



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

Estudio fundamental de la interacción de plasmas y gases con luz
láser en el visible e infrarrojo medio

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

M. en C. LINA MARIETH HOYOS CAMPO

TUTOR:

Dr. ANTONIO MARCELO JUAREZ REYES
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

COMITÉ TUTOR:

Dr. JAIME DE URQUIJO CARMONA
Dr. JOSÉ IGNACIO JIMÉNEZ MIER Y TERÁN

MÉXICO, D. F. ABRIL 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM número «IT100613» «Desarrollo de un espectrómetro portátil basado en micro-descargas de plasmas». Agradezco al Conacyt por la beca de posgrado recibida durante mi doctorado en el PCF y la beca nivel III del proyecto CB2011/167631. Agradezco a Lars, Israel y Armando por su colaboración durante la realización de los experimentos. Agradezco al Dr. Jaime de Urquijo por sus consejos y los numerosos prestamos de equipos.

Resumen

Este trabajo se enfoca al estudio de la interacción de láseres con plasmas y gases, y al desarrollo de una técnica novedosa, basada en algoritmos de super-resolución, para extraer información espectral de estas interacciones. Para este propósito se realizó el diseño y montaje experimental de un sistema para generar descargas luminiscentes utilizando gases atómicos y moleculares así como el arreglo de detección y óptica necesarios para registrar los eventos inducidos por la radiación láser al incidir sobre las muestras gaseosas. En el presente estudio, se realizaron mediciones de efecto optogalvánico (EOG) en una configuración de electrodos paralelos usando un láser pulsado de longitud de onda variable constituido por un oscilador paramétrico óptico (OPO por sus siglas en inglés *Optical Parametric Oscillator*) el cual fue bombeado por un láser de Nd:YAG (acrónimo del inglés *neodymium-doped yttrium aluminium garnet*). Se obtuvieron datos de EOG en descargas de Ne, Ar, N y aire seco las cuales fueron comparadas con mediciones previamente reportadas en la literatura (NIST) [1] obteniéndose una excelente concordancia. También, se realizó un estudio de la interacción de radiación con moléculas de vapor de agua en el infrarrojo medio. Para esta investigación se utilizó un láser de cascado cuántico (QCL por sus siglas en inglés) que genera pulsos de radiación entre los 6.7–8.7 μm con un ancho de línea de 0.5 cm^{-1} . Los resultados obtenidos de absorción de radiación infrarroja en vapor de agua fueron comparados con los resultados reportados por el *Pacific Northwest National Laboratory* (PNNL)[2] y se encontraron coincidencias satisfactorias para transiciones roto-vibracionales. Como resultado se cuenta con un sistema completo para el estudio de la interacción de plasmas y gases atómicos y moleculares con la radiación láser.

Adicional al trabajo instrumental y experimental, se utilizó un novedoso algoritmo numérico, basado en la técnica matemática recién desarrollada de Sensado Comprimido. Este algoritmo, conocido como Super-Resolución (SR) permitió mejorar de manera dramática la resolución experimental de los resultados de EOG obtenidos. Dicho algoritmo numérico permitió una sorprendente mejora del ancho de línea de los picos presentes en la señal permitiendo así diferenciar con mayor claridad los picos optogalvánicos anteriormente poco definidos debido a la falta de resolución de nuestros instrumentos. La

técnica de SR se utilizó en los gases atómicos Ne y Ar en la región de los 413 – 423 nm lográndose una reducción de 70 veces en el ancho de línea de los picos presentes en la señal. También, a lo largo de este documento se discutirán las consideraciones necesarias antes y durante el uso de la técnica de SR en datos espectrales y la importancia del ruido presente en la señal. Se muestra SR como una técnica poderosa no solo en el ámbito de imágenes, tal y como ha sido demostrado en múltiples investigaciones publicadas hasta el momento, sino también en el tratamiento de señales espectrales producidas en múltiples ámbitos científicos, en particular en la espectroscopia molecular.

Abstract

This work is focused in the study of the interaction of lasers with plasma and gases, and the development of a novel technique based on super-resolution algorithms to improve the spectral information of these interactions. For this purpose, it was performed the experimental design and assembly of a system for the generation of atomic and molecular plasmas, as well as the electrical and optical detection system required for register the induced changes generated by the incidence of laser radiation in the discharge. In the present study were held measurements of the optogalvanic effect (OGE) in Ne, Ar, N, and dry air discharges. These measurements were made using a pulsed optical parametric oscillator with variable wavelength in the visible region of the electromagnetic spectra. The obtained results were compared with previous results published by the national institute of standards and technology obtaining satisfactory coincidences. Also were held a study of the interaction of radiation with water vapor molecules in the mid-infrared. For this research we used a quantum cascade laser (QCL). The obtained results of absorption of infrared radiation for water vapor were compared with the results reported by the pacific northwest national laboratory (PNNL) and were found satisfactory coincidences for roto-vibrational transitions. Additional to the experimental work, was used a novel numeric algorithm based on the newly developed mathematical technique of compressed sensing. This algorithm, known as super-resolution (SR) has dramatically improved the experimental results of OGE in argon and neon in the 413-423 nm region achieving a reduction of 70 times in the linewidth of the obtained peaks. As a result, it was created a complete system for the study of the interaction of atomic and molecular plasmas and gases with laser radiation.

Símbolos utilizados

- Densidad de corriente electrónica j_e .
- Densidad de corriente iónica j_i .
- Velocidad electrónica media v_e .

- Velocidad iónica media v_i .
- Coeficiente de Townsend γ .
- Coeficiente de ionización de Townsend α .
- Diferencia de potencial V .
- Longitud de Debye λ_D .
- Constante dieléctrica ϵ_o .
- Temperatura electrónica T_e .
- Potencial de flotado V_f .
- Función densidad de energía (EEDF) f_ϵ .
- Coeficiente de Townsend γ .
- Velocidad de Bohm u_B .
- Número de onda de corte ν_0 .

Abreviaturas

- EOG: Efecto optogalvánico.
- OML: Orbital Motion Limit.
- BRL: Bernstein-Rabinowitz-Laframboise.
- ABR: Allen-Boyd-Reynolds.
- ppm: Partes por millón.
- CW: Láser de onda continua.
- QCL: Quantum cascade laser.
- MCT: Detector infrarrojo de Mercurio, Cadmio y Telurio.
- OPO: Oscilador paramétrico óptico.
- SR: Super-resolución.
- FSR: Factor de super-resolución.

Introducción

La interacción entre la radiación electromagnética y la materia ha sido un tema de estudio tanto fundamental como aplicado que ha sido la fuente de numerosas publicaciones, sorprendentes resultados de ciencia básica, así como variadas aplicaciones que resaltan la importancia de este tema. Los distintos procesos generados en un átomo, molécula o radical bajo incidencia de radiación son muy diversos. La ionización, la absorción, la disociación y la emisión son algunas de las respuestas del átomo o molécula a la incidencia de radiación electromagnética. Este tema es relevante en distintas áreas de estudio, tales como astronomía [3], física de materiales [4], medicina [5], estudios atmosféricos [6], biología [7], espectroscopía [8]. Un aspecto interesante de la interacción radiación materia es la interacción entre un láser y un plasma. Por un lado, la versatilidad de los plasmas es uno de sus principales atractivos lo que en gran medida ha dado pie a su alta presencia en dispositivos electrónicos usados actualmente en nuestro día a día. Por otro lado, los láseres, también presentes en muchos aspectos de nuestra vida, han sido y siguen siendo una poderosa herramienta que permite obtener radiación altamente coherente, con un ancho de línea espectral angosto ($< 1 \text{ cm}^{-1}$) y alta potencia. Estas propiedades, entre otras, han permitido realizar estudios complejos y muy valiosos imposibles con otras fuentes de radiación.

Una de las interacciones entre radiación y materia más complejas ocurre cuando una descarga o plasma es iluminado por radiación electromagnética de frecuencia resonante con los niveles de energía de los átomos o moléculas presentes en el seno de ésta. Cuando este proceso ocurre, se producen cambios en las propiedades eléctricas de la descarga correlacionados con fenómenos fundamentales de las moléculas y átomos que componen al plasma. Estos cambios, pequeños en magnitud, permiten realizar experimentalmente mediciones de la interacción entre los átomos o moléculas que constituyen la descarga. Este proceso es llamado efecto optogalvánico (EOG) [9], y ha permitido conocer las propiedades de numerosos átomos, moléculas, radicales de vida corta, isótopos e incluso materiales sólidos durante los últimos años. El EOG ha permitido, por ejemplo, varios avances en el entendimiento de las interacciones entre átomos en estados excitados y estados metaestables [9], así como aplicaciones tecnológicas.

En el área de estudios fundamentales, el EOG permite estudiar la detección de especies radicales de tiempo de vida corto dentro de un plasma. Además, usando EOG es posible realizar estudios de ionización con luz visible a partir de estados metaestables y la medición de secciones eficaces de excitación a partir de estados excitados [9]. Otro aspecto importante de esta técnica es que permite una alta sensibilidad y selectividad en los estados cuánticos de los átomos o moléculas [10].

En el área de aplicaciones del EOG se destaca la calibración en longitud de onda de láseres [11], el diagnóstico de plasmas [12], el análisis espectral de estados de Rydberg [9], la detección de pequeñas concentraciones de átomos o moléculas, la detección de trazas marcadas isotópicamente, las mediciones de absorción libre de Doppler, entre otras [9]. Este trabajo se enfoca al desarrollo metodológico e instrumental de espectroscopia optogalvánica.

El efecto optogalvánico fue observado por primera vez por Penning en una descarga de neón en 1928 [13]. Su observación de este efecto fue posible al notar una variación en la impedancia de la descarga cuando la misma era iluminada por otra descarga adyacente en neón. Algunas observaciones similares fueron hechas posteriormente en una descarga de mercurio en 1950 [14]. El desarrollo de fuentes de luz láser en el rango de infrarrojo medio y terahertz, en la actualidad, ha dado una nueva vitalidad a esta área y hay una creciente lista de publicaciones en este tema. Específicamente, en el infrarrojo medio, la creación de los láseres de cascadeo cuántico (QCL, siglas provenientes de su nombre en inglés: *Quantum Cascade Laser*) permitieron acceder a regiones electromagnéticas previamente inaccesibles con radiación láser. El QCL es un láser de semiconductor creado en 1994 [15] que puede ser usado a temperatura ambiente, con un ancho de línea angosto ($< 1 \text{ cm}^{-1}$), una alta potencia y emisiones en el infrarrojo medio y la región de THz. Entre sus aplicaciones se destaca su uso en la detección de trazas [16], diagnóstico de plasmas [17] y sensores biológicos [18]. Por tratarse de radiación en el infrarrojo medio, la adquisición de un equipo de calibración de la longitud de onda emitida por el QCL puede resultar costoso. Sin embargo, es posible prescindir de estos instrumentos mediante el uso de espectroscopia de absorción. Con este fin, el uso del espectro de átomos o moléculas caracterizadas por absorber radiación infrarroja permite obtener una referencia de la radiación emitida por el QCL y absorbida por el átomo o molécula en cuestión. De esta forma, es posible realizar un estudio espectral, incluso a presión y temperatura ambiente, que permite la calibración de la longitud de onda del láser. En este trabajo se desarrolla la base metodológica e instrumental para realizar este tipo de calibraciones y estudios subsecuentes en el rango de infrarrojo medio, previamente inaccesibles hasta hace relativamente poco tiempo.

Por otro lado, tanto en espectroscopia como en diversas aplicaciones es de vital importancia obtener datos con la mayor resolución posible. Ésto con el fin de obtener la mayor

cantidad de información a partir de nuestras mediciones sin que la resolución impida observar información relevante. A pesar de que variadas técnicas como espectroscopia libre de Doppler o el enfriamiento de muestras permiten acceder a datos con una mejor resolución, usualmente utilizar este tipo de técnicas requiere de arreglos experimentales elaborados y costosos. Lo anterior hace necesario emplear un enfoque diferente que sea independiente de las limitaciones de instrumentos espectrales u ópticos. Actualmente, un novedoso algoritmo numérico permite mejorar la resolución de resultados de espectroscopia e imágenes. Este algoritmo conocido como super-resolución (SR) está basado en las herramientas matemáticas de la novedosa técnica llamada *Compressed Sensing* (CS) [19] [20]. CS es una técnica de procesamiento de señales que permite la reconstrucción de una señal y es conocido por ser un algoritmo de interpolación muy funcional para el tratamiento de señales. Por ende ha sido usado en varias aplicaciones tales como holografía [21], radares de alta resolución [22], resonancia magnética [23], entre otras. Por su parte, SR puede describirse como un algoritmo de muestreo e interpolación de una señal de baja resolución a una de alta resolución. SR ha sido aplicado por ejemplo a imágenes de células [24] y reconstrucción de imágenes [25], pero en el ámbito de la espectroscopia ha sido prácticamente inexplorado. Con esto en mente, SR surge como una valiosa herramienta en el análisis espectral para ayudar en la separación y diferenciación de picos indistinguibles debido a la baja resolución causada por las limitaciones instrumentales. En este trabajo presentamos uno de los primeros usos y aplicaciones, a nivel internacional, de la técnica de Super-Resolución a la espectroscopia láser.

En el primer capítulo del presente documento se muestran los fundamentos teóricos útiles en el entendimiento del trabajo realizado, así como una explicación de los términos y ecuaciones relevantes en el tema. Luego, en el segundo capítulo, se muestra el diseño, construcción y planeación requerida para los diferentes montajes experimentales realizados para la adquisición de datos espectrales y su posterior tratamiento usando el algoritmo de SR. En el tercer capítulo se presentan los resultados efecto optogalvánico en átomos y moléculas y la sorprendente mejora en la resolución obtenida para los espectros experimentales empleando la técnica matemática de SR. Además, el espectro de absorción de la molécula de agua en el infrarrojo medio mediante el uso del QCL y su funcionalidad para la calibración en longitud de onda del láser. Por último, en el cuarto capítulo se presentan las conclusiones más relevantes del presente trabajo y las perspectivas a futuro.

Índice general

Agradecimientos	I
Resumen	II
Abstract	IV
Símbolos utilizados	IV
Abreviaturas	V
Introducción	VI
1. Fundamentos teóricos	1
1.1. Plasmas	1
1.1.1. Fenomenología del inicio de una descarga: curva de Paschen	2
1.1.2. Longitud de Debye	4
1.1.3. Velocidad de Bohm	6
1.1.4. Características eléctricas de los plasmas	7
1.1.5. Regímenes y regiones de un plasma	10
1.2. Sondadas de Langmuir	13
1.2.1. Teorías de sondas: <i>Orbital Motion Limit</i> (OML), <i>Bernstein-Rabinowitz-Laframboise</i> (BRL), <i>Allen-Boyd-Reynolds</i> (ABR) y segunda derivada.	15
1.3. El efecto optogalvánico	18
1.3.1. Modelo físico del efecto optogalvánico	18
1.4. Láseres	21
1.4.1. Láser de cascadeo cuántico “Quantum Cascade laser” (QCL)	21
1.4.2. Detector de infrarrojo medio (MCT)	23
1.4.3. Láser Ekspla de nanosegundos (Oscilador paramétrico óptico y láser de Nd:YAG)	24
1.5. Transiciones Roto-vibracionales en el infrarrojo medio	25
1.5.1. La aproximación de Born-Oppenheimer	26
1.5.2. Factores de Franck-Condon	27
1.5.3. Eigenvalores vibracionales	28
1.5.4. Espectro roto-vibracional de moléculas diatómicas	31
1.5.5. Características de la molécula de agua	32
1.6. Super-resolución	34

1.6.1. Teorema de Nyquist-Shannon, Aliasing, Datos escasos y problemas mal planteados.	34
1.6.2. Super-resolución aplicada a los espectros optogalvánicos	37
2. Metodología	43
2.1. Construcción de la sonda de Langmuir	43
2.2. Líneas de absorción de vapor de agua a presión ambiente usando un láser de cascado cuántico (QCL)	44
2.2.1. Arreglo experimental usado	44
2.2.2. Sistema de automatización en LabVIEW	47
2.3. Efecto optogalvánico usando electrodos paralelos y el láser Nd:YAG OPO	48
2.3.1. Arreglo experimental usado para experimento de optogalvánico en Argón, Neón, Nitrógeno y Aire seco	48
3. Resultados y discusión	53
3.1. Caracterización de las propiedades del plasma de argón	53
3.2. Curva de Paschen	57
3.3. Transiciones Roto-Vibracionales en vapor de agua usando el QCL	58
3.4. Datos de efecto optogalvánico en neón, argón, nitrógeno y aire seco usando el láser OPO Nd:YAG	61
3.4.1. Neón	62
3.4.2. Argón	65
3.4.3. Calibración del láser OPO Nd:YAG usando los resultados de efecto optogalvánico en neón y argón	69
3.4.4. Nitrógeno molecular	70
3.4.5. Aire seco	73
3.5. Refinamiento de los espectros obtenidos usando la técnica de super-resolución	76
4. Conclusiones	79
Bibliografía	82

Capítulo 1

Fundamentos teóricos

Los plasmas son una de las partes fundamentales en el presente trabajo. Por esto, explicar sus características y conceptos más importantes se hace de vital importancia. A continuación se presentan estos conceptos y se da al lector una breve explicación que será de utilidad en los siguientes capítulos del presente documento.

1.1. Plasmas

Un plasma es un gas parcialmente ionizado compuesto fundamentalmente por tres tipos de partículas: electrones, iones y partículas neutras (átomos o moléculas). Los electrones e iones libres hacen que el plasma sea un conductor eléctrico sensible a los campos electromagnéticos.

Los plasmas se generan en un amplio rango de presiones, temperaturas y densidades electrónicas. Las temperaturas de éstos varían desde valores tan bajos como 1 K [26], hasta temperaturas comparables a las del interior de las estrellas [27]. Los plasmas estudiados en este trabajo tienen temperaturas típicas para las especies neutras e iones presentes en éste, de 300 K. La temperatura electrónica, por su parte, es mucho mayor que la temperatura de los neutros e iones y depende la especie que compone al plasma y de las condiciones de creación del mismo.

La densidad de electrones en el plasma n_e , y la densidad iónica n_i , son aproximadamente iguales en promedio y su valor es conocido como la densidad del plasma n . Este número es mucho menor que la densidad de partículas neutras.

Aunque hay diversos regímenes de plasmas y descargas, como el régimen Townsend, subnormal, normal y ruptura, en este trabajo nos enfocaremos al estudio de descargas luminiscentes. Este tipo de descargas son generadas entre 1 y 1000 mTorr, y se caracterizan por tener temperaturas electrónicas de entre 1 – 10 eV y densidades n de entre

$10^8 - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

La densidad de corriente electrónica j_e e iónica j_i se expresan como [28]:

$$j_e = \frac{en_e \bar{v}_e}{4} \quad (1.1)$$

$$j_i = \frac{en_i \bar{v}_i}{4} \quad (1.2)$$

donde e se refiere a la carga del electrón, \bar{v}_e es la velocidad electrónica media y \bar{v}_i la velocidad iónica media. Teniendo en cuenta que la velocidad electrónica media \bar{v}_e es mucho más grande que la velocidad iónica media \bar{v}_i , debido a la diferencia de masas entre los iones y los electrones, entonces $j_e \gg j_i$.

Una de las propiedades fundamentales de un plasma es su tendencia a permanecer eléctricamente neutro. Esto significa que un campo eléctrico externo inducirá una polarización en el plasma cuyo efecto neto es atenuar el potencial inducido por el campo. Es decir que en el plasma se genera un “apantallamiento” del campo eléctrico para así mantener su cuasi neutralidad.

1.1.1. Fenomenología del inicio de una descarga: curva de Paschen

Un concepto fundamental en las descargas eléctricas consiste en saber los factores y condiciones necesarias para crear una descarga autosostenida. En esta sección se presentarán los conceptos fundamentales asociados a las descargas autosostenidas, así como los mecanismos que las inician y sustentan.

Consideremos un par de electrodos paralelos sometidos a una diferencia de potencial V y separados entre sí una distancia d , lo cual corresponde con un campo eléctrico $E = V/d$. Los electrones cercanos al cátodo que son producto, por ejemplo, de rayos cósmicos, son llamados electrones primarios y generan una pequeña corriente inicial. Estos electrones se abren camino hacia el ánodo, ionizando a su paso a los átomos o moléculas del gas presente en la descarga.

Es posible probar [29] que cada electrón primario, generado cerca al cátodo, produce iones positivos que se mueven hacia el cátodo. Los iones extraen una cantidad de electrones del cátodo del orden de $\gamma[\exp(\alpha d) - 1]$ debido a emisión secundaria caracterizada por el segundo coeficiente de Townsend γ y por el primer coeficiente de ionización de Townsend α [29]. El primer coeficiente de Townsend α , indica la producción de electrones por unidad de longitud a lo largo del campo eléctrico, mientras que el segundo coeficiente de Townsend γ , representa la probabilidad de formación de un electrón secundario como resultado de la colisión de los iones con la superficie del cátodo.

Cuando el campo eléctrico y el coeficiente de Townsend α se hacen lo suficientemente grandes, se genera una corriente auto sostenida la cual es llamada mecanismo de rompimiento de Townsend descrito por la siguiente condición [27]:

$$\gamma[\exp(\alpha d) - 1] = 1 \quad (1.3)$$

Paschen derivó la siguiente ley empírica para la dependencia de α con el campo eléctrico:

$$\frac{\alpha}{p} = A \exp\left(-\frac{B}{E/p}\right) \quad (1.4)$$

donde las constantes A y B poseen valores característicos para cada gas y p se refiere a la presión. En la ecuación (1.4) α/p representa la multiplicación de electrones por camino libre medio. E/p es la ganancia de energía de un electrón por camino libre medio. Usando la ecuación (1.3) es posible obtener el voltaje de rompimiento y el campo eléctrico de rompimiento como función del parámetro normalizado pd :

$$V = \frac{Bpd}{C + \ln(pd)} \quad (1.5)$$

$$\frac{E}{p} = \frac{B}{C + \ln(pd)} \quad (1.6)$$

donde $C = \ln(A) - \ln(\frac{1}{\gamma} + 1)$ es casi constante. La dependencia del voltaje de ruptura con pd usualmente se relaciona con la curva de Paschen mostrada en la figura 1.1.

Esta curva posee un mínimo, el cual corresponde al menor voltaje necesario para iniciar la descarga para una combinación de presión y distancia entre electrodos. Este mínimo de la curva puede ser calculado utilizando las ecuaciones (1.5) y (1.6) [30]:

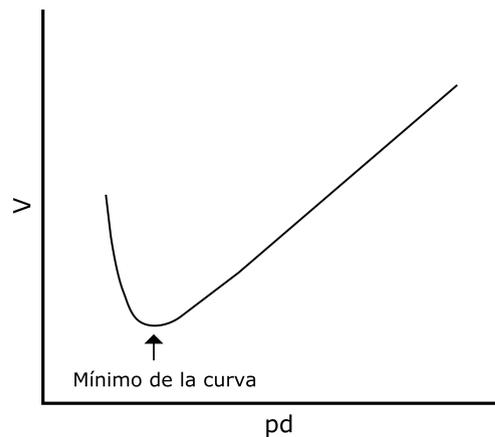


FIGURA 1.1: Curva de Paschen.

$$V_{min} = \frac{2.72B}{A} \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right) \quad (1.7)$$

$$\left(\frac{E}{p} \right)_{min} = B \quad (1.8)$$

$$(pd)_{min} = \frac{2.72}{A} \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right) \quad (1.9)$$

Paschen estudió el voltaje de ruptura para distintos gases, utilizando un par de electrodos paralelos mientras realizaba cambios en la presión del gas y la distancia entre los electrodos. Los resultados experimentales obtenidos son similares a los mostrados en la figura 1.1.

De la figura 1.1 es posible observar que a valores bajos de pd , el valor del voltaje de rompimiento es alto debido a que existen muy pocas colisiones, ya sea debido a una separación entre electrodos pequeña o a una baja presión lo cual implicaría muy pocos átomos disponibles para ionizar. A valores altos de pd , el valor del voltaje de rompimiento también es alto, debido a que existen demasiadas colisiones, ya sea por una alta presión o por una separación entre electrodos grande. También, en éste caso la energía ganada por camino libre medio se vuelve insuficiente para otorgar a los electrones la energía suficiente para la ionización [27]. Tanto para valores altos de pd , como para valores bajos, los efectos sufridos deben ser compensados por un campo eléctrico mayor lo que a su vez implica un voltaje de rompimiento mayor. El valor de ruptura, Vd mínimo, constituye el punto óptimo entre ambos extremos.

1.1.2. Longitud de Debye

La longitud de Debye, λ_D , es un parámetro del plasma que caracteriza su grado de neutralidad. Esta longitud representa la longitud característica de separación entre las cargas y la polarización del plasma [31]. Para ilustrar este concepto consideremos una carga de prueba negativa Q la cual es introducida en un plasma homogéneo. Inmediatamente después de que la carga es introducida los electrones son repelidos y los iones son atraídos hacia la carga. De esta forma, se genera un desplazamiento de los iones y electrones lo cual produce una polarización de carga en la cercanía de la carga de prueba. Esta polarización de carga actúa como un escudo que protege al plasma de la presencia de la carga de prueba. Este apantallamiento o envoltura ocurre a lo largo de una longitud característica llamada longitud de Debye.

Para calcular cuantitativamente la longitud de Debye consideremos un plasma homogéneo con una densidad de electrones dependiente de la posición $n_e(x)$ y una temperatura electrónica T_e . Luego de introducir la carga de prueba Q y después de que se ha establecido el equilibrio, el potencial electrostático Φ está dado por la ecuación de Poisson de la forma [32]:

$$\nabla^2\Phi = -\frac{e}{\epsilon_o}(n_i - n_e(x)) \quad (1.10)$$

Donde n_i es la densidad de iones, ϵ_o es la permitividad del vacío y e es la carga del electrón. Usando la relación de Boltzmann:

$$n_e(x) = n_i \exp\left(-\frac{e\Phi}{kT_e}\right) \quad (1.11)$$

sustituyendo en la ecuación (1.10) y recordando que $n_e=n_i$ para un plasma no perturbado, se obtiene la ecuación diferencial:

$$\nabla^2\Phi = -\frac{n_i e}{\epsilon_o} \left(1 - \exp\left[-\frac{e\Phi}{kT_e}\right]\right) \quad (1.12)$$

La ecuación (1.12) puede resolverse analíticamente si se asume que $e\Phi/kT_e \ll 1$. Expandiendo la exponencial en series de Taylor y usando sólo el término a primer orden se obtiene la siguiente ecuación diferencial lineal:

$$\nabla^2\Phi = \frac{n_i e^2}{\epsilon_o k T_e} \Phi \quad (1.13)$$

Dado que el plasma es isotrópico, puede asumirse que el potencial electrostático posee simetría esférica [32]. Bajo esta consideración la ecuación (1.13) toma la forma:

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\Phi) - \frac{n_i e^2}{\epsilon_o k T_e} (r\Phi) = 0 \quad (1.14)$$

cuya solución general está dada por[32]:

$$\Phi = \frac{A}{r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right) \quad (1.15)$$

donde r es el radio y A es una constante. El factor λ_D se define como la longitud de Debye dada por:

$$\lambda_D = \left(\frac{kT_e \epsilon_0}{n_e e^2} \right)^{1/2} \quad (1.16)$$

La condición para cuasi neutralidad del plasma puede ser definida como la condición en la cual la longitud de Debye es mucho menor que las dimensiones del sistema ($\lambda_D \ll L$). El fenómeno de apantallamiento o envoltura de Debye es muy importante en la teoría de sondas de Langmuir (ver sección 1.2), ya que es necesario entender la creación de la envoltura, para así poder caracterizar de forma adecuada al plasma.

Algunas de las características más importantes de un plasma son: el potencial de flotado V_f , la temperatura electrónica T_e , el potencial del plasma V_p y la densidad electrónica n_e . Conocer estas características permite entender más a fondo la interacción de los electrones, iones y partículas neutras del plasma. Así pues, es necesario definir brevemente el significado de cada una de estas características y conceptos, que serán usados posteriormente en este trabajo.

1.1.3. Velocidad de Bohm

Existe un criterio muy importante que debe ser cumplido para que se pueda generar la envoltura mencionada en la sección 1.1.2. Este criterio conocido como el criterio de Bohm se origina de la conservación de energía y la conservación de los iones presentes en el plasma. Este criterio establece que la condición necesaria para la creación de la envoltura es que la velocidad de los iones ν_i al entrar a la envoltura debe ser más alta que la generada por el movimiento térmico. Primero, consideremos un plasma en contacto con una placa conductora localizada en la posición $x = 0$ tal y como se muestra en la figura 1.2. Debido a la alta movilidad de los electrones, relativa a la de los iones, el potencial de la placa se hará negativo con respecto al potencial del plasma. Esto generará, subsecuentemente, una repulsión de electrones que resultará en la formación de la envoltura, la cual protegerá la neutralidad del plasma de la presencia de la placa negativa. Sin embargo, la creación de la envoltura generará una distorsión en la distribución de los iones y la creación de la envoltura sólo será posible si se satisface el criterio de Bohm [31]. El criterio de Bohm establece que la condición necesaria para la creación de la envoltura es que la velocidad de los iones ν_i cumpla la siguiente relación [31]:

$$\nu_i > u_B = \left[\frac{kT_e}{M} \right]^{1/2} \quad (1.17)$$

donde M es la masa del ionica. Sólo bajo la condición mostrada en la ecuación (1.17) se cumplirá que la densidad de iones n_i decaiga más lentamente que la densidad de electrones n_e cerca del borde de la envoltura. De esta forma se podrá generar una región de

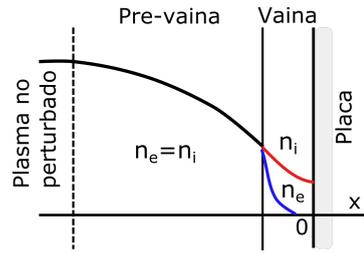


FIGURA 1.2: Envoltura y pre-envoltura creadas bajo la presencia de una placa conductora. n_i , n_e se refiere a la densidad de iones y electrones respectivamente.

carga positiva que apantallará al plasma de la distorsión negativa generada por la placa [31]. El criterio de Bohm establece que los iones entren a la envoltura con una velocidad más alta que la generada por el movimiento térmico, por lo tanto, los iones deberán ser acelerados por un campo eléctrico presente en la región llamada pre-envoltura mostrada en la figura 1.2 [31].

1.1.4. Características eléctricas de los plasmas

Potencial de flotado

Si introdujéramos en el plasma una pequeña placa metálica de dimensiones lineales conectada a un alambre y aislada eléctricamente, ésta será impactada por los electrones e iones presentes en el plasma. Debido a la diferencia de densidades de corriente ($j_e \gg j_i$) entre los electrones ligeros y los iones más pesados que éstos, en la placa se generará una capa de carga negativa. Una vez formada esta capa, los electrones que arriben subsecuentemente al electrodo serán repelidos mientras que los iones serán atraídos. Finalmente, en el estado estacionario, la corriente que fluye hacia el alambre se hace cero. Cuando esto ocurre el potencial alcanzado se llama potencial de flotado V_f , es decir que V_f se define como el potencial cuando la corriente electrónica e iónica son iguales, y, por lo tanto, la corriente que incide en el electrodo es cero.

Potencial del plasma

A pesar de que los plasmas pueden ser considerados cuasi neutrales, la diferencia de movilidad entre iones y electrones genera regiones con carga positiva y carga negativa. El potencial del plasma es el potencial eléctrico promedio en el plasma, determinado por las regiones de carga tanto negativa como positiva presentes localmente. El potencial de flotado V_f y el potencial del plasma V_p se relacionan mediante la ecuación:

$$V_p - V_f = \frac{kT_e}{2e} \ln \left(\frac{MT_e}{mT_i} \right) \quad (1.18)$$

donde T_e es la temperatura electrónica, T_i es la temperatura iónica y M, m la masa de los iones y electrones respectivamente. La diferencia $V_p - V_f > 0$ de la ecuación (1.18) representa una barrera electrostática para los electrones, que impide que estos lleguen a la placa metálica mencionada en el apartado anterior (ver potencial de flotado).

Función de densidad de energía

Los electrones se destacan por su eficiencia para obtener energía del campo eléctrico debido a su pequeña masa y su alta movilidad. Una vez acelerados por el campo eléctrico, los electrones transmiten su energía a los demás componentes del plasma, proporcionando energía para dar lugar a procesos tales como ionización, excitación y disociación, entre otros. La rapidez con la que se llevan a cabo estos procesos, depende de la cantidad de electrones disponibles que posean una energía suficiente para inducir a éstos procesos. Esto puede ser descrito por medio de la función de densidad de energía electrónica (EEDF) $f(\epsilon)$, la cual es la densidad de probabilidad de que un electrón tenga una energía ϵ [30]. La EEDF depende fuertemente del campo eléctrico y la composición del gas utilizado para generar el plasma [30] y en particular de sus valores de sección eficaz de excitación, transferencia de momento, captura electrónica e ionización, entre otros procesos.

La función de densidad de energía (EEDF) $f(\epsilon)$ puede ser considerada como la densidad de electrones en el espacio de energías, y puede ser hallada mediante la ecuación de continuidad en el espacio de energías llamada la ecuación de Fokker-Planck [30]:

$$\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left[D_\epsilon \frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} - f(\epsilon) u_\epsilon \right] \quad (1.19)$$

donde D_ϵ es el coeficiente de difusión electrónica definido como

$$D_\epsilon = \frac{1}{3} (mvu)^2 \nu_{en} \quad (1.20)$$

siendo m y v la masa y velocidad del electrón respectivamente, ν_{en} es la frecuencia de las colisiones entre electrones y partículas neutras y u está definida por:

$$\vec{u} = -\frac{e\vec{E}}{m\nu_{en}} \quad (1.21)$$

donde \vec{E} es el campo eléctrico y m la masa del electrón.

La solución en estado estacionario de la ecuación (1.19) ha sido propuesta desde distintos puntos de vista. Por ejemplo, si las colisiones elásticas dominan sobre la pérdida de energía por parte de los electrones entonces se obtiene la distribución Maxwelliana. En

este caso, la frecuencia de las colisiones entre partículas neutras y electrones es aproximadamente constante $\nu_{en} = \text{constante}$. De ésta forma, se obtiene la función densidad de energía de Maxwell-Boltzmann [30]:

$$f(\epsilon) = 2\sqrt{\epsilon/\pi(kT_e)^3} \exp(-\epsilon/kT_e) \quad (1.22)$$

donde k es la constante de Boltzmann y T_e es la temperatura electrónica dada por:

$$T_e = \frac{e^2 E^2 m_n}{3m^2(\nu_{en})^2} \quad (1.23)$$

donde m_n es la masa de una partícula neutra. Por otro lado, si se considera que el camino libre medio de los electrones es constante, se obtiene la distribución de Druyvesteyn, la cual en comparación con la distribución Maxwelliana decrece más rápidamente para un mismo valor de energía media del electrón $\bar{\epsilon}$, ver figura 1.3.

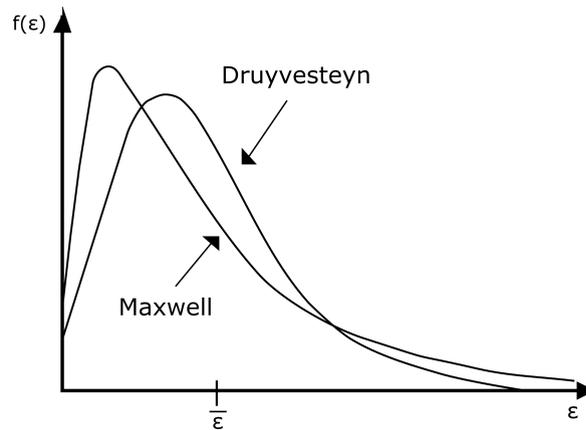


FIGURA 1.3: Comparación de la función de densidad de energía para la distribución de Maxwell y la distribución de Druyvesteyn. Figura tomada de [30].

Otros enfoques usados para encontrar la solución de la ecuación (1.19) son la distribución de Margenau [30] en la que se considera la presencia de un campo eléctrico alternante en el tiempo. También así, la distribución de excitación vibracional, en la que se considera que la función de densidad de energía está fuertemente afectada por la excitación vibracional de las moléculas [30]. En la práctica, como veremos en la sección 1.2, la manera más directa de obtener la EEDF es por medios experimentales, como las sondas de Langmuir.

1.1.5. Regímenes y regiones de un plasma

Uno de los procedimientos básicos para la creación de una descarga consiste en utilizar un par de electrodos dentro de una cámara de vacío la cual se llena con un gas a una presión determinada. Los electrodos son sometidos a una diferencia de potencial V mediante el uso de una fuente de voltaje. Cuando la descarga es creada utilizando un voltaje DC entre los electrodos, existe una curva de corriente-voltaje característica. Esta curva mostrada en la figura 1.4 es obtenida midiendo la corriente que circula por la descarga para diferentes valores de voltaje entre los electrodos. La corriente de la descarga es limitada mediante el uso de una resistencia de balastra, la cual además de restringir la corriente que circula en el circuito, permite conocer los cambios de corriente sufridos por el sistema.

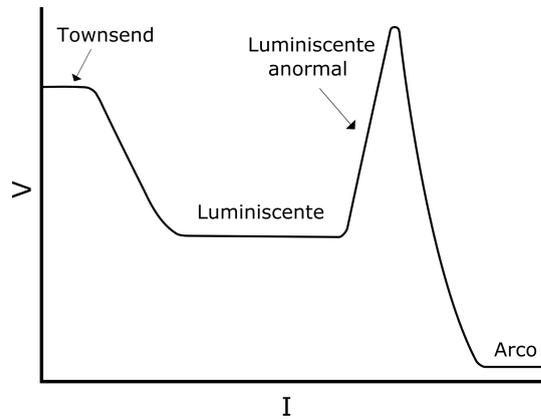


FIGURA 1.4: Regímenes del plasma para diferentes valores de voltaje entre los electrodos.

A continuación, discutiremos brevemente las características principales de la curva presentada en la figura 1.4. Cuando el voltaje entre los electrodos V es bajo, el gas se comporta como un aislante. A medida que el voltaje aumenta hasta llegar a un valor umbral, se generará una descarga llamada descarga *Townsend*. En este régimen la descarga es generalmente operada a presiones por debajo de $mTorr$ y a corrientes del orden de $10^{-7} - 10^{-6} A$ [9], y se caracteriza por tener un bajo grado de producción de iones y electrones libres. Con un subsecuente aumento en la corriente, se genera un mayor intercambio de energía a través de colisiones y, como consecuencia, el voltaje necesario para mantener la descarga disminuye. Ésta es la característica principal de una descarga auto sostenida [33]. Luego, para valores de corriente mayores, se genera entre los electrodos un descarga resplandeciente la cual es llamada descarga *luminiscente* o descarga *glow*. En esta región, el voltaje es relativamente constante para valores de corriente entre 1 y 100 mA aproximadamente. Que el valor del voltaje sea aproximadamente constante se puede entender al considerar que un aumento en el valor de la corriente no cambia

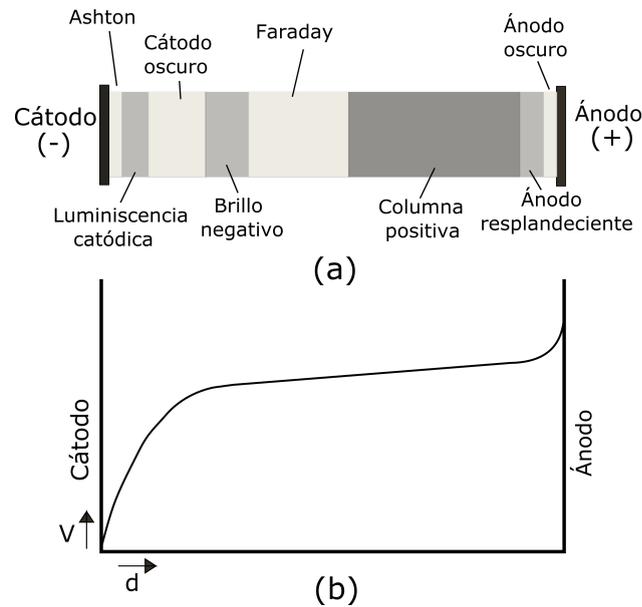


FIGURA 1.5: a) Apariencia aproximada de las diferentes regiones que componen una descarga luminiscente. b) Variación del potencial a lo largo de la distancia d entre los electrodos. Figura adaptada de [9].

el valor de la densidad de corriente. Esto se puede entender como una consecuencia de que, inicialmente, la descarga solo cubre parcialmente al cátodo. Luego, a medida que la corriente aumenta, la luminiscencia empieza a cubrir toda la superficie del cátodo. En este punto, un subsecuente aumento en la corriente resulta en un aumento de la densidad de corriente, requiriéndose un aumento en el voltaje de la descarga [33]. Este tipo de comportamiento nos conduce a la región llamada descarga *anormal* seguida de la descarga de *Arco*. En esta última, la densidad de corriente se hace tan alta que genera calentamiento del cátodo debido al bombardeo por parte de iones que suele ser destructiva. La transición entre la descarga *anormal* y de *arco* suele generarse a corrientes del orden de 1 A.

En adelante nos centraremos en la descarga luminiscente, siendo ésta el tipo de descarga utilizada en el presente trabajo. Al igual que las descargas de *Townsend* y de *arco*, la descarga luminiscente se compone de diferentes regiones, algunas de ellas con variaciones fuertes del campo eléctrico. La apariencia aproximada de estas regiones y sus nombres se muestra en la parte *a* de la figura 1.5. Es importante tener en cuenta que las regiones de la descarga pueden diferir de las mostradas en la figura 1.5. Esto se debe a que el gas usado, la presión de la cámara, la geometría de los electrodos, su tamaño y material son parámetros de los cuales depende la apariencia y las propiedades de la descarga *luminiscente*.

Como se puede apreciar en la figura 1.5 la descarga luminiscente está compuesta por una secuencia de regiones oscuras y luminosas presentes a lo largo de la descarga. El tamaño típico de la descarga usualmente es proporcional al camino libre medio de los electrones

e inversamente proporcional a la presión de la cámara [34]. Cada región oscura y luminosa de la figura 1.5 posee un nombre distintivo. La mayor caída de potencial ocurre cerca al cátodo, a lo largo de la región *oscura de Ashton*, la región de *luminiscencia catódica* y la región de *cátodo oscuro*, tal y como se muestra en la parte *b* de la figura 1.5. Estas tres regiones componen el llamado *espacio oscuro de Crookes* o de *caída de catódica*. El grosor de ésta región es inversamente proporcional a la densidad y presión del gas [34]. Los electrones extraídos del cátodo ya sea por medio de colisiones de iones positivos o mediante efecto fotoeléctrico se alejan del cátodo con una energía baja. En la región *oscura de Ashton* los electrones no tienen la energía suficiente para ionizar el gas. Posteriormente son acelerados por el fuerte campo eléctrico ganando la energía suficiente para generar la primera zona luminosa llamada de *luminiscencia catódica*. Luego, se encuentra la región de *cátodo oscuro* caracterizada por la presencia de algunos pocos electrones desacelerados mediante colisiones inelásticas y una mayoría de electrones rápidos cuya energía es mucho mayor que la máxima requerida para excitaciones atómicas. Los electrones desacelerados son los responsables de la falta de luminosidad de ésta región, mientras que los rápidos inducen ionización con una alta eficiencia generando así multiplicación electrónica [9]. Al seguirnos moviendo en dirección del ánodo, la alta densidad electrónica en el borde de la región de *cátodo oscuro* resulta en una disminución del campo eléctrico y por consiguiente una disminución de la energía de los electrones y de la tasa de ionización. Las colisiones inelásticas producen una excitación atómica eficiente y la disminución del campo eléctrico favorece la recombinación entre los electrones y los iones [9]. Adicional a esto, una de las características distintivas de la región de *brillo negativo* es su alta luminosidad. Acercándonos más al ánodo, la energía de los electrones disminuye y esto nos conduce a la llamada región de *Faraday* en donde el campo eléctrico de nuevo aumenta hasta que su componente axial se hace aproximadamente constante. Esto nos indica que hemos llegado a la *columna positiva*. La energía promedio de los electrones en esta región es de aproximadamente 1 – 2 eV [34] lo cual genera emisión de luz en esta parte de la descarga luminiscente. Por último se encuentran las zonas de *ánodo oscuro* y *ánodo resplandeciente*. En estas regiones cercanas al ánodo se genera una atracción electrónica y una repulsión iónica. Una reducción de la densidad electrónica se presenta en la región de *ánodo oscuro*, mientras que un aumento en el campo eléctrico caracteriza la región de *ánodo resplandeciente*[9].

En una descarga *luminiscente* ocurren diversos procesos. Por ejemplo, los electrones que sufren la aceleración del campo eléctrico, poseen una distribución de energía que puede ser descrita por una temperatura electrónica elevada la cual a baja presión puede alcanzar valores tan altos como 5×10^4 K [9]. Los átomos presentes en la descarga son excitados o ionizados al colisionar con electrones tan energéticos. La ionización de átomos o moléculas mediante impacto electrónico en uno o dos pasos, la excitación por impacto, ionización Penning, ionización asociativa y colisiones entre metaestables son

algunos de los procesos de mayor importancia que ocurren en una descarga[9]. Otros mecanismos como recombinación, pérdida de partículas debido a difusión ambipolar [28] hacia las paredes de la descarga y los procesos radiativos también deben ser tenidos en cuenta al momento de hacer un análisis completo de los procesos internos de la descarga [9].

1.2. Sondas de Langmuir

Para entender más a fondo la interacción entre los electrones, iones y partículas neutras de un plasma es de vital importancia conocer su temperatura electrónica, densidad iónica y electrónica, potencial de flotado y potencial de plasma, mostrado en la sección 1.1.4. Una de las herramientas más sencillas utilizadas para conocer éstas características es la sonda de Langmuir. La sonda de Langmuir consiste básicamente en un material conductor el cual es introducido al plasma. Este material conductor debe cumplir con ciertas características de tamaño y forma que aseguren la menor perturbación posible del plasma.

La sonda de Langmuir es una técnica de diagnóstico activa y aunque este tipo de técnicas pueden perturbar ligeramente o considerablemente el plasma, en la práctica se busca que la perturbación sea lo más pequeña posible de tal forma que las propiedades del plasma se puedan medir de forma confiable [35].

En la figura 1.6 se muestra el circuito de conexión de una sonda de Langmuir con el plasma. Usualmente consta de un alambre el cual se encuentra cubierto con algún material aislante casi en su totalidad. La parte del alambre expuesta es la que estará en contacto con el plasma y debe ser una región lo suficientemente pequeña ($\sim 2 - 10$ mm de largo) como para no perturbarlo. A su vez, el alambre se conecta en serie a un amperímetro, el cual se encarga de medir la corriente circulante por la sonda I , y también en serie con una fuente de voltaje la cual se encarga de proporcionarle una diferencia de potencial a la sonda V . Por último, la región de bajo potencial de la fuente es conectada a uno de los electrodos para que sea el referente del potencial.

Para determinar los parámetros del plasma, se registra la curva característica $V-I$, donde V es el voltaje variable que se aplica a la sonda e I es la corriente que circula por ésta. De esta forma es posible adquirir una serie de mediciones de voltaje y corriente con las cuales se puede obtener la curva característica de Langmuir $V-I$ como la mostrada en la figura 1.7. Utilizando esta curva es posible calcular algunas de las propiedades del plasma ya mencionadas, tales como la temperatura electrónica, el potencial de flotado y el potencial del plasma, basados en modelos que se presentarán en la sección 1.2.1.

La figura 1.7 se encuentra dividida en 3 regiones, cada una con características especiales. En la región I la sonda está rodeada por la envoltura la cual se encarga de repeler a

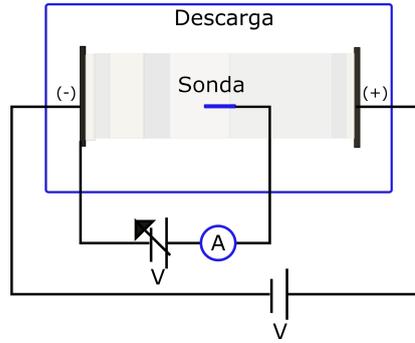


FIGURA 1.6: Circuito de conexión de la sonda de Langmuir en la descarga. V se refiere a la fuente de voltaje y A a un amperímetro.

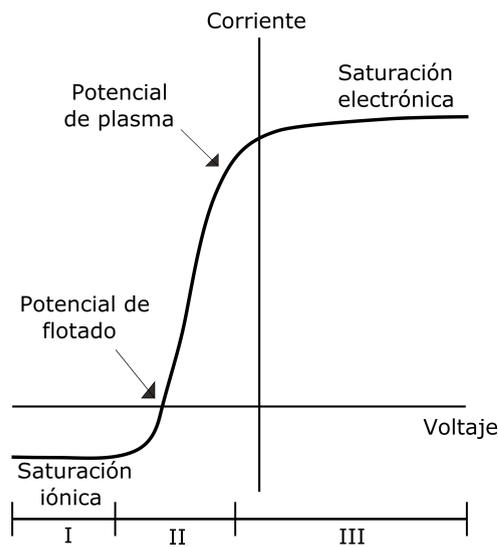


FIGURA 1.7: Curva de corriente voltaje característica para una sonda de Langmuir.

todos los electrones cercanos, creándose a su vez una corriente de saturación iónica aproximadamente constante la cual está descrita por [36]:

$$I_i \approx -\frac{1}{2}eAn_iu_B \quad (1.24)$$

donde e es la carga del electrón, A es el área de la sonda, n_i es la densidad de iones y u_B es la velocidad de Bohm definida en la sección 1.1.3.

La curva V - I en la región II presenta un comportamiento exponencial. En esta región se encuentra el potencial de flotado V_f , valor al cual la corriente electrónica es igual a la corriente iónica. Para una descripción más completa sobre el potencial de flotado ver la sección 1.1.4. A medida que el voltaje de la sonda V va aumentando, ésta empieza a repeler a los electrones y solo aquellos con la suficiente energía cinética podrán alcanzar la sonda. En este caso la corriente electrónica está descrita por [36]:

$$I_e = eAn_e \left[\frac{kT_e}{2\pi m} \right]^{1/2} \exp \left(-\frac{e(V_p - V)}{kT_e} \right) \quad (1.25)$$

donde n_e es la densidad electrónica, k es la constante de Boltzmann, V_p es el potencial del plasma y m es la masa del electrón. Es posible aprovechar el comportamiento exponencial de la región *II* para determinar la temperatura electrónica T_e . Una gráfica del logaritmo natural de la corriente ($\ln I$) versus el voltaje de la sonda V , será una línea recta cuya pendiente estará determinada por [27]:

$$Pendiente = \frac{e}{kT_e} \quad (1.26)$$

es decir que conociendo el valor de la pendiente de la línea recta podremos conocer el valor de la temperatura electrónica T_e .

Por último, en la región *III* la sonda adquiere el valor del potencial del plasma V_p . En este valor de potencial no existe envoltura lo cual implica que la sonda coleccionará a todos los electrones e iones que impacten su superficie. Teniendo en cuenta que la corriente electrónica es mucho mayor que la corriente iónica, en $V = V_p$ la corriente es aproximadamente [36]:

$$I_p = eAn_e \left[\frac{kT_e}{2\pi m} \right]^{1/2} \quad (1.27)$$

Para voltajes de la sonda mayores al potencial del plasma la corriente electrónica aumenta ligeramente hasta alcanzar el valor de saturación electrónica. Esto ocurre a causa de que el grosor de la envoltura va aumentando. Esto conlleva a una expansión ligera del área de colección de la sonda explicándose así el ligero aumento de la corriente electrónica.

La forma de la curva $V-I$ obtenida depende de la forma de la punta de la sonda. Obtener una curva como la mostrada en la figura 1.7, es una situación ideal [35], ya que distintos factores tales como la presión o colisiones, pueden evitar obtener una región con la forma característica de la saturación electrónica, impidiendo así determinar el valor de potencial del plasma V_p .

1.2.1. Teorías de sondas: *Orbital Motion Limit* (OML), *Bernstein-Rabinowitz-Laframboise* (BRL), *Allen-Boyd-Reynolds* (ABR) y segunda derivada.

Las ecuaciones (1.24)–(1.27) de la sección anterior se basan en simplificaciones útiles, pero que no reflejan la complejidad del problema. En esta sección se profundiza en los

conceptos y modelos necesarios para emplear e interpretar los datos experimentales obtenidos por las Sondas de Langmuir. Un tratamiento más riguroso de las sondas de Langmuir deben incluir consideraciones más completas. Esta sección tiene el propósito de discutir a más detalle el análisis de las curvas $V-I$ y su relación con los parámetros fundamentales del plasma. Existen diversas técnicas numéricas para entender y analizar las curvas de corriente y voltaje obtenidas al incidir una sonda de Langmuir en un plasma. Estas teorías difieren en las suposiciones hechas sobre la cinética y movimiento de los iones con respecto a la sonda. A continuación se presentan algunos de los modelos más útiles.

Orbital Motion Limit (OML): Esta teoría hace uso de las trayectorias de los electrones e iones y es aplicada usualmente a plasmas de baja densidad. En ésta, se considera que los iones son atraídos desde el infinito hacia la sonda en una dirección. La corriente es proporcional a la raíz cuadrada del valor absoluto del potencial del plasma $\sqrt{|V_p|}$, y la curva en una gráfica de $V-I$ es una parábola. Para más detalles consultar la referencia [35]. OML es una teoría bastante sencilla, pero debido a esto posee varias restricciones importantes que constriñen su aplicación a ciertos casos específicos. Una de las premisas es que el plasma es completamente neutro. También se considera que el radio de la envoltura es infinito, lo cual implica que la densidad del plasma debe ser tan baja, que la envoltura es mucho más grande que la sonda [35]. Antes de aplicar esta teoría, es importante considerar si las condiciones de nuestro sistema cumplen con las restricciones previamente mencionadas, ya que esto determinará la precisión de nuestros resultados.

Teoría de Allen-Boyd-Reynolds (ABR): Allen-Boyd y Reynolds se basaron en la suposición de que la temperatura inicial de los iones es cero, o lo que es equivalente, que la velocidad media de los iones es cero. En este caso se tiene en cuenta la formación de una envoltura alrededor de la sonda, ya que considera las variaciones sufridas por el potencial, producto de la presencia de la sonda. En esta teoría no existe movimiento orbital, por lo que se considera que los iones se dirigen de forma radial hacia la sonda [35].

Bernstein-Rabinowitz-Laframboise (BRL): La primera teoría de sondas que incluyó tanto la formación de envoltura como el movimiento orbital fue publicada por *Bernstein* y *Rabinowitz (BR)* [37] los cuales asumieron una distribución isotrópica de iones a una energía E_i . Esto luego fue refinado por *Laframboise (L)* el cual extendió los cálculos a una distribución Maxwelliana de iones a temperatura T_i . Es decir que puede considerarse a groso modo, que BRL es una combinación de las dos teorías anteriores [35].

Se han realizado comparaciones de los resultados obtenidos por estas tres teorías, con datos experimentales obtenidos con interferometría de microondas[36]. El resultado ha sido que las densidades predichas por ABR son muy bajas, lo cual, se supone, se debe a despreciar el movimiento orbital de los iones. Por el contrario, BRL predice una densidad muy alta, posiblemente debido a la suposición de un movimiento orbital mayor del que realmente ocurre. Esto permite que se consideren corrientes mayores de lo real, implicando a su vez una densidad mayor.

Brevemente, la aproximación OML considera el momento angular orbital de los iones, pero desprecia la formación de envoltura. ABR incluye la formación de envoltura, pero desprecia los movimientos orbitales. BRL tiene en cuenta tanto la formación de envoltura como los movimientos orbitales, pero obtener las características del plasma es posible solamente para algunas condiciones determinadas y es difícilmente reproducible.

Segunda derivada de la corriente: En 1930 Druyvesteyn mostró que es posible obtener la función de distribución de energía y las características más importantes de un plasma a partir de la segunda derivada de la curva $I(V)$ obtenida con la sonda [38]. En este método, aún utilizado, se asume que la velocidad de los electrones satisface una distribución de Maxwell-Boltzmann, que la densidad electrónica es igual a la densidad iónica ($n_e = n_i = n$, siendo n la densidad del plasma), y que el camino libre medio de los electrones es mayor que el radio de la sonda. El potencial de flotado, mencionado en la sección 1.1.4, V_f se define como el punto en el que $I(V_f) = 0$. El potencial del plasma se define como el punto en el que la segunda derivada de la corriente se hace cero ($I''(V_p)=0$). Una vez conocido estos valores, es posible obtener el valor de la temperatura electrónica T_e mediante la siguiente relación:

$$\frac{kT_e}{e} = \frac{2(V_p - V_f)}{\ln \left[\frac{2M}{\pi m} \right]} \quad (1.28)$$

donde M es la masa de los iones, m es la masa del electrón, e es la carga del electrón y k es la constante de Boltzmann. Adicional a esto, la densidad de partículas (asumiendo que $n = n_i = n_e$) se obtiene a partir de la ecuación (1.24) mostrada en la sección 1.2.

Éste método de cálculo requiere de suposiciones que no son estrictamente ciertas, por lo que usualmente la ecuación (1.28) no se satisface completamente [39]. A pesar de esto, éste es un método de análisis simple, que permite obtener de forma muy aproximada los valores más importantes que caracterizan al plasma. Los conceptos presentados en esta sección se emplean en la sección 3.1 para interpretar los resultados experimentales obtenidos utilizando una sonda de Langmuir.

1.3. El efecto optogalvánico

Durante los últimos años se han llevado a cabo diversos estudios en los que el efecto optogalvánico ha sido el protagonista sirviendo como medio para estudiar diferentes especies atómicas y moleculares [9], [10], [33]. El efecto optogalvánico ha sido utilizado como técnica espectroscópica, tanto en estudios fundamentales como en diversas aplicaciones.

El efecto optogalvánico se presenta cuando una descarga absorbe radiación resonante con alguno de sus niveles atómicos o moleculares. La absorción de radiación causa una redistribución de la población de iones, electrones y neutros, dando como resultado, varios procesos radiativos, colisiones o procesos colectivos que generan cambios en la densidad de partículas cargadas, su movilidad y energía. Esto afecta el balance de ionización de los átomos o moléculas bajo estudio, y además, como resultado de la fotoionización, la conductividad de la descarga puede cambiar. La magnitud del efecto y la longitud de onda de la radiación están fuertemente relacionadas, por lo que las fuentes de radiación de longitud de onda variable suelen ser ampliamente utilizadas. El efecto optogalvánico es obtenido al medir los cambios en la corriente o el voltaje del circuito eléctrico que compone la descarga como función de la longitud de onda de la fuente de luz con la que se le excita.

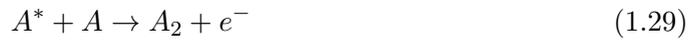
Entre los múltiples estudios hasta ahora realizados usando efecto optogalvánico se destacan los análisis espectrales aplicados al estudio de estados de Rydberg excitando transiciones radiativas a partir de estados metaestables [40], [41]. Por otro lado, ha sido posible realizar mediciones de isótopos de CO_2 con una precisión de 2 ppm [42], y mediciones de Sodio en una flama de *Aire-C₂H₂* [43] con precisión de 2 ppm. Muchos de estos estudios, actualmente han dado paso a aplicaciones en la industria o en el sector médico, por ejemplo, en el desarrollo de un medidor de trazas en el aliento para detectar enfermedades [44]. También se ha desarrollado un sistema de monitoreo de flujo de gases de efecto invernadero, especialmente el flujo de carbono en bosques, zonas agrícolas, suelos y similares [45].

1.3.1. Modelo físico del efecto optogalvánico

Existen múltiples procesos involucrados en las transiciones optogalvánicas. Esta amplia variedad de procesos es muy compleja como para ser descrita por un modelo teórico general. En un esfuerzo por presentar un modelo general útil para el presente trabajo, a continuación se describe los pasos a seguir para obtener una ecuación que describa el efecto optogalvánico de una descarga bajo la incidencia de radiación. Esta descripción se basa en el modelo propuesto por Lawler en 1980 [10].

Para describir los mecanismos involucrados en el efecto optogalvánico, es necesario seguir dos pasos generales. Primero, es necesario descubrir cómo la absorción de la radiación láser puede causar cambios en la densidad y/o energía de las partículas cargadas. En segundo lugar, es necesario asociar estos cambios con variaciones de las características macroscópicas y con los parámetros del circuito eléctrico. El parámetro macroscópico usualmente utilizado es la variación en la corriente de la descarga generada por la incidencia de radiación resonante.

Supongamos un par de niveles electrónicos atómicos 1 y 2. Consideremos que la ionización por impacto electrónico para este par de niveles es despreciable y que el decaimiento dominante del átomo en el estado 2 es el decaimiento espontáneo. Así mismo y con propósitos ilustrativos, consideremos que la ionización asociativa es el camino mas eficiente de producción de un par ion-electrón. La ionización asociativa se refiere a la colisión entre un átomo en estado base (A) y un átomo excitado A^* que da lugar a la creación de un ion molecular A_2 y un electrón libre e^- .



Si la intensidad del láser que irradia a la descarga está por debajo del valor de saturación, entonces la eficiencia de ionización por fotón absorbido puede describirse de forma aproximada como la división entre la tasa de ionización asociativa a y la tasa de decaimiento espontáneo radiativo b . Asumamos que la magnitud del efecto optogalvánico es lineal para cada fotón absorbido. Para una concentración de electrones n y un campo eléctrico E , las ecuaciones que describen la columna positiva de la descarga son

$$G(n, E) = 0 = \frac{dN}{dt} \quad (1.30)$$

$$i = F(n, E) \quad (1.31)$$

donde i es la corriente, N es el número total de iones en la descarga y G es una función compuesta por la diferencia entre la producción de iones y la pérdida de iones por segundo. La corriente i está determinada por el circuito externo que mantiene la descarga. En algunos casos la incidencia del láser produce pares ion-electrón si sus fotones poseen una energía resonante con un nivel energético. En otros casos, la incidencia de radiación genera el efecto opuesto, es decir, una disminución en la producción de pares ion-electrón. Este comportamiento será discutido en la sección 3.4 de los resultados. Bajo la incidencia de radiación, la producción de pares ion-electrón genera cambios en el valor de n y E descritos por

$$\frac{\partial G}{\partial n} \Delta n + \frac{\partial G}{\partial E} \Delta E + \frac{a}{b} Q = 0 = \frac{dN}{dt} \quad (1.32)$$

donde Q es el número total de fotones absorbidos en el tiempo. La incidencia de radiación también modifica la corriente i de la forma

$$\Delta i = \frac{\partial F}{\partial n} \Delta n + \frac{\partial f}{\partial E} \Delta E \quad (1.33)$$

Por otro lado, el circuito externo que mantiene a la descarga presenta la siguiente relación

$$Z \Delta i = -l \Delta E \quad (1.34)$$

donde Z es la suma de la resistencia de balastro y la impedancia de la fuente de voltaje, l es la longitud de la columna positiva de la descarga. Juntando las ecuaciones (1.32), (1.33) y (1.34) se obtiene

$$\Delta i = -\frac{a}{b} Q \frac{\partial F}{\partial n} / \left[\frac{\partial G}{\partial n} \left(\frac{\partial F}{\partial E} + \frac{l}{z} \right) - \frac{\partial G}{\partial E} \frac{\partial F}{\partial n} \right] \quad (1.35)$$

y haciendo uso de las ecuaciones (1.30) y (1.31) se obtiene la derivada de la corriente con respecto al campo eléctrico

$$\frac{di}{dE} = \frac{\partial F}{\partial E} - \frac{\partial f}{\partial E} \frac{\partial G}{\partial E} / \frac{\partial G}{\partial n} \quad (1.36)$$

El valor de la derivada total de la corriente mostrado en la ecuación (1.36) está relacionado con la resistencia dinámica de la columna positiva mediante la siguiente expresión

$$\frac{dV}{di} = l / \frac{di}{dE} \quad (1.37)$$

donde V es el voltaje en la columna. Simplificando la ecuación (1.35) se obtiene

$$\Delta i = -\frac{a}{b} Q \frac{\partial F}{\partial n} \left(\frac{\partial F}{\partial n} / \frac{\partial G}{\partial n} \right) \frac{dV}{di} / \left(\frac{dV}{di} + Z \right) \quad (1.38)$$

La ecuación (1.38) permite obtener una medida de la respuesta optogalvánica obtenida cuando la descarga absorbe un fotón que genera un aumento en la producción del número de pares ion-electrón. Si los fotones absorbidos generan un vaciado de los niveles metaestables del átomo, la subsecuente disminución de la producción de pares ion-electrón deberá ser incluida en las ecuaciones anteriores como un parámetro adicional con su respectiva ecuación de tasa de cambio. Si la densidad de electrones e iones en la descarga es la misma, es decir, si la longitud de Debye es mucho menor que la longitud de la columna positiva y la pérdida de los iones se debe principalmente por difusión ambipolar o pérdidas en las paredes, las ecuaciones (1.30) y (1.31) pueden reescribirse de forma más explícita quedando

$$i = F(n, E) = en\mu E \pi R^2 2h_o \quad (1.39)$$

$$G(n, E) = g(E) m^2 - n (2kT_e/m_p)^{1/2} 2\pi R l s_o h_o = 0 = \frac{dN}{dt} \quad (1.40)$$

donde en la ecuación (1.39) e es la carga del electrón, k es la constante de Boltzmann, μ es la movilidad electrónica, R es el radio de la columna positiva y h_o es una constante que relaciona la concentración promedio y axial electrónica. Por su parte, en la ecuación (1.40) $g(E)$ es una función que alberga la información sobre la tasa de impacto electrónico, el coeficiente de difusión de metaestables, otras tasas de colisión y parámetros fijos como R y la presión p . T_e es la temperatura electrónica, m_p es la masa iónica y s_o es una constante que toma el valor aproximado de $s_o = 0.77$. Las derivadas parciales de la ecuación (1.38) pueden ser ahora evaluadas dando como resultado

$$\frac{\partial F}{\partial n} / \frac{\partial G}{\partial n} = eR\mu E / s_o l \left(\frac{2kT_e}{m_p} \right)^{1/2} \quad (1.41)$$

Usando el resultado de la ecuación (1.39) finalmente se obtiene un modelo del efecto optogalvánico que predice que la corriente que circula por el circuito que comprende la descarga está dada por:

$$\Delta i = -\frac{a}{A} Q \left(eR\mu E / 0.77 l \left(\frac{2kT_e}{M} \right)^{1/2} \right) \times \frac{dV}{di} / \left(\frac{dV}{di} + Z \right) \quad (1.42)$$

Este modelo teórico coincide de manera satisfactoria con los resultados experimentales en la dependencia de la corriente así como en la magnitud absoluta del efecto optogalvánico para la transición $2^3P - 3^3D$ en Helio [10], y constituye una guía útil para realizar cuantificaciones del efecto optogalvánico cuando otros procesos, además del mencionado aquí, son relevantes.

1.4. Láseres

El presente estudio se basa en el uso de un láser pulsado OPO y un láser de cascadeo cuántico. En esta sección se presentan las características fundamentales de los láser utilizados así como una breve descripción de su funcionamiento.

1.4.1. Láser de cascadeo cuántico “Quantum Cascade laser ”(QCL)

Un Quantum Cascade Laser (QCL) es un láser en el que el medio activo es una heteroestructura semiconductor que emite radiación altamente coherente en una porción del infrarrojo medio (micrómetros de longitud de onda). El QCL consiste en multicapas de un material semiconductor diseñadas especialmente para formar un gran número de

pozos cuánticos [46] en la banda de conducción. De esta manera se genera una cascada de fotones emitidos por cada electrón inyectado [15].

Los QCL generan radiación con longitud de onda en la región comprendida entre los $\sim 4 \mu\text{m}$ y $100 \mu\text{m}$ [47]. El estudio del infrarrojo medio brinda la posibilidad de realizar espectroscopia vibracional y rotacional y detectar y cuantificar la densidad de moléculas de interés atmosférico y médico [48] entre otros. Como ejemplo de los posibles usos prácticos de los QCL podemos mencionar su uso en la detección de NO_x , SO_x , ozono y metano, los cuales son gases de efecto invernadero [49]. NO es conocido como marcador para asma [50]. Los agentes nerviosos como el Sarín y varios explosivos como el TNT [51] y el TATP [52] son detectables en el infrarrojo medio. Otras aplicaciones del QCL son la detección de trazas de *Oxido Nítrico* en aire [53], mediciones de concentración de glucosa en soluciones de interés biomédico [18] y la creación de imágenes en tiempo real de la radiación THz proveniente de un QCL usando un micro-bolómetro [54]. En comparación con los láseres de LED, los QCL permiten una alta potencia, un uso a temperatura ambiente, un ancho de línea más angosto ($< 1\text{cm}^{-1}$) y la posibilidad de un rango de variación en longitud de onda amplio.

El principio básico de funcionamiento de un QCL se inicia con la inyección de electrones en la región de ganancia. Luego, ocurre una primera transición, ejemplificada con la flecha azul en la figura 1.8, entre los dos subniveles del pozo cuántico [15]; ésta es la transición láser en la cual ocurre la emisión estimulada de radiación. Después, ocurre una transición no radiativa, indicada en la figura 1.8 con una flecha roja, hacia el subnivel inferior seguida por el tunelaje hacia el siguiente pozo cuántico, indicado por la flecha gris en la figura 1.8 [15]. Utilizando cientos de pozos cuánticos en serie (una cascada), es posible obtener una mayor ganancia ya que se obtienen múltiples fotones por cada electrón inyectado al sistema de heteroestructuras.

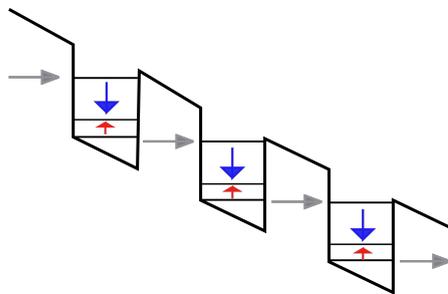


FIGURA 1.8: Representación del pozo cuántico.

Los materiales semiconductores del QCL típicamente usados son $\text{InGaAs}/\text{InAlAs}$ el cual es creado mediante crecimiento en epitaxia por haces moleculares (MBE por sus siglas en inglés). Cambiando el grosor de las capas de semiconductor es posible cambiar la longitud de onda del láser [15]. Típicamente los QCL poseen entre 25 y 75 pozos activos, cada uno a una energía ligeramente menor que el anterior produciendo así el efecto de

cascada y permitiendo la creación de 25 a 75 fotones por cada electrón inyectado al sistema.

Durante los últimos años el rango de variación de la longitud de onda de los QCL ha sido cada vez más amplio, Esto se ha logrado gracias al uso de cavidades externas como la mostrada en la figura 1.9 [17].

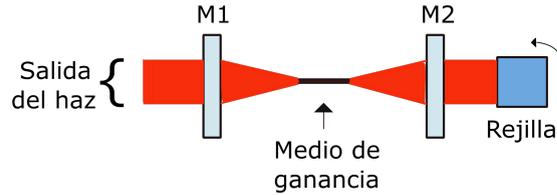


FIGURA 1.9: Representación del láser de cascado cuántico con cavidad externa.

La cavidad externa posee la configuración Littrow de dos extremos [55]. El diseño de cavidad externa consiste en un par de lentes colimadores entre los cuales se ubica el medio de ganancia. La ubicación de los lentes facilita la adquisición de la radiación desde el medio de ganancia. En el lado derecho, la luz colimada incide sobre la rejilla de difracción, la cual al rotar permite la variación de la longitud de onda en el haz de salida. La correcta ubicación del eje de rotación de la rejilla permite que la longitud de la cavidad pueda ser la ideal de tal forma que se pueda seleccionar la longitud de onda en un modo libre de saltos (*mode hop-free*)[56].

En la tabla 1.1 se muestran las características más importantes del QCL marca *Daylight Solutions* utilizado en nuestros experimentos. El QCL posee una resolución de escaneo de 0.01 cm^{-1} , una precisión $< 1 \text{ cm}^{-1}$ y una variación de la potencia entre pulsos menor al 5%. El rango de variación en longitud de onda es del 10 – 25 % de la longitud de onda central.

Característica	Valor
Rango de variación de longitud de onda	1145-1490 cm^{-1} (6.7 – 8.7 μm)
Modo de operación	Pulsado
Ancho de pulso	40-500 ns
Rango de frecuencia	100 Hz - 100 KHz
Potencia	$> 350 \text{ mW}$
Ancho de línea	$< 1 \text{ cm}^{-1}$

CUADRO 1.1: Características principales del QCL

1.4.2. Detector de infrarrojo medio (MCT)

Para detectar la radiación infrarroja proveniente del QCL es necesario el uso de detectores especiales para esta región del espectro electromagnético. El detector (MCT)

(Mercurio, Cadmio, Telurio) es una aleación de HgTe (Mercurio y Telurio) y CdTe (Telururo de cadmio) con un ancho de banda seleccionable y que funciona en la región de infrarrojo medio [57]. La cantidad de cadmio en la aleación permite seleccionar la absorción del material en el rango de longitud de onda infrarroja. El HgCdTe es el único material común que puede detectar la radiación infrarroja en ambas de las ventanas atmosféricas accesibles [58]. Estos son de 3 a 5 μm y de 8 a 12 μm . En HgCdTe, la detección se produce cuando un fotón infrarrojo de energía suficiente tira un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción. Tal electrón es recogido por circuitos integrados de lectura externos y se transforma en una señal eléctrica. Es importante tener en cuenta que la conductividad térmica del HgCdTe es baja, esto significa que no es adecuado para dispositivos de alta potencia. El MCT utilizado se compone de un detector, un amplificador de bajo nivel de ruido y un control de temperatura que permite operarlo a temperatura ambiente sin necesidad de enfriamiento externo. El MCT cuenta con una respuesta espectral de 4-12 μm [57].

1.4.3. Láser Ekspla de nanosegundos (Oscilador paramétrico óptico y láser de Nd:YAG)

Otro láser empleado en el presente estudio es un láser de alta potencia marca Ekspla. Se trata de un láser pulsado de longitud de onda variable el cual integra un oscilador paramétrico óptico y un láser pulsado de Nd:YAG, todo en una cavidad compacta. Un oscilador paramétrico óptico (OPO) es un instrumento de conversión de frecuencia óptica basado en la ganancia óptica producida por la amplificación paramétrica en un cristal no lineal. Los OPO requieren una fuente de bombeo con una alta intensidad óptica y una alta coherencia espacial, por ende es muy común utilizar un láser como fuente del bombeo, en este caso, el láser de Nd:YAG. Una gran ventaja que brinda el OPO es que permite un rango de variación de emisión en longitud de onda que puede ser bastante amplio (variaciones en un rango μm). Esto puede incluir la región ultravioleta, visible así como infrarrojo cercano y medio. El modelo del láser utilizado en el presente trabajo es el NT342B-10-SH-H-2H-AW10 el cual posee un rango de variación en longitud de onda desde 192 nm hasta 2600 nm con una frecuencia de 10 Hz y duración del pulso de 3-5 ns. Para más detalles acerca de las características del láser ver la tabla 2.1 y la figura 2.12.

Los OPO se basan en la conversión no lineal de la frecuencia proveniente de la radiación láser en dos ondas de luz coherentes de menor frecuencia, llamadas *Señal (signal)* y *seguidor (idler)*[59]. Un OPO se compone de tres partes básicas. La fuente de bombeo, el medio de ganancia y el resonador. La fuente de bombeo es necesariamente una fuente de luz coherente e intensa debido a que el proceso de conversión paramétrica es un

proceso no lineal. Este requisito de coherencia e intensidad es cumplido por ejemplo por la radiación láser. Un esquema simplificado del OPO se muestra en la figura 1.10. El haz láser con frecuencia ω_p es dirigido hacia un cristal no lineal. El cristal es colocado en el interior de un resonador óptico y gracias a su no linealidad ocurre una generación paramétrica la cual convierte a uno de los fotones del láser en un par de fotones (señal y seguidor) manteniendo la conservación de frecuencias dada por

$$\omega_s + \omega_i = \omega_p \quad (1.43)$$

donde por definición $\omega_s \geq \omega_i$ [59]. Dado que la conversión de cada fotón incidente en el cristal genera un par de fotones *señal* y *seguidor*, esto implica que la relación (1.43) puede se vista como la relación de conservación de energía, mientras que la relación

$$\Delta_k = k_p - k_s - k_i = 0 \quad (1.44)$$

corresponde a la conservación del impulso durante el proceso paramétrico[59]. La relación (1.44) es conocida como la condición de coincidencia de fase o *phase-matching* y solo si esta condición se cumple, tendrá lugar la conversión paramétrica eficiente. Junto con la condición (1.43), es posible afirmar que la coincidencia de fase para las tres ondas debe ser tal que permita una interferencia constructiva de las ondas en el medio no lineal.

Para una coincidencia de fase perfecta, la magnitud de la ganancia paramétrica depende de la intensidad de la radiación incidente en el cristal, así como de los parámetros que caracterizan al material del cristal tales como su índice de refracción y la longitud de interacción. Sin embargo, la condición más importante para una conversión paramétrica eficiente es la condición de coincidencia de fase la cual alcanza su máximo a $\Delta k = 0$ y decrece simétricamente a cero para $|\Delta k l| = \pi$ [59].

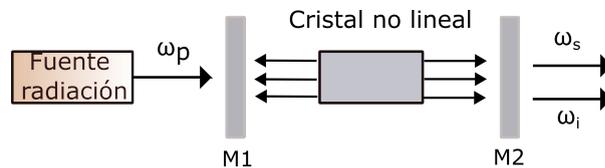


FIGURA 1.10: Esquema simplificado del OPO. $M1$ y $M2$ son espejos.

1.5. Transiciones Roto-vibracionales en el infrarrojo medio

El espectro molecular es mucho mas complejo que el espectro atómico y su alta complejidad se debe, en gran parte, a que en el espectro molecular pueden estar presentes

transiciones vibracionales, rotacionales y electrónicas dependientes entre sí. A continuación se presentan las teorías y conceptos más relevantes para el estudio espectral de moléculas en el infrarrojo medio y las características principales de la molécula de agua. Esto servirá como base para el análisis de las transiciones roto-vibracionales en el vapor de agua mostrado en el capítulo 3.

1.5.1. La aproximación de Born-Oppenheimer

Una de las simplificaciones de la mecánica cuántica que nos ayuda a entender el movimiento de los electrones y núcleos atómicos en una molécula es la aproximación de Born-Oppenheimer. En ésta, se asume que los núcleos, mucho más pesados que los electrones, se desplazan a una velocidad relativamente más lenta y pueden considerarse fijos en relación con la dinámica temporal de los electrones [60]. El Hamiltoniano para una molécula poliatómica es la suma de la energía cinética T y la energía potencial V . En una molécula, la energía cinética T consiste en las contribución electrónica T_e y la contribución nuclear T_n . Así mismo, la energía potencial se compone de tres términos. Los dos primeros corresponden a la repulsión Coulombiana entre los electrones V_{ee} y la repulsión entre los núcleos V_{nn} . El tercer término se refiere a la fuerza atractiva entre los electrones y el núcleo V_{en} . De esta forma el Hamiltoniano para una molécula diatómica se expresa como [61]:

$$H = T_e + T_n + V_{en} + V_{nn} + V_{ee} \quad (1.45)$$

Al considerar al núcleo fijo en una ubicación arbitraria, es decir $T_n = 0$ y $V_{nn} = \text{constante}$, y resolver la ecuación de Schrödinger para la función de onda de los electrones únicamente, se obtiene:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (1.46)$$

donde

$$H_e = T_e + V_{en} + V_{ee} \quad (1.47)$$

Como se asume que el núcleo se mueve lentamente comparado con los electrones, entonces ψ_e y E_e solo involucran a las coordenadas nucleares como un parámetro. Esta aproximación es válida ya que los electrones se ajustan de manera instantánea a cualquier movimiento nuclear. La ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear se expresa como

$$H_n \psi_n = E_n \psi_n \quad (1.48)$$

De la aproximación de Born-Oppenheimer también se desprende que la función de onda total ψ puede ser factorizada de la siguiente forma:

$$\psi = \psi_e(q, Q)\psi_n(Q) \quad (1.49)$$

donde q se refiere a las coordenadas de los electrones y Q a las coordenadas nucleares. A su vez la función de onda del núcleo ψ_n puede ser separada en una parte vibracional ψ_v y una parte rotacional ψ_r :

$$\psi_n = \psi_v\psi_r \quad (1.50)$$

con su correspondiente energía dada por:

$$E_n = E_v + E_r \quad (1.51)$$

es decir que

$$\psi = \psi_e\psi_n\psi_r \quad (1.52)$$

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (1.53)$$

Las ecuaciones (1.52) y (1.53) evidencian el motivo por el cual es posible estudiar por separado el comportamiento vibracional, rotacional y electrónico de las moléculas. Es importante tener en cuenta que esta aproximación es adecuada para moléculas en estado fundamental. Esto se debe a que al suponer que el núcleo está fijo el error introducido es pequeño. Pero existen excepciones en que esta suposición no es válida, tales como ciertos estados excitados de moléculas poliatómicas y los estados fundamentales de los cationes[62].

1.5.2. Factores de Franck-Condon

La intensidad y probabilidad de las transiciones vibracionales en las moléculas se puede cuantificar mediante el principio de Franck-Condon. Basado en las suposiciones de la sección 1.5.1, es posible considerar que los niveles vibracionales son favorecidos cuando corresponden a un cambio mínimo en las coordenadas nucleares [60]. Esencialmente esto significa que la probabilidad de que se realice una transición vibracional es mayor a medida que la función de onda inicial y final presenten una mayor superposición. Para sustentar la aseveración anterior, presentaremos un análisis en el que se muestra el efecto de traslape de las funciones de onda para obtener la probabilidad de transición.

El operador de momento dipolar de la transición μ_{fi} es una suma del correspondiente momento dipolar de todos los núcleos y electrones de la molécula, es decir que el estado

global de la molécula está formado por una parte electrónica $|\epsilon\rangle$ y una parte vibracional $|v\rangle$. Considerando la aproximación de Born-Oppenheimer es posible expresar el momento dipolar de la siguiente manera [60]:

$$\boldsymbol{\mu}_{fi} = -e \sum \langle \epsilon_f | \mathbf{r}_i | \epsilon_i \rangle \langle v_f | v_i \rangle = \boldsymbol{\mu}_{\epsilon_f, \epsilon_i} S(v_f, v_i) \quad (1.54)$$

con

$$\boldsymbol{\mu}_{\epsilon_f, \epsilon_i} = -e \sum \langle \epsilon_f | \mathbf{r}_i | \epsilon_i \rangle \quad (1.55)$$

$$S(v_f, v_i) = \langle v_f | v_i \rangle \quad (1.56)$$

donde \mathbf{r} se refiere a la distancia desde el centro de carga de la molécula, los subíndices f e i se refieren al estado final e inicial respectivamente y e es la carga del electrón. El elemento de la matriz $\boldsymbol{\mu}_{\epsilon_f, \epsilon_i}$ es el momento dipolar eléctrico de transición que surge de la redistribución de los electrones.

La intensidad de la transición es proporcional al cuadrado del módulo de la magnitud del momento dipolar de la transición $(|\boldsymbol{\mu}_{fi}|^2)$ mostrado en la ecuación (1.54). Así mismo, el factor $S(v_f, v_i)$ es la integral de solapamiento entre el estado vibracional $|v_i\rangle$ en el estado electrónico inicial de la molécula y el estado vibracional $|v_f\rangle$ en el estado electrónico final de la molécula. Esta integral de traslape es una medida de la coincidencia entre las funciones de onda vibracionales en los estados electrónicos superior e inferior. De esto último se desprende que la intensidad de una absorción es proporcional a $|S(v_f, v_i)|^2$ el cual se conoce como el factor de *Franck-Condon* para una transición [60]. Se deduce que, cuanto mayor es la superposición de la función de onda del estado vibracional en el estado electrónico superior con la función de onda del estado vibracional en el estado electrónico inferior, mayor será la intensidad de absorción de transición particular que es electrónica y vibracional simultáneamente.

1.5.3. Eigenvalores vibracionales

Una aproximación muy útil de las vibraciones presentes en una molécula diatómica es la aproximación de oscilador armónico. En esta, se considera que la energía potencial de la molécula aumenta si los núcleos son desplazados de su posición de equilibrio. Cuando el desplazamiento x de los átomos es pequeño, es posible expresar la energía potencial usando una expansión en series de Taylor [63]:

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dx^3}\right)_0 x^3 + \dots \quad (1.57)$$

donde el subíndice 0 indica que la derivada debe ser evaluada en la distancia de desplazamiento de equilibrio ($x = 0$). El valor absoluto de la energía potencial $V(0)$ se puede igualar a cero de forma arbitraria ($V(0) = 0$). La primera derivada del potencial es cero en el desplazamiento de equilibrio, lo cual se corresponde con que la curva de energía potencial pase a través de un valor mínimo. Dado que el desplazamiento del equilibrio es pequeño, el término de tercer orden puede ser despreciado. Entonces, es posible expresar el potencial utilizando el término a segundo orden en la expansión mostrada en la ecuación (1.57):

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad (1.58)$$

donde $k = (d^2V/dx^2)$ es la constante elástica del resorte cuya magnitud refleja la fuerza del enlace entre los átomos. El Hamiltoniano cuántico para un oscilador armónico unidimensional está descrito por [63]:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (1.59)$$

donde μ es la masa efectiva ($\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$) donde m_1 y m_2 corresponden a la masa de los átomos.

La ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico se expresa de la siguiente forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi \quad (1.60)$$

La energía del oscilador armónico está cuantizada y limitada a los valores [63]:

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (1.61)$$

donde el número cuántico vibracional v puede tomar los valores $v = 0, 1, 2, \dots$. La frecuencia clásica vibracional ν está relacionada con la masa efectiva μ y la constante del resorte k mediante la siguiente relación:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (1.62)$$

Como es de esperarse, el valor de la frecuencia se hace mayor al aumentar el valor de k y disminuye con μ . En términos del número de onda las ecuaciones 1.61 y 1.62 pueden ser reescritas de la siguiente forma:

$$G(v) = (v + (1/2)) \tilde{\nu} \quad (1.63)$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\omega}{2\pi c} \quad (1.64)$$

La regla de selección que establece cuales son las transiciones vibracionales permitidas puede obtenerse investigando las condiciones bajo las cuales los elementos de matriz del momento dipolar para una transición dada son diferentes de cero [63]. Esto da como resultado que la regla de selección que deben cumplir las transiciones vibracionales en la aproximación de oscilador armónico está dada por:

$$\Delta v = \pm 1 \quad (1.65)$$

Es decir que la matriz de transición será distinta de cero solo si el momento dipolar de la molécula varía con el desplazamiento.

Por otro lado, el truncamiento de la energía potencial hasta el término de segundo orden en la ecuación (1.57) es solo una aproximación, y en la vida real los términos de mayor orden en la expansión cobran mucha importancia, especialmente cuando las moléculas sufren un mayor desplazamiento de su posición de equilibrio. Este comportamiento, conocido como oscilación anarmónica, se hace más importante a medida que el grado de excitación vibracional de la molécula aumenta. Uno de los procedimientos que permiten obtener una mejor aproximación es resolver la ecuación de Schrödinger con un término de energía potencial que se aproxime mejor a la realidad. Este término es conocido como la energía potencial de Morse descrita por [63]:

$$V(x) = hcD_e \{1 - e^{-ax}\}^2 \quad (1.66)$$

$$a = \left(\frac{k}{2hcD_e} \right)^{1/2} \quad (1.67)$$

donde D_e es la energía de disociación. Al resolver la ecuación de Schrödinger con el potencial de la ecuación (1.66) resultan los siguientes valores de energía cuantizados:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \hbar\omega x_e \quad (1.68)$$

donde

$$\omega x_e = \frac{a^2 \hbar}{2\mu} \quad (1.69)$$

$$\omega = \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (1.70)$$

El término x_e es llamado la constante de anarmonicidad. Una de las características del potencial de *Morse* es que el número de niveles ligados es finito y $v = 0, 1, 2, \dots, v_{max}$, donde:

$$v_{max} < \frac{hcD_e}{\hbar\omega/2} - \frac{1}{2} \quad (1.71)$$

Otra característica del potencial de *Morse* es que la diferencia energética entre los niveles

vibracionales v y $v + 1$ es cada vez menor a medida que el número cuántico vibracional v se hace mayor [34].

En el caso anarmónico las reglas de selección para las transiciones vibracionales sufren modificaciones ya que en este caso las transiciones con $\Delta v = \pm 2$ o valores superiores son permitidas. Específicamente las transiciones con $\Delta v = \pm 2$ son conocidas como el primer sobretono o espectro vibracional de segundo armónico [63].

1.5.4. Espectro roto-vibracional de moléculas diatómicas

Para cierto tipo de moléculas diatómicas, como por ejemplo las heteronucleares, es posible observar que su espectro vibracional se encuentra acompañado de un conjunto de líneas muy poco espaciadas. La separación de este conjunto de líneas es del orden de 1 cm^{-1} , lo cual sugiere que se debe a transiciones rotacionales que acompañan a las transiciones vibracionales [62]. Este tipo de transiciones son llamadas transiciones roto-vibracionales. Como su nombre lo indica, el espectro roto-vibracional de una molécula diatómica está dado por la combinación de los términos vibracionales y rotacionales [62]:

$$S(v, J) = G(v) + F(J) \quad (1.72)$$

donde $G(v)$ se refiere a la ecuación 1.63. $F(J)$ es conocido como el término rotacional el cual define las energías de los estados rotacionales de una molécula. Para el caso de una molécula no lineal el término rotacional está descrito por [63]:

$$F(JK) = BJ(J + 1) + (A - B)K^2 \quad (1.73)$$

donde J es el momento angular rotacional y puede tomar los valores $J = 0, 1, 2, \dots$, K es el número cuántico rotacional que define la componente vectorial del momento angular rotacional a lo largo del eje principal de simetría de la molécula y puede tomar los valores $-J \dots J$. A y B son constantes rotacionales las cuales se definen en términos del momento de inercia I :

$$A = \frac{\hbar}{4\pi c I_a} \quad (1.74)$$

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I_b} \quad (1.75)$$

donde I_a e I_b hacen referencia a la dirección del momento de inercia con respecto al eje cartesiano (x, y, z) . Por ejemplo, para el caso de un rotor simétrico $I_a = I_{zz}$ y $I_b = I_{xx} = I_{yy}$ donde z es el eje principal del rotor.

Ignorando los términos de anarmonicidad y distorsión centrífuga, la ecuación que describe las transiciones roto-vibracionales para una molécula asumida como un rotor rígido

puede expresarse de la siguiente forma:

$$S(v, J) = (v + (1/2))\tilde{\nu} + BJ(J + 1) \quad (1.76)$$

De forma más estricta, la constante rotacional B en la ecuación (1.76) depende del estado vibracional v ya que a medida que v aumenta, la «forma» de la molécula cambia ligeramente y el momento de inercia cambia [62]. Asumiendo que la constante rotacional B es la misma para niveles vibracionales diferentes, cuando ocurre una transición vibracional del tipo $v + 1 \leftarrow v$ el número cuántico rotacional J cambia $\Delta J = \pm 1$ durante la transición vibracional. Si además la molécula posee un momento angular a lo largo de su eje, las reglas de selección también permiten que $\Delta J = 0$.

La transición dada se clasifica en tres grupos denotados por **P**, **Q** y **R**. El grupo **P** se compone de las transiciones con $\Delta J = -1$, el grupo **Q** denota las transiciones con $\Delta J = 0$ y el grupo **R** las transiciones con $\Delta J = +1$. Los grupos **P** y **R** consisten de una serie de líneas separadas por $2B$ con una distribución de intensidad que refleja la población térmica de los estados rotacionales. El grupo **Q**, si está presente, consiste en una única línea en la longitud de onda de la transición vibracional [63]. La separación entre las líneas espectrales de los grupos **P** y **R** para las transiciones vibracionales nos permite conocer el valor de B y por ende es posible deducir el valor de la distancia al eje rotacional del enlace [62].

1.5.5. Características de la molécula de agua

En el capítulo 3 se mostrarán los espectros de absorción de la molécula de agua en el infrarrojo medio, por tanto, en esta sección presentaremos las características principales de esta.

En la cercanía a la superficie terrestre, el agua en estado gaseoso o vapor de agua es una de las trazas más abundantes de la atmósfera. El proceso de evaporación del agua ocurre en mayor medida cuando la presión atmosférica es baja o la velocidad del viento es alta [64]. De esta forma el vapor de agua puede considerarse como un gas siempre presente en el aire permitiendo así realizar estudios que involucren la presencia de esta molécula.

La simetría de una molécula ante rotaciones o inversiones es un criterio de gran utilidad e importancia para su clasificación e identificación de sus propiedades [63]. El estudio de la simetría de moléculas se enmarca dentro del área llamada grupos puntuales. Muchas de las propiedades químicas de una molécula, como su momento dipolar y las transiciones espectroscópicas permitidas, pueden predecirse o ser explicadas a partir de la simetría de la molécula. Hay cinco elementos de simetría diferentes: *eje de simetría de orden n* , *plano de simetría*, *centro de simetría*, *eje alternante de simetría de orden n* y la *operación*

de identidad[65]. El *eje de simetría de orden n* también llamado eje de rotación o eje propio se representa por el símbolo C_n . La operación de simetría que lleva asociada es una rotación de $360/n$ grados alrededor del eje en el sentido contrario al de las agujas del reloj. La molécula de agua tiene un eje de simetría C_2 el cual se muestra en la figura 1.11.

El *plano de simetría* se representa por el símbolo σ . La operación de simetría que lleva asociada es la reflexión con respecto al plano de simetría. En este caso la molécula de agua tiene dos planos de simetría perpendiculares entre sí. De esta forma la molécula de agua se clasifica como una molécula tipo C_{2v} [65].

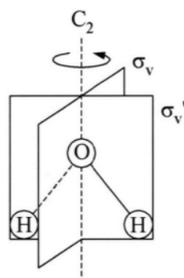


FIGURA 1.11: Representación de las operaciones de simetría de la molécula de agua.

En el *centro de simetría* la operación asociada es la inversión i de todos los puntos con respecto al centro de simetría. El *eje alternante de simetría de orden n* , llamado también eje impropio, consiste en rotar primero el cuerpo en un ángulo de $360/n$ grados alrededor del eje y después reflejarlo con respecto a un plano perpendicular al eje. Por último, la *operación de identidad* consiste en no realizar ninguna operación de simetría [63]. Los elementos de simetría de una molécula se encuentran relacionados con los *mo-*

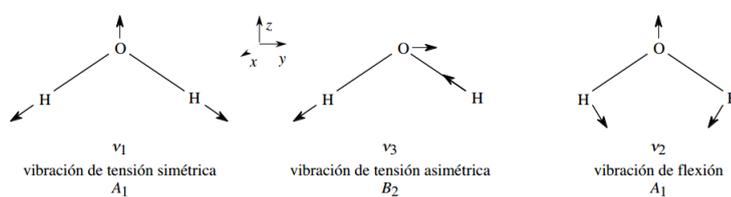


FIGURA 1.12: Representación de los modos normales de vibración de la molécula de agua.

dos normales de vibración de la misma y proporciona información sobre las transiciones espectroscópicas permitidas para una molécula dada. Una molécula de N átomos posee $3N$ grados de libertad: 3 de traslación, 3 de rotación y $3N - 6$ de vibración. Los movimientos de vibración de una molécula pueden descomponerse en oscilaciones en las que los átomos se mueven en fase (o desfase) y que son llamados *modos normales de vibración*, los cuales poseen una frecuencia característica. La molécula de agua posee

$3N = 9$ grados de libertad, 3 asociados a la traslación, 3 asociados a la rotación y 3 de vibración los cuales se muestran en la figura 1.12. Dos de estos tres modos de vibración (ν_1 y ν_3) son de *tensión* y el tercero (ν_2) es de *flexión*, pero los tres son activos en el infrarrojo, es decir que es posible excitar estos tres modos normales de vibración con radiación de longitud de onda correspondiente al infrarrojo [63].

1.6. Super-resolución

Los resultados de efecto optogalvánico en átomos obtenidos en el presente trabajo fueron mejorados utilizando la técnica de super-resolución. Esto constituye uno de los resultados principales y más novedosos de este trabajo.

Estudiar y mejorar la resolución de una señal a una escala más allá que la resolución ofrecida por los equipos utilizados para su adquisición es una de las herramientas asociadas a la super-resolución (SR). La difracción impone un límite en la resolución de un sistema óptico. Este es el principal motivo que impide extraer más información, o en su defecto, información más detallada sobre nuestro objeto de estudio. Existe actualmente una técnica matemática que permite aumentar la resolución espectral de un conjunto de datos experimentales, consiguiendo así por ejemplo, la detección de transiciones reales ocultas a causa de la baja resolución de los datos experimentales. Esta técnica se basa en las herramientas matemáticas desarrolladas en el ámbito de Compressed Sensing (CS) [20], [19] y el algoritmo numérico utilizado se basa en el código de Matlab mostrado en [66]. Este tipo de técnicas se basan en la minimización de la norma de vectores en espacios generalizados. En un contexto general, CS puede ser vista como un algoritmo de muestreo e interpolación muy funcional para el procesamiento de señales. Por ende ha sido usado en varias aplicaciones tales como holografía [21], radares de alta resolución [22], resonancia magnética [23], entre otras. Por su parte, SR puede describirse como un algoritmo de muestreo e interpolación de una señal de baja resolución a una de alta resolución. SR ha sido aplicado por ejemplo a imágenes de células [24] y reconstrucción de imágenes [25], pero en el ámbito de la espectroscopia ha sido prácticamente inexplorado. A continuación se presentan algunos de los conceptos asociados con SR que permitirán entender la forma en la que opera este algoritmo.

1.6.1. Teorema de Nyquist-Shannon, Aliasing, Datos escasos y problemas mal planteados.

El teorema de Nyquist-Shannon es un teorema fundamental en la teoría de la información y fue formulado por primera vez por Nyquist en 1928 [67], y demostrado por

Shannon en 1949 [68]. Este teorema habla sobre el proceso de muestreo de una señal y las condiciones que se deben cumplir si se desea reconstruir una señal a partir de los datos adquiridos.

El análisis de las señales adquiridas en el tiempo puede realizarse también en el dominio de las frecuencias. Hay una gran ventaja con esta transformación y es que en este tipo de representación es posible que se resalten varias características de la señal y del sistema correspondiente. Transformar los datos adquiridos al dominio de las frecuencias se realiza mediante una transformada de Fourier y como resultado obtenemos el llamado espectro de Fourier. Existen varias versiones de la transformada de Fourier las cuales son usadas dependiendo de las características de la señal adquirida. Por ejemplo, la versión integral puede ser aplicada a cualquier señal, mientras que la expansión en series de Fourier solo puede ser aplicada a señales periódicas y la transformada discreta de Fourier (TDF) solo puede ser usada con señales discretas. Considerando que los datos que serán mostrados a lo largo de este documento son de carácter discreto, por el momento solo se discutirá acerca de la transformada discreta de Fourier. Para una señal periódica $x(t)$, la TDF relaciona una secuencia de N datos representados por [69]

$$\{x_m\} = \{x_0, x_1, \dots, x_{N-1}\} \quad (1.77)$$

con una serie de N -elementos dados por

$$\{X_n\} = \{X_0, X_1, \dots, X_{N-1}\} \quad (1.78)$$

a través de la siguiente relación[69]

$$\{X_n\} = \Delta T \sum_{m=0}^{N-1} x_m \exp(-j2\pi mn/N) \quad (1.79)$$

donde $n = 0, 1, \dots, N-1$, $-j = \sqrt{-1}$ y ΔT es el tiempo de muestreo de la señal, es decir, el periodo de tiempo entre la adquisición de un dato y el siguiente.

Una vez obtenidos los datos en el espectro de frecuencias, es muy importante interpretar de forma correcta los resultados obtenidos ya que es posible caer en un tipo de error conocido como *aliasing*. En pocas palabras, el *aliasing* establece que, si una señal $x(t)$ es muestreada a una tasa ΔT , no será posible obtener información sobre el espectro de frecuencias para frecuencias mayores que [69]

$$f_c = 1/2\Delta T \quad (1.80)$$

La ecuación (1.80) es conocida como el teorema de Shannon y la frecuencia de corte f_c es conocida como la frecuencia de Nyquist. Este teorema establece que, cuando una señal,

llamada la señal original, es adquirida en intervalos discretos, existe una frecuencia límite de adquisición de datos que permitirá reconstruir la señal original. Si esta condición no se cumple entonces la señal original no podrá ser reconstruida de forma unívoca a partir de los datos adquiridos. Para evitar la distorsión causada por el *aliasing* es necesario escoger un tiempo de muestreo ΔT lo suficientemente pequeño el cual podrá ser calculado dependiendo del valor de frecuencia más alto que adquiera la señal de interés. Sin embargo, disminuir el tiempo de muestreo implica la adquisición de un número mayor de datos, lo cual puede generar problemas de estabilidad durante su análisis numérico. Para esto, el criterio de muestreo de Nyquist establece que la tasa de muestreo $1/\Delta T$ de la señal, debe ser al menos el doble de la frecuencia máxima de la señal interés [69]. Es decir que la ecuación (1.80) puede ser reescrita como:

$$f_c = \frac{1}{2} \times \text{tasa} \cdot \text{de} \cdot \text{muestreo} \quad (1.81)$$

Una expresión aproximada para el *aliasing* está dada por [69]

$$e_n = X(- (F - n \cdot \Delta/F)) - X(n \cdot \Delta F - F) = X_{-(N-n)} - X_{(n-N)} \quad (1.82)$$

para $n = 0, 1, 2, \dots, N/2$, donde F es la frecuencia fundamental de la señal periódica y presenta la relación $\Delta T = 1/F$.

Escasez de una señal

La *escasez* de una señal (o sparsity en inglés) es un término utilizado en múltiples escenarios y ampliamente extendido a numerosas señales que ocurren en la naturaleza. El término *escasez* en una señal define que existe una base en el espacio de funciones, por ejemplo una base de Fourier, en donde la señal puede ser representada por un pequeño número de elementos en la base. Se dice que una señal x es k veces *escasa* cuando la señal posee a lo más k valores diferentes de cero, lo cual puede ser representado como [70]

$$\|x\|_0 \leq k \quad (1.83)$$

De esta forma, el conjunto de señales k veces *escasa* puede ser descrita como [70]

$$\Sigma_k = \{x : \|x\|_0 \leq k\} \quad (1.84)$$

Una característica importante de una señal *escasa* es que puede ser reconstruida a partir de una cantidad de mediciones menores que lo especificado por el teorema de Nyquist-Shannon.

Problema mal planteado (*Ill-posed problem*)

A principios del siglo *XX* los llamados *problemas mal planteados* empezaron a llamar

la atención de los científicos de la época [71]. Existe amplia variedad de problemas en astronomía, física, medicina y matemáticas, que se definen como *mal planteados*. Un problema *mal planteado* será aquel que posea más de una solución o cuyas soluciones dependan de forma discontinua de los datos iniciales.

Con el avance en la rapidez y capacidad de cálculo por parte de las computadoras, este tipo de problemas empezaron a ganar más y más popularidad. De forma estricta, se define que un problema está mal planteado si al menos una de las siguientes condiciones no se cumple [72]:

1. La solución existe
2. La solución es única
3. La solución es estable

Los conceptos anteriores cobran mucha importancia en el ámbito de super-resolución ya que la idea básica de CS es que bajo el conocimiento *a priori* de que una señal o imagen posee una representación escasa, entonces ésta puede ser reconstruida a través de una cantidad menor de datos o mediciones que lo requerido por el teorema de Nyquist-Shannon. Además, como se verá a continuación, los problemas mal planteados así como el *aliasing* hacen parte del planteamiento del problema de super-resolución que se mostrará en la sección 1.6.2 y que permitió obtener los resultados mostrados en la sección 3.5.

1.6.2. Super-resolución aplicada a los espectros optogalvánicos

Teniendo en cuenta los fundamentos teóricos mencionados en la sección 1.6 a continuación se describirá paso a paso el procedimiento realizado utilizando la técnica de super-resolución (SR).

En general, la técnica de SR busca recuperar la información de alta resolución que se encuentra inmersa en información de baja resolución.

Sea y una señal adquirida a partir de una fuente x a través de un instrumento de medición. Específicamente, en las mediciones de efecto optogalvánico los instrumentos de medición utilizados fueron el *boxcar*, la *DAQ* y el láser sintonizable. Para más detalle ver sección 2.3.1 y la figura 2.9.

Supongamos que tanto y como x son señales unidimensionales y que ambas dependen de la longitud de onda λ . Un modelo matemático que podría describir la relación entre la señal adquirida y y la fuente de la señal x es un modelo de convolución expresado como

$$\begin{aligned}
y(\lambda) &= (G * x)(\lambda) + w(\lambda) \\
&= \int_0^\infty G(\lambda - s)x(s)ds + w(\lambda)
\end{aligned} \tag{1.85}$$

donde G es el filtro de banda limitada que representa los equipos utilizados durante la medición, s es una variable de integración y w es el ruido. En el espacio recíproco, la ecuación 1.85 se expresa de la forma

$$\hat{y}(\nu) = \begin{cases} \widehat{G}(\nu)\widehat{x}(\nu) + \widehat{w}(\nu) & \text{for } f \in [-\nu_0, \nu_0] \\ \widehat{w}(\nu) & \text{otherwise} \end{cases} \tag{1.86}$$

donde $\nu_0 > 0$ es el número de onda de corte del filtro, \widehat{G} denota la transformada de Fourier de la función G y $\nu = 1/\lambda$. Por simplicidad, en adelante descartaremos el término de ruido.

El objetivo principal del algoritmo de SR es encontrar un valor estimado de x_{est} de la fuente x tal que

$$\begin{cases} \text{(i)} \quad \widehat{G * x_{\text{est}}} = \widehat{G * x} & \text{en } [-\nu_0, \nu_0] \\ \text{(ii)} \quad \widehat{x_{\text{est}}} \text{ existe en } [-\nu_{\text{hi}}, \nu_{\text{hi}}] \end{cases} \tag{1.87}$$

donde $\nu_{\text{hi}} > \nu_0$ y $\widehat{x_{\text{est}}}$ denota la transformada de Fourier del valor estimado x_{est} . De esta forma, el objetivo principal de SR es usar la información de baja frecuencia de la señal adquirida y hacer una extrapolación (en este caso x_{est}) a altas frecuencias, para así recobrar tanta información como sea posible de la fuente original x . Una forma de cuantificar el nivel de mejoramiento de la señal es mediante el factor de super-resolución (FSR) dado por

$$FSR = \nu_{\text{hi}}/\nu_0 = \lambda_0/\lambda_{\text{hi}} \tag{1.88}$$

Se conoce que el problema expresado en la ecuación (1.87) está *mal planteado* ya que la solución x_{est} podría no existir o no ser única [73]. Pero, cuando la señal de la fuente original x consiste en un conjunto de señales puntuales, entonces es posible encontrar una solución al problema planteado en la ecuación (1.87). Es posible modelar la fuente x mediante la expresión

$$x = \sum_{j \in T} a_j \delta_{\lambda_j} \tag{1.89}$$

donde λ_j y a_j son las posiciones espectrales e intensidades de las fuentes puntuales respectivamente, δ_τ es la función delta de Dirac y T es un conjunto de índices. Es importante resaltar que de forma intrínseca en la ecuación (1.89) se modela a las fuentes como si fueran infinitamente delgadas. Por ende, este método solo sirve para determinar la localización de las fuentes puntuales en el espectro λ'_j s y la intensidad relativa a_i , mas no es útil para determinar otras características de la señal tales como la forma de los picos. Definimos la *mínima separación* entre las fuentes puntuales como

$$\Delta = \text{mín} |\lambda_j - \lambda_i| \quad (1.90)$$

donde λ_i, λ_j denota la localización de las fuentes en el espectro. El resultado principal de la teoría de SR establece que si las fuentes puntuales están lo suficientemente separadas entre ellas tal que

$$\Delta \geq 2\lambda_0 := 2/\nu_0, \quad (1.91)$$

entonces existe un algoritmo adecuado para recuperar de forma exacta la señal original.

Los valores posibles de ν_{hi} no están restringidos lo cual implica que, desde el punto de vista matemático, no hay restricción en que tanto se puede mejorar la resolución de los datos, es decir $SRF = +\infty$. Como se verá más adelante, la presencia de ruido impone una restricción al valor de SRF , o lo que es lo mismo, impone una restricción en la mejoría que puede ser lograda al estimar el valor x_{est} .

En el procesamiento digital de señales existe un tamaño de muestreo finito al cual es adquirida la señal. Las fuentes y las señales adquiridas pueden ser expresadas como vectores finitos

$$\begin{aligned} x &= (a_1, \dots, a_N) \\ y &= (y_1, \dots, y_N) \end{aligned} \quad (1.92)$$

los cuales son medidos en una red de longitudes de onda equi-espaciadas λ . En el caso de señales continuas la resolución del filtro está relacionada con las propiedades físicas del arreglo experimental y está definida por $\nu_0 = 1/\lambda_0$. Existe otra causa de pérdida de resolución la cual se relaciona con el tamaño finito del muestreo de la señal, o el paso dado en longitud de onda. Aunque es posible modificar esta pérdida de resolución al mejorar las características de nuestro arreglo experimental, este cambio no afectaría la resolución del filtro G .

El objetivo del algoritmo SR es revertir el efecto del filtro G en la fuente de la señal, pero una vez que el tamaño de muestreo en longitud de onda es menor que un cierto valor umbral, su efecto en el algoritmo es despreciable. Este hecho combinado con la falta de restricción en el valor que puede tomar ν_{hi} y la separación entre las fuentes puntuales explica por qué en este caso la mejora en resolución parece ser independiente del tamaño del muestreo de la señal en longitud de onda.

Ahora la ecuación (1.85) puede ser escrita como

$$y_k = \sum_{j=1}^N G(\lambda_k - s_j) a_j, \quad |\lambda_k| \leq \nu_0 \quad \text{para } k \in \{0, \dots, N-1\}, \quad (1.93)$$

o en una notación más compacta quedaría

$$y = Gx \quad (1.94)$$

donde G es una matriz de $N \times N$ cuyas entradas estan dadas por

$$G_{kj} = G(\lambda_k - s_j) \quad (1.95)$$

Entonces el problema de SR expresado en la ecuación (1.87) se reduce a encontrar las entradas a_j del vector x . Como se propone en [74], para resolver este problema basta con resolver un programa de minimización dado por

$$\begin{cases} \min_{\tilde{x}} \|\tilde{x}\|_{L^1} \\ \text{condicionado a } G\tilde{x} = y \end{cases} \quad (1.96)$$

donde

$$\|\tilde{x}\|_{L^1} = \sum_{j=1}^N |a_j| \quad (1.97)$$

donde el simbolo $\|\cdot\|_{L^1}$ se refiere a la norma L^1 o norma de Manhattan. Esta es una forma de geometría en la cual la métrica usual de la geometría euclidiana es reemplazada por una métrica en la cual la distancia entre dos puntos es la suma de las diferencias de sus coordenadas. El resultado principal mostrado en la referencia [74] es que la ecuación (1.96) tiene una solución única x_{est} que coincide con el valor original x . El rol de la condición de separación mínima expresada por la ecuación (1.91) es hacer única la solución del problema y por consiguiente debe coincidir con la señal original.

En presencia de ruido la reconstrucción dada por la ecuación (1.96) no será exacta [75], pero satisface

$$\|G(x_{\text{est}} - x)\|_{L^1} \leq C_0(FSR)^2 \varepsilon, \quad (1.98)$$

donde $C_0 > 0$ es una constante positiva. La precisión del vector x_{est} disminuye linealmente con el ruido y cuadráticamente con el FSR. Es decir que existe una compensación entre el nivel de ruido y el valor del FSR, que limita el desempeño del algoritmo de SR. Es importante resaltar que para obtener resultados satisfactorios con la técnica de SR, el nivel señal a ruido de la señal adquirida debe ser el mayor posible. Por último, es necesario identificar el filtro G que sea más adecuado a las características de nuestro

experimento. En el caso de los espectros obtenidos mediante efecto optogalvánico no existe un único perfil que describa correctamente la forma de los picos optogalvánicos ya que el perfil depende, por ejemplo, de la corriente del plasma [76], [77]. Sin embargo, el máximo de cada pico puede ser aproximado a primer orden como un perfil Gaussiano, mientras que la parte inferior del pico puede ser aproximada por un perfil de Lorentz. Debido a que el propósito principal del algoritmo de SR es identificar las posiciones e intensidades relativas de los picos, proponemos de forma heurística el filtro Gaussiano descrito por

$$\widehat{G}(\nu) = B \exp(-(\nu/a)^2) \quad \text{con } |\nu| \leq \nu_0, \quad (1.99)$$

donde B es una constante de normalización. Una ventaja de utilizar un perfil Gaussiano es que simplifica los cálculos de SR. Es conveniente escribir el filtro G en términos de su transformada de Fourier ya que en este caso G es un operador diagonal.

El problema ahora se convierte en estimar los parámetros ν_0 , a y B que mejor modelan el experimento. Para realizar esta estimación, se propone un enfoque sencillo pero funcional, basado en el conocimiento previo de una señal teórica o experimental de alta calidad x_{con} y su correspondiente señal adquirida y_{fit} para calibrar los parámetros. De la representación de Fourier del filtro tenemos que

$$\widehat{G}(\nu) = \widehat{y}_{\text{fit}}(\nu)/\widehat{x}_{\text{con}}(\nu) \quad \text{para } \nu \in [-\nu_0, \nu_0], \quad (1.100)$$

donde la fracción $\widehat{y}_{\text{fit}}(\nu)/\widehat{x}_{\text{con}}(\nu)$ para $\nu \notin [-\nu_0, \nu_0]$ solo contiene información del número de onda proveniente del término de ruido. Un ejemplo útil para explicar el cambio de comportamiento del filtro en el intervalo $\nu \notin [-\nu_0, \nu_0]$ se muestra en la figura 1.13. En esta, se muestra la gráfica de la transformada discreta del coseno de \widehat{G} para un conjunto de datos de ejemplo con ruido blanco. Para $\nu = 0$ se observa una señal decreciente junto con el ruido blanco, luego, después de un cierto valor de ν deja de observarse la señal y solo permanece el ruido. El número de onda en el que el comportamiento de la señal cambia corresponde al número de onda de corte ν_0 . Una vez obtenido el valor del número de onda de corte, lo siguiente es determinar el valor de los parámetros a y B mediante una regresión lineal de $\log(|\widehat{y}_{\text{fit}}/\widehat{x}_{\text{con}}|)$ en el intervalo $(0, \nu_0)$. Este proceso es repetido para cuatro picos espectrales diferentes para Neón y un pico espectral de Argón, con la finalidad de que la estimación de ν_0 , a y B sea lo más precisa posible. Luego, se calcula el promedio de los resultados obtenidos siendo este el valor a ser usado para realizar el ajuste.

Los conceptos presentados en esta sección serán utilizados en la sección 3.5 ilustrando una mejora muy dramática en los espectros experimentales adquiridos.

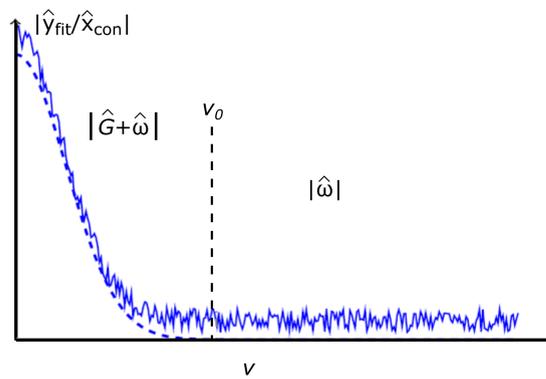


FIGURA 1.13: Gráfica de la transformada discreta del coseno de \hat{G} para un conjunto de datos de ejemplo con ruido blanco.

Capítulo 2

Metodología

A continuación se detallan los diferentes arreglos experimentales utilizados durante el presente trabajo y se explicarán las partes e instrumentos relevantes de las diferentes configuraciones usadas. Primero, se detallará el proceso de construcción de la sonda de Langmuir utilizando alambre de tungsteno. Luego, se mostrará el arreglo experimental utilizado para obtener las líneas de absorción de vapor de agua presente en el ambiente utilizando un QCL. Después, se detallará el arreglo experimental utilizado para la creación de diversas descargas en configuración de placas paralelas y la posterior medición del efecto optogalvánico. Por último, se mostrarán los resultados de super-resolución aplicada al espectro optogalvánico de Argón.

2.1. Construcción de la sonda de Langmuir

Como se describió en la sección 1.2 la sonda de Langmuir utilizada para la caracterización del plasma consiste en un alambre conductor cubierto casi en su totalidad con un material aislante. Para la construcción de la sonda de Langmuir se utilizó un alambre de tungsteno de 0.125 mm de diámetro embebido en capilares de vidrio. Los extremos de los capilares fueron sellados utilizando resina para vacío para así definir de forma apropiada el área del alambre expuesto a los iones y electrones presentes en la descarga. La separación entre los electrodos de la descarga al momento de realizar las mediciones utilizando la sonda fue de 2 cm.

En la figura 2.1 se muestra la sonda durante su construcción. La parte expuesta del alambre fue recortado hasta alcanzar aproximadamente 2 mm de largo. Es decir que el área del alambre expuesto a la descarga fue de $A = 0.25 \text{ mm}^2$. La sonda se ubicó a 2 mm de la región oscura de *Crookes* y luego se conectó al pin de un atravesador de voltaje (en inglés *HV feedthrough*) el cual permite realizar una conexión eléctrica sin afectar el

vacío de la cámara. El pin y el alambre de tungsteno se recubrieron con un cilindro de cerámica para aislar la conexión. El atravesador contaba con una conexión coaxial de alto voltaje la cual fue utilizada para conectar la sonda a la fuente de voltaje variable y al amperímetro tal y como se muestra en la figura 1.6 de la sección 1.2.

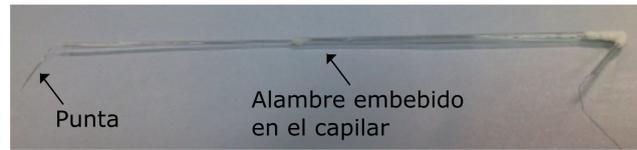


FIGURA 2.1: Sonda de Tungsteno. La imagen muestra la punta de la sonda previo a ser cortada.

2.2. Líneas de absorción de vapor de agua a presión ambiente usando un láser de cascadeo cuántico (QCL)

La medición de las líneas de absorción de vapor de agua usando el QCL y el MCT se realizó utilizando el vapor de agua presente en el ambiente. Esto permite obtener de forma rápida y fácil el espectro de absorción ya que no es necesario utilizar un sistema de vacío, y además, el MCT no requiere de enfriamiento externo para proporcionar las mediciones de potencia del láser siempre y cuando las potencias de este sean moderadas.

2.2.1. Arreglo experimental usado

El arreglo experimental usado se muestra en la figura 2.2 en la que se puede observar las partes fundamentales del sistema. El QCL, mostrado adicionalmente en la figura 2.3, se alinea con el MCT, mostrado en la figura 2.4, de tal forma que la mayor parte de la radiación emitida por el QCL sea detectada por el MCT. La distancia entre ellos fue de aproximadamente 30 centímetros.

Las mediciones del MCT fueron enviadas al boxcar averager modelo *SR280*, mostrado en la figura 2.5, el cual es un instrumento diseñado para adquirir y analizar rápidamente señales analógicas selectivamente en el tiempo mediante el uso de una compuerta o *gate*.

El ancho del *gate* varía desde los 100 ps hasta los 150 μ s con una tasa de repetición de 50 KHz. La señal detectada durante el tiempo del *gate* es integrada y promediada logrando así una amplificación de la señal al mismo tiempo que el ruido es ignorado durante el tiempo de inactividad del *gate*. Es posible acoplar el boxcar para ser usado con un láser pulsado como el QCL lográndose así una correcta sincronización de los pulsos del láser y el *gate* del boxcar. Para esto se utiliza como referencia el trigger del QCL. Luego, los

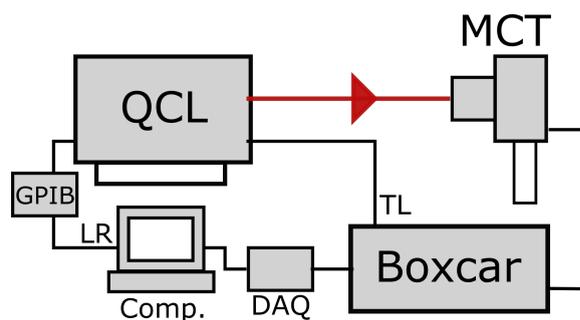


FIGURA 2.2: Arreglo experimental utilizado para la adquisición del espectro de absorción de vapor de agua en el ambiente utilizando el QCL y el MCT. TL: Trigger del láser usado como referencia para el boxcar. LR: Longitud de onda del láser. Comp.: computadora usada para la adquisición de datos mediante la DAQ.



FIGURA 2.3: Fotografía del QCL.



FIGURA 2.4: Imagen del MCT.

datos de salida del boxcar son capturados mediante una tarjeta de adquisición de datos (DAQ) utilizando un sistema de automatización construido en LabView cuyos detalles se muestran en la sección 2.2.2.

La DAQ de National Instruments *USB – 6009* mostrada en la figura 2.6 actúa como la interfaz entre una computadora y señales del mundo exterior. Funciona principalmente como un dispositivo que digitaliza señales analógicas entrantes para que una computadora pueda interpretarlas.



FIGURA 2.5: Boxcar averager modelo *SR280* utilizado para la adquisición y análisis de los datos obtenidos por el MCT.



FIGURA 2.6

Los tres componentes claves de un dispositivo DAQ usado para medir una señal son: (1) el circuito de acondicionamiento de señales, (2) el convertidor analógico-digital y (3) un bus de computadora el cual sirve como la interfaz de comunicación entre el dispositivo DAQ y la computadora, en este caso se utilizó el puerto USB de la computadora.

Por último, el QCL se conecta a la computadora mediante la GPIB (de sus siglas en inglés: General-Purpose Instrumentation Bus) modelo *GPIB – USB – HB* de la marca National instruments mostrada en la figura 2.7. La GPIB es utilizada con la finalidad de adquirir el valor de longitud de onda del QCL emitido en el tiempo, el cual se sincronizará con los datos adquiridos por el MCT mediante el sistema de automatización de LabVIEW mostrado en la sección 2.2.2. Finalmente los datos adquiridos son guardados en la computadora para su posterior análisis.



FIGURA 2.7: GPIB utilizada para capturar los valores de longitud de onda del QCL en la computadora.

Con el fin de obtener un espectro de vapor de agua normalizado a la potencia del láser,

se utilizó nitrógeno de ultra alta pureza entre el QCL y el MCT. Para esta medición se utilizó un tubo metálico entre el QCL y el MCT por el cual se hizo fluir nitrógeno de forma continua y se midió el espectro de todo el rango en número de onda del QCL. Luego, estos datos se usaron para realizar la normalización en potencia de los datos obtenidos usando el vapor de agua del ambiente.

2.2.2. Sistema de automatización en LabVIEW

El sistema de automatización en LabView fue creado con la finalidad de obtener y guardar de forma sincronizada los datos provenientes de un medidor (Medidor de potencia, medidor de energía, etc) y la correspondiente longitud de onda emitida por el QCL. El programa, diseñado por un estudiante de grupo de física, atómica, molecular y óptica del instituto de ciencias físicas, se diseñó para ser usado mediante la DAQ y el boxcar. Esto último significa que permite controlar el tiempo de adquisición de datos por parte de la DAQ dependiendo del número de promedios seleccionado en el boxcar. Esto debido a que calcular un mayor número de promedios requiere de más tiempo por parte del boxcar lo cual debe ser tenido en cuenta para poder adquirir correctamente y de forma sincronizada los datos provenientes del MCT y la correspondiente longitud de onda del QCL.

En la figura 2.8 se muestra una imagen del sistema de automatización en la que se aprecia las diferentes funciones del programa creadas para que el usuario pueda tener un control adecuado de las características mas importantes del láser y del sistema de adquisición de datos (boxcar y DAQ). Desde el programa de automatización es posible controlar los parámetros variables del QCL, tales como la frecuencia, el ancho de los pulsos, permite seleccionar si se desea variar el número de onda de forma automática o manual, entre otros. El programa también posee un par de ejes correspondientes a la amplitud y el tiempo, en donde se van graficando uno a uno los datos adquiridos en tiempo real.

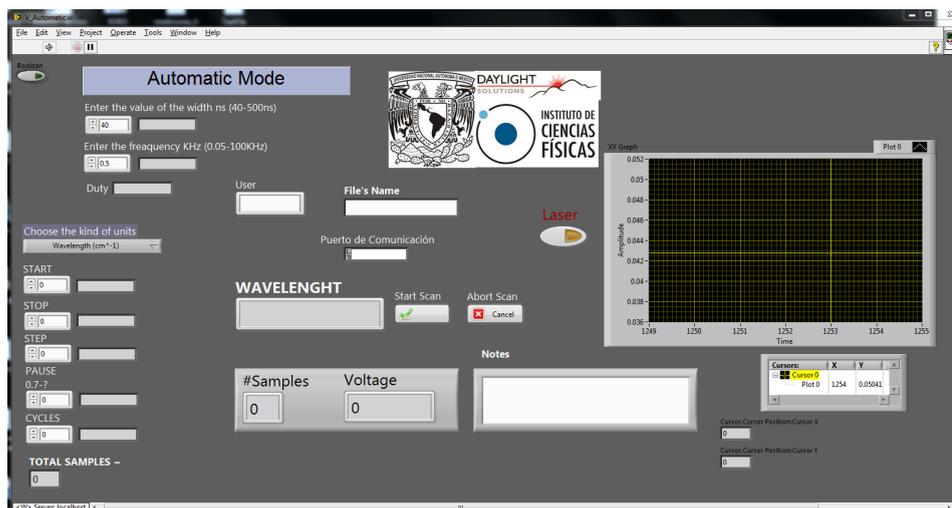


FIGURA 2.8: Imagen del sistema de automatización creado para ser usado con el QCL, el MCT y el boxcar. Este sistema de automatización permite obtener de forma sincronizada los valores de número de onda del QCL y los datos provenientes de un medidor, en nuestro caso, el MCT.

2.3. Efecto optogalvánico usando electrodos paralelos y el láser Nd:YAG OPO

Una de las características más versátiles del efecto optogalvánico es la posibilidad de utilizar el mismo arreglo experimental para generar plasmas de diferentes gases, o combinaciones de gases. Una de las configuraciones más utilizadas para los electrodos es la configuración de placas paralelas, en esta, al establecer una diferencia de potencial entre los electrodos se crea un campo eléctrico que puede ser considerado constante. Existe un arreglo experimental básico mediante el cual es posible obtener datos de efecto optogalvánico. En la siguiente sección se explorarán en detalle las partes que lo componen y las condiciones necesarias que deben cumplirse para obtener datos útiles.

2.3.1. Arreglo experimental usado para experimento de optogalvánico en Argón, Neón, Nitrógeno y Aire seco

El arreglo experimental utilizado para la realización de los experimentos de efecto optogalvánico se muestra esquemáticamente en la figura 2.9.

Para realizar el estudio de efecto optogalvánico en diferentes gases atómicos y moleculares se utilizaron dos electrodos de cobre en configuración de placas paralelas separados a distancias de 7 – 15 mm. Se establece una diferencia de potencial entre los electrodos mediante una fuente de alto voltaje. Una vez superado el voltaje umbral discutido en la

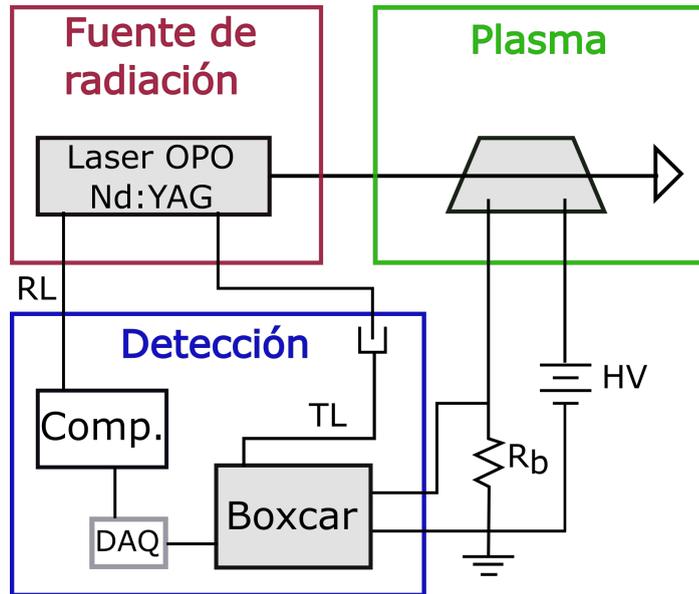


FIGURA 2.9: Esquema del arreglo experimental usado para las mediciones de efecto optogalvánico usando el láser OPO Nd:YAG. TL: Trigger de láser usado como referencia para el boxcar. LR: Longitud de onda de referencia para el boxcar. Comp.: computadora usada para recolectar los datos mediante la DAQ. R_b : Resistencia de balastro, HV: Fuente de alto voltaje.

sección 1.1.5 se genera un plasma luminiscente. La corriente en el circuito que compone al plasma es regulada mediante una resistencia llamada resistencia de balastro.

Una de las características más relevantes del plasma es su estabilidad, ya que las variaciones de la corriente del plasma en el tiempo impiden realizar mediciones de efecto optogalvánico.

La cámara de vacío hecha de vidrio se conecta a un sistema de vacío compuesto por una bomba turbo-molecular marca Pfeiffer de 100 l/s, mostrada en la figura 2.10, la cual permite alcanzar valores de presión del orden de 10^{-5} Torr. La presión fue medida utilizando dos medidores de presión. Uno de ellos fue un baratrón marca MKS tipo 626 y uno para alto vacío tipo Bayard-Alpert marca Varian Eyesys mini-BA. La fuente de alto voltaje utilizada marca Hewlett-Packard-6516 es una fuente de voltaje DC que permitía variaciones del voltaje entre (0-3000) Volts.

El láser OPO NT342B-10-SH-H-2H-AW10 mostrado en la figura 2.11 y mencionado en la sección 1.4.3 posee las características mostradas en la tabla 2.1 y los rangos de emisión en longitud de onda mostrados en la figura 2.12. En esta se puede apreciar como la potencia de emisión del láser varía dependiendo de la longitud de onda seleccionada. Es importante mencionar que esta variación en la potencia no fue un factor importante en nuestras mediciones ya que en los rangos de longitud de onda utilizados la variación de la potencia fue despreciable. Esto se comprobó mediante una medición simultánea de la potencia del láser durante la realización de nuestros experimentos.



FIGURA 2.10: Bomba turbo molecular utilizada para realizar vacío en la cámara.

El láser fue enfocado en la región del plasma mediante una lente plano-convexo de longitud focal $f = 150.0$ mm. Esto con la finalidad de hacer más intenso el láser en la región de interacción con el plasma. Es importante resaltar que aunque la potencia del láser varía



FIGURA 2.11: Fotografía del láser Ekspla de nanosegundos. En la parte izquierda se encuentra el OPO, mientras que la parte derecha corresponde al atenuador de potencia.

Característica	Valor
OPO	
Rango de variación total de longitud de onda del láser	192 – 2600 nm
Modo de operación	Pulsado
Rango de longitud de onda usado en los experimentos	410 – 700 nm
Ancho de pulso	3 – 5 ns
Tasa de repetición	10 Hz
Potencia máxima	30 mJ
Ancho de línea	$\leq 5 \text{ cm}^{-1}$
Láser de bombeo Nd:YAG	
Longitud de onda	355 nm
Energía máxima por pulso	135 mJ
Ancho de pulso	4 – 6 ns

CUADRO 2.1: Características principales del láser Ekspla de nanosegundos

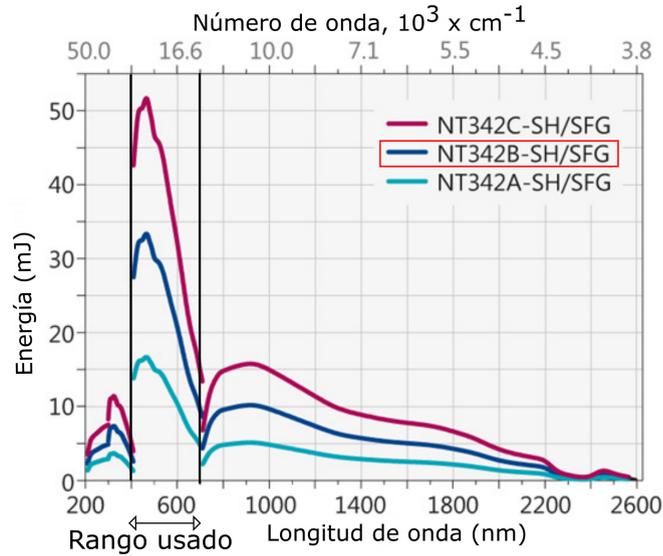


FIGURA 2.12: Rango de emisión en longitud de onda del láser Ekspla NT342B. Figura tomada de [78].

La resistencia de balastro R_b con un valor de 3.9 K Ω fue utilizada para recabar las variaciones sufridas por el plasma debido a la incidencia del láser. Dado que resultaba mucho más sencillo realizar mediciones de voltaje en la resistencia en vez de medir la corriente en el circuito, se optó por utilizar los valores de voltaje en la resistencia de balastro como fuente de medición del efecto optogalvánico. Estos valores de voltaje fueron enviados al boxcar marca Stanford Research System tipo *SR280* para así obtener mediciones con una mejor señal a ruido y sincronizadas con los pulsos del láser. Al mismo tiempo, de forma sincronizada, los datos adquiridos por un sensor piroeléctrico marca Ophir *PE10-S* fueron enviados a un segundo boxcar. Este sensor fue puesto en el camino del láser luego de pasar por el plasma con la finalidad de obtener el valor de la potencia del láser para cada longitud de onda y permitir así obtener resultados de efecto optogalvánico normalizados a la potencia del láser. Las mediciones de los dos boxcar fueron enviadas a un sistema de adquisición de datos DAQ marca National Instruments *USB – 6009*. La DAQ se conectó a la computadora y junto a un programa de automatización diseñado especialmente para este experimento y construido en LabVIEW, se recabaron de forma automatizada los datos obtenidos.

En la figura 2.13 se muestra una fotografía del arreglo experimental. En esta se puede apreciar una caja color azul la cual cubre completamente la cámara de vacío para impedir que la radiación del láser sea visible desde la cercanía a la cámara.

En la figura 2.14 se muestran cuatro fotografías de los plasmas creados utilizando nitrógeno, neón, argón y aire seco. Se hace evidente una marcada diferencia en los colores de los plasmas, dependiendo del gas utilizado.



FIGURA 2.13: Imagen del arreglo experimental para las mediciones de efecto optogalvánico en configuración de placas paralelas.

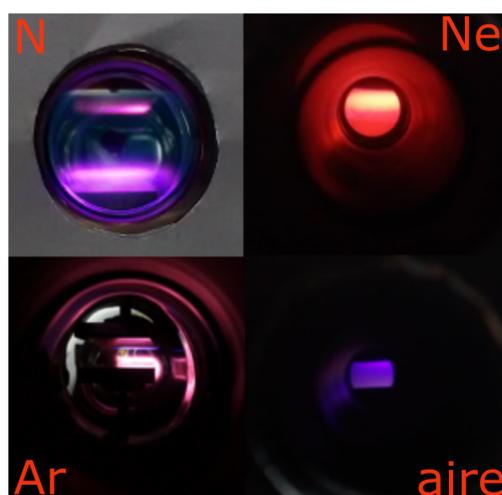


FIGURA 2.14: Imagen de los plasmas creados en la cámara de vacío. De izquierda a derecha, en la parte superior, las imágenes corresponden a un plasma de nitrógeno y un plasma de neón respectivamente. De igual forma, en la parte inferior se observa un plasma de argón y de aire seco respectivamente.

Se tomó el espectro de la radiación emitida por los plasmas luminiscentes mostrados en la figura 2.14. Para obtener los espectros se utilizó un espectrómetro StellarNet Blue-Wave VIS, el cual posee un rango de medición en longitud de onda de 350 – 1150 nm y una rejilla de difracción de 600 líneas/mm. Además, cuenta con una resolución de 1.6 nm y una CCD de 2048 píxeles. Este espectrómetro posee la ventaja de ser pequeño, además, su acople para fibra óptica hace posible realizar mediciones en ambientes oscuros permitiendo así captar solo la radiación proveniente del objeto de estudio. Adicionalmente, el espectrómetro puede ser conectado vía USB a una computadora y también cuenta con un software que permite obtener y guardar los espectros adquiridos. Los espectros obtenidos pueden consultarse en la sección 3.4 del capítulo 3.

Capítulo 3

Resultados y discusión

A continuación se presentan los resultados obtenidos haciendo uso de los diferentes arreglos experimentales mostrados en el capítulo 2. Se muestran los resultados de la caracterización de la descarga de argón usando la sonda de Langmuir, así como la curva de Paschen para una descarga en helio. También se muestra el espectro de absorción de vapor de agua en el ambiente usando el QCL y los resultados de efecto optogalvánico en argón, neón, nitrógeno y aire seco usando el láser OPO Nd:YAG. Por último, se muestra el resultado obtenido al aplicar la técnica de super-resolución a los espectros optogalvánicos de argón.

3.1. Caracterización de las propiedades del plasma de argón

Se realizaron mediciones de la corriente en el circuito mostrado en la figura 1.6 para diferentes valores de voltaje en la fuente utilizando una sonda de Langmuir construida con Tungsteno y cuyas especificaciones son mostradas en la sección 2.1. Las mediciones de corriente y voltaje realizadas con la sonda permiten conocer las características más importantes del plasma tales como potencial del plasma, temperatura electrónica, potencial de flotado, entre otras mencionadas en la la sección 1.2.

Con la sonda de tungsteno ubicada a 2 mm de la región oscura de *Crookes* se obtuvieron los datos mostrados en la figura 3.1 para dos valores de presión diferentes, uno que se llamará de baja presión (0.830 ± 0.005 Torr) y uno de alta presión (10.000 ± 0.005 Torr).

El análisis de las curvas de corriente y voltaje obtenidas se lleva a cabo usando la teoría de segunda derivada, mencionada con detalle en la sección 1.2.1. Es importante recordar que esta teoría asume que la velocidad de los electrones satisface la distribución de

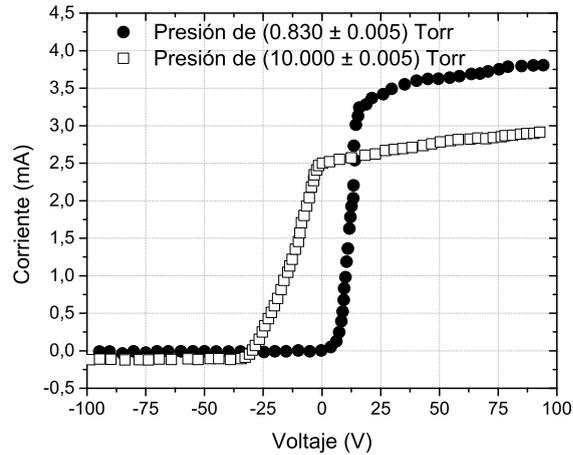


FIGURA 3.1: Transitorios obtenidos con la sonda de Langmuir para una descarga de argón a baja presión (círculos) y a alta presión (cuadros).

Maxwell-Boltzmann y además que la densidad electrónica es igual a la densidad iónica. Estas suposiciones no son estrictamente ciertas, pero consideramos que este método de análisis es suficiente para el presente estudio.

El potencial de flotado definido como el voltaje para el cual la corriente en la sonda se hace cero, $I(V)=0$, fue asignado siguiendo el criterio que se ejemplifica en la figura 3.2.

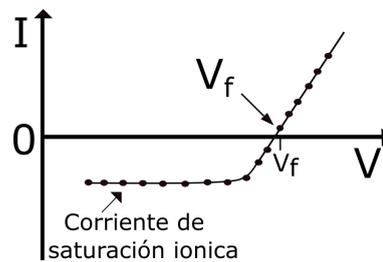


FIGURA 3.2: Ilustración del criterio usado para la asignación del valor del potencial de flotado V_f .

El cambio de signo en el valor de la corriente, es decir, el cambio de una corriente negativa a una positiva implica un paso por cero lo cual determina la «ubicación» del potencial de flotado V_f . El voltaje que se corresponde con el primer valor positivo de la corriente se asumió como el valor de V_f . Los valores obtenidos de potencial de flotado V_f se muestran en la tabla 3.1.

Recordando, de la sección 1.2.1, que el potencial del plasma se define como el lugar donde existe un punto de inflexión, $I''(V_p)=0$, es decir, el punto en el que la primera derivada de la corriente posee un máximo, y/o, el punto en el que la segunda derivada de la corriente es igual a cero. La gráfica de la primera derivada de los transitorios

Datos	Potencial de flotado V_f (Volts)
Baja presión	-1.344
Alta presión	-29.708

CUADRO 3.1: Valores de potencial de flotado para los transitorios de Langmuir obtenidos.

obtenidos a baja y alta presión se muestran en las figuras 3.3 y 3.4 respectivamente¹. De igual forma, los valores de potencial de plasma se muestran en la tabla 3.2. Como es de esperar, los datos tomados a alta presión presentan un valor de potencial del plasma mayor. Esto ultimo se debe a que en el punto definido como el potencial del plasma no existe envoltura lo cual implica que la sonda colecta a todos los electrones e iones que impacten en su superficie. Al presentarse una presión mayor el numero de electrones, iones y partículas neutras será mayor y por ende la cantidad de partículas que colisionan con la sonda será más alta a medida que la presión aumenta.

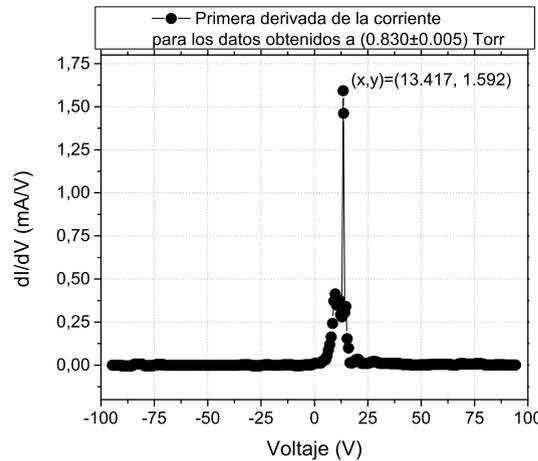


FIGURA 3.3: Primera derivada de la corriente para los datos obtenidos a una presión de 0.830 ± 0.005 Torr.

Una vez obtenidos los valores del potencial de flotado y potencial del plasma, utilizando la ecuación (1.28) se determinó el valor de la temperatura electrónica T_e . Los valores obtenidos se muestran en la tabla 3.2.

Datos	Potencial de plasma V_p (Volts)	Temperatura electrónica T_e (eV)
Baja presión	13.417	2.75
Alta presión	-9.439	3.77

CUADRO 3.2: Valores de potencial de plasma y temperatura electrónica para los transitorios de Langmuir obtenidos.

¹El cálculo de la primera derivada se realizó utilizando el método de diferencias centrales.

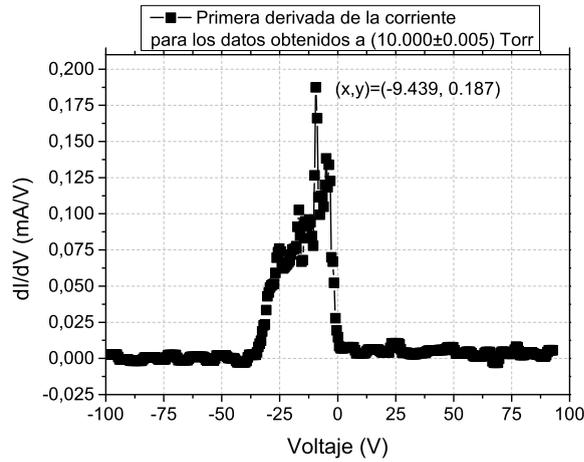


FIGURA 3.4: Primera derivada de la corriente para los datos obtenidos a una presión de 10.000 ± 0.005 Torr.

El valor de la corriente de saturación iónica I_i para los datos obtenidos a baja presión se determinó como el valor medio de la corriente en la región de saturación iónica. Esta región se muestra en la figura 3.5. Se procedió de igual forma para los datos de alta presión.

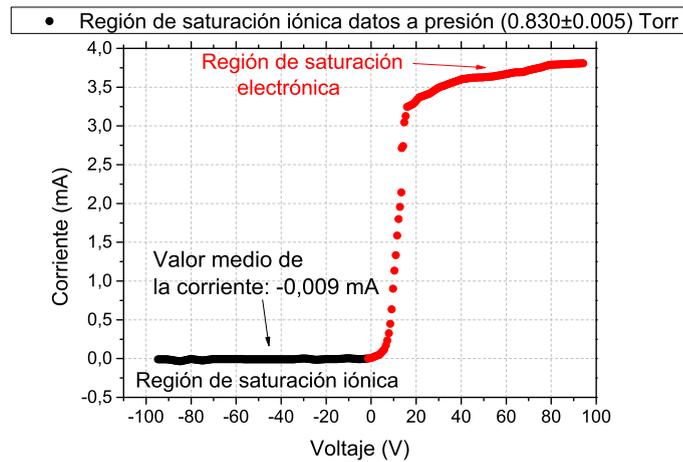


FIGURA 3.5: Se muestra la región de saturación iónica y el valor medio de la corriente para los datos tomados a una presión de 0.830 ± 0.005 Torr.

Una vez conocido el valor de la temperatura electrónica, es posible calcular el valor de la densidad electrónica (o iónica) haciendo uso de la ecuación (1.24). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.3 y coinciden con los valores esperados para una descarga luminiscente realizada con un gas atómico. También, usando la ecuación (1.16) se calculó el valor de la longitud de Debye. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.3.

Datos	Corriente de saturación iónica I_i (mA)	Densidad (m^{-3})	Longitud de Debye (m)
Baja presión	-0.009	1.75×10^{17}	2.94×10^{-5}
Alta presión	-0.120	1.99×10^{18}	1.02×10^{-5}

CUADRO 3.3: Valores de corriente de saturación iónica y densidad obtenidos utilizando la ecuación (1.28). En la cuarta columna se muestran los valores obtenidos de la longitud de Debye.

Los valores obtenidos de la longitud de Debye mostrados en la tabla 3.3 coinciden con lo esperado para una descarga realizada a baja presión y a alta presión. Es de esperar que los datos obtenidos a alta presión posean una longitud de Debye menor. Esto se debe a que a alta presión la densidad de partículas es mayor implicando con esto una menor separación entre las cargas.

3.2. Curva de Paschen

En la figura 3.6 se muestran los resultados de la curva de Paschen medida en Helio. Para esto se efectuaron una serie de mediciones de presión en la cámara y voltaje al cual se iniciaba la descarga. Inicialmente se puso helio dentro de la cámara y se generó una descarga, la cual se mantuvo durante algunas horas con la intención de limpiar la superficie de los electrodos y así poder obtener una descarga más estable durante las mediciones. Luego, para presiones que abarcan desde los (0.57 ± 0.04) Torr hasta los (61.50 ± 0.04) Torr se midió los voltajes mínimos a los cuales se generaba la descarga. De esta forma, para una distancia de 7 mm entre los electrodos, se obtuvo la figura 3.6 cuya tendencia coincide satisfactoriamente con las encontradas en la literatura para helio [79].

Como se mencionó en la sección 1.1.1, tanto para valores altos o bajos de pd , donde p y d corresponden a la presión y la distancia entre los electrodos respectivamente, los efectos sufridos por el gas presente en la cámara tales como demasiadas colisiones o energía insuficiente para la ionización, deben ser compensados por un campo eléctrico mayor, lo que implica a su vez un voltaje de rompimiento mayor. La curva mostrada en la figura 3.6 muestra que el valor mínimo de voltaje de ruptura para helio a una separación de electrodos de 7 mm y una presión de 6 Torr es de 158 Volts.

La curva mostrada en la figura 3.6 permitió la verificación de nuestro sistema para la generación de descargas. Obtener una curva de Paschen que coincide satisfactoriamente con la literatura mostró que la descarga generada se encontraba dentro del régimen luminiscente mencionado en la sección 1.1.5. Además, permitió la creación de la descarga utilizando el valor de ruptura (Vd mínimo) mencionado en la sección 1.1.1.

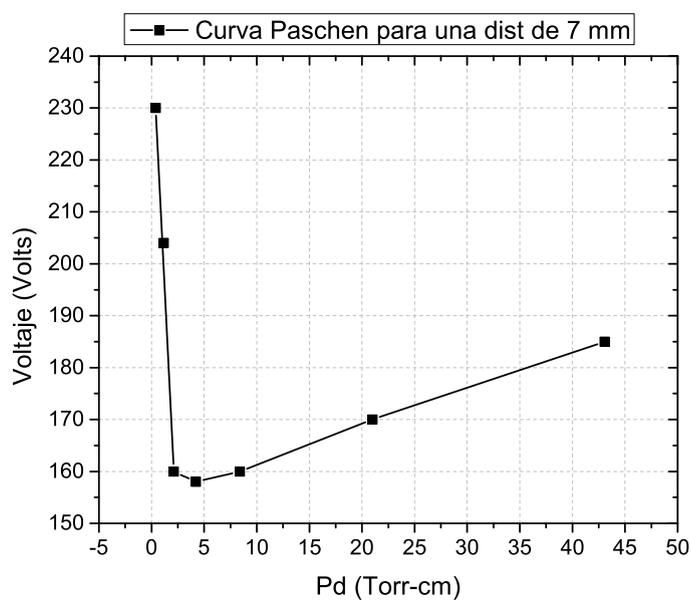


FIGURA 3.6: Curva de Paschen obtenida para Helio.

3.3. Transiciones Roto-Vibracionales en vapor de agua usando el QCL

La figura 3.7 muestra el espectro del vapor del agua presente en el ambiente el cual se obtuvo empleando el arreglo experimental descrito en la sección 2.2.

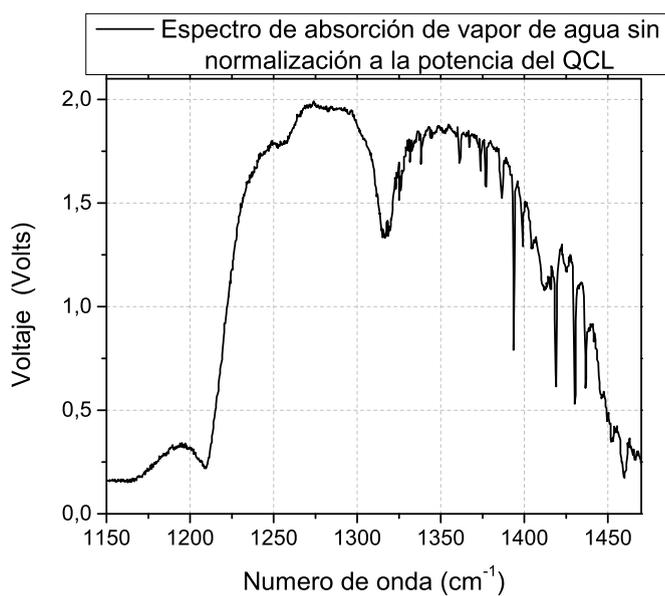


FIGURA 3.7: Espectro de absorción de vapor de agua sin normalizar a la potencia del QCL.

El resultado obtenido luego de realizar la normalización respecto a la curva de potencia del láser QCL se muestra en la figura 3.8. En ésta figura se observan las líneas de absorción del vapor de agua y las líneas reportadas por PNNL [2]. Se puede notar una coincidencia entre las líneas obtenidas en nuestro experimento y las líneas reportadas por PNNL, aunque tal y como se muestra en la tabla 3.4 algunas líneas presentan una diferencia en número de onda mayor y otras presentan una diferencia menor. El motivo por el cual ocurre esta variación aun no ha sido corroborado, pero consideramos que puede deberse a que el MCT presenta una respuesta en voltaje diferente dependiendo de la potencia del láser o bien la cavidad extendida no fué calibrada adecuadamente por el fabricante. En nuestro caso, el QCL posee un máximo de potencia cercano a los 1320 cm^{-1} y decrece a medida que nos desplazamos hacia los valores de número de onda límite. Esto explicaría por que se presenta una mayor diferencia en el número de onda para valores cercanos al de máxima potencia y menor para valores cercanos al número de onda límite.

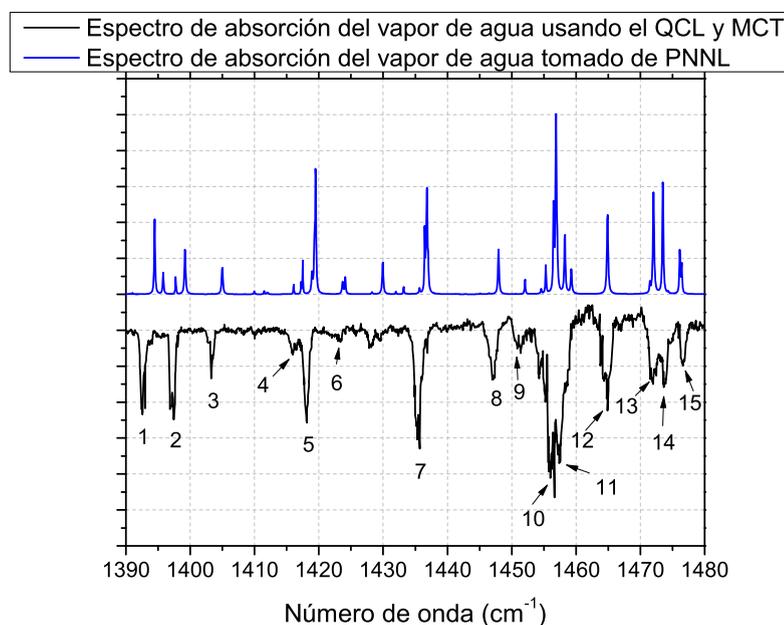


FIGURA 3.8: Espectro de absorción de agua tomado usando el QCL y MCT. PNNL: Northwest-Infrared, Pacific Northwest National Laboratory [2].

Con el fin de comparar nuestros datos experimentales y los reportados por PNNL, en la figura 3.9 se graficó el número de onda del máximo de los picos obtenidos y el número de onda del máximo de los picos reportados.

La correcta identificación de las transiciones roto-vibracionales de la molécula de agua mostradas en la tabla 3.5 permite conocer más a fondo los resultados espectrales obtenidos, permitiendo así, estudiar de forma sencilla las transiciones roto-vibracionales de

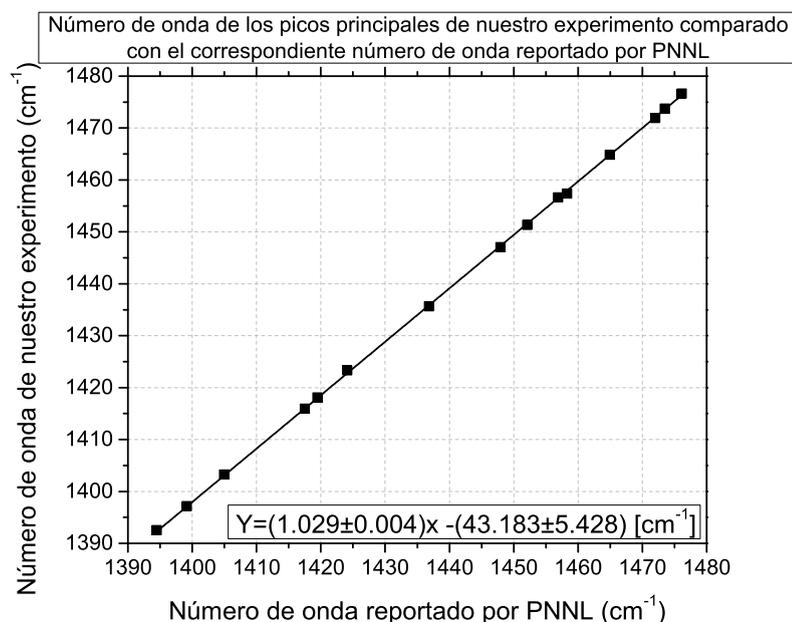


FIGURA 3.9: Número de onda de los picos principales de nuestro experimento comparado con el correspondiente número de onda reportado por PNNL [2].

Número de pico en figura 3.8	Numero de onda (cm^{-1})	Numero de onda PNNL (cm^{-1})	Col3-Col2 (cm^{-1})
1	1392.57	1394.46	1.89
2	1397.16	1399.16	2.00
3	1403.27	1404.95	1.68
4	1415.96	1417.49	1.53
5	1418.13	1419.47	1.34
6	1423.35	1424.11	0.76
7	1435.68	1436.83	1.15
8	1447.05	1447.92	0.87
9	1451.36	1452.08	0.72
10	1456.64	1456.90	0.26
11	1457.40	1458.29	0.89
12	1464.88	1464.91	0.03
13	1471.96	1472.02	0.06
14	1473.77	1473.47	-0.30
15	1476.66	1476.12	-0.54

CUADRO 3.4: Número de onda de la absorción de la radiación emitida por el QCL en vapor de agua. La primera columna hace referencia al numero de pico designado en la figura 3.8. La segunda columna muestra el valor experimental de cada pico. En la tercera columna se muestra el valor de la transición reportada por PNNL y por último se muestra la diferencia entre los valores de número de onda obtenidos en nuestro experimento y las reportadas en PNNL.

moléculas en el infrarrojo medio. Adicional a esto, la coincidencia de las líneas espectrales de absorción muestran que el espectro de absorción de agua en el ambiente puede

Número de pico en figura 3.8	Ref.	J_i	K_{ai}	K_{ci}	J_f	K_{af}	K_{cf}
1	1394.47	4	3	2	5	4	1
2	1399.20	4	2	3	5	3	2
3	1404.99	5	2	3	6	3	4
4	1417.49	8	1	8	9	0	9
5	1419.50	3	3	0	4	4	1
6	1424.13	7	1	6	8	2	7
7	1436.81	3	2	1	4	3	2
8	1447.95	5	1	4	6	2	5
9	1452.07	8	1	8	8	2	7
10	1456.89	2	2	1	3	3	0
11	1458.27	2	2	0	3	3	1
12	1464.91	2	1	2	3	2	1
13	1472.05	3	1	2	4	2	3
14	1473.51	5	0	5	6	1	6
15	1476.12	5	1	5	6	0	6

CUADRO 3.5: Parámetros rotacionales para las transiciones de vapor de agua obtenidas usando el QCL. La primera columna hace referencia al número de pico designado en la figura 3.8. Las demás columnas muestran los valores de las transiciones reportadas en la referencia [80]. J es el momento angular total, K_a y K_c son los números cuánticos asociados a la rotación molecular. Los subíndices i y f se refieren a el estado inicial y final de transición respectivamente.

permitir, de forma sencilla, la calibración en longitud de onda de láseres tipo QCL. Estos resultados muestran que el estudio de transiciones roto-vibracionales en el infrarrojo medio puede realizarse sin necesidad de utilizar un sistema de vacío, lo cual implica temperatura y presión ambiente, además de la ventaja de poder realizar espectroscopia de gases presentes en el ambiente a nivel de trazas.

3.4. Datos de efecto optogalvánico en neón, argón, nitrógeno y aire seco usando el láser OPO Nd:YAG

En los experimentos de efecto optogalvánico utilizando el láser OPO Nd:YAG utilizamos varios gases atómicos de ultra alta pureza obteniendo así un espectro confiable y con la capacidad de ser comparado con los espectros optogalvánicos reportados en la literatura. Por otro lado, usamos gases moleculares, nitrógeno y aire seco, con el fin de obtener espectros que mostraran la presencia de transiciones provenientes de diferentes átomos y moléculas, como es el caso del aire seco, y complementarlo con el espectro de nitrógeno ya de por sí presente en el aire seco.

3.4.1. Neón

Por tratarse de un gas atómico, el espectro optogalvánico de neón muestra una serie de líneas fácilmente identificables y comparables con las transiciones atómicas reportadas en la literatura. Se obtuvo el espectro optogalvánico de neón mostrado en la figura 3.10 en la cual se han etiquetado los picos más intensos para facilitar la comparación con la literatura.

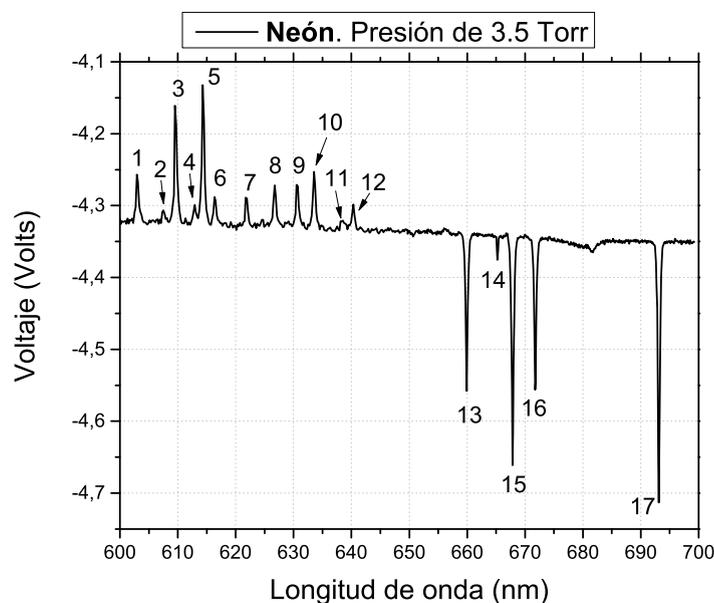


FIGURA 3.10: Espectro optogalvánico obtenido con la descarga de neón

En la tabla 3.6 se muestran los valores en longitud de onda de los picos obtenidos en el espectro optogalvánico de neón. Para cada uno de los picos etiquetados en la figura 3.10 se muestra su correspondiente comparación con los valores en longitud de onda de las transiciones atómicas reportadas en NIST. También, en la última columna se muestra la diferencia entre los valores obtenidos en el experimento y los reportados en NIST. De esta última columna se puede obtener que la diferencia entre los valores obtenidos en nuestro experimento y los reportados en la literatura muestran una diferencia promedio de 0.09 nm.

Cuando el láser posee una longitud de onda correspondiente a una transición atómica en neón, el valor del voltaje medido por el boxcar cambia, lo cual da origen a los picos observados en la figura 3.10.

Un diagrama con los niveles electrónicos principales para las transiciones reportadas en neón se muestra en la figura 3.11.

Número de pico en figura 3.10	λ experimento OG (nm)	λ NIST (nm)	Col2-Col3 (nm)
1	602.93	602.99	-0.06
2	607.55	607.43	0.12
3	609.53	609.62	-0.09
4	612.99	612.84	0.15
5	614.33	614.31	0.02
6	616.56	616.36	0.20
7	621.83	621.73	0.10
8	626.78	626.65	0.13
9	630.68	630.47	0.21
10	633.53	633.44	0.09
11	638.33	638.30	0.03
12	640.38	640.22	0.16
13	659.93	659.89	0.04
14	665.37	665.21	0.16
15	667.83	667.83	0.00
16	671.72	671.70	0.02
17	693.13	692.95	0.18

CUADRO 3.6: Longitudes de onda a la cual ocurren las transiciones optgalvánicas en neón. La primera columna hace referencia al numero de pico designado en la figura 3.10. La segunda columna muestra el valor experimental de cada pico. En la tercera columna se muestra el valor de la transición atómica reportada por NIST y por último se muestra la diferencia entre los valores de longitud de onda obtenidas en nuestro experimento de optgalvánico y las reportadas en NIST.

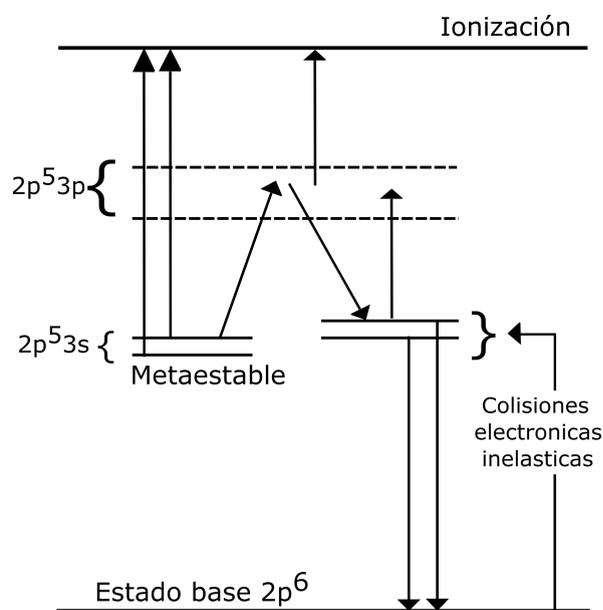


FIGURA 3.11: Diagrama de los niveles electrónicos del átomo de neón. Figura adaptada de [81].

El estado base del átomo de neón presenta la configuración electrónica $1s^2, 2s^2, 2p^6$. El

primer estado excitado está compuesto por cuatro niveles equi-espaciados correspondientes a la configuración $2p^53s$ mostrados en la tabla 3.7

Configuración	Notación de Paschen	Nivel	J
$2p^53s$	$1s^2$	$3s' [1/2]_1$	1
	$1s^3$	$3s' [1/2]_0$	0
	$1s^4$	$3s [3/2]_1$	1
	$1s^5$	$3s [3/2]_2$	2

CUADRO 3.7: Niveles electrónicos del átomo de neón.

El primer estado excitado se encuentra significativamente poblado debido a la excitación producto de colisiones en la descarga. Todas las resonancias optogalvánicas mostradas se originan a partir de los cuatro niveles correspondientes al primer estado excitado. Dos de estos niveles ($1s^2$ y $1s^4$) son de vida corta (del orden de ns) y presentan transiciones radiativas al estado base, mientras los otros dos ($1s^3, 1s^5$) son niveles metaestables de tiempo de vida largo.

Los estados metaestables del átomo de neón son poblados mediante colisiones electrónicas. Luego, si la descarga es iluminada con radiación que promueve la excitación de los átomos en estados metaestables al estado $2p^53p$ se genera un cambio en la impedancia de la descarga. Esto ocurre debido a una disminución de la población presente en los estados metaestables mediante decaimiento radiativo a través de los niveles de vida corta, seguido por el decaimiento al estado base [82]. Por ende, los fotones provenientes del láser que posean la longitud de onda adecuada generan un vaciado de los estados metaestables y, por ende, una disminución de la densidad electrónica. Esto a su vez reduce la tasa de ionización por impacto electrónico, implicando una disminución en la producción de pares ion-electrón, haciendo la eficiencia de ionización negativa. Es decir que las resonancias optogalvánicas provenientes de los estados metaestables presentan un aumento en la impedancia, o lo que es equivalente, una disminución en la corriente de la descarga, y aparecerán como picos negativos.

Por otro lado, los picos positivos en la señal optogalvánica se ocurren a causa de una disminución en la impedancia de la descarga. Esta disminución se debe a transiciones que se originan desde los niveles $1s^2$ y $1s^4$ debido a que el decaimiento radiativo desde el nivel excitado $2p$ aumenta la población de metaestables y a su vez la densidad electrónica [82], lo que da paso a un aumento en la ionización y a un aumento en el número de pares ion-electrón.

En ambos casos la ionización es promovida a través de un aumento en la densidad de la población en el estado $2p$, el cual se ioniza con mayor facilidad que el estado $1s$ debido a que existe una mayor fracción de electrones que poseen la energía requerida.

El aumento o disminución de la impedancia de la descarga también puede ser observada

mediante el uso de un osciloscopio. En la figura 3.12 se muestra el voltaje en función del tiempo para el pico positivo número 5 de la figura 3.10. La respuesta positiva se obtiene para transiciones desde los dos niveles excitados de tiempo de vida corto del estado $2p^53s$. Adicional a esto, en la figura 3.13 se muestra el voltaje en función del tiempo para el pico negativo número 15. En este caso la respuesta negativa se debe a un vaciado de los niveles metaestables $1s^3$ y $1s^5$ del estado $2p^53s$.

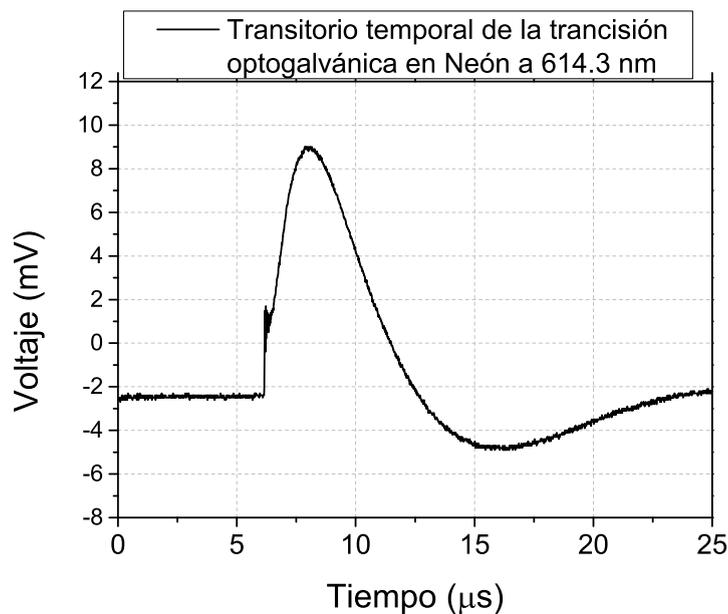


FIGURA 3.12: Gráfica de la transición optogalvánica de neón a 614.3 nm vista en el osciloscopio. Esta transición corresponde al pico positivo número 5 da gráfica 3.10.

Adicional a las mediciones de efecto optogalvánico, se obtuvo el espectro de la descarga de neón utilizando el espectrómetro. El espectro obtenido se muestra en la figura 3.14 en donde es posible apreciar numerosos picos de alta intensidad entre los 600 y 700 nm aproximadamente, correspondientes a las transiciones atómicas de neón generadas en la descarga luminiscente. Cabe resaltar que estas transiciones se corresponden con las obtenidas mediante efecto optogalvánico y mostradas en la figura 3.10.

3.4.2. Argón

Otro de los gases atómicos utilizados para generar la descarga luminiscente usando electrodos en configuración de placas paralelas fue argón de ultra alta pureza. El espectro optogalvánico obtenido se muestra en la figura 3.15 en la cual los picos correspondientes a las transiciones atómicas han sido etiquetados para facilitar la comparación con los reportados en la literatura.

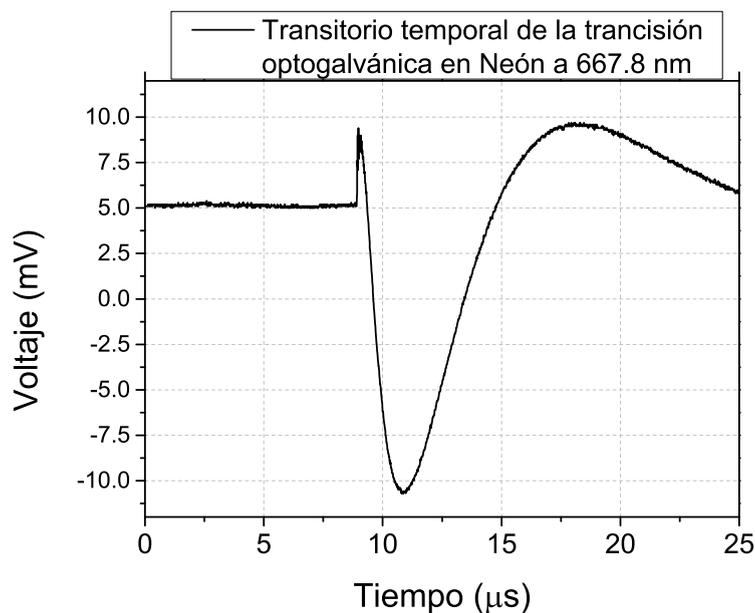


FIGURA 3.13: Gráfica de la transición optogalvánica de neón a 667.8 nm vista en el osciloscopio. Esta transición corresponde a un pico negativo número 15 de la gráfica 3.10.

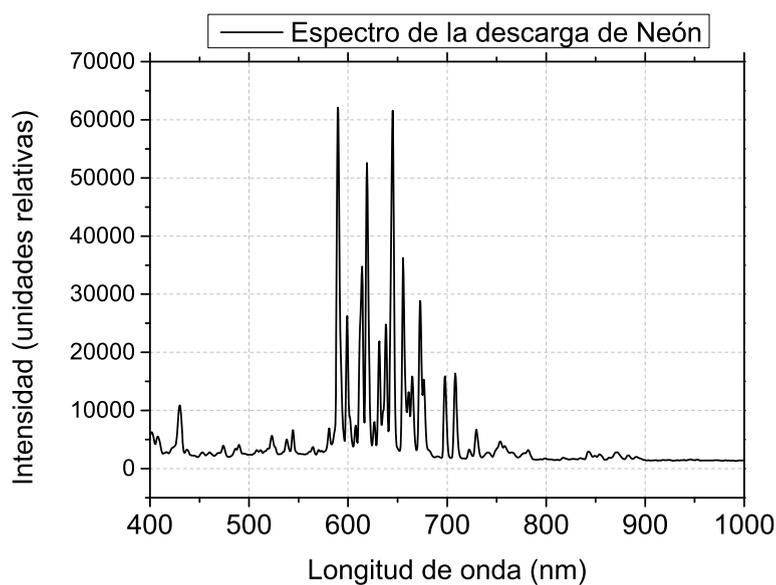


FIGURA 3.14: Espectro de la descarga de neón tomado usando el espectrómetro USB.

En la tabla 3.8 se muestra un resumen de los resultados de efecto optogalvánico obtenidos para Argón. La primera columna se corresponde con la figura 3.15, mientras que la segunda columna muestra los valores de longitud de onda a los que se obtuvieron las transiciones optogalvánicas. En la tercera columna se muestra el valor de longitud de onda reportado en la literatura [1] y en la última columna las correspondientes diferencias

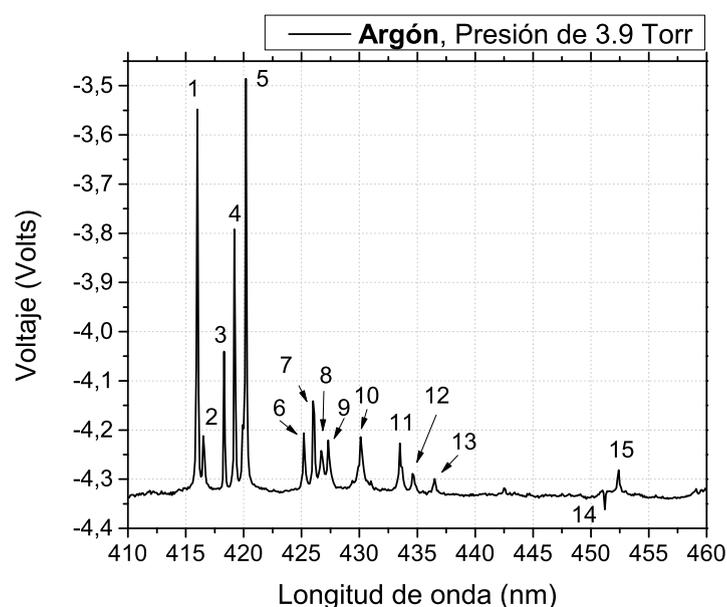


FIGURA 3.15: Espectro optogalvánico obtenido con la descarga de argón

entre lo obtenido en nuestro experimento y lo previamente reportado. El valor promedio de la cuarta columna es de 0.03 nm.

Número de pico en figura 3.15	λ experimento OG (nm)	λ NIST (nm)	Col3-Col2 (nm)
1	415.86	415.86	0.00
2	416.36	416.42	0.06
3	418.16	418.18	0.02
4	419.06	419.07	0.01
5	420.06	420.07	0.01
6	425.06	425.12	0.06
7	425.86	425.94	0.08
8	426.56	426.63	0.07
9	427.16	427.22	0.06
10	429.97	430.01	0.04
11	433.36	433.36	0.00
12	434.46	434.52	0.06
13	436.36	436.38	0.02
14	451.06	451.07	0.01
15	452.26	452.23	-0.03

CUADRO 3.8: Longitudes de onda a la cual ocurren las transiciones optogalvánicas en argón. La primera columna hace referencia al número de pico designado en la figura 3.15. La segunda columna muestra el valor experimental de cada pico. En la tercera columna se muestra el valor de la transición atómica reportada por NIST y por último se muestra la diferencia entre los valores de longitud de onda obtenidas en nuestro experimento de optogalvánico y las reportadas en NIST.

En estado base la configuración electrónica del átomo de argón está dada por $[Ne] 3s^2 3p^6 (1S_0)$. La excitación de un electrón del nivel $3p$ conlleva a la configuración $3p^5 4s$ con los correspondientes niveles mostrados en la tabla 3.9.

Configuración	Nivel	J
$3p^5 4s$	$4s [3/2]_2$	2
	$4s [3/2]_1$	1
	$4s' [1/2]_0$	0
	$4s' [1/2]_1$	1

CUADRO 3.9: Niveles electrónicos del átomo de argón.

Los niveles $4s [3/2]_2$ y $4s' [1/2]_0$ son niveles metaestables, mientras que los niveles $4s [3/2]_1$ y $4s' [1/2]_1$ son niveles resonantes con tiempos de vida de 8.6 y 2.15 ns respectivamente. Todas las transiciones optogalvánicas reportadas en la tabla 3.8 corresponden a transiciones que inician en uno de estos cuatro niveles $4s$ (con $J = 1, 2, 3$) y terminan en el nivel $5p$ (con $J = 0, 1, 2, 3$) [83], [84].

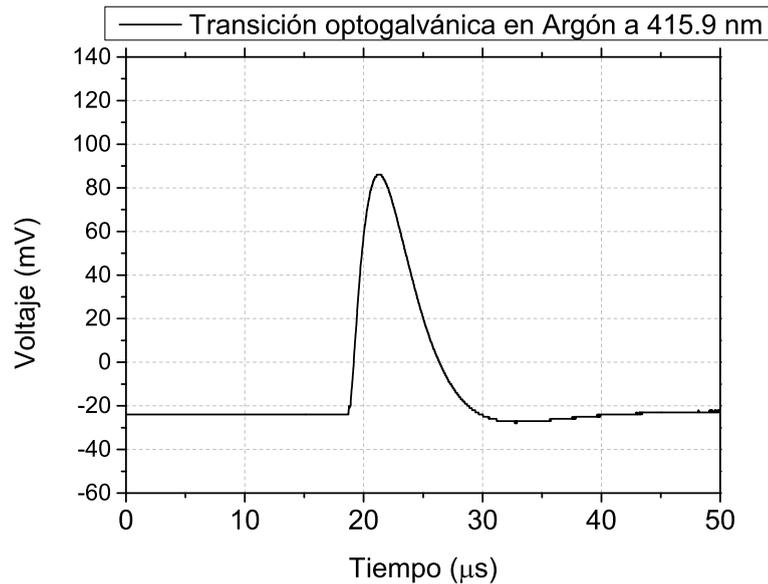


FIGURA 3.16: Gráfica de la transición optogalvánica de argón a 415.9 nm vista en el osciloscopio. Esta transición corresponde al pico positivo número 1 de la gráfica 3.15.

De la misma forma que para Neón, los picos positivos en la señal optogalvánica se ocurren a causa de una disminución en la impedancia de la descarga. Esta disminución se debe al aumento de la población en los estados metaestables, lo que da paso a un aumento en la ionización y a un aumento en el número de pares ión-electrón. La variación del voltaje de la descarga en función del tiempo para los picos optogalvánicos positivos se muestra en la figura 3.16.

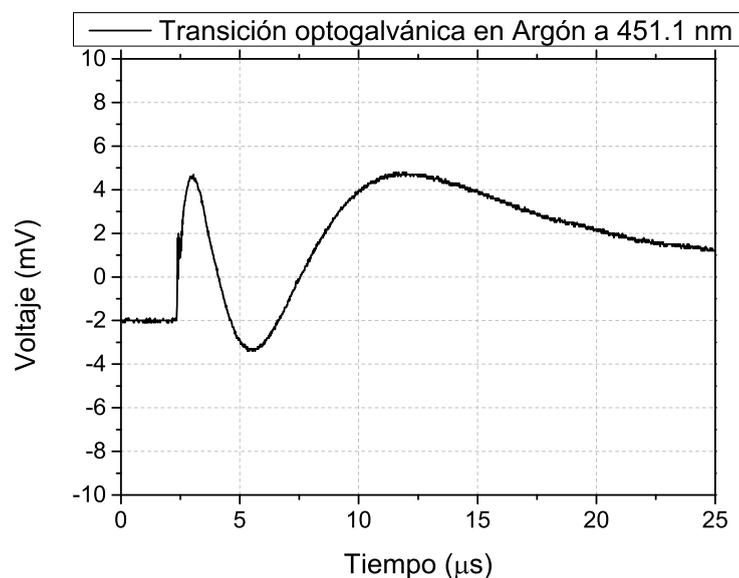


FIGURA 3.17: Gráfica de la transición optogalvánica de argón a 451.1 nm vista en el osciloscopio. Esta transición corresponde al pico negativo número 14 de la gráfica 3.15.

En la región de longitud de onda estudiada se observó un único pico optogalvánico negativo. De nuevo, la generación de picos negativos ocurre cuando el láser es resonante con una transición que inicia desde un estado metaestable, lo cual genera una reducción o vaciado de la población presente en estos estados. Esto a su vez, reduce la tasa de ionización de dos pasos por impacto electrónico disminuyendo la producción de pares ion-electrón. La evolución temporal de pico negativo fue observada en el osciloscopio y se muestra en la figura 3.17.

3.4.3. Calibración del láser OPO Nd:YAG usando los resultados de efecto optogalvánico en neón y argón

Se realizó la calibración en longitud de onda del láser OPO Nd:YAG utilizando los resultados de efecto optogalvánico en argón y en neón mostrados en las secciones 3.4.1 y 3.4.2. Las transiciones optogalvánicas reportadas en la segunda columna de las tablas 3.6 y 3.8 para neón y argón respectivamente, fueron comparadas con sus correspondientes transiciones atómicas reportadas en NIST [1], mostradas en la tercera columna de las tablas 3.6 y 3.8. Esta comparación se presenta en la figura 3.18, donde las transiciones medidas aparecen en el eje horizontal mientras que las transiciones esperadas (NIST) se muestran en el eje vertical. Se realizó una aproximación de mínimos cuadrados a los datos mostrados con círculos negros en la figura 3.18 obteniéndose la recta en color rojo cuya ecuación se muestra en la parte inferior. Es importante resaltar que las longitudes de onda utilizadas en el experimento de neón estuvieron en un rango diferente que las

utilizadas en el experimento de argón (600–700 nm y 410–480 nm, respectivamente), por ello en la gráfica 3.18 los datos mostrados se encuentran ubicados en la parte izquierda y derecha de la gráfica.

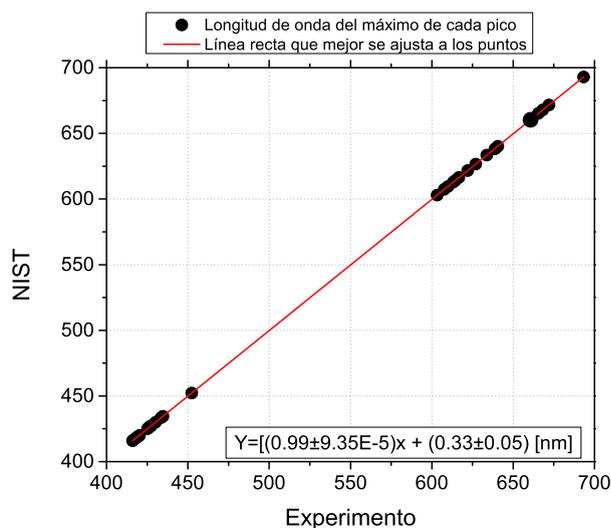


FIGURA 3.18: Longitud de onda del máximo de cada pico para las transiciones optogalvánicas en argón y neón comparadas con las transiciones reportadas en NIST.

La ecuación obtenida representa la calibración del láser OPO Nd:YAG en longitud de onda. De esta forma, las mediciones posteriormente realizadas con el láser presentan una mayor confiabilidad.

3.4.4. Nitrógeno molecular

El espectro optogalvánico del nitrógeno molecular se muestra en la figura 3.19. Se puede apreciar claramente la presencia de dos picos localizados en los 430 nm y 453 nm aproximadamente, los cuales se muestran con mayor detalle en la figura 3.20.

También, en la figura 3.19 se pueden apreciar numerosos picos de muy baja intensidad (voltaje) los cuales corresponden a transiciones menos intensas en el nitrógeno.

En la figura 3.20, se hace visible que los dos picos más intensos parecen estar formados de un conjunto de picos indistinguibles debido a que la resolución de nuestros equipos no permitió separarlos o resolverlos. Este hecho hizo particularmente difícil la labor de reconocimiento y asignación de transiciones atómicas o moleculares en el espectro de nitrógeno. No obstante, el nitrógeno molecular posee uno de los espectros más ricos entre las moléculas diatómicas, y en la figura 3.21 es posible apreciar las numerosas bandas que lo componen. La región de ultravioleta cercano e infrarrojo cercano están compuestas principalmente por los sistemas primer positivo ‘*First positive*’ ($B^3\Pi_g - A^3\Sigma_+^u$) y segundo

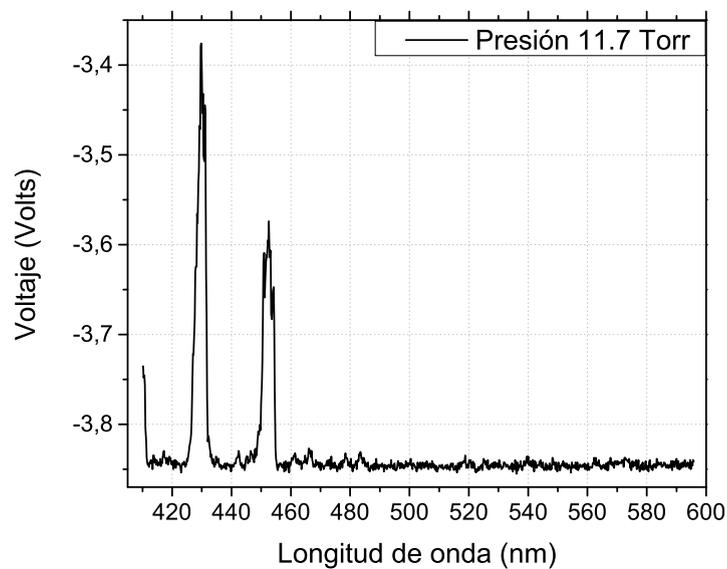


FIGURA 3.19: Espectro optogalvánico de nitrógeno obtenido usando el arreglo experimental mostrado en la sección 2.3.

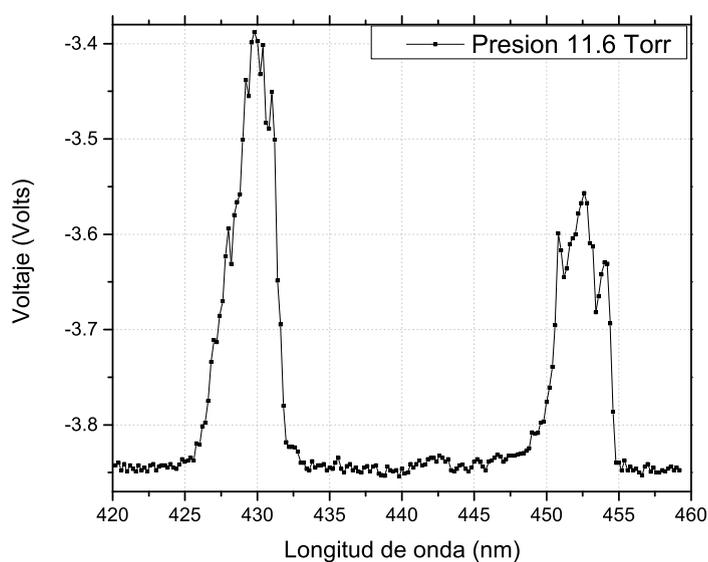


FIGURA 3.20: Se muestra a detalle los picos de mayor intensidad obtenidos en el espectro optogalvánico de nitrógeno.

positivo ‘*Second positive*’ ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$), y solo bajo condiciones muy especiales es posible suprimir la aparición de estos sistemas para permitir la observación de sistemas de menor intensidad [85]. El primer sistema positivo es uno de los sistemas de bandas más destacados en nitrógeno. Aparece en muchos tipos de descargas y consiste en numerosas

bandas que se extienden desde el infrarrojo hacia el azul, específicamente entre los 478 y 253 nm. Debido a su alta intensidad, ha sido uno de los sistemas más estudiados en nitrógeno. Así mismo, el segundo sistema positivo aparece entre los 268 – 546 nm en descargas con nitrógeno puro y aire. Este sistema consiste de aproximadamente 50 bandas, todas degradadas a longitudes de onda más pequeñas.

Adicional a este par de sistemas, en la región ultravioleta y visible también es posible observar el sistema *Vegard-Kaplan* ($A^3\Sigma_+^u - X^1\Sigma_+^g$). Este sistema que abarca desde los 125 – 532 nm es el más débil entre los ya mencionados, pero puede ser observado en sistemas creados en el laboratorio bajo condiciones especiales de excitación [85].

λ OG (nm)	λ literatura (nm)	$\nu' - \nu''$
~ 430.1	431.9	1 – 13
~ 453.0	453.5	3 – 15

CUADRO 3.10: Transiciones moleculares en nitrógeno. Los datos de la segunda columna fueron tomados de la tabla 27 mostrada en [85].

Usando las transiciones reportadas en las tablas 27, 28 y 29 mostradas en [85] se realizó una identificación de los picos de optogalvánico mostrados en la figura 3.20.

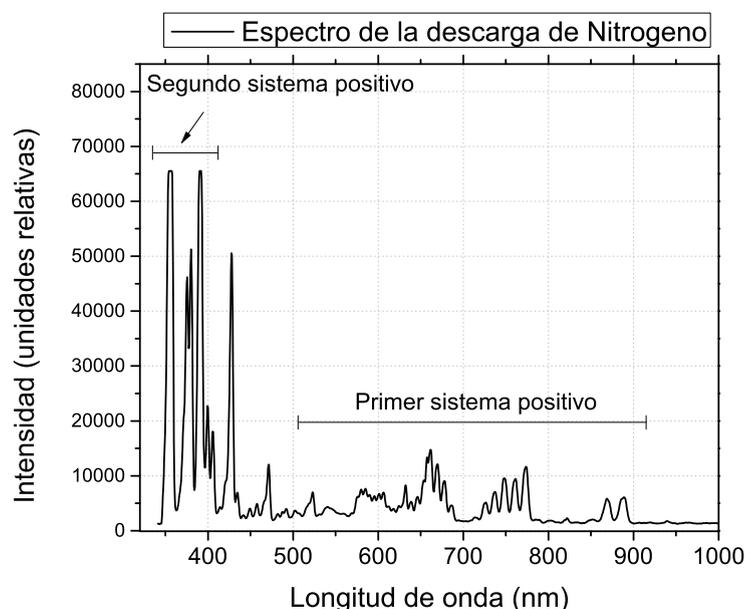


FIGURA 3.21: Espectro de la descarga de nitrógeno tomado usando el espectrómetro. La identificación de las bandas se realizó utilizando la información de las tablas 28 y 29 de [85].

Adicional a esto, utilizando el espectrómetro se obtuvo el espectro de la descarga de nitrógeno, mostrado en la figura 3.21, en el cual es posible apreciar numerosas bandas correspondientes al primer y segundo sistema positivo ya mencionados. Una figura que permite una mejor comparación del espectro de emisión y el espectro optogalvánico se muestra en la figura 3.22.

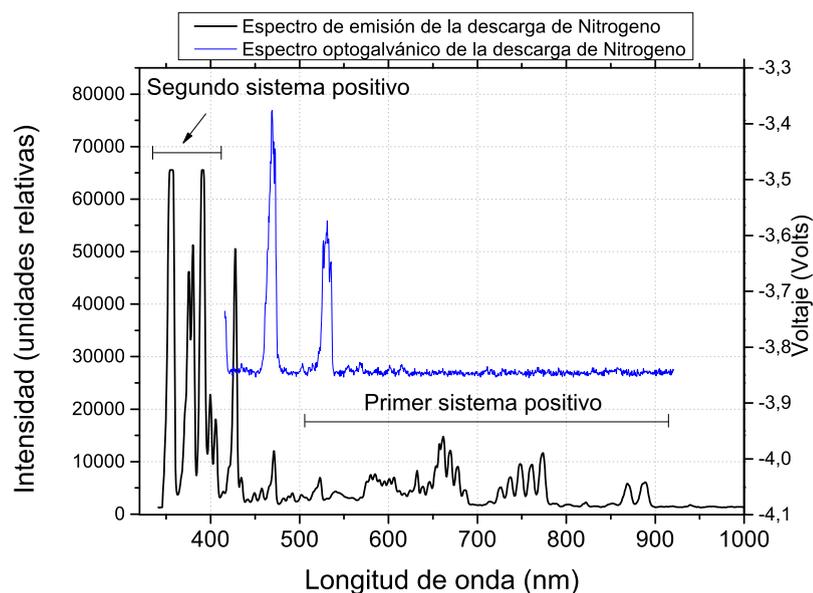


FIGURA 3.22: Comparación entre el espectro de la descarga de nitrógeno tomado usando el espectrómetro y el espectro obtenido mediante efecto optogalvánico.

3.4.5. Aire seco

El aire seco, cuya principal característica es la baja presencia de vapor de agua, fue utilizado para generar una descarga luminiscente. Luego, se realizaron mediciones de efecto optogalvánico y los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.23.

En la figura 3.23 se han señalado los valores de longitud de onda de los picos de alta intensidad, así como los de muy baja intensidad, los cuales mediante la técnica de medición utilizada no se aprecian fácilmente. Una alternativa para una observación de los picos de baja intensidad fue hacer uso del boxcar en combinación con el osciloscopio. Los resultados obtenidos para algunos picos de baja intensidad se muestran en las figuras 3.24 y 3.25. Los demás picos de baja intensidad no se presentan debido a que la señal a ruido era demasiado baja y fue imposible obtener datos que mostraran claramente los picos. Por último, se obtuvo el espectro de la descarga de aire seco utilizando el espectrómetro. El espectro obtenido se muestra en la figura 3.26.

En la figura 3.27 se puede observar una comparación de los espectros de aire seco y de nitrógeno tomados con el espectrómetro. Es posible observar la alta similitud entre los

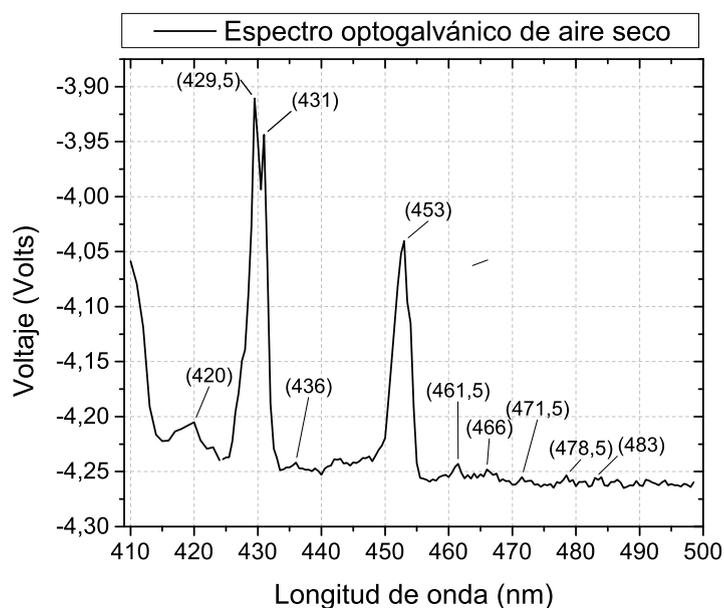


FIGURA 3.23: Espectro optogalvánico de la descarga de Aire seco.

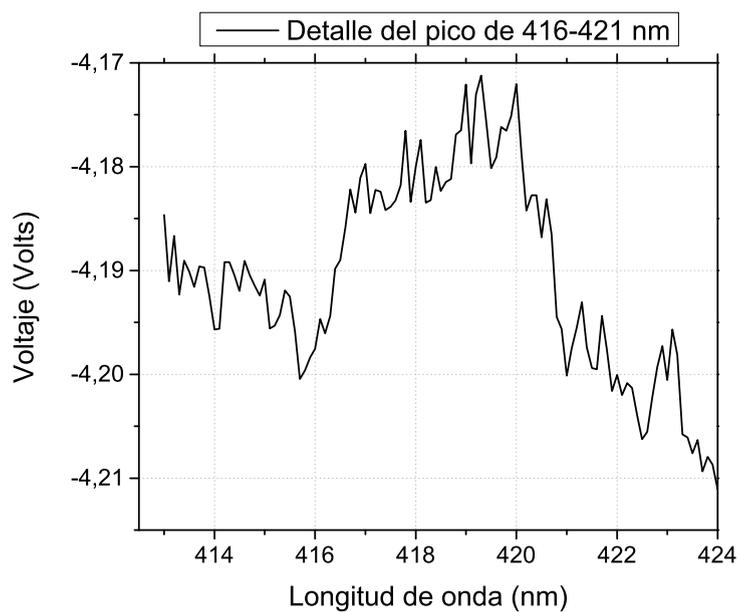


FIGURA 3.24: Espectro optogalvánico de la descarga de aire seco enfocado en una región particular en longitud de onda.

picos generados por ambos gases, así como algunas marcadas diferencias en amplitud o intensidad.

A pesar de que la resolución del espectrómetro no es lo suficientemente alta como para sacar conclusiones sobre la diferencia entre los espectros, es posible observar que una

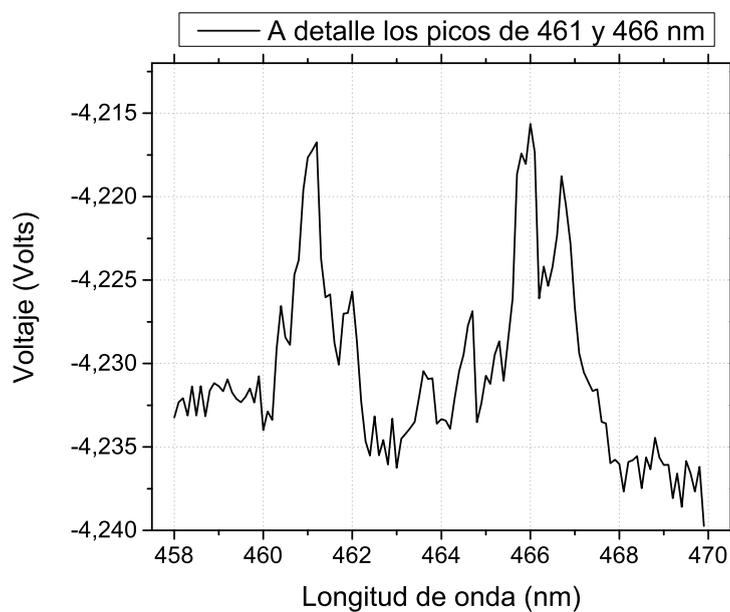


FIGURA 3.25: Espectro optogalvánico de la descarga de aire seco enfocado en una región particular en longitud de onda.

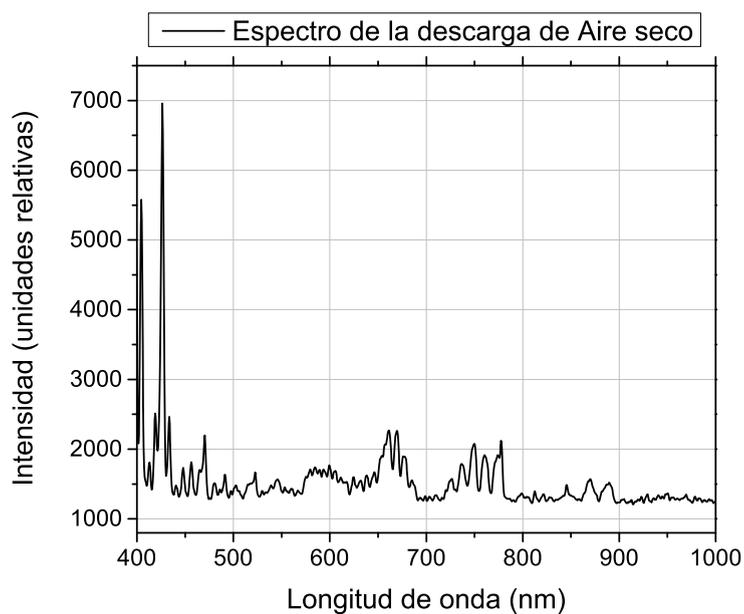


FIGURA 3.26: Espectro de la descarga de aire seco tomado usando el espectrómetro USB.

gran mayoría de los picos observados en el espectro de nitrógeno están presentes en el espectro de aire seco, lo cual es comprensible al considerar que el aire seco está compuesto en su mayoría por nitrógeno, menos de 10 ppm de contenido de agua, menos de 5 ppm de hidrocarburos junto con un 20 % de oxígeno.

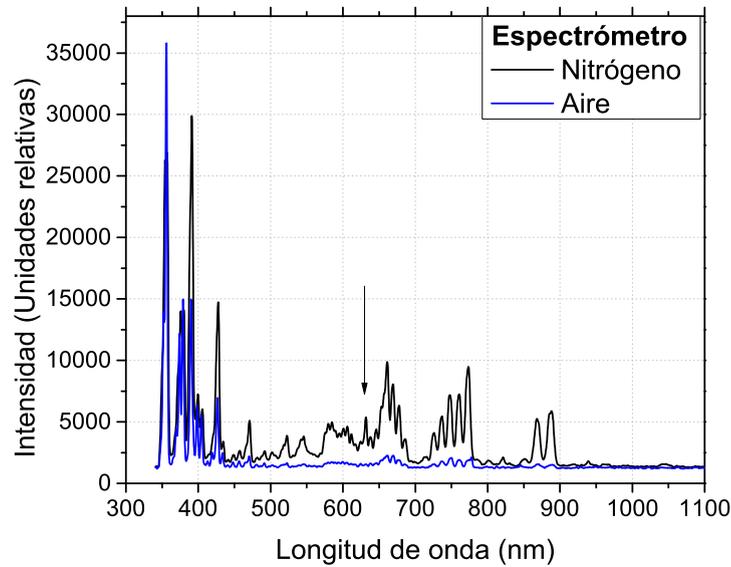


FIGURA 3.27: Comparación del espectro de nitrógeno y el espectro de aire seco tomado con el espectrómetro.

3.5. Refinamiento de los espectros obtenidos usando la técnica de super-resolución

La resolución de nuestros instrumentos, y en especial, la resolución del láser, crea una restricción en el límite de resolución de los picos obtenidos mediante efecto optogalvánico. En las secciones 3.4.1, 3.4.2, 3.4.4 y 3.4.5 se puede apreciar como varios de los picos obtenidos son en realidad una composición de dos o más picos los cuales nuestros instrumentos no permiten separar o distinguir. Uno de los resultados más novedosos de este trabajo consiste en la implementación de modernas técnicas de Super-Resolución, basadas en el área de Compressed Sensing (CS) o Sensado Comprimido, para mejorar sustancialmente la resolución de los espectros obtenidos.

Para el uso de la técnica de Super-Resolución (SR), en la ecuación (1.100) se utilizó como fuente de la señal teórica o experimental de alta calidad x_{con} los datos experimentales de las transiciones atómicas de neón y argón reportados en NIST [1]. Los picos espectrales utilizados para realizar la calibración de los parámetros fueron escogidos de tal forma que los picos de la señal conocida x_{con} estuvieran claramente contenidos dentro de sus respectivos picos de la señal medida y_{fit} . Los rangos en longitud de onda para el espectro de neón utilizados para la calibración de los parámetros se muestran en la tabla 3.11. De estos, para realizar los cálculos se usaron los valores promedio de $a = 6.87 \times 10^8 \text{cm}^{-1}$ y $\nu_0 = 14.37 \times 10^8 \text{cm}^{-1}$. En la ecuación (1.99) los parámetros del filtro obtenidos fueron

comparados para el caso de argón y neón para verificar que fueran aproximadamente iguales. Para argón, el rango en longitud de onda utilizado fue de 414.5–417.5 nm cuyos valores obtenidos de los parámetros fueron $a = 6.70 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_0 = 14.7 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$. Estos valores se corresponden entre un 2% y 5% con los valores obtenidos para el espectro de neón.

El parámetro B en la ecuación (1.99), es un factor de normalización del filtro que solo influye en la escala de amplitud de los picos y no en su tamaño relativo. Por ende, es posible deshacerse del parámetro B realizando una normalización de los picos utilizando el pico de mayor amplitud como referencia. Es decir, normalizando el espectro de manera que el pico de mayor amplitud tenga intensidad máxima igual a 1. Por otro lado, teniendo

Longitud de onda (nm)	$\nu_0 \times 10^8 (\text{cm}^{-1})$	$a \times 10^8 (\text{cm}^{-1})$
608.5 – 610.5	14.0	6.85
620.0 – 623.0	14.7	6.98
625.0 – 628.0	14.3	6.80
632.0 – 634.5	14.5	6.82

CUADRO 3.11: Regiones de longitud de onda utilizadas para realizar la calibración de los parámetros ν_0 , a y B .

en cuenta que $\nu_{hi} = 1/\lambda_{hi}$ y que en principio no existe ningún límite para el valor que puede adquirir ν_{hi} , es decir, no existe un límite que especifique que tanto se puede mejorar la resolución. En la práctica esto no es cierto, ya que el ruido afecta de forma significativa la estabilidad de la solución de la ecuación (1.96) y además es importante utilizar un valor de ν_{hi} que no sea menor que el ancho natural del pico y su posible ensanchamiento debido a colisiones o efecto Doppler. Inicialmente, las señales y , x_{con} y y_{fit} fueron interpoladas utilizando una red equi-espaciada con una separación entre puntos de $\lambda_{hi} = 10^{-4}$ nm o de forma equivalente $\nu_{hi} = 10^{12} \text{ cm}^{-1}$. Luego, una vez estimados los parámetros del filtro G mostrados en la tabla 3.11 se resolvió la ecuación (1.96) para obtener el valor de x_{est} . Inicialmente la técnica fue probada en el espectro de argón obteniéndose resultados muy valiosos en el análisis de espectros. Estos resultados se muestran en la la figura 3.28.

En la figura 3.28, en color rojo se muestran nuestros resultados experimentales y en color negro los resultados mejorados usando la técnica de super-resolución.

Específicamente, en la figura 3.28 se puede apreciar como mediante la técnica de super-resolución se hace posible diferenciar los dos picos cercanos a 420 nm los cuales previamente lucían como un único pico. La resolución de los datos experimentales fue mejorada desde un valor de $\nu_0 = 14.37 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ hasta un valor de $\nu_{hi} = 10^{12} \text{ cm}^{-1}$, es decir, una mejoría de tres órdenes de magnitud o en términos del factor de super-resolución FSR, una mejoría de 70 veces. Esto significa que la resolución se mejoró en un 98.5%.

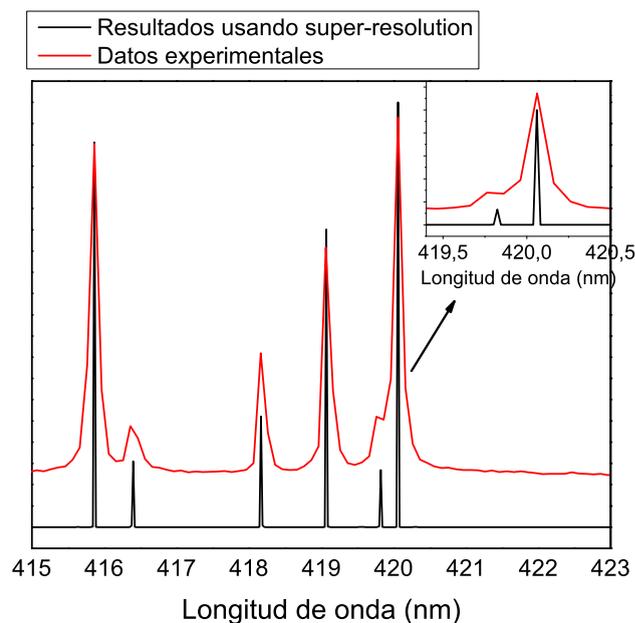


FIGURA 3.28: Datos de efecto optogalvánico en argón junto con el resultado obtenido luego de aplicarle la técnica de super-resolución. Nótese el dramático incremento en la resolución de estructuras previamente no resueltas por el experimento.

La posición en longitud de onda de los dos picos ahora distinguibles gracias al uso de la técnica de SR fue verificada comparando la posición del máximo de cada pico con el valor de las transiciones reportadas en NIST. La diferencia en longitud de onda entre los valores obtenidos usando SR y los reportados en NIST fue de 0.01 nm. Este sorprendente resultado muestra el poder de la técnica de SR utilizada y abre un nuevo camino en el análisis de datos espectroscópicos, así como en los análisis que involucran espectros de baja resolución y bajo ruido.

La resolución alcanzada luego de utilizar al técnica de SR fue lograda debido a que la distancia Δ entre los picos de la región de 419 – 421 nm es de 0.3 nm, es decir que se cumple con la condición de separación mínima establecida en la ecuación (1.91).

Capítulo 4

Conclusiones

En el presente trabajo se muestra el estudio de la interacción de radiación coherente con gases y descargas luminiscentes. Una parte importante del presente trabajo doctoral consistió en el diseño, construcción y prueba de sistemas avanzados para poder llevar a cabo estos estudios, así como su uso en casos relevantes. Este estudio permitió conocer las ventajas, características principales y resultados obtenidos mediante el uso del efecto optogalvánico, técnica utilizada como herramienta principal para el análisis de estados transitorios de tiempo de vida corta y estados metaestables. Se muestran los resultados de efecto optogalvánico en neón, argón, aire seco y nitrógeno, todos presentando una coincidencia satisfactoria con la literatura y con las transiciones electrónicas esperadas. El sistema construido para realizar descargas luminiscentes y con el que se obtuvieron los resultados de efecto optogalvánico podrá ser utilizado para el análisis de transitorios o metaestables de otros gases atómicos o moleculares de interés fundamental o aplicado. Es decir que el grupo de Física atómica, molecular y óptica del ICF ahora cuenta con un sistema de medición automatizada y análisis enfocado al estudio de la interacción de láseres con plasmas y gases. Esta valiosa herramienta podrá ser mejorada utilizando un láser de menor resolución en longitud de onda lo cual podrá brindar espectros con picos mas distinguibles y de menor ancho de línea. Se muestra un modelo físico sencillo que describe el efecto optogalvánico de una descarga bajo la incidencia de radiación el cual se basa en el modelo propuesto por Lawler en 1980. Este modelo describe los mecanismos involucrados en el proceso optogalvánico de dos niveles electrónicos en Helio y constituye un guía útil para la creación de modelos numéricos que permitan cuantificar la magnitud del efecto optogalvánico en otros átomos o moléculas.

En espectroscopia una de las partes mas importantes en la identificación de las transiciones atómicas o moleculares es, en la medida de lo científicamente posible, obtener picos angostos y diferenciados que permitan una correcta asignación de las transiciones a cada pico. En este sentido, la técnica de super-resolución (SR) surge como una valiosa

herramienta utilizada en este trabajo para mejorar la resolución de los datos obtenidos de efecto optogalvánico. Para esto, se realizó un análisis de los espectros optogalvánicos de los gases atómicos utilizando la técnica de (SR). Esto permitió mejorar la resolución de los resultados experimentales obtenidos en argón logrando una reducción de 70 veces en los anchos de línea espectrales. De igual forma, mediante el uso de SR se hizo posible resolver dos picos que previamente estaban demasiado juntos como para ser resueltos por nuestros equipos. Consideramos que la técnica de SR, aplicable a resultados espectrales de cualquier otro tipo, permitirá mejorar los resultados experimentales que presenten una baja resolución sin necesidad de recurrir a arreglos experimentales elaborados, tales como espectroscopia libre de ensanchamiento Doppler o espectroscopia láser selectiva en velocidades. Los sorprendentes resultados obtenidos con la técnica de SR muestran que es posible utilizar esta técnica en espectros más complicados como algunos espectros moleculares con numerosas líneas espectrales poco distinguibles o espectros obtenidos en otros rangos de longitud de onda como las microondas o el infrarrojo.

Adicional a esto, se construyó una sonda de Langmuir que permitió obtener las características más importantes de la descarga luminiscente de argón, tales como la temperatura electrónica, el potencial de flotado y el potencial del plasma. Esta sonda podrá ser utilizada para el análisis y entendimiento de las descargas atómicas o moleculares creadas en el sistema de electrodos paralelos. Esto permitirá, de forma no perturbativa, un primer acercamiento a la descarga creada consiguiendo así una mejor comprensión de sus características principales. Además, combinando este par de desarrollos, será posible realizar mediciones simultáneas del efecto optogalvánico y de las principales características del plasma utilizando la sonda de Langmuir. Esto permitirá conocer de forma más precisa los cambios sufridos por el plasma debido a su interacción con la radiación láser permitiendo un importante avance en el entendimiento de la dinámica interna del plasma.

Por otro lado, en la región infrarroja del espectro electromagnético, se realizó un estudio de las transiciones ro-vibracionales en la molécula de agua a presión y temperatura ambiente. Para esto se utilizó un láser de cascado cuántico y un detector del tipo MCT. Los resultados obtenidos coinciden satisfactoriamente con la literatura mostrando así que es posible obtener de forma sencilla el espectro de absorción ro-vibracional de moléculas ambientales a presión y temperatura ambiente, lo cual a futuro permitirá convertir a este sistema en uno idóneo para el análisis o monitoreo de gases ambientales. También, se realizaron dos sistemas de automatización en LabVIEW, uno para los experimentos de efecto optogalvánico y otro para el experimento de absorción de vapor de agua en el ambiente. Este par de sistemas de automatización permiten capturar y guardar los datos espectrales adquiridos de forma rápida y sencilla.

En resumen, en el presente trabajo se ha desarrollado tanto la infraestructura experimental avanzada, como las técnicas de análisis necesarias para llevar a cabo estudios

fundamentales de la interacción de gases y plasmas con radiación coherente. Antes del presente trabajo doctoral el ICF no contaba con esta infraestructura. Se contempla que esta área de estudio se siga cultivando en el ICF, apoyada por la existencia de la metodología instrumental para explotarla en estudios ulteriores.

Bibliografía

- [1] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.2), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd>. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD., 2014.
- [2] Northwest infrared, pacific northwest national laboratory, 2003. URL <https://secure2.pnl.gov/nsd/nsd.nsf/Welcome>.
- [3] P. Meszaros. Small perturbations in a flat radiation-matter universe and the effect of black hole formation. *The Astrophysical Journal*, 238:781, May 1980. ISSN 1538-4357. doi: 10.1086/158036. URL <http://dx.doi.org/10.1086/158036>.
- [4] Martin von Allmen. Laser-beam interactions with materials. *Springer Series in Materials Science*, 1987. ISSN 2196-2812. doi: 10.1007/978-3-642-97007-8. URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-97007-8>.
- [5] Peter Vontobel, Eberhard H. Lehmann, Rene Hassanein, and Gabriel Frei. Neutron tomography: Method and applications. *Physica B: Condensed Matter*, 385-386: 475–480, Nov 2006. ISSN 0921-4526. doi: 10.1016/j.physb.2006.05.252. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2006.05.252>.
- [6] A. Lacis and J. Hansen. *J. Atmos. Sci.*, 31(118), 1974.
- [7] F. Ferreira da Silva, D. Almeida, and et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(15657), 2011.
- [8] M. A. Dugan and A. C. Albrecht. Radiation-matter oscillations and spectral line narrowing in field-correlated four-wave mixing. ii. experiment. *Physical Review A*, 43(7):3922–3933, Apr 1991. ISSN 1094-1622. doi: 10.1103/physreva.43.3922. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.43.3922>.
- [9] Beniamino Barbieri, Nicolo Beverini, and Antonio Sasso. Optogalvanic spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.*, 62(3):603–644, Jul 1990. ISSN 1539-0756. doi: 10.1103/revmodphys.62.603. URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.62.603>.

- [10] James E. Lawler. Experimental and theoretical investigation of the optogalvanic effect in the helium positive column. *Physical Review A*, 22(3):1025–1033, Sep 1980. ISSN 0556-2791. doi: 10.1103/physreva.22.1025. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.22.1025>.
- [11] David S. King, Peter K. Schenck, Kermit C. Smyth, and John C. Travis. Direct calibration of laser wavelength and bandwidth using the optogalvanic effect in hollow cathode lamps. *Applied Optics*, 16(10):2617, 1977. ISSN 1539-4522. doi: 10.1364/ao.16.002617. URL <http://dx.doi.org/10.1364/AO.16.002617>.
- [12] K. E. Greenberg, G. A. Hebner, and J. T. Verdeyen. Negative ion densities in nf^3 discharges. *Applied Physics Letters*, 44(3):299, 1984. ISSN 0003-6951. doi: 10.1063/1.94731. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.94731>.
- [13] F. M. Penning. Demonstratie van een nieuw photoelectrisch effect. *Physica*, 8: 137–140, 1928.
- [14] C. Kenty. *Phys. Rev.*, 80(95), 1950.
- [15] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho. Quantum cascade laser. *Science*, 264(5158):553–556, Apr 1994. ISSN 1095-9203. doi: 10.1126/science.264.5158.553. URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.264.5158.553>.
- [16] J. H. Van Helden, N. Lang, U. Macherius, H. Zimmermann, and J. Ropcke. Sensitive trace gas detection with cavity enhanced absorption spectroscopy using a continuous wave external-cavity quantum cascade laser. *Applied Physics Letters*, 103(13):131114, 2013. ISSN 0003-6951. doi: 10.1063/1.4823545. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4823545>.
- [17] J Rapcke, P B Davies, N Lang, A Rousseau, and S Welzel. Applications of quantum cascade lasers in plasma diagnostics: a review. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 45(42): 423001, Oct 2012. ISSN 1361-6463. doi: 10.1088/0022-3727/45/42/423001. URL <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/45/42/423001>.
- [18] Sabbir Liakat, Kevin A. Bors, Tzu-Yung Huang, Anna P. M. Michel, Eric Zanghi, and Claire F. Gmachl. In vitro measurements of physiological glucose concentrations in biological fluids using mid-infrared light. *Biomed. Opt. Express*, 4(7):1083, 2013. ISSN 2156-7085. doi: 10.1364/boe.4.001083. URL <http://dx.doi.org/10.1364/BOE.4.001083>.
- [19] E.J. Candes, J. Romberg, and T. Tao. Robust uncertainty principles: exact signal reconstruction from highly incomplete frequency information. *IEEE Transactions*

- on Information Theory*, 52(2):489–509, Feb 2006. ISSN 0018-9448. doi: 10.1109/tit.2005.862083. URL <http://dx.doi.org/10.1109/TIT.2005.862083>.
- [20] E.J. Candes and M.B. Wakin. An introduction to compressive sampling. *IEEE Signal Processing Magazine*, 25(2):21–30, Mar 2008. ISSN 1053-5888. doi: 10.1109/msp.2007.914731. URL <http://dx.doi.org/10.1109/MSP.2007.914731>.
- [21] Yair Rivenson, Adrian Stern, and Bahram Javidi. Compressive fresnel holography. *Journal of Display Technology*, 6(10):506–509, Oct 2010. ISSN 1558-9323. doi: 10.1109/jdt.2010.2042276. URL <http://dx.doi.org/10.1109/JDT.2010.2042276>.
- [22] M.A. Herman and T. Strohmer. High-resolution radar via compressed sensing. *IEEE Trans. Signal Process.*, 57(6):2275–2284, Jun 2009. ISSN 1941-0476. doi: 10.1109/tsp.2009.2014277. URL <http://dx.doi.org/10.1109/TSP.2009.2014277>.
- [23] Michael Lustig, David Donoho, and John M. Pauly. Sparse MRI: The application of compressed sensing for rapid mr imaging. *Magn. Reson. Med.*, 58(6):1182–1195, 2007. ISSN 1522-2594. doi: 10.1002/mrm.21391. URL <http://dx.doi.org/10.1002/mrm.21391>.
- [24] Marta Fernandez-Suarez and Alice Y. Ting. Fluorescent probes for super-resolution imaging in living cells. *Nat Rev Mol Cell Biol*, 9(12):929–943, Nov 2008. ISSN 1471-0080. doi: 10.1038/nrm2531. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nrm2531>.
- [25] Sung Cheol Park, Min Kyu Park, and Moon Gi Kang. Super-resolution image reconstruction: a technical overview. *IEEE Signal Processing Magazine*, 20(3):21–36, May 2003. ISSN 1053-5888. doi: 10.1109/msp.2003.1203207. URL <http://dx.doi.org/10.1109/MSP.2003.1203207>.
- [26] T.C. Killian, T. Pattard, T. Pohl, and J.M. Rost. Ultracold neutral plasmas. *Physics Reports*, 449(4-5):77–130, Sep 2007. ISSN 0370-1573. doi: 10.1016/j.physrep.2007.04.007. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.physrep.2007.04.007>.
- [27] Alexander Piel. *Plasma Physics*. Springer Science + Business Media, 2010. ISBN <http://id.crossref.org/isbn/978-3-642-10491-6>. doi: 10.1007/978-3-642-10491-6. URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-10491-6>.
- [28] Brian Chapman. *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*. Wiley, 1980.
- [29] Dr. Gerrit Marx Professor Dr. Lutz Schweikhard Priv-Doz. Dr. Andreas Dinklage, Professor Dr. Thomas Klinger, editor. *Plasma Physics*, volume 670. Springer-Verlag, 2005. ISBN <http://id.crossref.org/isbn/3-540-25274-6>. doi: 10.1007/b103882. URL <http://dx.doi.org/10.1007/b103882>.

- [30] A. Fridman. *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press, 2008.
- [31] K U Riemann. The bohm criterion and sheath formation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 24(4), 1991.
- [32] A. Bhattacharjee D. A. Gurnett. *Introduction to Plasma Physics: With Space and Laboratory Applications*. Cambridge University Press, 2005.
- [33] Jose A. C. Broeakaert R. Kenneth Marcus. *Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy*. Wiley-Blackwell, Nov 2002. ISBN <http://id.crossref.org/isbn/0470857854>. doi: 10.1002/0470857854. URL <http://dx.doi.org/10.1002/0470857854>.
- [34] A. Fridman and L. Kennedy. *Plasma physics and engineering*. CRC Press, 2011.
- [35] Francis F. Chen and Jane P. Chang. *Lecture Notes on Principles of Plasma Processing*. Springer Science + Business Media, 2003. ISBN <http://id.crossref.org/isbn/978-1-4615-0181-7>. doi: 10.1007/978-1-4615-0181-7. URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-0181-7>.
- [36] Tom Kirkman. *Langmuirs Probe, Notas de laboratorio de fisica avanzado*. College of Saint Benedict Saint John's University. URL http://www.physics.csbsju.edu/370/langmuir_probe.pdf.
- [37] Ira B. Bernstein and Irving N. Rabinowitz. Theory of electrostatic probes in a low-density plasma. *Phys. Fluids*, 2(2):112, 1959. ISSN 0031-9171. doi: 10.1063/1.1705900. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1705900>.
- [38] M. J. Druyvesteyn. Der niedervoltbogen. *Z. Physik*, 64(11-12):781–798, Septiembre 1930. ISSN 1434-601X. doi: 10.1007/bf01773007. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF01773007>.
- [39] J E Allen. On the applicability of the druyvesteyn method of measuring electron energy distributions. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 11(3), 1978.
- [40] D.H. Katayama, J.M. Cook, V.E. Bondybey, and Terry A. Miller. Rydberg series of atomic he by opto-galvanic spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 62(3):542–546, Apr 1979. ISSN 0009-2614. doi: 10.1016/0009-2614(79)80759-9. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(79\)80759-9](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(79)80759-9).
- [41] C Delsart, J C Keller, and C Thomas. Optogalvanic detection of krypton rydberg levels with a two-step pulsed laser excitation. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 14(18): 3355–3361, Sep 1981. ISSN 0022-3700. doi: 10.1088/0022-3700/14/18/007. URL <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3700/14/18/007>.

- [42] Daniel E. Murnick and Joseph O. Okil. Use of the optogalvanic effect (oge) for isotope ratio spectrometry of ^{13}C and ^{14}C . *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 41(4):363–371, Dec 2005. ISSN 1477-2639. doi: 10.1080/10256010500384440. URL <http://dx.doi.org/10.1080/10256010500384440>.
- [43] R. B. Green, R. A. Keller, P. K. Schenck, J. C. Travis, and G. G. Luther. Optogalvanic detection of species in flames. *Journal of the American Chemical Society*, 98(26):8517–8518, Dec 1976. ISSN 0002-7863. doi: 10.1021/ja00442a035. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja00442a035>.
- [44] J. Wojtas, Z. Bielecki, T. Stacewicz, J. Mikolajczyk, and M. Nowakowski. Ultrasensitive laser spectroscopy for breath analysis. *Opto-Electronics Review*, 20(1), Jan 2012. ISSN 1896-3757. doi: 10.2478/s11772-012-0011-4. URL <http://dx.doi.org/10.2478/s11772-012-0011-4>.
- [45] B.D.V. Marino. System of systems for monitoring greenhouse gas fluxes, 2010. URL <http://www.google.com/patents/US20100198736>.
- [46] R. Paschotta. *Article on 'quantum wells' in the Encyclopedia of Laser Physics and Technology*. Wiley-VCH, 1 edition, 2008.
- [47] Christoph Walther, Milan Fischer, Giacomo Scalari, Romain Terazzi, Nicolas Hoyer, and Jerome Faist. Quantum cascade lasers operating from 1.2 to 1.6THz. *Applied Physics Letters*, 91(13):131122, 2007. ISSN 0003-6951. doi: 10.1063/1.2793177. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2793177>.
- [48] Katharina Worle, Felicia Seichter, Andreas Wilk, Chris Armacost, Tim Day, Matthias Godejohann, Ulrich Wachter, Josef Vogt, Peter Radermacher, and Boris Mizikoff. Breath analysis with broadly tunable quantum cascade lasers. *Anal. Chem.*, 85(5):2697–2702, Mar 2013. ISSN 1520-6882. doi: 10.1021/ac3030703. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ac3030703>.
- [49] G. W. Santoni, B. C. Daube, E. A. Kort, R. Jiménez, S. Park, J. V. Pittman, E. Gottlieb, B. Xiang, M. S. Zahniser, D. D. Nelson, and et al. Evaluation of the airborne quantum cascade laser spectrometer (qcls) measurements of the carbon and greenhouse gas suite (CO_2 , CH_4 , N_2O , and CO) during the calnex and hippo campaigns. *Atmospheric Measurement Techniques*, 7(6):1509–1526, 2014. ISSN 1867-8548. doi: 10.5194/amt-7-1509-2014. URL <http://dx.doi.org/10.5194/amt-7-1509-2014>.
- [50] Joanne H Shorter, David D Nelson, J Barry McManus, Mark S Zahniser, Susan R Sama, and Donald K Milton. Clinical study of multiple breath biomarkers of asthma and copd (NO , CO_2 , CO and N_2O) by infrared laser spectroscopy. *Journal of Breath*

- Research*, 5(3):037108, Jul 2011. ISSN 1752-7163. doi: 10.1088/1752-7155/5/3/037108. URL <http://dx.doi.org/10.1088/1752-7155/5/3/037108>.
- [51] R. Furstenberg, C. A. Kendziora, J. Stepnowski, S. V. Stepnowski, M. Rake, M. R. Papantonakis, V. Nguyen, G. K. Hubler, and R. A. McGill. Stand-off detection of trace explosives via resonant infrared photothermal imaging. *Applied Physics Letters*, 93(22):224103, 2008. ISSN 0003-6951. doi: 10.1063/1.3027461. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3027461>.
- [52] C Bauer, U Willer, R Lewicki, A Pohlkötter, A Kosterev, D Kosynkin, F K Tittel, and W Schade. A mid-infrared qepas sensor device for tatp detection. *Journal of Physics: Conference Series*, 157:012002, Mar 2009. ISSN 1742-6596. doi: 10.1088/1742-6596/157/1/012002. URL <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/157/1/012002>.
- [53] D.D. Nelson, J.H. Shorter, J.B. McManus, and M.S. Zahniser. Sub-part-per-billion detection of nitric oxide in air using a thermoelectrically cooled mid-infrared quantum cascade laser spectrometer. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 75(2-3):343–350, Sep 2002. ISSN 1432-0649. doi: 10.1007/s00340-002-0979-4. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00340-002-0979-4>.
- [54] A.W.M. Lee, B.S. Wil, S. Kumar, Qing Hu, and J.L. Reno. Real-time imaging using a 4.3THz quantum cascade laser and a 320/spl times/ 240 microbolometer focal-plane array. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 18(13):1415–1417, Jul 2006. ISSN 1041-1135. doi: 10.1109/lpt.2006.877220. URL <http://dx.doi.org/10.1109/LPT.2006.877220>.
- [55] C. J. Hawthorn, K. P. Weber, and R. E. Scholten. Littrow configuration tunable external cavity diode laser with fixed direction output beam. *Review of Scientific Instruments*, 72(12):4477–4479, December 2001. URL <http://link.aip.org/link/?RSI/72/4477/1>.
- [56] Daylight Solutions. Quantum cascade laser (qcl), . URL <http://www.daylightsolutions.com>.
- [57] Daylight Solutions. Room temperature, low noise amplified mct detector, . URL <http://www.daylightsolutions.com/assets/001/5103.pdf>.
- [58] A Rogalski. HgCdTe infrared detector material: history, status and outlook. *Reports on Progress in Physics*, 68(10):2267–2336, Aug 2005. ISSN 1361-6633. doi: 10.1088/0034-4885/68/10/r01. URL <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/68/10/R01>.

- [59] Frank Trager Prof. *Springer Handbook of Lasers and Optics*. Springer Science + Business Media, 2007. ISBN <http://id.crossref.org/isbn/978-0-387-30420-5>. doi: 10.1007/978-0-387-30420-5. URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-30420-5>.
- [60] A. De Paula and J. De Paula. *Química Física*. Médica Panamericana, 2007.
- [61] J. Michael Hollas. *Modern Spectroscopy*. Wiley, 3 edition, 1996.
- [62] P. W. Atkins. *Physical Chemistry*. Oxford University Press Inc., 4 edition, 1990.
- [63] P. W. Atkins and R. S. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press Inc., 3 edition, 1997.
- [64] John Knox Steven Ackerman. *Meteorology: Understanding the Atmosphere*. Thomson Brooks/Cole, 2 edition, 2006.
- [65] Albert Cotton. *Chemical Applications of Group Theory*. Wiley-Interscience, 1990.
- [66] E. Candès and J. Romberg. ℓ_1 -magic. URL <http://users.ece.gatech.edu/justin/l1magic/>.
- [67] H. Nyquist. Certain topics in telegraph transmission theory. *Transactions of the American Institute of Electrical Engineers*, 47(2):617–644, Apr 1928. ISSN 0096-3860. doi: 10.1109/t-aiee.1928.5055024. URL <http://dx.doi.org/10.1109/T-AIEE.1928.5055024>.
- [68] C.E. Shannon. Communication in the presence of noise. *Proc. IRE*, 37(1):10–21, Jan 1949. ISSN 0096-8390. doi: 10.1109/jrproc.1949.232969. URL <http://dx.doi.org/10.1109/JRPROC.1949.232969>.
- [69] Clarence W. de Silva. *Vibration: Fundamentals and Practice*. 2 edition, 2006.
- [70] Gitta Kutyniok Yonina C. Eldar. *Compressed Sensing: Theory and Applications*. Cambridge University Press, 2012.
- [71] Sergey I. Kabanikhin. *Inverse and Ill-posed Problems: Theory and Applications*, volume 55. 2011.
- [72] Valery S. Sizikov Petrov Yuri P. *Well-posed, Ill-posed, and Intermediate Problems with Applications*, volume 49. 2005.
- [73] D. Slepian. Prolate spheroidal wave functions, fourier analysis, and uncertainty. v. the discrete case. *Bell Syst. Tech. J.*, 57:1371–1430, 1978.

- [74] E. J. Candes and C. Fernandez-Granda. Towards a mathematical theory of super-resolution. *Communications on Pure and Applied Mathematics*, 67:906–956, 2014. doi: 10.1002/cpa.21455.
- [75] E. J. Candes and C. Fernandez-Granda. Super-resolution from noisy data. *Journal of Fourier Analysis and Applications*, 19(6):1229–1254, 2013. doi: 10.1007/s00041-013-9292-3.
- [76] H.-A. Bachor, P.J. Manson, and R.J. Sandeman. Optogalvanic detection as a quantitative method in spectroscopy. *Optics Communications*, 43(5):337–342, Nov 1982. ISSN 0030-4018. doi: 10.1016/0030-4018(82)90224-3. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018\(82\)90224-3](http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018(82)90224-3).
- [77] Jun-Hoi Lee, Ki-Hong Kwon, and Jae-Soo Shin. The optogalvanic line shapes of neon transitions in a hollow cathode discharge tube. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 73(7):1745–1747, Jul 2004. ISSN 1347-4073. doi: 10.1143/jpsj.73.1745. URL <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.73.1745>.
- [78] Pagina web de Ekspla. URL <http://www.ekspla.com/product/nt300-series-tunable-lasers>. Figuras de la serie NT342.
- [79] K. T. A. L. Burm. Calculation of the townsend discharge coefficients and the paschen curve coefficients. *Contrib. Plasma Phys.*, 47(3):177–182, May 2007. ISSN 1521-3986. doi: 10.1002/ctpp.200710025. URL <http://dx.doi.org/10.1002/ctpp.200710025>.
- [80] Robert A. Toth. v_2 band of $h_2^{16}o$: line strengths and transition frequencies. *J. Opt. Soc. Am. B*, 8(11):2236, 1991. ISSN 1520-8540. doi: 10.1364/josab.8.002236. URL <http://dx.doi.org/10.1364/JOSAB.8.002236>.
- [81] James R. Nestor. Optogalvanic spectra of neon and argon in glow discharge lamps. *Applied Optics*, 21(22):4154, 1982. ISSN 1539-4522. doi: 10.1364/ao.21.004154. URL <http://dx.doi.org/10.1364/AO.21.004154>.
- [82] D. M. Kane. Optogalvanic signals generated in a neon positive column discharge by resonant chopped cw radiation at 588.2 nm. *Journal of Applied Physics*, 56(5):1267, 1984. ISSN 0021-8979. doi: 10.1063/1.334131. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.334131>.
- [83] M. T. Carle J. W. Brault H. A. Zarem W. Whaling, W. H. C. Anderson. Argon i lines produced in a hollow cathode source, 332 nm to 5865 nm. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 107(2):149–169, Marzo-Abril 2002.

-
- [84] B.R. Reddy, P. Venkateswarlu, and M.C. George. Optogalvanic spectrum of argon in the visible wavelength region 4150-6700 a. *Optics Communications*, 75(3-4): 267-272, Mar 1990. ISSN 0030-4018. doi: 10.1016/0030-4018(90)90530-7. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018\(90\)90530-7](http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018(90)90530-7).
- [85] Alf Lofthus and Paul H. Krupenie. The spectrum of molecular nitrogen. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 6(1):113, 1977. ISSN 0047-2689. doi: 10.1063/1.555546. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.555546>.