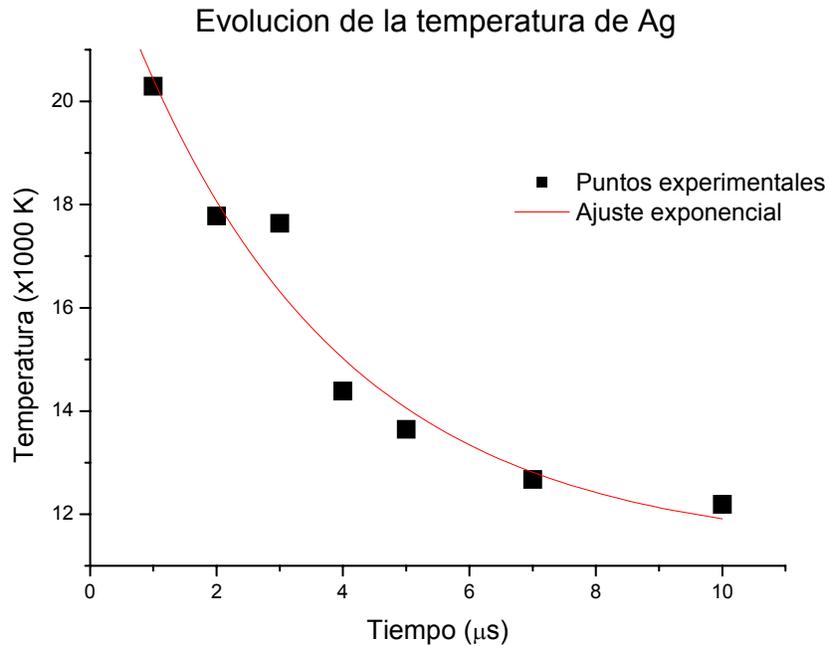


Figura 3.7 Evolución de la temperatura del plasma generado en la superficie de plata (Ag) para el intervalo de tiempo (1-10 μs). En la gráfica podemos ver como la temperatura decae exponencialmente.

A continuación se analiza la evolución de la temperatura del cobre (Cu), oro (Au) y la aleación oro-cobre (Au-Cu).

Con el fin de entender mejor los fenómenos que ocurren en la aleación, en la figura 3.8 se muestra la evolución de la intensidad con respecto al tiempo de algunas transiciones representativas tanto de los metales puros como de la aleación. Para esto se eligieron las líneas con un ΔE grande y que además estuvieran tanto en la aleación como en los metales. Así pues, la línea elegida del cobre fue la de 510.5 nm y la del oro fue 627.8 nm. Estas mismas líneas se tomaron en la aleación, los experimentos fueron realizados bajo las mismas condiciones.

En la figura 3.8 se puede observar que la evolución de la intensidad de la línea de 510.5 nm, correspondiente a la aleación, es muy parecida a la evolución de la intensidad de la línea del cobre, lo que no ocurre con la línea del oro (627.8 nm). Este mismo análisis se efectuó con otras líneas y el fenómeno resultó ser el mismo lo cual nos indica que las intensidades de las líneas de la aleación son más parecidas a las intensidades del cobre

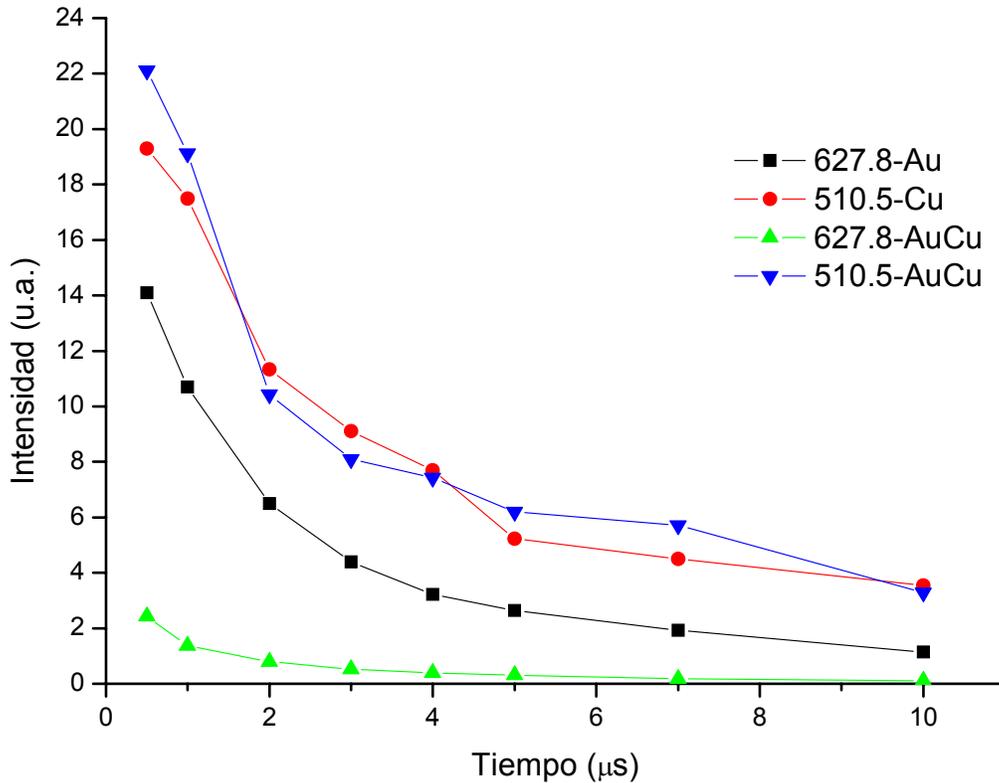


Figura 3.8 Evolución temporal de la intensidad. Las líneas elegidas se encuentran tanto en la aleación como en los metales, esto con el objetivo de comparar dichas intensidades.

que a las del oro. En el caso de la aleación analizada (55% de oro y 45% de Cu), sería esperable que la emisión del plasma esté constituida por las transiciones observadas en las muestras puras y que la intensidad de emisión sea aproximadamente la mitad de lo observado en Au y Cu por separado lo cual no resulto ser así.

Así pues, el comportamiento que se observa en todas las transiciones estudiadas es que la temperatura de la aleación fue más parecida a la temperatura del cobre.

En la figura 3.9 podemos observar la evolución temporal de la temperatura del oro, del cobre y de la aleación obtenida a partir de los gráficos de Boltzmann. En todos los casos, la temperatura decae exponencialmente, lo cual es un comportamiento esperado debido al enfriamiento del plasma mientras se expande con el transcurso del tiempo.

Lo importante a resaltar aquí es la evolución de la temperatura de la aleación ya que, como se puede ver en la figura 3.9, la temperatura de la aleación es mucho más parecida

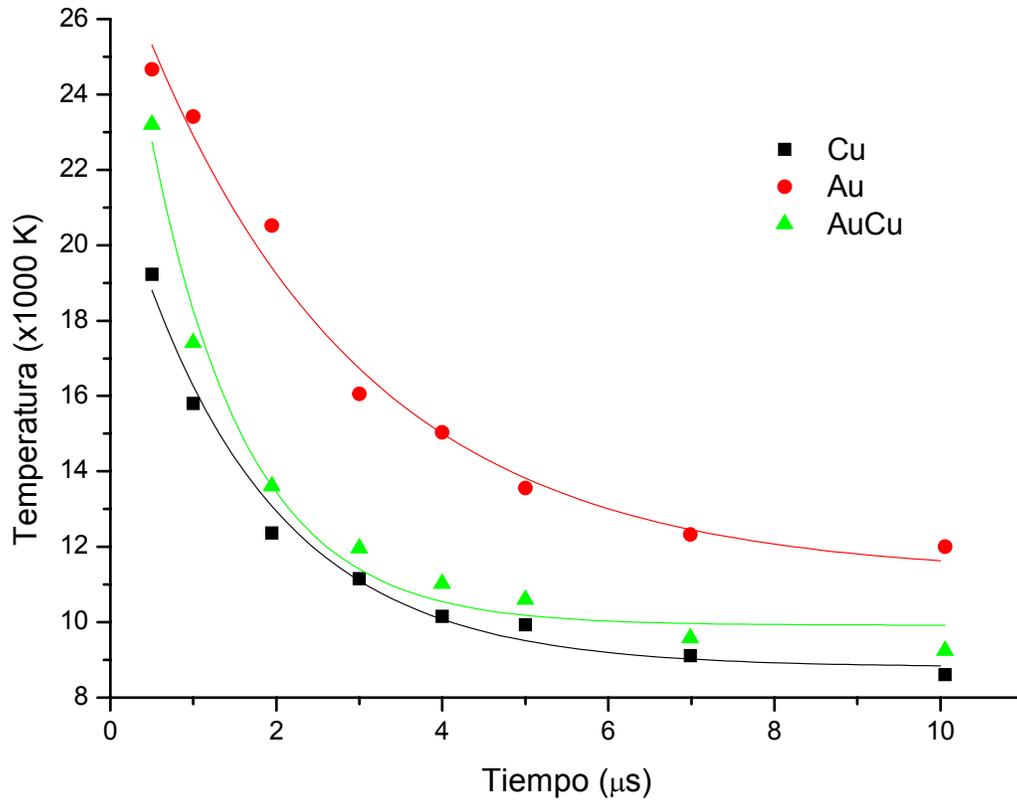


Figura 3.9 Evolución de la temperatura del plasma generado en la superficie de Cu, Au y la aleación AuCu para el intervalo de tiempo (1-10 μ s). En la gráfica podemos ver como la temperatura, en los tres casos, decae exponencialmente.

a la temperatura del cobre que a la temperatura del oro. Esto concuerda con lo observado en la figura 3.8 donde se observa el mismo comportamiento pero con las intensidades de las líneas.

Tanto el oro como el cobre tienen puntos de Fusión y Ebullición similares. Sin embargo, el comportamiento descrito anteriormente puede ser debido a que el cobre tiene una energía de ionización más baja que el oro y por lo tanto al momento de ablacionar la aleación se desprenden más partículas del cobre.

Aquí aparece un fenómeno llamado *Fraccionización* el cual se define como: masa extraída basada en las propiedades térmicas, es decir, la materia extraída en una muestra debido al láser, depende de la energía del láser, la duración del pulso (este fenómeno se manifiesta más si el pulso del láser es de ns como en nuestro caso), la superficie donde

se ablaciona, así como de la profundidad del cráter que se genera en la superficie de la muestra [3].

En nuestro caso, la duración del pulso del láser es de 7 ns, además la muestra se encontraba en rotación por lo que la zona de ablación no fue la misma, esto nos lleva a pensar que los cráteres generados en la superficie debido a la rotación son diferentes y por lo tanto la fraccionización varía en cada medición.

Lo anterior complica el análisis cuantitativo del plasma generado en la superficie de la aleación ya que aun no existen modelos que describan el comportamiento de la fraccionización.

3.1.5. Determinación de la Densidad Electrónica.

Para determinar la densidad electrónica, el mecanismo dominante para el ensanchamiento de las líneas de emisión, debe ser el efecto Stark. El ensanchamiento natural es del orden de 10^{-8} nm, el resonante es de 10^{-9} nm, el Van der Waals es de 10^{-4} nm y el Doppler es de 10^{-2} nm. Estas estimaciones [4] representan la cota superior para cada uno de los mecanismos de ensanchamiento, por lo tanto, el ensanchamiento Stark debe ser al menos un orden de magnitud mayor que cualquiera de los otros efectos, siendo éste del orden de 10^{-1} nm.

Como el ensanchamiento Stark es el dominante en las líneas de emisión, entonces el ancho a la mitad del máximo (FWHM) de la línea está en función de la densidad electrónica del plasma (Ver Sección 1.6). Así, para encontrar la evolución temporal de la densidad electrónica del plasma, basta resolver la Ec. (1.55) de manera numérica para N_e , para cada tiempo, la cual está dada por:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2W\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) + 3.5A\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right)^{1/4} \left[1 - 1.2N_D^{-1/3}\right] W\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right). \quad (3.4)$$

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

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

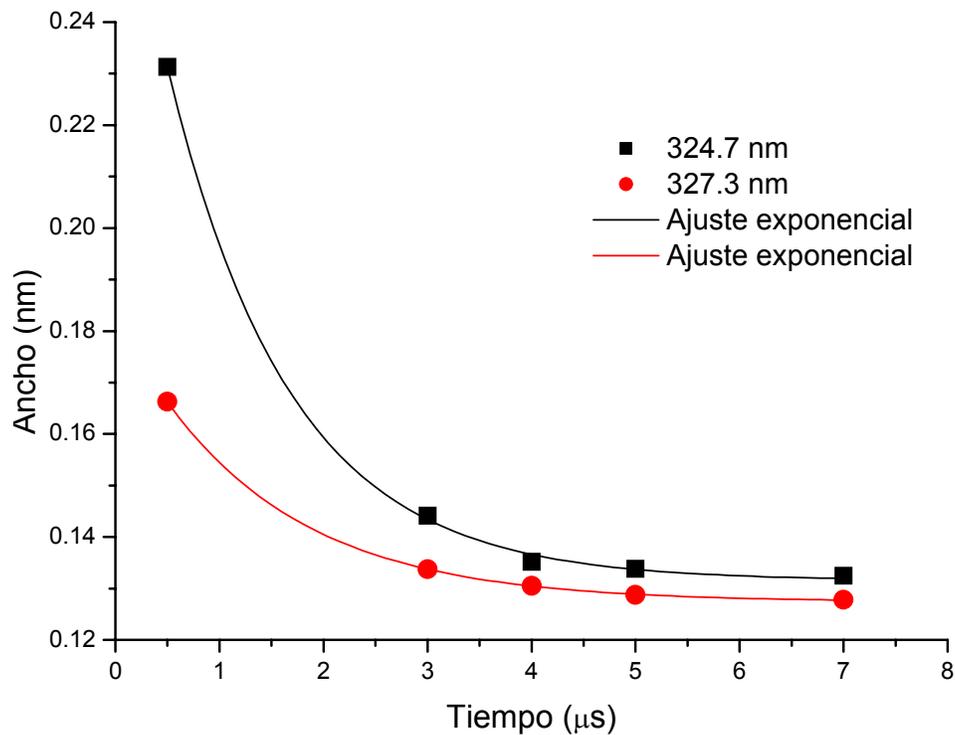


Figura 3.10 Evolución de los anchos (FWHM), para las transiciones del Cu correspondientes a 324.7 y 327.3 nm. Utilizados para obtener la densidad electrónica.

Para determinar el $\Delta\lambda_{1/2}$ se empleó el programa de computo (Origin 7.0) realizando un ajuste de los perfiles de las líneas en forma análoga a como se procedió para medir las intensidades. La gráfica 3.10 muestra la evolución de los anchos para las transiciones de Cu correspondientes a las longitudes de onda: 324.7 y 327.3 nm.

Los parámetros de impacto iónico y electrónico, A y W respectivamente [5], dependen de la temperatura del plasma. Cada especie iónica tiene un valor específico, así para calcular la densidad electrónica del plasma de ablación, se emplearon las transiciones de Cu correspondientes a las longitudes de onda: 324.7 y 327.3 nm (ver tabla II). No se utilizó una mayor cantidad de líneas debido a que no fue posible encontrar sus parámetros en la literatura, tampoco se encontraron los parámetros asociados a Au y Ag.

Con cada una de estas transiciones se hizo un cálculo de la densidad electrónica.

	Transiciones de Cu I			
	324.7 nm		327.3 nm	
	W	A	W	A
Temperatura [K]				
10 000	0.002345	0.0322	0.00203	0.0356
17 000	0.002555	0.0301	0.00227	0.0327
20 000	0.00269	0.0290	0.0024	0.0314

TABLA II. Parámetros de ensanchamiento Stark para 324.7 nm y 327.3 nm correspondientes a transiciones del Cu I. *W*: Parámetro de Impacto Electrónico, *A*: Parámetro de Impacto Iónico.

Cabe mencionar además que debido a que la ecuación (3.4) 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.

El arreglo experimental también produce un ensanchamiento instrumental de las líneas de 0.02 nm con un perfil lorentziano.

Entonces el perfil de las líneas de emisión es una convolución del perfil que se debe al efecto Stark así como el instrumental, siendo los otros mecanismos de ensanchamiento despreciables. Esta convolución resulta en otro perfil lorentziano, por lo que, para encontrar el valor del ensanchamiento Stark, se emplea la siguiente ecuación:

$$\Delta\lambda_S = \Delta\lambda_{OBS} - \Delta\lambda_I \quad (3.5)$$

donde $\Delta\lambda_S$: Ensanchamiento por efecto Stark, $\Delta\lambda_{OBS}$: Ensanchamiento medido en las líneas de emisión, $\Delta\lambda_I$: Ensanchamiento instrumental.

Ahora bien, la incertidumbre asociada al cálculo de la densidad electrónica para cada tiempo tiene principalmente dos fuentes:

En primer lugar, la Ec. (3.4) es una aproximación al FWHM de la línea, por lo que se tiene un error sistemático del 20 al 30% (Ver Sección 1.5.4).

Por otro lado, dado que cada punto graficado proviene de un promedio, el error asociado es la desviación estándar del mismo, siendo el valor máximo de éste del 10%. Dado que la primera fuente de error es sistemática, las incertidumbres reportadas en estos cálculos

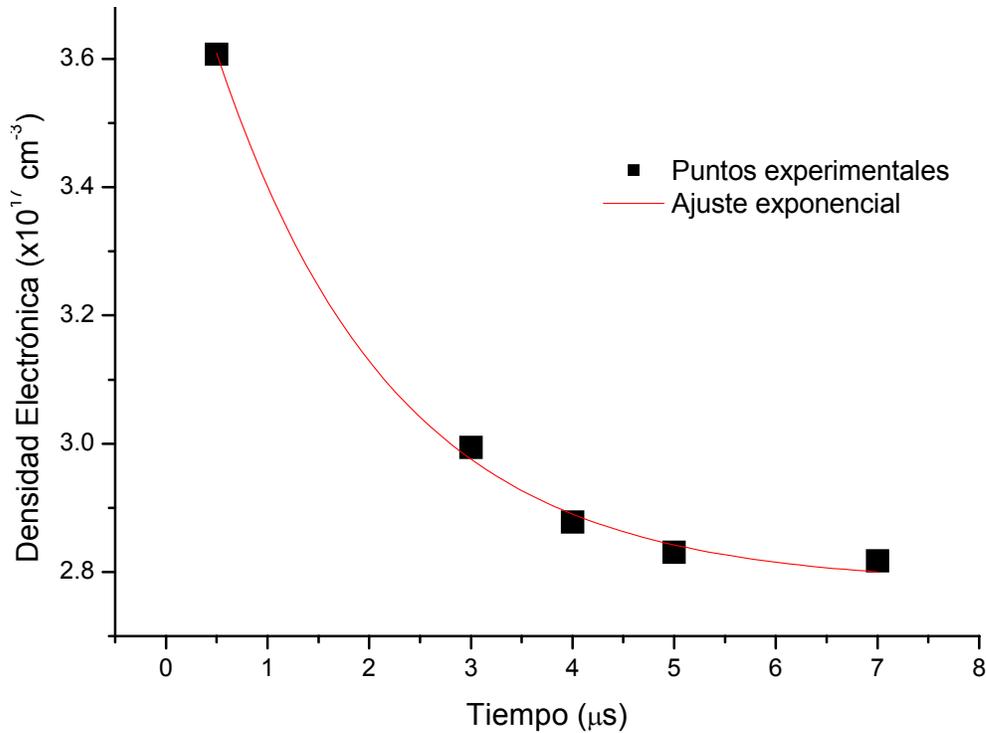


Figura 3.11 Gráfica que muestra la variación de la densidad electrónica de Cu con respecto al tiempo. Nótese que el decaimiento es exponencial.

proviene únicamente de la desviación estándar del promedio. Sin embargo, para una mayor claridad en la exposición de los resultados, las barras de error han sido omitidas en los gráficos.

Finalmente en la gráfica 3.11 podemos ver la evolución temporal de la densidad electrónica del plasma de las transiciones de Cu.

La evolución temporal de la densidad electrónica muestra que ésta siempre es decreciente, esto es debido a la expansión y consecuente enfriamiento del plasma que genera una recombinación y por consiguiente la densidad electrónica se reduce.

3.1.6 Condición de Plasma en ETL

Una condición necesaria para que un plasma se encuentre en ETL es que satisfaga la ecuación 1.30 que por comodidad repetimos a continuación [6]:

Tiempo (μs)	Temperatura (K)	Temperatura (eV)	Ne (cm^{-3}) $\times 10^{17}$	\geq Lado derecho (cm^{-3}) $\times 10^{15}$
0.5	19200	1.66	3.2	9.74
3	11100	0.96	2.9	7.41
4	10900	0.94	3.0	7.33
5	9900	0.86	2.9	7.01
7	8000	0.78	3.1	6.68

Tabla III Verificación de la condición de Equilibrio Termodinámico en el plasma del Cu para $\lambda=3.27.39\text{nm}$.

$$N_e \geq 1.4 \times 10^{14} T^{1/2} (E_m - E_n)^3 \text{ cm}^{-3} \quad (3.6)$$

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 Ne es la densidad electrónica mostrada en la gráfica 3.11.

Este análisis se realizó únicamente para el cobre debido a que solo se encontraron en la literatura los parámetros (W y A) para determinar la densidad electrónica de dicho metal. Por consiguiente la relación (3.6) se verificará para las longitudes de onda que se emplearon en la determinación de la densidad electrónica.

En la tabla III se muestra el cálculo de la ecuación (3.6) para $\lambda = 327.39 \text{ nm}$ cuyas correspondientes energías para el nivel más alto y el más bajo respectivamente son: $E_m = 3.78 \text{ eV}$, $E_n = 0 \text{ eV}$, los valores de la energía fueron tomados de las tablas del NIST [1].

Las temperaturas a lo largo de la evolución del plasma que se muestran en la tabla III se calcularon previamente en la Sección 3.1.4.

Como se observa de la tabla III para la longitud de onda 327.39 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.

Esta condición también se cumple para la longitud de onda de 324.7 nm.

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

3.1.7 Plasma Ópticamente Delgado

El segundo factor a considerar para el cálculo de la temperatura es la absorción de radiación dentro del plasma, circunstancia conocida como “opacidad de la pluma” o plasma ópticamente delgado (ver sección 1.4.1.5.). La absorción de una transición caracterizada por los niveles i y k , puede ser estimada por [7,8]:

$$\kappa_{ik}(\lambda_0) = 8.85 \times 10^{-13} n_i f_{ik} \lambda_0^2 L_{ik}(\lambda_0) \quad (3.7)$$

donde κ_{ik} es el coeficiente de absorción en cm^{-1} , f_{ik} es la intensidad de oscilador de absorción (*absortion oscillator strength*), λ_0 es la longitud de onda central en cm, n_i es la densidad de población del nivel de energía menor en cm^{-3} y $L_{ik}(\lambda_0) = 1/\pi\Delta\lambda$ es el perfil Lorentziano normalizado en la longitud de onda central, donde $\Delta\lambda$ es el FWHM. Los valores de la función de partición necesarios para los cálculos de n_i y la magnitud de los osciladores fueron obtenidos en bases de datos de la referencia [9]. Para resolver la ecuación (3.7), se consideró que el plasma es cuasi-neutral y se aproximó $n \approx n_e$, siendo n la densidad total de Cu. Además, la densidad de población estimada del nivel inferior fue $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ para todas las transiciones utilizadas. Mediante los parámetros anteriores, la auto-absorción estimada resultó menor al 1%, por lo cual puede despreciarse bajo las condiciones experimentales utilizadas es este trabajo.

CONCLUSIONES

El análisis de metales usados en la joyería mediante la técnica de LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) es un tema que apenas se está empezando a estudiar. Esta técnica de diagnóstico del plasma proporciona la evolución temporal de la temperatura y de la densidad electrónica. En este trabajo de tesis los metales analizados fueron: plata, oro, cobre y una aleación de oro-cobre.

La técnica de LIBS consiste en enfocar un láser pulsado de alta potencia sobre las muestras metálicas y como resultado del rompimiento dieléctrico del medio un plasma es generado en la superficie del metal. La razón de estudiar las características del plasma, es que debido a la emisión de este, puede determinarse su composición siempre y cuando exista un Equilibrio Termodinámico Local y el plasma sea Ópticamente Delgado. Si el plasma no cumple con las condiciones anteriores, entonces la composición obtenida por este método puede no ser confiable.

Para optimizar nuestro análisis, se seleccionaron las líneas de emisión del plasma de ablación que estuvieran bien definidas, con una alta intensidad, que no se superpusieran unas con otras y que además tuvieran una ΔE lo mayor posible.

Una vez determinadas las transiciones a estudiar se hizo un ajuste de diferentes funciones a dichas líneas con el fin de disminuir el error, siendo la función Lorentziana la que mejor se ajustó al perfil de las líneas de emisión.

Posteriormente se construyeron los gráficos de Boltzmann de la manera tradicional. A partir de estos se logró encontrar la temperatura por medio de la pendiente de la recta obtenida. Se realizó un gráfico de Boltzmann para cada tiempo seleccionado, que en nuestro caso varió de 0.5 μs a 10 μs , esto fue debido a que por debajo de los 0.5 μs domina la radiación Brehmsstrahlung (debido a los electrones libres) del plasma y a tiempos mayores de 10 μs la relación señal sobre ruido de las líneas de emisión es muy pequeña. Así pues, teniendo un gráfico de Boltzmann para cada tiempo seleccionado, se encontró la evolución de la temperatura y posteriormente la densidad electrónica de los diferentes metales.

De los resultados obtenidos podemos concluir que en todos los casos la temperatura decae exponencialmente. En la plata es en donde podemos ver mejor este comportamiento esperado debido al enfriamiento del plasma mientras se expande con el transcurso del tiempo.

En el oro, el cobre y la aleación ocurre lo mismo, es decir, la temperatura también decae exponencialmente, lo importante a resaltar aquí es que la temperatura de la aleación resultó ser más parecida a la temperatura del cobre. Este comportamiento también se observó en la evolución temporal de las intensidades, donde las intensidades de las líneas de la aleación son más parecidas a la intensidades de las líneas del cobre.

Debido a que la aleación analizada fue de 55% de oro y 45% de Cu, sería esperable que la intensidad de emisión de la aleación sea aproximadamente la mitad de lo observado en Au y Cu por separado lo cual no resultó ser así.

El comportamiento descrito anteriormente, lo atribuimos a que el cobre tiene una energía de ionización más baja que el oro y por lo tanto se desprenden más partículas del cobre lo cual implica que la temperatura de la aleación sea más parecida a la temperatura del Cu.

Sin embargo aquí aparece el fenómeno de la fraccionización lo que complica el análisis cuantitativo de la determinación de la composición de la aleación, ya que este fenómeno depende de parámetros que están fuera de nuestro control como la profundidad del cráter que se genera en la superficie del blanco ya que este se encuentra en rotación, el área en donde se está ablacionando, etc.

Para determinar la densidad electrónica, el mecanismo dominante para el ensanchamiento de las líneas de emisión, debe ser el efecto Stark. Por lo tanto para calcular la densidad se necesita el ancho de las líneas de emisión, la temperatura correspondiente a dichas líneas y los parámetros de impacto iónico y electrónico, A y W respectivamente. En la literatura solo se encontraron los parámetros de impacto del cobre correspondientes a las líneas de 324.7 nm y 327.3, es por eso que solo se obtuvo la densidad electrónica del cobre.

Como se puede apreciar en los resultados, la densidad electrónica también decrece exponencialmente. Esto es debido a que con la expansión y consecuente enfriamiento del

plasma, la intensidad de líneas disminuye y comienzan a hacerse más angostas debido a que por recombinación también se reduce la densidad electrónica.

Se comprobó además, que el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico local (ETL), al menos en las transiciones del cobre en las cuales se calculó la densidad electrónica.

Finalmente se pudo comprobar que el plasma es ópticamente delgado ya que la auto-absorción estimada resulto ser menor al 1%.

REFERENCIAS

Introducción

- [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] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.

- [9] 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.
- [10] Helmut H., Telle, *In-situ assaying of materials using analytical spectroscopy*, U.K., 1996.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] Thorne A., Litzén U., Johansson, *Spectrophysics*, Springer, 1999.

Capítulo 1

- [1] Villagrán-Muniz, Navarro-González, Shock and thermal wave study of laser-induced plasma in air, by the photoacoustic probe beam deflection method, *Measurements in Science and Technology*, Vol. 14, 614-618, (2003)
- [2] M. Laroussi, "Cold Plasma", McGraw-Hill, *Yearbook of Science and Technology*, 43-45, (2002)
- [3] X.T. Wang, B.Y. Man, G.T. Wang, Z. Zhao, Y. Liao, B.Z. Xu, Y.Y. Xia, L.M. Mei and X.Y. Hu. *J. Appl. Phys.* 80, 1783 (1996).
- [4] L.S.T. Onge, M. Sabsabi and P. Cielo. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 12, 997 (1997).

- [5] S. Yalcin, D.R. Crosley, G.P. Smith and G.W. Faris. *Appl. Phys. B.* 68, 121 (1999).
- [6] L.S.T. Onge, M. Sabsabi and P. Cielo. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* 12, 997 (1997).
- [7] S. Yalcin, D.R. Crosley, G.P. Smith and G.W. Faris. *Appl. Phys. B.* 68, 121 (1999).
- [8] Helmut H., Telle, *In-situ assaying of materials using analytical spectroscopy*, U.K., 1996.
- [9] R. G. Root, *Laser and induced plasmas and applications*. Ed. Radziemski, Cremers, Marcel Dekker Inc., New York, 1989.
- [10] R.G. Root. *Laser Induced Plasmas and Applications*. Editado por L.J. Radziemsky, D.A. Cramers. (Marcell Dekker, USA, 1989).
- [11] Alonso M., Finn E. J., *Fundamentos Cuanticos y Estadisticos*,. ed. Fondo Educativo Interamericano, S.A. Vol. 3, pp. 98-99, 1976.
- [12] Corney A., *Atomic and Laser Spectroscopy*, Oxford University Press, 1979.
- [13] H.R. Griem. *Plasma spectroscopy*, (Mc Graw Hill, USA, 1964)
- [14] A. Thorne, U. Litzén, S. Johansson. *Spectrophysics*. (Springer- Verlag, Germany, 1999)
- [15] H.R. Griem. *Spectral Line Broadening by Plasmas*. (Academic Press, USA, (1974)
- [16] H.R. Griem. *Principles of Plasma Spectroscopy*. (Cambridge University Press, UK, 1997)
- [17] G. Bekefi. *Principles of Laser Plasmas*. (John Wiley and Sons, USA, 1976)
- [18] R.W.P. Mc Whirter. *Plasma Diagnostic Techniques*. Editado por R.H. Hudlestone, S.L. Leonard. (Academic Press, USA, 1965)

- [19] B.Y. Man. Appl. Phys. B. **67**, 241- 245. (1998)
- [20] Corney A., *Atomic and Laser Spectroscopy*, Oxford University Press, 1979.
- [21] Richter J., *In Plasma Diagnostics*, ed. W. Lochte-Holtgreven, North-Holland Publishing Company-Amsterdam, 1968.
- [22] H. O. Di Rocco. *Física Atómica Aplicada*. 1^o ed., Argentina, 1995.
- [23] Thorne A., Litzén U., Johansson, *Spectrophysics*, Springer, 1999.

Capítulo 2

- [1] Continuum, Surelite Specifications
- [2] John H. Mauldin, Luz, láser y óptica; McGraw-Hill; España; 120-122 (1991)
- [3] Griem, H; Plasma Spectroscopy, University Microfilms International, 234
- [4] Acton Research, Data Sheet of SpectraPro System
- [5] Princeton Instruments, Specifications of PI•MAX (Gen II)
- [6] Yu. Ralchenko, F.-C. Jou, D.E. Kelleher, A.E. Kramida, A. Musgrove, J. Reader, W.L. Wiese and K. Olsen. *NIST Atomic Spectra Database*, (version 3.0.2, 2005). [En línea]. Disponible en: <http://physics.nist.gov/asd3>. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

Capítulo 3

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

- [2] R. Nelly, J. Chem. Phys. 92, 5047 (1990).
- [3] Borisov Oleg, Mao Xianglei, Russo Richard, Effects of creter development on fractionation and signal intensity during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 55 1693-1704 (2000)
- [4] Thum-Jaeger, B K. Sinha and K P. Rohr, Phys. Rev. E 63, 016405 (2001).
- [5] G.G. Il'in, Kh. Salakhov, E.V. Sarandaev, The estimation of Stark Broadening Parameters of the neutral copper atoms, American Institute of Physics 156-159 (2001)
- [6] Mc Whirter R. W. P., *Plasma Diagnostic Techniques*, ed. by R. H. Huddleston, S. L. Leonard, p.p. 206, Academic Press, New York, 1965
- [7] Griem H.R. *Plasma spectroscopy*, Mc Graw Hill, USA, 1964
- [8] Thorne A., U. Litzén, S. Johansson. *Spectrophysics.*, Springer- Verlag, Germany, 1999
- [9] Y. Ralchenko, F.C. Jou, D.E. Kelleher, A.E. Kramida, A. Musgrove, J. Reader, W.L. Wiese, K. Olsen, NIST Atomic Spectra Database, Gaithersburg, MD, 3.0.2, 2005. Available online: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>. National Institute of Standards and Technology.