



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Espectroscopía de Rompimiento Inducida por
Láser en configuración de doble pulso para
análisis de muestras de acero: Optimización de
los parámetros experimentales

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICA

PRESENTA:

Angela Camacho de la Rosa



DIRECTOR DE TESIS

Dr. Hugo Martín Sobral
2015

Ciudad Universitaria, D.F.



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.

Hoja de datos del Jurado

1. Datos del alumno

Camacho de la Rosa Angela
56 45 95 91
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
104004199

Datos del tutor

Dr. Hugo Martín Sobral

Datos del Sinodal 1

Dra. Citlali Sánchez Aké

Datos del Sinodal 2

Dr. Edgar Álvarez Zauco

Datos del Sinodal 3

Dr. Arturo Robledo Martínez

Datos del Sinodal 4

Dr. Mathieu Christian Anne Hautefeuille

Datos del trabajo escrito

Espectroscopía de Rompimiento Inducida
por Láser en configuración de doble pulso
para análisis de muestras de acero
en configuración de doble pulso:
Optimización de los parámetros experimentales
82 p
2015

*Agradezco a mi familia, amigos, compañeros
y profesores.*

*Sin olvidar a quienes lucharon para que la
educación sea un derecho y a quienes hoy si-
guen peleando por otro México.*

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Espectroscopía por emisión atómica	1
1.2. Características de LIBS	2
1.2.1. Pre-ablación	5
1.2.2. Re-calentamiento	5
1.2.3. Ventajas de la configuración de doble pulso	7
1.3. Plasmas	7
1.3.1. Apantallamiento de campos y potenciales eléctricos externos	8
1.3.2. Oscilación de los plasmas	9
1.3.3. Comportamiento colectivo de plasmas	10
1.4. Rompimiento	12
1.4.1. Interacción del plasma con el ambiente	16
1.5. Espectro de emisión	17
1.5.1. Ensanchamiento de línea	21
1.5.2. Perfil de líneas de emisión	28
1.6. Criterios para la optimización	28
2. Instrumentación	31
2.1. Fuente Láser	32
2.2. Espectrógrafo	34
2.3. Dispositivos ópticos adicionales	35
2.4. Detectores	35
2.5. Generador de pulsos con retraso	37
2.6. Osciloscopio y fotodetector	37

2.7. Medidores de energía	38
2.8. Muestra: el acero	38
3. Montaje experimental	41
3.0.1. Posición de los plasmas	43
3.0.2. Posición de la fibra óptica	44
3.0.3. Número de tomas del espectro	44
3.1. Pre-ablación	45
3.2. Re-calentamiento	46
4. Resultados y discusión	48
4.1. Optimización del esquema pre-ablativo para maximizar la intensificación	53
4.1.1. Energía de Ablación	59
4.1.2. Punto de fusión	61
4.1.3. Optimización del esquema pre-ablativo	64
4.2. Optimización del esquema de re-calentamiento para maximizar la intensificación	67
4.2.1. Energía de excitación (E_{exc})	73
4.2.2. Optimización del esquema de re-calentamiento	77
4.2.3. Comparación de Pre-ablación y Re-calentamiento	79
5. Conclusiones	81

Resumen

La espectroscopía de rompimiento inducida por láser, mejor conocida como LIBS por sus siglas en inglés (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) es un método de espectroscopía por emisión atómica AES (*atomic emission spectroscopy*), cuya fuente es un plasma generado por la ablación de una muestra resultado de la incidencia de una alta concentración de energía proveniente de un láser pulsado de alta potencia.

La emisión obtenida con LIBS es entonces capturada, para luego analizarse espectralmente, con dos caminos para el análisis de la muestra ablacionada: cualitativo y cuantitativo. En ambos, las ventajas respecto a otras técnicas de análisis de muestras residen en la capacidad para analizar muestras sólidas, líquidas o gaseosas sin tener que prepararlas, un daño mínimo a la muestra y la posibilidad de hacerlo *in situ*.

La identificación de los componentes de una muestra es un objetivo que se alcanza sin mucho esfuerzo con el uso de LIBS, esto corresponde a un análisis cualitativo. Sin embargo, cuando el objetivo es la cuantificación de los componentes de la muestra, suelen encontrarse algunas desventajas, entre ellas que la ablación de la muestra no sea estequiométrica, que haya variaciones en la ablación pulso a pulso, dado que el análisis depende en gran medida de la matriz. Las desventajas enunciadas se superponen y en muchos casos, orillan a descartar LIBS como un método fiable para hacer análisis cuantitativo. Pero si se logran contrarrestar estos efectos y aprovechar las características de LIBS, se tiene entre manos una técnica útil en campos como la medicina, análisis de suelos e industria.

Con el afán de mejorar los resultados de esta técnica, desde hace algunos años se trabaja en la configuración de doble pulso DP, los resultados se caracterizan por la intensificación en la señal e incremento en la sensibilidad. Esto no sólo acarrea ventajas en los resultados, sino que suma un alto grado de dificultad al estudio de este tipo de configuraciones, que van desde la interacción de los plasmas de ablación según la configuración que se use, hasta la optimización de los parámetros involucrados en el proceso de intensificación.

El acero es una aleación presente en una inmensidad de ramas de la industria, su materia prima es el hierro, cuya extracción tiene lugar en diversos puntos del territorio mexicano, sin embargo, quienes lo extraen son empresas chinas o italianas, quienes después lo exportan a todo el mundo, incluyendo, paradójicamente a México. La composición del acero es distinta según el uso que quiera dársele, por lo que resulta trascendente contar con una técnica que permita cuantificar los componentes de esta aleación. LIBS se presenta entonces como una herramienta con potencial para su estudio.

En este trabajo se pretende optimizar la técnica de LIBS, en configuración de doble pulso para muestras de acero. Para lo cual se trabajó con dos esquemas de la configuración de doble pulso: pre-ablación y re-calentamiento.

El primer esquema se caracteriza por un pulso precursor que modifica el ambiente del pulso de ablación, ya que eleva la temperatura y disminuye la presión en la región donde se va a inducir el plasma de ablación. Aquí se experimentó la modificación de los retrasos entre pulso precursor y de ablación, Δt , para un barrido de energía del pulso de ablación de 0.5 a 100 mJ.

Mientras que en el esquema de re-calentamiento, el primer pulso ablaiona la muestra y un pulso posterior re-excita el micro-plasma generado; nuevamente se experimentó con la modificación de los retrasos entre pulsos Δt para un barrido en la energía de 0.2 a 5 mJ.

En los dos esquemas y para cada energía, se determinó la condición óptima Δt que maximiza el factor de intensificación I , correspondiente al cociente de Señal/Ruido de doble pulso sobre pulso sencillo.

En cada configuración se encontraron relaciones entre el factor de intensificación y algunos parámetros físicos. Para el caso pre-ablativo se encontró una dependencia con el punto de fusión de los elementos en la muestra, además de que pudo descartarse la dependencia de I con la energía del pulso de ablación E_{abla} . Por otro lado, en el esquema de re-calentamiento, se apuntala la dependencia de I con las energías de excitación de las especies detectadas y se corroboró la dependencia de I con E_{abla} , en contraste a lo observado en pre-ablación.

Cabe recalcar que la determinación de las condiciones óptimas en cada esquema, permiten catalogar a re-calentamiento como una poderosa técnica

para el análisis de muestras en bajas energías y a pre-ablación como una técnica confiable en energías altas.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Espectroscopía por emisión atómica

Como consecuencia de la interacción entre radiación electromagnética y materia, puede ocurrir que electrones de un átomo alcancen una transición entre niveles de energía, dando pie a un fenómeno de emisión o absorción de radiación, en otro caso su dispersión. El estudio de esta interacción a partir del análisis de luz emitida, se conoce como espectroscopía. Cada elemento se caracteriza por su espectro de emisión por lo que con el uso de la espectroscopía se puede asociar el estudio de la radiación con la composición de la materia.

Este método permite identificar qué elementos están presentes durante la interacción, basta identificar las longitudes de onda de la emisión con su respectivo elemento, tablas obtenidas por diversos métodos experimentales pueden ser consultadas abiertamente en NIST ¹.

En la espectroscopía por emisión atómica AES (*Atomic Emission Spectroscopy*), el objetivo es determinar la composición de una muestra, con la particularidad de que las especies a analizar, se encuentran en un medio gaseoso de alta energía, que se consigue vaporizando o atomizando la muestra, para producir especies atómicas libres, neutras o iónicas.

La AES permite la cuantificación de los componentes en términos de las

¹Acrónimo en inglés de Instituto Nacional de Estándares y Tecnología, institución dependiente del gobierno de Estados Unidos.

concentraciones relativas o masas absolutas.

1.2. Características de LIBS

LIBS usa como fuente de radiación la luz que emite un plasma. El plasma se consigue al enfocar con una lente convergente, un láser pulsado de alta potencia sobre la muestra en estudio, de modo que este plasma constituye el medio gaseoso de alta energía requerido en AES. En seguida la luz emitida es colectada mediante una fibra óptica, que además sirve de transporte a un dispersor de frecuencias, para entonces ser analizada. Con el afán de tener resultados reproducibles y que compensen las fluctuaciones en la composición de la muestra, las señales de distintos disparos del láser² son promediadas.

Al ser concentrada una densidad elevada de energía del pulso láser sobre la muestra, la radiación calienta localmente el material, hasta que alcanza la temperatura necesaria para la descomposición. Una fracción de la energía del láser se transfiere a la muestra y es precisamente ésta la que permite la vaporización.

En muestras sólidas, la composición de la muestra es determinante en la temperatura que debe alcanzarse para comenzar la vaporización, los puntos de fusión, en particular para conductores térmicos, tienen una fuerte influencia en que una ablación sea o no estequiométrica.

El vapor formado por el material en estudio y parte de lo que hay en los alrededores, alcanza temperaturas de 10 000 °C. Los electrones libres en el vapor, adquieren energía de la radiación incidente, que a continuación transmiten mediante colisiones a átomos vecinos, en un pequeño lapso de tiempo los electrones han entregado la energía suficiente para ionizar parcialmente los átomos del vapor, es decir, se tiene un gas radiando cuyos electrones y átomos están excitados: un plasma.

En el caso de muestras sólidas, como las de este trabajo, la vaporización no se puede catalogar como un proceso de sublimación puro, puesto que la transición sólido-vapor, puede presentar una fase líquida. Para disminuir estos efectos se trabaja con pulsos lo suficientemente cortos e intensidades

²Estas señales por sí solas pueden ser una medición en LIBS.

suficientemente altas. Si además, la ablación no se hace en vacío, el efecto de la presión da lugar a ondas de choque, pues la tasa inicial de expansión del plasma es de $10^5 - 10^6$ m/s.

Más adelante se va a adentrar en la física alrededor del plasma de ablación, sin embargo, por ahora se puede adelantar que éste tiene una evolución en el tiempo, lo que se traduce en una evolución del espectro. La vida del plasma se divide en tres etapas: formación, expansión y enfriamiento, que en el espectro representan:

- Formación: la luz del plasma es dominada por luz blanca, en términos prácticos es un espectro continuo, resultado del *bremstrahlung*³. Las variaciones en la intensidad en función de la longitud de onda son pequeñas.
- Expansión: Para este punto, la temperatura del plasma comienza a bajar. En el espectro, las líneas de emisión son significativamente más grandes que la señal que proviene del *bremstrahlung* o cualquier otra radiación de fondo.
- Enfriamiento: el plasma se enfría por completo, en esta fase las líneas de emisión decaen.

Usar un espectro de la primera fase, acarrea información muy pobre respecto a la composición cualitativa de la muestra, excluyendo la posibilidad de hacer un análisis cuantitativo, entonces la recolección de la radiación debe tener lugar en las últimas dos etapas.

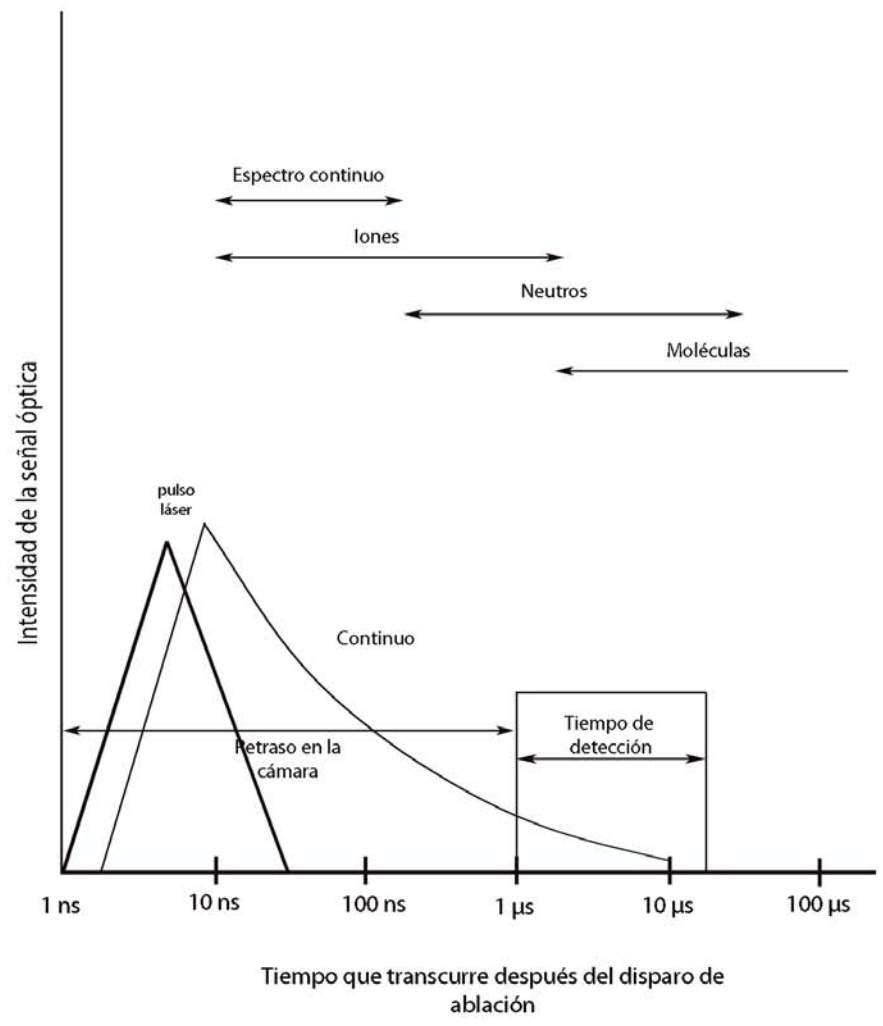
En la Figura 1.1 se observa la evolución temporal del plasma generado con pulsos láser de ns a presión atmosférica.

La señal del plasma es capturada con una fibra óptica, enseguida un monocromador hace la descomposición espectral de la señal, dicha señal es capturada con una cámara ICCD.

Este procedimiento tiene lugar si se hace el análisis de un pulso sencillo, el objetivo de este trabajo es la optimización de doble pulso en muestras de acero, por lo que posteriormente se va a abordar la dinámica de los plasmas en cuestión. Para ascender en el nivel de complejidad, hay que prestar atención primero a la dinámica del plasma de un pulso sencillo.

³La radiación emitida por el frenado de partículas cargadas.

Figura 1.1: Evolución temporal del plasma, caracterizado por las especies que dominan la emisión [1].



Con el afán de mejorar LIBS en la detección y cuantificación de elementos minoritarios en un material, se usa la configuración de doble pulso DP, también conocida en algunas referencias como pulso dual. Introducir otro plasma da pie a distintas configuraciones: en una se tienen dos plasmas de ablación interactuando lo que permite una geometría colineal y ortogonal, mientras que la otra configuración sólo admite un plasma de ablación y otro en aire, también ortogonal. Para este trabajo se escogió la última modalidad.

Con la elección previa es posible caracterizar dos esquemas conocidos como pre-ablación y re-calentamiento.

En la Figura 1.2 se presenta un esquema de la configuración de doble pulso. El número uno indica qué fuente láser dispara primero, el dos la fuente que se dispara al último; la flecha en rojo corresponde al pulso de ablación normal a la muestra y la flecha azul el pulso de re-excitación o pre-ablación según sea el caso, paralelo a la muestra. Los detalles respecto a cada esquema se presentan enseguida.

1.2.1. Pre-ablación

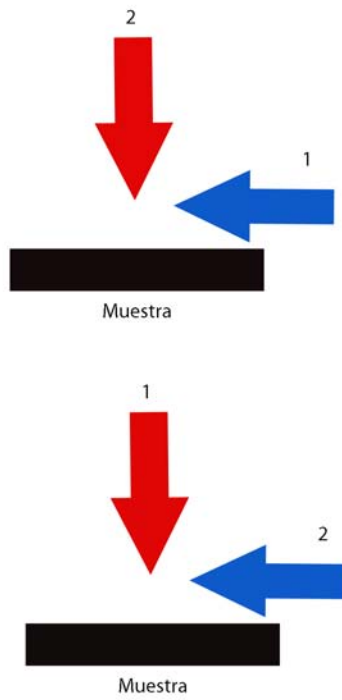
Un láser pulsado genera un plasma en aire a aproximadamente medio milímetro de la muestra a analizar, el haz del láser y la muestra son paralelos, a continuación se induce un plasma sobre la muestra, el haz y la superficie de la muestra son normales.

En este trabajo se obtiene el tiempo de retraso óptimo que debe existir entre la formación del plasma en aire y el plasma de ablación, tal que la intensificación de la señal sea maximizada. Este intervalo de tiempo es distinto para cada energía del láser de ablación.

1.2.2. Re-calentamiento

En este caso, el plasma de ablación ocurre primero y es excitado por el plasma en aire, la configuración geométrica se conserva. Nuevamente se determina el tiempo óptimo entre plasmas para que la intensificación de la señal se maximice.

Figura 1.2: Configuración en doble pulso para LIBS: pre-ablación (arriba), re-calentamiento (abajo).



1.2.3. Ventajas de la configuración de doble pulso

Las ventajas de DP respecto a SP son las siguientes:

- Incremento en la señal de las líneas de emisión.
- Adelgazamiento de las líneas de emisión.
- Mejoría en la reproducibilidad del espectro.

1.3. Plasmas

En la naturaleza se pueden encontrar gases ionizados, los plasmas son un ejemplo. Una característica fundamental de los plasmas es la capacidad de apantallar potenciales eléctricos externos. Esta propiedad permite afirmar que el volumen del plasma está casi libre de potenciales eléctricos o campos externos, razón por la que suele describirse a los plasmas como gases *cuasi-neutros*. Además, su dinámica no está determinada por las condiciones locales del plasma, sino que es altamente dependiente de lo que suceda en sus bordes. Esto conlleva a una definición algo más precisa de lo que es un plasma: un gas cuasi-neutro con partículas cargadas y neutras que exhiben un comportamiento colectivo [2].

En los plasmas la densidad de electrones y iones es casi la misma, de modo que no tienen contribuciones a la carga eléctrica total del plasma, los átomos neutros tampoco contribuyen a ésta, por lo que a nivel colectivo las fuerzas de tipo Coulomb en el plasma son nulas.

El resultado de enfocar en un material una alta concentración de energía proveniente de un láser pulsado, es un gas ionizado que cumple con las características de los plasmas, según la anterior definición.

Para caracterizar un plasma y su evolución, deben ser conocidos al menos dos parámetros, en primer lugar la temperatura del plasma T y en segundo lugar, el número de partículas por unidad de volumen o densidad de partículas n . Para el análisis en LIBS es muy común determinar estos valores, en este trabajo no se hará este análisis pues el propósito jerárquico es la optimización de la técnica.

Sin embargo, estos dos parámetros son gradientes en el interior del plasma, por lo que la interacción o apantallamiento de los campos externos no

es perfecta. En la frontera del plasma sí hay una interacción con los campos eléctricos externos, además ahí la temperatura disminuye y crece conforme se acerca al centro.

1.3.1. Apantallamiento de campos y potenciales eléctricos externos

El plasma delimita su frontera por una nube; en ella hay partículas cargadas, alrededor deben aglutinarse partículas con carga opuesta. Esta concentración de cargas opuestas acarrea una neutralización de la carga en conjunto, que funcionan como una barrera para campos electromagnéticos (apantallamiento). Los parámetros que caracterizan el plasma son útiles para definir el alcance del apantallamiento.

La densidad de partículas n de una especie en equilibrio térmico sujetas a un potencial, según la ley de Boltzmann es

$$n(x) = n_0 \exp\left(-\frac{q\Phi}{kT}\right) \quad (1.1)$$

Con n_0 la condición inicial, x la posición, q la carga eléctrica, Φ el potencial eléctrico externo, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. El plasma es cuasi-neutro y por tanto la densidad iónica y electrónica debe ser aproximadamente igual.

Ahora bien, pequeñas perturbaciones en el plasma, traen consigo reacomodos en la distribución de partículas, en consecuencia n cambia y por tanto también el potencial. Esta dependencia se expresa por medio de la ecuación de Poisson unidimensional:

$$-\frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (1.2)$$

Con ρ : densidad de carga eléctrica y ε_0 : permitividad eléctrica del vacío. En el desarrollo en serie de Taylor para potenciales mucho menores que $\frac{kT}{e}$, se considera únicamente el término lineal. Por lo que el problema se reduce a una ecuación cuya solución general es la superposición de exponenciales crecientes y decrecientes. El sentido físico expresado en las condiciones de frontera, indica que la solución válida es únicamente la de término negativo:

$$\Phi(x) = \Phi_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right) \quad (1.3)$$

donde se ha definido el parámetro:

$$\lambda_D := \left(\frac{\varepsilon_0 k T}{n e^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.4)$$

A λ_D se le conoce como longitud de Debye y mide la distancia de apantallamiento. Tomando en cuenta que la longitud de Debye es inversamente proporcional a n . Lo que sucede en el plasma es que la presencia de muchos electrones cancelará con facilidad los cambios en la distribución de carga. Así, la neutralidad del plasma se alcanza en distancias cortas, mientras que para n pequeña el potencial tiene más posibilidades de penetrar en el plasma. La cuasi-neutralidad queda entonces definida en términos del apantallamiento.

Falta ahondar sobre otra característica fundamental en los plasmas: su comportamiento colectivo. Para hacerlo, deben excluirse los casos de gases ionizados tales que su densidad sea muy baja o que no permitan el uso de la estadística de Boltzmann que se usó explícitamente arriba, estas condiciones se traducen en:

- El número de partículas en una esfera de radio λ_D es mucho menor a uno: $N_D \equiv n\left(\frac{4}{3}\pi\lambda_D^3\right) \ll 1$
- La longitud λ_D debe ser menor que las dimensiones del plasma L : $\lambda_D \ll L$ con $L^3 \propto V$

1.3.2. Oscilación de los plasmas

Suponga que en el plasma los iones y los electrones definen regiones con partículas de uno u otro tipo. Si los electrones son desplazados respecto a los protones, que por el momento se mantienen fijos, se origina una carga eléctrica negativa en un extremo y la misma carga positiva en el otro. Esto es semejante a lo que sucede en un condensador de placas paralelas, generándose el campo eléctrico:

$$E = -\frac{e \langle n \rangle}{\varepsilon_0} x \quad (1.5)$$

Con x el desplazamiento de la carga y $\langle n \rangle$: la densidad de partículas promedio.

Este campo empuja los electrones y protones del plasma, hasta que son acelerados. La masa de los protones es aproximadamente 1800 veces la de los electrones, por lo que puede despreciarse la aceleración de las cargas positivas, por lo que en segunda Ley de Newton la masa del electrón, m_e , es la única que prevalece:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{e^2 \langle n \rangle}{m_e \epsilon_0} x \quad (1.6)$$

Esta ecuación corresponde a la de un oscilador armónico y su solución describe trayectorias de tipo seno y coseno superpuestas, donde basta añadir una fase δ para dejarla expresada sólo en términos del coseno:

$$x = A \cos(\omega_p t + \delta) \quad (1.7)$$

En donde se ha definido $\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 \langle n \rangle}{m \epsilon_0}}$, mejor conocida como la frecuencia del plasma, y A una constante que se determina mediante la condiciones iniciales.

1.3.3. Comportamiento colectivo de plasmas

En un plasma, la identidad individual de cada partícula se difumina y es sustituida por el estudio del comportamiento colectivo del plasma. Esto es similar al estudio que se hace en la dinámica de fluidos, con la particularidad de que los plasmas cuentan con partículas cargadas.

La oscilación del plasma y el apantallamiento de potenciales o campos eléctricos externos, permiten atribuir un comportamiento colectivo a los plasmas.

Un plasma se expande debido al gradiente de presiones que existe en su entorno y el que genera él mismo. Además de la presencia de fuerzas originadas por los campos eléctricos, el proceso de difusión o expansión del plasma es similar al de una caminata aleatoria. Esto debido a que el flujo va de una región de alta densidad a una de baja, aunque la aleatoriedad no es tan severa, por tener carga eléctrica y que el plasma no se forma en general en un espacio isotrópico.

Si no se suministra energía por medio de alguna fuente, este plasma va a decaer hasta extinguirse, esta difusión es proporcional a un decaimiento exponencial. La evolución del plasma va acompañada por algunos fenómenos, que a continuación se describen.

Radiación de frenado (*Bremsstrahlung*)

En los primeros instantes de vida del plasma, abundan las partículas libres cargadas, muy energéticas en esos instantes. Estas partículas libres son desaceleradas debido a los campos eléctricos de partículas vecinas. En consecuencia, se observa la emisión de radiación de las primeras, que después de este desvío en su trayectoria permanecen libres. Esta radiación se conoce como *Bremsstrahlung* o radiación libre-libre, que se caracteriza por tener un espectro continuo.

Recombinación

El plasma está nutrido por electrones, iones y partículas neutras. En el caso donde un electrón y un ión en estado base colisionan a una baja velocidad relativa, la probabilidad de que se recombinen para dar un átomo neutro es alta. Si la recombinación se efectúa, por la conservación del momento se emite un fotón. Este fenómeno se llama recombinación radiativa, y de hecho parte de esta radiación es colectada en LIBS.

En la ecuación de continuidad, la recombinación se introduce como una fuente negativa o sumidero, cuya solución indica que la densidad es inversamente proporcional al tiempo. Cuando n es alta, la recombinación es el proceso dominante, mientras que al disminuir n el proceso de difusión es el dominante.

En el proceso de ablación, los primeros instantes del plasma son dominados por la recombinación y la radiación *bremsstrahlung*.

Líneas de emisión

La radiación por líneas de emisión es resultado de transiciones atómicas características de los elementos presentes en la ablación.

Cuando se tienen estados con un bajo número cuántico, se espera que sean poblados mayoritariamente. Las transiciones resultado de la excitación de tales estados base son las que dominarán la emisión de línea, en este tipo de radiación tienden a predominar las líneas de resonancia, por lo que en el espectro de emisión su intensidad suele ser mayor.

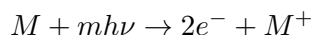
Esta radiación domina después de los 100 ns de creado el plasma, de modo que es la fase de la radiación que es útil para el análisis en LIBS.

1.4. Rompimiento

A nivel macroscópico, se sabe que se ha llevado a cabo el proceso de rompimiento dieléctrico de una muestra por la incidencia de radiación láser, si sobre la región en donde se focalizó la energía se observa un destello. Ahora bien, a nivel atómico pueden tener lugar tres mecanismos de rompimiento: la ionización multi-fotónica, *bremstrahlung* inverso y ionización en cascada.

- Ionización multi-fotónica

Ocurre cuando un átomo o molécula absorbe un número suficiente de fotones para ser ionizado o cuando un electrón de valencia es expulsado a la banda de conducción; el proceso es:



en donde m es el número de fotones. Para que tenga lugar esta ionización, m debe ser mayor a la parte entera de $[\frac{\varepsilon_1}{h\nu} + 1]$, con ε_1 el potencial de ionización. Este tipo de ionización es relevante para longitudes de onda cortas.

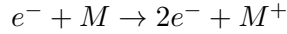
- *Bremstrahlung* inverso

Es la emisión de un fotón cuando un ión colisiona a alta velocidad con un electrón que se encuentra en reposo. En el contexto de la incidencia de radiación láser, un electrón absorbe la energía del láser cuando un núcleo colisiona con él.

- Ionización en avalancha

Al incidir la radiación láser sobre la muestra, gran parte de la energía es absorbida por los electrones que colisionan con átomos neutros. Si

estos electrones ganan suficiente energía, ionizan la malla de átomos, es decir, ionizan el material de la región enfocada a través de la reacción:



Eventualmente esta reacción se repite, lo que conduce a un incremento exponencial en el tiempo de la concentración de electrones.

Para que pueda ocurrir la ionización en cascada se requieren dos condiciones: la presencia de un electrón inicial y que los electrones adquieran una energía de ionización mayor a la energía de ionización del material ablacionado.

El rompimiento dieléctrico tiene una alta dependencia con la presión [1]. De hecho la ionización en cascada está precedida por el mecanismo multi-fotónico o *bremmstrahlung* inverso si la presión en la superficie es baja o alta respectivamente.

En presión baja, el mecanismo multi-fotónico permite contar con el electrón inicial, la ionización a su vez tiene lugar siempre que la longitud de onda de la radiación incidente sea suficientemente pequeña y la irradiancia suficientemente alta. También se consigue si hay impurezas en la muestra con bajos potenciales de ionización, que permiten la ionización multi-fotónica y originan los electrones iniciales para la ionización en cascada.

En estos tipos de ionización es necesario, en general, contar con altos valores de irradiancia⁴ del láser. Para sólidos se ha observado rompimiento con valores de $10^6 \frac{W}{cm^2}$.

Rompimiento en sólidos

Comúnmente los líquidos y sólidos se clasifican de acuerdo a su respuesta a la radiación, unos son absorbentes y otros transparentes.

Los materiales transparentes son aquéllos cuya longitud de absorción⁵ a bajas irradiancias es comparable con la longitud de onda del láser. Mientras

⁴La irradiancia se define con la razón: $\frac{I}{A \cos \theta}$ = Intensidad de la radiación/elemento de superficie proyectado en el plano ortogonal.

⁵La distancia en el material tal que la probabilidad de que la partícula sea absorbida en esa posición ha caído a e^{-1} .

que los materiales absorbentes son los materiales que a pulsos cortos pueden generar un vapor que se ioniza rápidamente, en esta categoría están los metales.

Ablación térmica

Para remover átomos de un material, es necesario romper las ataduras que lo mantienen unido, entonces, es necesario suministrar una cantidad de energía superior a la energía de amarre. Un mecanismo para suministrar energía, incluso superior a la de amarre, es con radiación láser.

El tipo de interacción que ocurre entre el láser y por ejemplo sólidos, depende en gran medida de la longitud de onda del pulso del láser, si ésta corresponde al umbral de los microsegundos a nanosegundos, es de esperarse que el proceso de ablación dominante sea el térmico.

En la ablación térmica, la energía de la radiación incidente es absorbida por una capa delgada de la superficie de la muestra y subsecuentemente hay un calentamiento instantáneo del lugar donde se focalizó la energía. Luego por difusión térmica, las regiones vecinas también son calentadas.

Para la duración del pulso en el rango de los ns a μ s esta difusión térmica tiene lugar. Según la temperatura que se consiga, el material puede ser derretido, evaporado o llevado al estado de plasma.

En cambio, si el pulso está en el umbral de los picosegundos, la difusión no tiene lugar y la evaporación y formación de plasma es inmediata.

A nivel atómico, el calentamiento de la muestra es resultado de las colisiones entre las especies, debidas a un corto camino libre medio en la configuración. La temperatura alcanzada puede inducir esfuerzos que culminen en ablación, incluso explosiva.

Además, el calentamiento de la muestra implica modificaciones en algunas de sus propiedades ópticas, como por ejemplo: la reflectancia, coeficiente de absorción y longitud de penetración óptica.

El material que hay en el plasma puede tener orígenes distintos, como el rompimiento de la energía de amarre, en el caso de una fracción de iones y electrones, o de la vaporización alcanzada por el campo de temperaturas inducido, en átomos y moléculas.

El gradiente de presiones y temperatura que genera el haz incidente, es

mayor en esta dirección y resulta débil en el plano de la muestra, por lo que hace que el plasma se propague en forma normal a ella, tal como lo haría un gas en una expansión adiabática.

Eficiencia en la ablación

La eficiencia del proceso de ablación depende de los parámetros del láser y las características de la muestra.

Considere la ecuación de calor unidimensional sobre la superficie de la muestra, donde se enfoca la energía del láser [3]:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{v}{D} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{Q}{k} = 0 \quad (1.8)$$

En donde Q : fuente, v : velocidad de difusión y κ : difusividad térmica.

El que suministra la energía a la superficie es el haz láser, por lo que éste es la fuente Q , cuyo haz tiene un perfil gaussiano:

$$Q(r, t) := AI_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2}\right) \quad (1.9)$$

Con A : absorbanza, I_0 : irradiancia y ω : el ancho de haz del láser. La solución a (1.8) sujeta a las condiciones de frontera adecuadas es:

$$T = \frac{AI_0\omega}{\sqrt{2\pi\kappa\rho c}} \arctan\left(\frac{\sqrt{8\kappa t}}{\omega}\right) \quad (1.10)$$

Con c : calor específico, t : tiempo y ρ : la densidad de masa de la muestra. De modo que para una determinada radiancia absorbida por la muestra, la solución (1.10) permite obtener el tiempo en que la superficie de la muestra alcanza la temperatura de fusión y vaporización.

La cantidad de material ablacionado se obtiene de conservación de la energía, por lo que los mecanismos de pérdida, como conducción de calor, recondensación de vapor, contribución de la energía del láser a la expansión de la nube de vapor, se pueden despreciar en este análisis. Así, el volumen ablacionado es:

$$V = \frac{AW_{laser}}{\rho(E_v + c\Delta T)} \quad (1.11)$$

Con V : volumen ablacionado, E_v : entalpía de vaporación específica y ΔT : diferencia de temperaturas de la temperatura de ebullición y la ambiente.

Las cantidades volumen y tiempo al que ocurre la ablación, pueden jugar un papel importante en una configuración de doble pulso, puesto que la señal crece conforme lo hace el volumen de ablación. En particular para pre-ablación, se ha encontrado un incremento en V debido al pulso que calienta la región a ablacionar.

1.4.1. Interacción del plasma con el ambiente

La interacción del plasma de ablación con el ambiente tiene dos vías de manifestación:

- La expansión del vapor a alta presión induce una onda de choque.
- Parte de la energía del plasma se transfiere a la atmósfera mediante conducción térmica, radiación y calentamiento resultado de la onda de choque.

Los gases se caracterizan por su capacidad de absorción de la radiación. Por ello tienen un alto grado de responsabilidad en la creación y propagación del plasma de ablación. Por un lado, se tiene que el gas del ambiente (atmósfera) es transparente a la radiación láser, situación relevante en pre-ablación; mientras que los gases ionizados pueden absorberla, relevante en re-calentamiento.

Absorción de la radiación incidente en el plasma

Calcular la absorción del plasma a un segundo pulso láser, es particularmente importante en el estudio de la configuración de recalentamiento.

El coeficiente de absorción de radiación láser en un material evolucionando que está compuesto de vapor y plasma generado por ablación láser, es:

$$\alpha = \frac{\nu}{c} \frac{\omega_p^2}{\omega^2 \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2}} \quad (1.12)$$

Con ω : frecuencia angular de la radiación láser, ω_p : frecuencia característica del plasma y ν : frecuencia de colisiones de electrones con iones y átomos.

En el caso de pre-ablación puede sugerir una reducción del efecto conocido como apantallamiento por el plasma⁶, que será tratado con mayor detalle en la sección de resultados.

Esta aproximación será útil más adelante en la suposición de un plasma ópticamente delgado, que según el anterior desarrollo, corresponde a un coeficiente de absorción despreciable, es decir, transparente a la radiación.

La forma en que interacciona el plasma con el ambiente y la absorción de la radiación láser, tienen relevancia en las configuraciones experimentales a estudiar, puesto que la interacción del plasma en aire con su ambiente, constituye el ambiente precursor del plasma de ablación para la configuración pre-ablativa.

Siguiendo esta construcción teórica, en pre-ablación, se espera un ambiente de baja presión y con temperatura alta para el plasma de ablación. Mientras que en recalentamiento, se espera un gas ionizado con la posibilidad de absorber radiación proveniente del segundo pulso.

1.5. Espectro de emisión

La transición entre niveles de energía de los electrones de un átomo, tiene lugar siempre que tales electrones alcancen la energía $\Delta E = h\nu$ o múltiplos de ésta. Así, sólo los fotones con estas energías específicas son emitidos por el átomo. El espectro de emisión es la colección de frecuencias a las que estas transiciones ocurren.

La cimentación de algunas suposiciones respecto al plasma de ablación, permite hacer un análisis del espectro de emisión del plasma, tal que los resultados arrojen información útil de la composición de la muestra ablacionada.

La primera suposición es la de un plasma en equilibrio termodinámico local, LTE por sus siglas en inglés. En el contexto de la termodinámica, se define un sistema en equilibrio termodinámico, como aquel que se encuen-

⁶En el contexto de LIBS suele referirse como *plasma shielding*.

tra en el estado donde el sistema maximiza su entropía, lo que se traduce en que sus variables intensivas como temperatura y presión se mantienen constantes. En el contexto de plasmas, esta condición se puede alcanzar localmente, cuando la función de Planck para la radiación de cuerpo negro, distribución de Boltzmann para la población de estados excitados y distribución de velocidades de Maxwell, se satisfacen simultáneamente para una misma temperatura.

Bajo esta suposición de LTE, las densidades de electrones y iones se determinan usando las ecuaciones de Saha [3]:

$$\frac{N_e N_a^{z+1}}{N_a^z} = \frac{2}{\Lambda_e^3} \frac{u_a^{z+1}(T, \Delta E_{a,z+1}^{ion})}{u_a^z(T, \Delta E_{a,z}^{ion})} \exp\left(-\frac{E_{a,z}^{ion} - \Delta E_{a,z}^{ion}}{kT}\right) \quad (1.13)$$

En donde $u_a^{z+1}(T, \Delta E_{a,z}^{ion})$: son las funciones de partición de los iones respectivos, Λ_e : es la longitud de onda de los electrones de DeBroglie, $\Delta E_{a,z}^{ion}$: es la reducción de la energía de ionización, $N_{a,n}^z$: es la densidad de población del estado de ionización z en el estado n y k : es la constante de Boltzmann.

El siguiente objetivo es la determinación de la intensidad de la radiación.

Considere que una capa de material con geometría rectangular está sometida a radiación, es decir, la está atravesando un haz, como puede ser un láser. Este material tiene una densidad de partículas n , sección transversal σ_λ y ancho ds . Entonces, el elemento de área que cruza la radiación es $dA = n\sigma_\lambda ds$. De modo que el cambio relativo de la intensidad debido a la absorción o dispersión tendrá pérdidas, que van como el elemento de área transversal $dI_\lambda = -I_\lambda d\tau_\lambda$. Aquí se ha definido a τ_λ que es la longitud de penetración óptica.

Suponga ahora, que la intensidad aumenta al atravesar este volumen, como puede suceder para el caso de creación y dispersión de fotones. Aquí el nuevo coeficiente de emisión ε actúa como una fuente de radiación y $dI_\lambda = \varepsilon ds$. La superposición de estos comportamientos permite escribir la variación de la intensidad de la radiación al atravesar un medio como:

$$\frac{dI_\lambda}{ds} = \varepsilon - \alpha I \quad (1.14)$$

La solución es:

$$I = I_0 e^{-\alpha s} + \frac{\varepsilon}{\alpha} (1 - e^{-\alpha s}) \quad (1.15)$$

Una suposición adicional al LTE, es el de un plasma ópticamente delgado. Al incidir radiación sobre el plasma, puede ocurrir que los fotones incidentes sean absorbidos o no, en el que caso en que la probabilidad de que ocurra esto es casi nula, se dice que el plasma es ópticamente delgado o transparente a la radiación.

Esta condición implica que se satisfaga $\alpha s \ll 1$. De modo que (1.15) puede aproximarse mediante su serie de Taylor, simplificándola a:

$$I(\lambda) = \frac{\varepsilon}{\alpha} (1 - 1 - (-\alpha)s + \dots) \approx \varepsilon s \quad (1.16)$$

Bajo las suposiciones de LTE y delgadez óptica, aún es necesario conocer el coeficiente de emisión para el análisis del espectro.

El coeficiente de emisión debe contemplar los distintos fenómenos que se presentan en la evolución del plasma antes mencionados: transiciones de línea, *bremstrahlung* y recombinación. Es común denominarlos como transiciones ligado-ligado, libre-libre y libre-ligado respectivamente, por el estado inicial y final de las partículas en cuestión.

Entonces el coeficiente de emisión está dado como la suma de las contribuciones de cada tipo de emisión:

$$\varepsilon = \varepsilon_l + \varepsilon_{ll} + \varepsilon_{la} \quad (1.17)$$

A su vez, el coeficiente de emisión de línea es la suma de los coeficientes de todas las especies, estados de ionización y todas las transiciones dentro del plasma. El ensanchamiento de estas líneas de emisión y los mecanismos que lo generan merecen ser tratados con detenimiento y se hará posteriormente.

Por otro lado, los coeficientes de emisión libre-amarre y libre-libre están dados por [3] (i se refiere a la condición final libre o amarre):

$$\varepsilon_{li} = C_{li} \sum_a \sum_z z^2 N_{a,z} \quad (1.18)$$

y

$$C_{li} = \frac{128}{3} \pi^2 \frac{(\alpha a_0)^3 E_H}{\sqrt{3\pi}} \sqrt{\frac{E_H}{kT}} \frac{c}{\lambda^2} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda \kappa_B T}\right) N_e \quad (1.19)$$

Con C_{li} característico para cada especie; α : la constante de estructura fina, a_0 : el radio de Bohr, E_H : la constante de Rydberg, h : constante de Planck y c : velocidad de la luz.

Sin embargo, la radiancia espectral del plasma de ablación es detectada a una distancia finita de la localización del plasma. Entonces la señal que recibe el espectrógrafo no es la señal emitida por el plasma en su totalidad, corresponde a una sección cónica o elemento de ángulo sólido que atraviesa la radiación. Esto lleva a considerar en el cálculo de la radiancia, características espectrales del espectrómetro y como parte intrínseca al uso de éste, el ensanchamiento de las líneas de emisión debidas al espectrógrafo. Establecidas estas condiciones, se calcula el flujo de radiación espectral [3]:

$$I_m(\lambda) = \frac{dA_s}{r^2} \xi(\lambda) \int_0^\infty f(\lambda, \lambda', \Delta\lambda^a) I(\lambda') d\lambda' \quad (1.20)$$

aquí $I_m(\lambda)$ es el flujo de radiancia espectral, $I(\lambda)$ la intensidad de la radiancia espectral que llega a la entrada del detector, dA_s el elemento de área la apertura de entrada del espectrógrafo, $\xi(\lambda)$: factor característico del canal de observación, $f(\lambda, \lambda', \Delta\lambda^a)$: función que describe el ensanchamiento del instrumental, r : distancia del origen del plasma a la entrada del detector y $\Delta\lambda_a$: el ancho total a media altura del ensanchamiento asociado al instrumental.

Note que hay dos caminos para el análisis, el primero supone el conocimiento de los parámetros involucrados en (1.20) para finalmente efectuar el cálculo del flujo de radiación. El segundo parte del conocimiento del espectro de emisión, lo que permite determinar alguno de los parámetros involucrados. En términos experimentales queda claro que el segundo camino es el que puede ser útil, en concordancia a la información que se recaba en LIBS.

La suposición que establece que el plasma es ópticamente delgado conlleva a (1.16), en donde la radiancia (la intensidad de la línea), es directamente proporcional al coeficiente de emisión, que a su vez es directamente proporcional a la densidad de especies N . Por lo que si una especie es minoritaria en la composición de la muestra, es de esperarse que la intensidad de la línea en el espectro asociada a esta especie sea baja.

Con la configuración de doble pulso se pretende intensificar la señal para elementos en esta condición, mejorando de este modo el análisis cuantitativo

de LIBS para especies minoritarias. A modo de hipótesis, se sugiere que este resultado es posible en doble pulso, en parte al incremento de la temperatura del plasma de ablación, contrarrestando así la influencia de la exponencial decreciente en el coeficiente de emisión (1.19).

Un elemento adicional en este desarrollo teórico, consiste en contar con las herramientas para calcular la temperatura del plasma de ablación. Suponga que la implementación experimental le permite conocer al menos un par de líneas de emisión de una misma especie, pero con distintos niveles de energía superior; bajo la suposición de equilibrio termodinámico local, es posible calcular la temperatura del plasma. Para ello considere que la intensidad integrada de una línea es [1]:

$$I_{ij} = N_i^z A_{ij} = \frac{A_{ij} g_i}{u^z} N^z \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (1.21)$$

Con A_{ij} : probabilidad de transición del estado i al j , k : constante de Boltzmann, N_i^z : la densidad de población del estado de ionización z en el estado i , u_z : la función de partición del estado de ionización z y g_i : peso estadístico.

Si se linealiza la expresión (1.21), entonces [1]:

$$\ln\left(\frac{I_{ij}}{A_{ij} g_i}\right) = \ln\left(\frac{N^z}{u^z(T)}\right) - \frac{E_i}{kT} \quad (1.22)$$

Aunque como ya se había adelantado, no se efectuará este cálculo en este trabajo.

1.5.1. Ensanchamiento de línea

Según la teoría cuántica básica, el espectro de emisión debe estar compuesto por líneas asociadas a una sola frecuencia o longitud de onda, ya que las transiciones atómicas ocurren únicamente en valores cuantizados de la energía. Entonces el espectro, que no es más que una gráfica de la intensidad de la radiación en función de la frecuencia o longitud de onda, tendría que verse como una colección de deltas de Dirac con distintas intensidades. Sin embargo, las líneas de un espectro experimental tienen un ancho finito, en lugar de ser líneas, el espectro está compuesto por perfiles de línea. Esto no significa una inconsistencia en la teoría cuántica, adelante se verá su consistencia.

El ensanchamiento tiene diversos orígenes, que determinarán el tipo de perfil de la línea en el espectro, esta caracterización está completamente determinada por las condiciones físicas en las que se obtiene el espectro. En particular, es posible determinar la densidad electrónica y temperatura del plasma producido.

Los mecanismos de ensanchamiento involucrados en la espectroscopía por emisión atómica son: ensanchamiento natural, ensanchamiento *Doppler*, ensanchamiento por colisiones, ensanchamiento *Stark* y ensanchamiento instrumental.

El estudio del espectro de emisión en LIBS se hace bajo la suposición de estos tipos de ensanchamiento. La longitud de onda del espectro λ_0 satisface que en esa posición la intensidad de la línea espectral alcanza su máximo. El ancho de la línea se toma como la distancia que separa a los bordes de su perfil λ_1 y λ_2 :

$$\Delta\lambda = | \lambda_2 - \lambda_1 | \quad (1.23)$$

$$\frac{I(\lambda_0)}{2} = I(\lambda_1) = I(\lambda_2) \quad (1.24)$$

A (1.23) también se le conoce como el ancho total a la mitad de la altura máxima o FWHM por sus siglas en inglés (*full-width at half-maximum*).

Ensanchamiento natural

El principio de incertidumbre de Heisenberg se puede formular como:

$$\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.25)$$

De esta desigualdad se concluye que para cualquier nivel de energía i , la energía E_i no está completamente determinada, en cambio sólo puede definirse un intervalo alrededor de E_i para sus posibles estados. Esto conlleva a que en las transiciones de los electrones entre dos niveles de energía, no se pueda precisar la diferencia de energías. En este contexto, la herramienta más útil es la probabilidad.

Considere una partícula sumergida en un campo electromagnético, el conocimiento del hamiltoniano permite abordar el problema. Éste se compone

de la suma de dos hamiltonianos, uno independiente del campo y otro que manifiesta la interacción de la partícula con él; si además este término es lo suficientemente pequeño, es tratado con la teoría de perturbaciones. Enseguida se resuelve la ecuación de Schrödinger, la solución es la superposición de funciones de onda de los estados permitidos, cuyos coeficientes son dependientes del tiempo. El módulo al cuadrado de estos coeficientes $|C_{nm}|^2$ es proporcional a la probabilidad de encontrar el sistema al tiempo t en el estado n inicialmente y finalmente en m .

Tome tres niveles de energía para el sistema anterior, se tendrán tres ecuaciones, una por coeficiente. Para el nivel más alto se espera un comportamiento de decaimiento radiativo $C_3 = \exp(-\alpha t)$. Luego las soluciones para el estado de en medio y base corresponden a oscilaciones forzadas superpuestas con términos similares a los del estado superior.

En términos clásicos, se modela tal sistema como la absorción de un electrón amarrado a un átomo comportándose como un oscilador armónico forzado, la energía que radía del campo electromagnético es absorbida, de forma análoga a como lo haría un oscilador, definiéndose de este modo un coeficiente de absorción que depende del coeficiente de amortiguamiento.

En la versión cuántica, por cierto la más apegada a la realidad, este coeficiente de amortiguamiento es la constante de amortiguamiento cuántico, asociada a la suma de las probabilidades de transición de un estado superior i a uno inferior j o coeficiente de Einstein A_{ij} [4]:

$$\Gamma = \Gamma_i + \Gamma_j \quad (1.26)$$

En donde:

$$\Gamma_i = \sum_{l < i} A_{ij} \quad (1.27)$$

y

$$\Gamma_j = \sum_{l < j} A_{jl} \quad (1.28)$$

Luego, la sección eficaz de absorción es:

$$a_\nu \approx \frac{2\pi e^2}{3m^2 c^4} f \left(\frac{\nu_0^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\frac{\Gamma}{4\pi})^2} \right) \equiv a_0 \phi_\nu \quad (1.29)$$

Con f un factor de escalamiento y ϕ_ν dada por:

$$\phi_\nu = \frac{\Gamma}{4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} \quad (1.30)$$

La expresión general de una función Lorentziana es:

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \frac{a}{(x - x_0)^2 + a^2} \quad (1.31)$$

Entonces el perfil de la línea debido al ensanchamiento natural es Lorentziano.

Ensanchamiento Doppler

Otro mecanismo que contribuye al ensanchamiento de las líneas de emisión y más relevante en el caso de espectroscopía, es el ensanchamiento Doppler.

En el plasma hay un gran número de iones, electrones y átomos moviéndose de forma aleatoria. Debido al origen térmico de este movimiento, su distribución de velocidades puede ser descrita mediante la distribución de velocidades de Maxwell. Asociado a este movimiento térmico, se presenta un corrimiento Doppler.

El efecto Doppler es un cambio en la frecuencia de una onda transmitida, cuando los sistemas de referencia del emisor y del receptor tienen un movimiento relativo entre sí. Suponga que una onda que se propaga en un medio con velocidad v . Imagine que la fuente de esta onda tiene una velocidad v_s y el lugar donde es recibida tiene una velocidad relativa a la fuente v_r , entonces la frecuencia es:

$$f = \left(\frac{v + v_r}{v + v_s} \right) f_0 \quad (1.32)$$

Con f_0 : frecuencia de transmisión.

Tome en cuenta que $c = f\lambda$ y que c : velocidad de la luz es un invariante físico, entonces:

$$\frac{c}{\lambda} = \left(\frac{v + v_r}{v + v_s} \right) \frac{c}{\lambda_0} \Rightarrow \lambda = \frac{\lambda_0(c + v_s)}{c + v_r} \quad (1.33)$$

Suponga que el sistema de recepción es un sistema estacionario, por lo que:

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = 1 + \frac{v_s}{c} \quad (1.34)$$

Se define el ancho Doppler como $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$, para finalmente llegar a la expresión:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{v_s}{c} \equiv z \quad (1.35)$$

conocida comúnmente como corrimiento Doppler.

Las partículas en el plasma funcionan como sistemas de transmisión sometidas a un movimiento aleatorio. Así, su espectro de emisión va a presentar corrimiento Doppler al ser detectado por un sistema en reposo, que en este caso es el espectrógrafo. Para determinar la magnitud del ensanchamiento y por ende el perfil de la línea asociado a este mecanismo de ensanchamiento, hay que hacer explícita la distribución de velocidades de las partículas en el plasma.

El plasma, en este contexto, va a tratarse como un gas lo suficientemente diluido, al grado de poder despreciar las interacciones entre sus partículas. Asimismo su temperatura está lo suficientemente alejada del cero absoluto, es decir, el plasma se aproxima a un gas ideal. Además, por el momento no es de interés la energía interna de las partículas asociada a su tamaño o geometría. La suposición de gas ideal, permite describir a cada partícula como un sistema sumergido en un baño de térmico compuesto por partículas vecinas, este sistema está por tanto, en equilibrio térmico. Por lo que es válido usar la distribución de Maxwell para obtener $g(v_x)dv_x$, el número medio de partículas por unidad de volumen con componente de velocidad x en el rango $(v_x, v_x + dv_x)$, dada por:

$$g(v_x)dv_x = n \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(\frac{-mv_x^2}{2kT}\right) dv_x \quad (1.36)$$

y

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x)dv_x = n \quad (1.37)$$

La intensidad de la línea, se identifica con el número de fotones que registra el detector para cada longitud de onda, de modo que el perfil de la

línea de emisión es descrito por (1.36). Del corrimiento Doppler se obtiene una expresión para $v_x = c\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$. Entonces el perfil de la línea corresponde a un perfil Gaussiano y es:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-mc^2(\lambda - \lambda_0)^2}{2kT\lambda_0^2}\right) \quad (1.38)$$

El ensanchamiento se mide según (1.23), por lo que el FWHM es:

$$\Delta\lambda = FWHM = 2\lambda_0 \left(\frac{2kT \ln 2}{mc^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.39)$$

Se identifica a $\left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} = \alpha$ como la velocidad más probable o varianza de la distribución.

De modo que el ensanchamiento es:

$$\Delta\lambda = \frac{2\lambda_0\alpha}{c} \sqrt{\ln 2} \quad (1.40)$$

Ensanchamiento por presión o colisiones

La mayor fuente del ensanchamiento por presión, viene de la interacción de un átomo radiando con partículas vecinas, dando pie a una perturbación de la frecuencia y un cambio de fase [23].

Para el estudio del perfil de la línea sólo se prestará atención a la perturbación de la frecuencia, que es proporcional al inverso de la distancia entre partículas elevado a una potencia p , característica de cada efecto.

El ensanchamiento de línea asociado al efecto Stark cuadrático tiene $p = 4$, mientras que el ensanchamiento resultado de interacciones de Van der Waals tiene $p = 6$.

- Ensanchamiento Stark.

El ensanchamiento Stark ocurre cuando, un átomo emitiendo a una distancia r de un ión o un electrón, es perturbado por un campo eléctrico, dicha interacción es descrita por el efecto Stark ⁷. Para este caso, el FWHM está dado aproximadamente como:

⁷[4] La interacción de un electrón con un campo es:

$$E = -e\varepsilon_0^{\rightarrow} \cdot r^{\rightarrow} \quad (1.41)$$

$$\Delta\lambda \approx 2 \times 10^{-18} w n_e \quad (1.43)$$

Con w : parámetro de impacto electrónico que depende de la temperatura [m] y n_e : la densidad electrónica.

- Ensanchamiento van der Waals.

Este es resultado de la interacción de dos partículas neutras. Si se tiene un dipolo fluctuante, éste va a inducir un dipolo en un átomo radiando, quien a continuación va a interactuar con sus vecinos, repitiendo el fenómeno. Para este caso el FWHM es:

$$\Delta\lambda = 2,71 C_6^{\frac{2}{5}} v^{\frac{3}{5}} n \frac{\lambda^2}{c} \quad (1.44)$$

Con c : velocidad de la luz, v : velocidad relativa, n : concentración de partículas perturbadas, C_6 : constante dada por el potencial de interacción.

Ahora bien, el perfil de la línea asociado a la superposición de estos efectos, se expresa mediante [23]

$$F(\omega) = N_0 e^{ik_0 L} \left(\frac{\tau}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau^2} e^{i\phi} \right) \quad (1.45)$$

Donde ω_0 : frecuencia del fotón en $(T, T + dT)$, ie. de la luz emitida por los átomos entre colisiones, N_0 : número de fotones iniciales, ϕ : una fase específica, L : la distancia al detector y τ : vida media.

Con $\varepsilon_0^{\rightarrow}$: el campo eléctrico homogéneo y uniforme, que se puede tratar como una perturbación al hamiltoniano del átomo, a primer orden en la teoría de perturbaciones, la energía es nula, mientras que en segundo orden es:

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{e^2 \varepsilon_0^2 \left| \int u_j^* r u_i d^3 r \right|^2}{E_i - E_j} \quad (1.42)$$

Es decir $E_i^{(2)} \propto \varepsilon_0^2$.

La dependencia cuadrática de la energía con el campo, es el efecto del campo eléctrico en la energía y se conoce como efecto Stark cuadrático.

Sin embargo, que el primer término se anule, es resultado de excluir el caso en que estados casi-degenerados se mezclan por efecto del campo eléctrico, el hidrógeno es un ejemplo, efecto Stark lineal.

Para este momento, se quiere determinar la intensidad máxima de este perfil tipo Lorentziano y así determinar el ensanchamiento de las líneas de emisión debido a los efectos descritos, el máximo se consigue para $\omega = \omega_0$, con lo que FWHM corresponde a la frecuencia que satisface $F(\omega) = \frac{1}{2}F(\omega_0)$, entonces $\omega - \omega_0 = \frac{1}{\tau}$ es el ensanchamiento por presión.

1.5.2. Perfil de líneas de emisión

Del desarrollo previo, puede descartarse al ensanchamiento natural en el análisis, despreciable en comparación del ensanchamiento por presión y Doppler, con un perfil Lorentziano $L(\lambda)$ y Gaussiano $G(\lambda)$ respectivamente.

La descripción matemática del perfil de las líneas de emisión, debe tomar en cuenta estos mecanismos de ensanchamiento dominantes, la forma más fiel de reproducirlo se vale de la convolución de ambos perfiles, conocida como función de Voigt:

$$V(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\lambda')L(\lambda - \lambda')d\lambda' \quad (1.46)$$

$$V(\lambda) = A \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{4Ln2(\lambda' - \lambda_0)^2}{\Delta\lambda_D^2}\right) \frac{\Delta\lambda_S}{4((\lambda - \lambda') - \lambda_0)^2 + \Delta\lambda_S^2} d\lambda' \quad (1.47)$$

Con A : amplitud del perfil de Voigt.

No obstante, esta descripción puede ser poco útil, ya que es válida siempre que la línea espectral esté aislada, que en el caso de acero es difícil de encontrar. Ante esto, el perfil de línea que se utiliza para el análisis cuantitativo se supone de tipo Lorentziano, puede consultar más trabajos donde se hace un estudio cuantitativo de cada tipo de perfil de línea, apuntando a que el Lorentziano es el más fiel debido a la alta contribución del ensanchamiento de tipo Stark en comparación de los otros [5] .

1.6. Criterios para la optimización

Garantizar la reproducibilidad de la señal en doble pulso, significa garantizar una técnica de análisis de muestras fiable. Algunos de los criterios que

deben tomarse en cuenta para la ejecución experimental son la resolución espacial y temporal.

La resolución espacial es obtenida enfocando la imagen de la pluma (plasma) en un plano, en donde se coloca la fibra óptica. La magnitud de la imagen de la pluma y el tamaño de la apertura de la fibra óptica son determinantes en la resolución espacial. La localización de este plano, pasa por determinar la posición adecuada de la lente que enfoca el haz de la radiación láser. Más adelante, se especifica que esta posición depende de la energía de la fuente láser.

Para determinar los parámetros de tipo temporal que intervienen en doble pulso, debe de tomarse en cuenta la evolución de los plasmas. La recolección de la señal está sometida a la condición experimental que hace que el plasma de ablación sea un plasma uniforme, de modo que todas las suposiciones hechas para su análisis sean válidas.

Durante los primeros instantes del plasma ($t < 150ns$), se asume que la expansión del plasma es unidimensional y perpendicular al blanco, transcurrido este tiempo, se transita a una distribución no necesariamente simétrica en la expansión. Recolectar la radiación en los primeros instantes es inútil debido al *bremstrahlung*. Conforme la expansión del plasma ocurre, las líneas de emisión se estrechan y la radiación es útil para el análisis, además de que se dispone del máximo de intensidad en la expansión no uniforme del plasma.

En conclusión, una señal reproducible en doble pulso, se consigue si la recolección de la señal ocurre en la misma posición espacial y en el máximo de la intensidad útil, donde la señal asociada a *bremstrahlung* sea mínima.

En términos del cambio de la densidad de electrones N_e en el tiempo, hay tres fases en las que puede suceder este máximo, considere para ello el cambio en el tiempo de N_e , gobernado por la pérdida y ganancia asociada a la recombinación entre iones y electrones [24]:

$$\frac{dN_e}{dt} = k_{ion}N_eN_a - k_{rec}N_e^3 \quad (1.48)$$

Con N_a : concentración de la especie a , $k_{ion,rec}$: tasa constante de ionización y recombinación.

El signo de esta cantidad apunta a tres etapas en la expansión:

- $\frac{dN_e}{dt} = 0 \Rightarrow$ hay equilibrio
- $\frac{dN_e}{dt} < 0 \Rightarrow$ domina la recombinación
- $\frac{dN_e}{dt} > 0 \Rightarrow$ domina la ionización

El segundo comportamiento es el dominante en la emisión, eso significa que estrictamente, el ETL no se consigue durante la expansión del plasma.

Otro hecho particular del espectro durante los primeros instantes del plasma, es que las líneas de emisión iónicas serán mucho más intensas que las demás, éstas no son útiles para la cuantificación de especies minoritarias en la muestra.

Para cuantificar especies minoritarias hay que recolectar el espectro durante la expansión del plasma, lo que ayuda a disminuir la presencia de líneas iónicas.

Capítulo 2

Instrumentación

Distintos fenómenos se presentan cuando ocurre el rompimiento en la muestra, exhibiéndose de un modo u otro según las características físicas del pulso que da pie al proceso de ignición, como la longitud de onda, duración, intensidad, tasa de repetición [3]. Por otro lado, están las características físicas y químicas del material con el que se acopla este pulso láser.

Los requerimientos experimentales, para que el proceso de ablación ocurra, se esbozan en el siguiente listado:

- Fuente láser: encargada de generar los pulsos de radiación causantes del rompimiento eléctrico de la muestra y por tanto el plasma.
- Sistema óptico: focaliza la radiación para alcanzar irradiancias mínimas del orden de $10^6 \frac{W}{cm^2}$ sobre la muestra.
- Blanco o muestra sujeta a análisis.
- Sistema de recolección y transporte de la luz emitida por el plasma de ablación, con el objetivo de que sea analizada en un sistema de detección.
- Unidad de detección espectral, que permite hacer el análisis espectral de la luz emitida por el plasma.
- Dispositivos que permitan controlar y acoplar los anteriores dispositivos experimentales.

A continuación se ahondará en los detalles de cada uno de estos requerimientos experimentales.

2.1. Fuente Láser

Para buscar los orígenes del láser debe echar un vistazo a los trabajos hechos por Einstein, en concreto el problema de la interacción de la radiación con la materia, de donde concluyó la existencia del fenómeno de emisión estimulada, fundamental para la invención de los dispositivos láser.

Considere un ensamble de átomos, tal que la población mayoritaria sea la del nivel superior de energía (inversión de población), que después tenderá a alcanzar el equilibrio mediante la emisión estimulada de radiación, es decir, se presenta una intensificación de la señal de radiación con la que interactúa la materia.

Para cualquier láser, se cuenta con una cavidad óptica en la que hay un medio activo, que juega el papel del ensamble de átomos. Se consigue la inversión de población mediante un mecanismo de bombeo; sobre este ambiente se hace incidir la radiación que finalmente será amplificada.

Se ha desarrollado una amplia gama de láseres, incluso para LIBS se consiguen distintos modelos útiles.

En este trabajo se usaron dos fuentes láser, la de ablación es *INLITE CONTINUUM*, mientras que para la formación del plasma en aire y recalentamiento es usada la fuente *SURELITE CONTINUUM*. Ambos cuentan con un ancho de pulso del orden de ns.

Ambos láseres comparten el tipo de medio activo: *Nad:YAG (Granate de Itrio de Aluminio Dopado con Neodimio)*, que es un aislante dopado. Para estos láseres de estado sólido, se tiene una amplia variedad de mecanismos de operación: CW, pulsado, Q-switch y modo bloqueado. Todos permiten que los láseres alcancen potencias altas, altas tasas de repetición, altas energías del pulso y altos picos de potencia.

En este trabajo, el medio es bombeado ópticamente para conseguir la inversión de la población, mediante el bombeo de destello. Enseguida, la luz bombeada es reflejada y concentrada en una cavidad.

Paso a paso, el funcionamiento de cualquier láser, por tanto de los usados

en este trabajo, es éste:

1. La señal eléctrica entrante se transmite a la fuente de bombeo, para ser usada como destello en el bombeo.
2. Transferencia de esta radiación al medio, dando pie a la inversión de población, seguida de la absorción de radiación por el medio.
3. Conversión de la energía del estado superior a la señal de salida del láser.

Para este trabajo, el mecanismo de operación de los láseres es con Q-switch¹. La longitud de onda fundamental es de $\lambda = 1064$ nm, mediante cristales ópticos no lineales se consiguen señales de $\lambda = 532$ nm, 355 nm y 266 nm.

Estas fuentes de radiación, se caracterizan por emitir haces de tipo *Gaussiano*, que concentran su intensidad en un cilindro pequeño con centro en el eje del haz, el ancho de la función que describe este haz alcanza un mínimo, que conforme se aleja de su eje crece. En esta misma región de ancho mínimo, el frente de onda es casi plano y al alejarse se curva, hasta hacerse casi esférico. Es importante describir esta región del haz, ya que se identifica el ancho mínimo como el radio del haz r_0 y dos veces su valor correspondería al tamaño de la 'mancha' del haz $2r_0$. Entonces, es de esperarse que cuando se alcanza este tamaño en el haz, la densidad electrónica es mayor, condición que se buscará en la implementación experimental para que ocurra el rompimiento de la muestra.

Antes se ha mencionado que existe un acoplamiento entre la muestra y la radiación, argumento suficiente para considerar relevante el conocimiento de λ . La duración de los pulsos de los láseres del experimento, es del orden

¹Un *Q-switch* es un dispositivo óptico que funciona a modo de obturador, ya que se mantiene cerrada la salida del láser al comienzo del pulso de bombeo y se abre cuando la inversión de la población del medio activo es máxima. En cada fuente láser el mecanismo de *Q-switching* (interruptor) varía, en el caso de este experimento, el mecanismo usa un obturador electro-óptico en la cavidad láser, conocido como 'Celda de Pockels', que se abre con un pulso de alto voltaje que está sincronizado vía un retraso relativo al pulso de bombeo óptico.

de 6 a 15 ns. La energía de salida por pulso es de alrededor de 1 mJ, mientras que la tasa de repetición es de 10 a 50 Hz.

Tabla 2.1: Características de las fuentes láser usadas en doble pulso de LIBS.

Fuente láser	E_{max} (mJ)	Ancho del pulso (ns)	λ (nm)	Función
Inlite II Continuum	400	2 a 20	1064,532, 355,266	Formar plasma de ablación
Surelite III Continuum	1000	2 a 40	1064,532, 355,266	Formar plasma en aire

2.2. Espectrógrafo

Los espectrógrafos, son dispositivos cuya función es dispersar la radiación emitida por el plasma, para arrojar un espectro de la intensidad en función de la longitud de onda. Para este experimento se usó un espectrógrafo de tipo *Czerny Turner*.

En este tipo de dispositivos, la luz entrante pasa a través de una abertura, para ser colimada por un espejo cóncavo primero y una rejilla plana después. La radiación dispersada, es capturada por un segundo espejo cóncavo, en dirección de un plano detector. La dispersión en esta rejilla está dada por:

$$d_g (\text{sen}\alpha + \text{sen}\beta) = n\lambda \quad (2.1)$$

Con d_g : el período de la rejilla, α : ángulo de incidencia, β : ángulo de difracción, n : orden de la difracción y λ : longitud de onda.

La dispersión lineal en el plano detector, con λ_c a lo largo del eje x es:

$$\frac{d\lambda_c}{dx} = \frac{d_g \cos\beta}{nf} \quad (2.2)$$

Aquí, f es la distancia focal del espejo externo.

Y el poder de resolución del espectrógrafo es, finalmente:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = nN \quad (2.3)$$

N es el número total de ranuras iluminadas en la rejilla, $\Delta\lambda$: la separación espectral de dos longitudes de onda vecinas con intensidad idéntica.

En este trabajo se utilizó un espectrógrafo *Acton Research, SpectraPro-2500i, Czerny Turner*, con una distancia focal $f = 50$ cm y una rejilla de 1800 líneas/mm o 600 líneas/mm.

2.3. Dispositivos ópticos adicionales

La radiación láser que genera el plasma de ablación, debe ser focalizada en una región de la muestra, lo cual se hace con una lente convergente.

La radiación que emite el plasma es colectada y llevada hasta el espectrógrafo por medio de una fibra óptica. Esta fibra tiene una abertura, de modo que los rayos de la radiación describen un cono a su entrada.

En acero, el rompimiento trae consigo un destello de chispas, que pueden dañar la fibra óptica o depositar material en la apertura de la fibra, por lo que es protegida de estos efectos con un porta-objetos de cuarzo.

El uso de la fibra óptica para colectar y transportar la radiación, aporta versatilidad al diseño experimental, ya que el espectrógrafo se puede alejar tanto como lo permita la longitud de la fibra.

Una peculiaridad de este desarrollo experimental, es el uso de bajas energías para generar el plasma de ablación, para lo que se dispone de divisores de haz, que como su nombre lo dice, son dispositivos ópticos que dividen un rayo de luz en dos y de este modo se atenúa la energía del haz entrante.

2.4. Detectores

Los detectores son dispositivos electro-ópticos, cuya función es la conversión de una señal óptica generada por el espectrógrafo, en una señal eléctrica, para finalmente ser analizada por otro dispositivo, a menudo un software computacional para análisis de espectros.

Para este trabajo se uso un dispositivo de cargas acopladas intensificado o cámara ICCD, por sus siglas en inglés (*intensified charge-coupled device*).

Con la finalidad de entender su funcionamiento, considere sólo el CCD,

es decir, el dispositivo de cargas acopladas. El CCD es un circuito integrado impreso en una superficie de silicón, compuesto de elementos fotosensibles de áreas microscópicas, denominados *pixeles*, estos elementos se encargan del almacenamiento digital de una imagen del patrón de luz que incide en ellos.

En cada pixel son generados electrones libres acorde al número de fotones incidentes, los electrones son colectados y almacenados en la región semiconductor asociada a cada pixel. A un intervalo de tiempo dado, los electrones almacenados son transferidos al siguiente pixel, por medio de un voltaje de control, al pasar al último pixel en el arreglo, se registran los cambios en términos de la carga acumulada en cada uno. Estos paquetes de carga se convierten en señales de voltaje en la salida, que alimentará en forma digital un software, esta señal permitirá reconstruir el espectro de la radiación, que para este caso es el del plasma.

En este experimento, el proceso de detección no termina ahí, antes se dijo que el dispositivo usado es la cámara ICCD, de modo que aun resta conocer el proceso de intensificación de la CCD.

El dispositivo de intensificación consta de tres secciones: un fotocátodo, una lámina de micro-canal y una ventana de fósforo. Este dispositivo es una extensión del CCD.

En primer lugar, el fotocátodo tiene la función de convertir la intensidad incidente en el número proporcional de fotoelectrones o electrones libres; es decir, cada intensidad de línea espectral dependiente del tiempo, es convertida en el flujo de electrones que varía en el tiempo. Este flujo de electrones pasa a una región en donde un campo eléctrico los acelera, es la sección de lámina de micro-canal. Esto consiste en muchos vidrios delgados aglomerados. En el interior de esta especie de cavidad, los electrones son bombeados hacia las paredes, que están recubiertas por un material que al ser impactado por los electrones genera más electrones. Este suceso que es repetido múltiples veces, se ha calculado [43] que se producen más de mil electrones por cada fotón incidente. Al salir de esta región, los electrones van a travesar la pantalla de fósforo, en donde son convertidos nuevamente en luz, para entrar en la CCD.

Por otro lado, la cámara ICCD es particularmente útil en LIBS, debido a que permite el control preciso del intervalo de tiempo entre la aplicación del

pulso láser y el comienzo de la detección de la señal, también conocido como tiempo de retraso t_d . Su apropiada determinación permite excluir tiempos en la recolección de radiación en los que el bremsstrahlung es dominante.

Esta cámara ICCD se acopla al espectrógrafo antes mencionado, los datos recolectados alimentan el software *WinSpec*.

El paquete que proporciona *WinSpec*, sirve específicamente para espectroscopía digital, acorde a los requerimientos de la cámara ICCD. Además, este programa tiene las ventajas de proveer un control y método de calibración externo del espectrógrafo, aunado a su función primaria de coleccionar y almacenar datos del espectro.

2.5. Generador de pulsos con retraso

El generador de pulsos con retraso que se usó en este experimento es el *Berkeley Nucleonics*, modelo *575-8C*, que provee una resolución temporal de 250 ps. Se encarga de generar rutinas para el retraso y sincronización de múltiples pulsos. Este dispositivo es particularmente útil en LIBS, porque es necesario sincronizar cinco señales de salida con una señal de disparo (*trigger*) común: de dos fuentes láser² y cámara ICCD.

2.6. Osciloscopio y fotodetector

Un dispositivo adicional a los elementos esenciales en LIBS, es el osciloscopio, que ayuda a visibilizar y mantener el control del disparo de la cámara ICCD respecto a los disparos de las fuentes láser. El osciloscopio recibe la señal de disparo de la cámara y de forma efectiva, permite sincronizarlo con los disparos de los láseres, es la interfaz entre los anteriores dispositivos experimentales, la configuración del experimento: pre-ablación o recalentamiento y el experimentador.

En este trabajo se utilizó el osciloscopio digital *Tektronix* modelo *DPO-4104B* con cuatro canales.

²Cada fuente funciona con dos disparos, uno para el encendido de la lámpara y otro para que se efectúe el pulso de salida.

Sin embargo, para poder sincronizar los disparos es necesario utilizar un fotodetector, en este trabajo fue empleado el dispositivo *Thortabs Det210*, cuyo funcionamiento reside en la transformación de corriente asociada a una señal luminosa en una señal de voltaje proporcional, de modo que el papel en este ensamble experimental es la detección de los disparos de las fuentes láser. El fotodetector se caracteriza por una cabeza donde están ubicados un fotodiodo y algunos dispositivos ópticos, como por ejemplo filtros espectrales.

2.7. Medidores de energía

Dado que en este trabajo se hace un barrido de las energías de los pulsos de ablación, es prioritario contar con un dispositivo que permita el monitoreo de la energía del pulso, por lo que se utiliza un medidor de potencia óptica, asociado directamente con la energía de la radiación incidente en una superficie.

El dispositivo usado en este trabajo es el *Newport Mod 1918-C*. Los dispositivos adicionales que se encargan de hacer llegar la señal al medidor, son detectores que responden a regiones espectrales y niveles de potencia específicos. En este experimento se usó un detector de funcionamiento piroeléctrico³ para energías inferiores a los 10 mJ, mientras que para energías iguales o superiores a 10 mJ se utilizó un detector de tipo termoeléctrico.

2.8. Muestra: el acero

Para este trabajo se practicó la ablación de muestras de acero inoxidable tipo 304, cuyo estudio en LIBS ya es implementado en la industria. Es común que se use esta técnica, para hacer un monitoreo del control de calidad de la mezcla de acero durante el proceso de colado⁴. Las ventajas de LIBS (recolección de la información en el sitio y análisis rápido), permiten que se mantenga el control de calidad de la aleación en sitio y a tiempo real.

³La piroelectricidad es un fenómeno que presentan materiales dieléctricos al cambiar su polaridad eléctrica cuando son sometidos a cambios de temperatura.

⁴El colado de un metal, consiste en el proceso de vertido y fundición en contenedores, que funcionan como moldes.

En este tipo de contexto, es posible utilizar energías de ablación muy altas, ya que los daños que LIBS puede causar en la muestra, son mínimos en esas escalas. Sin embargo, si el análisis se hace sobre muestra únicas, como lo son las piezas arqueológicas, estos daños cobran importancia. Se busca entonces, una técnica que sea lo menos invasiva posible, por lo que LIBS en doble pulso a bajas energías, puede ser muy útil. Aunque, es importante hacer notar que no se utiliza el acero porque se pretenda hacer el análisis de muestras únicas de acero, sino porque se caracteriza por contar con espectro de emisión con muchas líneas en regiones espectrales pequeñas, resultado de una amplia variedad de elementos en su composición.

La composición del acero cambia en función de la aplicación en la que sea requerido, por ejemplo, si se necesita un material altamente dúctil, es conveniente que el carbón y el manganeso tengan concentraciones altas, también existen los aceros con resistencias altas a los que se añaden compuestos químicos, si en cambio, necesita un material para construir estructuras muy estables, el tratamiento térmico del acero debe ser especializado.

Sin importar el tipo de acero que se requiera, los componentes relevantes en la aleación son:

- Carbón (C): su presencia suele ser minoritaria, aunque las variaciones en su concentración modifican la resistencia y la ductibilidad.
- Manganeso (Mn): también minoritario, en combinación con el carbono modifica la resistencia y ductibilidad.
- Aluminio (Al): ayuda a un refinamiento en la estructura cristalina del metal. Además modifica la capacidad de no oxidarse.
- Cromo (Cr): el incremento en su concentración aporta al material la resistencia a la corrosión.
- Cobre (Cu): trabaja con y de forma similar al cromo.
- Níquel (Ni): se suma a las funciones de Cu y Cr.
- Molibdeno (Mo): incrementa la resistencia en altas temperaturas y mejora la resistencia a la corrosión.

- Hierro (Fe): componente mayoritario del acero.

Para este trabajo se utilizaron muestras de acero con la composición⁵ que se muestra en la Tabla 2.2. La muestra tiene la geometría de un disco con radio $r = 24,39$ mm y grosor $d = 9,49$ mm, que proceden de seccionar una barra de acero.

Tabla 2.2: Composición de la muestra de acero.

Elemento	Fe	Cr	Ni	Mn	especies minoritarias
Porcentaje	72.0	17.0	2.0	1.8	7.2

⁵Se utilizó un detector de chispa *modelo* para determinar la composición de la muestra. En esta técnica se hace pasar corriente eléctrica a través de la muestra en cuestión, con la particularidad de que se hace en un ambiente de gases inertes, como el Argón, lo cual posibilita la alta elevación de la temperatura en la muestra, dando pie a una excitación y ionización de una gran cantidad de elementos en la muestra.

Capítulo 3

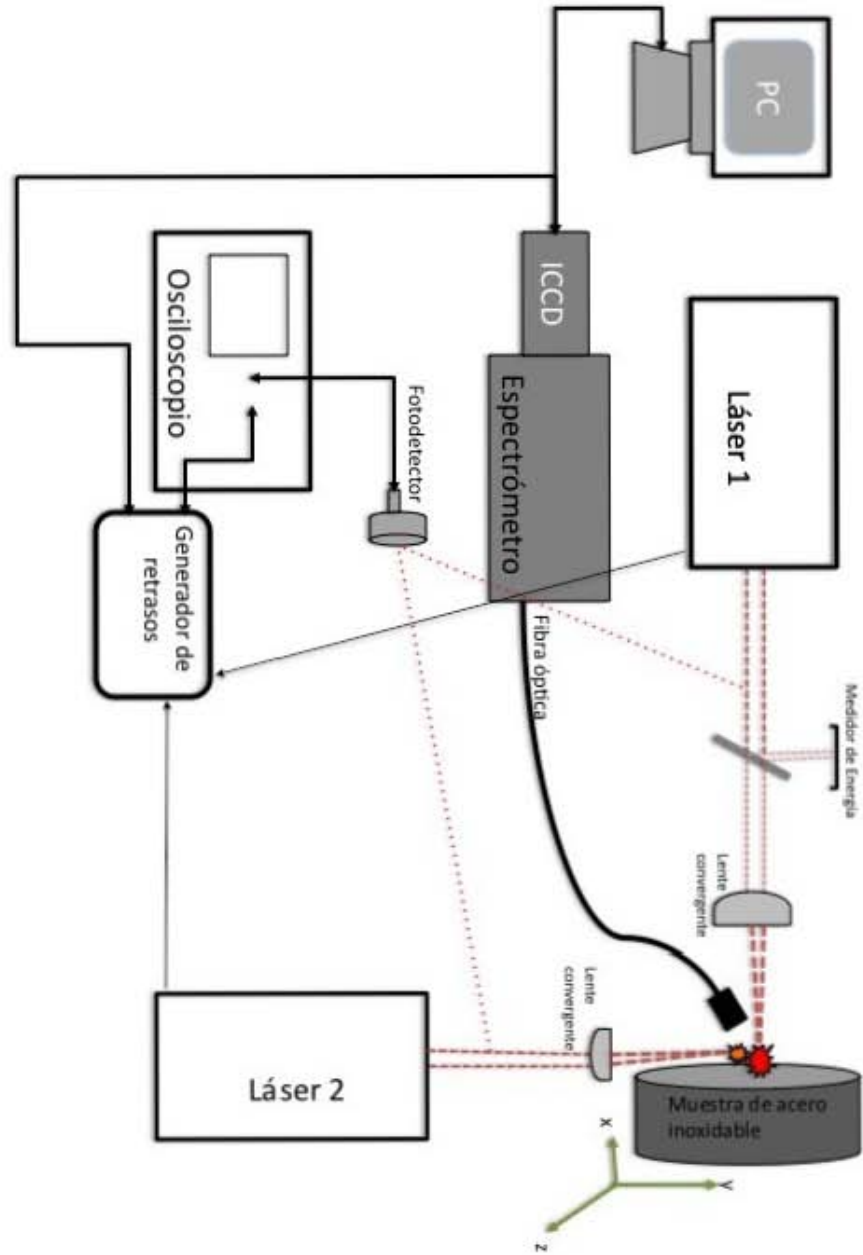
Montaje experimental

Explotar las ventajas de LIBS como una técnica para análisis de muestras, es un objetivo de diversas configuraciones experimentales, tan sólo la decisión de usar la configuración de doble pulso normal en pre-ablación y re-calentamiento es un paso para lograr ese objetivo, aunado a esto se debe determinar el tiempo de retraso óptimo entre disparos de las fuentes y el tiempo de retraso en la cámara, para todas las energías de ablación que se deseen. Para conseguir un ensamble experimental útil, debe sumarse la optimización de los siguientes parámetros experimentales:

- Posición relativa de los plasmas de ablación y aire/re-excitación, que corresponde a determinar la distancia focal para la formación del plasma de ablación y la del plasma en aire/re-excitación.
- Posición de la fibra óptica.
- Número de tomas del espectro a acumular y promediar durante t_d que se definirá como el intervalo de tiempo de detección.

Los dispositivos experimentales que se presentaron en la sección anterior constituyen el ensamble que permite la configuración experimental que se muestra en la Figura 3.1, con la cual se trabajó.

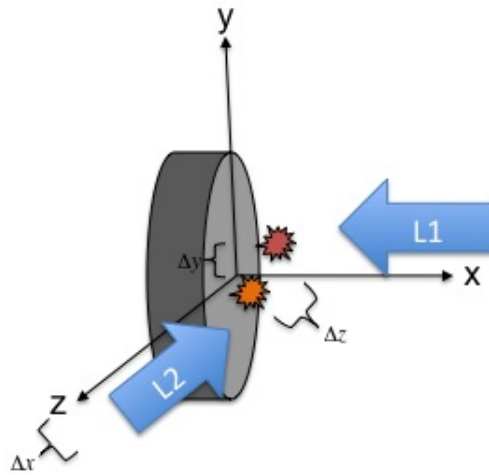
Figura 3.1: Diseño experimental para configuración en doble pulso de LIBS.



3.0.1. Posición de los plasmas

La muestra se coloca en una montura que permite el desplazamiento de la muestra en el eje x y el eje z , se añade una mesa óptica que proporciona el movimiento en el eje y , así, es posible barrer todas las direcciones del espacio, cuyo centro de coordenadas está en centro de la muestra.

Figura 3.2: Sistema coordenado de la formación del plasma.



El láser generador de la ablación de la muestra se identifica como L1, mientras que el láser usado para pre-ablación/re-calentamiento es L2.

Entre L1 y la muestra se coloca una lente convergente para focalizar la radiación sobre el blanco, con f_1 su distancia focal, aunque este valor es proporcionado por el fabricante, debe determinarse la posición de la lente en el ensamble, ya que según la energía del pulso de L1, se alcanza en posiciones distintas la densidad electrónica suficiente para que ocurra el rompimiento, si no se toma en cuenta esta consideración, puede darse el caso en que el plasma no se forme en la superficie de la muestra. En la sección de instrumentación, se describió el perfil del haz láser, caracterizado por un ancho mínimo; experimentalmente se busca que el tamaño de la mancha que deja el haz, sea precisamente $2r_0$, es decir, la del ancho mínimo. Por lo que se esperaría que el tamaño del cráter, resultado de la ablación,

sea aproximadamente $2r_0 \approx 80 \mu\text{m}$ ¹.

La configuración respecto a la lente para L2 es similar a L1, sólo que este haz es paralelo a la superficie de la muestra, la magnitud Δx en la Figura 3.2 se fija en $\Delta x \approx 400 \mu\text{m}$.

Por otro lado, la posición relativa de los plasmas es determinante en la interacción que tienen en la configuración de re-calentamiento. Si el plasma de re-excitación se produce en el mismo sitio que el plasma de ablación expandiéndose, se espera un apantallamiento del segundo plasma, de modo que la configuración de re-calentamiento no logra llevarse a cabo. Debe formarse antes o después, Δz es la separación entre ellos. Note además, que esta cantidad se debe determinar en cada energía, optimizando el cociente Señal/Ruido o S/R para pulso sencillo, de la cual se hablará con más profundidad en el próximo capítulo.

3.0.2. Posición de la fibra óptica

La señal que captura la fibra no es la totalidad de la señal que emite el plasma, entonces la fibra ha de tener la posición adecuada para coleccionar la mayor cantidad de radiación, en concordancia al diseño experimental.

Esto se consigue maximizando la relación S/R mientras se barren las posibles posiciones de la fibra, en la configuración de pulso sencillo.

3.0.3. Número de tomas del espectro

El tiempo que transcurre hasta que la señal es capturada, se puede identificar en la Figura 1.1 como el retraso en la cámara, que es $t_r = 800 \text{ ns}$ y $1 \mu\text{s}$ para los esquemas de pre-ablación y re-calentamiento respectivamente, debido a que en esos tiempos se consigue la máxima relación de señal-ruido. En configuración de pulso sencillo $t_r = 200 \text{ ns}$, ya que a ese tiempo el plasma se encuentra en la faceta superior de evolución, y no se colecta información inútil de la radiación; dichas magnitudes se mantienen invariantes durante todo el experimento.

¹En la práctica, se determina esta región mediante un barrido del eje \mathbf{y} con una sección laminar de metal, a la que se hace incidir el haz láser, mientras se monitorea el cambio en su energía conforme es obstruido por la lámina.

En la Figura 1.1 se ha señalado el tiempo de detección² t_d , que se determinó en $30 \mu s$, en este intervalo de tiempo se toman 50 acumulaciones por espectro. Esto, con el afán de minimizar los efectos de ensanchamiento de los perfiles de la línea en cada espectro, además de que se cuenta con un espectro reproducible.

Bajo las consideraciones hechas antes, es que se fija el montaje experimental que utiliza este trabajo. Con lo que se procede a efectuar las mediciones, en las configuraciones pre-ablación y recalentamiento.

3.1. Pre-ablación

Para esta configuración, el plasma en aire se forma a $-\Delta t' = \Delta t$ respecto al plasma de ablación. La energía de L2 se establece en $E_2 = 100$ mJ. También se hace un barrido de la energía de L1, E_1 . En las Tablas 3.1-3.2 se muestra la partición usada para Δt y E_1 .

Tabla 3.1: Retraso Δt en configuración pre-ablativa.

Δt	Δt
0 ns	7 μs
100 ns	10 μs
200 ns	15 μs
500 ns	20 μs
1 μs	30 μs
3 μs	50 μs
5 μs	100 μs

²El tiempo de detección es análogo al tiempo de exposición de una cámara fotográfica convencional.

Tabla 3.2: Energías de L1 en configuración pre-ablativa.

E_1	E_1
500 μJ	10 mJ
1 mJ	30 mJ
3 mJ	50 mJ
5 mJ	80 mJ
7 mJ	100 mJ

3.2. Re-calentamiento

La configuración de re-calentamiento se optimiza en función de la energía del láser L1 y su correspondiente retraso respecto a L2 (Δt), donde se fija el valor de este último en $E_2 = 75$ mJ, a la par que se hace un barrido de energías de E_1 . Puede consultar estos valores en las Tablas 3.3-3.4.

Tabla 3.3: Retraso Δt en configuración re-calentamiento.

Δt	Δt
0 ns	8 μs
200 ns	10 μs
300 ns	15 μs
500 ns	20 μs
1 μs	30 μs
3 μs	50 μs
5 μs	100 μs

Tabla 3.4: Energías de L1 en configuración re-calentamiento.

E_1
200 μJ
500 μJ
1 mJ
2 mJ
5 mJ

La composición diversa del acero se manifiesta en un espectro complejo, con alta densidad de líneas espectrales en casi todas las regiones. Determinar la longitud de onda central λ_c para tomar el espectro de emisión a estudiar, se torna primordial por la complejidad del espectro. La selección comienza excluyendo regiones donde haya presencia de líneas autoabsorbidas³. Excluidas estas regiones, se procede a la selección de una región que abarque líneas de emisión de los principales componentes en la muestra, en este caso deben ser Fe, Cr y Mn. La región que cumple estos criterios es $\lambda_c = 420$ nm, con la red de difracción de 1800 líneas/mm, lo que corresponde al intervalo de (400 nm, 440 nm).

³El fenómeno de autoabsorción, aparece porque átomos en bajos niveles de energía, pueden fácilmente reabsorber la radiación emitida por otros átomos de la misma especie en el plasma. Se cuantifica mediante la razón de la intensidad de dos líneas de emisión de una especie, que tienen el mismo nivel superior de energía.

En caso de que no haya autoabsorción, se espera que esta razón sea igual a la razón entre las probabilidades de transición de un estado excitado a otro.

En términos prácticos, es fácil evitar estas líneas en el análisis, ya que el perfil de las líneas de emisión cuando hay autoabsorción, presenta un hundimiento.

Capítulo 4

Resultados y discusión

Caracterizar a LIBS en configuración de doble pulso como un método fiable para hacer análisis de muestras, con todas la ventajas que se expusieron en secciones anteriores, significa que debe poder compararse con otros métodos para hacer análisis cuantitativos de muestras. La forma en que se validan estos métodos suele hacerse en términos de los límites de detección LOD¹. Esta cantidad corresponde al mínimo de concentración que puede ser detectado con precisión por la técnica en cuestión. Para determinar la mínima concentración que puede ser cuantificada, se determina el límite de cuantificación, referido comúnmente como LOQ por sus siglas en inglés.

Un método que permite estimar los LOD y LOQ es el cálculo de la razón Señal/Ruido, ya que cuando $S/R \approx 2 - 3$ se tienen las condiciones del LOD, mientras que si $S/R \approx 10$ corresponde al LOQ.

Entonces el análisis de la S/R en una configuración de pulso sencillo,

¹Comúnmente referido por sus siglas en inglés LOD, se define para un elemento en particular y se asocia con la mínima concentración que puede ser detectada con un determinado procedimiento experimental, es análogo a la escala en dispositivos de medición directa. En el contexto de LIBS la definición adoptada es:

$$LOD = 3 \frac{S_B}{S} \quad (4.1)$$

Con S_B : la desviación estándar del ruido de la señal y S : la pendiente de la curva de calibración para una especie específica, en este trabajo no se utilizará esta expresión, sin embargo más adelante se podrán dilucidar los términos que intervienen en esta relación.

Aunque no es el objetivo de este trabajo, puede consultar [1] donde se han reportado mejoras en los LOD para muestras de acero en la configuración de doble pulso.

sirve para indicar cuál es la condición óptima en que la configuración se puede implementar, por ejemplo, cuáles son las energías de ablación E_{abla} apropiadas.

En este mismo sentido, la optimización de LIBS en doble pulso se vale de la relación S/R, de modo que la determinación de E_{abla} se acompaña del retraso entre pulsos Δt apropiado. Aunado al objetivo de optimizar los esquemas de doble pulso (pre-ablación y re-calentamiento), es necesario exhibir la mejora en la detección de la composición de una muestra respecto a pulso sencillo. Para conseguir este último objetivo se define el factor de intensificación I , cuya función es cuantificar la mejora de doble pulso respecto a pulso sencillo, en términos del incremento del cociente S/R al implementar DP.

Dicho factor se define como:

$$I := \frac{\frac{S_{DP}}{R_{DP}}}{\frac{S_{PS}}{R_{PS}}} \quad (4.2)$$

En donde S es la magnitud del pico de una línea de emisión y R es la desviación estándar de la señal de fondo o *background*.

La optimización del diseño experimental se refleja en las condiciones que se caracterizan por tener a I máxima. Para conseguirlo es prioritario contar con dos condiciones extremas, por un lado se requiere que R sea mínima, y por otro que S sea máxima.

El último caso se traduce en la maximización de la intensidad de la línea espectral de las especies en la muestra, situación que se aborda enseguida. El caso de R será tratado más adelante.

Bajo la suposición de que el plasma de ablación es ópticamente delgado, la intensidad de la línea espectral correspondiente a la transición del estado superior i al estado j es [24]:

$$I_{ij} = G_{ij} N^i h \omega_{ij} A_{ij} P(\omega_{ij} \omega) \quad (4.3)$$

G_{ij} se define como un factor experimental que depende del volumen del plasma analizado, el ángulo sólido en que se hace la observación y la respuesta espectral del sistema óptico; ω_{ij} : es la frecuencia de transición

del estado i a j , mientras que $P(\omega_{ij}\omega)$ es el perfil de la línea a analizar ya normalizado; N^i es la densidad de población en el nivel i y A_{ij} : es la probabilidad de pasar del estado i a j .

Si se retira la restricción que excluye el caso en donde hay autoabsorción, pero se mantiene la suposición de un plasma homogéneo y en equilibrio termodinámico local, la intensidad de la línea espectral es

$$I_{ij} = \frac{I_{ij}^{delgado}}{\tau_\lambda} (1 - \exp(-\tau_\lambda)) \quad (4.4)$$

Para $\tau_\lambda = \alpha_\lambda R$, el primer término es el coeficiente de absorción descrito antes y R la longitud de penetración óptica medida en cm. Aunque para este análisis, va a evitarse el caso de líneas con autoabsorción.

La región espectral a analizar en este experimento, corresponde a la proximidad de $\lambda_c = 420$ nm, donde deben escogerse líneas del espectro asociadas a las transiciones electrónicas de los componentes de la muestra. Las líneas seleccionadas se encuentran en la Tabla 4.1.

A lo largo de este trabajo se encontrará con el estudio de la señal de especies del tipo 'Elemento' I. El número romano I indica que la especie es neutra, mientras que si aparece II se trata de una especie una vez ionizada, aunque no es éste el caso. Antes se expusieron las bases de la teoría cuántica que introduce la existencia de niveles de energía permitidos que caracterizan los estados de un átomo, la energía del estado superior k que suele denotarse como E_k , es la energía necesaria para excitar una especie neutra, de modo que $E_{exc} = E_k^2$. En la configuración de re-calentamiento se encontrará nuevamente con la cantidad E_k y su incidencia en el factor de intensificación.

²En el caso de especies iónicas (II), debe tomarse en cuenta el potencial de ionización como una contribución en E_{exc} .

Tabla 4.1: Líneas del espectro de emisión de acero a analizar en la región $\lambda_c = 420$ nm.

Especie	$\lambda(nm)$	Especie	$\lambda(nm)$
Mn I	403.07	Mn I	403.31
Fe I	404.58	Fe I	407.17
Fe I	413.20	Fe I	414.38
Fe I	419.9	Fe I	420.20
Fe I	425.07	Cr I	425.43
Cr I	427.48	Cr I	428.97
Fe I	426.04	Fe I	427.17
Cr I	435.17	Fe I	435.57
Fe I	438.35	–	–

Para determinar la intensidad de la señal S , se identifica S con la expresión (4.3), que según se dijo, puede aproximarse mediante un perfil de Voigt, aunque experimentalmente tiende a ser más afín a un perfil Lorentziano.

En la implementación práctica, el perfil Lorentziano se ajusta a las líneas del espectro mediante el software Origin 8, que es un software desarrollado para el análisis de datos, que va desde el estudio estadístico de los resultados, hasta el análisis gráfico de los mismos. Es una herramienta útil para espectrografía, ya que incluye paquetes específicos para esa rama. Para este trabajo, las herramientas que se usan son:

- Línea base: Crea una línea base según los puntos que sean indicados por el usuario. Esta herramienta sustrae el ruido de fondo a las intensidades del espectro casi en su totalidad.
- Ajuste a picos de un espectro. Con esta herramienta se ajusta a un perfil de tipo Lorentziano o Guassiano cada pico que se indique en el espectro. El perfil Lorentziano que se ocupa en este trabajo está indicado por Origin 8 como: $y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x-x_0)^2+w^2}$, con w que corresponde al ancho a la altura media del pico, A el área del pico ya que no necesariamente está normalizado, x_0 indica dónde se alcanza el máximo de cada pico (centro) y y_0 la altura. Además arroja los parámetros del ajuste.

- Integral de múltiples picos: con su ayuda se determina el área debajo del ajuste Lorentziano en múltiples líneas del espectro, de forma simultánea.

Estas herramientas permiten identificar la altura de cada perfil de línea con la magnitud de la intensidad, S .

Se trabajó únicamente con una muestra de acero inoxidable tipo 304, cuya composición es conocida (Tabla 2.2). De haber trabajado con dos muestras de acero de distintos orígenes, podría hacerse un análisis cuantitativo de la composición de la segunda muestra mediante curvas de calibración³; incluso con una sola muestra, el análisis cuantitativo puede hacerse mediante el método libre de calibración⁴. Sin embargo, el objetivo de este trabajo es investigar la configuración de doble pulso, bajo diferentes condiciones de ablación, lo cual se puede hacer mediante el factor de intensificación. De modo que en el contexto de este trabajo, es suficiente con identificar S de forma cualitativa, con la cantidad de fotones emitidos por la transición electrónica respectiva.

Definido esto, puede pasarse al estudio de R . En términos estrictos el

³Las curvas de calibración son una herramienta para realizar el análisis cuantitativo de muestras con LIBS. Este método se basa en la suposición de que es posible deducir los valores de la concentración para cada elemento en una muestra, si se comparan con una intensidad de línea específica proveniente de una muestra conocida.

⁴Con el método de calibración libre (*calibration free*), la composición elemental de una muestra se determina a partir del espectro, con la ayuda de métodos computacionales que buscan la estimación de la temperatura y el número de densidad electrónica del plasma. En la práctica, esta técnica requiere de la medición de al menos dos líneas de emisión de una misma especie, con lo que se gráfica [1]:

$$y = mx + q^s$$

En donde $y = Ln \frac{I_{ij}}{g_i A_{ij}}$, $x = E_i$, $m = -\frac{1}{k_B T}$ y $q^s = Ln \frac{C^s F}{U^s(T)}$. Los primeros tres términos son familiares, con ellos se puede calcular la temperatura electrónica. Aunque el último término q^s no es conocido aún, puede descifrarse su utilidad, éste tiene en el denominador a la función de partición $U^s(T)$ que se puede conocer a partir de T ; en el numerado se encuentra $C^s F$, que se puede asociar con la concentración del elemento en cuestión, ya que C^s representa la concentración por especies, mientras que F contiene la información concerniente a la densidad n , que a su vez se determina midiendo el ensanchamiento Stark del perfil de línea.

cálculo de R debe efectuarse en la misma región de análisis espectral que S , sin embargo hacerlo en esa región no es posible, debido a la gran cantidad de líneas de emisión que no dejan ninguna región libre de líneas. Para solventar este problema, se escoge otra región del espectro de acero tal que esté libre de líneas de emisión, tarea poco sencilla en la muestra usada. Finalmente, la región que se escoge es la de $\lambda_c = 787$ nm, el espectrógrafo se usa con la red de 1800 líneas/mm.

Para el cálculo del ruido R , se analiza el espectro tomando distintos puntos en el 'espectro del ruido', este conjunto de puntos constituye un conjunto estadístico, al que Origin 8 calcula sus propiedades estadísticas. En concreto, R corresponde a la desviación estándar σ de los valores seleccionados.

La desviación estándar (discreta) es una cantidad estadística, que mide el grado de dispersión de un conjunto de datos (N datos) con respecto a su valor promedio \bar{x} :

$$R := \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (4.5)$$

Mediante S y R como se definieron arriba, es que se calcula (4.2).

4.1. Optimización del esquema pre-ablativo para maximizar la intensificación

La líneas espectrales en las que se centrará el estudio de la intensificación son las líneas de elementos minoritarios (Cr y Mn) con mayor intensidad, además de que en el análisis correspondiente al punto de fusión se incluye una línea de hierro Fe.

Tabla 4.2: Características de las líneas espectrales de elementos a analizar.

Especie	λ (nm) [47]	E_i (eV) [47]	E_k (eV) [47]	$A_{ij}(\times 10^7 s^{-1})$ [47]	Punto de fusión [46] (K)
Cr I	428.97	0.00	2.9	3.2	2180.15
Mn I	403.31	0.00	3.07	1.7	1519.15
Fe I	404.58	1.48	4.54	8.62	1811.15

Figura 4.1: Espectro centrado en 420 nm con las condiciones óptimas de intensificación en pre-ablación, ampliado en la región de 403.31 nm. La línea punteada corresponde a doble pulso, la línea sólida a pulso sencillo.

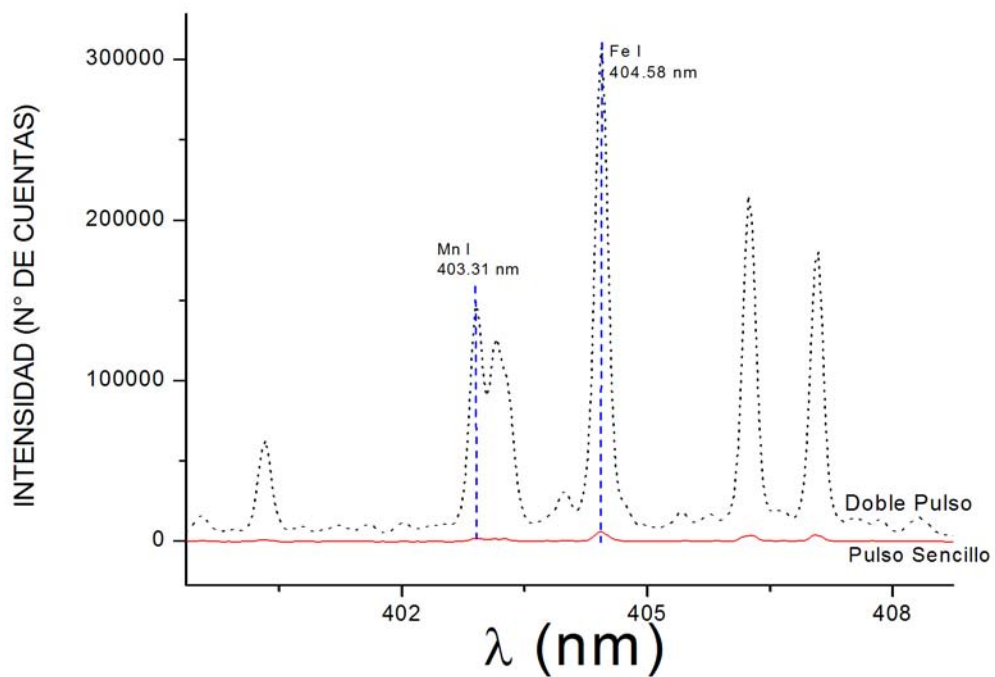
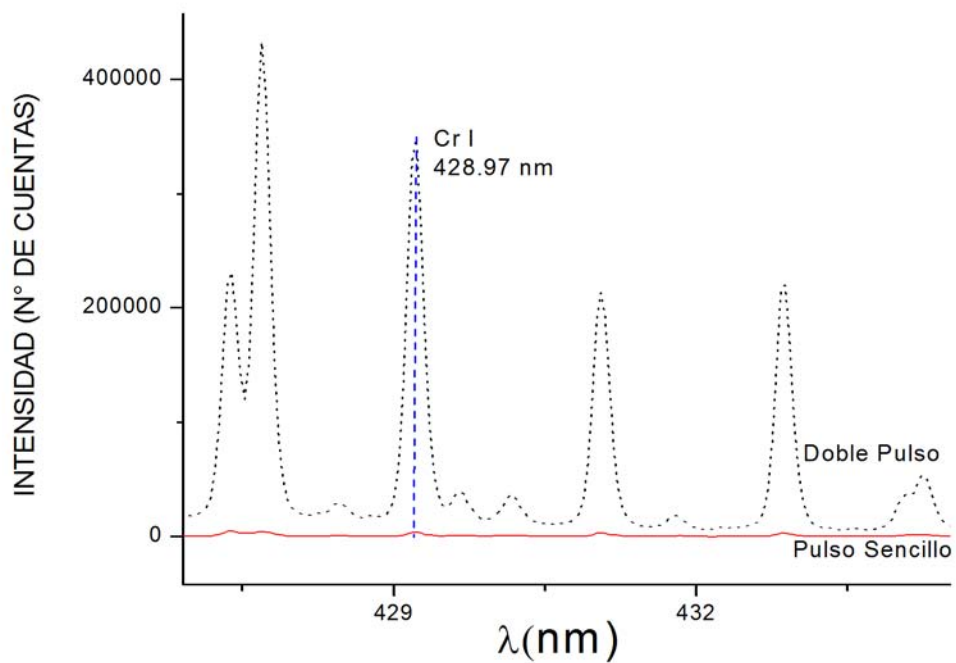


Figura 4.2: Espectro centrado en 420 nm con las condiciones óptimas de intensificación en pre-ablación, ampliado en la región de 428.97 nm. La línea punteada corresponde a doble pulso, la línea sólida a pulso sencillo.



En las Figuras 4.1-4.2, se pueden observar los espectros ampliados que se obtienen en la configuración pre-ablativa, la imagen punteada corresponde al esquema en doble pulso, línea sólida a pulso sencillo. En los dos casos ya se aplicó la herramienta de restado de fondo (línea base) que proporciona Origin 8.

La mejora en la intensidad de doble pulso respecto a pulso sencillo que se observa en estas figuras, es cuantificada en términos del comportamiento del factor de intensificación I .

Este estudio debe suponer que el experimento se hizo con las siguientes condiciones: barrido de la energía de ablación E_{abla} , a la par del barrido del retraso entre pulsos láseres Δt . Así es que el siguiente paso supone el tratamiento de I como función de E_{abla} o Δt . La manera en que pueden tomarse en cuenta ambas relaciones se muestra en la Figura 4.3, en donde se ha graficado el factor de intensificación en escala logarítmica, asociado a la línea de Cr I, en función del retraso Δt , para cada energía de ablación.

De esta información se extrae el valor del máximo factor de intensificación, que también se reporta para la línea de emisión de Mn I. Por lo tanto estos valores de E_{abla} y Δt , corresponden a las condiciones que optimizan el esquema pre-ablativo. La siguiente tabla contiene dicha información:

Tabla 4.3: Parámetros que optimizan el esquema pre-ablativo para Mn I y Cr I.

Especie	λ (nm)	E_{abla} (mJ)	Δt (μs)
Mn I	428.07	0.5	20
Cr I	403.31	0.5	20

De las líneas especificadas y $\lambda = 404.58$ nm, línea de emisión asociada a Fe I, se selecciona la intensificación máxima en cada energía del láser de ablación E_{abla} , al efectuar la gráfica que muestra la dependencia de éstas, se obtiene la Figura 4.4. En donde se alcanzan a observar dos comportamientos en I según el rango de la energía: $500\mu J \leq E \leq 3mJ$ y $7mJ \leq E \leq 100mJ$.

Cabe señalar que las Figuras 4.1-4.2, que corresponden a los espectros, se obtuvieron en las condiciones óptimas señaladas en la Tabla 4.3.

Figura 4.3: Factor de intensificación I en función de Δt para la línea 428.97 nm de Cr I, del esquema pre ablativo, en un barrido de la energía de ablación.

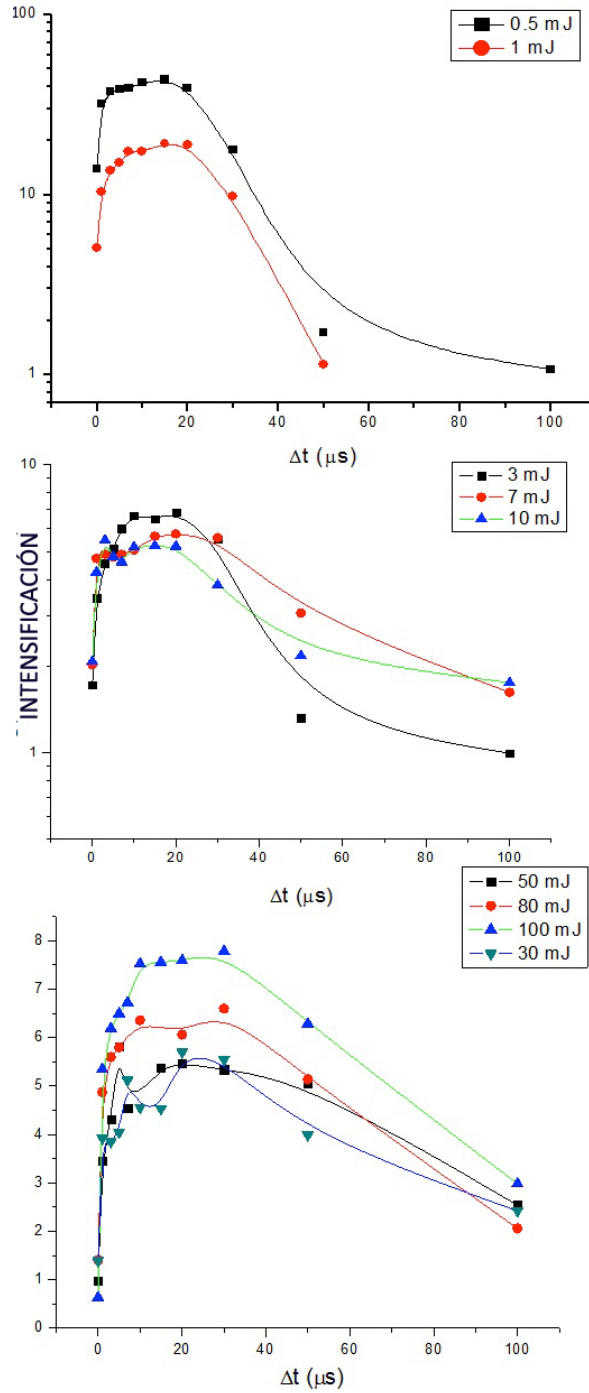
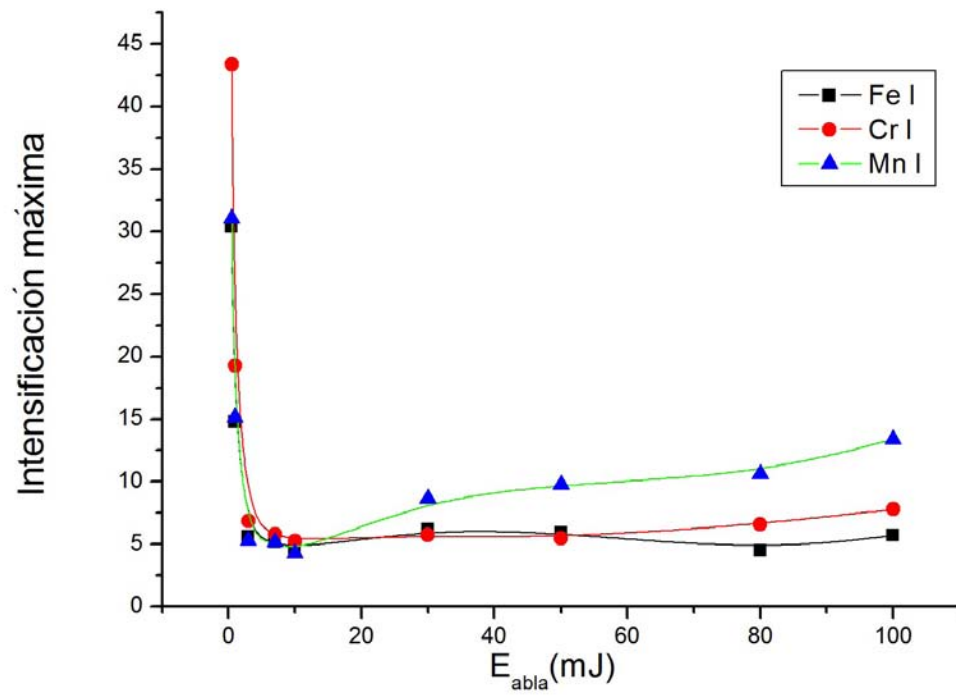


Figura 4.4: Intensificación máxima para las líneas 403.31 nm, 428.97 nm y 404.58 nm, en función de la energía de ablación en la configuración pre-ablativa.



4.1.1. Energía de Ablación

De la Figura 4.4, puede prestarse atención en el rango $500 \mu J \leq E_{abla} \leq 3$ mJ. La intensidad de la señal en pulso sencillo es muy baja, es decir, se cuenta con un denominador cercano a cero en (4.2) y por tanto I grande. Esto impide describir con certeza qué es lo que sucede en el proceso de ablación, ya que existen dos posibilidades: una en la que el pulso sencillo es completamente inútil para realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de la composición de la muestra, quizá por una irradiancia tan baja que no permite el rompimiento⁵; mientras que por otro lado, el primer pulso cambia radicalmente las condiciones del blanco respecto a pulso sencillo, resultando una configuración que mejora en forma significativa la sensibilidad de detección de LIBS en bajas energías.

Es de esperarse que en estos regímenes de la energía de ablación, mecanismos térmicos y la diversidad de niveles superiores de energía E_k compitan a la hora de formar el plasma. Estudiar uno u otro hace muy difícil deslindar atribuciones en el fenómeno de intensificación.

Para el rango de $7 \text{ mJ} \leq E \leq 100 \text{ mJ}$, la intensificación en función de E_{abla} es creciente. Para observar la relación entre el factor de intensificación y E_{abla} , se obtienen las gráficas en la Figura 4.5. En las dos especies reportadas, el comportamiento del factor de intensificación es lineal y creciente, debido a eso se hace un ajuste matemático, en donde es de interés observar la magnitud de la pendiente, $m = 0.02, 0.08$ para Cr I y Mn I respectivamente.

⁵Existe una radiancia mínima para que ocurra el rompimiento, con el objetivo de explicar esto, suponga un problema más sencillo: que el rompimiento ocurre cuando se logra suministrar la energía suficiente para romper el amarre de un electrón a un átomo. El campo eléctrico que genera un electrón está dado por

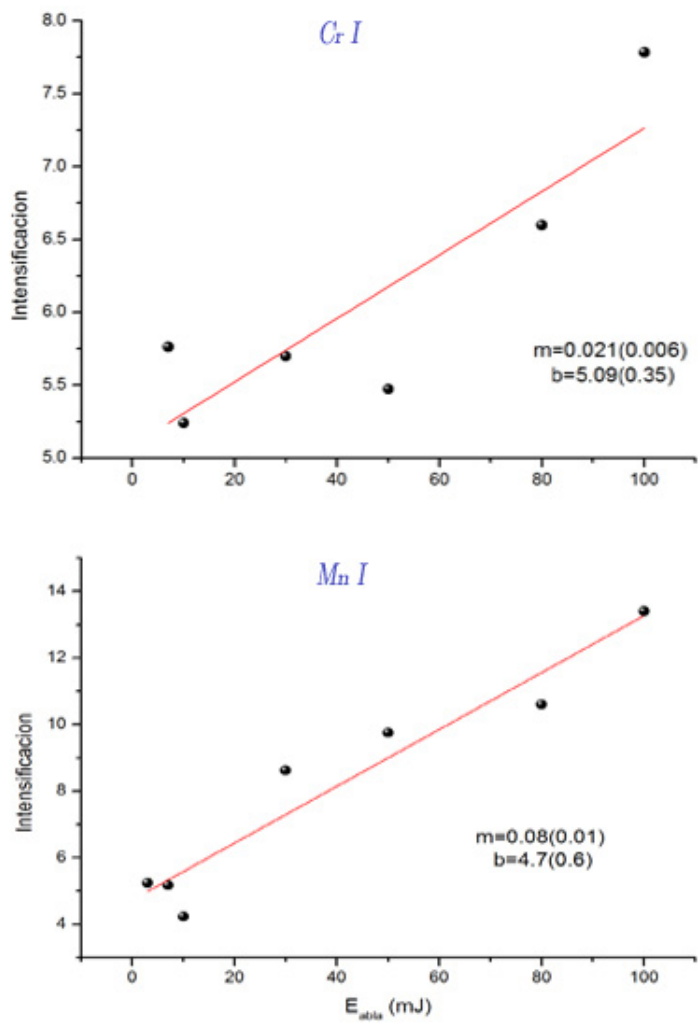
$$E = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a_B^2} \approx 5,1 \times 10^9 \text{ V/m}$$

Para a_B : radio de Bohr. Por lo que la intensidad que al menos debe suministrarse es

$$I = \frac{\epsilon_0 c E_a^2}{2} \approx 3,51 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$$

Un valor excesivo, considerando que la irradiancia que se especificó en el desarrollo teórico es del orden de $10^6 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$, esto porque los efectos multifotónicos lo reducen a valores de este orden.

Figura 4.5: Factor de intensificación para Cr I (arriba) y Mn I (abajo), en función de $E_{abla} > 3$ mJ en configuración pre-ablativa.



Estos valores son muy cercanos a cero. Es así que se descarta el incremento en la energía del pulso de ablación como medida para incrementar el factor de intensificación de la señal óptica. Lo que arroja un resultado muy conveniente, ya que el uso de bajas energías ($E_{abla} \sim 7$ mJ), no se traduce en el sacrificio de la mejora en la señal de doble pulso respecto a pulso sencillo.

4.1.2. Punto de fusión

En la sección anterior se descartó la incidencia de la energía de ablación en el incremento de la intensificación para $E_{abla} > 3$ mJ. En esta sección el objetivo es investigar la dependencia que guardan el factor de intensificación y el punto de fusión de los elementos que componen la muestra.

Para este experimento, se han monitoreado líneas de emisión asociadas a tres especies: Fe I, Mn I y Cr I, esta variedad en los elementos que componen la muestra permite hacer un análisis en función de los puntos de fusión, que es la temperatura donde ocurre la transición del estado sólido al líquido.

Se identifican los factores de intensificación máxima asociados a una línea de Mn I, Cr I y Fe I para cada una de las energías de ablación. A continuación, se grafica el punto de fusión contra I .

La Figura 4.6 corresponde a esta gráfica para todas las energías de ablación superiores a los 30 mJ, el factor de intensificación que se escoge corresponde a $\Delta t = 15 \mu s$. Es relevante señalar, que este umbral en las energías de ablación, corresponde al umbral donde I se aproxima a un comportamiento constante en relación a E_{abla} (Figura 4.4).

Para $E_{abla} < 30$ mJ, no es factible deslindar la dependencia o no de la intensificación con el punto de fusión. Ya que a energías tan bajas los factores térmicos y el nivel superior de energía E_k se superponen para que ocurra o no el rompimiento dieléctrico. Por estas razones es que se evita esta región para correlacionar el factor de intensificación con el punto de fusión.

Tampoco se puede deslindar la dependencia para $50 \text{ mJ} < E_{abla}$ (Figura 4.6). El caso donde no exista ninguna correlación de I con el punto de fusión, permitiría garantizar que para configuraciones con energías mayores a 50 mJ, la suposición de ablación estequiométrica es válida.

Incidencia del punto de fusión para $10 \text{ mJ} < E_{abla} < 50 \text{ mJ}$

En las suposiciones teóricas que acompañan el análisis de LIBS, se contempla la de ablaciones estequiométricas. Eso puede interpretarse como que el plasma está constituido en la misma proporción para todo tiempo que la composición de la muestra. En términos prácticos, es sencillo echar abajo esta cualidad, basta considerar que el proceso de ablación está ampliamente determinado por procesos térmicos. Entonces, si los componentes de la muestra tienen distintos puntos de fusión, es posible que un elemento de menor punto de fusión, tenga intensidades de línea mayores que uno con alto punto de fusión. En la gráfica superior en la Figura 4.6 se observa que el factor de intensificación y el punto de fusión guardan una relación lineal y decreciente para $30 \text{ mJ} \leq E_{abla} \leq 50 \text{ mJ}$, afirmando lo descrito anteriormente.

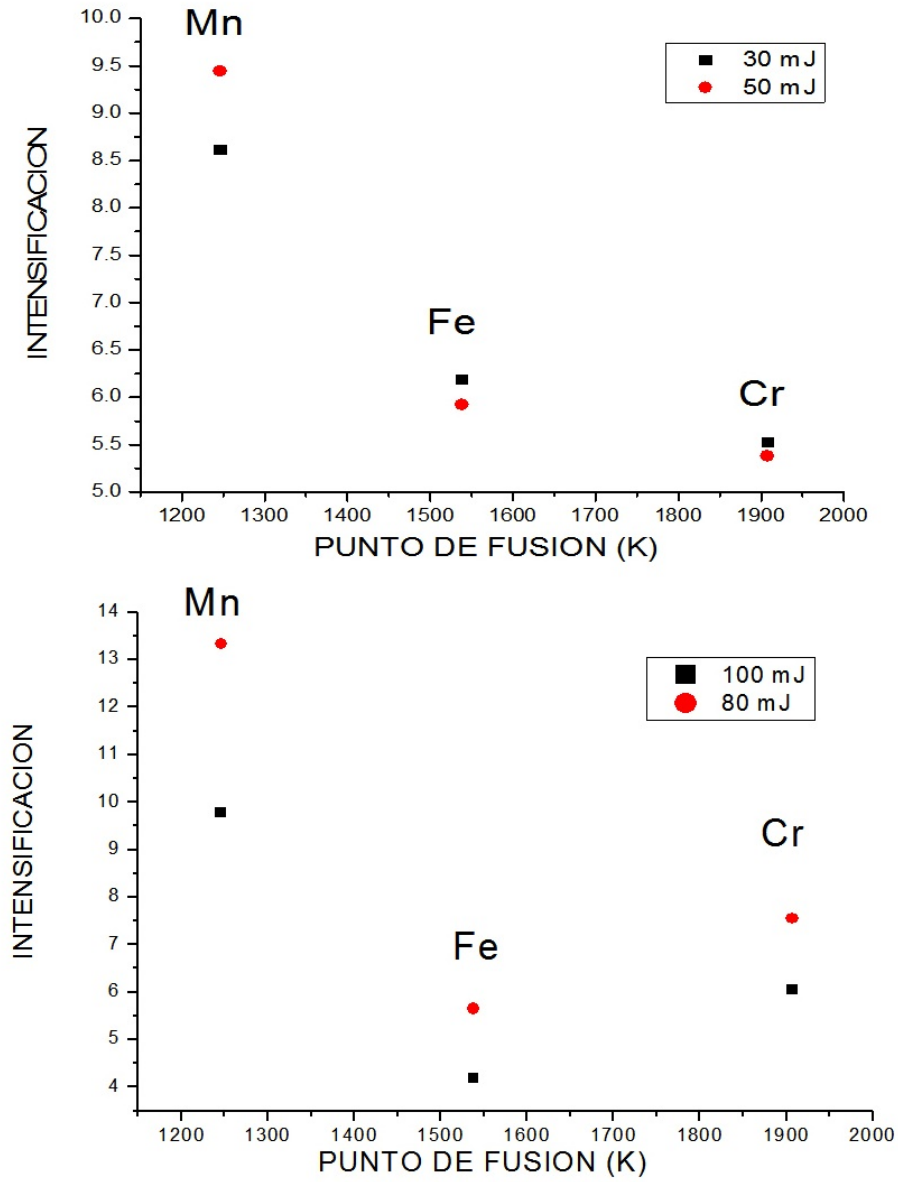
Aunque no son claros los mecanismos que están involucrados en el proceso de intensificación de la señal, hay esfuerzos encaminados a dar respuestas a este problema. Para tratar de entender qué sucede en el proceso de intensificación, considere una vez más qué sucede en el esquema pre-ablativo.

Se produce un microplasma en aire a aproximadamente $400 \mu\text{m}$ del blanco, lo que genera un ambiente rarificado en las vecindades de la superficie del blanco. Esta región se caracteriza por tener una temperatura superior a la del ambiente, lo cual eleva la temperatura de la muestra por conducción y radiación calorífica. Una característica adicional es la modificación de la densidad en la región.

Estos resultados, consecuencia de la aplicación de un pulso precursor, son los que en algunos trabajos [42] se asocian con el proceso de intensificación de la señal. Ya que por un lado se facilita la remoción de material en la muestra debido al incremento en la temperatura, mientras que por otro el cambio en la densidad del gas en el ambiente, permite que el plasma de ablación se expanda con mayor velocidad, incrementando su tiempo de vida.

El incremento en la temperatura de la muestra, tiende a modificar algunos parámetros de la muestra, aunque aún no se descartan otras variables en este fenómeno. En específico, se sugieren cambios en las propiedades ópticas de la muestra, lo que se traduce en un cambio de las condiciones de acoplamiento entre la fuente láser y la muestra.

Figura 4.6: Dependencia del factor de intensificación (en $\Delta t = 15\mu s$) con el punto de fusión de Mn, Cr y Fe, para todas las energías de ablación superiores a 30 mJ en esquema pre-ablativo.



Uno de los parámetros a considerar es la reflectividad R^6 de la muestra, que determina la fracción de energía del pulso láser que el material irradiado puede absorber. Para metales en condiciones ambientales normales se tiene que $R \approx 1$, por lo que es muy probable que la configuración de doble pulso en pre-ablación, disminuya significativamente su valor, asociado a cambios térmicos en la superficie de la muestra, que generen cambios de fase en el material.

4.1.3. Optimización del esquema pre-ablativo

Si bien ya fue reportado el valor de la energía que optimiza la intensificación en el esquema pre-ablativo, la magnitud de la energía de ablación depende de la implementación práctica de LIBS. Si se desea dañar lo menos posible la muestra en estudio, es conveniente usar energías de ablación bajas, tal es el caso de arqueología; en cambio si el estudio tiene sin cuidado el daño de la muestra y desea reducirse la complejidad del experimento, es probable que se opte por usar un único pulso láser maximizando su potencia.

Para poder abordar esos casos, lo que se hizo fue determinar Δt para cada energía de ablación, en la Tabla 4.4 se encuentran los retrasos entre pulsos láseres que optimizan la intensificación de la señal en cada energía para la línea de Cr I.

⁶La reflectividad R es la fracción de radiación incidente reflejada por una superficie en una dirección determinada. Mientras que la reflectancia es el cuadrado de la magnitud de la reflectividad, que puede tomar valores complejos y la reflectancia sólo reales positivos. El coeficiente de absorción α de la radiación está vinculado a R [36], para $\lambda = 1064$ nm la relación explícita es:

$$R = 1 - \frac{v_0^3}{\nu^2 c^2} \frac{\alpha^2}{4\pi^{3/2}}$$

Con v_0 : velocidad de un electrón con energía igual a la energía de Fermi.

Tabla 4.4: Retrasos óptimos entre láseres asociados a la línea 428.97 nm en un barrido de energías, en el esquema pre-ablativo.

$E_{abla}(mJ)$	$\Delta t_{optimo}(\mu s)$
0.5	20
1	30
3	20
7	20
10	20
30	20
50	20
80	30
100	10

Para $E_{abla} > 3$ mJ el retraso óptimo entre láseres se mantiene constante, siendo consistente con la independencia del factor de intensificación y la energía de ablación, ya que para la condición $E_{abla} > 3$ mJ y $\Delta t = 20\mu s$, el factor de intensificación es máximo.

Bajo estas condiciones, se puede retomar el análisis de los fenómenos físicos involucrados en el proceso de ablación bajo un pulso precursor, que se comenzó en la sección anterior. Cabe aclarar que esta discusión corresponde a una serie de hipótesis que describen los fenómenos que se presentan en esta configuración.

Algunos autores [37] asocian la intensificación de la señal en pre-ablación a la combinación de múltiples factores: la combinación del incremento del material removido y el incremento en el volumen del plasma, gotas y trozos grandes del material se incorporan al plasma incrementando la densidad efectiva de las especies en el plasma, intensificación radical de la temperatura y el incremento de la vida del plasma. A continuación se analizarán algunas de las posibilidades que aún no se han abordado.

En el marco teórico se expuso que la formación de un microplasma a presión atmosférica trae consigo la formación de una onda de choque OC asociada a la rápida expansión del plasma. En pre-ablación el pulso precursor forma un plasma en el aire que deberá acarrear la formación de una onda de choque OC-1. El segundo pulso, generador del plasma de ablación, se

expande dentro de la OC-1 cuyo ambiente es de baja presión y que en algunos trabajos [49] reportan como condición óptima para la utilización de LIBS en pulso sencillo.

Por otro lado considere el incremento en el volumen del material ablacionado y del plasma. En la ecuación (1.11) se expresa cuál es la cantidad de volumen del material ablacionado:

$$V = \frac{AW_{laser}}{\rho(E_v + c\Delta T)}$$

En el numerador de esta expresión el término de la absorbancia A ⁷, se modifica para doble pulso en comparación a pulso sencillo. Dado que $R \propto 1 - \alpha^2$ y que $\alpha = \frac{A}{0,435}$ según (4.8), entonces $R \propto 1 - A^2$. Como ya se especificó, R puede reducirse en el esquema pre-ablativo, por lo que es de esperarse un incremento en A . Esto contribuye al incremento en el numerador del volumen del material removido.

Ahora bien, el denominador de la expresión (1.11), sólo puede modificarse por medio de ΔT , que representa la diferencia de la temperatura del ambiente y la de ebullición⁸ del blanco. Este cambio se da de la siguiente forma: el primer pulso calienta la región, con lo que T_{amb} crece, disminuyendo la diferencia ΔT . Por lo que disminuye el denominador en (1.11).

⁷Cuando radiación electromagnética incide en una superficie hay tres fenómenos: transmisión, absorción y dispersión. En la expresión (1.15) se obtuvo cuál es la intensidad de la radiación absorbida por la muestra, que además es semejante a la Ley de Beer:

$$I \equiv I(\lambda) = I_0 \exp(-\alpha(\lambda)s) \quad (4.6)$$

Es decir, la intensidad de la radiación que absorbe la muestra depende de la longitud de onda de la radiación incidente ya que el coeficiente de absorción depende de ella. A partir del fenómeno de absorción se define la transmitancia T , que es la fracción de la radiación que absorbe el blanco

$$T = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (4.7)$$

Finalmente se define la absorbancia como

$$A = \log(e^{\alpha s}) \approx 0,43\alpha s \quad (4.8)$$

⁸Para ser consistentes debe de tomarse en cuenta que no hay un sólo punto de ebullición, debido a la heterogeneidad de la muestra

Ambos casos, numerador y denominador, aportan al incremento en el volumen del material de ablación de la muestra, mientras que la existencia de la OC1 resulta en un confinamiento menos severo del plasma de ablación, dando pie a un incremento en el volumen del plasma. Experimentalmente puede corroborarse cada una de las afirmaciones: primero midiendo los cráteres en la muestra respecto a pulso sencillo y doble pulso en pre-ablación⁹ y la segunda con un monitoreo del volumen del plasma en cada configuración con algún método de fotografía rápida¹⁰.

4.2. Optimización del esquema de re-calentamiento para maximizar la intensificación

Las líneas analizadas en el esquema de re-calentamiento, son las mismas que se usaron en pre-ablación (Tabla 4.2). Las energías del pulso de ablación no coinciden con el esquema anterior, ya que para E_{abla} superior a 5 mJ, el factor de intensificación muestra una reducción en la intensidad de doble pulso respecto a pulso sencillo ($I < 1$). Las energías usadas se especificaron en el capítulo 3, Tabla 3.1.

Los espectros característicos de esta configuración se muestran en las Figuras 4.7-4.8 para las líneas de Cr I y Mn I, respectivamente. La línea sólida corresponde a pulso sencillo y la línea punteada a la señal en doble pulso. Sin que hasta el momento se haga un análisis cuantitativo, es notoria la mejoría en la intensidad de la señal de doble pulso respecto a pulso sencillo.

Con el fin de estudiar la correlación que guardan el factor de intensificación y el retraso entre pulso de ablación y re-excitación, se obtiene la gráfica para la línea de emisión de Mn I en la Figura 4.9.

Los retrasos temporales que optimizan la configuración en cada energía del pulso de ablación, se encuentran en la Tabla 4.5. Los datos en esta tabla aparecen en el orden decreciente del factor de intensificación promedio de Mn y Cr .

⁹Esto se ha hecho con ayuda de microscopios ópticos.

¹⁰Por ejemplo con el método de fotografía de sombras, donde se fotografía un medio transparente, por ejemplo aire, que presenta regiones de no-uniformidad, en este caso una onda de choque que perturba el medio, por lo que los haces luminosos que pasen por esa región serán refractados y en consecuencia proyectarán sombras.

Figura 4.7: Espectro ampliado en la vecindad de 403.31 nm en el esquema de re-calentamiento. La línea punteada corresponde a doble pulso, la línea sólida a pulso sencillo.

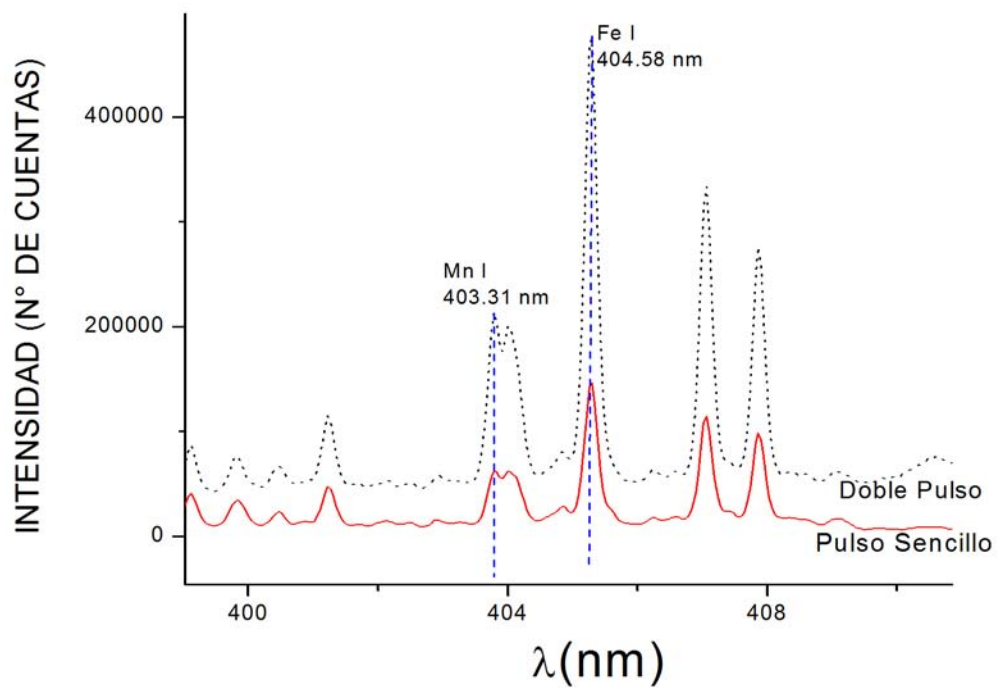


Figura 4.8: Espectro ampliado en la vecindad de 428.97 nm en el esquema de re-calentamiento. La línea punteada corresponde a doble pulso, la línea sólida a pulso sencillo.

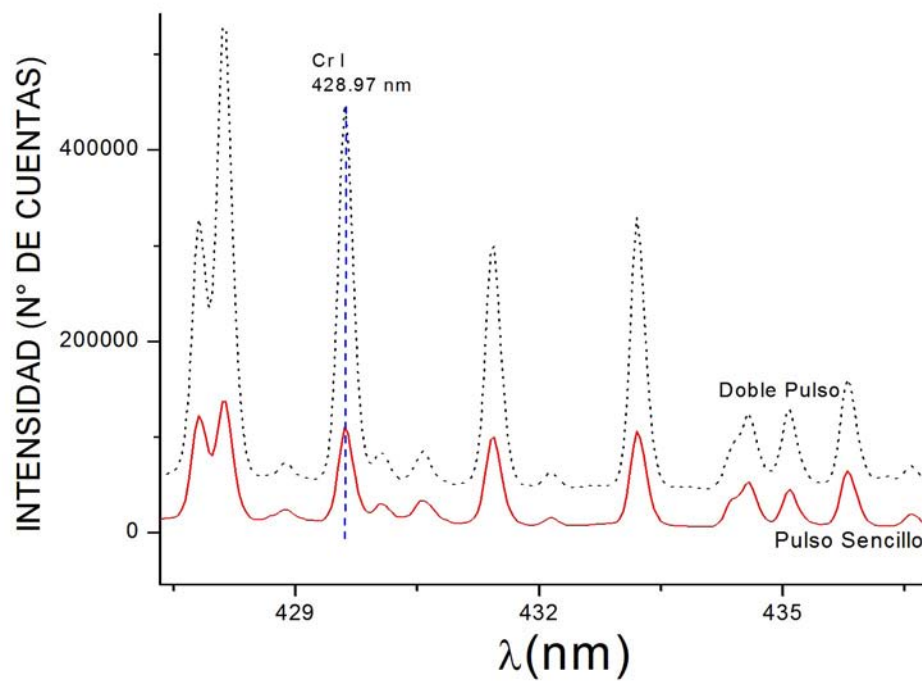


Figura 4.9: Factor de intensificación I en función del retraso Δt de la línea 403.31 nm de Mn I en el esquema de re-calentamiento.

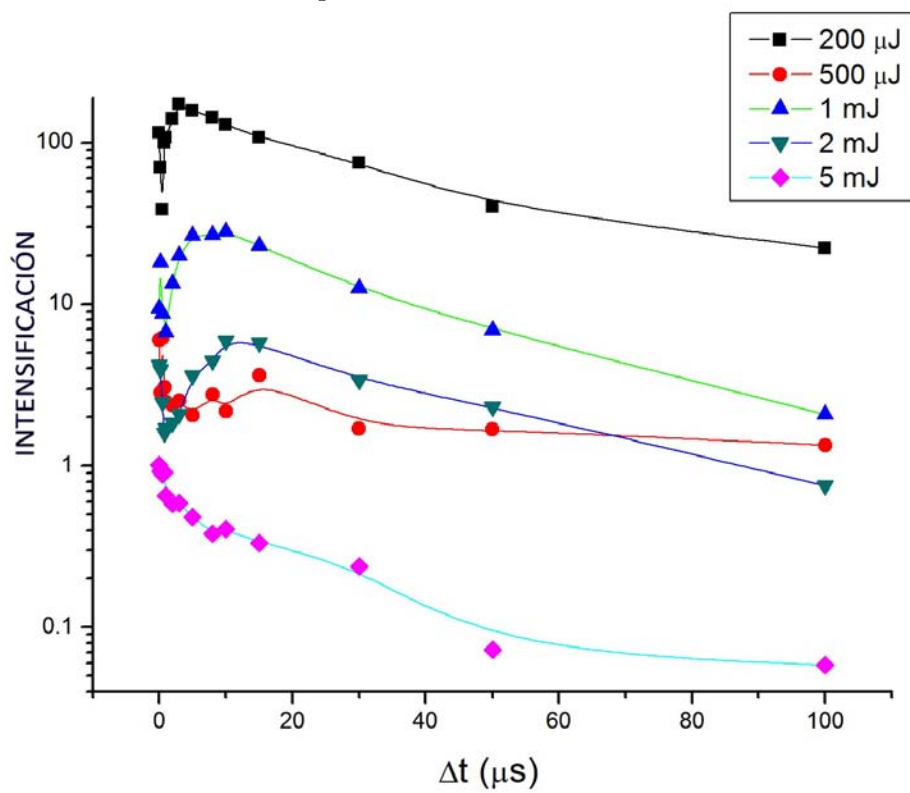


Tabla 4.5: Retrasos óptimos entre láseres asociados a la intensificación máxima promedio de las líneas 428.97 nm y 403.31, en un barrido de energías del esquema de re-calentamiento.

E_{abla}	$\Delta t(\mu s)$
200 μ J	5
1 mJ	8
2 mJ	10
500 μ J	0
5 mJ	0.5

De la información extraída en este barrido de Δt y E_{abla} , se obtienen dos energías de ablación que sobresalen respecto al resto: 0.2 mJ y 1 mJ. En la siguiente tabla se encuentran los parámetros característicos de las líneas de emisión escogidas:

Tabla 4.6: Parámetros de optimizan el esquema de re-calentamiento para Mn I y Cr I.

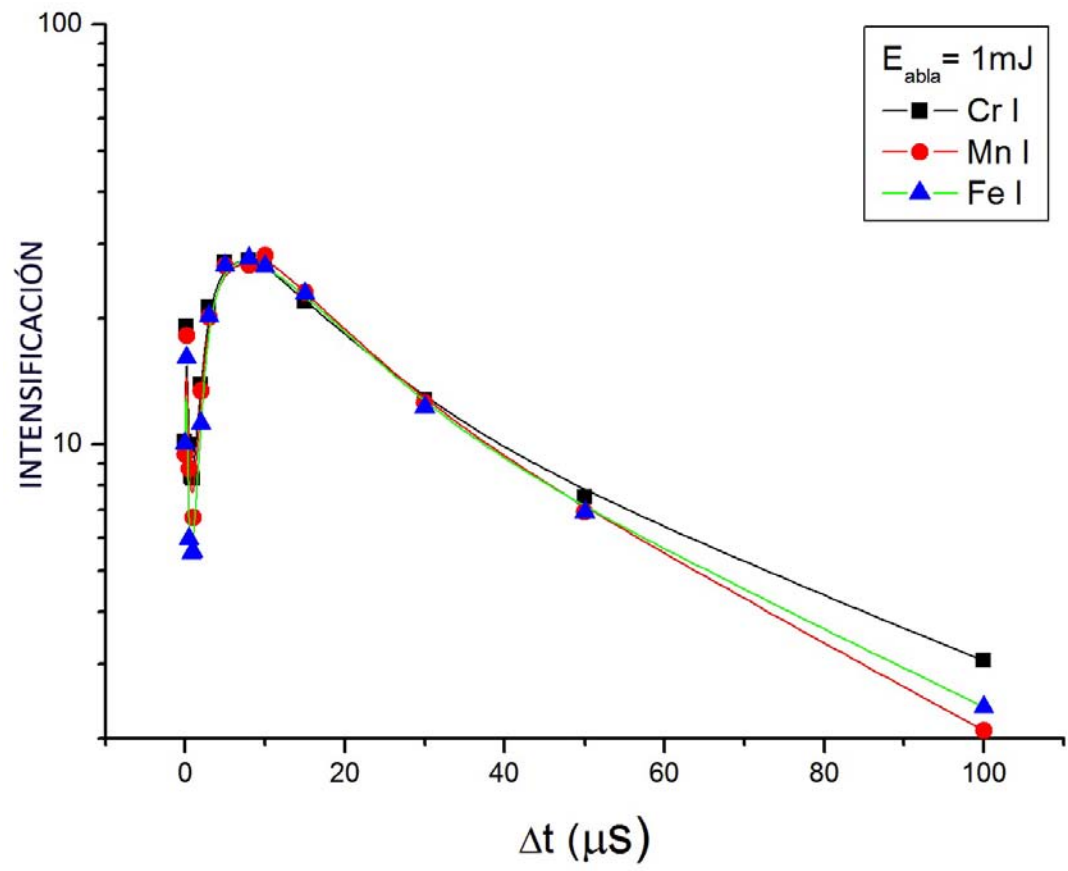
Especie	λ (nm)	E_{abla} (mJ)	$\Delta t(\mu s)$
Mn I	403.07	0.2	3
Cr I	428.97	0.2	5
Mn I	403.07	1	8
Cr I	428.97	1	8

En la Figura 4.10 se ha escogido la intensificación de la señal para el pulso de ablación de 1 mJ en las líneas de Mn I, Cr I y Fe I especificadas antes. Todas la energías describen dos máximos y un mínimo, pero se ejemplifica mucho mejor para este valor de E_{abla} .

Aunque los factores de intensificación en cada energía de ablación son considerablemente distintos, describen un comportamiento similar respecto a Δt , comprendiendo 3 regiones: $0 \leq \Delta t \leq 1\mu s$, $1 < \Delta t \leq 5\mu s$ y $5\mu s < \Delta t$, caracterizados por factores I decrecientes, crecientes y decrecientes respectivamente.

En las próximas secciones, se pretende clarificar o al menos aproximar una respuesta, a los parámetros experimentales que son determinantes en el comportamiento de I , que se observa en el esquema de re-calentamiento.

Figura 4.10: Intensificación en función del retraso entre láseres para calentamiento con $E_{abla}=1\text{ mJ}$.



4.2.1. Energía de excitación (E_{exc})

Un elemento adicional que permite caracterizar a la muestra como heterogénea, es la diversidad de energías de excitación E_{exc} de las especies que componen el acero, que se suma a la variedad de los puntos de fusión de los elementos presentes. Estos valores pueden consultarse en la Tabla 4.2, al inicio de este capítulo. Tal como lo dice su nombre, la energía de excitación es la energía mínima para que el sistema (átomo) salga del estado fundamental y se encuentre en el estado excitado.

La correlación de I con el punto de fusión se estudió en el esquema pre-ablativo. En esta sección, se pretende abordar el problema de la correlación de I con E_{exc} . Dado que las especies a analizar son neutras, $E_{exc} = E_k$.

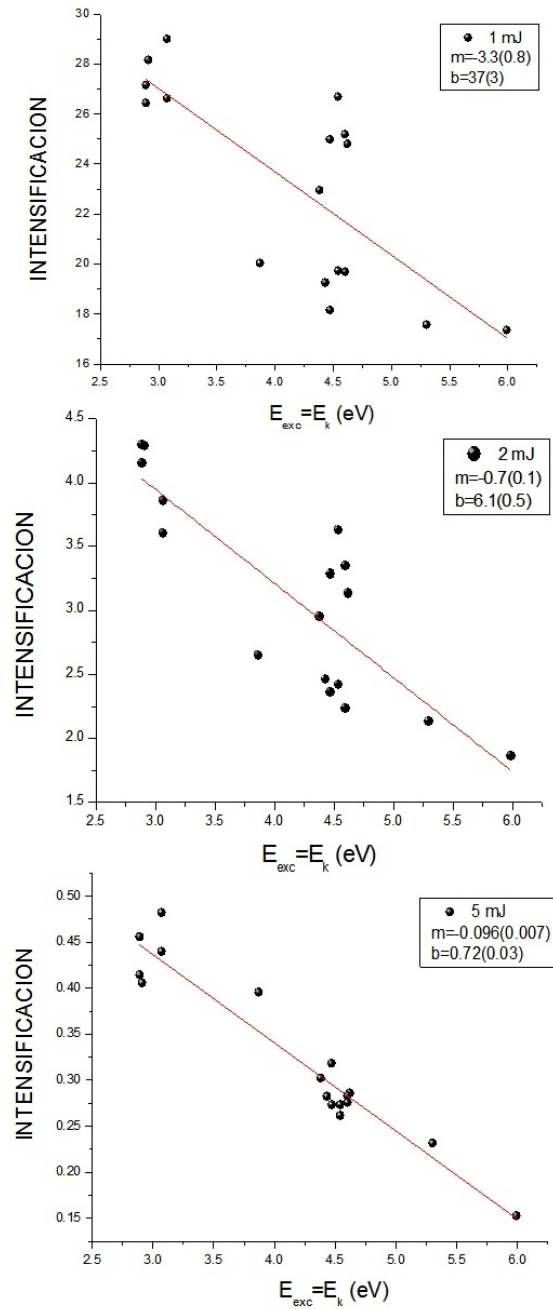
En la Figura 4.11 podrá encontrar la relación que guardan el factor de intensificación y E_{exc} para $E_{abla} > 1$ mJ. Cada uno de los ajustes matemáticos en la figura, corresponde a una regresión lineal con pendiente negativa, cuyo valor absoluto decrece conforme crece la energía de ablación. En conclusión, se apuntala una dependencia decreciente: $I \propto -E_k$ para $E_{abla} > 1$ mJ.

Las transiciones investigadas cuentan con una variación menor a los 5 eV en su nivel superior de energía E_k . En ese sentido el resultado $I = I(E_{exc})$ es en realidad un camino abierto para futuros desarrollos experimentales, en donde se debe garantizar el estudio de regiones espectrales con una amplia gama de valores de E_{exc} .

Más adelante se abordará el caso para energías de ablación menores a 1 mJ. En cuanto a las energías superiores, esta correlación es similar a la del punto de fusión en el caso pre-ablativo, puesto que se elimina la cualidad estequiométrica respecto a la señal y la muestra; sólo que los mecanismos físicos se suponen distintos.

En el esquema de re-calentamiento, el plasma de ablación es el primero en formarse, para luego ser re-excitado por un pulso ortogonal. Así en esta configuración, es factible excitar a las especies en el plasma de ablación cuyas E_k son bajas, mediante partículas poco energéticas en el plasma de re-calentamiento.

Figura 4.11: Factor de intensificación en función de la energía de excitación para especies de Mn I, Cr I y Fe I, en el esquema de re-calentamiento con $E_{abla} > 1$ mJ.



Energía de Ablación

Para $E = 200 \mu\text{J}$ el factor de intensificación es del orden de 10^2 , superior al caso de pre-ablación, donde la condición de bajas energías se caracteriza por tener $I \sim 40$. En estas circunstancias, el esquema de re-calentamiento opaca a pre-ablación, implementado preferencialmente en LIBS.

Recuerde la discusión que se tuvo en el esquema pre-ablativo para bajas energías. Existe la posibilidad de una irradiancia inferior a la irradiancia mínima para ablacionar el material y por tanto el pulso sencillo no aporta información útil respecto a la constitución de la muestra. Si se descarta este caso, el pulso sencillo logra generar un plasma de ablación. Entonces, en $200 \mu\text{J}$ se obtiene un plasma de baja densidad electrónica. Es decir, un gas ionizado que al interactuar con el subsecuente plasma en aire, puede absorber energía.

Antes se mencionó la existencia de un efecto de apantallamiento del plasma. Este fenómeno es señalado como uno de los causantes de la mejora en la señal de doble pulso, respecto a pulso sencillo en la configuración de re-calentamiento.

Cuando un plasma interactúa con radiación láser, se espera que una fracción de la energía láser sea absorbida. Esto calienta al plasma y posteriormente incrementa su temperatura. Mientras tanto el haz incidente es atenuado, dicha mitigación se identifica con el factor de apantallamiento del plasma.

La fracción de energía del láser absorbida por el plasma, es función de la longitud de onda del haz, la densidad electrónica del plasma, la magnitud transversal y la temperatura. Explícitamente es:

$$J_{plasma} = J_{inc} \left(1 - \frac{1}{S(t)} \right) \quad (4.9)$$

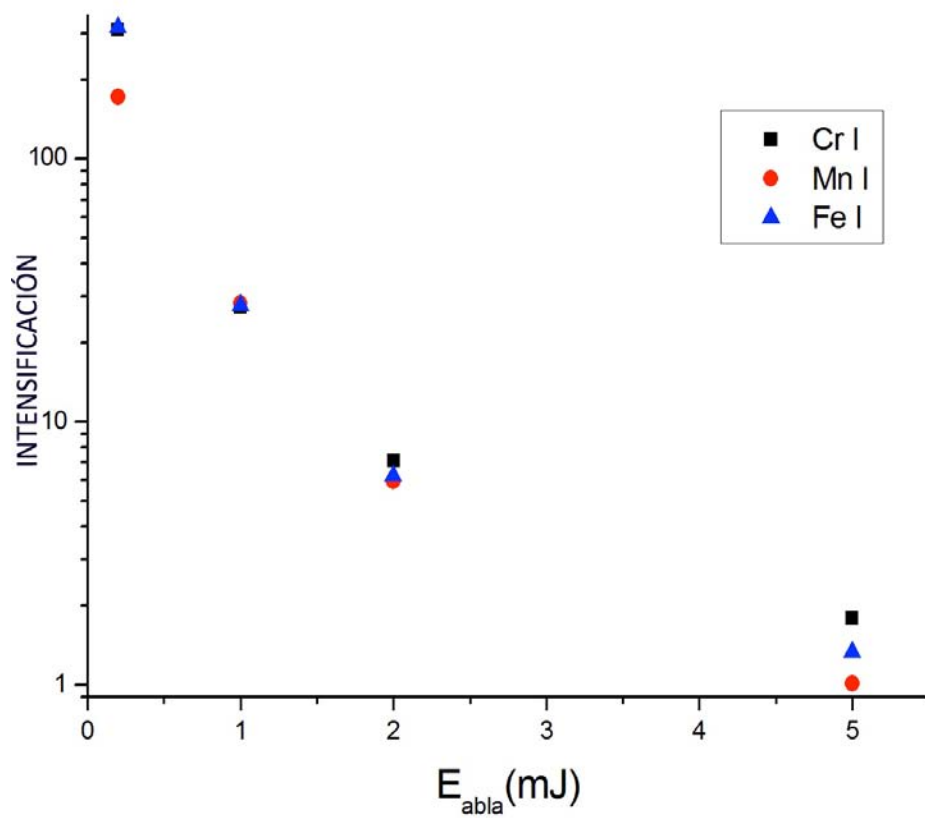
con $S(t) = e^{\alpha s d_p}$, el factor de apantallamiento que depende del tiempo¹¹.

La reducción de este efecto se consigue si se incrementa la densidad electrónica del plasma, lo que permite la reflexión total de la radiación incidente¹². Esto representa un problema experimental que no es exclusivo del

¹¹En esta expresión d_p es la dimensión del plasma en el tiempo, en la dirección del pulso incidente.

¹²La reflexión del pulso que ablaciona la muestra.

Figura 4.12: Factor de intensificación en función de la energía de ablación en el esquema de re-calentamiento.



esquema de re-calentamiento. Cobra mayor relevancia en re-calentamiento, porque la absorción de energía del pulso disminuye las posibilidades de la ablación de la muestra en las condiciones de pulso sencillo, que en términos prácticos es idéntico al pulso de ablación en re-calentamiento. Este problema se exagera en bajas energías de ablación.

Regresando a la configuración de re-calentamiento, cuando interaccionan los plasmas de ablación y re-excitación, existe la posibilidad de que n_e crezca, debido a la re-excitación del segundo pulso, disminuyendo de este modo S en (4.9) y por tanto también J_{plasma} . Esto contribuye a la mejora de la señal respecto a pulso sencillo. Dicho comportamiento es más factible para vecindades de $200 \mu\text{J}$.

En la Figura 4.12 se ha identificado el factor de intensificación máximo para cada energía de ablación¹³ en las líneas de Fe I, Cr I y Mn I. La escala es logarítmica, con el propósito de alentar el decrecimiento de la curva, lo que facilita determinar la dependencia del factor de intensificación y E_{abla} . El comportamiento es del tipo: $(I) \propto -E_{abla}$.

En contraste a la relación constante que guardaban estas cantidades en pre-ablación, aquí la intensificación decrece conforme se incrementa la energía de ablación.

4.2.2. Optimización del esquema de re-calentamiento

La configuración de re-calentamiento ha sido descalificada en la mayoría de las aplicaciones experimentales de LIBS. A pesar de esto, hay algunos esfuerzos que pretenden dilucidar qué efectos hay detrás de la intensificación de la señal [39], entre los que se encuentran: el re-calentamiento de la pluma, la reducción del efecto de apantallamiento e incremento del tiempo de evolución del plasma. Conocer los mecanismos de intensificación permitiría optimizar los parámetros experimentales que mejoran la señal.

Se esbozó previamente cual es la interacción de los plasmas de ablación y re-excitación. Se genera un plasma de ablación en las condiciones de pulso sencillo. A un intervalo de tiempo Δt posterior, se produce un plasma en aire, cuya función es re-excitar al plasma de ablación. La forma en que estas

¹³A excepción de $500 \mu\text{J}$, que muestra un comportamiento diferente del resto de las energías.

plumas interaccionan tiene diversas manifestaciones, que fueron enlistadas arriba como mecanismos de intensificación de la señal en doble pulso respecto a pulso sencillo. A continuación se contemplarán el re-calentamiento de la pluma y el incremento en el tiempo de evolución, la reducción del efecto de apantallamiento ya fue tratada.

Cuando el plasma de ablación y re-excitación están evolucionando, se supone la absorción de energía del segundo plasma en el primero, por lo que el plasma en aire funge como una fuente que alimenta al plasma de ablación. Esto amortigua el decaimiento exponencial asociado a la expansión del plasma, extendiendo la vida del plasma y aminorando el confinamiento que sufre a presión atmosférica; este comportamiento podría incrementar la intensidad de la señal óptica.

En algunos trabajos se ha encontrado una correlación entre el incremento de la temperatura electrónica y la mejora del cociente S/R [5]. Aunque estos trabajos no están hechos bajo las mismas condiciones experimentales que éste, sí apuntalan un elemento en la discusión, y es que esta mejora en el factor de intensificación tiene que estar asociada a un incremento en la temperatura y por tanto a la densidad electrónica.

El incremento en la temperatura es consecuencia de la interacción entre los plasmas, sin embargo el acoplamiento entre los plasmas es óptimo, si el retraso de los pulsos láseres no excede valores de $\sim 40 \mu\text{s}$, que corresponde a la región donde el factor de intensificación decrece con rapidez, como puede verificarse en las Figuras 4.9-4.10. Note que esta región se identifica como el umbral donde ya ha ocurrido *bremmstrahlung*, emisión de iones y se completa la emisión de neutros. Esto implica que la condición óptima en que el plasma en aire puede re-excitar al plasma de ablación, corresponde a la etapa de emisión de neutros y moléculas.

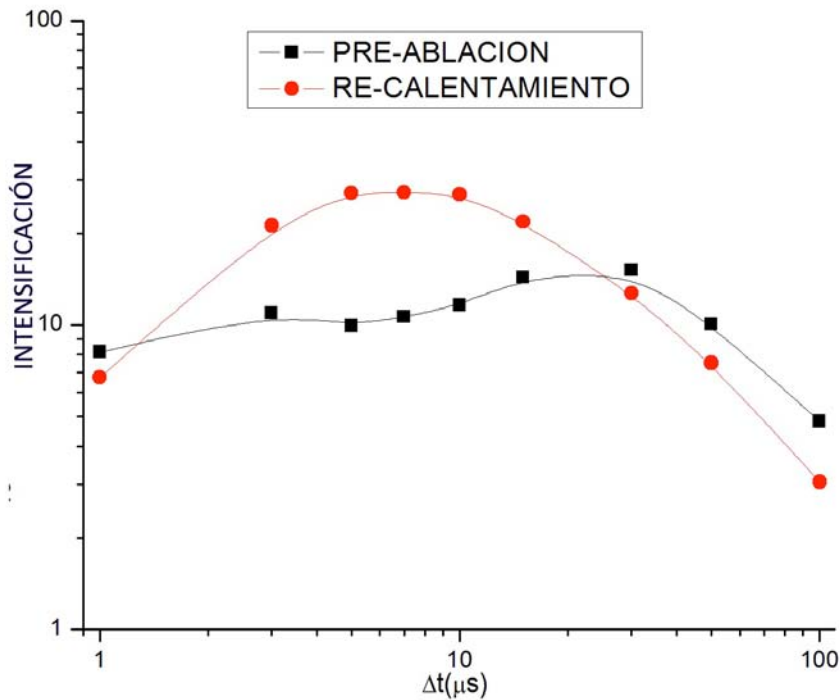
La previa discusión, pone énfasis en la relevancia de la Tabla 4.5, donde se ha especificado qué momento en la evolución temporal del plasma de ablación es el más favorable para que se re-excite con un plasma en aire, es decir, se listaron los valores de Δt que maximizan I para cada E_{abla} .

En el estudio del esquema de re-calentamiento, la energía de ablación de 0.5 mJ muestra un comportamiento singular en todas las especies analizadas. En la relación de I con Δt , se observa un decaimiento brusco respecto a las

demás energías. Además, no se encontró ninguna correlación de I con la energía de excitación de las especies, a diferencia de la dependencia $I = -mE_k + b$ que muestran el resto de las energías. Finalmente, la relación $(I_{max}) \propto -E_{abla}$ también desaparece. Estos comportamientos singulares en $E_{abla} = 0,5$ mJ, apuntan a que en este valor algún proceso físico cambia, similar a lo que en las matemáticas es un punto de inflexión, por lo que es probable que sea una energía de corte.

4.2.3. Comparación de Pre-ablación y Re-calentamiento

Figura 4.13: Escala logarítmica del factor de intensificación en función del retraso entre pulsos, para $E_{abla}=1$ mJ, del esquema pre-ablativo (cuadros) y de re-calentamiento (círculos).



En la Figura 4.13 se ha el factor de intensificación, en función del retraso entre pulsos, para $E_{abla} = 1$ mJ en los esquemas de re-calentamiento y

pre-ablación, ambos en escala logarítmica. La intensificación máxima en el esquema pre-ablativo, se consigue para todo un rango de Δt , mientras que en el esquema de re-calentamiento se alcanza en el retraso específico $\Delta t = 8 \mu s$.

Estos comportamientos son el reflejo de las condiciones físicas que prevalecen en uno u otro esquema. Por ejemplo, en el caso pre-ablativo, las condiciones óptimas asociadas al pulso precursor se mantienen en el tiempo. En cambio, en re-calentamiento la interacción óptima entre plumas, ocurre en momentos específicos de la evolución del plasma de ablación. Determinar este retraso específico implica una mejora de S/R en doble pulso respecto a pulso sencillo, que además es superior al resultado que se obtiene en las mejores condiciones de pre-ablación.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se desarrolló la configuración de doble pulso, en los esquemas de pre-ablación y re-calentamiento. Cada uno se estudió en un barrido de la energía de ablación E_{abla} , con variaciones de la diferencia temporal entre pulsos láseres Δt : retraso entre pulso precursor y pulso de ablación, para el caso pre-ablativo; y retraso entre pulso de ablación y re-excitación, en re-calentamiento.

Las modificaciones en los parámetros experimentales, fueron estudiadas bajo el análisis del coeficiente de intensificación I . La maximización de este factor permitió determinar las condiciones óptimas, en E_{abla} y en Δt , donde la configuración de doble pulso presenta mejores resultados respecto a pulso sencillo (Tablas 4.3 y 4.6).

Se observó que el esquema de re-calentamiento, se caracteriza por tener factores de intensificación grandes en bajas energías de ablación, ya que se alcanzan valores para I del orden de 10^2 . Este comportamiento, se presenta en energías que no superan a 2 mJ, aunque no logra mantenerse en un amplio rango de retrasos temporales entre pulsos. Lo que permite catalogar al esquema de re-calentamiento, como una técnica de análisis de muestras poco invasiva, propiedad que se suma a la facilidad de LIBS para proveer resultados inmediatos.

En cambio, el esquema pre-ablativo, se caracterizó por mantener constante la magnitud del factor de intensificación, en un amplio régimen de energías de ablación y retrasos temporales, siempre que E_{abla} sea mayor a

3 mJ. Sin embargo, el factor de intensificación, se encuentra un orden de magnitud por debajo al caso en re-calentamiento.

En conclusión, el factor de intensificación máximo, se consigue en re-calentamiento para bajas energías de ablación; mientras que para energías superiores, se consigue en pre-ablación.

Además de observar que la energía de ablación y el retraso temporal, juegan un papel relevante en la configuración de doble pulso, se lograron identificar otros parámetros experimentales, que son esenciales en cada una de las configuraciones.

Para el caso pre-ablativo, se encontró una correlación entre el factor de intensificación y el punto de fusión de los elementos en la muestra, cuya relación es lineal del tipo $I \propto -K$, con K el punto de fusión. Esta relación sólo se presenta en el umbral de energías de 3 a 50 mJ.

El caso homólogo en re-calentamiento, se atribuyó a la energía de excitación de los elementos en la muestra, donde la relación también es del tipo $I \propto -E_{exc}$. Este comportamiento se observó en el umbral para la energía de ablación de 1 a 5 mJ. La magnitud de la pendiente, que juega el papel de constante de proporcionalidad, decrece conforme se incrementa E_{abla} .

Es importante señalar, que en ambas configuraciones, pero sobre todo en re-calentamiento, hay una amplia gama de posibilidades para la investigación. Por lo que para futuros trabajos es factible la investigación sobre la dependencia que guardan I y E_{exc} , en condiciones experimentales similares, pero con una región espectroscópica más favorable para el estudio. Por otro lado, está la relación de tipo decreciente que presentan I y la energía de ablación, y que no se había mencionado arriba, para lo que esta investigación podría hacerse con un dominio mayor de la energía de ablación, que se sume a una partición más fina de dicho intervalo.

Bibliografía

- [1] A. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, (2006).
- [2] R. J. Goldston, P. H. Rutherford, *Introduction to Plasma Physics*. Princeton University, (1995).
- [3] R. Noll, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Fundamentals and Applications*. Springer, (2011).
- [4] S. Musazzi, U. Perini *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Theory and Applications*. Springer, (2014).
- [5] A. Trujillo, *Detección de trazas de elementos disueltos en agua mediante espectroscopía de rompimiento inducido por Láser*. Universidad Nacional Autónoma de México, (2013).
- [6] H. R. Griem, *Principles of Plasma Spectroscopy*, John Wiley and Sons, USA, (1976).
- [7] J. I. Jiménez, *Notas Curso de Física Atómica y Materia Condensada*, Instituto de Ciencias Nucleares UNAM, México.
- [8] J. Uebbing, J. Brust, F. Lies y K. Niemax. *Appl. Spectrosc.* **45**, 9 (1991).
- [9] D. N. Stratis, K. L. Eland y S. M. Angel. *Appl. Spectrosc.* **54**, 9 (2000).
- [10] D. N. Stratis, K. L. Eland y S. M. Angel. *Appl. Spectrosc.* **55**, 10 (2001).
- [11] F. Colao, S. Pershin, V. Lazic y R. Fantoni. *Applied Surface Science.* **197-198**, 207-212 (2002).

- [12] L. St-Onge, V. Detalle y M. Sabsabi. *Spectrochim. Acta B* **57**, 121 (2002).
- [13] A. De Giacomo, M. Dell’Aglío, D. Bruno, R. Gaudiuso y O. De Pascale. *Spectrochim. Acta B* **63**, 805-816 (2008).
- [14] G. Cristoforetti. *Spectrochim. Acta B* **64**, 26-34 (2009).
- [15] J. van Dijk, G. M. W. Kroesen y A. Bogaerts. *Appl. Phys.* **42**, 190301 (2009).
- [16] A. Down, *The Debye length*, University of California, Berkeley. (2007).
- [17] R. J. Harrach, *Theory for Laser-Induced Breakdown over a vaporizing target surface*. Lawrence Livermore Laboratory (1977).
- [18] K-H. Leitz, B. Redlingshöfer, Y. Reg, A. Otto y M. Schmidt. *Phys. Procedia* **12**, 230-238 (2011).
- [19] Notas del caltech
- [20] V.S. Vorob’ev. *Physics-Uspekhi* **36**, 12 (1993).
- [21] I.B. Gornushkin, L.A. King, B.W. Smith, N. Omenetto y J.D. Winefordner. *Spectrochim. Acta B* **54**, 1207-1217 (1999).
- [22] M. Capitelli, A. Casavola, G. Colonna y A. De Giacomo. *Spectrochim. Acta B* **59**, 271-289 (2004).
- [23] S. Pauliuk, T. Wang y D.B. Müller. *Resources, Conservation and Recycling* **71**, 22-30 (2013).
- [24] *Chemical Composition of Structural Steels*. MIT Department of Civil and Environmental Engineering (1999).
- [25] C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J-L. Lacour, D. L’Hermite y J. Dubessy. *Spectrochim. Acta B* **60**, 265-276 (2005).
- [26] K.H. Song y X. Xu. *Appl. Phys. A* **65**, 477-485 (1997).
- [27] W.G. Braun. *The Review of Scientific Instruments* **36**, 6 (1965).

- [28] A. Bogaerts, Z. Chen, R. Gijbels y A. Vertes. *Spectrochim Acta B* **58**, 1867-1893 (2003).
- [29] X. Mao, R.E. Russo. *Appl. Phys. A* **64**, 1-6 (1997).
- [30] F. Byrgo, CH. Dutouquet, D. Le Guern, R. Oltra, A. Semerok y J.M. Weulersse. *Applied Surface Science* **252**, 2131-2138 (2006).
- [31] R. Gijbels y A. Vetes. *Analytical Chemistry* **63** (1991).
- [32] A. Autrique, I. Gornushkin, V. Alexiades, Z. Chen, A. Bogaerts y B. Rethfeld. *Appl. Phys. Letters* **103**, 174202 (2013).
- [33] R. Wolfe *The Theory of the Reflectivity of Metals*. University of Bistol (1954).
- [34] W.T. Walter *Change in Reflectivity of metals under intense Laser Radiation*. Polytechnic Institute of New York (1981).
- [35] V.N Rai, F.Y. Yueh y D.P Singh. *Appl. Optics* **47**, 31 (2008).
- [36] L. St-Onge, M. Sabsabi y P. Cielo. *Spectrochim. Acta B* **53**, 407-415 (1998).
- [37] R.W. Coons, S.S. Harilal, S.M. Hassan y A. Hassanein. *Appl. Phys. B* **107**, 873-880 (2012).
- [38] A. Frenkel, M.A. Sartor y M.S. Wlodawski. *Appl. Optics* **36**, 22 (1997).
- [39] B.E.A. Saleh, M.C. Teich. *Fundamentals of Photonics*. John Wiley and Sons, Inc. (1991).
- [40] V.K. Unnikrishnan, K. Mridul, R. Nayak, K. Alti, V.B. Kartha, C. Santhosh, G.P. Gupta y B.M. Suri. *Pramana Journal of Physics* **79**, 2 (2012).
- [41] A. Shrivastava y V.B. Gupta. *Chron. Young Sci* **2**, 21-5 (2011).
- [42] E. Tognoni, G. Cristoforetti. *J. Anal. At Spectrom.* **29**, 1318-1338 (2014).

- [43] G. Vogman. *Deconvolution of Spectral Voigt Profiles Using Inverse Methods and Fourier Transforms*. University of Washington (2010).
- [44] F. Alvira. *Espectroscopía de plasmas inducidos por láser (LIBS) aplicada a la caracterización de piezas únicas y productos de interés industrial*. Universidad Nacional de La Plata (2010).
- [45] R. Sanginés, H. Sobral y E. Álvarez-Zauco. *Appl Phys. B: Lasers Opt*, **108**, 867-873 (2012).
- [46] D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. National Institute of Standards and Technology (2003).
- [47] <http://www.nist.gov/>