



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**CARACTERIZACIÓN DE LA INTERACCIÓN DE UN
PLASMA DE ABLACIÓN Y UNA DESCARGA
ELÉCTRICA DE ALTA TENSIÓN A RETRASO
CONSTANTE**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

GUILLERMO ABRAHAM QUINTANA SILVA



**DIRECTOR DE TESIS:
DR. HUGO MARTÍN SOBRAL
CIUDAD DE MÉXICO, 2020**



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.

Hoja de datos del jurado

<p>1. Datos del alumno</p> <p>Quintana Silva Guillermo Abraham 55 50 74 61 18 Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Ciencias Física 312112161</p>	<p>2. Datos del tutor</p> <p>Dr. Hugo Martín Sobral</p>
<p>3. Datos del sinodal 1</p> <p>Dra. Mirna Villavicencio Torres</p>	<p>4. Datos del sinodal 2</p> <p>Dr. Arturo Robledo Martínez</p>
<p>5. Datos del sinodal 3</p> <p>Dr. Manuel Gerardo Quintana García</p>	<p>6. Datos del sinodal 4</p> <p>Dr. Ciro Elíseo Márquez Herrera</p>
<p>7. Datos del trabajo escrito</p> <p>Caracterización de la interacción de un plasma de ablación y una descarga eléctrica de alto voltaje a retraso constante.</p> <p>134 p 2020</p>	

**CARACTERIZACIÓN DE LA
INTERACCIÓN DE UN PLASMA DE
ABLACIÓN Y UNA DESCARGA
ELÉCTRICA DE ALTA TENSIÓN A
RETRASO CONSTANTE**

Ciudad Universitaria, 2020

Agradecimientos

A mis padres, Gabriela Silva y Guillermo Quintana, y a mi hermana, Brenda Quintana. Quienes me han apoyado en todo sentido a lo largo de mi vida entera, llenándome de cariño, alentándome a seguir adelante y haciendo de mí una mejor persona gracias a todos sus consejos y palabras de aliento. Sin ustedes, nada de esto hubiera sido posible, este pequeño logro es también suyo. No hay palabras para expresar la gratitud por tanto que han hecho hoy y siempre.

Al Dr. Martín Sobral, por su confianza, y por todo el apoyo que me proporcionó en la última parte de la carrera, ayudándome a iniciar en las actividades experimentales y docentes, y a poder realizar el presente trabajo con sus pacientes y atentos consejos como asesor.

A todos los miembros de “El Instituto”: Daniela Estrada, Alberto Valle, Alberto Osorio, Marco Ramírez, Óscar Márquez, Leonardo Aquino, Óscar Terán, Fernando Gutiérrez y Daniel González. Todos amigos entrañables junto a quienes tuve la fortuna de recorrer el largo camino de la carrera, lleno de momentos inolvidables en las más variadas situaciones. Gracias no solo por ser el mejor equipo de trabajo, sino también por todo el apoyo que me brindaron y por ser los mejores amigos que pude haber encontrado en la universidad.

A Sofía Márquez, quien me ha acompañado durante el tiempo de realización de este trabajo, siempre haciendo que vea de la mejor manera todos los momentos de tensión, llenándome de cariño y apoyo en todo momento. Gracias por estar siempre ahí.

A la Dra. Mirna Villavicencio y al Dr. Gerardo Quintana, por el tiempo dedicado a mi formación académica en los diversos cursos impartidos a lo largo de la carrera, así como por sus observaciones y comentarios que ayudaron a hacer de esta una mejor investigación.

Al Dr. Arturo Robledo, tanto por aceptar formar parte del jurado de tesis, como por sus comentarios y asistencia en la realización experimental y el análisis de datos de este trabajo.

Al Dr. Ciro Márquez, por fungir como sinodal en el jurado de este trabajo.

Al Prof. Jorge Cruz, quien me ofreció ayuda en el momento que la necesité, mis agradecimientos hasta donde quiera que se encuentre.

Al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), por proporcionar una beca de apoyo para la realización del proyecto de tesis.

**CARACTERIZACIÓN DE LA
INTERACCIÓN DE UN PLASMA DE
ABLACIÓN Y UNA DESCARGA
ELÉCTRICA DE ALTA TENSIÓN A
RETRASO CONSTANTE**

La ciencia es la poesía de la realidad.

Richard Dawkins

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó un estudio del efecto que tiene una descarga eléctrica de alto voltaje unipolar sobre un plasma de ablación mediante la técnica de espectroscopía de rompimiento inducido por láser (*LIBS*). El plasma de ablación fue producido sobre un blanco de aleación de aluminio usando un láser *Nd:YAG* pulsado de 5 ns de duración, emitiendo a 1064 nm y una frecuencia de 1 Hz , mientras que la descarga se generó con un electrodo conectado a una fuente de alto voltaje. El estudio se realizó para cuatro distintas energías de ablación en el rango de $3\text{-}50\text{ mJ}$, manteniendo el retraso entre el pulso de ablación y la descarga en 700 ns y una tensión constante de 14 kV .

Usando los gráficos de Saha-Boltzmann fue posible obtener la evolución temporal de la temperatura y de la densidad electrónica del plasma con y sin descarga. Adicionalmente, se comparó la relación señal-ruido obtenida a partir de la señal de *LIBS* integrada en tiempo para diferentes elementos presentes en la aleación con los resultados obtenidos de la caracterización del plasma y las medidas de los cráteres producidos para ambas configuraciones. Los resultados muestran que, dependiendo de la fluencia de ablación empleada, la descarga eléctrica contribuye al aumento de la sensibilidad de la técnica de *LIBS*. Para explicar esto, el estudio de temperatura y densidad realizado, junto con el análisis de cráteres, indican que el fenómeno observado es debido a un incremento del material removido y una re-excitación del plasma de ablación.

ABSTRACT

In this work, the effect of a unipolar high-voltage spark discharge over laser ablation plasmas has been investigated. The ablation plasma was generated by focusing ($\sim 120\text{ }\mu\text{m}$) the fundamental output of a nanosecond *Nd:YAG* laser operated at 1 Hz onto aluminum alloys and the output energy was varied in the $3\text{-}50\text{ mJ}$ range. The electric discharge was produced by placing a high voltage electrode a few millimeters away from the grounded target, so that when the laser plasma fills the gap it triggers the discharge. The employed voltage was 14 kV and the delay between plasmas was kept fixed at 700 ns by varying the distance between the cathode and the anode.

The temporal evolution of the electron temperature and density was obtained for different ablation energies by using Saha-Boltzmann plots. Analysis was performed for laser ablation and laser-triggered discharges arrangements. Besides, temporal integrated signal-to-noise ratio emission for several species was compared with plasma characterization results and ablation crater measurements. Results show that, depending on the used laser fluence, the high-voltage discharge contributes to increase *LIBS* detection sensitivity due to the re-excitation of ablation plasmas and to an increase of removed material.

ÍNDICE

Introducción	1
Capítulo 1. Espectroscopía de rompimiento inducido por láser	5
1.1. Plasma de ablación	6
1.1.1. Evolución temporal y morfología del plasma	
1.1.2. Ablación láser	
1.2. Diagnóstico y caracterización del plasma	13
1.2.1. Equilibrio termodinámico local	
1.2.2. Ensanchamiento de las líneas de emisión	
Ensanchamiento natural	
Ensanchamiento por presión	
Ensanchamiento instrumental	
Ensanchamiento Doppler	
Ensanchamiento Stark	
1.2.3. Análisis espectral	
1.2.4. Cálculo de la densidad electrónica	
1.2.5. Cálculo de la temperatura	
Ecuación de Boltzmann	
Ecuación de Saha-Boltzmann	
Ecuación de Saha-Boltzmann para multielementos	
1.3. Instrumentación típica	28
1.4. Ventajas y aplicaciones de <i>LIBS</i>	29
Capítulo 2. <i>LIBS</i> y descargas eléctricas	31
2.1. Descargas eléctricas aplicadas a <i>LIBS</i>	31
2.2. Descarga eléctrica	34
2.3. Circuito de descarga	35
Capítulo 3. Desarrollo experimental	39
3.1. Especificaciones experimentales	39
3.1.1. Láser	
3.1.2. Espectrógrafo	
3.1.3. Cámara <i>ICCD</i>	
3.1.4. Generador de retrasos	
3.1.5. Fuente de voltaje	

3.1.6. Osciloscopio	
3.1.7. Espira de Rogowski	
3.1.8. Óptica	
3.1.9. Blanco	
3.1.10. Fotodiodo	
3.1.11. Perfilómetro	
3.2. Modelo experimental	50
3.3. Procedimiento de medición	52
3.3.1. Medición de la temperatura usando Saha-Boltzmann en multielementos	
3.3.2. Medición de la temperatura usando Saha-Boltzmann	
Capítulo 4. Análisis de datos y resultados	63
4.1. Caracterización de la descarga eléctrica	63
4.2. Espectros e identificación de líneas	66
4.3. Ajuste de líneas	73
4.3.1. Ensanchamiento instrumental	
4.4. Relación señal a ruido e intensificación	77
4.4.1. Espectros de emisión integrados en tiempo	
4.4.2. Relación señal a ruido	
4.4.3. Intensificación	
4.5. Densidad electrónica	83
4.5.1. Ensanchamiento de las líneas de emisión	
4.5.2. Densidad electrónica de la descarga eléctrica	
4.5.3. Densidad electrónica del plasma de ablación	
4.6. Temperatura electrónica	95
4.6.1. Temperatura del arco	
4.6.2. Temperatura del plasma de ablación	
4.6.3. Ensanchamiento por efecto Doppler	113
4.7. Análisis de cráteres	
Conclusiones	117
Referencias	121
Apéndices	125

Introducción

En la actualidad, conocer la composición de determinados materiales resulta de suma importancia, tanto en el campo de la investigación como en el de la industria, por tal razón se han formulado diversos métodos que permitan cumplir este objetivo. Uno de ellos es el de la espectroscopía de rompimiento inducido por láser (*LIBS*). A grandes rasgos, esta técnica permite conocer la composición de cualquier tipo de muestra, a través del análisis espectroscópico de la luz emitida por un plasma formado sobre el blanco, gracias a un láser pulsado de alta potencia.

Al hacer el análisis espectral del plasma se obtienen los diversos picos de intensidad correspondientes a las líneas de emisión de los elementos que se encuentran presentes en las muestras. Con estos es posible hacer diversos estudios, tanto de la muestra, como de las características morfológicas del plasma en sí misma, como la temperatura, la densidad electrónica o el aumento de señal emitida.

Esta es una técnica que presenta diversas ventajas frente a otras similares: las muestras no requieren de ningún tipo de tratamiento y pueden estar en cualquier estado de agregación, se obtiene alta resolución espacial, se trata de un sistema portable, se pueden hacer análisis remotos con eficacia y eficiencia, entre otras tantas. Sin embargo, también presenta algunas deficiencias, tales como tener una sensibilidad de detección relativamente baja de solo unas cuantas partes por millón.

Por ello, es que se buscan nuevas maneras de aumentar la sensibilidad de detección que sean redituables, eficaces y compatibles con la técnica de *LIBS*. Existen diversas técnicas para lograr este objetivo, tales como usar un segundo láser pulsado, realizar el experimento en una cámara de vacío, utilizar

nanopartículas sobre la muestra, entre otras; sin embargo, una de las adecuaciones que cumple las expectativas de aumento y rentabilidad es la aplicación de una descarga eléctrica de alto voltaje.

En la presente investigación se trabaja con una descarga eléctrica unipolar de alto voltaje formada con un pulso cuadrado de corriente aplicada sobre un plasma de ablación creado con un láser pulsado de alta potencia, el cual se forma sobre una aleación especial de aluminio en condiciones de temperatura ambiente y presión de 1 atm . Se estudió el efecto que la primera tiene sobre el segundo examinando el aumento e intensificación en la señal de emisión para posteriormente indagar en las causas y fenómenos sobre el plasma que llevan a este nuevo comportamiento observado.

Para poder llevar a cabo la operatividad de este trabajo, se utilizaron diversos dispositivos experimentales y equipo especializado, tales como: láser pulsado de alta potencia, espectrógrafo, cámara *ICCD*, generador de retrasos, fuente de alto voltaje, osciloscopio, entre otros. Estos fueron facilitados por la Universidad Nacional Autónoma de México, a través del Laboratorio de Espectroscopía de Plasmas del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología.

El objetivo principal de este estudio consiste en determinar y cuantificar el efecto que la descarga eléctrica de alto voltaje tiene sobre el plasma de ablación, a través del análisis del comportamiento de la relación señal a ruido y de la intensificación de la señal emitida en función del aumento en la energía emitida por el láser, esto en circunstancias particulares de retraso temporal constante entre el plasma y la descarga.

Para poder comprender los parámetros físicos y morfológicos que llevan al comportamiento de la intensificación y de la relación señal a ruido, se realizó un análisis espectroscópico para obtener tanto la temperatura como la densidad electrónica. Esto se obtuvo usando las gráficas de Saha-Boltzmann y el ensanchamiento por efecto Stark, respectivamente [6].

Estos parámetros fueron calculados para los componentes del experimento: el arco formado por la descarga y el plasma de ablación. Con ello, se ha logrado

obtener una explicación más profunda del efecto que un fenómeno tiene sobre el otro.

Asimismo, se obtuvo una caracterización temporal del perfil de la intensidad de corriente aplicada, mismo que proporciona una forma más directa de obtener información de la descarga eléctrica, tales como intensidad máxima y la duración total del pulso cuadrático.

Adicionalmente, se realizó el análisis del volumen de materia removida por efecto de la ablación láser. Para ello, se hicieron cráteres sobre la muestra, las dimensiones de ancho y profundidad de estos fueron medidas con un perfilómetro y su volumen se obtuvo aproximando la forma de estos a la de un paraboloides. La cantidad de masa que se deposita fuera del cráter en la superficie de la muestra no se tomó en cuenta en esta investigación, debido a que esta puede tener una nueva densidad y composición diferente a la original.

En todos los experimentos realizados se compararon siempre los casos en donde es aplicada la descarga eléctrica y en donde únicamente se tiene el plasma de ablación.

El método que se siguió en esta investigación es de tipo investigativo-experimental. Se formuló un arreglo experimental que permitiera realizar un análisis completo, tanto de la descarga eléctrica, como del plasma a través de la correcta recolección de luz de ambos elementos. A la vez, con este modelo se logró que la descarga eléctrica fuera generada con un pulso cuadrado de corriente y que esta se mantuviera en un retraso temporal constante respecto a la formación del plasma de ablación. También fue posible analizar el arco de la descarga y el plasma cambiando únicamente la sección sobre la cual la fibra óptica recolecta la luz emitida.

Se utilizaron cuatro energías emitidas por el láser: 3, 7, 20 y 50 *mJ*. El voltaje con el cual la descarga eléctrica se formó se mantuvo en 14 *kV*; además de que, el retraso temporal existente entre la formación del plasma y la caída de la descarga se mantuvo constante en 700 *ns*.

El cuerpo sobre el cual se realizaron las diversas pruebas fue una muestra de Aluminio 6463, la cual es una aleación conductora que se encuentra bien caracterizada y de la que se conocen los elementos químicos que la componen. Para el análisis espectroscópico se utilizaron las líneas de emisión de especies atómicas provenientes del aluminio, magnesio, silicio y hierro.

Todos los experimentos realizados condujeron a concluir que el aumento observado en la señal de las líneas de emisión se debe principalmente a dos factores: la re-excitación de los componentes que conforman el plasma y la remoción de material en la muestra a analizar; en consecuencia, el uso de descargas eléctricas de alta tensión conduce a una intensificación de hasta veinte veces la señal, misma que, por el fenómeno de re-excitación se ve disminuida para energías mayores aplicadas por el láser, por lo cual esta técnica tiene una mayor utilidad para energías de ablación menores a los 20 mJ . Todo esto permite tener una sensibilidad de detección mucho mayor sobre las trazas minoritarias de la muestra como la observada únicamente con *LIBS*.

Capítulo 1

Espectroscopía de rompimiento inducido por láser

La espectroscopía de rompimiento inducido por láser (*LIBS*, por sus siglas en inglés, *laser-induced breakdown spectroscopy*) es una técnica de análisis que permite conocer la composición de algún material a partir de la creación de un plasma de ablación, es decir, un gas ionizado fuertemente en la muestra a estudiar. Con este tipo de análisis es posible realizar diversos estudios que van desde la identificación de la composición atómica de la muestra hasta la determinación de la concentración relativa de algún elemento.

El plasma ya mencionado se forma gracias al uso de un láser pulsado de alta potencia, el haz producido por este es enfocado en la muestra mediante una lente convergente, el plasma produce vaporización del material y, con ello, se generan especies atómicas libres, tanto iónicas como neutras. La luz que es emitida por el plasma es colectada típicamente usando una fibra óptica para que esta pueda ser analizada con un dispositivo de dispersión. Debido a que el destello de cada plasma genera una sola señal medible con duración de una fracción de segundo, se suele hacer un promedio al considerar la señal proveniente de múltiples adquisiciones.

Dado el funcionamiento del procedimiento se considera que *LIBS* es una técnica de espectroscopía de emisión atómica. Esto, debido a que la información relevante se obtiene a partir del análisis de la luz emitida al considerar que cada elemento de la naturaleza, tanto iónico como neutro, tiene un espectro de emisión único que ayuda a identificarlos.

Con base en lo anterior, el estudio del plasma de ablación resulta de suma importancia, puesto que es este el elemento que proporciona de manera directa la información de la composición de los materiales a analizar. A continuación, se revisarán las principales características de este fenómeno.

1.1. Plasma de ablación

1.1.1. Evolución temporal y morfología del plasma

El plasma utilizado es generado usualmente usando a una fuente pulsada del orden de nanosegundos, llegando incluso a los femtosegundos, razón por la cual la evolución temporal del plasma ocurre en un periodo de tiempo muy pequeño que alcanza los cientos de microsegundos.

En los momentos más tempranos de la vida del plasma, la conjunción de la radiación Bremsstrahlung (debida a la pérdida de energía por el frenado de los electrones libres al estar en presencia de algún núcleo atómico) y de radiación proveniente de la recombinación de los átomos con los electrones libres, genera un espectro de emisión casi continuo que presenta pocas variaciones de la intensidad.

La existencia de este fondo puede dificultar las mediciones, pues las líneas de emisión correspondientes a los elementos minoritarios en el material se verían opacadas por el mismo. Por ello, se considera la evolución temporal del plasma omitiendo sus primeros momentos de vida. Lo anterior se logra al sincronizar el detector con la caída del pulso, de manera que pueden obtenerse espectros para diversos tiempos específicos de retraso (t_d) con el pulso láser en los cuales comienza a observarse el fenómeno y con determinado tiempo de exposición (t_b).

Conforme el plasma evoluciona en el tiempo las especies presentes en el material van apareciendo, de suerte que en un inicio se observan predominantemente las especies ionizadas, seguidas de las neutras para finalizar con las moléculas. En la Figura 1 se pueden apreciar los datos ya mencionados.

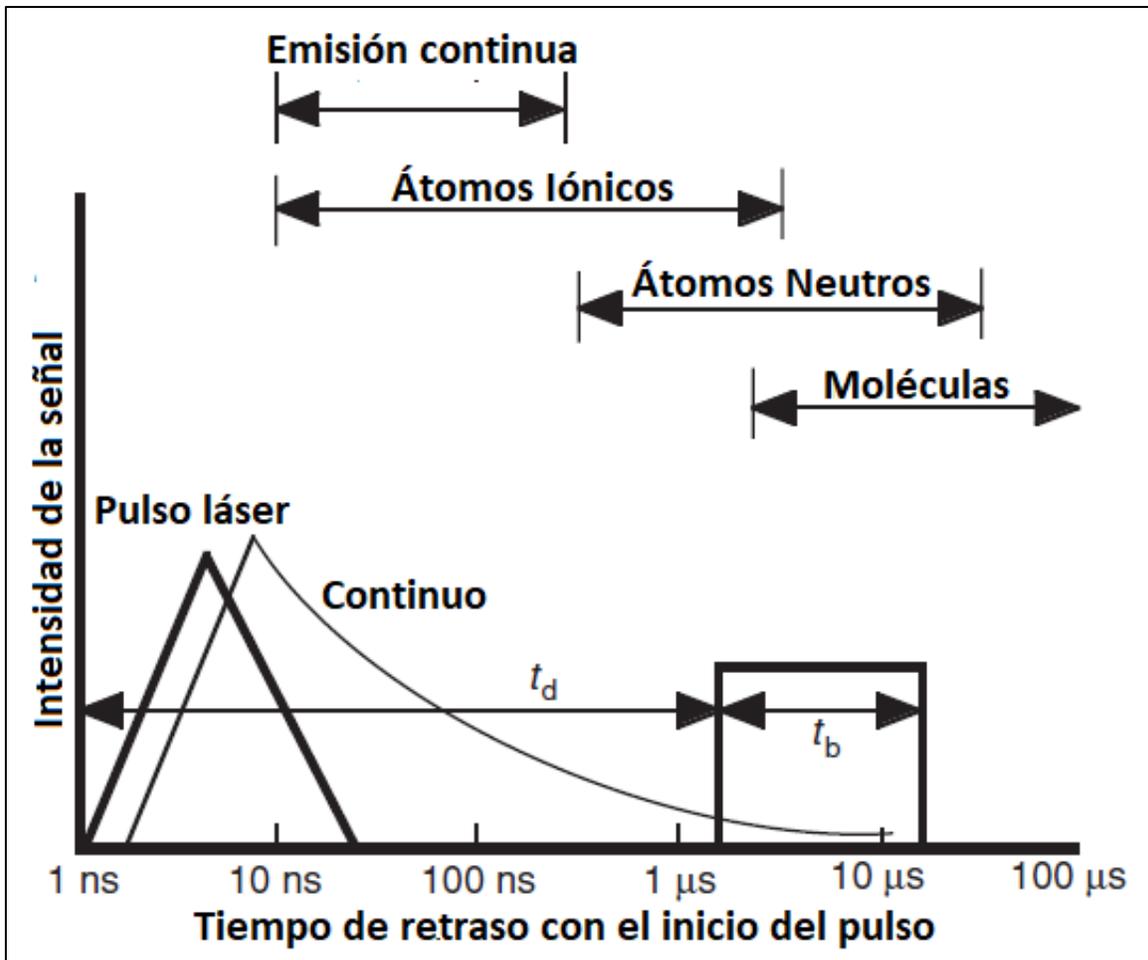


Figura 1. Instantes posteriores a la formación del plasma inducido por láser. Se muestra la evolución de las especies dentro del plasma [1].

Por otra parte, considérese que hay dos fenómenos mediante los cuales se puede llegar al rompimiento a través de la excitación óptica: en el primero, se tienen electrones libres que sirven como receptores de energía a través de colisiones triples con fotones y elementos neutros; en el segundo, ocurre una avalancha de ionización en la región focal.

En los momentos entre colisiones, los electrones libres son acelerados debido a la presencia del campo eléctrico proveniente del pulso láser, lo que conduce a una termalización de la distribución de energía electrónica. Conforme la energía electrónica crece, las colisiones producidas generan una mayor ionización y un aumento en el número de electrones libres; lo cual desemboca en una mayor absorción de energía y, por ende, se produce la avalancha de especies.

Posteriormente al rompimiento, el plasma comienza a expandirse en todas direcciones, de suerte que la velocidad de propagación es mayor en la dirección de la lente, pues es de donde viene el haz láser; lo que genera que el plasma posea una forma alargada de pluma. En promedio, la velocidad inicial de propagación es de 10^5 m/s y la onda de choque formada por la expansión emite un chasquido audible para el ser humano debido al rompimiento dieléctrico del aire. Durante todo este proceso el plasma emite señales que pueden ser utilizadas para identificar los componentes de la muestra objeto de análisis.

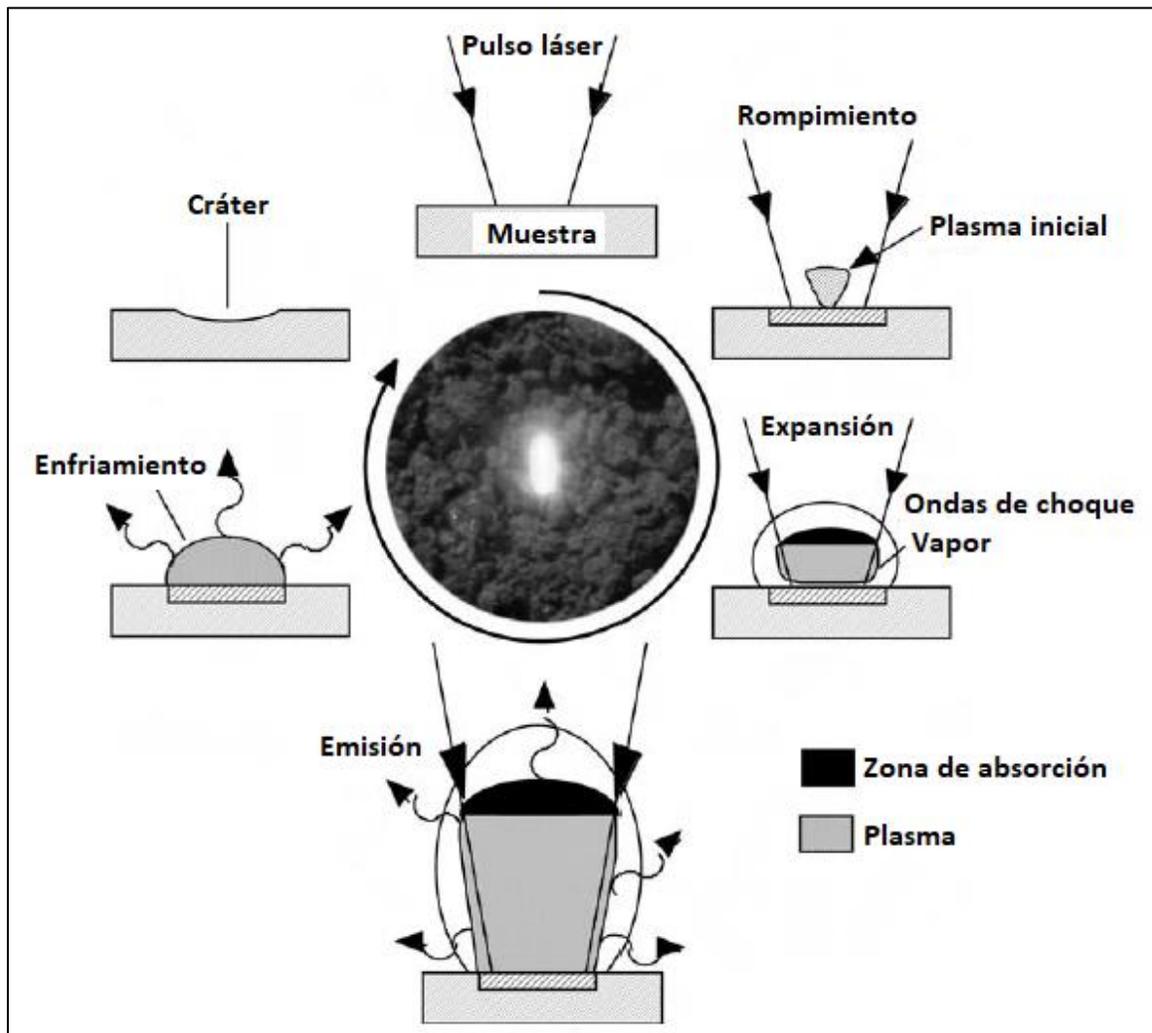


Figura 2. Evolución temporal de un plasma inducido por láser [1].

Finalmente, el plasma inducido por láser comienza a decaer y a enfriarse a medida que los elementos que lo componen comienzan a ceder toda su energía.

Esto sucede a través de una recombinación de los mismos: los electrones se recombinan con los iones para formar átomos neutros y algunos de estos últimos se recombinan para formar moléculas. Así, la mayor parte de la energía se disipa en radiación y conducción.

En el lugar donde el láser fue aplicado queda un cráter producto de la remoción de materia. En la Figura 2 se observa esquemáticamente las diversas etapas de la vida de un plasma.

Por otra parte, dentro del plasma los fenómenos colectivos juegan un papel de suma importancia, pues todas las partículas cargadas que lo conforman interactúan entre sí, con lo que el movimiento de todas está correlacionado gracias al alcance de las fuerzas electrostáticas que se generan entre ellas. Lo anterior implica que, necesariamente los plasmas cumplen con que los fenómenos colectivos tienen una fuerte predominancia en los procesos internos de este.

En este sentido, se requieren parámetros que permitan determinar las dimensiones donde hay una predominancia de determinado tipo de fenómeno. Un ejemplo de esto es el radio de Debye, con esta cantidad es posible determinar el volumen dentro del cual las interacciones individuales dominan sobre las colectivas debido al encuentro entre los campos eléctricos de las partículas con diferente carga. Así, se tiene un criterio para determinar la existencia del plasma, este sería que el radio de Debye sea mucho menor que el tamaño del plasma completo.

Para hallar la forma del radio de Debye, considérese una partícula con carga q sumergida en un plasma de carga neutra con potencial cero. Si se define a n_e y a n_i como las densidades electrónica y iónica del plasma respectivamente, se tiene que alrededor de la partícula cargada se genera una densidad de carga de la forma siguiente [5]:

$$\rho = e (n_i - n_e) . \quad (1)$$

Análogamente, alrededor de la carga hay un potencial V , por lo que la ecuación de Poisson a resolver es [5]:

$$\nabla^2 V = - \frac{\rho}{\epsilon_0} = - \frac{e (n_i - n_e)}{\epsilon_0}. \quad (2)$$

Si hay un equilibrio termodinámico en el sistema formado por la carga y el plasma, entonces las densidades obedecen la distribución de Boltzmann y por ende [5]:

$$n_e = \bar{n}_e \exp\left\{\frac{e V}{k T}\right\}, \quad (3)$$

$$n_i = \bar{n}_i \exp\left\{-\frac{e V}{k T}\right\}. \quad (4)$$

Si adicionalmente se considera que, cuando el potencial V tiene un valor nulo se cumple que $\bar{n}_e = \bar{n}_i$ y que se está en el régimen donde $eV \ll kT$ entonces el potencial total es de la forma [5]:

$$V(r) = \frac{q}{4 \pi \epsilon_0 r} \exp\left\{-\frac{r}{\rho_D}\right\}, \quad (5)$$

donde finalmente ρ_D es el radio de Debye, misma cantidad que matemáticamente se expresa como [5]:

$$\rho_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T}{2 e^2 n_e}} \approx \left[50 \sqrt{\frac{T}{n_e}} \right] m, \quad (6)$$

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

La segunda igualdad de la ecuación (6) es obtenida partir de la sustitución de las constantes involucradas, de manera que, el resultado final para el radio de Debye se halla dado en metros (m). Por ejemplo, para una temperatura de $10,000 K$ y una densidad electrónica de $10^{22} m^{-3}$ (valores típicos para un plasma de *LIBS*) se obtiene un valor aproximado de $5 \times 10^{-8} m$ para el radio de Debye, lo cual es, en efecto, mucho menor que el tamaño del plasma en general, el cual puede alcanzar extensiones del orden de unos cuantos milímetros.

1.1.2. Ablación láser

Como se ha mencionado, un láser pulsado con la irradiancia suficiente (potencia emitida por unidad de superficie) es capaz de generar un plasma que calienta y vaporiza material de la muestra en la superficie de impacto. En los primeros instantes del fenómeno, cuando el plasma se encuentra levemente ionizado, este, junto con el material evaporado, son calentados por la energía del láser que no atraviesa la muestra. Con la energía suficiente, el plasma se vuelve opaco para el láser, con lo cual la superficie queda protegida y el plasma se expande en la dirección de incidencia del láser, tal como se explicó anteriormente. Esto ocurre cuando la densidad electrónica del plasma (n_e) y la longitud de onda del láser (λ) satisfacen la relación [5]:

$$n_e \sim \frac{10}{\lambda^2} \frac{1}{\text{cm}^3}, \quad (7)$$

donde λ está dada en micrómetros. Por ejemplo, para una longitud de onda de $1,000 \text{ nm}$ (similar a la usada en el presente trabajo), la densidad electrónica necesaria es de 10^{21} cm^{-3} .

Cuando lo descrito previamente ocurre, la morfología del plasma tiene la estructura mostrada en la Figura 2, donde la onda de choque cubre a la zona de absorción seguida del frente del plasma. A este modelo de evolución se le denomina de detonación sustentada por láser (*LSD* por sus siglas en inglés, *laser-supported detonation*).

A energías mayores, las tres zonas se fusionan en una sola, por lo que es necesario usar otro modelo llamado radiación sustentada por láser (*LSR* por sus siglas en inglés, *laser-supported radiation*).

La ablación en sí misma depende de diversos factores, tanto del láser como del blanco. Esto se hace evidente para fluencias mayores o iguales al orden de mJ/cm^2 , pues cuando se aplican varios pulsos seguidos, el haz del láser incide directamente sobre material que fue derretido y recondensado sobre la superficie de la muestra. Esto cambia la reflectividad de la superficie y se forma un cráter

que posee elevaciones significativas alrededor del él, las cuales puede interferir con las mediciones al cambiar la altura de ablación. Por ello, no es recomendable realizar un número excesivo de pulsos para una misma medición.

Nótese que, al haber un depósito de material derretido existe la posibilidad que se hayan evaporado elementos de la muestra original selectivamente, por lo que la composición puede verse alterada.

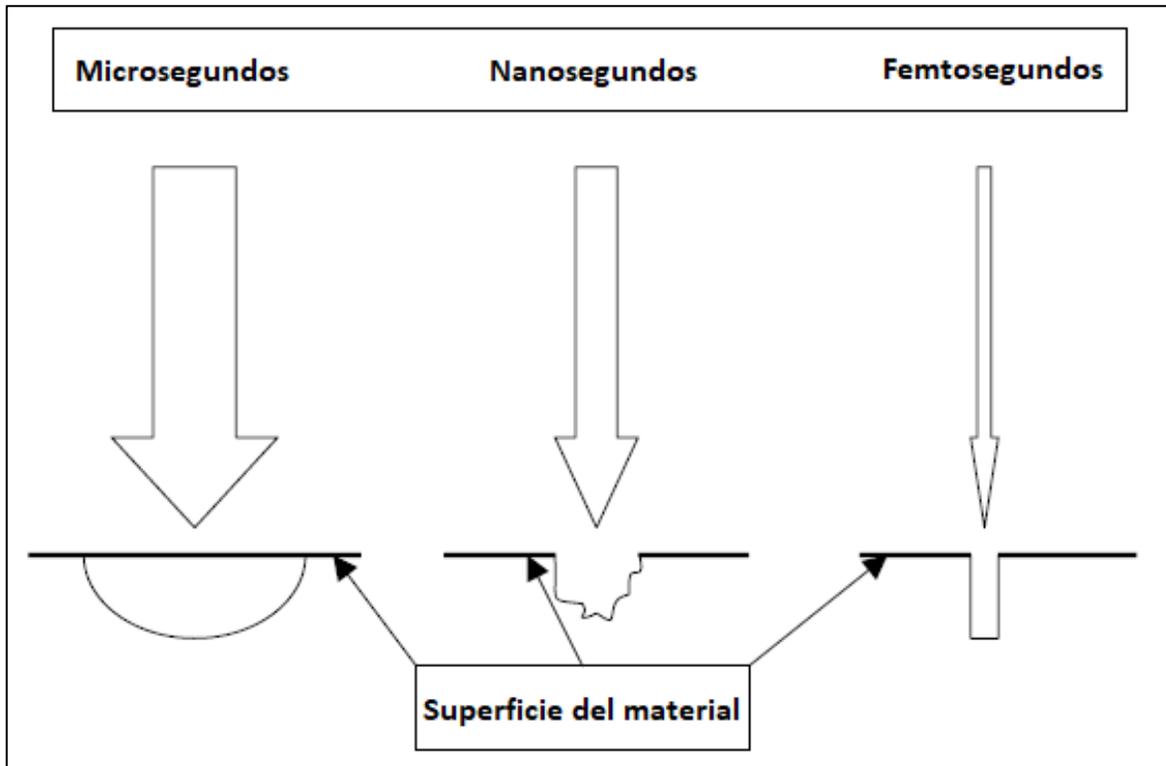


Figura 3. Dependencia de la forma del cráter con la duración del pulso [2].

Es posible calcular un estimado de la densidad de potencia mínima para que un pulso láser genere vaporización usando la ecuación siguiente [2]:

$$I_{\text{mín}} = \rho L_v \sqrt{\frac{\kappa}{\Delta t}} \quad ; \quad [I_{\text{mín}}] = \frac{W}{\text{cm}^2}, \quad (8)$$

donde ρ es la densidad física, L_v es el calor latente y κ es el coeficiente de difusión térmica, todas propiedades del material que conforma al blanco; mientras que Δt es la duración del pulso.

De la ecuación (8) cabe recalcar la dependencia con la duración del pulso, misma que afecta incluso a la manera en la que el cráter se forma. Como se puede ver en

la Figura 3 los láseres de pico o femtosegundos presentan la ventaja de que la interacción del pulso con la superficie termina antes de que el plasma en sí mismo se forme, lo que permite excavar hoyos con una precisión mayor en comparación con los láseres de tiempos más largos, como los de micro o nanosegundos, en donde esta separación no sucede.

En forma análoga a la ecuación (8), es posible calcular la cantidad de masa removida por la acción del pulso láser usando la siguiente ecuación [2]:

$$M = \frac{E (1 - R)}{C_p (T_b - T_0) + L_v}, \quad (9)$$

donde E es la energía del láser, T_0 es la temperatura con la que se realizó el experimento (en este caso sería la temperatura ambiente), R es la reflectividad, C_p es el calor específico, T_b es el punto de ebullición propio del material en el medio, estas últimas tres son propiedades de la superficie.

1.2. Diagnóstico y caracterización del plasma

1.2.1. Equilibrio termodinámico local

Para caracterizar de forma correcta al plasma se considera en un inicio las propiedades del conjunto general formado por átomos iónicos y neutros, electrones y moléculas, esto da un panorama más amplio al que se obtendría tomando las especies individuales. Si hay un equilibrio termodinámico en el sistema, entonces algunas propiedades del plasma, tales como la distribución de velocidades o la población relativa de niveles de energía, pueden ser descritas en términos de la temperatura.

No obstante, es bastante extraño encontrar sistemas que se hallen en un equilibrio termodinámico total, por ello se utiliza una aproximación denominada equilibrio termodinámico local (*LTE* por sus siglas en inglés, *local thermodynamic equilibrium*).

En este modelo se supone que es posible definir en cada punto espacial una temperatura local. Así, el sistema entero puede ser descrito a través de la densidad y temperatura electrónicas. Esto necesariamente implica que el equilibrio termodinámico ocurre en una pequeña región y este varía entre regiones adyacentes.

Cuando se está bajo en régimen del *LTE* la función de distribución que describe a la velocidad de los electrones es la función de Maxwell, es decir [2]:

$$f_M = \left(\frac{m_e}{2\pi k T} \right)^{3/2} \exp \left\{ \frac{-m_e v^2}{2k T} \right\}, \quad (10)$$

donde m_e es la masa del electrón y v es la velocidad electrónica.

Esta aproximación resulta ser de suma importancia, pues bajo este régimen es válido considerar que las concentraciones relativas de una misma especie en el plasma pueden ser obtenidas mediante la ecuación [3]:

$$I_{mn} = \frac{h \nu_{mn}}{4\pi} A_{mn} N_m, \quad (11)$$

donde A_{mn} es la probabilidad de transición del nivel m al n y ν_{mn} es la frecuencia emitida en la misma transición, h es la constante de Planck. La densidad atómica o iónica en el nivel m (N_m), puede ser calculada usando una distribución de Boltzmann [3]:

$$\frac{N_m}{N} = \frac{g_m}{Q(T)} \exp \left\{ \frac{-E_m}{k T} \right\}, \quad (12)$$

donde $Q(T)$ es la función de partición, E_m es la energía del nivel m , g_m es el peso estadístico y N es la densidad total. Estos cuatro componentes de la ecuación son correspondientes todos a una misma especie.

La ecuación (12) fue formulada respecto al estado base, para obtener una población relativa de niveles de energía respecto a cualquier nivel se debe usar

entonces la siguiente expresión, misma que también sigue la forma de la distribución de Boltzmann [2]:

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{g_m}{g_n} \exp\left\{\frac{-(E_m - E_n)}{k T}\right\}. \quad (13)$$

No obstante, no siempre es posible usar el *LTE* para describir al plasma. En algunos casos no hay un equilibrio entre los procesos dentro del sistema, por lo que no hay distribución de estados excitados, concentraciones relativas balanceadas o una distribución de la energía dentro del volumen del plasma. Por esta razón es que existen diversos criterios para determinar en qué rangos es válido usar el *LTE* como modelo base. Uno de los principales se define con la siguiente expresión, en la que se da la densidad electrónica necesaria (n_e) para poder aplicar correctamente el modelo [5]:

$$n_e \gg (1.6 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}) \sqrt{T} (\Delta E^3), \quad (14)$$

donde ΔE es el cambio de energía correspondiente a la transición atómica dado en eV. A pesar de brindar un parámetro para la aplicación del método, se trata de una condición difícil de satisfacer para las transiciones poco energéticas pues se requieren diferencias de energía superiores a los 2 eV. Además, para una temperatura de 10,000 K debería haber una densidad electrónica superior a 10^{16} cm^{-3} , circunstancia que se puede cumplir, pero solamente para los primeros instantes de vida del plasma [5]. Bajo estas consideraciones se dice que el plasma se encuentra en *LTE* parcial.

1.2.2. Ensanchamiento de las líneas de emisión

Las líneas de emisión observadas en los espectros obtenidos mediante la técnica de *LIBS* poseen siempre un ancho diferente de cero. Esto se debe tanto a la influencia de factores externos como a características internas del plasma. A continuación, se tratarán algunas de las causas que llevan a este fenómeno.

Ensanchamiento natural

El ensanchamiento natural tiene su origen en el tiempo de vida finito que tienen los estados excitados debido a la emisión espontánea. Este hecho aparece tanto en la teoría clásica como en la cuántica. Clásicamente, el teorema de la banda prohibida estipula que para la radiación se cumple lo siguiente [5]:

$$\Delta\omega \Delta t \sim 1, \quad (15)$$

lo cual implica una misma distribución de frecuencias [5],

$$\Delta\nu \sim \frac{1}{2\pi \Delta t}. \quad (16)$$

Esto es completamente análogo a lo que sucede con el principio de incertidumbre de Heisenberg y la distribución de energías [5]:

$$\Delta E \Delta t \sim \hbar \quad ; \quad \Delta E = \hbar \Delta\omega. \quad (17)$$

No obstante, a pesar de las similitudes que hay entre ambos modelos, existe una diferencia conceptual entre ellos. En la teoría clásica de radiación, la distribución de frecuencias es atribuida al decaimiento del tren de onda emitido por el plasma, mientras que, cuánticamente se atribuye este hecho al ancho finito de los niveles discretos de energía involucrados en la transición.

Ensanchamiento por presión

Experimentalmente se observa que las líneas de emisión sufren tanto un corrimiento como un ensanchamiento debido a la presión generada por iones y electrones y también si la presión del medio es aumentada; incluso, se ha observado que aparecen líneas que corresponden a transiciones atómicas prohibidas.

Todas estas perturbaciones tienen su origen en la interacción que tienen las partículas en el plasma con los átomos o moléculas que emiten o absorben radiación. Esto genera que el tratamiento que se le debe dar a este proceso sea bastante complejo.

Una primera aproximación consiste en ver a la radiación emitida por los átomos como trenes de onda que son cortados de forma abrupta por las colisiones internas en un tiempo promedio. Con lo que el número de átomos no perturbados después de un tiempo t puede ser modelado de la misma manera que la vida media, es decir [5]:

$$N(t) = N(0) \exp\left\{-\frac{t}{t_0}\right\}, \quad (18)$$

donde t_0 es el tiempo promedio.

Ensanchamiento instrumental

Debido a que la luz del plasma pasa por diversos elementos ópticos dentro de los aparatos de medición, es un hecho que las líneas de emisión van a sufrir un ensanchamiento producto de este camino óptico. Sin embargo, es posible medir el ensanchamiento instrumental utilizando lámparas espectroscópicas de baja presión. Si se desprecia el ancho natural se obtiene entonces un aproximado del ancho correspondiente a los instrumentos experimentales.

El ensanchamiento instrumental tiene su origen en diversos factores que van desde el hecho de que los fenómenos de difracción en la óptica interna amplían la imagen hasta otros como que la rendija de entrada del dispositivo de análisis espectroscópico tiene un ancho finito físico, por lo que la línea espectral hereda esta cualidad.

Ensanchamiento Doppler

Como su nombre lo indica, este tipo de ensanchamiento se debe al efecto Doppler, este fenómeno consiste en el aparente corrimiento en la longitud de onda del espectro de emisión debido al movimiento de la fuente respecto al observador, de tal forma que, si el corrimiento se da en un sentido decreciente indica que la fuente se acerca, mientras que, en el caso contrario la fuente se aleja.

En el caso de fuentes de laboratorio, como lo es un plasma, el fenómeno se presenta debido al movimiento termal de los componentes de emisión, tales como átomos y moléculas. Lo que se observa es todo un conjunto de corrimientos

correspondiente a la gama de velocidades en el área de observación, esto desemboca directamente en un ensanchamiento no homogéneo de las líneas de emisión.

Nótese de lo anterior, que el ensanchamiento Doppler necesariamente depende de la distribución de velocidades de los átomos, la cual, como ya se ha mencionado, es la distribución de Maxwell; por lo que este hecho puede ser fácilmente caracterizado tomando un estado de equilibrio termodinámico. Así, si la fuente se aproxima hacia el observador con una velocidad v_x el corrimiento por efecto Doppler está definido por [5]:

$$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{v_x}{c}, \quad (19)$$

donde c es la velocidad de la luz, λ_0 es una longitud de onda inicial y ν_0 es una frecuencia inicial.

Ensamchamiento Stark

Dentro de un plasma se genera un campo eléctrico microscópico que proviene de la presencia de iones y electrones en este. La interacción que puede haber entre partículas cargadas y átomos es descrita mediante el efecto Stark, por lo que el ensanchamiento de las líneas que tiene su origen en este fenómeno se le conoce como ensanchamiento Stark. Una característica de este efecto es que divide a los niveles de energía simétricamente, por lo que necesariamente el ensanchamiento también ocurre de forma simétrica.

En el caso de las especies multielectrónicas, se tiene que estas no poseen un momento dipolar permanente, por lo que al estar en presencia del campo eléctrico se les induce un momento dipolar. Así, si el campo eléctrico es \bar{E} el momento inducido sería de la forma $\alpha\bar{E}$ donde α es la polarizabilidad [5].

La interacción que se genera entre el dipolo inducido y el campo eléctrico estaría definida entonces por la relación $\alpha\bar{E}^2$. Además, si la distancia de separación entre

ambos elementos es R entonces esta perturbación necesariamente debe ser proporcional a $1/R^4$ [5].

En el caso del átomo de hidrógeno se observa que el estudio de la interacción entre el dipolo y el campo eléctrico se ve simplificada, pues esta es proporcional únicamente al campo eléctrico \bar{E} y a $1/R^2$ [5].

1.2.3. Análisis espectral

Existen diversas técnicas de análisis para realizar un diagnóstico completo del plasma que resultan efectivas a su manera. Por ejemplo, con el scattering de Thompson y la prueba de Langmuir es posible hacer una buena aproximación de la densidad electrónica, o usando técnicas de interferometría se pueden hallar cambios sutiles en el índice de refracción de la muestra. Sin embargo, en este caso concierne una de las principales técnicas de diagnóstico, en la cual se considera la relación existente entre el perfil de las líneas espectrales emitidas con propiedades del plasma, tales como densidad electrónica o temperatura.

Como se mencionó anteriormente hay diversos procesos que provocan que las líneas aumenten su ancho. Por lo que, dependiendo del proceso que se encuentre involucrado en mayor medida en el ensanchamiento es el perfil estadístico que se le dará. Así, si el ensanchamiento no es simétrico es porque este se debe únicamente al efecto Doppler. En este caso, lo conveniente es hacer un ajuste Gaussiano, es decir que tendría un perfil de la forma siguiente: [2]

$$I(\sigma) = \sqrt{\frac{4 \ln(2)}{\pi \Gamma^2}} \exp\left\{-\frac{4 \ln(2) (\sigma - \sigma_0)^2}{\Gamma^2}\right\}, \quad (20)$$

donde σ es el número de onda dado por:

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad ; \quad c = \nu \lambda, \quad (21)$$

y, Γ es el ancho completo a la mitad del máximo del ajuste en cuestión (*FWHM* por sus siglas en inglés, *full-width at half-maximum*), mismo que puede ser hallado con [2]:

$$\Gamma = \sigma_0 \sqrt{\frac{8 k T \ln(2)}{M c^2}}, \quad (22)$$

donde M es la masa de la especie que está emitiendo.

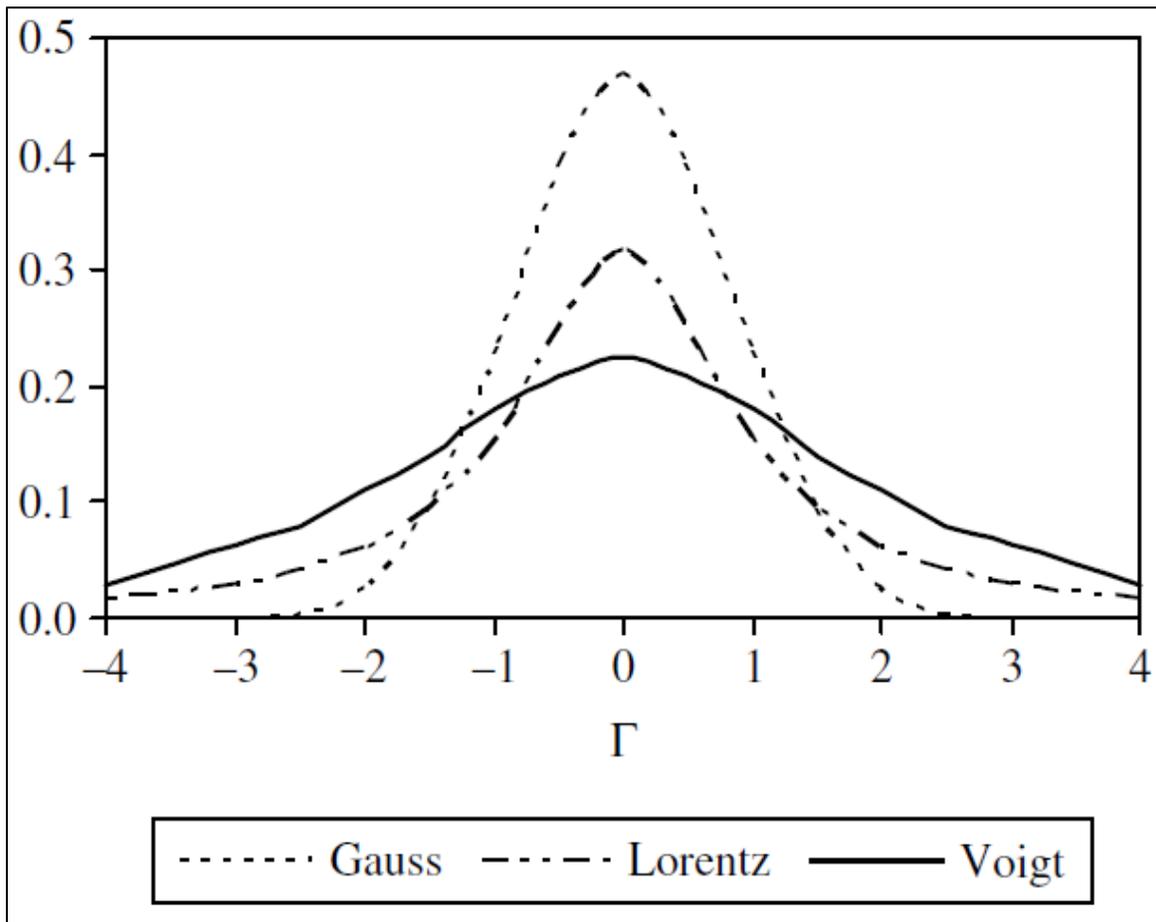


Figura 4. Comparación de los perfiles de Lorentz, Gauss y Voigt [2].

Si, por otra parte, el ensanchamiento se debe en mayor medida a las colisiones entre partículas cargadas, es decir al ensanchamiento Stark, o al ensanchamiento natural que las líneas de emisión sufren, entonces se obtiene un perfil que puede ser descrito de mejor forma con la función de Lorentz, es decir [2]:

$$I(\sigma) = \frac{\Gamma}{2\pi \left[(\sigma - \sigma_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 \right]} \quad (23)$$

De igual forma, en las ecuaciones (22) y (23) σ_0 es el número de onda de la transición de estado [2].

Si se toma la convolución de ambos modelos, se obtiene el denominado perfil de Voigt. En la Figura 4 se puede ver una comparación entre los tres tipos de perfiles para un mismo valor del *FWHM*. El modelo de Lorentz tiene una predominancia en los extremos del ajuste, mientras que el modelo Gaussiano tiene mayor injerencia en el centro de la distribución [2].

El ensanchamiento proveniente de la instrumentación del experimento tiende a tener un perfil simétrico, por lo que es preciso utilizar un ajuste de Lorentz para hallar este ancho. Nótese que el perfil es el mismo que el del ensanchamiento Stark, por lo que estos dos anchos pueden ser restados de manera directa sin necesidad de utilizar una convolución que lleve al perfil de Voigt.

1.2.4. Cálculo de la densidad electrónica

En términos generales, los ensanchamientos que tienen mayor relevancia dentro del análisis de datos son el Stark y el Doppler. En primera instancia, para el caso del efecto Doppler se tiene que, usando la ecuación (22) y realizando el cambio de número de onda a longitud de onda se obtiene que el ensanchamiento estaría dado por [4]:

$$\Delta\lambda_{Doppler} = \lambda_0 \sqrt{\frac{8 k T \ln(2)}{M c^2}}, \quad (24)$$

donde λ_0 es la longitud de onda central correspondiente a la transición atómica y M es la masa atómica del elemento.

En segunda instancia, en el caso del efecto Stark se tiene que el ensanchamiento proveniente de transiciones aisladas de átomos neutros e ionizados una vez es principalmente causado por colisiones con electrones, por lo que el *FWHM* puede

ser calculado usando una aproximación de colisiones que lleva una corrección debida a las colisiones de los iones. Así, el ancho de una línea puede ser calculado usando la siguiente expresión [4]:

$$\Delta\lambda_{Stark} = \left[1 + 1.75 A \left(1 - \frac{3}{4} N_D^{-1/3} \right) \right] 2 w_{Stark} \left(\frac{N_e}{10^{16} cm^{-3}} \right), \quad (25)$$

donde $\Delta\lambda_{Stark}$ es el *FWHM* de la línea, N_D es el número de partículas dentro de la esfera de Debye, A es un parámetro sin dimensiones, N_e es la densidad electrónica y w_{Stark} es el parámetro de ensanchamiento Stark. Este último elemento es un valor que se determina experimentalmente y que depende de la longitud de onda que se observe.

La ecuación (25) es una buena aproximación cuando se cumple que $N_D \geq 2$. Sin embargo, en condiciones típicas de *LIBS* es posible despreciar la aportación de la parte iónica, por lo que se puede reducir únicamente a lo siguiente [4]:

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2 w_{Stark} \left(\frac{N_e}{10^{16} cm^{-3}} \right), \quad (26)$$

Nótese que, de la ecuación (26), es posible obtener un aproximado de la densidad electrónica si es que se tiene un valor conocido del parámetro de ensanchamiento Stark. Sin embargo, este parámetro se obtiene de forma experimental, por lo que para obtener un resultado más preciso de la densidad electrónica se requiere considerar que para cada transición existe una densidad electrónica de referencia (N_{ref}), con la que se obtiene el valor del parámetro. Esto convierte a la ecuación anterior en [4]:

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2 w_{Stark} \left(\frac{N_e}{N_{ref}} \right). \quad (27)$$

En trabajos como los de Konjevic *et. al.* (2002), Bukvic *et. al.* (2004) o Dimitrijevi *et. al.* (1995) es posible encontrar tanto los valores experimentales del parámetro de ensanchamiento Stark, como los de la densidad electrónica de referencia para diversas transiciones atómicas con una precisión bastante alta.

1.2.5. Cálculo de la temperatura

Ecuación de Boltzmann

Anteriormente se mencionó que suponiendo que el sistema se encuentra en *LTE* es posible describir la densidad iónica con la distribución de Boltzmann [6]:

$$\frac{N_m^z}{N^z} = \frac{g_m^z}{Q^z(T)} \exp\left\{\frac{-E_m^z}{k T}\right\}. \quad (28)$$

La ecuación (28) difiere de la (12) en que a esta se le agregó el superíndice z que representa la ionización de la especie, de forma que $z = 0$ para una especie sin ionización y $z = 1$ para una especie ionizada una vez.

Por otra parte, la emisividad para una transición particular entre el nivel m y el n (ε_{mn}^z) para alguna especie puede calcularse como [6]:

$$\varepsilon_{mn}^z = \frac{hc}{\lambda_{mn}} A_{mn}^z N_m^z, \quad (29)$$

donde los parámetros incluidos fueron definidos con anterioridad. Esta cantidad puede hallarse de manera sencilla para cada transición al identificarla como el área bajo la curva de la línea de emisión.

Despejando N_m^z de la ecuación (28) y sustituyendo en (29) se obtiene entonces [6]:

$$\varepsilon_{mn}^z = \frac{h c}{\lambda_{mn}} A_{mn}^z \frac{N^z g_m^z}{Q^z(T)} \exp\left\{\frac{-E_m^z}{k T}\right\}. \quad (30)$$

Haciendo los despejes correspondientes y tomando el logaritmo natural de la expresión anterior se obtiene la llamada ecuación de Boltzmann [6]:

$$\ln\left(\frac{\varepsilon_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z}\right) = -\frac{1}{k T} E_m^z + \ln\left(\frac{h c N^z}{Q^z(T)}\right). \quad (31)$$

Con esta expresión es posible hacer un cálculo estimado de la temperatura del plasma. Esto se realiza al graficar varios valores del lado izquierdo de la igualdad –que representarían a las ordenadas– contra los niveles de energía del estado

superior de la transición –que serían las abscisas–. Luego, realizando un ajuste lineal de la gráfica se obtiene la temperatura usando el valor de la pendiente [6]:

$$m = - \frac{1}{k T}, \quad (32)$$

donde m es la pendiente. A la gráfica resultante de este procedimiento se le conoce como gráfica de Boltzmann.

Ecuación de Saha-Boltzmann

Por otra parte, considérese que bajo un estado de *LTE*, la relación que describe a la densidad de especies que poseen un estado de ionización consecutivo es la ecuación de Saha [6]:

$$\frac{N_e N^z}{N^{z-1}} = \frac{2 Q^z(T)}{Q^{z-1}(T)} \left(\frac{m_e k T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \frac{E_\infty^{z-1} - \Delta E_\infty^{z-1}}{k T} \right\}, \quad (33)$$

donde E_∞^{z-1} es la energía de ionización de las especies con nivel $z-1$, mientras que ΔE_∞^{z-1} es una corrección a E_∞^{z-1} correspondiente a las interacciones en el plasma, esta se da como [7]:

$$\Delta E_\infty^{z-1} = 3 z \frac{e^2}{4 \pi \varepsilon_0} \left(\frac{4 \pi N_e}{3} \right)^{1/3}. \quad (34)$$

Únicamente en este caso debe considerarse la convención dada por H. Griem (1997) para el número de ionización, pues en este se considera que $z = 1$ corresponde a un estado ionizado una vez mientras que $z = 2$ corresponde a un estado ionizado dos veces [7, 8].

Combinando las ecuaciones de Saha y de Boltzmann se crea un método mediante el cual se pueden incluir líneas provenientes de diversas especies de un mismo elemento, con lo que el análisis se ve enriquecido. Al sustituir la ecuación (33) en la expresión para la emisividad (29) y al despejar y aplicar el logaritmo natural en ambos lados de la relación se obtiene la llamada ecuación de Saha-Boltzmann [6]:

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right)^* = - \frac{1}{k T} E_m^{z*} + \ln \left(\frac{h c N^z}{Q^z(T)} \right). \quad (35)$$

Nótese que, esta tiene la misma estructura que la ecuación de Boltzmann con la salvedad de que se deben hacer algunos cambios en los términos que llevan un superíndice (*). Primeramente, en la parte izquierda de la ecuación debe hacerse la corrección siguiente [6]:

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right)^* = \ln \left(\frac{\varepsilon_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right) - B^z(T, N_e), \quad (36)$$

donde $B^z(T, N_e)$ es un término de corrección dependiente de la temperatura y de la densidad electrónica [6]:

$$B^z(T, N_e) = \ln \left(2 \left[\frac{m k}{2 \pi \hbar^2} \right]^{3/2} \frac{T^{3/2}}{N_e} \right). \quad (37)$$

En segundo lugar, en cuanto a la energía del nivel superior, se debe hacer una corrección al agregar un término dependiente de la energía de ionización del estado ionizado más bajo, quedando así [6]:

$$E_m^{z*} = E_m^z + \sum_{j=0}^{z-1} (E_\infty^j - \Delta E_\infty^j). \quad (38)$$

Cuando se trata de átomos neutros estas correcciones no tienen efecto, por lo que la ecuación de Saha-Boltzmann se reduce a la ecuación de Boltzmann. De igual forma el procedimiento para determinar la temperatura es el mismo, pues se realiza a través de un ajuste lineal.

No obstante, es importante hacer notar que en la corrección (36) se incluye un término que depende de la temperatura, y este es un parámetro que inicialmente no se conoce, más aún, este es el parámetro a determinar. Sin embargo, de la ecuación de Saha-Boltzmann se puede ver que la parte de las abscisas tiene una

variación de la temperatura predominate sobre las ordenadas, pues la primera va como $1/T$ mientras que la segunda va como $\ln(T^{3/2})$ [9].

Lo anterior lleva a la conclusión de que, para determinar la temperatura por este procedimiento es necesario usar un método iterativo, es decir, se debe dar un valor aproximado inicial a la temperatura para determinar el valor de las ordenadas; después de realizar el ajuste se obtiene un nuevo valor para la temperatura usando la ecuación (32), que puede ser usado nuevamente para calcular las ordenadas y volver a realizar el ajuste lineal. Este proceso se repite las veces necesarias hasta que la temperatura tienda a un valor de convergencia. Las iteraciones necesarias no son muchas pues la convergencia se da rápidamente.

Ecuación de Saha-Boltzmann para multielementos

Como se vio anteriormente, con la ecuación de Boltzmann se puede determinar la temperatura del plasma usando líneas de emisión de un mismo nivel iónico, mientras que, con la ecuación de Saha-Boltzmann se puede hacer lo propio con líneas de emisión de diferentes niveles iónicos, pero del mismo elemento químico. Para aplicar este procedimiento usando líneas de diferentes elementos es necesario realizar algunas modificaciones a la ecuación de Saha-Boltzmann.

En primer lugar, para facilitar los cálculos se considera que el plasma se encuentra en un estado tal que, la estequiometría de este es igual a la de la muestra. En segundo lugar, la ecuación de Saha no es aplicable en este caso debido a que la relación de ionización es diferente para cada elemento, pues esta depende de la función de partición.

En tercer lugar, la aplicación de la ecuación de Saha en condiciones típicas de *LIBS* permite despreciar las especies con nivel iónico mayor o igual a $z = 2$, debido a su baja densidad relativa en el plasma. De esta forma, la densidad total de átomos y especies iónicas se puede aproximar como [10]:

$$N_{\alpha} = N_{\alpha}^0 + N_{\alpha}^1, \quad (39)$$

donde α denota a un elemento químico en particular. De igual forma se tiene que la densidad de átomos neutros para un elemento α (N_α^0) se halla dada por [10]:

$$N_\alpha^0 = \frac{N_\alpha}{1 + S_\alpha^{10}}, \quad (40)$$

donde S_α^{10} es la relación de proporcionalidad entre la densidad de átomos neutros e iónicos. Esta cantidad se deduce a partir de la ecuación de Saha, obteniéndose [10]:

$$S_\alpha^{10} = \frac{N_\alpha^1}{N_\alpha^0} = \frac{2 Q_\alpha^1(T)}{N_e Q_\alpha^0(T)} \left(\frac{m_e k T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \frac{E_{\infty, \alpha}^0 - \Delta E_\infty^0}{k T} \right\}. \quad (41)$$

En esta expresión se reitera el hecho de que la relación depende tanto de la función de partición ($Q_\alpha^z(T)$) como de la energía de ionización ($E_{\infty, \alpha}^0$), ambas siendo particulares para un elemento α .

Al suponer estequiometria dentro del plasma, también se asume que las concentraciones porcentuales de cada elemento (C_α) presente en el mismo son tales que cumplen la relación [10]:

$$N_\alpha = \frac{C_\alpha}{100} N, \quad (42)$$

donde N es densidad total en el plasma. Usando esta última expresión y la ecuación (40) es posible describir a la ecuación de Saha-Boltzmann como [10]:

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{mn, \alpha}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right)^* = - \frac{1}{k T} E_{m, \alpha}^{z, *} + \ln(h c N), \quad (43)$$

en este caso las correcciones correspondientes son [10]:

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{mn, \alpha}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right)^* = \ln \left(\frac{\varepsilon_{mn, \alpha}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right) - B^z(T, N_e) - D_\alpha(T, N_e), \quad (44)$$

$$E_{m, \alpha}^{z, *} = E_{m, \alpha}^z + z E_{\infty, \alpha}^0. \quad (45)$$

En el caso de las ordenadas se tienen dos términos de corrección, el primero es el descrito anteriormente en la ecuación (37), mientras que el segundo término se describe con la expresión [10]:

$$D_{\alpha}(T, N_e) = \ln \left(\frac{C_{\alpha}}{100} \frac{1}{Q_{\alpha}^0(T) (1 + S_{\alpha}^{10})} \right). \quad (46)$$

Para las abscisas, únicamente se agrega una corrección a la energía del nivel superior debido a que es la energía de ionización del estado base del elemento en cuestión.

Al incluir estas correcciones, la temperatura del plasma se calcula de la misma forma que en el caso de la ecuación de Saha-Boltzmann, esto es mediante un procedimiento iterativo de ajustes lineales en el que se deduce la temperatura a través de la pendiente resultante.

La ecuación (43) puede ser aplicada a líneas de emisión de diferentes elementos, pero con el mismo grado de ionización. En este caso se tendría que no es requerido usar la corrección correspondiente a $B^z(T, N_e)$, pero si es necesaria la corrección $D_{\alpha}(T, N_e)$ para la diferenciación de los elementos, obteniéndose una especie de ecuación de Boltzmann para multielementos.

1.3. Instrumentación típica

Anteriormente se mencionó de forma muy simplificada la conformación de un sistema típico de *LIBS*. Este se compone de un láser pulsado de alta potencia que genere el plasma en la muestra, un dispositivo para observar las líneas espectrales emitidas y un sistema para colectar la luz emitida. Las especificaciones de cada uno de estos elementos dependerán de diversos factores, tanto de la muestra como del objetivo experimental requerido. De igual forma, habrá diversos elementos ópticos que pueden ser agregados dada la disposición espacial del experimento. En la Figura 5 se muestra el arreglo común utilizado en estos experimentos [1].

En el caso de la fuente de radiación hay diversos factores que influyen en la elección de un láser, algunos de estos son la energía del pulso, el espaciamiento temporal entre pulsos, sistemas de mantenimiento y condiciones de seguridad, peso o tamaño.

En general, uno de los más usados en esta técnica son los láseres pulsados de estado sólido de *Nd:YAG* con *Q-switch* (como el utilizado en el presente trabajo). Este tipo de láseres emiten pulsos con un ancho de entre 5 y 15 ns con una longitud de onda principal de 1064 nm y que, con la ayuda de cristales dobladores, se pueden obtener longitudes de onda menores, es decir, los armónicos superiores; la longitud de onda a usar depende tanto del material a usar como de la potencia deseada.

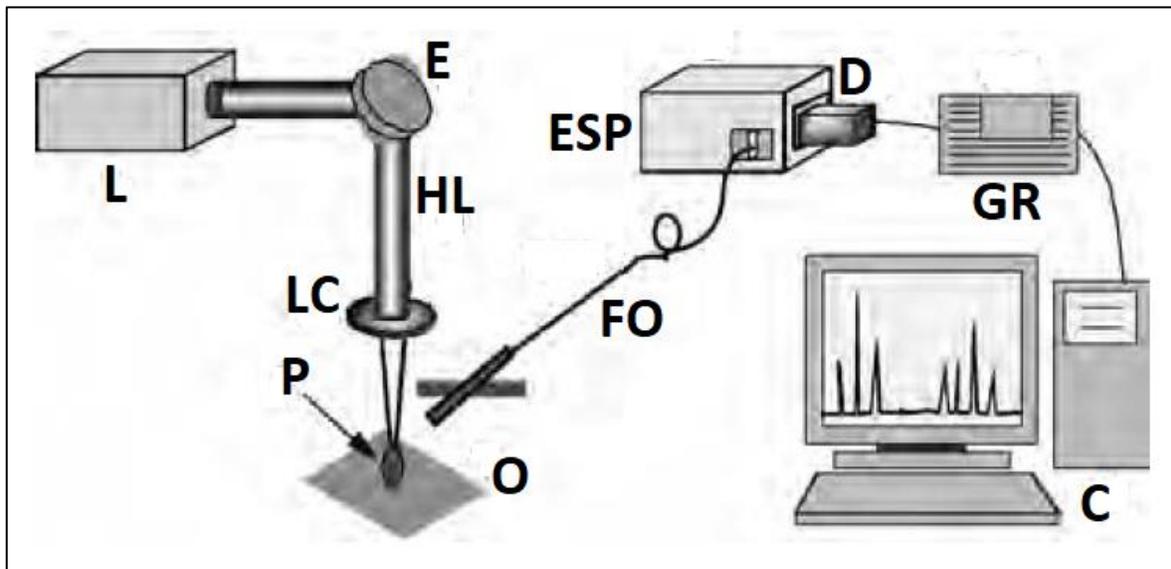


Figura 5. Arreglo experimental típico de LIBS. Los elementos correspondientes son: láser (L), espejo (E), haz del láser (HL), lente convergente (LC), plasma (P), objetivo (O), fibra óptica (FO), espectrógrafo (ESP), detector (D), generador de retrasos (GR) y computadora (C) [1].

Para monitorear las líneas de emisión se utiliza un espectrógrafo. Nuevamente, las características de este dependen de los objetivos deseados. Algunos puntos importantes a considerar para seleccionar un espectrógrafo son: la resolución de observación y el ancho de espectro con el que se puede trabajar. Este último punto resulta de suma importancia, ya que, si se está analizando una muestra con varios elementos se requerirá un espectrógrafo con un ancho de longitudes de

onda bastante grande, mientras que en el caso contrario se puede usar un espectrógrafo con un ancho mucho menor, tal como lo es un monocromador.

1.4. Ventajas y aplicaciones de LIBS

LIBS es una técnica que ofrece diversas ventajas frente a otros métodos de análisis espectroscópico. En primera instancia, cualquier material puede ser estudiado, ya sea que se encuentre en estado líquido, sólido o gaseoso, además de que la muestra requiere de una pequeña o nula preparación.

También, la resolución espacial que se obtiene con esta técnica es bastante alta alcanzando una resolución micrométrica, dependiendo esta del sistema de enfoque utilizado y de la forma del haz del láser. De igual forma, otra gran ventaja que presenta es que, este es un sistema que se puede hacer portátil gracias a que no requiere de un exceso de dispositivos de análisis; además de que, al no requerir de una gran cantidad de materia para obtener un espectro aceptable para analizar, se considera que es una técnica poco destructiva.

Otro aspecto a considerar es que, con esta técnica se pueden estudiar diversos elementos químicos de una sola vez y de forma rápida, pues la generación del pulso y el análisis espectral se hacen al mismo tiempo. Al utilizar un láser como fuente de radiación es posible analizar muestras de manera remota, hecho que resulta de suma utilidad para el estudio de muestras peligrosas para la salud humana. Utilizando *LIBS* se puede obtener un perfil de profundidad de la muestra en cuestión. Este tipo de análisis permite determinar el grosor de un recubrimiento, además de la composición química de este.

Estas y otras ventajas son las que hacen que *LIBS* tenga una variedad de aplicaciones en diversos campos de la investigación y de la industria; no obstante, dependiendo del objetivo deseado y del tipo de muestra a analizar, el arreglo experimental puede cambiar y las condiciones experimentales impuestas se pueden optimizar para obtener mejores resultados.

Capítulo 2

***LIBS* y descargas eléctricas**

2.1. Descargas eléctricas aplicadas a *LIBS*

A pesar de las diversas ventajas que *LIBS* posee, esta es una técnica que, frente a otras técnicas de análisis espectral, presenta una relativa baja sensibilidad al detectar solo algunas partes por millón. Por esa razón, se buscan diversas técnicas que puedan aumentar la sensibilidad de detección. Una de ellas es el uso de descargas eléctricas a través de diversos métodos y de diversas formas de estudio.

Algunas alternativas para aumentar la sensibilidad de *LIBS* son poco viables debido a que su costo monetario es elevado al requerir de dispositivos especiales, como un segundo láser o una cámara de vacío. Por esta razón, utilizar una descarga eléctrica resulta una opción económica al únicamente requerir un capacitor y una fuente de voltaje [23].

El método se basa en excitar de nuevo al plasma de ablación para aumentar la duración de la emisión y, por ende, ampliar los límites de detección. Con esto, se espera también recalentar el plasma y poder obtener una disminución en la relación señal a ruido relativa [31].

La efectividad de este método radica también en que la excitación del plasma puede ser controlada con el voltaje inducido sobre el mismo. Así, al aumentar el voltaje, parámetros como la relación señal a ruido o el aumento en la intensidad de las líneas tienen un crecimiento considerable [32-38]. Bajo el mismo concepto también se observa un aumento en los límites de detección, por lo que, el objetivo principal de aplicar este modelo se ve cumplido [23, 32].

De igual forma, se observa que hay un aumento en la temperatura y en la densidad electrónica dentro del plasma, tanto al incrementar el voltaje aplicado [32], como al comparar con la gráfica obtenida únicamente con ablación láser [23, 31, 37, 38]. En este último caso, también es posible observar que la vida del plasma aumenta al igual que el volumen de este [38].

No obstante, esta técnica implica que los cráteres formados en el material sean diferentes a los que se formarían únicamente usando el láser. Esto se debe en parte a que la descarga eléctrica derrite material extra que es depositado nuevamente dentro del cráter [38]. Como se mencionó antes, este hecho cambia la constitución del blanco, por lo que es necesario cambiar la zona de ablación entre cada ronda de pulsos.

Para los objetivos de esta investigación se optó por realizar el experimento dejando el voltaje aplicado fijo y variar la energía de incidencia del láser. Al dejar fijo el retraso temporal entre el láser y la descarga eléctrica para todas las energías, se obtiene una condición diferente a las utilizadas en los experimentos previamente mencionados.

En cuanto al arreglo experimental, hay diversas formas de aplicar la descarga eléctrica sobre el pulso láser o sobre el blanco. En los trabajos de Li *et. al.* [32], Kexue *et. al.* [33, 34], Zhou *et. al.* [35, 36], Hou *et. al.* [37], Nassef *et. al.* [38], Rahman *et. al.* [39], Guenther *et. al.* [40], entre otros más, el arreglo empleado utiliza dos electrodos de tal forma que la descarga eléctrica ocurre en el espacio que hay entre ellos, mismo lugar por donde el láser se abre paso hacia el blanco. Cuando el plasma es formado sobre la muestra, se induce que la descarga eléctrica caiga entonces en ese punto. Este modelo permite tener una descarga eléctrica totalmente centrada, en el lugar deseado pues el rayo cae por el primer electrodo, pasa a través del plasma y llega al segundo electrodo. Además, la posición de los electrodos puede cambiar ya sea en forma de V o simplemente colocados horizontalmente sobre el blanco.

Por otra parte, en el trabajo presentado por Chen *et. al.* [41] se utiliza al blanco como cátodo y un electrodo hace el papel de ánodo, de forma que ambos están

conectados a la fuente de voltaje. Nótese que esto también induce que la descarga caiga siempre sobre el blanco. Es también importante remarcar que en todos los arreglos anteriores fue necesario el uso de un circuito eléctrico que permitiera cargar un capacitor para que, a su vez, este descargara un pulso sobre el blanco deseado.

En este trabajo se utilizó un arreglo similar al propuesto por Sobral *et. al.* [23] y Robledo *et. al.* [31], en donde se plantea el uso de un solo electrodo colocado cerca del blanco para que el láser induzca la caída de la descarga unipolarmente, esto permite controlar el retraso temporal entre el pulso láser y la descarga eléctrica.

El tipo de descarga utilizado en estos experimentos es un pulso eléctrico cuadrado. Aquí la descarga eléctrica es inducida por la formación del plasma de ablación en el blanco conectado a tierra. Esto incrementa la señal de *LIBS* sin que haya interrupciones en el voltaje suministrado a la descarga [23].

Igual que en los casos anteriores, se utiliza un circuito que, a grandes rasgos, consta de un capacitor cargado por una fuente de voltaje, por lo que con este modelo también es posible monitorear el comportamiento de la descarga usando una espira de Rogowski [31].

Con esta, se puede ver en tiempo real el retraso temporal que existe entre la formación del plasma y la caída de la descarga eléctrica (t_{D-P}). Existen diversos factores que afectan este tiempo de retraso; sin embargo, se ha observado de manera experimental que dicho parámetro varía de acuerdo a la relación de proporcionalidad [23]:

$$t_{D-P} \propto \left(\frac{E}{p}\right)^{-m}, \quad (47)$$

donde E es el campo eléctrico aplicado, p es la presión y m es un número que se encuentra entre 8.27 y 11.6. Si se considera que la presión atmosférica no presenta cambios significativos en el tiempo, a menos que un factor externo influya, la ecuación (47) puede reducirse únicamente a [23]:

$$t_{D-P} \propto (E)^{-m} \propto (V)^{-m}, \quad (48)$$

donde V es el voltaje aplicado, mismo que necesariamente es proporcional al campo eléctrico [23].

En el caso del experimento realizado en este estudio, el tiempo de retraso t_{D-P} se mantuvo en un valor constante, al igual que el voltaje aplicado, por lo que no resulta necesario hacer un tratamiento para el cálculo del parámetro m .

2.2. Descarga eléctrica [30]

Para los objetivos de esta investigación resulta importante tratar el tema de las descargas eléctricas, específicamente es necesario hablar sobre las descargas de pulso o de chispa.

Las descargas de pulso ocurren cuando se aplica un voltaje que supere el nivel de rompimiento en condiciones de presión mayor o igual a la presión atmosférica y con separaciones entre cátodo y ánodo superiores a un centímetro. Esto implica el uso de voltajes del orden de los cientos de miles de volts para romper el momento dieléctrico del medio.

La descarga genera un chispazo que podría describirse como un rayo en miniatura, debido a que cuando el voltaje de rompimiento es superado entre el ánodo y el cátodo se forma un arco de descarga cuya forma depende de las condiciones en que se forme. El arco es acompañado de un sonido audible para el oído humano proveniente de la onda de choque de la descarga, lo cual tiene su origen en que hay un aumento repentino en la presión del ambiente que rodea a la descarga.

Para generar descargas de pulso es necesario utilizar un circuito que, a través de una resistencia y una fuente de voltaje, cargue un capacitor y que, a su vez, pueda descargarse por medio de un electrodo conductor.

El voltaje en los electrodos decrece abruptamente debido a la caída de voltaje en la resistencia o a la rápida descarga del capacitor, lo que genera que el arco de

descarga se forme en el medio. Sin embargo, es posible que el arco se forme más de una vez si el voltaje en los electrodos no baja lo suficiente antes del enfriamiento de la descarga. Si la fuente de voltaje es lo suficientemente poderosa como para mantener al pulso durante un tiempo muy largo y a través de una distancia mayor, se debe realizar un tratamiento diferente que sería más similar al estudio de un rayo natural.

La caída de una descarga de pulso puede ser manipulada a través de un estímulo externo como lo puede ser la distancia entre los electrodos. En este caso, se utilizó el plasma como estímulo debido a que la formación de este en el blanco induce la caída de la descarga.

Una particularidad de este tipo de descargas es que si se estudia el espectro de emisión generado por el arco, se encuentra que las líneas de emisión corresponden con los elementos del ambiente en el cual la descarga se llevó a cabo. En el caso del presente trabajo la descarga se realizó en aire a presión atmosférica, por lo que la descarga emitió líneas de oxígeno y nitrógeno.

2.3. Circuito de descarga

En el estudio de las descargas eléctricas, generalmente se utiliza un capacitor lo suficientemente resistente para generar este fenómeno. Sin embargo, en la práctica se observa que los capacitores convencionales generan descargas eléctricas oscilantes que se alternan, por lo que en múltiples ocasiones la corriente y, por ende, la transferencia de potencia, se ven anuladas. Por esta razón, se busca construir un circuito que permita generar pulsos cuadrados de descarga eléctrica, con ello se vería eliminada cualquier oscilación en la señal.

Considérese un cable coaxial, este elemento electrónico consta de dos conductores adyacentes que están aislados entre sí. Debido a su estructura puede ser usado como un tipo de capacitor. Sin embargo, este es un dispositivo de parámetros distribuidos, por lo que el comportamiento de la descarga eléctrica

generada con un cable coaxial puede ser considerablemente diferente al obtenido con un capacitor convencional.

Un cable coaxial se puede clasificar como una línea de transmisión. Como tal, las ondas electromagnéticas se propagan a través de su longitud completa en un tiempo finito τ dado por [23]:

$$\tau = \frac{l}{v}, \quad (49)$$

donde l es la longitud del cable y v es la velocidad de propagación de las ondas en el cable. Esta última cantidad puede ser calculada como [23]:

$$v = \sqrt{\frac{1}{LC}} = \sqrt{\frac{c}{\epsilon_r}}, \quad (50)$$

donde c es la velocidad de la luz, C es la capacitancia, L es la inductancia y ϵ_r es la permitividad; estas últimas tres son propiedades físicas del material del cable. La primera igualdad de la ecuación (50) corresponde a materiales magnéticos, mientras que la segunda corresponde a materiales no magnéticos [23].

Al igual que en el caso óptico, cuando un pulso eléctrico atraviesa una interfaz de un medio a otro con diferente impedancia, parte de él será transmitido y parte será reflejado. Por ejemplo, si el cable queda abierto en una de sus terminales, el voltaje aplicado se reflejará con la misma amplitud y polaridad. Si, por otra parte, sucede que en una de las terminales hay un corto circuito, entonces el pulso se reflejará con una polaridad inversa a la original. Estas propiedades pueden ser utilizadas de manera adecuada para obtener el circuito deseado.

Considérese el circuito de la Figura 6. En él se está presuponiendo que el valor de la resistencia R_L es igual al valor de la impedancia característica del cable (Z_0) y que el cable se encuentra cargado a un voltaje positivo V_0 .

Si al tiempo $t = 0$ se cierra el interruptor (SG) aparecerá un voltaje de carga con valor $V_0/2$, que marcará el inicio de un pulso de corriente con una amplitud [23]:

$$I = \frac{V_0}{2 R_L}. \quad (51)$$

Al mismo tiempo, en $t = 0$ se genera un pulso de amplitud $-V_0/2$ que se propaga por el cable de derecha a izquierda, con lo que el voltaje local del cable comienza a decaer a su paso hasta $V_0/2$ [23].

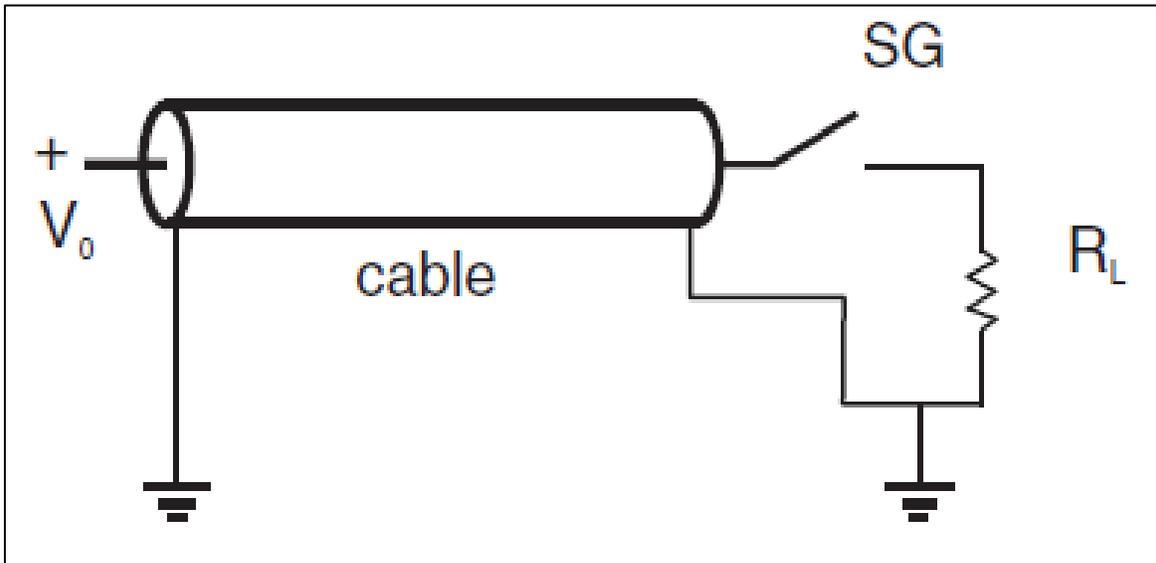


Figura 6. Diagrama del circuito de descarga para generar pulsos cuadrados [23].

Después de un tiempo $t = \tau$ este pulso alcanzará el final izquierdo del circuito y será reflejado con la misma polaridad y amplitud, es decir, $-V_0/2$. En este momento el pulso viajará hacia la derecha, por lo que a su paso el voltaje local será llevado ahora hasta cero [23].

Así, cuando este frente alcance el interruptor en un tiempo $t = 2\tau$, el voltaje de carga caerá también a cero, con lo que el pulso de corriente se termina. El producto final de todo este proceso es un pulso cuadrado de duración finita 2τ y de amplitud constante igual a la descrita en la ecuación (51) [23].

Este modelo de circuito se reprodujo en la realización de esta labor para poder completar el modelo experimental de descarga eléctrica mencionado en la sección primera de este capítulo.

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

3.1. Especificaciones experimentales

En primera instancia, se presenta un listado de las características y especificaciones experimentales correspondientes a cada uno de los instrumentos utilizados en este trabajo.

3.1.1. Láser

En la parte experimental se utilizó un láser pulsado de alta potencia de *Nd:YAG* marca *Continuum* modelo *Surelite III*. Este láser funciona con barras de neodimio (Nd^{3+}) dopadas con YAG por las siglas itrio aluminio granate ($[Y_3Al_{15}O_{12}]_{13}$), materiales que poseen una buena estabilidad y conductividad térmica [11].

El láser emite radiación coherente en la zona del infrarrojo a 1064 nm . Sin embargo, esto puede ser cambiado mediante generadores de armónicos para emitir en 532 , 355 , 266 y 213 nm , tal como se mencionó anteriormente. Usando la longitud de onda en el infrarrojo se obtiene la mayor emisión de energía, siendo que esta puede llegar hasta los $1,000\text{ mJ}$ al cambiar el voltaje de la lámpara. Igualmente, la emisión se da en pulsaciones de 5 ns con una frecuencia que puede ser variada entre los 0.1 Hz y los 10 Hz . El haz láser posee un perfil Gaussiano, lo cual garantiza una divergencia baja y una alta uniformidad espacial [12].

El láser también cuenta con un modo de operación de acceso directo al disparo (*Direct Access Triggering, DAT*) que permite sincronizar los disparos del láser con algún dispositivo a través de un mediador, tal como un generador de retrasos [13].

La cabeza de salida del láser es una modelo 711-06, la cual arroja un ancho de haz de 10 mm. Esta es bombeada por una lámpara de xenón que posee una presión de entre 1 y 3 atm y un sistema de descarga con duración de 200 μ s [13].

La producción de pulsos cortos se da vía la aplicación del método del Q-switch, con el cual se agrupa energía dentro de la cavidad del láser para producir el pulso de gran potencia y poca duración. Al cambiar el retraso del Q-switch se puede variar la energía con la que el pulso es emitido [13].

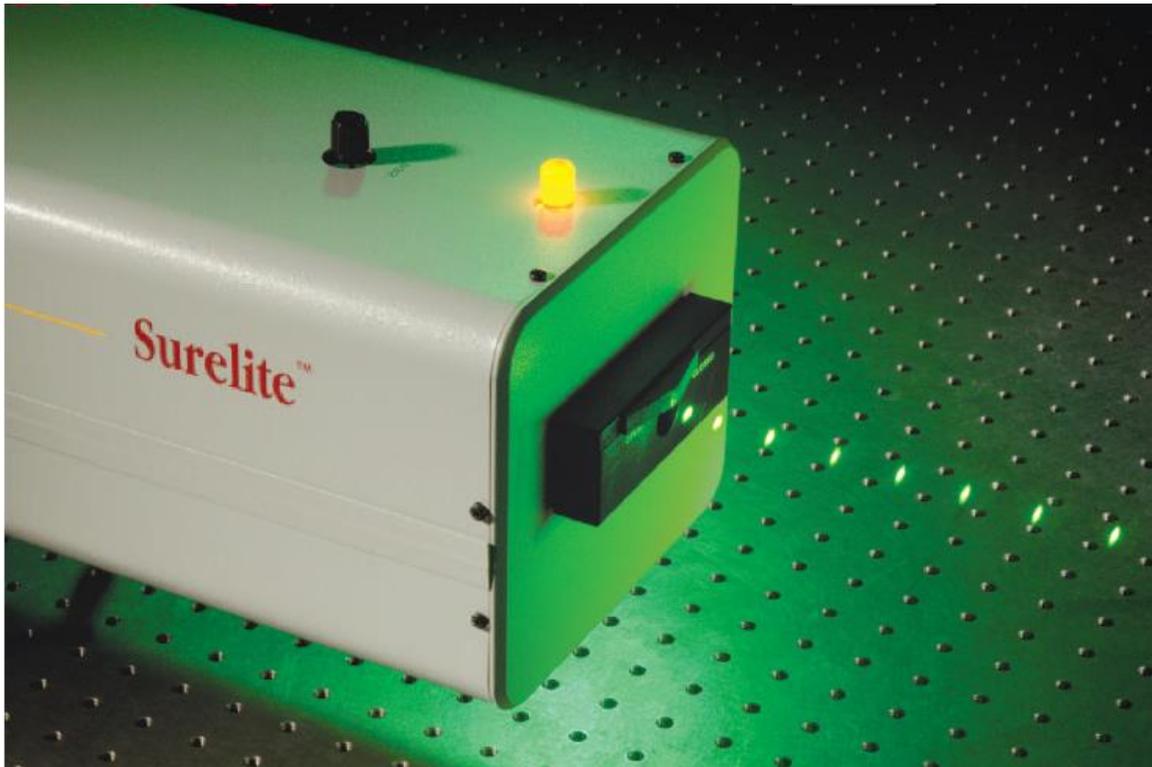


Figura 7. Fotografía de láser Continuum Surelite III emitiendo en 532 nm [12].

Para tener la mayor potencia posible, se utilizó la longitud de onda de 1064 nm a una frecuencia de 1 Hz. Se usaron cuatro diferentes energías, siendo estas de 3, 7, 20 y 50 mJ a las cuales les corresponde un retraso del Q-switch de 496, 492, 467 y 427 μ s. De igual forma se utilizó en modo de control externo para poder sincronizar este dispositivo con la cámara ICCD.

3.1.2. Espectrógrafo

El espectrógrafo utilizado en este caso fue un modelo *Spectra Pro 2500* marca *Acton Research*. Este aparato utiliza el diseño de un monocromador Czerny-

Turner (Figura 8)- Este tipo de dispositivos contiene una rejilla de difracción que permite dividir un haz de luz en todos sus componentes, con lo cual es posible observar una sección pequeña del espectro óptico.

El modelo utilizado posee una base rotatoria que permite tener tres rejillas diferentes al mismo tiempo. Dependiendo de la densidad de líneas que esta posea será el rango de longitud de onda que se pueda observar, por lo que, para los objetivos de este trabajo, se utilizó una rejilla de 1800 líneas por milímetro, con la cual el dispositivo permite ver un ancho de aproximadamente 14 nm alrededor de una longitud de onda central a seleccionar [14].

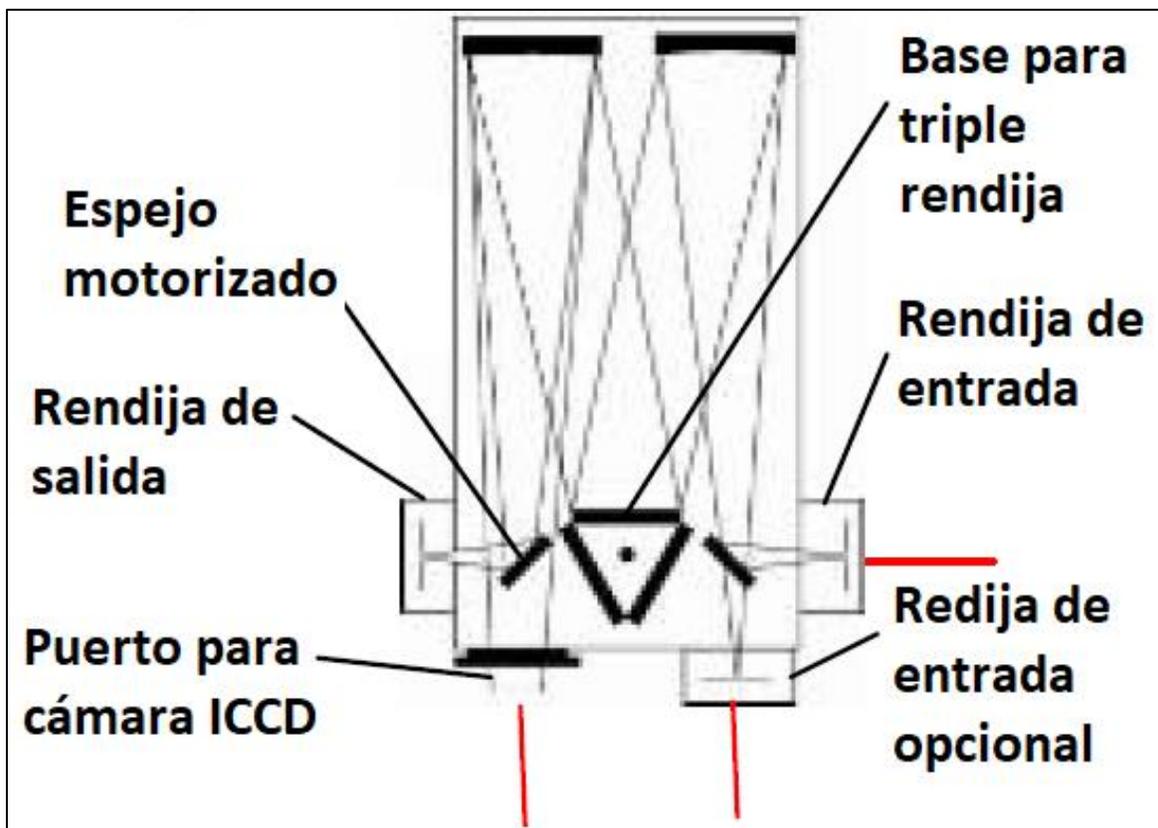


Figura 8. Diagrama del espectrógrafo Spectra Pro 2500 Acton Research [14].

La rendija de entrada tiene un ancho variable que puede ser cambiado con un tornillo micrométrico obteniendo un ancho mínimo de 10 μm . En este caso, se optó por usar un ancho de 20 μm , puesto que es el que proporciona un mínimo de ensanchamiento en las líneas de emisión, a la vez que maximiza la intensidad de la luz recogida por el equipo.

3.1.3. Cámara ICCD

Como se ve en la Figura 7, el espectrógrafo utilizado tiene un puerto en el cual se le puede acoplar un sistema de detección de luz tal como una cámara CCD o ICCD. En este caso, se utilizó una cámara ICCD PI-MAX marca Princeton Instruments de 1024x1024 pixeles.



Figura 9. Fotografía de la cámara ICCD PI-MAX Princeton Instruments [16].

Con una cámara ICCD (por sus siglas en inglés, *intensified charge-coupled device*) se pueden obtener imágenes que sean tomadas en condiciones de baja intensidad. Esto hace que este dispositivo sea ideal para observar la evolución temporal o espacial del plasma de ablación, pues usando la técnica de fotografía rápida se pueden tomar capturas del plasma en sí, o también, al adaptarse a un espectrógrafo se obtiene el espectro de emisión de este cuerpo [15].

Para observar la evolución temporal del espectro generado por el plasma, es entonces necesario variar el retraso que existe entre el momento en que se

genera el pulso láser y el inicio de la captura de luz (*time delay* o retraso temporal, t_d) e ir tomando los espectros en cada uno de los retrasos deseado. Además, para cada toma de datos se puede variar, acorde a las necesidades, el tiempo de exposición, es decir, el tiempo durante el cual la cámara *ICCD* adquiere el espectro (*time width*, t_w) [15].

Tanto el espectrógrafo como la cámara *ICCD* pueden ser manejadas electrónicamente usando el software *WinSpec32*. Con este programa es posible cambiar los diversos aspectos de ambos dispositivos como la longitud de onda central donde se observa el espectro, el número de adquisiciones a tomar, el tiempo de exposición o el tiempo de retraso respecto al pulso láser.

3.1.4. Generador de pulsos

Para tener control tanto del tiempo de exposición de la cámara *ICCD*, como del retraso temporal entre la cámara y el láser, se utilizó un generador de pulsos con retraso variable marca *Berkeley Nucleonics* modelo 575-8C.



Figura 10. Fotografía del generador de pulsos 575-8C Berkeley Nucleonics [17].

Este dispositivo genera pulsos eléctricos cuadrados que poseen una precisión de 25 ps y con un retraso mínimo de 50 ns debido a los elementos electrónicos [15].

Adicionalmente, el láser fue controlado usando este dispositivo a través del modo externo del primero, con lo que la energía aplicada se pudo regular usando el retraso temporal del *Q-switch*.

3.1.5. Fuente de voltaje

Para generar la descarga eléctrica sobre el plasma se utilizó una fuente de voltaje marca *Bertan* modelo *205-B*. Este tipo de fuentes de voltaje proporcionan salidas reguladas de voltaje de entre 1 y 50 *kV* que poseen una ondulación extremadamente baja gracias al poco ruido producido. Estas unidades de 15 a 30 *W* poseen también un circuito que permite invertir la polaridad del voltaje suministrado siendo este positivo o negativo [18].

Para realizar las mediciones con descarga eléctrica se optó por usar un voltaje fijo de 14 *kV*.



Figura 11. Fotografía de la fuente de voltaje Bertan 205-B [18].

3.1.6. Osciloscopio

Para tener certeza de los diversos espacios temporales que se involucran en el experimento, se utilizó un osciloscopio marca *Tektronix* modelo *DPO4104B*. Este modelo tiene un ancho de banda de 1 *GHz*, además de poseer cuatro canales analógicos que pueden ser utilizados al mismo tiempo, cada uno de los cuales tiene una frecuencia de muestreo de 5 *GS/s* [19].

Este dispositivo se utilizó para monitorear tanto el retraso temporal entre el disparo del láser y la cámara *ICCD*, como el tiempo de exposición de la cámara. De igual forma, utilizando una espira de Rogowski conectada al osciloscopio se pudo observar el retraso temporal que hay entre el disparo láser y la caída de la descarga eléctrica.

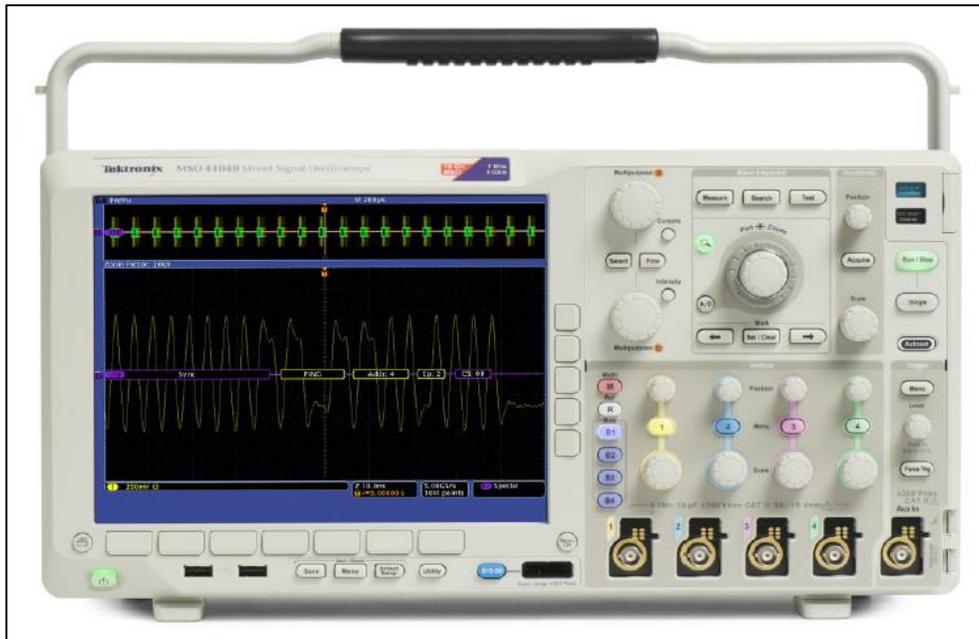


Figura 12. Fotografía del osciloscopio Tektronix DPO4104B [19].

3.1.7. Espira de Rogowski

Como ya se dijo, para poder observar el comportamiento temporal de la descarga eléctrica se utilizó una espira de Rogowski. Este elemento es un solenoide que se encuentra enrollado sobre sí mismo, de manera que este queda de forma toroidal, como se muestra en la Figura 13 [20].

Si una corriente I pasa a través de la espira, la cual se considera que tiene una sección transversal A y un número de vueltas de alambre por unidad de longitud n , el voltaje generado en la espira se da como [20]:

$$V = n A \mu \frac{dI}{dt} \quad (52)$$

donde μ es permeabilidad magnética del material central del solenoide.

De la expresión anterior se puede notar que la espira de Rogowski provee de manera directa una medición de la corriente que pasa por su centro a través de señales de voltaje. Este principio es de suma utilidad para medir la corriente que circula por un plasma.

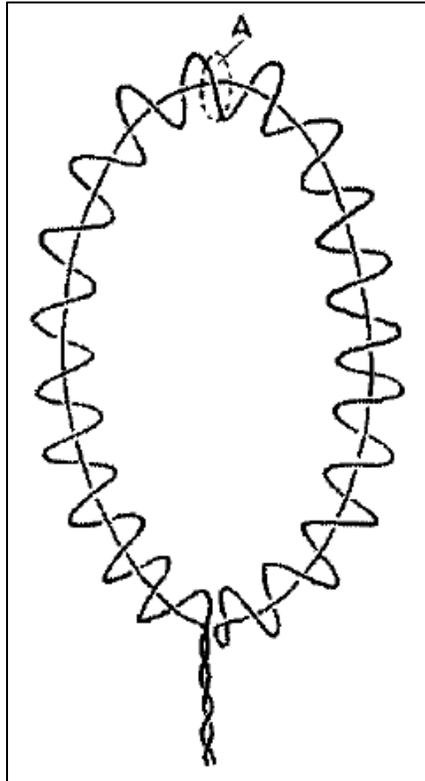


Figura 13. Estructura de la espira de Rogowski. (A) representa la sección transversal de esta [20].

3.1.8. Óptica

Para llevar la luz producida por el plasma hasta el espectrógrafo se utilizó una fibra óptica compatible con este último, la cual consta de un sistema de 19 fibras ópticas de $200\ \mu\text{m}$ de diámetro cada una. Esta fibra tiene la particularidad de que en un extremo (donde incide la luz del plasma) las fibras se encuentran acomodadas de manera circular, mientras que en el otro extremo (donde la luz llega al espectrógrafo) las fibras se encuentran alineadas una seguida de la otra.

Análogamente, para asegurar una alineación correcta del sistema mediante la técnica del camino inverso de la luz se usó una fibra óptica de un solo componente de $200\ \mu\text{m}$ de diámetro marca *Ocean Optics*.

Por otra parte, para asegurar que el haz incidiera de manera perpendicular en el blanco se usaron tres espejos de alta potencia (hasta 20 J/cm^2) Y1-1025-45-P marca CVI los cuales tienen un máximo de reflexión para 1064 nm .

Finalmente, se utilizaron dos lentes con diferentes objetivos: una se usó para enfocar el haz del láser en el blanco, mientras que la segunda sirvió para construir un sistema de recolección para la luz del plasma. Ambas fueron lentes planoconvexas (PCX) sin recubrimiento de alta potencia KPX094 marca Newport con distancia focal de 10 cm .

3.1.9. Blanco

El blanco utilizado sobre el cual se formó el plasma de ablación fue una aleación de Aluminio 6463. Esta aleación forma parte de la familia de los forjados silicio-aluminio-magnesio cuyas aplicaciones se centran mayoritariamente en la industria de la construcción y arquitectura [21].

La composición química completa de esta aleación es la siguiente:

Tabla 1. Composición de la aleación de Aluminio 6463.

Elemento químico	Porcentaje
Aluminio (Al)	98% [23]
Magnesio (Mg)	0.8% [23]
Silicio (Si)	0.5% [23]
Cobre (Cu)	0.2% [23]
Hierro (Fe)	0.2% [23]
Manganeso (Mn)	0.05% (máximo) [21]
Zinc (Zn)	0.05% (máximo) [21]
Residuales	0.15% (máximo) [21]

3.1.10. Fotodiodo

Para poner a monitorear la emisión del pulso láser y poder realizar una correcta sincronización, se utilizó un fotodiodo marca *Thorlabs* modelo *DET210/M* con salida tipo *BNC*.

Este modelo de fotodiodo funciona con un detector de silicio hecho en una unión tipo *PIN*. Posee un tiempo de subida de 1 ns , con lo que se garantiza una respuesta inmediata a la emisión del láser. Adicionalmente, con este detector es posible realizar mediciones entre los 200 y los 1000 nm , con un pico máximo de detección en los 730 nm . [42].



Figura 14. Fotografía del fotodiodo Thorlabs DET210/M [42].

3.1.11. Perfilómetro

Para medir la profundidad de los cráteres formados por los plasmas, tanto de ablación como de la descarga eléctrica, se utilizó un perfilómetro *Sloan/Veeco Dektak II-A*. Este dispositivo tiene la capacidad de medir profundidades en un

rango desde los 20 nm hasta los $65,000\text{ nm}$ en un rango de longitud horizontal desde los $50\text{ }\mu\text{m}$ hasta los 30 mm . Para realizar este procedimiento, el perfilómetro cuenta con una aguja de diamante de $12.5\text{ }\mu\text{m}$ de radio que mapea la superficie de la muestra [46].

Para poder posicionar correctamente la punta de diamante sobre la muestra, el perfilómetro cuenta con un microscopio y una cámara con aumento de $70\times$ y $90\times$ respectivamente. Con esto es posible observar en tiempo real la posición y movimiento de la punta a través de una pantalla [46].

Adicionalmente, el dispositivo cuenta con una platina que se nivela y ajusta automáticamente sobre la cual se colocan las muestras a estudiar, mismas que no deben sobrepasar los 20 mm de grosor [46].



Figura 15. Fotografía del perfilómetro Sloan/Veeco Dektak IIA [46].

3.2. Modelo experimental

Con todos los componentes previamente mencionados se montó un sistema que permitiera realizar las mediciones pertinentes de forma óptima. En la Figura 16 se muestra un diagrama del montaje necesario para este experimento.

En primera instancia, se colocó el láser (*Nd:YAG*) con su respectivo separador de armónicos (*SA*) para que los espejos (*E*) fueran alineados con el láser, de tal forma, que el segundo incidiera de manera perpendicular y en el centro de los primeros. Se optó por usar los espejos de esta manera para conseguir que el láser diera en el blanco desde arriba y perpendicularmente para tener control sobre la caída de la descarga eléctrica.

El blanco fue colocado sobre una base móvil que permitiera cambiar el lugar donde el láser hace ablación. A *10 cm* de altura sobre el blanco se colocó una de las lentes planoconvexas (*L*), se eligió esta altura pues es la correspondiente a la distancia focal de la lente, con lo que se garantiza una concentración mayor de la energía del láser. La distancia entre la lente y el blanco no se vio alterada en ningún momento para no cambiar la fluencia del haz láser.

Posteriormente, se construyó un sistema de recolección de luz. Para ello, se utilizó la segunda lente planoconvexa (*L*) y la fibra óptica compatible con el espectrógrafo. La lente fue fijada a *20 cm* del lugar donde se formaba la pluma del plasma mientras que la fibra óptica se fijó a *20 cm* de la lente. Todo esto se colocó sobre una base móvil que permitiera variar en los tres ejes para obtener una posición óptima de recolección. Es importante destacar que la distancia de la lente con el plasma y la fibra óptica es equivalente a dos veces la distancia focal de esta, con el fin de obtener una imagen real y sin aumento.

La fibra óptica se acopló con el espectrógrafo (*ESP*), el que fue conectado a la computadora (*PC*) para poder tener control sobre él usando el software *WinSpec32*. La cámara *ICCD* se adaptó con el espectrógrafo para posteriormente ser conectada mediante cables *BNC* al generador de pulsos (*GP*) y al osciloscopio (*OSC*). Lo mismo se hizo con el láser, pues se conectó al generador de pulsos de

manera análoga. Sin embargo, para monitorear la salida del pulso láser usando el osciloscopio se necesitó utilizar un fotodiodo (*FD*).

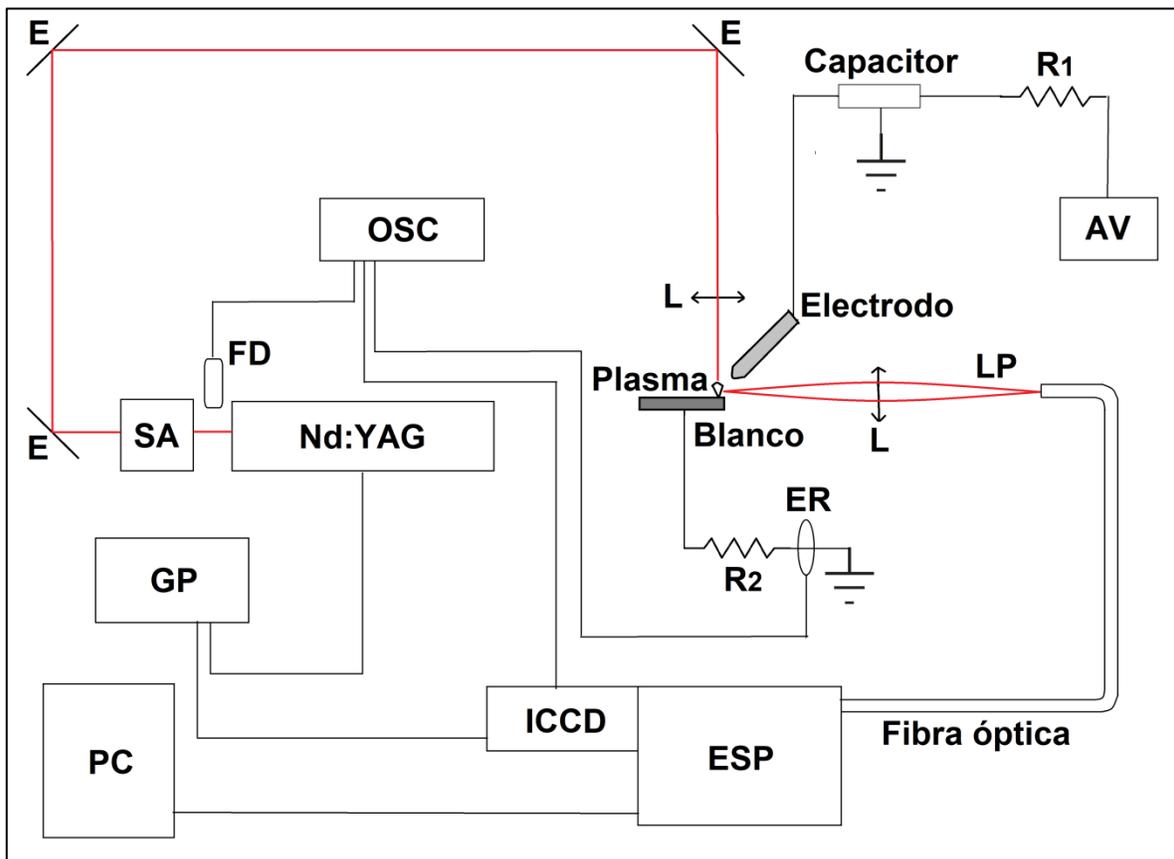


Figura 16. Diagrama del arreglo experimental utilizado con sus respectivos componentes. Se muestra el láser pulsado con su separador de armónicos (*Nd:YAG*, *SA*), los tres espejos (*E*), el generador de pulsos (*GP*), la cámara ICCD (*ICCD*), el espectrógrafo (*ESP*), la computadora de control (*PC*), el osciloscopio (*OSC*), el fotodiodo (*FD*), la multi-fibra óptica, las dos lentes de 10 cm (*L*), las resistencias de $10\text{ k}\Omega$ y de $50\ \Omega$ (*R*₁, *R*₂), la espira de Rogowski (*ER*), la fuente de alto voltaje (*AV*), el capacitor de $50\ \Omega$ de impedancia, el electrodo y el blanco. Adicionalmente se muestran el camino del haz láser, el plasma y el camino de la luz generada por el plasma (*LP*).

Asimismo, se construyó un circuito que permitiera realizar descargas eléctricas de alto voltaje en pulsos cuadrados, se utilizó como modelo base el circuito explicado en la sección 2.3 mostrado en la Figura 6. En este caso se optó por usar un electrodo a través del cual la descarga eléctrica cae al blanco. El plasma formado sobre el blanco funciona como un marcador que induce la caída de la descarga eléctrica, por lo que este conjunto cumple la función del interruptor descrito en la Figura 6.

Así, la fuente de alto voltaje (AV) fue conectada a una resistencia de $10\text{ k}\Omega$ (R_1) para cargar un capacitor previamente aterrizado formado por 50 m de cable $RG58$ que dan una impedancia de $50\ \Omega$. Nótese que al usar en R_1 una resistencia de valor tan alto se garantiza que el voltaje dividido de la descarga va directamente al camino de la tierra y no de regreso a la fuente de voltaje.

El capacitor se conectó a un electrodo cilíndrico con punta semiesférica de acero inoxidable colocado a un ángulo de 30° respecto al blanco. El blanco fue conectado a una resistencia aterrizada de $50\ \Omega$ (R_2), con lo que el circuito de descargas cuadradas queda completado. Cabe recalcar que, de acuerdo con la teoría del circuito de pulsos cuadrados, el valor de la resistencia R_2 concuerda con el valor de la impedancia del cable.

De esta manera, el plasma de ablación formado por el láser funciona como un marcador para la descarga eléctrica. Es decir, el plasma induce la formación del arco de la descarga sobre él mismo, lo que garantiza que el capacitor realice la descarga siempre sobre el mismo punto.

Para poder monitorear la descarga se colocó la espira de Rogowski (ER) a continuación de la resistencia R_2 y antes del punto a tierra. En este punto es posible medir el tiempo en el que la descarga eléctrica cae sobre el blanco utilizando la señal emitida por el voltaje en la espira descrito en la ecuación (52).

3.3 Procedimiento de medición

Para realizar todas las mediciones pertinentes se utilizaron condiciones de temperatura ambiente y presión de 1 atm , además de que el retraso temporal entre la descarga eléctrica y el pulso láser se mantuvo constante en 700 ns . Se eligió mantener el retraso en este valor específico para tener una amplificación lo suficientemente alta como para ser observada en el análisis del plasma.

Lo anterior se logró variando la distancia entre el electrodo y el blanco para cada una de las energías siendo que la distancia entre estos dos elementos fue de 7.1 mm para 3 mJ , 7.8 mm para 7 mJ , 9.2 mm para 20 mJ y 9.3 mm para 50 mJ . El

correcto retraso constante fue corroborado gracias a la espira de Rogowski y al fotodiodo, ambos conectados al osciloscopio.

Nótese que es posible controlar el retraso temporal entre la descarga y el plasma de ablación, pues el segundo induce la formación de la primera, tal como se especificó con anterioridad. Por esto, al aumentar la altura entre el blanco y el electrodo se cambia la distancia que el arco de la descarga debe recorrer para caer sobre el plasma, con lo que el retraso temporal también se ve acrecentado.

En primer lugar, para determinar el ensanchamiento instrumental se utilizó una lámpara espectral de mercurio-argón (*Hg-Ar*) 6035 de *Oriel Corporation*. Utilizando la fibra óptica del espectrógrafo se colectó la luz emitida por esta lámpara y se observó el espectro de emisión en el rango de 274 nm a 288 nm , las líneas contenidas en esta sección posibilitan determinar el ensanchamiento instrumental.

Posteriormente, para realizar las mediciones de la relación señal a ruido (*SNR*) y de la intensificación integradas en tiempo, se tomaron los espectros de cuatro zonas diferentes: 256 nm a 270 nm , 275 nm a 289 nm , 294 nm a 308 nm y 320 nm a 334 nm . Cada caso se tomó para las cuatro energías considerando un tiempo de retraso de $0.3\ \mu\text{s}$ con un tiempo de exposición de $10\ \mu\text{s}$. En estos casos, la ganancia de la cámara fue variando de acuerdo con las necesidades del espectro teniendo en cuenta que las mediciones con descarga y sin descarga debían ser tomadas bajo las mismas condiciones para asegurar una correcta comparación.

En el caso del análisis del plasma, el experimento se realizó centrando el sistema de recolección de luz a 1 mm sobre el blanco, esto es, en el centro del plasma. Con el espectrógrafo se observó la zona de 276 nm a 290 nm , la cual fue elegida porque en ella están contenidas diversas líneas de magnesio, aluminio, hierro y silicio, que son elementos que componen la aleación. Para observar la evolución del plasma, el tiempo de retraso entre el disparo láser y la cámara *ICCD* se varió desde 200 ns hasta $10\ \mu\text{s}$ para las cuatro energías tomando dos casos: ablación láser asistida con descarga eléctrica (*CD*) y ablación láser por sí sola (*SD*).

Haciendo un breve paréntesis, tómesese en cuenta que anteriormente se mencionó que el experimento fue realizado en aire a temperatura ambiente y con 1 atm de

presión. En general, se sabe que la onda de choque generada por la expansión del plasma de ablación mueve todo el ambiente a su alrededor, de manera que parte del aire circundante es desplazado hacia afuera [56].

A pesar de esto, en trabajos como el hecho por Cristoforetti *et. al.* [57] se observó que, en experimentos realizados en aire, dentro del plasma de ablación hay una gran cantidad de átomos de oxígeno y de nitrógeno que contribuyen tanto a la densidad como a la temperatura electrónicas. No obstante, estas líneas pueden ser despreciadas debido a que no se garantiza que se encuentre en equilibrio termodinámico [57], además de que en la zona observada para el análisis del plasma (276 nm a 290 nm) no hay líneas de estos elementos que tengan una probabilidad de transición lo suficientemente alta para ser medibles por la instrumentación [22].

Igualmente, los tiempos en los cuales se tomó la evolución del plasma son muy cortos, por lo que no hay posibilidad de formación de óxidos por recombinación molecular entre los átomos del aire y los átomos de la muestra arrancados por el plasma. Este fenómeno se observa a tiempos demasiado largos, del orden de 50 μ s. Por estas razones se pueden aplicar los métodos de análisis mencionados en el Capítulo 1 sin tener ningún problema por la composición del plasma.

Siguiendo con el procedimiento, para estudiar el comportamiento de la descarga eléctrica el sistema de recolección se centró a 5 mm sobre el blanco, a esta altura lo que se observa es el rayo formado por la descarga. En este caso, el tiempo de retraso varió desde 650 ns hasta 1400 ns y con el espectrógrafo se observó la zona de 458 nm a 472 nm, pues en esta zona se hallan varias líneas de hidrógeno y oxígeno, elementos que componen mayoritariamente el aire del medio ambiente. El procedimiento se realizó para cada una de las energías en cuestión.

En ambos casos, los tiempos de exposición se variaron a fin de maximizar la señal detectada, con la condición de que las ventanas de exposición de dos tiempos de retraso consecutivos no se traslaparan entre sí. La ganancia de la cámara ICCD se mantuvo al máximo (255) mientras que se promediaron veinte adquisiciones consecutivas en todas las mediciones anteriores.

De igual forma, para poder situar correctamente la altura del sistema de recolección se utilizó un láser de *He:Ne* de 532 nm . La fibra óptica del espectrógrafo fue sustituida momentáneamente con la fibra Newport de $20\ \mu\text{m}$ y la luz del láser de *He:Ne* incidió en un extremo de la fibra óptica para salir por el otro extremo al sistema de recolección donde se utilizó para determinar la altura en la cual se estaba observando el plasma.

En la Figura 17 se muestran los puntos en donde fue recolectada la luz para analizar tanto al plasma como al rayo formado por la descarga eléctrica. Como ya se mencionó, a 1 mm sobre el blanco se analizó la luz del plasma, mientras que a 5 mm de altura se analizó la descarga eléctrica. Nótese en la fotografía que la distancia entre ambos puntos de observación resulta considerable, por lo que no hay posibilidad de recolectar la luz del rayo cuando se quiere observar la del plasma y viceversa.

La imagen mostrada es una fotografía de sombras del plasma de ablación hecha bajo condiciones equivalentes a las ya mencionadas. En ella se puede ver tanto el plasma como el rayo de la descarga, al igual que la forma del blanco y del electrodo. También se marca la longitud total del plasma $L(t)$ [43].

Adicionalmente, para corroborar que en efecto se tiene una descarga eléctrica de pulso cuadrado, se capturó una señal de voltaje correspondiente a la caída de la descarga marcada por la espira de Rogowski en el osciloscopio. Esto se hizo dos veces para cada una de las energías utilizadas.

A partir de la señal de voltaje es posible obtener la forma del pulso a través de un tratamiento estadístico para obtener la intensidad de corriente en función del tiempo. Con esto es posible determinar también la duración total del pulso.

Finalmente, para el estudio de la profundidad de los cráteres se utilizó el perfilómetro. Como ya se dijo, este dispositivo posee una pluma de diamante que barre el terreno bajo ella en línea recta, con lo que es capaz de mapear las imperfecciones que encuentre en su camino. Para poder situar la pluma en el lugar correcto, el dispositivo cuenta con una cámara que muestra en tiempo real la

posición y el movimiento de la pluma. Además, el uso de una platina que mueve el blanco a analizar con mayor precisión permite posicionar óptimamente la pluma.

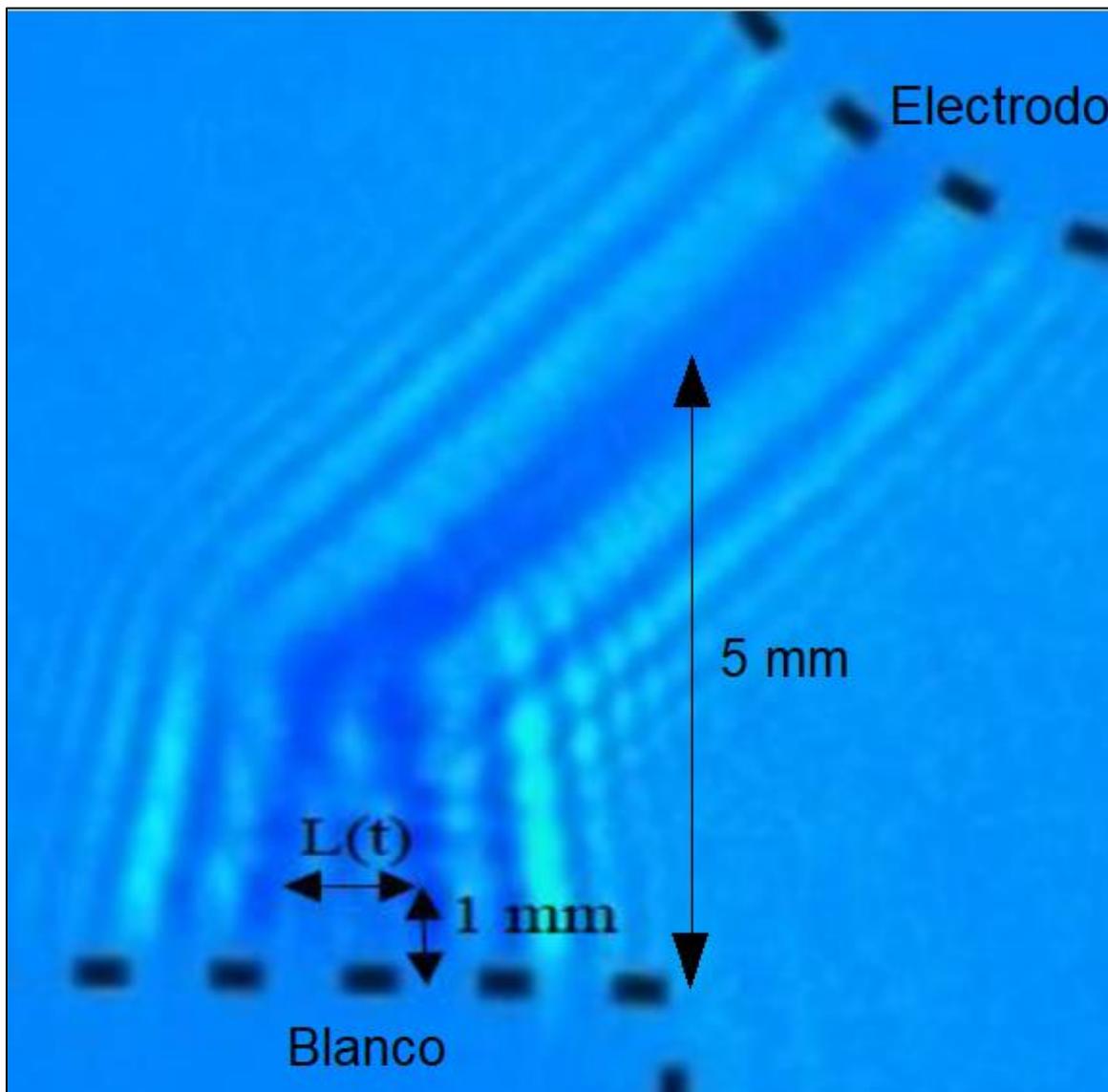


Figura 17. Fotografía de sombras del plasma con la descarga eléctrica. Se señalan los puntos de recolección de luz [43].

Los cráteres a analizar se formaron haciendo una serie continua de pulsos sobre el blanco. Se consideraron las primeras tres energías tomando los casos donde se aplica y donde no se aplica la descarga eléctrica. La distancia entre los cráteres debe ser la suficiente para no afectar las mediciones de unos con los otros. Cuando únicamente se tenía el plasma de ablación se utilizaron 100 pulsos. Para

el caso de 3 y 7 *mJ* se usaron 50 pulsos cuando la descarga eléctrica fue aplicada. Por su parte, para 20 *mJ* se usaron 20 pulsos en ambas situaciones. Las diferencias que hay entre el número de pulsos con el que se hicieron los cráteres, será algo que más adelante se va a tratar para obtener una tendencia del comportamiento. Así, el blanco se colocó sobre la platina del perfilómetro cuidando que la pluma quedara en una posición tal que pasara por la parte central del cráter para evitar mediciones menores a las reales.

Adicionalmente, el dispositivo posee un cambio de modalidad mediante el cual se puede cambiar la manera de medición de la pluma, esto es, que puede medir imperfecciones que sobresalen o que se hunden sobre el blanco. Dado que el plasma deposita materia ablacionada alrededor del cráter es importante usar la modalidad en donde se pueden medir ambas condiciones.

3.3.1. Medición de la temperatura usando Saha-Boltzmann en multielementos

De acuerdo con lo estipulado en el primer capítulo, al utilizar este método es necesario realizar un proceso iterativo sobre la ecuación de Saha-Boltzmann para multielementos, por esta razón, se construyó un programa computacional que generara este proceso de manera automática. Este se escribió en lenguaje *Fortran90*, por lo que su funcionamiento requiere del compilador correspondiente (ver *Apéndice 1*).

En términos generales, el programa empieza por pedir al usuario el número de líneas de emisión con las que se puede trabajar y la aproximación inicial para la temperatura. En condiciones típicas de *LBS* la temperatura se halla cercana a los 10,000 *K*, por lo que esta cantidad funciona como una primera aproximación. Posteriormente recoge los datos de las líneas de un archivo de texto con terminación *.dat* que previamente ya debe haberse creado, los cuales son asignados dentro de una matriz. En este archivo se incluyen todos los parámetros para las líneas de emisión tanto de las características numéricas de las líneas como los obtenidos del ajuste de Lorentz (emisividad, ancho). En este archivo se debe incluir un apartado en donde se le asigne un valor a la densidad electrónica,

misma que será usada para calcular la primera corrección de ionización de la energía.

Así, para obtener una aproximación más precisa, el valor de la densidad electrónica a considerar es un valor promedio obtenido de todas las líneas de emisión disponibles mediante la ecuación (27), es decir, la densidad por efecto Stark:

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2 w_{Stark} \left(\frac{N_e}{N_{ref}} \right).$$

Después, el programa es capaz de calcular la corrección de ionización para la energía dada en la ecuación (34) por:

$$\Delta E_{\infty}^{z-1} = 3 z \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0} \left(\frac{4 \pi N_e}{3} \right)^{1/3}.$$

Posteriormente, el programa entra en un ciclo el cual inicia con un marcador numérico. Dentro de este ciclo se calculan las correcciones de ionización para las ordenadas, las cuales se hallan dadas por las ecuaciones (37), (31) y (46), que respectivamente son:

$$B^z(T, N_e) = \ln \left(2 \left[\frac{m k}{2 \pi \hbar^2} \right]^{3/2} \frac{T^{3/2}}{N_e} \right),$$

$$S_{\alpha}^{10} = \frac{N_{\alpha}^1}{N_{\alpha}^0} = \frac{2 Q_{\alpha}^1(T)}{N_e Q_{\alpha}^0(T)} \left(\frac{m_e k T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \frac{E_{\infty, \alpha}^0 - \Delta E_{\infty}^0}{k T} \right\},$$

$$D_{\alpha}(T, N_e) = \ln \left(\frac{C_{\alpha}}{100} \frac{1}{Q_{\alpha}^0(T) (1 + S_{\alpha}^{10})} \right).$$

Nótese que todas estas correcciones deben ir necesariamente dentro del ciclo, ya que dependen directamente de la temperatura, a diferencia de la primera corrección para la energía, la cual va fuera del ciclo.

Con todas las correcciones calculadas, el programa pasa a determinar los pares de ordenadas y abscisas con las ecuaciones (44) y (45), respectivamente:

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{mn,\alpha}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right)^* = \ln \left(\frac{\varepsilon_{mn,\alpha}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right) - B^z(T, N_e) - D_\alpha(T, N_e),$$

$$E_{m,\alpha}^{z*} = E_{m,\alpha}^z + z E_{\infty,\alpha}^0.$$

Seguido de lo anterior, se calcula, por medio del método de mínimos cuadrados, el valor de la pendiente y de la ordenada al origen a través de las relaciones [28]:

$$m = \frac{S_x S_y - n S_{xy}}{S_x S_x - n S_{xx}}, \quad (53)$$

$$b = \frac{S_y - m S_x}{n}, \quad (54)$$

donde m es la pendiente, b la ordenada al origen y n el número de pares ordenados a considerar. Cada uno de los demás elementos representa las siguientes sumas [28]:

$$S_x = \sum_{i=1}^n x_i, \quad (55)$$

$$S_y = \sum_{i=1}^n y_i, \quad (56)$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n x_i^2, \quad (57)$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^n x_i y_i. \quad (58)$$

Con las cuatro ecuaciones anteriores, el programa se dirige a una sección en donde calcula la incertidumbre estadística del ajuste lineal, es decir, obtiene un valor para la incertidumbre de la pendiente y la ordenada al origen de acuerdo con las siguientes expresiones [28]:

$$\sigma_m = \sigma \sqrt{\frac{n}{nS_{xx} - S_x S_x}}, \quad (59)$$

$$\sigma_b = \sigma \sqrt{\frac{S_{xx}}{nS_{xx} - S_x S_x}}, \quad (60)$$

donde σ_m es la incertidumbre de la pendiente, σ_b es la incertidumbre de la ordenada y σ está dado por [28]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n [y_i - (b + mx_i)]^2}. \quad (61)$$

Una vez obtenidas todas las cantidades anteriores, es posible obtener un aproximado de la temperatura y de su incertidumbre. Para ambos casos, es necesario el uso de la ecuación (32), de manera que al hacer un despeje sobre esta, se obtiene una expresión para el valor de la temperatura a partir de la pendiente del ajuste:

$$m = -\frac{1}{kT} \rightarrow T = -\frac{1}{km}. \quad (62)$$

En primer lugar, el programa calcula la incertidumbre de la pendiente usando el error estadístico asociado a la pendiente del ajuste dado en la ecuación (59). Esto se logra al derivar la segunda igualdad de la ecuación (62), con lo que se obtiene la expresión:

$$\Delta T = \frac{\sigma_m}{k m^2}. \quad (63)$$

Por último, usando la segunda igualdad de la ecuación (62) se obtiene un nuevo valor para la temperatura de la descarga utilizando la pendiente del ajuste lineal dada en la ecuación (59).

Esta nueva cantidad es comparada en una condicional con el valor inicial dado por el usuario. Si la diferencia entre estos dos elementos es mayor al 0.1% el programa reasigna el valor de la temperatura al obtenido por el ajuste y realiza de nuevo todo el procedimiento que se halla dentro del ciclo principal. Después de las iteraciones necesarias, cuando la condición del porcentaje es cumplida, el programa se detiene y muestra el resultado final con su incertidumbre asociada.

Es importante precisar que, todas las constantes necesarias se definen al inicio de todo el programa y están dadas en unidades del sistema *MKS*, por lo que los datos a introducir, como la longitud de onda, deben estar dados de la misma forma. De manera adicional, el programa muestra al usuario los pares ordenados correspondientes a las gráficas de Saha-Boltzmann, el valor de la pendiente y de la ordenada al origen. Esto permite observar gráficamente el comportamiento de las líneas de emisión y determinar algún fallo en estas.

3.3.2. Medición de la temperatura usando Saha-Boltzmann

El caso de la ecuación de Saha-Boltzmann, se puede ver como una simplificación de la ecuación de Saha-Boltzmann en multielementos, por lo que, para obtener el valor de la temperatura en cada punto temporal, se realizó un nuevo programa computacional que hiciera el proceso de iteraciones automáticamente. El código fuente del programa fue escrito en lenguaje *Fortran90* (ver Apéndice 2).

La ecuación a utilizar por el programa en este caso es, por ende, la de Saha-Boltzmann, la cual se da de acuerdo a la expresión de la ecuación (35):

$$\ln\left(\frac{\varepsilon_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z}\right)^* = -\frac{1}{kT} E_m^{z*} + \ln\left(\frac{h c N^z}{Q^z(T)}\right).$$

Aquí, las correcciones están dadas por las ecuaciones (36) y (38), las cuales son respectivamente:

$$\ln\left(\frac{\varepsilon_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z}\right)^* = \ln\left(\frac{\varepsilon_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z}\right) - B^z(T, N_e).$$

$$E_m^{z*} = E_m^z + \sum_{j=0}^{z-1} (E_\infty^j - \Delta E_\infty^j).$$

En la ecuación (36) la corrección correspondiente a $B^z(T, N_e)$ para el eje de las ordenadas nuevamente está dada por la ecuación (37):

$$B^z(T, N_e) = \ln \left(2 \left[\frac{m k}{2 \pi \hbar^2} \right]^{3/2} \frac{T^{3/2}}{N_e} \right).$$

Mientras que, por su parte, en la ecuación (38) es necesaria la corrección de ionización postulada en la ecuación (34) para el eje de las abscisas:

$$\Delta E_{\infty}^{z-1} = 3 z \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0} \left(\frac{4 \pi N_e}{3} \right)^{1/3}.$$

El procedimiento a seguir por este programa resulta mucho más sencillo que en el caso anterior, pues hay dos correcciones menos que calcular al no utilizar más de un elemento químico, pero la estructura es exactamente la misma para todos los demás cálculos.

En consecuencia, se deben tener las mismas consideraciones, tales como, usar el sistema de medición *MKS* y tener un archivo con terminación *.dat* en donde se guarde la densidad electrónica promedio y las características numéricas de las líneas de emisión mostradas.

De esta manera, los resultados arrojados por este, también son los mismos: los pares ordenados, la pendiente y la ordenada origen correspondientes a la última iteración, el valor de la temperatura y su incertidumbre.

Capítulo 4

Análisis de datos y resultados

4.1. Caracterización de la descarga eléctrica

En primera instancia, se hizo una caracterización del comportamiento de la descarga por sí sola siguiendo los parámetros esperados para la misma, ya ejemplificados en la sección 2.3.

Siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 3, utilizando la señal de la espira de Rogowski y el osciloscopio, es posible obtener un perfil temporal del voltaje suministrado por la descarga. Al integrar este resultado se obtiene el perfil temporal de la intensidad de corriente aplicada, mismo que proporciona una forma más directa de obtener información de la descarga eléctrica. Este proceso de integración se realizó para las cuatro energías utilizadas, de manera que se obtuvieron cuatro gráficas para el perfil de la intensidad de corriente de la descarga, mismas que se muestran en la Figura 18.

De esta figura, se observa que la presencia de mínimas inductancias parasitarias en los diversos componentes del circuito, así como la resistencia que el arco en sí presenta, hacen que haya pequeñas imperfecciones en la forma del pulso a lo largo del tiempo en que este evoluciona. Este es un fenómeno inherente al sistema que únicamente se puede minimizar mediante un correcto armado de la estructura.

Igualmente, al final del pulso se puede una pequeña caída de corriente que puede ser debida a un error en la integración manual de las curvas de voltaje arrojadas por el osciloscopio. Sin embargo, esto no es algo que afecte de manera directa a las mediciones pues sucede una vez terminado el pulso.

A pesar de estos detalles, el circuito construido para generar un pulso cuadrático funciona bien, ya que los cuatro ejemplos mostrados poseen una forma muy similar a esta en el perfil de la corriente, siendo que el resultado dista mucho de ser una señal senoidal.

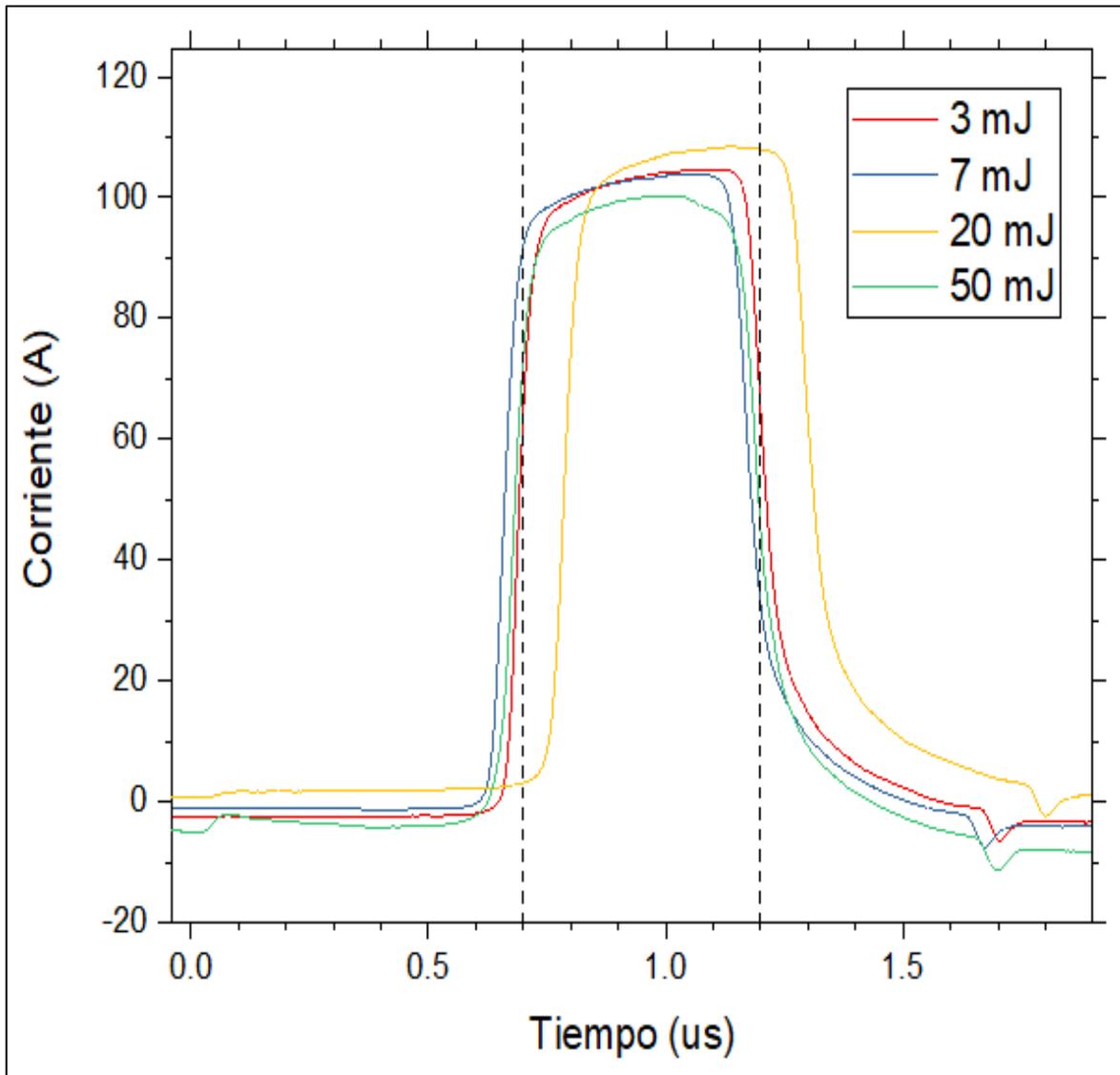


Figura 18. Perfil temporal de la corriente aplicada por la descarga eléctrica para las diferentes energías utilizadas. En líneas puntadas se pone la duración de la descarga eléctrica. El cero en la escala temporal está definido por el comienzo del pulso láser.

Por otra parte, el capacitor utilizado para crear la descarga eléctrica se compuso de 50 m de cable RG58, mismo que posee una inductancia característica de 50 Ω . Este cable posee una velocidad de propagación de 2×10^8 m/s [23], por lo que

usando la ecuación (49) se obtiene que el tiempo de propagación de las ondas electromagnéticas dentro del cable es:

$$\tau = \frac{l}{v} = \frac{50 \text{ m}}{2 \times 10^8 \text{ m/s}} = 250 \text{ ns}.$$

Bajo el mismo contexto, se estipuló que el resultado esperado es un pulso eléctrico con una duración igual a dos veces τ , por lo que, considerando la expresión anterior, el pulso resultante debería tener un tiempo de vida de aproximadamente 500 ns .

En la Figura 18 se marca con líneas punteadas un tiempo de 500 ns empezando en 700 ns y terminando en $1,200 \text{ ns}$. En todos los casos, se observa que la descarga eléctrica mantiene una duración cercana a este rango de acuerdo con lo marcado por la teoría.

De manera análoga, la corriente con la que se forma el pulso eléctrico se obtiene usando la expresión de la ecuación (51). Así, con los parámetros experimentales de esta investigación se tiene entonces:

$$I = \frac{V_0}{2 R_L} = \frac{14\,000 \text{ V}}{2 (50 \Omega)} = 140 \text{ A}.$$

Sin embargo, nótese que el valor de la corriente, dado por la ecuación (51), está calculado para un tiempo $t = 0$, por lo que para el tiempo $t = 2\tau$ es natural que la corriente sea ligeramente menor a la esperada por dicha ecuación. En este caso, la corriente no alcanza la cota máxima de 140 A , pero en los cuatro casos analizados la corriente alcanza valores por encima de los 100 A , los cuales no son demasiado inferiores a lo esperado.

Igualmente, se deduce que la energía del láser no afecta a la forma ni al tiempo de vida del pulso eléctrico, dado que, para las cuatro energías se obtiene la misma forma del pulso con pocas diferencias en cuanto a magnitud de corriente o a duración desde la caída.

No obstante lo anterior, es notable que el pulso correspondiente a 20 mJ comienza aproximadamente en 800 ns , es decir, 100 ns después de lo esperado. Este hecho

es atribuido a las complicaciones surgidas para mantener el retraso temporal constante en 700 ns para la descarga cuando se utilizan energías más altas en la ablación láser.

También debe considerarse que siempre existe un *jitter* en el proceso de caída de la descarga, es decir, una variación temporal en el envío de señales. Esto puede verse ejemplificado en la ecuación (48):

$$t_{D-P} \propto (E)^{-m} \propto (V)^{-m},$$

donde esta variación depende directamente del voltaje aplicado. En el trabajo de Sobral [23] se observó que para voltajes del orden de los 12 kV el retraso *jitter* fue de aproximadamente 100 ns , por lo que el desfase temporal observado en Figura 18 se encuentra en el rango correcto. A pesar de esto, el pulso no difiere de los demás en ningún otro aspecto, siendo que la forma, la magnitud de la intensidad y la duración de la descarga son congruentes con los otros tres casos.

Adicionalmente, el hecho de que la descarga caiga en determinado tiempo después de la formación del plasma de ablación indica que el segundo funge como un marcador para la primera, siendo que la presencia del plasma induce un camino para que la descarga caiga sobre este.

4.2. Espectros e identificación de líneas

Por otra parte, una vez que se tiene caracterizado el perfil de la descarga eléctrica, es necesario hacer una identificación de las transiciones atómicas observadas en cada uno de los casos a analizar.

En primera instancia, se estudia el caso de las líneas de emisión correspondientes a la descarga eléctrica. Como se dijo en el capítulo anterior, se observó la zona de 458 nm a 472 nm del espectro de emisión para este caso particular. En la Figura 19 se muestra un espectro típico de emisión para la zona previamente dicha. Para ello, se tomaron en cuenta únicamente las transiciones más intensas del espectro, mismas que se marcan en la figura.

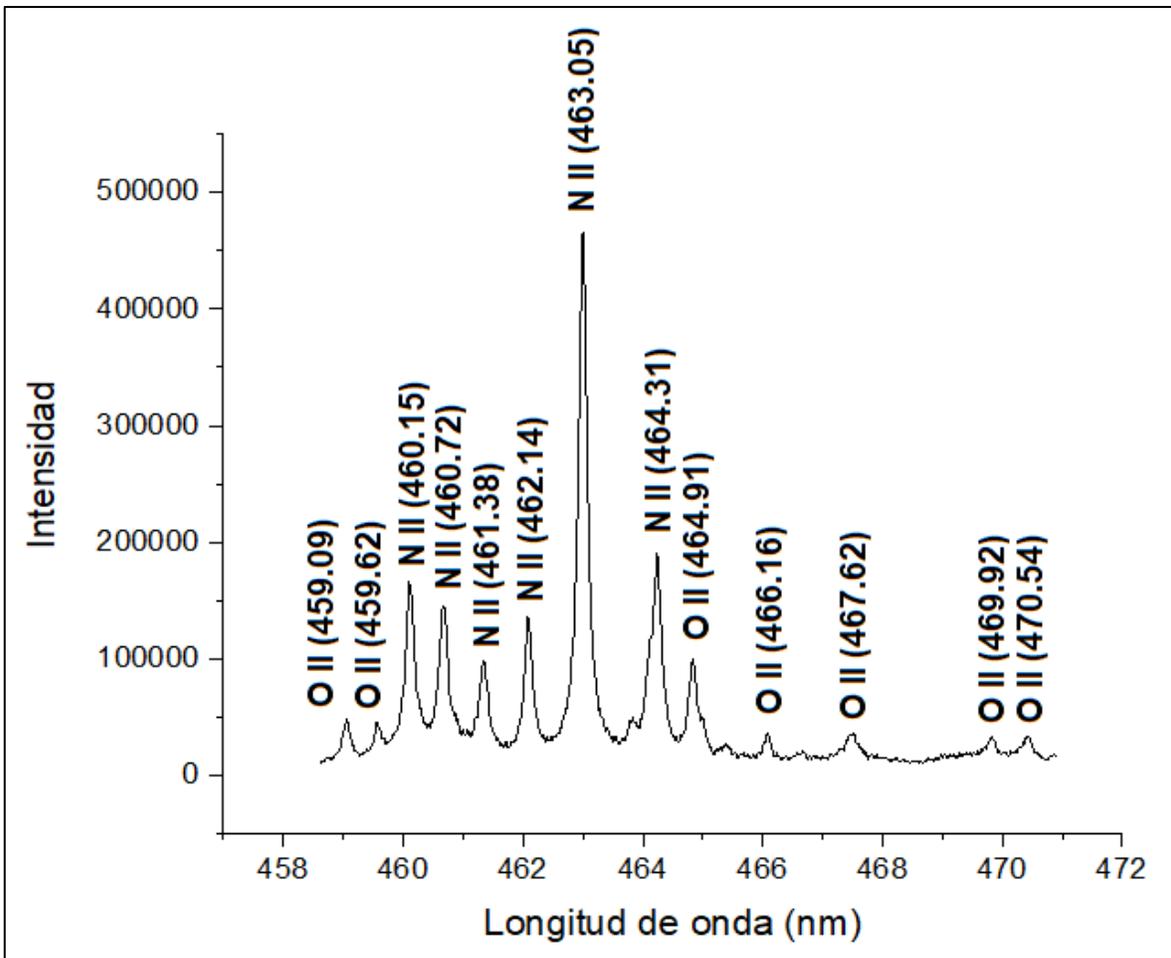


Figura 19. Espectro típico de emisión del rayo de la descarga eléctrica con la identificación de líneas. [22] Aquí se muestra el caso correspondiente a 20 mJ y 850 ns de retraso con 20 ns de exposición.

De acuerdo con lo mostrado en la Figura 17, estos espectros fueron obtenidos al posicionar la zona de recolección de luz a 5 mm sobre el blanco, donde únicamente se observa el arco de la descarga eléctrica. También es importante mencionar que estos espectros fueron obtenidos por resolución en tiempo, además de que el retraso temporal considerado para cada uno de ellos fue respecto a la formación del plasma.

Al considerar el tratamiento teórico mencionado en la sección 2.2 se puede decir que, estas líneas de emisión son correspondientes a la composición del medio en donde la descarga se formó, que en este caso se trata del aire ambiente.

Utilizando bases de datos como la proporcionada por el *NIST (National Institute of Standards and Technology*, por sus siglas en inglés), en esta zona se identificaron las líneas observadas como provenientes del oxígeno y nitrógeno, elementos que

son mayoritarios en la composición de la atmósfera terrestre. En la Tabla 2 se muestra la compilación de las longitudes de onda reales y las observadas experimentalmente. La notación utilizada para identificar a las especies considera que el grado iónico se puede especificar con números romanos, de tal forma que el número *I* corresponde a una especie neutra, el número *II* a una especie ionizada una vez y así sucesivamente.

Tabla 2. Comparación de las longitudes de onda observadas y reales para el espectro de la descarga eléctrica.

Especie	λ_{Real} (nm) [22]	λ_{Exp} (nm)
O II	459.09	459.06
O II	459.62	459.59
O II	464.91	464.87
O II	466.16	466.12
O II	467.62	467.59
O II	469.92	469.88
O II	470.54	470.49
N II	460.15	460.11
N II	460.72	460.68
N II	461.38	461.35
N II	462.14	462.10
N II	463.05	463.01
N II	464.31	464.27

Por otra parte, se realizó un tratamiento similar para los espectros del plasma de ablación obtenidos mediante la integración en tiempo. En este caso se tienen varias zonas del espectro para poder observar diferentes líneas, siendo que, en total se tomaron en cuenta ocho líneas de emisión.

En la Figura 20 se muestra un ejemplo de cada uno de los espectros tomados indicándose las líneas utilizadas en cada uno de ellos, además se hace una primera comparativa de la emisión obtenida con y sin descarga. En todos los casos se optó por usar las transiciones más intensas y las más definidas.

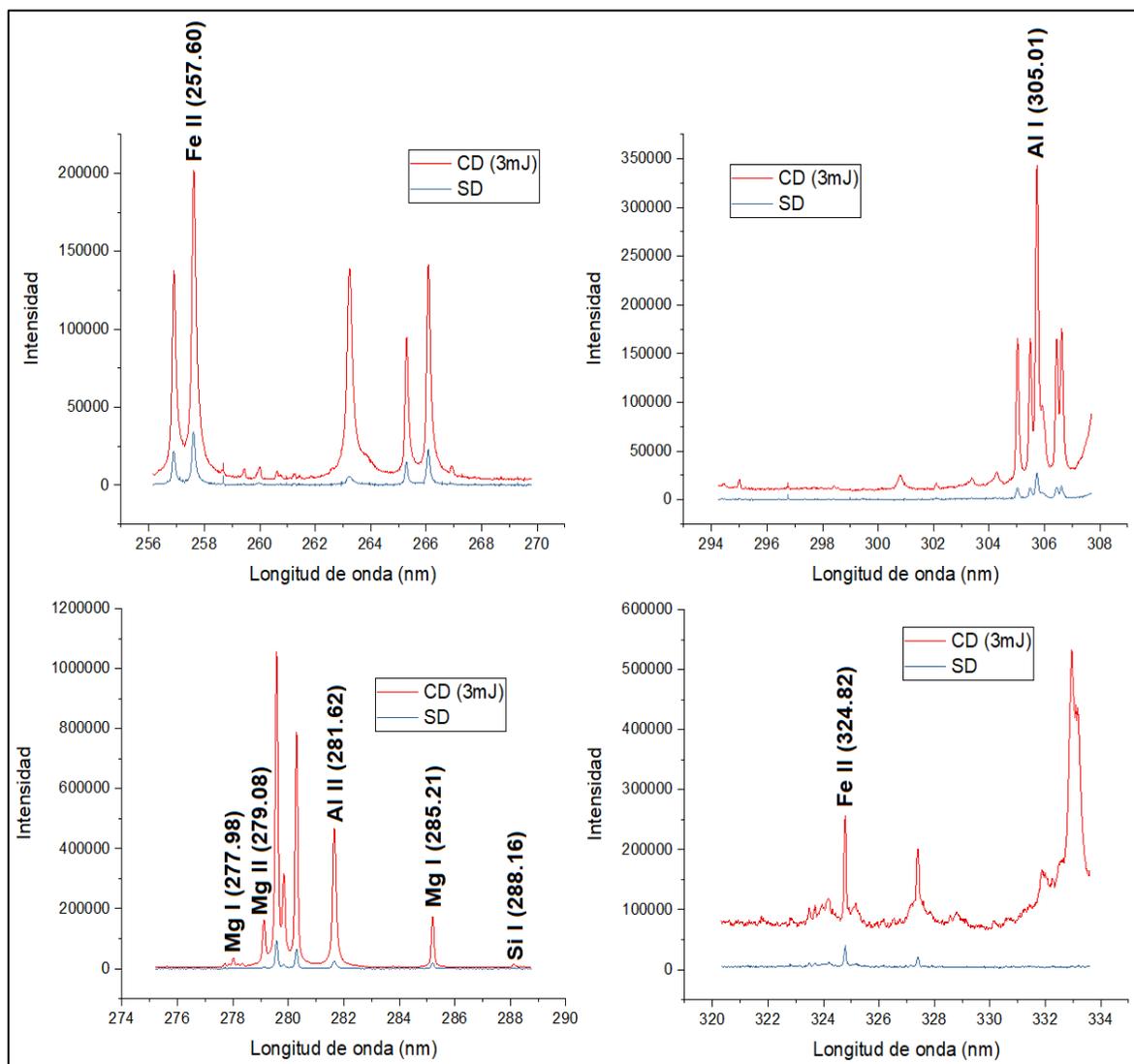


Figura 20. Espectros de emisión integrados en tiempo para 3 mJ de energía. En todos los casos se usaron 0.3 μ s de retraso y 10 μ s de exposición. Se muestra la comparación entre el caso con descarga (CD, en rojo) y sin descarga (SD, en azul).

En este caso, la posición para recolectar la luz fue a 1 mm sobre el blanco, donde lo que se observa es el cuerpo del plasma (Figura 17). Además, para tener una condición de análisis similar para las diferentes energías utilizadas, se mantuvo un tiempo de exposición fijo en $10\ \mu\text{s}$ para estas condiciones. Así, la variación se realizó sobre la ganancia de la cámara ICCD de acuerdo con las necesidades de cada zona.

Cada una de las líneas observadas corresponde a la composición de la muestra de Aluminio 6463 utilizada en este experimento, siendo que la mayoría son elementos minoritarios como el magnesio, el hierro y el silicio. En la Tabla 3 se muestra el compilado y la comparación correspondiente a la identificación de líneas de emisión para este caso.

Tabla 3. Comparación de las longitudes de onda observadas y reales para los espectros integrados en tiempo.

Especie	λ_{Real} (nm) [22]	λ_{Exp} (nm)
Al I	305.71	305.73
Al II	281.62	281.66
Fe II	257.60	257.63
Fe II	324.82	324.78
Mg I	277.98	278.02
Mg I	285.21	285.19
Mg II	279.08	279.13
Si I	288.16	288.12

Finalmente, se hace lo propio con los espectros del plasma de ablación por sí solo, con los cuales se obtendrá la evolución temporal de los parámetros físicos del mismo.

Como se dijo en el capítulo anterior, el espectrógrafo se posicionó en la zona de 276 nm a 290 nm , en donde se observa un espectro igual al obtenido con la integración en tiempo. Sin embargo, en este caso se consideraron todas las líneas de emisión disponibles en el espectro debido a la gran cantidad de líneas bien definidas que se pueden hallar.

En la Figura 21 se muestra un espectro típico de emisión para el plasma sobre el blanco. En esta imagen se pueden ver las ocho líneas correspondientes a los componentes de la aleación de aluminio.

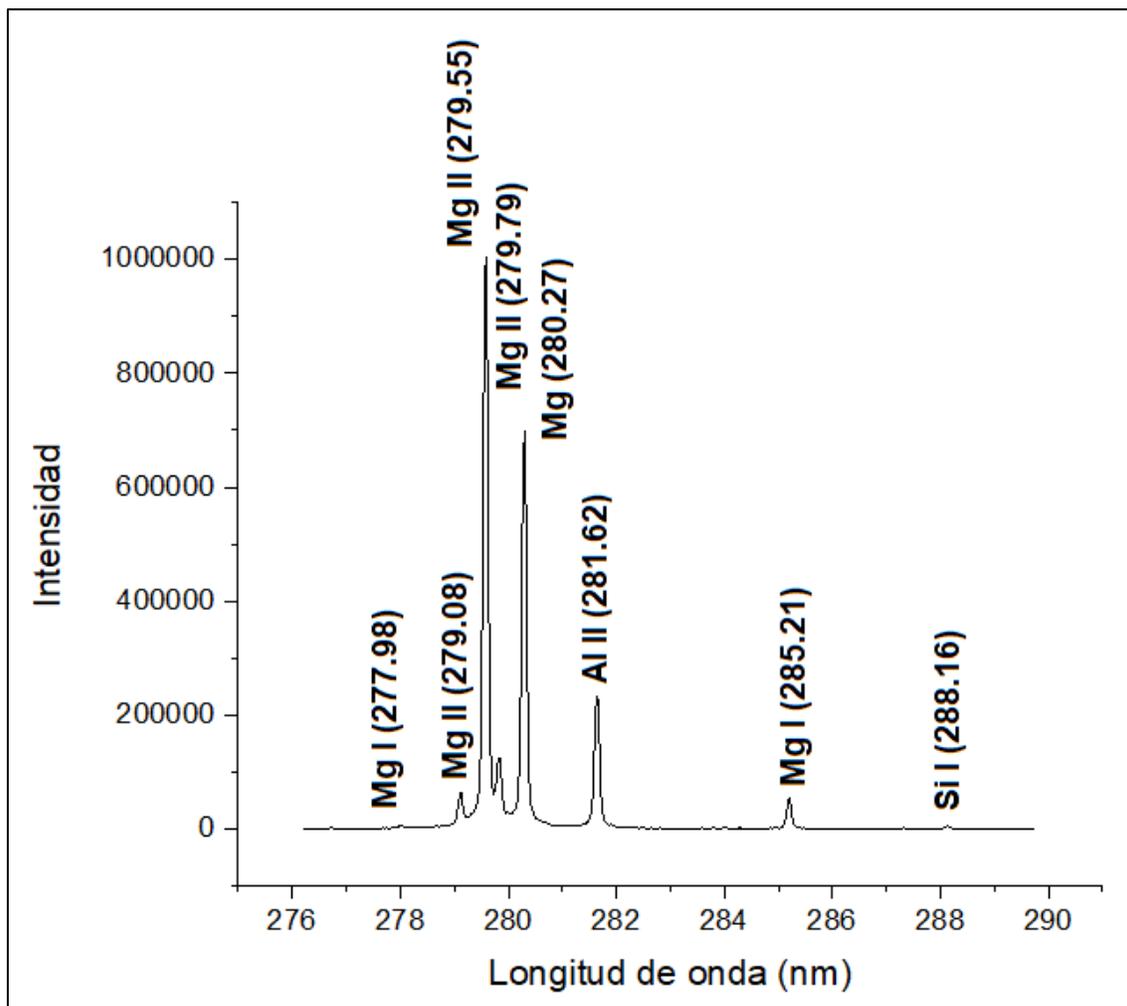


Figura 21. Espectro típico de emisión con LIBS con la identificación de líneas. Aquí se muestra el caso correspondiente a 50 mJ y $3\text{ }\mu\text{s}$ de retraso con 50 ns de exposición, sin descarga eléctrica aplicada.

Estos espectros no fueron obtenidos integrando en tiempo, sino que se utilizó resolución en tiempo. También la zona de recolección nuevamente se centró a un 1 mm sobre el blanco. Las líneas que se hallan en esta sección del espectro son provenientes de elementos que ya han sido estudiados en trabajos previos como los de Sobral [23] y Sanginés [44], por lo que la identificación de estas transiciones es la misma y puede ser corroborada con estos estudios.

En la Tabla 4 se muestra el compilado correspondiente a este caso. Nuevamente se hace la comparación de las longitudes de onda para cada una de las líneas halladas en esta región.

Tabla 4. Comparación de las longitudes de onda observadas y reales para los espectros del plasma de ablación.

Especie	λ_{Real} (nm) [22]	λ_{Exp} (nm)
Mg I	277.98	278.02
Mg I	285.21	285.20
Mg II	279.08	279.11
Mg II	279.55	279.58
Mg II	279.79	279.83
Mg II	280.27	280.29
Al II	281.62	281.64
Si I	288.16	288.13

4.3. Ajuste de líneas

En la sección 1.2.5 se dijo que la emisividad para una determinada transición (ε_{mn}^z) puede identificarse fácilmente como el área existente bajo la línea de emisión correspondiente a esa transición. Esto implica que a la línea de emisión se le debe ajustar una curva que pueda ser integrada para obtener el valor de ε_{mn}^z .

Para realizar los cálculos necesarios, se considera que las transiciones tienen un perfil de Lorentz, por lo que se les puede realizar un ajuste siguiendo la forma de la ecuación (23) [2]:

$$I(\sigma) = \frac{\Gamma}{2\pi \left[(\sigma - \sigma_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 \right]},$$

donde también se considera que Γ es el FWHM dado por la ecuación (22) [2]:

$$\Gamma = \sigma_0 \sqrt{\frac{8 k T \ln(2)}{M c^2}}.$$

El suponer un perfil de Lorentz es una condición que momentáneamente se supone cierta, pero que más adelante será corroborada de forma cuantitativa. Los ajustes pertinentes se realizaron usando el software *OriginPro 2017*, de manera que el resultado arrojado por el programa es un compilado de los diversos parámetros de la curva, tales como ancho, posición central, altura y el área bajo la curva.

Adicionalmente, nótese que con estos datos es posible también obtener la forma matemática de la curva de Lorentz. En la Figura 22 se muestra el ajuste realizado para la línea de *Mg I* en 285.21 nm . Puede verse que el ajuste arrojado por el programa tiene una gran concordancia con la curva de la línea de emisión.

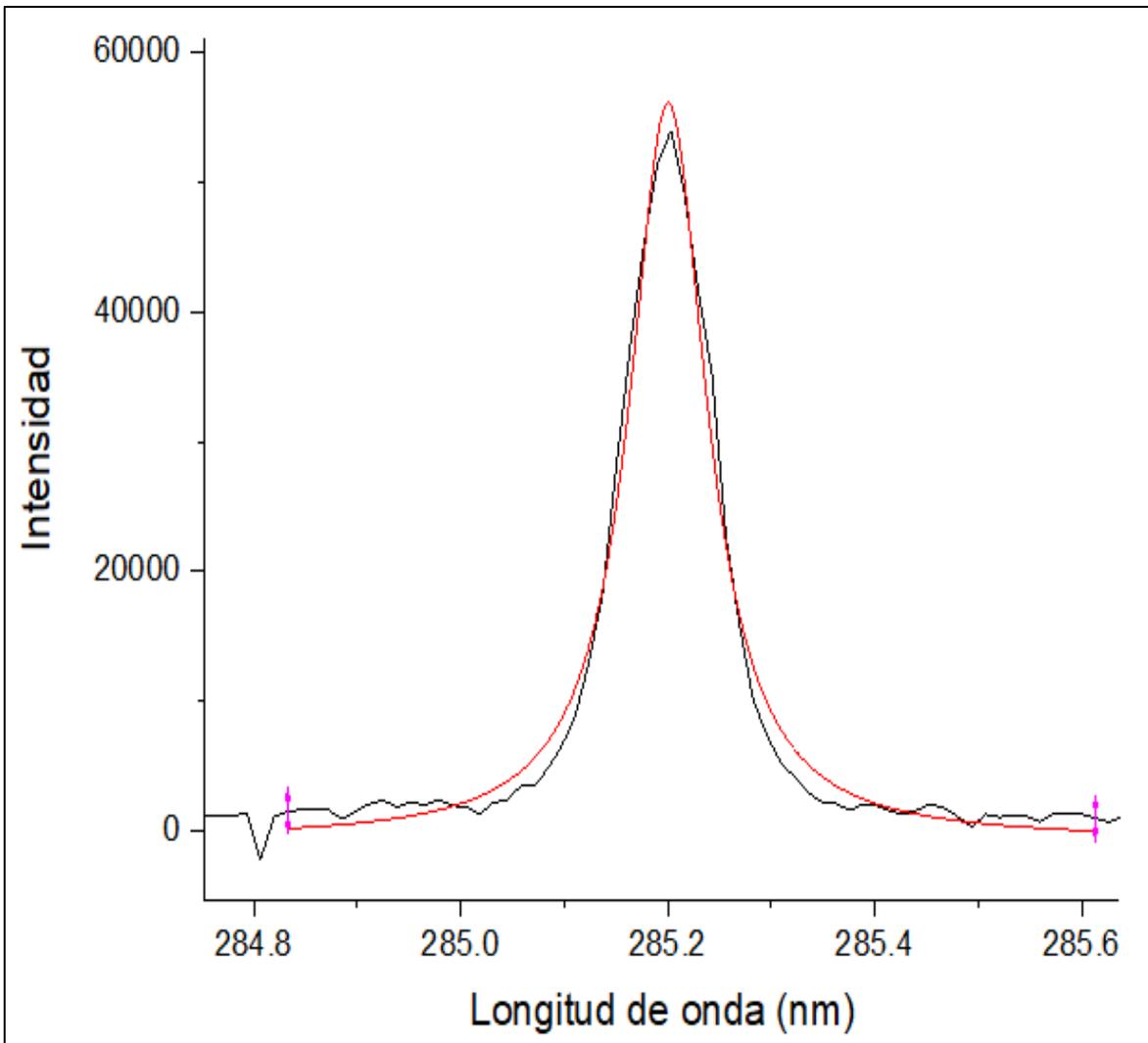


Figura 22. Ajuste de Lorentz para la línea de *Mg I* en 285.21 nm. Se muestra el espectro correspondiente a 50 mJ y 3 μ s de retraso sin descarga eléctrica.

En el caso de tener líneas que estuvieran directamente unidas con otras vecinas es necesario hacer un ajuste en multi-picos, es decir, ajustar todas las líneas en una sola curva para obtener una mayor calidad en los datos de los ajustes para cada una de las líneas. Al hacer este procedimiento y seleccionar los máximos a ajustar se garantiza que no se consideran elementos extras en ninguno de los parámetros del ajuste de Lorentz.

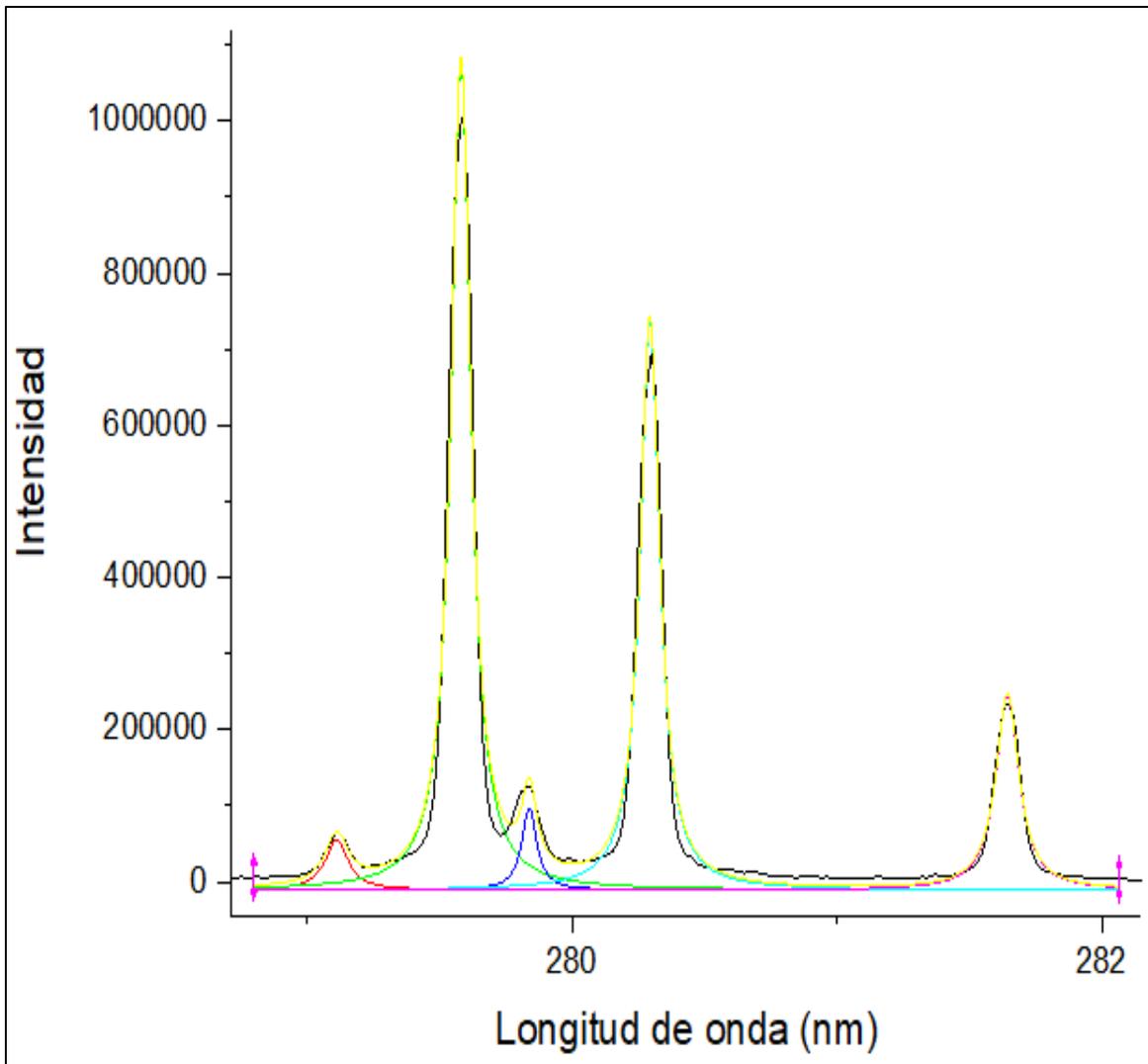


Figura 23. Ajuste de Lorentz en multi-picos para las líneas de *Mg II* en 279.08, 279.55, 279.79 y 280.27 nm y de *Al I* en 281.62 nm. Se muestra el espectro correspondiente a 50 mJ y 3 μ s de retraso sin descarga eléctrica.

En la Figura 23 se muestra un ejemplo de este tipo de procedimiento. Usando un ajuste en multi-picos se obtienen las curvas de Lorentz para las líneas de *Mg II* en 279.08, 279.55, 279.79 y 280.27 nm y de *Al I* en 281.62 nm.

Nótese que el resultado es una curva general que cubre toda la zona seleccionada (en amarillo) y una curva para cada línea de emisión (rojo, verde, azul, cian y morado), mismas que se hallan siempre por debajo de la primera curva. Esto ejemplifica el hecho de que, con este tipo de análisis se excluyen elementos no necesarios en el ajuste.

4.3.1. Ensanchamiento Instrumental

Bajo las consideraciones dichas en la sección anterior, para el ajuste de líneas se calculó en primer lugar el ensanchamiento de estas debido a la resolución espectral del equipo utilizado. Esto resulta de suma utilidad pues este es un efecto inherente a la realización del experimento, además de que, el ensanchamiento instrumental debe tomarse en cuenta para el cálculo de la densidad electrónica de acuerdo con lo mencionado en la sección 1.2.4.

Tal como se dijo en el capítulo anterior, al usar la lámpara espectral se obtuvieron cuatro espectros como el mostrado en la Figura 24. Al tratarse de una lámpara espectral todas las líneas de emisión corresponden al mercurio, sin embargo, se optó por realizar un ajuste únicamente a las líneas que se encuentran aisladas en mayor medida, mismas que se hallan numeradas del 1 al 4 en la Figura 24.

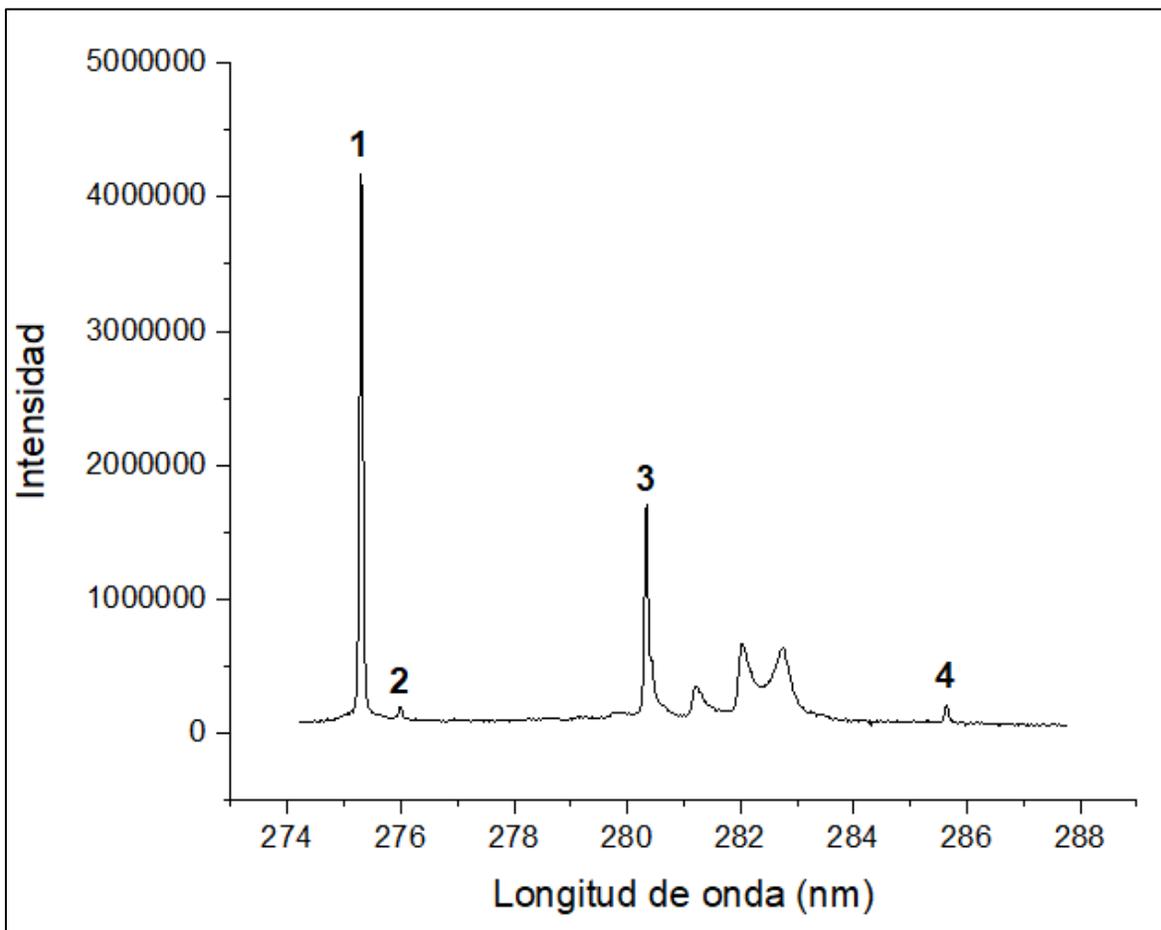


Figura 24. Espectro de emisión típico de la lámpara de mercurio argón. La numeración del 1 al 4 indica las líneas utilizadas para el cálculo del ensanchamiento instrumental.

Dado que el ensanchamiento instrumental posee un perfil de Lorentz, se hizo un ajuste de este tipo sobre cada una de las cuatro líneas, mismo que arrojó el valor del *FWMH* para cada uno de estos elementos.

Al tener cuatro espectros fue posible realizar un promedio de 16 mediciones en total, con el que se obtuvo un valor del ensanchamiento de 0.075 nm , por lo que a todas las mediciones del ancho de las líneas de emisión en los demás casos se les debe restar esta cantidad.

4.4. Relación señal a ruido e Intensificación

4.4.1. Espectros de emisión integrados en tiempo

Para conocer el efecto general que la descarga eléctrica tiene sobre el plasma de ablación, se realizó un análisis de la evolución de la relación señal a ruido (*SNR*) y de la intensificación de la señal para un aumento progresivo de la energía de incidencia.

Primero, hay que mencionar que al tomar los espectros de emisión se observa que cuando se aplica la descarga eléctrica hay un aumento en el nivel de ruido y en la intensidad máxima de las líneas de emisión. Este cambio se ve atenuado para energías mayores, es decir, en 3 mJ y 7 mJ , donde se observa un aumento mayor de estos parámetros; mientras que para 20 y 50 mJ el cambio es mucho menor.

Lo anterior se ve ejemplificado en la Figura 25, en donde para el espectro correspondiente a 3 mJ la intensidad de líneas como la de *Mg II* en 279.08 nm y la de *Mg I* en 285.21 nm aumentan hasta 30 veces su magnitud. Se optó por utilizar esta zona del espectro como una muestra del comportamiento, pues es de donde se obtuvieron más líneas de emisión para estudiar.

Con los datos obtenidos de los espectros ya es posible analizar y obtener el comportamiento, tanto de la relación señal a ruido, como de la intensificación para cada una de las líneas de emisión.

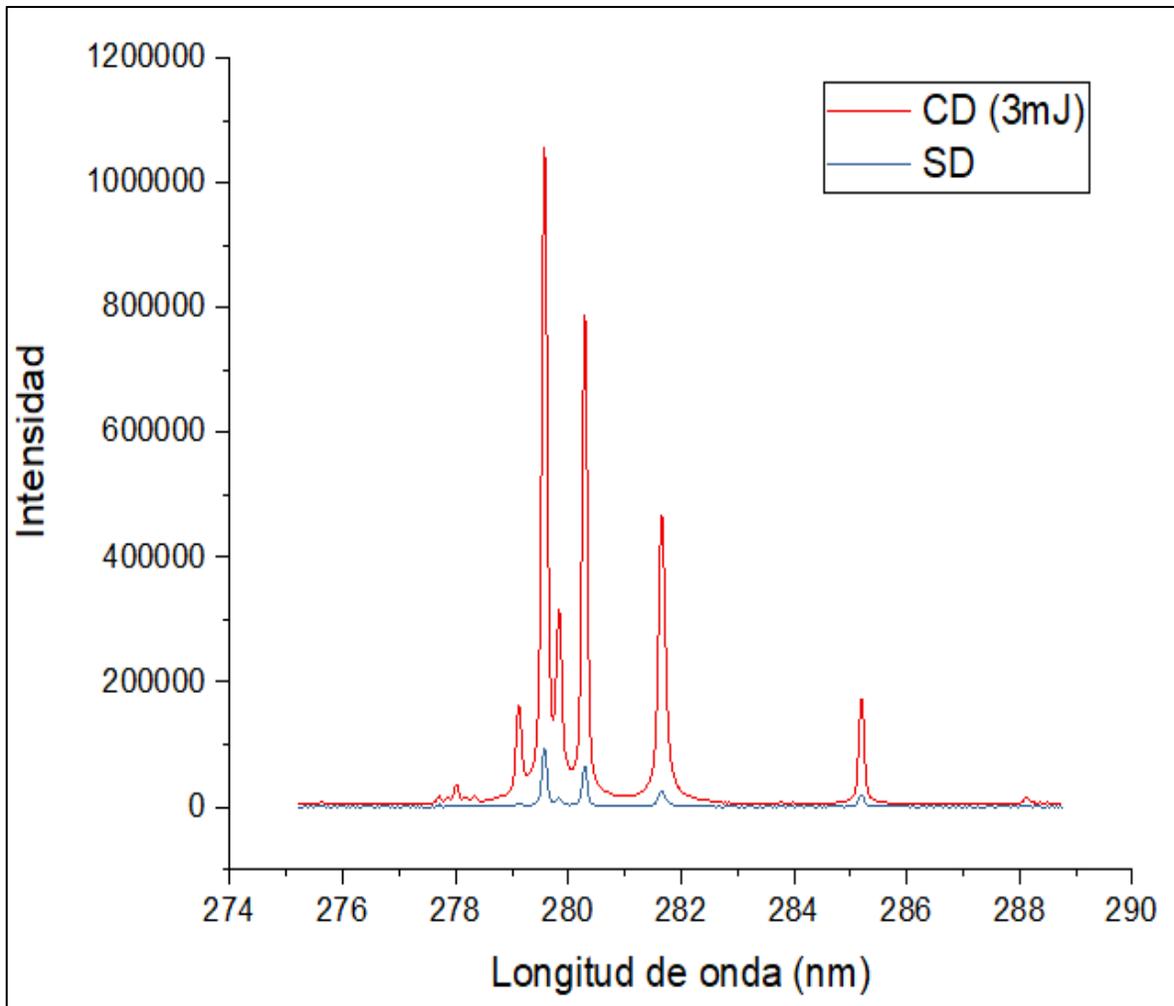


Figura 25. Espectros de emisión de la zona de 275 a 289 nm integrados en tiempo para una energía de 3 mJ. Se muestra el caso con descarga aplicada (CD) y sin descarga aplicada (SD).

4.4.2. Relación señal a ruido

Una vez obtenidos los espectros integrados en tiempo, se procedió a determinar la relación señal a ruido para comparar los casos con y sin descarga eléctrica aplicada. La determinación de la *SNR* es de particular importancia, pues ayuda a dar un límite de detección para las transiciones atómicas obtenidas mediante la técnica de *LIBS*, este límite se suele definir como tres veces la *SNR*.

En este caso, este parámetro resulta de vital importancia, pues al aplicar una fuente de excitación externa el nivel de ruido se ve aumentado (ver Figura 25), por lo que la relación señal a ruido ayuda a conocer el aumento real en la sensibilidad de la técnica al introducir una descarga de alto voltaje.

Para la relación señal a ruido se consideró que esta puede encontrarse haciendo el cociente de la intensidad máxima de las líneas de emisión con el nivel de ruido del espectro, de forma que matemáticamente se tiene:

$$SNR = \frac{Intensidad}{Ruido}. \quad (64)$$

Esta intensidad puede ser obtenida al identificarse con la altura del ajuste de Lorentz para cada línea. Por su parte, el nivel de ruido puede ser calculado usando nuevamente el software *OriginPro 2017*. Al tomar una sección del fondo del espectro y calcular la desviación estándar de los puntos de manera estadística se obtiene el nivel de ruido del espectro.

Para tener una visión más amplia del comportamiento de la relación señal a ruido, se hizo un promedio de la *SNR* para las diversas líneas de emisión obtenidas en cada espectro usando la ecuación (64). Al tener un promedio de diversos datos fue posible asociar a cada punto obtenido la desviación estándar como la incertidumbre

En la Figura 26 se muestran las gráficas correspondientes a la relación señal a ruido para cada una de las ocho líneas de emisión mencionadas en la Tabla 3.

En todas las líneas se observa que para 3 mJ hay un aumento significativo en la *SNR* en comparación con las otras tres energías, siendo que hay un crecimiento de aproximadamente 20 veces en casos como la línea de *Al II* en 281.62 nm . Por otra parte, para energías mayores este crecimiento se ve disminuido, siendo que es prácticamente nulo en algunos casos como en la línea de *Fe II* en 257.60 nm o la línea de *Al II* en 281.62 nm , donde se observa que para 50 mJ el aumento se mantiene, pero a un grado muy pequeño, siendo este menor al doble o llegando a tener valores prácticamente iguales en los que las incertidumbres se ven traslapadas. La clara excepción a este comportamiento es la transición de *Fe II* en 324.82 nm , donde la conducta resulta más errática en varios puntos de la gráfica para ambas condiciones.

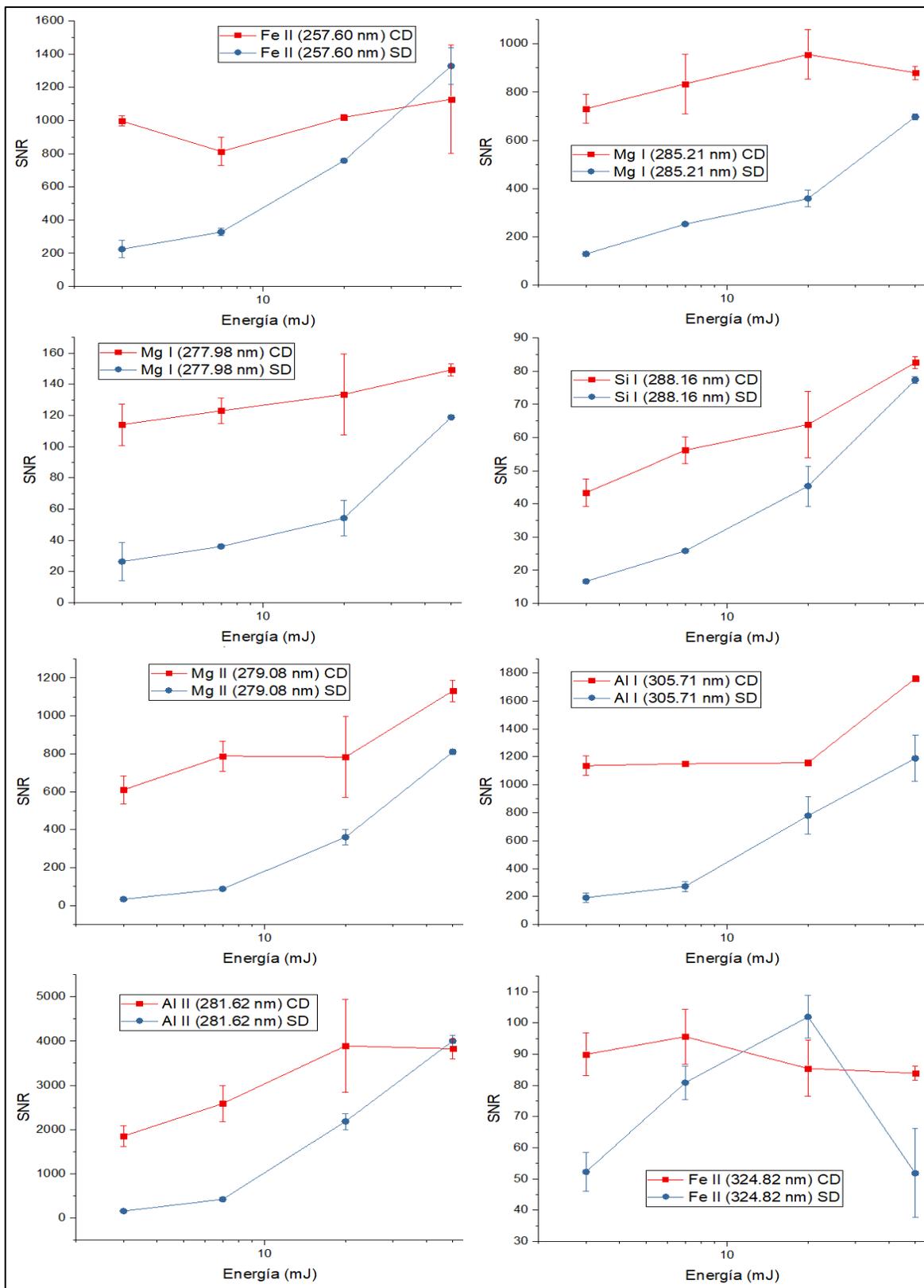


Figura 26. Relación señal a ruido para las líneas para las ocho líneas de emisión observadas con la integración en tiempo. Se hace la comparativa entre el caso con descarga (CD) y sin descarga (SD).

La tendencia previamente descrita está presente en la mayoría de las gráficas presentadas en la Figura 26. Las contadas salvedades, como las mencionadas anteriormente pueden ser atribuidas al nivel de ruido poco uniforme inducido por la descarga en los espectros de emisión, lo cual dificulta el cálculo correcto de la desviación estándar.

4.4.3. Intensificación

Dados los resultados obtenidos para la relación señal a ruido se procedió a analizar la evolución de la intensificación de la señal con el aumento de la energía aplicada por el láser.

En este caso, la intensificación (Int) se calculó usando el cociente de la relación señal a ruido correspondiente a la transición en el caso del plasma con descarga eléctrica (SNR_{CD}) sobre la relación señal a ruido de la transición en el caso del plasma de ablación por sí solo (SNR_{SD}). Matemáticamente esto se expresa como:

$$Int = \frac{SNR_{CD}}{SNR_{SD}}. \quad (65)$$

Se optó por utilizar esta cantidad pues la intensificación de la SNR es directamente proporcional a la sensibilidad de detección de trazas. Aunque trivial, es importante recalcar que en la ecuación (65) las dos SNR utilizadas corresponden necesariamente a una misma línea de emisión. La intensificación se calculó para cada una de las ocho líneas seleccionadas de los espectros de emisión integrados en tiempo.

Nuevamente, al tener varios espectros fue posible hacer un promedio para obtener el valor de la intensificación. Por ende, la incertidumbre asociada a cada punto proviene de la desviación estándar de este promedio, mismas que en la gran mayoría de los casos es del orden del 10%.

Bajo este contexto, se obtuvo una gráfica para cada una de las líneas de emisión, mismas que se muestran en la Figura 27. En ella se observa la intensificación en función del incremento de la energía del láser.

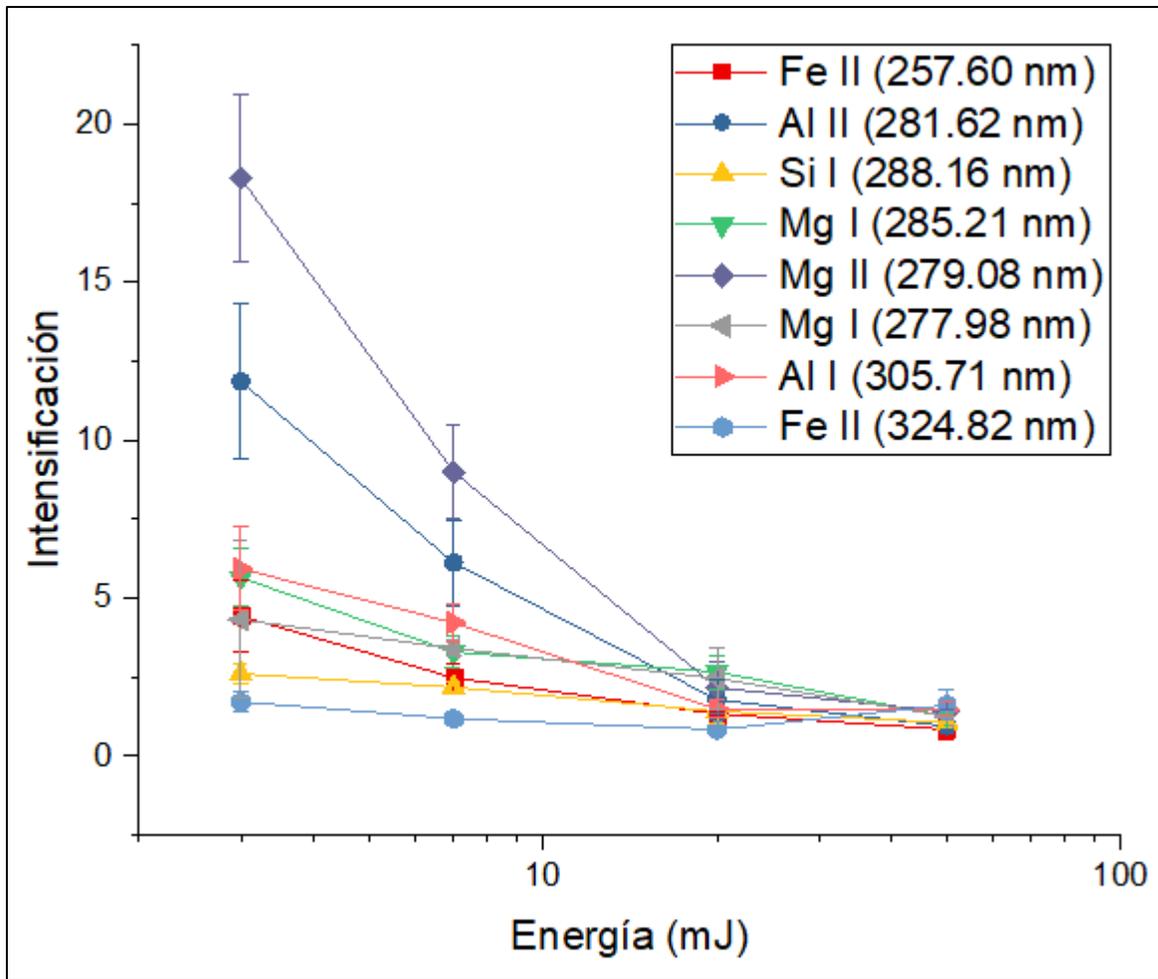


Figura 27. Intensificación de la señal proveniente de las líneas de emisión integradas en tiempo.

Nuevamente, y repitiendo los patrones vistos en los estudios de la relación señal a ruido, se observa que la mayor intensificación se da para energías bajas, siendo que el máximo se encuentra en 3 mJ . En este punto, en todos los casos se observa una intensificación de la señal que va desde un factor de 3 (para *Si I* en 288.16 nm) hasta llegar a un factor de 18 (para *Mg II* en 279.08 nm).

La intensificación disminuye gradualmente hasta llegar al mínimo en 50 mJ , donde la señal se incrementa hasta en un factor de 2. Para este punto se observa que la intensificación es nula en la mayoría de las líneas de emisión, siendo que el cociente es igual a 1 en varias de las líneas analizadas.

4.5. Densidad electrónica

Una vez caracterizado el efecto que tiene la aplicación de la descarga eléctrica sobre la intensificación de la señal observada, se procedió a determinar los factores que originan este hecho. Para comenzar, se hará un análisis de la densidad electrónica tanto del arco de la descarga como del plasma de ablación.

4.5.1. Ensanchamiento de las líneas de emisión

En la sección 1.2.2 se mencionó que existen diversos mecanismos físicos, a través de los cuales las líneas de emisión pueden aumentar el ancho observado. De estos, los que tienen mayor injerencia sobre el ensanchamiento son el efecto Stark, debido a la interacción entre partículas ionizadas, y el efecto Doppler, debido al movimiento relativo de los átomos.

Igualmente, en la sección 1.2.3 se dijo que, tanto el ensanchamiento por efecto Stark como el debido a la instrumentación, poseen un perfil de Lorentz el cual se describe acorde a la ecuación (22):

$$I(\sigma) = \frac{\Gamma}{2\pi \left[(\sigma - \sigma_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 \right]}.$$

Dado que tanto el ensanchamiento instrumental como el ensanchamiento por efecto Stark se describen con estos elementos, es posible hacer una aproximación del ensanchamiento total de las líneas sin necesidad de hacer una convolución de perfiles.

Es decir, el ensanchamiento Stark puede ser calculado de manera directa usando los ajustes de Lorentz sobre cada línea de emisión, únicamente hay que restar el ensanchamiento instrumental inherente al experimento. Matemáticamente, esto se expresa como:

$$\Delta\lambda_{Stark} = \Delta\lambda_{Ajuste} - \Delta\lambda_i, \quad (66)$$

donde $\Delta\lambda_{Stark}$ es el ensanchamiento por efecto Stark, $\Delta\lambda_{Ajuste}$ es el ancho de la línea obtenido con el ajuste de Lorentz y $\Delta\lambda_i$ es el ensanchamiento instrumental.

Esta última cantidad fue calculada con anterioridad en la sección 4.2.1, y se obtuvo que el ensanchamiento instrumental correspondiente al arreglo usado es de 0.075 nm .

En condiciones típicas de *LIBS*, el efecto Stark tiene una influencia mucho mayor sobre el ensanchamiento total pues la interacción eléctrica entre átomos y partículas cargadas es lo que da paso al desdoblamiento en las líneas espectrales de los átomos. Por ello, se considerará que todo el ensanchamiento de las líneas de emisión es proveniente de este fenómeno, despreciando el efecto Doppler.

En las Figuras 28 y 29 se muestra la evolución temporal del ensanchamiento Stark para cada una de las cuatro energías haciéndose la comparativa del caso con y sin descarga eléctrica. La línea de emisión monitoreada fue la de *Mg II* en 280.27 nm por tener un comportamiento más estable.

Los datos mostrados en las figuras fueron calculados usando la ecuación (66), es decir, tienen restado el ancho instrumental. Las barras de incertidumbre de cada punto son las asociadas al error arrojado por el ajuste de Lorentz hecho con *OriginPro 2017*. En la gran mayoría de los casos, la incertidumbre de los puntos es de alrededor del 10%, sin embargo, hay algunos puntos, sobre todo para tiempos de retraso mayores, en donde esta asciende hasta más del 20%.

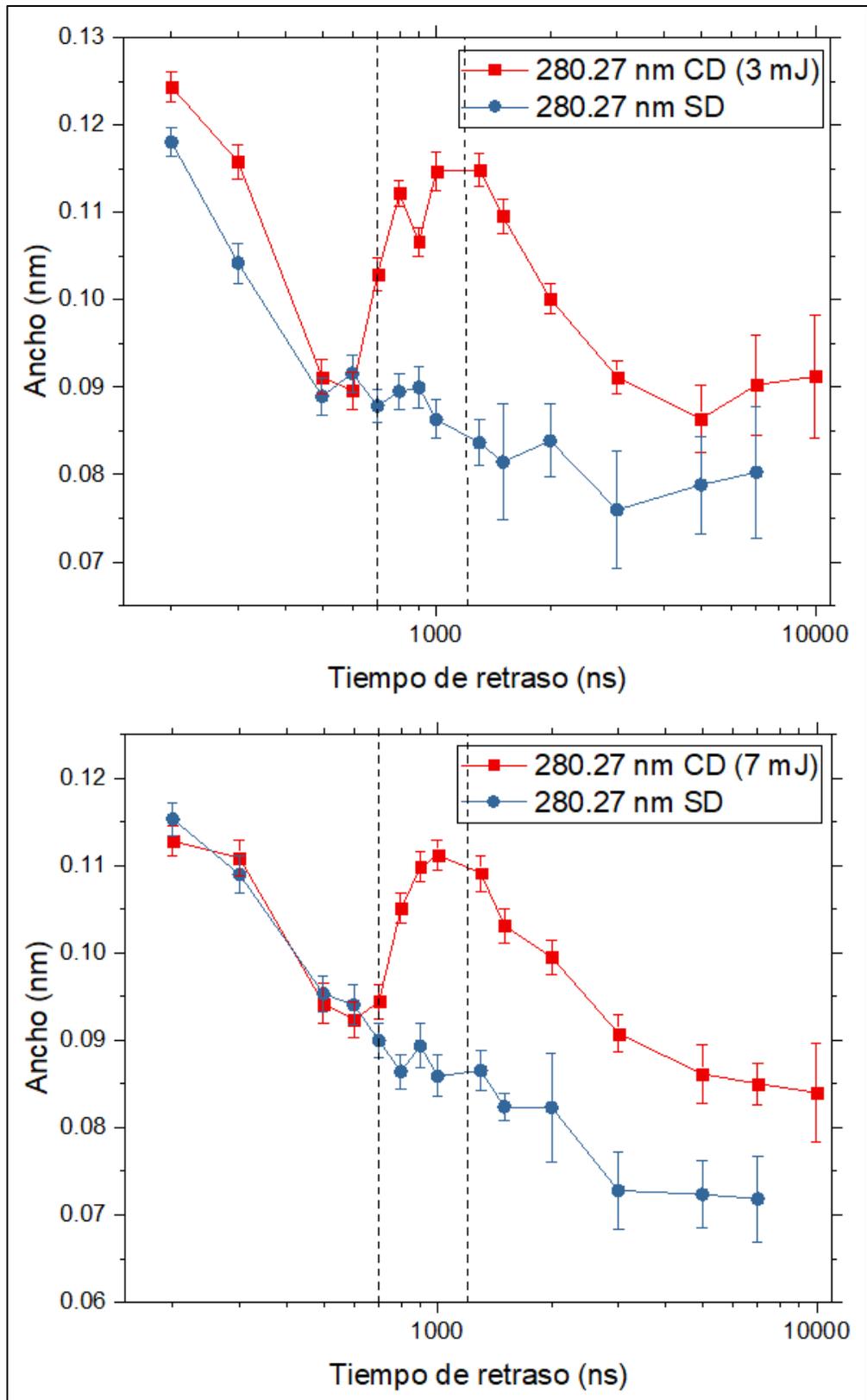


Figura 28. Evolución temporal del ensanchamiento Stark de la línea de *Mg II* en 280.27 nm con descarga eléctrica (rojo) y sin descarga eléctrica (azul). Se muestran los casos de 3 mJ (arriba) y 7 mJ (abajo). En líneas punteadas se delimita la duración del pulso eléctrico.

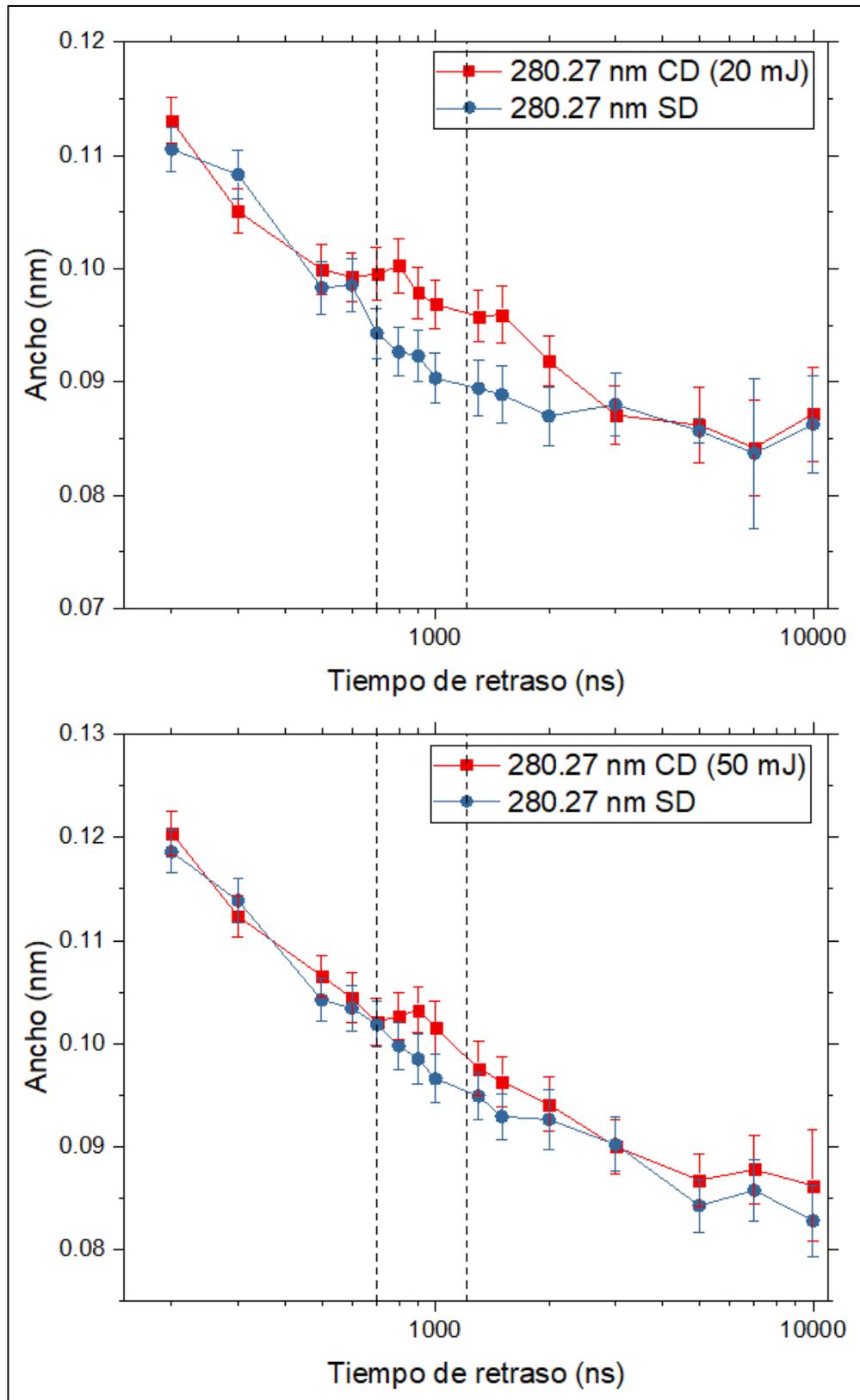


Figura 29. Evolución temporal del ensanchamiento Stark de la línea de *Mg II* en 280.27 nm con descarga eléctrica (rojo) y sin descarga eléctrica (azul). Se muestran los casos de 20 mJ (arriba) y 50 mJ (abajo). En líneas punteadas se delimita la duración del pulso eléctrico.

Este hecho es atribuido a que para estos tiempos los espectros de emisión se observan menos definidos en comparación a los correspondientes a tiempos cortos, lo que aumenta la incertidumbre de los diversos parámetros del ajuste.

En líneas punteadas se delimita la duración del pulso eléctrico, dentro del cual nuevamente se observa un alza considerable en los valores del ancho de las líneas, de manera que para los tiempos inmediatos a los 700 ns el ancho puede ascender hasta casi equiparar sus valores iniciales. Para las primeras dos energías existe un gran aumento, mientras que para las últimas dos energías las diferencias entre ambas evoluciones temporales son casi nulas dentro del rango de duración de la descarga.

Para 3 y 7 mJ los anchos puede ascender hasta 0.04 nm por efecto de la descarga. Pero en 20 mJ hay una diferencia de apenas 0.01 nm entre los valores de cada caso, mientras que en 50 mJ los valores son prácticamente los mismos, al grado de tener incertidumbres traslapadas.

Al haber obtenido un comportamiento equivalente al de la SNR y de la intensificación, se puede decir que la re-excitación llevada a cabo por la descarga sobre los diversos componentes del plasma de ablación es limitada y se ve disminuida con la energía del láser, pues una mayor energía significa una mayor excitación dentro del plasma por sí solo.

Con los datos arrojados por este análisis, se calculó la densidad electrónica del plasma de ablación. Cabe mencionar que el mismo tratamiento se les dio a los espectros provenientes del arco de la descarga, por lo que se toman las mismas consideraciones.

4.5.2. Densidad electrónica de la descarga eléctrica

Tal como se dijo en la sección anterior, bajo las condiciones típicas de $LIBS$, el efecto Stark es el principal componente que contribuye al ensanchamiento de las líneas de emisión. Por lo que, para calcular la densidad electrónica del plasma y de la descarga eléctrica, resulta válido hacer uso de la ecuación (27), donde al despejar el valor buscado se obtiene:

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2 w_{Stark} \left(\frac{N_e}{N_{ref}} \right) \rightarrow N_e = \Delta\lambda_{Stark} \left(\frac{N_{ref}}{2 w_{Stark}} \right). \quad (67)$$

Tanto el parámetro de ensanchamiento Stark (w_{Stark}) como la densidad de referencia con la que este se calcula (N_{ref}), son valores experimentales bien estudiados en trabajos como los mencionados en la sección 1.2.4, por lo que el único parámetro experimental necesario para obtener la densidad electrónica es el ensanchamiento Stark calculado con la ecuación (66).

Tabla 5. Parámetro de ensanchamiento Stark y densidad electrónica de referencia para las líneas de emisión de la descarga eléctrica.

Especie	λ (nm)	w_{Stark} (m)	N_{ref} (m^{-3})
O II [26]	459.09	2.23×10^{-11}	1.00×10^{23}
O II [27]	459.62	2.72×10^{-11}	1.00×10^{23}
O II [26]	464.91	2.09×10^{-11}	1.00×10^{23}
O II [26]	470.54	1.51×10^{-11}	3.10×10^{22}
N II [26]	460.15	3.08×10^{-11}	1.00×10^{23}
N II [26]	460.72	3.50×10^{-11}	1.00×10^{23}
N II [26]	461.38	3.00×10^{-11}	1.00×10^{23}
N II [26]	462.14	3.50×10^{-11}	1.00×10^{23}
N II [26]	463.05	3.80×10^{-11}	1.00×10^{23}
N II [26]	464.31	3.50×10^{-11}	1.00×10^{23}

En primera instancia, se considera la evolución temporal de la densidad electrónica propia del arco de la descarga eléctrica. En la Tabla 5 se muestran las

constantes, correspondientes a cada línea observada en el arco de la descarga, requeridas para obtener la densidad electrónica.

Utilizando la ecuación (67) se calculó la densidad electrónica para cada línea de emisión de la descarga eléctrica, y con estos valores se hizo un promedio para cada tiempo de retraso. Este proceso se repitió para las tres energías disponibles en este caso, obteniendo la gráfica de la Figura 30.

Las barras de error de cada punto se obtuvieron de la desviación estándar dada por el promedio de la densidad electrónica. Para estos casos se tienen incertidumbres muy pequeñas que, en la mayoría de los casos, asciende al 5%, llegando hasta el 10% para los tiempos iniciales. Esto refiere una gran fiabilidad en los valores de la densidad pues debe haber poca divergencia en el promedio para cada tiempo.

Para este caso, se obtiene un comportamiento que decae de manera casi exponencial durante el tiempo que dura la descarga, que es de aproximadamente unos 500 ns. Los valores de la densidad electrónica concuerdan con sus homólogos para un mismo tiempo de retraso, por lo que, también se infiere que, a diferencia del voltaje suministrado, la energía del láser no tiene efecto sobre el arco de la descarga eléctrica.

Esta condición no se cumple para los tiempos iniciales de la descarga, especialmente para 650 y 700 ns, en donde hay una diferencia marcada entre los dos números de la densidad. Dado que, a estos tiempos tan tempranos el ancho de las líneas de emisión es mucho mayor y que el nivel de ruido es muy alto, los valores de la descarga eléctrica se ven muy afectados. Esto es debido a la linealidad entre la densidad electrónica y el ancho de las líneas de emisión de acuerdo con la ecuación (67).

En particular, para 20 mJ en 700 ns se obtuvo un valor mucho más bajo en comparación con sus contrapartes de las tres energías. Este punto en específico se atribuye a que la descarga comienza después debido al ligero corrimiento temporal que el pulso presenta para 20 mJ de acuerdo con la Figura 18.

Adicionalmente, al estar analizando un arco de descarga eléctrica, es de esperar que la densidad electrónica de esta sea mayor a la del plasma de ablación pues el arco se compone directamente por una corriente de electrones.

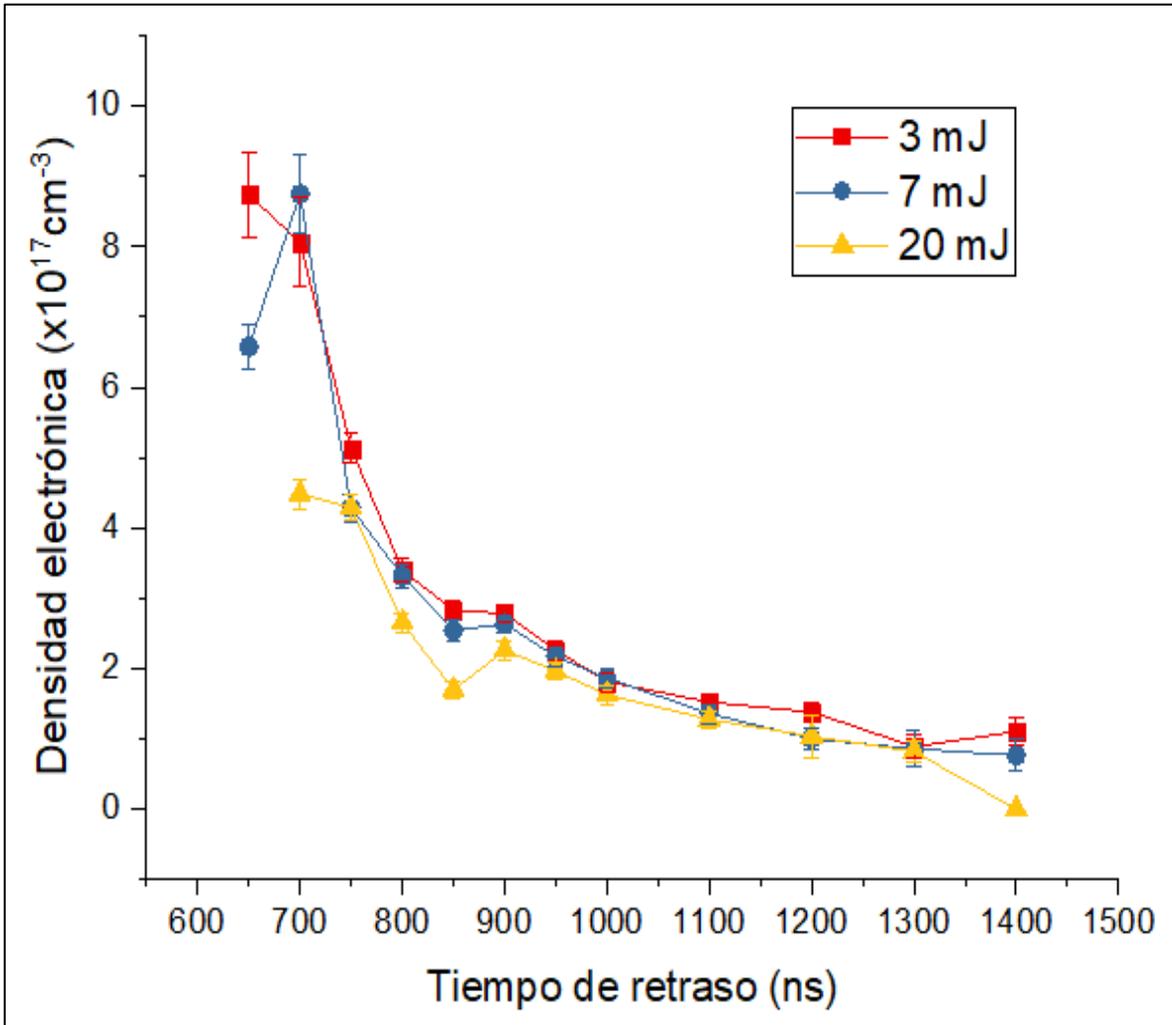


Figura 30. Densidad electrónica de la descarga eléctrica. Se muestran los casos con energía aplicada de 3 mJ (rojo), 7 mJ (azul) y 20 mJ (amarillo).

4.5.3. Densidad electrónica del plasma de ablación

Para el caso del plasma de ablación, se procedió de igual manera que con la descarga eléctrica, usando la ecuación (67). Los espectros a considerar para este caso fueron los provenientes de la zona de 276 nm a 290 nm, por lo que se utilizó el ensanchamiento Stark de todas las líneas de emisión disponibles para tener un promedio mucho más fiable. En la Tabla 6 se exhiben los parámetros requeridos

para hacer uso de la ecuación (67) usando dichas líneas de emisión en los espectros del plasma de ablación.

Con estos datos y con los anchos obtenidos del ajuste de Lorentz, se obtuvo un valor de la densidad electrónica correspondiente a cada línea para posteriormente hacer un promedio de estos y tener un valor general en cada instante de tiempo. Al igual que para la descarga eléctrica, la incertidumbre asociada a cada punto proviene de la desviación estándar de estos promedios. En general, se tiene un error del 10% con algunas excepciones donde este aumenta hasta el 20%.

Tabla 6. Parámetro de ensanchamiento Stark y densidad electrónica de referencia para las líneas de emisión de plasma de ablación.

Especie	λ (nm) [22]	w_{Stark} (m)	N_{ref} (m^{-3})
Mg I [24]	285.21	7.10×10^{-12}	1.28×10^{23}
Mg II [25]	279.08	1.78×10^{-11}	1.00×10^{23}
Mg II [25]	279.55	9.60×10^{-12}	1.00×10^{23}
Mg II [25]	279.79	1.56×10^{-11}	1.00×10^{23}
Mg II [25]	280.27	1.04×10^{-11}	1.00×10^{23}
Al II [26]	281.62	4.24×10^{-12}	1.00×10^{22}
Si I [26]	288.16	5.40×10^{-11}	1.90×10^{23}

En las Figuras 31 y 32 se muestra la evolución temporal de la densidad electrónica para las cuatro energías usadas comparando nuevamente las condiciones donde se aplica y donde no se aplica la descarga eléctrica. De la ecuación (67) se puede ver que hay una dependencia directa lineal entre la densidad electrónica y el ancho de las líneas de emisión, por lo que, a pesar de haber usado un promedio para el cálculo de la densidad, es de esperar un comportamiento muy similar al del ensanchamiento Stark, como el que se pudo apreciar en las Figuras 28 y 29.

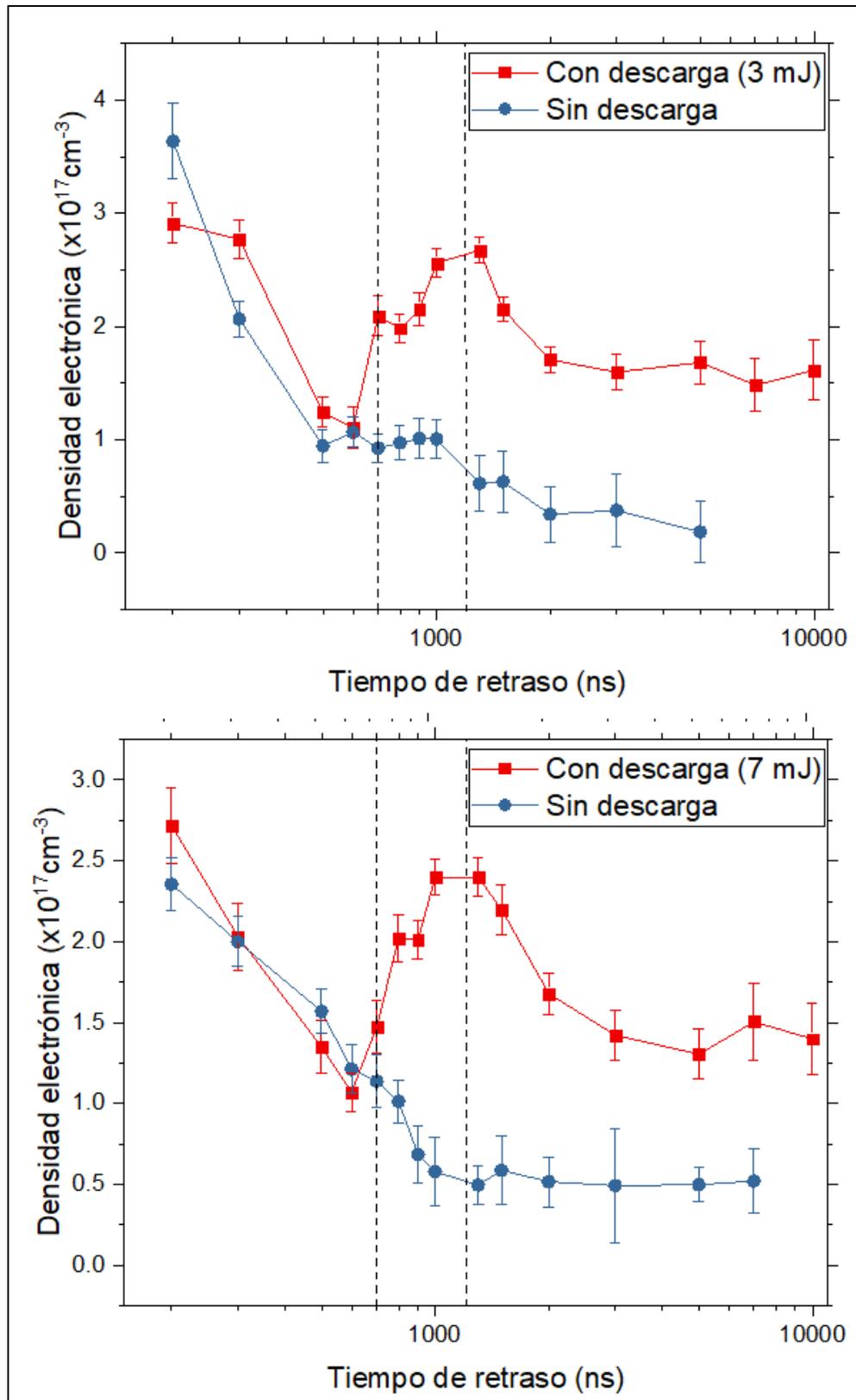


Figura 31. Densidad electrónica del plasma con descarga eléctrica (rojo) y sin descarga eléctrica (azul). Se muestran los casos de 3 mJ (arriba) y 7 mJ (abajo). En líneas punteadas se delimita la duración del pulso eléctrico.

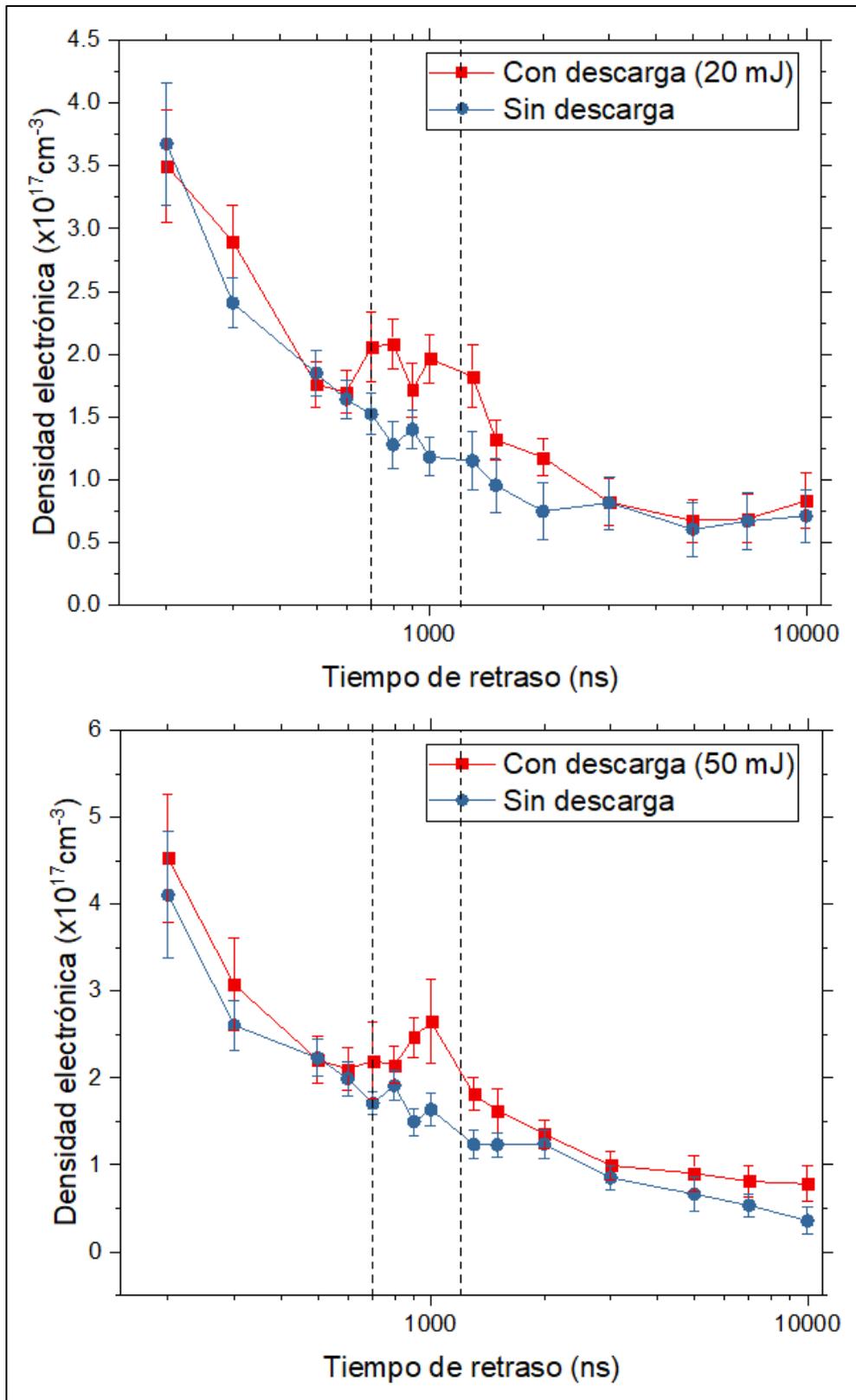


Figura 32. Densidad electrónica del plasma con descarga eléctrica (rojo) y sin descarga eléctrica (azul). Se muestran los casos de 20 mJ (arriba) y 50 mJ (abajo). En líneas punteadas se delimita la duración del pulso eléctrico.

El mismo comportamiento observado en las anteriores características del plasma se aprecia en estas gráficas comparativas: hay aumento de la densidad electrónica durante el tiempo de existencia del pulso eléctrico, pero el efecto que la descarga tiene sobre el plasma es disminuido cuando la energía del láser aumenta. La diferencia entre ambas evoluciones temporales pasa de ser de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ para 3 mJ a $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ para 50 mJ . A pesar de que el aumento se vio disminuido a la mitad sigue siendo un cambio considerable.

Nótese que la densidad electrónica del plasma de ablación es mucho menor que la de la descarga eléctrica mostrada en la Figura 38. Este hecho tiene coherencia, pues el arco de la descarga está compuesto enteramente por una corriente de electrones. Bajo este mismo contexto, el aumento en la densidad electrónica del plasma observado en las Figuras 31 y 32 tiene su base en que el arco de la descarga entra en contacto físico con el plasma en sí, por lo que hay una transferencia directa de carga de un cuerpo al otro.

La densidad electrónica del plasma se ve intensificada hasta un valor máximo de aproximadamente $2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Este hecho también implica que la transferencia de carga que hay del arco hacia el plasma es limitada, en gran medida debido a que la transferencia se da en ambos sentidos cuando los dos cuerpos entran en contacto.

No obstante, para las gráficas correspondientes a 3 y 7 mJ se observa que la densidad electrónica correspondiente a los tiempos posteriores de la aplicación del pulso eléctrico, no decae con respecto a sus homólogos del caso donde no se aplica descarga eléctrica. Se especula que, debido a la baja energía, la transferencia de carga es mucho mayor, manifestándose en una difusión más larga de la densidad y, por ende, en un aumento en el tiempo de vida del plasma.

Todo lo anterior, sin duda implica que hay un proceso de re-excitación por transferencia de carga y de energía sobre el plasma pero que es limitado, llegando a un punto donde el plasma se halla tan excitado que la descarga ya no transfiere la suficiente carga y energía como para excitar aún más al plasma.

4.6. Temperatura electrónica

Continuando con la caracterización de los aspectos morfológicos del sistema se procedió a determinar la evolución de la temperatura electrónica.

4.6.1. Temperatura del arco

Para calcular la temperatura de la descarga eléctrica por si misma, se utilizó el método de Saha-Boltzmann para multielementos descrito en el Capítulo 1. Se optó por utilizar este método y no el de Saha-Boltzmann para un solo elemento porque las líneas de emisión encontradas para un mismo elemento poseen una diferencia muy pequeña en el valor del nivel superior de energía de cada transición.

Además, este modelo resulta ser válido para el estudio de la descarga por dos razones principales: la primera es que el arco de la descarga arroja las líneas de emisión de los elementos presentes en el ambiente donde fue creado y, la segunda, la descarga se formó en aire ambiente por lo que se garantiza una estequiometría en la morfología del arco, cosa que no sucede en el plasma de ablación.

Así, para crear los gráficos de Saha-Boltzmann para multielementos se utilizó la ecuación (43):

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{mn,\alpha}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right)^* = - \frac{1}{k T} E_{m,\alpha}^{z,*} + \ln(h c N),$$

donde las correcciones para usar líneas de emisión provenientes de diferentes elementos químicos se dan por las ecuaciones (44) y (45), mismas que se encuentran dadas por las siguientes expresiones, respectivamente:

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{mn,\alpha}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right)^* = \ln \left(\frac{\varepsilon_{mn,\alpha}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right) - B^z(T, N_e) - D_\alpha(T, N_e),$$

$$E_{m,\alpha}^{z,*} = E_{m,\alpha}^z + z E_{\infty,\alpha}^0.$$

En las expresiones donde es necesario el uso de la densidad electrónica, como es el caso de la corrección $B^z(T, N_e)$, se consideraron los resultados obtenidos con el ensanchamiento Stark de la sección 4.5.2.

Para utilizar correctamente las ecuaciones anteriores, es necesario conocer algunas constantes físicas correspondientes a cada una de las transiciones atómicas a estudiar. En la Tabla 7 se muestran la longitud de onda (λ), la probabilidad de transición por el peso estadístico ($A_{mn}^z g_m^z$), la energía de ionización del estado base (E_{∞}^0) y la energía del nivel superior para cada línea de emisión (E_m^z). Estos datos fueron tomados de la base datos del *NIST*.

Tabla 7. Datos espectroscópicos de las líneas de emisión de la descarga eléctrica [22].

Especie	λ (nm)	$A_{mn}^z g_m^z (s^{-1})$	E_{∞}^0 (eV)	E_m^z (eV)
O II	459.09	7.08×10^8	13.62	28.36
O II	459.62	5.00×10^8	13.62	28.36
O II	464.91	6.27×10^8	13.62	25.66
O II	466.16	1.62×10^8	13.62	25.64
O II	467.62	1.23×10^8	13.62	25.65
O II	469.92	5.62×10^8	13.62	28.86
O II	470.54	9.04×10^8	13.62	28.88
N II	460.15	1.11×10^8	14.53	21.16
N II	460.72	9.45×10^7	14.53	21.15
N II	461.38	6.38×10^7	14.53	21.15
N II	462.14	9.04×10^7	14.53	21.15
N II	463.05	3.74×10^8	14.53	21.16
N II	464.31	1.32×10^8	14.53	21.15

Igualmente, la corrección $D_\alpha(T, N_e)$ adicionada al eje de las ordenadas en la ecuación (44) se da de acuerdo con la ecuación (46):

$$D_\alpha(T, N_e) = \ln \left(\frac{C_\alpha}{100} \frac{1}{Q_\alpha^0(T) (1 + S_\alpha^{10})} \right).$$

En ella, el elemento S_α^{10} se define con la ecuación (41), misma que se da por:

$$S_\alpha^{10} = \frac{N_\alpha^1}{N_\alpha^0} = \frac{2 Q_\alpha^1(T)}{N_e Q_\alpha^0(T)} \left(\frac{m_e k T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \frac{E_{\infty, \alpha}^0 - \Delta E_\infty^0}{k T} \right\}.$$

Nótese que en esta definición es necesario conocer dos funciones de degeneración para cada especie atómica a estudiar, la correspondiente al estado base ($Q_\alpha^0(T)$) y la del estado ionizado una vez ($Q_\alpha^1(T)$). No obstante, estas son magnitudes que dependen directamente de la temperatura, por lo que se tomaron en cuenta cuatro temperaturas de referencia.

En este caso, se requieren las funciones de degeneración de las especies atómicas O I, O II, N I y N II, mismos valores que también se pueden hallar en la base de datos proporcionada por el *NIST* y que se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Funciones de degeneración para el oxígeno y el nitrógeno [22].

Oxígeno		Nitrógeno		
Temperatura (K)	$Q_O^0(T)$	$Q_O^1(T)$	$Q_N^0(T)$	$Q_N^1(T)$
10,000	9.42	4.23	4.72	9.45
20,000	11.36	5.78	7.86	10.90
30,000	21.37	7.68	17.6	12.39
40,000	50.12	9.59	41.76	14.36

Dado que, en algunos casos puede haber un cambio significativo en los valores de la función de degeneración para cada temperatura, resulta más exacto considerar el valor correspondiente a la temperatura más cercana que el procedimiento arroje en la primera iteración para el cálculo de S_{α}^{10} .

Con todos estos datos es posible calcular la temperatura de la descarga eléctrica mediante las gráficas de Saha-Boltzmann para multielementos de acuerdo con lo postulado en la sección 1.2.5. Para realizar este procedimiento de manera correcta se utilizó el programa descrito en la sección 3.3.1, mismo que se muestra en el Apéndice 1.

Bajo este contexto es importante recalcar que dicha técnica funciona de buena manera cuando se utilizan líneas de emisión proveniente de especies con diferente grado iónico. Sin embargo, en el presente estudio únicamente se usaron líneas una vez ionizadas, por lo que propiamente dicho, el procedimiento utilizado es el de gráficas de Boltzmann en multielementos.

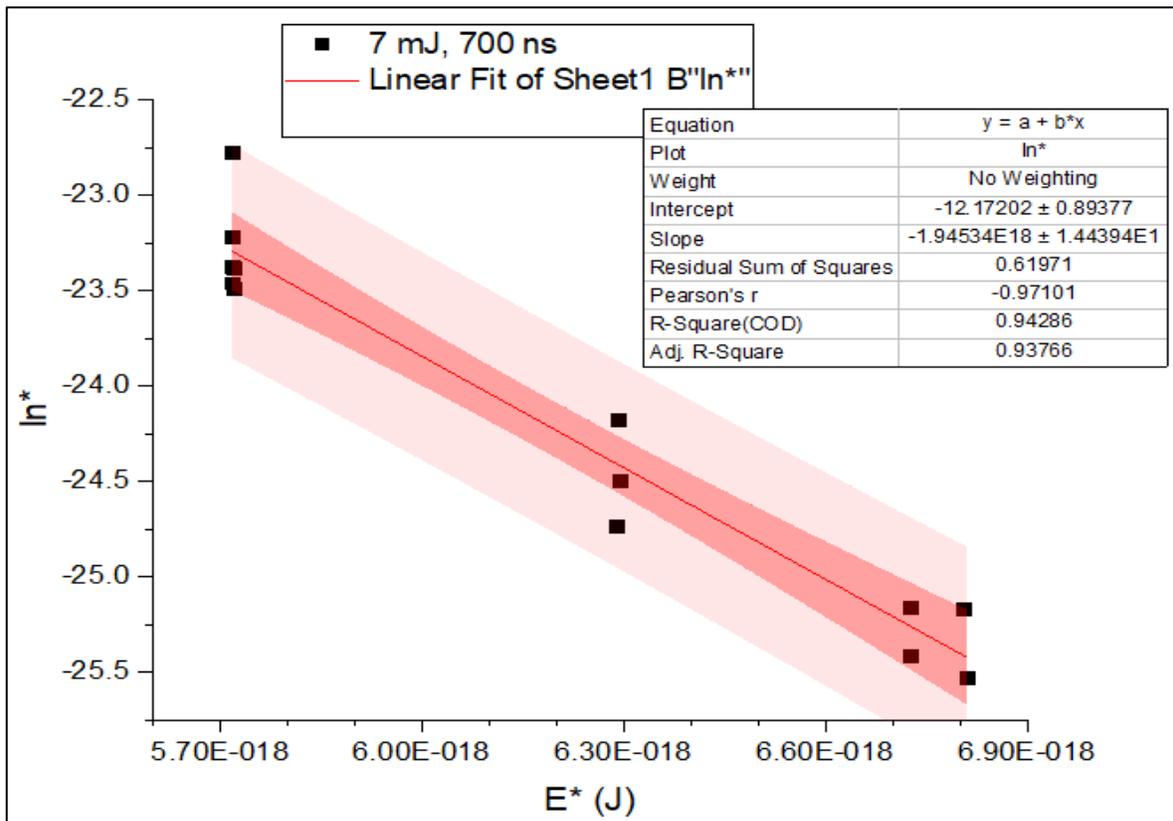


Figura 33. Gráfica típica de Boltzmann en multielementos para la descarga eléctrica. Se muestra el caso de 7 mJ con 700 ns de retraso.

En la Figura 33 se muestra un ejemplo de lo anterior. En ella se puso la gráfica de Boltzmann para multielementos correspondiente a una energía de 7 mJ con un retraso temporal de 700 ns .

Esta figura se realizó con los puntos arrojados por el programa *SBmulti.f90*, pero la gráfica en sí misma y el ajuste lineal mostrado se hicieron con el software *OriginPro 2017*, esto con el objetivo de corroborar la exactitud del proceso hecho por el programa.

Por una parte, utilizando el programa se obtuvo que en la última iteración realizada, el ajuste lineal estaba dado por los parámetros de pendiente y ordenada al origen:

$$m = -1.946 \times 10^{18} \quad ; \quad b = -12.172 . \quad (68)$$

Mientras que el ajuste lineal hecho por *OriginPro 2017* se obtuvieron para los mismos parámetros los siguientes valores:

$$m = -1.945 \times 10^{18} \quad ; \quad b = -12.172 . \quad (69)$$

Se puede observar que los resultados arrojados por ambas fuentes son bastante similares, que la pendiente difiere en una milésima y la ordenada al origen tiene el mismo valor. Por tanto, se concluye que el ajuste realizado por el programa es correcto.

Al tener los mismos resultados, se puede asegurar que el coeficiente de correlación también debe ser el mismo para ambos casos, por lo que se considerará el del ajuste obtenido como válido para los dos resultados.

Recuérdese en primera instancia, que el coeficiente de correlación es un parámetro que indica el grado de dependencia que hay entre los pares ordenados sobre los que se realizó el ajuste. Un coeficiente de correlación igual a cero indica que los pares ordenados son totalmente independientes, mientras que un valor de uno indica una perfecta correlación lineal entre los mismos [28]. En este caso, el coeficiente de correlación obtenido para el ajuste es de 0.94 . Por ende, se tiene un

ajuste lineal con alta dependencia de los elementos en él y, por tanto, el valor obtenido para la temperatura del arco es confiable.

Este procedimiento se realizó para cada uno de los tiempos de retraso considerados para las tres primeras energías del láser. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 34.

Como se mencionó en el capítulo anterior se consideraron tiempos de retraso desde 650 hasta 1,400 ns en intervalos de 50 ns para tener una mayor perspectiva del comportamiento general de la descarga. Además, en tiempos posteriores a los 1,400 ns el pulso se ha terminado por completo, por lo que los espectros de emisión poseen un nivel de ruido demasiado alto que imposibilita el ajuste de las líneas de emisión.

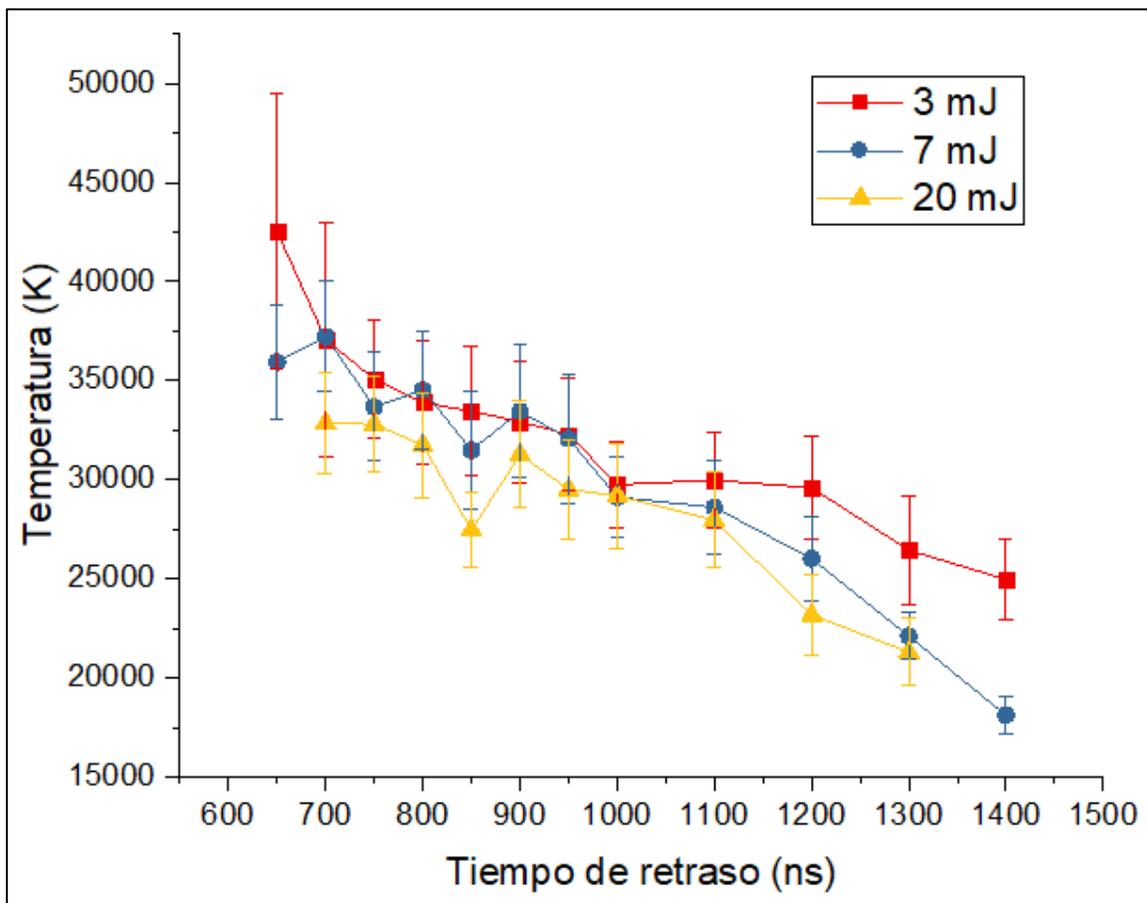


Figura 34. Temperatura de la descarga eléctrica. Se muestran los casos de 3 mJ (rojo), 7 mJ (azul) y 20 mJ (amarillo).

Los valores obtenidos para la temperatura guardan gran similitud con los observados en otros trabajos como el de Brezna y Veis [58], en donde se estudia el plasma formado por el arco de una descarga eléctrica de alta tensión de 10.6 kV y se reportaron temperaturas de hasta $25,000 \text{ K}$ para $1 \mu\text{s}$ de retraso usando líneas de emisión de oxígeno y nitrógeno; resultados que son cercanos a los mostrados en este análisis.

La incertidumbre asociada a cada punto de la gráfica se obtuvo utilizando el error estadístico de la pendiente del ajuste dado en la ecuación (63). La mayoría de los resultados obtenidos para la temperatura en cada tiempo poseen incertidumbres de alrededor del 10% , con algunas excepciones donde la incertidumbre asciende esta cantidad.

En particular, se obtuvo que esta condición para la incertidumbre no se cumple para el primer tiempo en 650 ns debido a que las líneas de emisión presentes en los espectros captados para este tiempo se hallan ensanchadas a un punto en donde líneas adyacentes se fusionan. A su vez, lo anterior es atribuido a que en 650 ns la descarga se encuentra en un momento muy temprano de su formación, dado que es hasta 50 ns después que esta cae completamente sobre el blanco.

Por otra parte, en la gráfica se puede apreciar que para un mismo tiempo de retraso los valores numéricos para la temperatura son bastante similares para las tres condiciones analizadas, de manera que la incertidumbre de los tres puntos se traslapa en estos casos. Esta tendencia es un claro indicio de que la temperatura de la descarga no se ve afectada por la presencia del plasma y, por ende, tampoco por la energía aplicada sobre el blanco.

Nuevamente, lo anterior no se cumple para algunos puntos, principalmente los correspondientes a los tiempos finales de la descarga. Esto no significa que haya un efecto del plasma sobre la descarga, sino que, debido a que la duración del pulso de la descarga es de 500 ns , en tiempos posteriores a los $1,200 \text{ ns}$ comienzan a observarse divergencias en el comportamiento de la temperatura, pues la descarga eléctrica ha terminado quedando únicamente remanentes de esta. En algunos puntos, como en 850 ns , hay una caída de la temperatura para

algunas de las energías, sin embargo, al considerar la incertidumbre asociada a estos puntos se puede ver que la tendencia se sigue manteniendo.

Es importante mencionar que la energía de 50 mJ no se incluyó en este análisis debido a la poca claridad con la que las líneas de emisión se observaban en los espectros. Este hecho generaba que los ajustes de Lorentz tuvieran poca precisión y los datos arrojados por estos no fueran fiables.

4.6.2. Temperatura del plasma de ablación

Una vez estudiado el comportamiento de la descarga eléctrica, se procedió a analizar el efecto que esta ejerce sobre el plasma de ablación. Para ello, en primera instancia se realizó el cálculo de la temperatura electrónica del plasma de ablación usando la técnica de los gráficos de Saha-Boltzmann. Se optó por no utilizar Saha-Boltzmann en multielementos para el plasma pues no se garantiza que haya estequiometría en el sistema.

Por tanto, la ecuación necesaria para obtener la temperatura del plasma es la ecuación de Saha Boltzmann, misma que se da por la ecuación (35):

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{\varepsilon_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z}\right) - \ln\left(2 \left[\frac{m k}{2 \pi \hbar^2}\right]^{3/2} \frac{T^{3/2}}{N_e}\right) \\ = -\frac{1}{k T} \left[E_m^z + \sum_{j=0}^{z-1} (E_\infty^j - \Delta E_\infty^j) \right] + \ln\left(\frac{h c N^z}{Q^z(T)}\right). \end{aligned}$$

En esta expresión se incluyen las correcciones de ionización definidas por las ecuaciones (36) y (38). Mientras que, por su parte, la corrección extra al eje de las abscisas se da de acuerdo a la ecuación (34):

$$\Delta E_\infty^{z-1} = 3 z \frac{e^2}{4 \pi \varepsilon_0} \left(\frac{4 \pi N_e}{3}\right)^{1/3},$$

donde la densidad electrónica se calculó usando el ensanchamiento Stark de acuerdo con lo mostrado en la sección 4.5.3.

Nuevamente, para utilizar la ecuación (35) es necesario conocer algunos valores numéricos característicos de las líneas de emisión a usar. En la Tabla 9 se

muestra la longitud de onda (λ), la probabilidad de transición por el peso estadístico ($A_{mn}^z g_m^z$), la energía de ionización del estado base (E_∞^0) y la energía del nivel superior para cada línea de emisión (E_m^z).

De las ocho líneas mencionadas en la sección 4.4.3 aquí únicamente se están considerando las seis correspondientes al magnesio, ya que, para hacer el cálculo de la temperatura con Saha-Boltzmann es requerido que las líneas sean de diferente grado iónico, pero del mismo elemento.

Tabla 9. Datos espectroscópicos de las líneas de emisión del plasma de ablación [22].

Especie	λ (nm)	$A_{mn}^z g_m^z (s^{-1})$	$E_\infty^z (eV)$	$E_m^z (eV)$
Mg I	277.98	20.4x10 ⁸	7.65	7.17
Mg I	285.21	14.7 x10 ⁸	7.65	4.35
Mg II	279.08	16.0x10 ⁸		8.86
Mg II	279.55	10.4x10 ⁸		4.43
Mg II	279.79	28.7x10 ⁸		8.86
Mg II	280.27	5.14 x10 ⁷		4.42

En la Tabla 9 hay dos líneas de emisión del magnesio que son neutras. Para estas dos transiciones, las correcciones en la ecuación de Saha-Boltzmann no tienen ningún efecto, por lo que la energía de ionización no es requerida en ninguno de estos casos. Para las otras cuatro líneas que son iónicas es necesario usar dichas correcciones, pero la energía de ionización requerida para aplicar estas ecuaciones es la correspondiente al estado neutro del elemento.

Procediendo de igual forma, con el programa computacional explicado en la sección 1.2.6 y mostrado en el Apéndice 2, se obtuvieron los resultados necesarios para generar las gráficas de Saha-Boltzmann para el plasma de ablación por sí solo y el plasma de ablación con la descarga eléctrica aplicada.

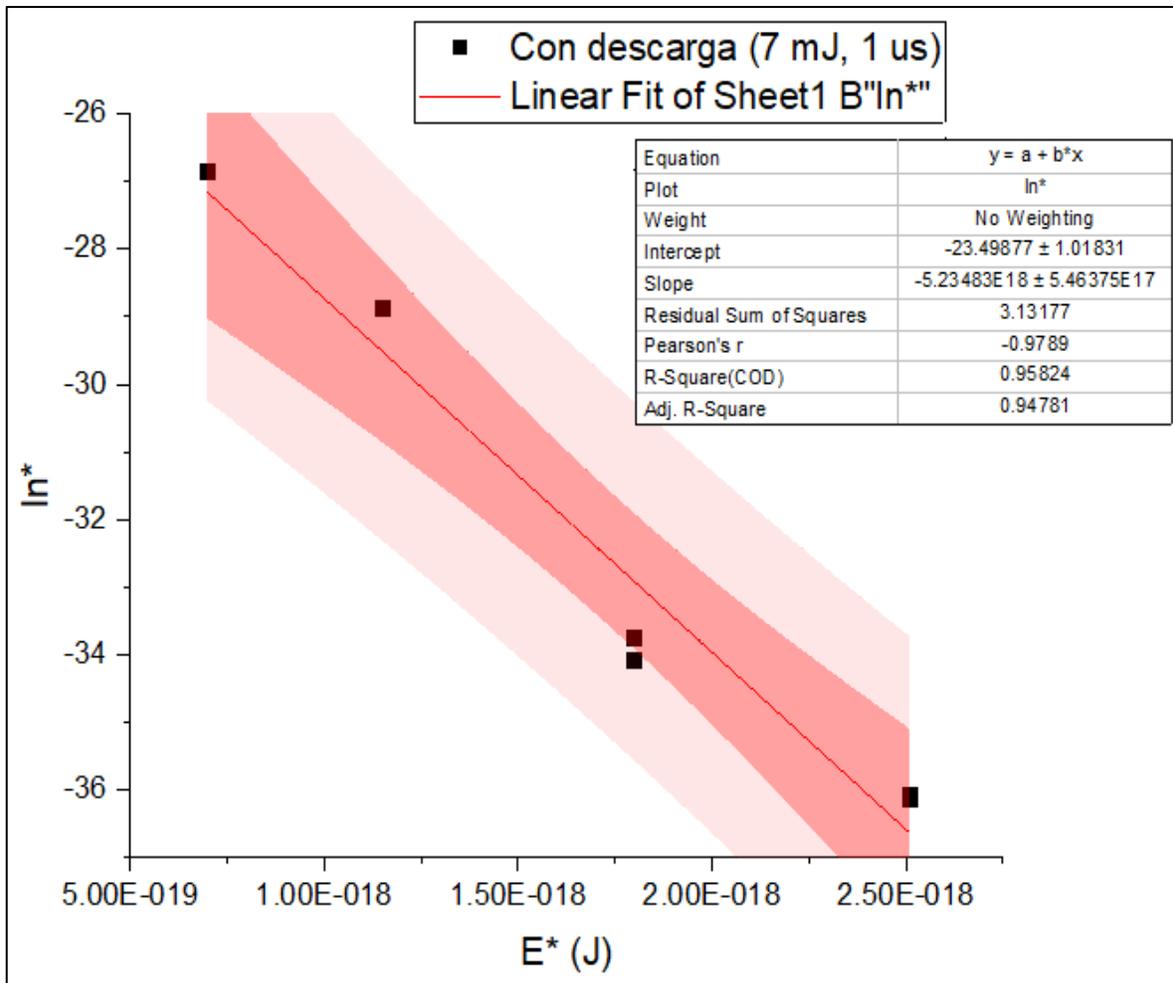


Figura 35. Gráficas típicas de Saha-Boltzmann para el plasma de ablación. Se muestra el caso con descarga con 7 mJ de energía y 1 μs de retraso.

En primer lugar, en la Figura 35 se muestra un ejemplo típico de la gráfica de Saha-Boltzmann para el caso del plasma de ablación con la descarga. La energía utilizada para obtener dicha figura fue de 7 mJ con un retraso temporal de 1 μs.

Así, al utilizar el programa creado para este estudio, se obtuvo que los parámetros para el ajuste lineal en la última iteración son:

$$m = -5.232 \times 10^{18} \quad ; \quad b = -23.506 . \quad (70)$$

Mientras que utilizando *OriginPro 2017* se obtuvieron para los mismos parámetros los siguientes valores:

$$m = -5.235 \times 10^{18} \quad ; \quad b = -23.499 . \quad (71)$$

Los resultados obtenidos en ambos casos son bastante similares entre sí, siendo que los valores para la pendiente difieren hasta el tercer decimal. Por ello, es posible asegurar que el ajuste que es descrito por el programa computacional es correcto y, por ende, los valores dados por el ajuste pueden ser tomados como buenos para ambos casos.

El coeficiente de correlación para esta gráfica es de 0.96, el cual se aleja únicamente un 4% del valor esperado de uno. Esto es un claro indicio de la exactitud en el ajuste lineal efectuado por ambos programas y de la gran fiabilidad de los valores obtenidos para la temperatura.

Por su parte, para el caso del plasma de ablación se obtuvo la gráfica de Saha-Boltzmann mostrada en la Figura 36. Esta gráfica fue obtenida como un ejemplo típico para las mismas condiciones de la Figura 35.

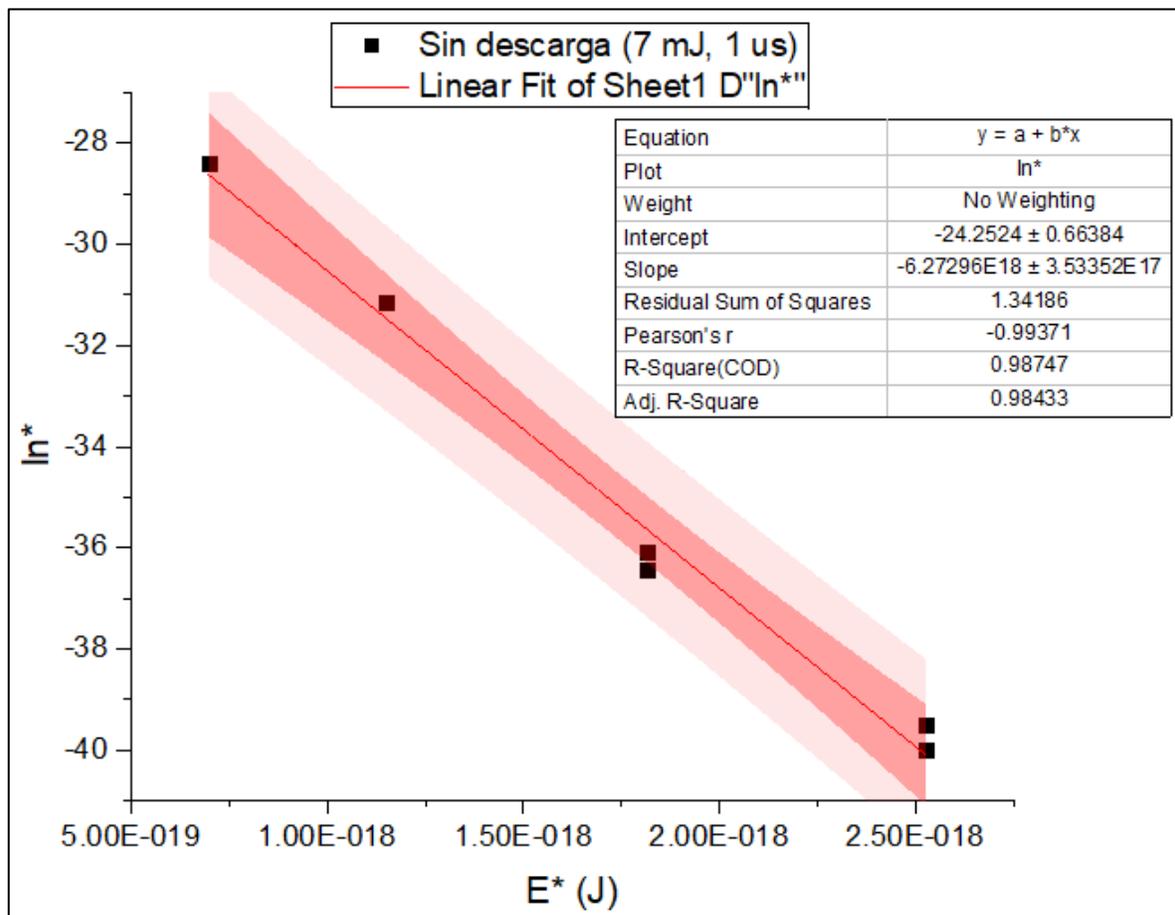


Figura 36. Gráficas típicas de Saha-Boltzmann para el plasma de ablación. Se muestra el caso sin descarga con 7 mJ de energía y 1 μs de retraso.

Los valores arrojados por el programa como resultado de la última iteración del procedimiento para la pendiente y la ordenada al origen, están dados por:

$$m = -6.273 \times 10^{18} \quad ; \quad b = -24.252 . \quad (72)$$

A su vez, utilizando *OriginPro 2017* se obtuvo que en el ajuste a estos mismos parámetros se le asignaron lo siguientes valores:

$$m = -6.273 \times 10^{18} \quad ; \quad b = -24.252 . \quad (73)$$

Nótese que, para esta condición de estudio, tanto la pendiente como la ordenada al origen tienen el mismo valor en ambos procedimientos. Con justa razón, es entonces que se puede asignar el mismo valor del coeficiente de correlación a ambos procedimientos, el cual tiene un valor de *0.99*, indicando que se ha llevado a cabo un buen ajuste.

Lo anterior se atribuye a la poca divergencia que hay en los puntos de la gráfica respecto a la recta de ajuste, siendo que estos coinciden con la recta de manera adecuada mostrando una clara tendencia en su comportamiento.

Por otra parte, al comparar ambas figuras se puede ver que el resultado mostrado en la gráfica de Saha-Boltzmann para el plasma de ablación, es mejor que el mostrado por la gráfica correspondiente al caso donde hay descarga eléctrica.

Es importante notar que, en la Figura 32 los puntos que conforman la gráfica tienen una mayor divergencia que los mostrados en la Figura 33, lo cual desemboca en un aumento en las bandas de confianza y de predicción significando un aumento en la incertidumbre de la posición del ajuste.

Este hecho se refleja tanto en la diferencia de *0.03* existente entre los coeficientes de correlación de ambos ajustes, así como en el aumento en la incertidumbre de los parámetros de la recta resultante. Para la pendiente, la incertidumbre pasa del *10%* al *5%* y para la ordenada al origen pasa del *5%* al *3%* de la Figura 32 a la Figura 33 respectivamente.

Esto se atribuye en gran medida a la diferencia que hay entre los espectros obtenidos bajo ambas condiciones, pues, como se mencionó anteriormente, hay un aumento significativo en la intensidad de las líneas de emisión y en el nivel de ruido de estos. A su vez, este fenómeno se debe a que la corriente de la descarga eléctrica produce un aumento en el número de electrones libres que posteriormente son desacelerados por el proceso de Bremsstrahlung, lo que induce necesariamente a un aumento en nivel de ruido. Esto se ve corroborado con el aumento en la densidad electrónica mostrado en la sección 4.4.3.

De igual manera, la diferencia que hay entre los ajustes de ambos casos y la divergencia de los puntos presentes en los mismos, puede deberse a que la descarga eléctrica reduce un transitorio en el cual el plasma momentáneamente deja de cumplir la condición de *LTE*. No obstante, el sistema no abandona esta condición de manera definitiva, sino que solo se ve afectado levemente cuando el arco de la descarga está presente.

A pesar de que hay una diferencia entre ambos casos, se puede decir que los dos resultados son correctos, pues los datos tienen una tendencia lineal muy clara resultando ajustes realizados con una gran fiabilidad.

El procedimiento para el cálculo de la temperatura usando el programa computacional se repitió para varios tiempos de retraso desde 200 ns hasta $10\ \mu\text{s}$ con el fin de obtener una evolución temporal más amplia. De igual manera esto se realizó para las cuatro energías consideradas usando únicamente el plasma de ablación con y sin descarga eléctrica aplicada.

En las Figuras 37 y 38 se muestran las gráficas con la evolución temporal de la temperatura para las condiciones previamente mencionadas. En líneas punteadas se delimita la duración del pulso eléctrico empezando en 700 ns y terminado en $1,200\text{ ns}$.

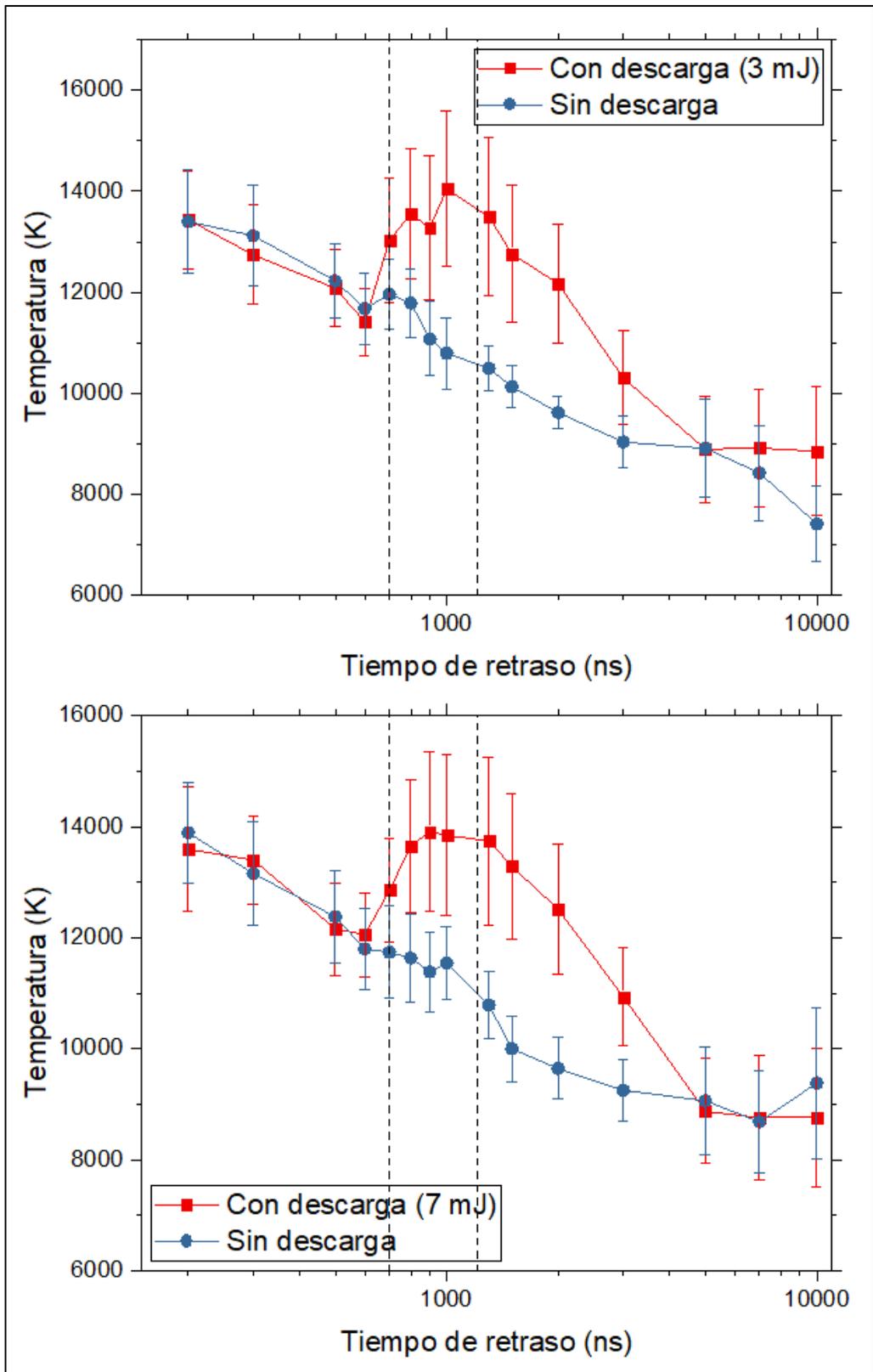


Figura 37. Evolución temporal de la temperatura del plasma con descarga eléctrica (rojo) y sin descarga eléctrica (azul). Se muestran los casos de 3 mJ (arriba) y 7 mJ (abajo). En líneas punteadas se delimita la duración del pulso eléctrico.

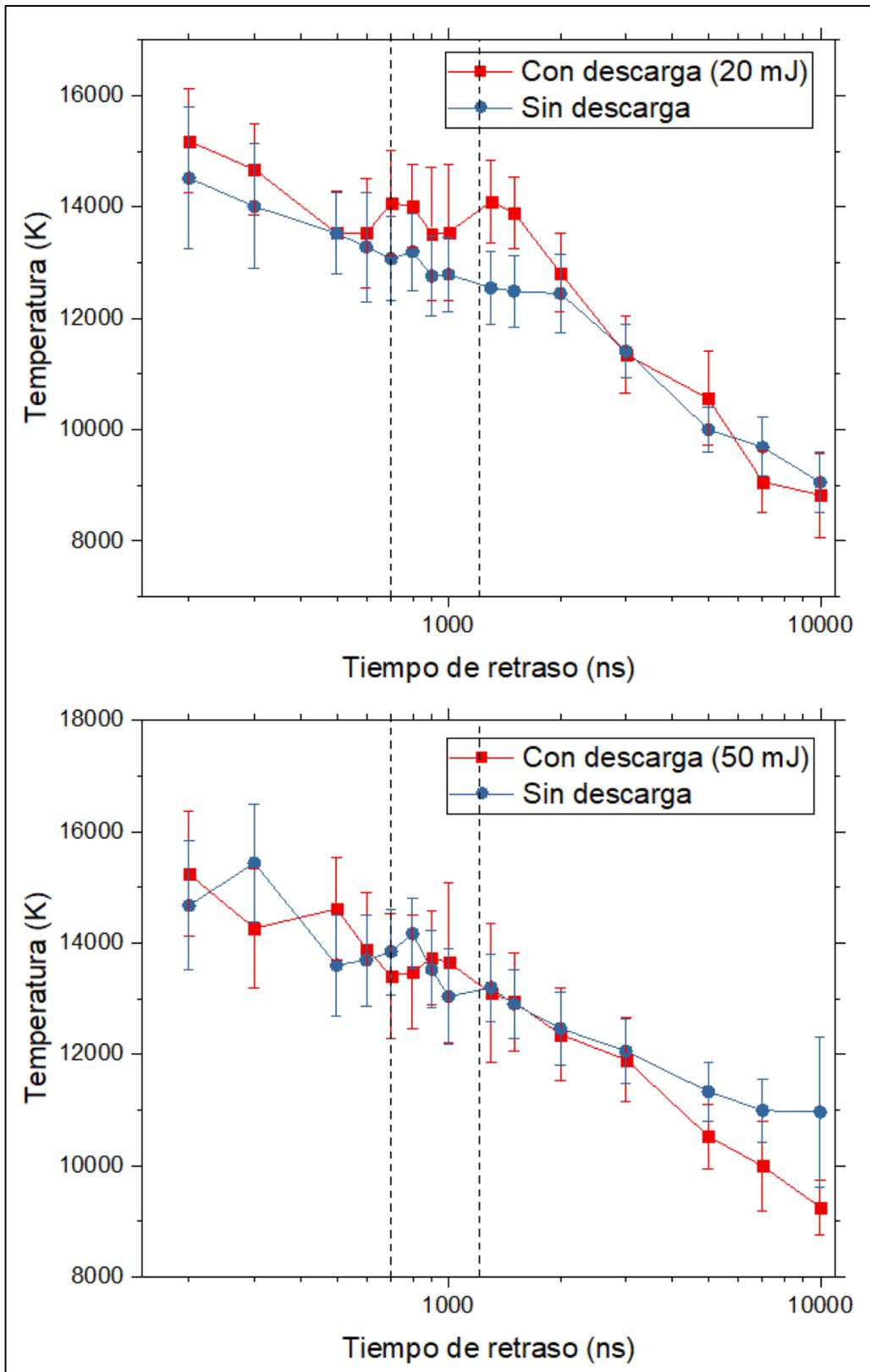


Figura 38. Evolución temporal de la temperatura del plasma con descarga eléctrica (rojo) y sin descarga eléctrica (azul). Se muestran los casos de 20 mJ (arriba) y 50 mJ (abajo). En líneas punteadas se delimita la duración del pulso eléctrico.

En estas circunstancias, se tiene que, en todos los casos analizados, el alza en la temperatura se da durante el tiempo de vida del pulso eléctrico, pues a partir de 700 ns comienza el crecimiento de la temperatura terminando en $1,200\text{ ns}$, de manera que, para tiempos más largos (mayores a $3,000\text{ ns}$) los valores coinciden con los obtenidos mediante el experimento sin descarga eléctrica.

Esto tiene gran concordancia con lo observado en la Figura 31, en donde se tiene que la descarga eléctrica posee una temperatura bastante elevada durante el poco tiempo que esta dura. Es decir, hay una transferencia de energía que eleva la temperatura del plasma durante el tiempo que la descarga se mantiene.

Una vez más, se vuelve a observar que el efecto que la descarga tiene sobre el plasma decae cuando la energía de ablación es aumentada. Esto concuerda perfectamente con los resultados obtenidos para la intensificación y la SNR en donde se observó este mismo comportamiento. Esto se debe a que, un aumento en la energía del láser se traduce en un aumento en la temperatura del plasma, lo cual se refleja claramente en la temperatura inicial del plasma que pasa de $13,000\text{ K}$ para 3 mJ a los $15,000\text{ K}$ para 50 mJ , por lo que la descarga es incapaz de re-excitar los elementos del plasma para seguir aumentando la temperatura.

Otro aspecto importante por mencionar es que, en las cuatro condiciones de energía mostradas se observa que la temperatura aumenta hasta llegar alrededor de los $14,000\text{ K}$. Este hecho confirma lo anterior, pues significa que el efecto que la descarga tiene sobre el plasma es limitado; de manera que, para energías mayores este será cada vez menos notable.

Cabe destacar que, la incertidumbre asociada a cada punto de las gráficas fue calculada de manera estadística por el programa usando la incertidumbre de la pendiente del ajuste lineal de acuerdo con la ecuación (63). En la mayoría de los casos este valor oscila alrededor del 10% , observándose que, en general, la incertidumbre es mayor para el caso del plasma de ablación con descarga eléctrica, en donde esta puede ascender hasta el 15% . Esto concuerda con lo observado en las Figuras 35 y 36 donde el ajuste realizado para el espectro del

plasma de ablación arroja resultados más exactos que el realizado para el plasma con descarga.

Los datos mostrados para la temperatura en las Figuras 37 y 38, en conjunto con los correspondientes a la densidad electrónica de las Figuras 31 y 32, proporcionan una explicación al alza en la *SNR* de las primeras energías observada en la Figura 26. Esto se debe en gran medida a que la aplicación de la descarga eléctrica de alto voltaje re-excita el plasma, aumentando la energía presente en este y, por ende, la señal con la que las líneas son observadas.

Es importante notar que, aún en el caso de 3 mJ con la descarga aplicada, la temperatura del plasma no alcanza valores tan altos como los obtenidos para la correspondiente al arco de descarga, siendo que la segunda super al primero por aproximadamente $10,000 \text{ K}$. La razón de este fenómeno puede tener su origen en los resultados obtenidos en el trabajo previamente mencionado de Cristoforetti *et al.* [57], en donde se halló que para un plasma de ablación inducido por láser las líneas de emisión correspondientes al oxígeno y al nitrógeno no se encuentran en equilibrio termodinámico.

No obstante, en el presente trabajo, se usaron líneas de emisión de *O II* y *N II* que provienen de transiciones con una energía de entre 2 y 4 eV [22], por lo que al aplicar el criterio definido en la ecuación (14), considerando una temperatura de $20,000 \text{ K}$, se tiene que:

$$(1.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}) \sqrt{T} (\Delta E^3) = (1.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}) \sqrt{20,000 \text{ K}} (2 \text{ eV})^3 = 1.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3},$$

$$(1.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}) \sqrt{T} (\Delta E^3) = (1.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}) \sqrt{20,000 \text{ K}} (4 \text{ eV})^3 = 1.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}.$$

Se puede notar que ambos valores están por debajo de los $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ obtenidos, aproximadamente, para la densidad electrónica del arco de la descarga en la Figura 30. Por esta razón, se estipula que las líneas de emisión utilizadas en el análisis espectroscópico de la descarga si se encuentran en condición de *LTE*, difiriendo de los resultados observados por Cristoforetti pues en este caso no se tiene un plasma inducido por láser, sino uno inducido por una descarga de alto voltaje.

Adicionalmente, los valores de temperatura obtenidos coinciden con los observados en otros experimentos [58], por lo que se teoriza que el plasma de ablación y el arco de la descarga se hallan en *LTE* individualmente, pero la interacción entre ambos elementos no se encuentra totalmente en equilibrio termodinámico, de manera que no hay una transferencia completa de energía de un sistema a otro, resultando en mediciones de temperatura muy diferentes para cada caso.

4.6.3. Ensanchamiento por efecto Doppler

En la sección 4.5.2, se estipuló que el ensanchamiento por efecto Stark tiene una mayor predominancia que el producido por efecto Doppler. En esta sección, se hará un cálculo de este último para poder hacer una comparativa entre ambos.

Por una parte, recuérdese que el ensanchamiento por efecto Stark fue calculado de manera experimental usando la ecuación (66):

$$\Delta\lambda_{Stark} = \Delta\lambda_{Ajuste} - \Delta\lambda_i.$$

Mientras que el ensanchamiento por efecto Doppler se obtiene utilizando la ecuación (24):

$$\Delta\lambda_{Doppler} = \lambda_0 \sqrt{\frac{8 k T \ln(2)}{M c^2}}.$$

En este caso es de notar que es necesario conocer la temperatura a la que se encuentra el plasma para tener un aproximado de dicha cantidad, por ello es que se requirió encontrar esta cantidad primero. Así, usando los ajustes de Lorentz hechos para las líneas de emisión correspondientes a las mostradas en la Tabla 9 se pueden hallar los dos tipos de ensanchamiento usando las ecuaciones (66) y (24).

Para ello, se utilizó una sola línea de emisión que estuviera presente en la mayoría de los espectros. En este caso, se optó por utilizar la línea de *Mg II* en 280.27 nm , por lo que, en la ecuación (24) a la longitud de onda de la transición (λ_0) le corresponde este valor; mientras que, a la masa atómica (M) le corresponde la masa atómica del magnesio, es decir, 24.31 uma [45].

Tabla 10. Comparación de los ensanchamientos producidos por efecto Doppler y por efecto Stark de las líneas de *Mg II* en 280.27 nm. Se muestran también los casos donde se aplicó (CD) y donde no se aplicó la descarga eléctrica (SD).

Energía (mJ)	Temperatura (K)	$\Delta\lambda_{Doppler}$ (nm)	$\Delta\lambda_{Stark}$ (nm)
3 (CD)	13,400	4.72×10^{-3}	0.12
	8,800	3.83×10^{-3}	0.09
3 (SD)	13,400	4.71×10^{-3}	0.12
	8,400	3.74×10^{-3}	0.08
7 (CD)	13,600	4.75×10^{-3}	0.11
	8,800	3.81×10^{-3}	0.08
7 (SD)	13,900	4.80×10^{-3}	0.12
	8,700	3.79×10^{-3}	0.07
20 (CD)	15,200	5.02×10^{-3}	0.11
	8,800	3.82×10^{-3}	0.08
20 (SD)	14,500	4.90×10^{-3}	0.11
	9,000	3.87×10^{-3}	0.08
50 (CD)	14,700	4.93×10^{-3}	0.12
	11,000	4.26×10^{-3}	0.08
50 (SD)	15,200	1.59×10^{-4}	0.12
	9,200	1.24×10^{-4}	0.08

En la Tabla 10 se muestran los ensanchamientos correspondientes a dicha líneas para las cuatro energías utilizadas con y sin descarga aplicada. Para tener el mayor rango de comparación posible se consideró la temperatura más baja y la más alta para las que la línea de *Mg II* era observable en los espectros.

En todos los casos mostrados en la Tabla 10, se aprecia que, en efecto, el ensanchamiento debido al efecto Doppler se encuentra dos órdenes de magnitud por debajo del ensanchamiento debido al efecto Stark, de manera que, para *50 mJ* esta diferencia llega hasta tres órdenes de magnitud.

Es importante señalar que, el ensanchamiento Doppler es tan pequeño que llega a ser incluso menor que el ensanchamiento debido al efecto instrumental por un orden de magnitud. Así, se puede despreciar el ensanchamiento Doppler frente al ensanchamiento Stark. Por lo tanto, el ensanchamiento por efecto Stark y el debido a la instrumentación, son los dominantes en este tipo de plasma producidos por láser pulsado.

Adicionalmente, recuérdese que un plasma es un gas a muy alta temperatura, por lo que la distribución de velocidades de este puede ser descritas utilizando la distribución de Maxwell-Boltzmann. Bajo este tratamiento, las velocidades internas de los elementos del plasma se dan mediante la velocidad cuadrática media:

$v_{rms} = \sqrt{3kT/m}$, la cual depende directamente de la temperatura y de la masa del elemento que se esté considerando [55]. Así, tomando como ejemplo a los electrones libres, se tiene que estos viajan a una velocidad promedio de 670 km/s para una temperatura de $10,000 \text{ K}$.

4.7. Análisis de Cráteres

Para conocer el volumen de masa que es ablacionada por efecto del plasma y por efecto del plasma con descarga eléctrica, se usó de un perfilómetro. Como se dijo en el Capítulo 2, se realizó una serie continua de pulsos sobre el blanco de acuerdo con la energía suministrada por el láser.

Conforme a los parámetros experimentales establecidos en el Capítulo 2, se efectuó un horadado de 50 pulsos para 3 y 7 mJ en el caso donde se aplicó la descarga eléctrica; mientras que sin esta adición se realizó un horadado de 100 pulsos para estas mismas dos energías. En los casos de 20 y 50 mJ se consideró una serie de 20 pulsos para ambas situaciones.

La aparentemente gran diferencia existente entre la cantidad de pulsos aplicados para cada situación no es un elemento que afecte al estudio propuesto para esta investigación, dado que lo que se pretende es encontrar una tendencia en el volumen de masa ablacionada, por lo que es necesario normalizar las cantidades encontradas, es decir, dividir la profundidad y el ancho obtenidos entre el número de pulsos.

Para obtener el volumen total, se consideró que los cráteres formados por el plasma de ablación tienen una forma cuasi paraboloides, por lo que se requirió usar la siguiente ecuación, misma que proporciona dicha cantidad [47]:

$$V = \frac{\pi r^2 h}{2}, \quad (74)$$

donde V es el volumen, r es el radio de la base y h es la altura, o, en este caso, profundidad del paraboloides. Aquí se consideró únicamente el volumen contenido en el cráter debido a que la masa que se acumula alrededor de este puede tener una densidad y una composición diferente a la del blanco por la recombinación de elementos con el aire que lo rodea.

Dado que se hicieron dos agujeros en el blanco por cada condición, se pudo obtener un promedio para los valores normalizados de la profundidad y del ancho,

esto da mayor fiabilidad para los datos finales del volumen. En la Tabla 11 se muestran estos resultados promedio para cada caso.

Tabla 11. Comparación del volumen promedio de masa ablacionada entre el caso donde se aplicó la descarga eléctrica y donde no.

Energía (mJ)	Volumen de masa ablacionada (μm^3)	
	Con descarga	Sin descarga
3	3.17×10^{-2}	0.22×10^{-2}
7	0.38	3.80×10^{-2}
20	21.62	46.76
50	2.32	22.20

Con los datos de la Tabla 11 se obtuvo la gráfica de la Figura 39, donde se muestra la evolución del volumen de los cráteres con el aumento en la energía del láser haciendo la comparativa entre los casos donde se aplica y donde no se aplica la descarga eléctrica. Para tener una mejor perspectiva de la diferencia de profundidades se optó por usar una escala logarítmica.

La incertidumbre asociada a cada punto se calculó usando la desviación estándar del promedio. En todos los casos analizados se observa que el error es inferior al 15%, indicando una gran concordancia entre los datos individuales del volumen.

Por otra parte, se puede apreciar que para 3 y 7 mJ hay una mayor remoción de masa en el caso donde se aplica la descarga eléctrica, mientras que en las otras dos condiciones pasa exactamente lo inverso, la mayor remoción se da cuando no hay descarga eléctrica. Esto se debe en gran medida a que, cuando la energía del láser es aumentada y se le aplica la descarga eléctrica, una mayor porción de la masa ablacionada es re-depositada dentro del cráter, por lo que el volumen total se ve disminuido en comparación con el caso donde no se aplicó la descarga.

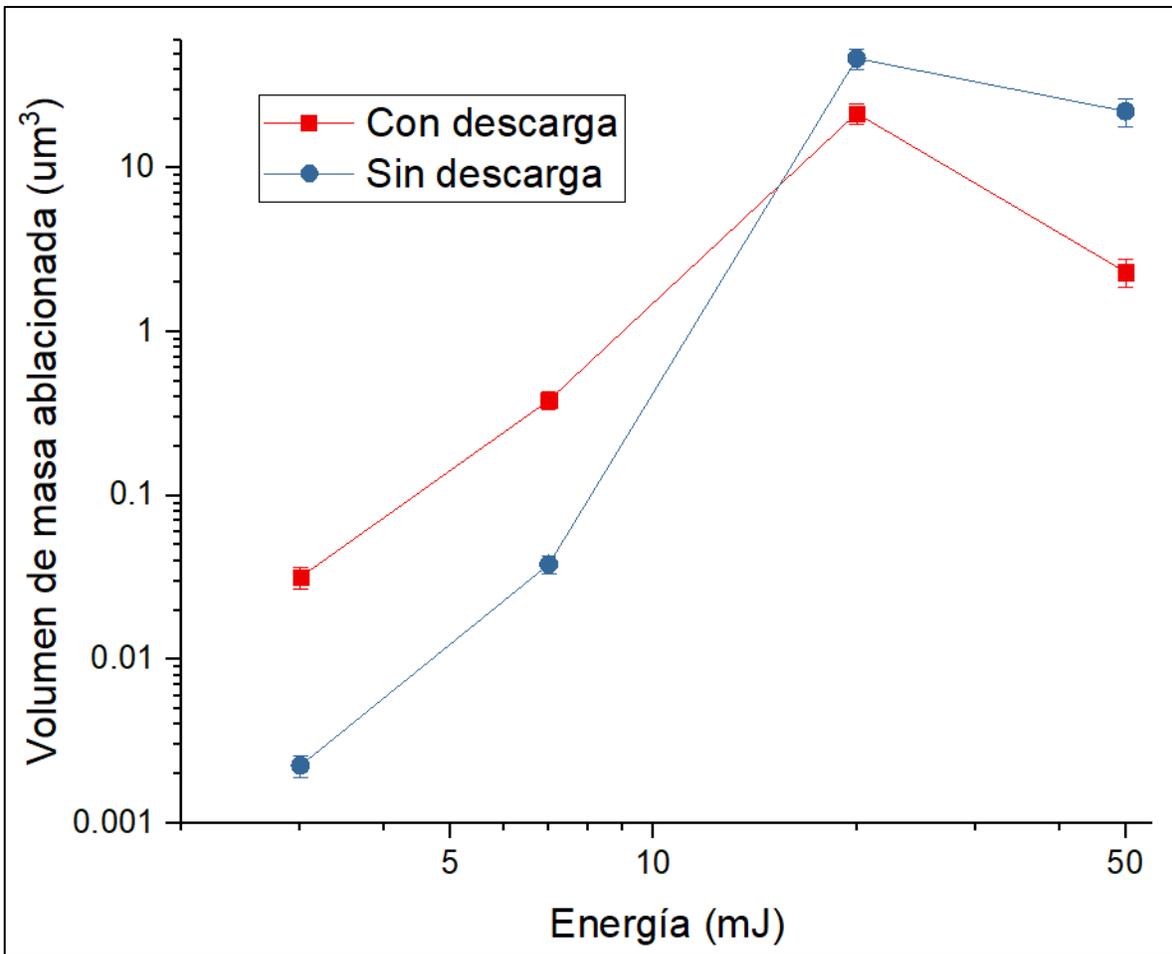


Figura 39. Evolución del volumen de masa removido en los cráteres formados por la ablación láser sobre el blanco. Se comparan los casos con descarga eléctrica (rojo) y sin descarga eléctrica (azul) aplicada.

Los datos obtenidos en este análisis indican que, la intensificación de los parámetros físicos del plasma no es debida únicamente a un fenómeno de re-excitación de las partículas dentro de este, sino que también influye un aumento en la cantidad de masa removida en el blanco que aumenta cuando la energía aplicada se eleva. Esto tiene sustento en que, al igual que para los demás parámetros estudiados, en las dos energías menores se observa que la descarga eléctrica tiene una mayor injerencia sobre el comportamiento del plasma mientras que para las dos energías mayores sucede lo contrario.

Conclusiones

LIBS es una técnica de análisis espectroscópico que presenta diversas ventajas frente a otros métodos de estudio similares, debido a la facilidad y portabilidad con la que se puede ejecutar. Sin embargo, su relativa baja sensibilidad de detección obliga a buscar técnicas que incrementen este parámetro, tal como lo es el uso de descargas eléctricas. Por ello, en esta investigación se analizó el efecto físico que una descarga eléctrica de alto voltaje producida por un pulso cuadrado de corriente tiene sobre un plasma de ablación.

Primeramente, al estudiar la relación señal a ruido (*SNR*) y la intensificación de la señal, se obtuvo un claro aumento en ambos parámetros cuando es aplicada la descarga eléctrica sobre el plasma para las primeras dos energías, de 3 y 7 *mJ*, siendo que el primero aumenta en un factor de 20 y el segundo en un factor de 18. Para las dos energías mayores, de 20 y 50 *mJ*, no se observa un incremento significativo, obteniéndose en algunos casos los mismos resultados. Esto concuerda con los resultados mostrados en trabajos como los de Sobral y Robledo [23, 31].

Por otra parte, hay que recalcar que todos los experimentos se realizaron bajo la condición de mantener el retraso temporal existente entre la formación del plasma de ablación y la caída de la descarga eléctrica en un valor constante de 700 *ns* para poder tener una visión más clara de la evolución morfológica del plasma de acuerdo con el aumento en la energía de incidencia. En estudios como los de Robledo y Alonso [31, 43], se observó que el valor dado para el retraso temporal influye de manera significativa en la intensificación de la señal, siendo que para tiempos muy tempranos la descarga es incapaz de excitar al plasma pues su duración es muy corta respecto al tiempo de vida del plasma, mientras que para

tiempos muy largos el plasma se halla muy expandido, con lo que la excitación nuevamente se ve truncada.

Es así que, aunque se puede tener un retraso temporal arbitrario es necesario que este se halle dentro un Intervalo donde se cumple que habrá una intensificación observable y donde además se tenga una distancia adecuada entre el electrodo y el blanco. Esto se debe a que, cuando se trabaja con alto voltaje (del orden de kilovolts) se observa que al tener una distancia de separación pequeña puede haber descargas no deseadas, que se dan sin que estas sean inducidas por la formación del plasma debido a la naturaleza conductora tanto del blanco como del electrodo.

Para dar una explicación a la intensificación de la señal al aplicar la descarga eléctrica, se procedió a obtener la evolución temporal de la densidad electrónica y de la temperatura. Para el arco de la descarga eléctrica se obtuvo la evolución temporal de estos parámetros, siendo que ambos resultados son más altos que los esperados para condiciones típicas de *LIBS*. Esto puede deberse, en gran medida, a que el arco en sí mismo se compone de una corriente continua de electrones.

Al comparar los casos en donde se aplica la descarga eléctrica y en donde únicamente se tiene el plasma, se obtuvo que tanto la temperatura como la densidad electrónica tienen un incremento en sus valores cuando la descarga eléctrica sucede, es decir, el aumento se observa en los tiempos cercanos a los *700 ns* durante un lapso de aproximadamente *500 ns*, tiempo que dura el pulso eléctrico de acuerdo con el análisis de la intensidad de la descarga. De este hecho se puede intuir que la descarga eléctrica tiene un efecto de transferencia, en donde se transporta tanto energía como portadores de carga de un cuerpo al otro durante el tiempo de vida del arco.

Además, para los mismos dos parámetros en las energías menores, se observa un incremento mucho más marcado que en el caso de las dos energías mayores, en donde este es casi nulo. Este comportamiento tiene concordancia con lo observado en la *SNR* y en la intensificación de la señal, por lo que, en primera

instancia, se puede concluir que el incremento en la sensibilidad de detección se debe a que la descarga re-excita los elementos que conforman el plasma; de manera que, cuando una mayor energía es aplicada, el plasma se encuentra ya excitado por sí mismo y no se puede re-excitar de forma tan simple en comparación a cuando se tiene una energía baja.

No obstante, la temperatura observada para el arco de la descarga eléctrica resulta ser superior a la reportada para el plasma de ablación aún con la descarga aplicada, siendo mayor por hasta $10,000\text{ K}$. Se estipula que este efecto puede tener su origen en que la interacción entre el plasma de ablación y el arco de la descarga no se encuentra en *LTE*, por lo que no hay una transferencia completa de energía de un cuerpo hacia otro a pesar de que cada uno de ellos está en equilibrio termodinámico por sí solo.

Igualmente, se realizó un análisis del volumen de masa removida por acción del plasma de ablación con y sin descarga eléctrica aplicada. En este caso se obtuvo que la masa removida es mayor cuando se le aplica la descarga eléctrica a una energía baja; mientras que, sucede lo inverso para una energía alta con la descarga aplicada. De este hecho se concluyen dos cosas: primero, que el volumen de masa se ve disminuido cuando se aplica una energía mayor debido a una posible re-deposición de material dentro del cráter por efecto de una mayor tasa de derretimiento; y, segundo, que estos datos son una muestra de que la intensificación en la sensibilidad no es debida únicamente a la re-excitación del plasma, sino que también al tener una mayor remoción de material se tiene un incremento en los emisores dentro del plasma que son detectados, lo cual desemboca en un aumento de la señal observada.

Adicionalmente, el aumento en la cantidad de masa ablacionada también implica que las especies dentro del plasma se ven excitadas en mayor medida debido a la transferencia de energía por parte de la descarga, de manera que las especies neutras terminan siendo ionizadas. Este hecho se ve corroborado al hacer en análisis de la intensificación de la señal, donde se obtuvo en las Figuras 26 y 27

que las especies que sufrieron un incremento más grande en su emisión son especies ionizadas una vez, tales como el *Al II* o el *Mg II*.

De igual forma es importante mencionar que la metodología utilizada en este experimento permite observar de una manera correcta el efecto que una descarga eléctrica tiene sobre un plasma de ablación pues el mantener el retraso temporal en un valor fijo evidencia que el aumento en la energía del láser disminuye la influencia de la descarga eléctrica. Esto da pie a dar, en primera instancia, una explicación del por qué hay un aumento en la intensificación de la señal emitida.

Finalmente, se recomienda realizar un análisis más profundo sobre el volumen de masa ablacionada, en el cual se pueda obtener información del material que es re-depositado, tanto dentro del cráter como fuera de este. Este estudio permitiría discernir con mayor precisión cuál es el mecanismo que tiene mayor injerencia sobre el proceso de intensificación.

Bajo este mismo contexto, si se quiere reproducir el experimento, algunas recomendaciones que se pueden decir con base en la experiencia vivida en este trabajo son: utilizar un sistema que tenga un control total sobre la altura del electrodo, lo que a su vez permitiría controlar el retraso temporal de la descarga; y montar un sistema de recolección de luz correcto, de manera que se pueda garantizar que los espectros obtenidos corresponden totalmente al plasma o totalmente a la descarga.

REFERENCIAS

- [1] Miziolek, A. W., Palleschi, V., Schechter, I. (2006) *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*. UK, Cambridge University Press.
- [2] Cremers, D., Radziemski, L. J. (2006) *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. UK, John Wiley & Sons, Ltd.
- [3] Musazzi, S., Perini, U. (2014) *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Theory and Applications*. USA, Springer.
- [4] Noll, R. (2012) *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Fundamentals and Applications*. USA, Springer.
- [5] Thorne, A., Litzén, U. Johansson, S. (1974) *Spectrophysics*. USA, Spinger-Verlag.
- [6] Aguilera, J. A., Aragón, C. (2004) *Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison of local and spatially integrated measurements*. Spectrochimica Acta Part B. 59, 1861-1876.
- [7] Narayanan V., Thareja, R. K. (2004) *Emission spectroscopy of laser-ablated Si plasma related to nanoparticle formation* Applied Surface Science. 222, 382-393.
- [8] Griem, H. R. (1964) *Plasma Spectroscopy*. USA, McGraw Hill.
- [9] Yalcin, S., Crosley, D. R., Smith, G. P., Faris G. W.v(1999) *Influence of ambient conditions on the laser air spark*. Applied Physcis B. 68, 121-130.
- [10] Aguilera, J. A., Aragón, C. (2007) *Multi-element Saha-Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas*. Spectrochimica Acta Part B. 62, 378-385.
- [11] Stafe, M., Marcu, A., Puscas, N. N. (2014) *Pulsed Laser Ablation of Solids Basics, Theory and Applications*. USA, Springer.
- [12] Surelite. Continuum. Consultado en www.continuumlasers.com/images/.../surelite/surelite_rev_n.pdf.
- [13] Sanginés de Castro, R. (2003) *Simulación de relámpagos volcánicos con láser pulsado*. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [14] *Operating Instructions Acton Research Corporation SpectraPro 2500i*. Acton Research Corporation. Consultado en ridl.cfd.rit.edu/products/manuals/.../SP-2500i.pdf.
- [15] Trujillo Vázquez, A. (2013) *Detección de trazas de elementos en agua mediante espectroscopía de rompimiento inducido por láser*. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [16] *PI-MAX/PI-MAX 2 System*. Princeton Instruments. Consultado en www.pi-j.jp/pdf/manual/PI-MAX_SystemManual.pdf.

- [17] *575 Series Pulse Generator Operating Manual*. Berkeley Nucleonics. Consultado en https://www.berkeleyelectronics.com/sites/.../575_manual.pdf.
- [18] *Bertan 205B High Voltage Power Supply*. Spellman High Voltage Electronics Corporation. Consultado en <https://www.spellmanhv.com/-/media/en/Products/205B.pdf>.
- [19] *Mixed Signal Oscilloscopes MSO4000B, DPO4000B Series Data Sheet*. Tektronix. Consultado en <https://www.tek.com/datasheet/mso4000b-dpo4000b-series-mixed-signal-oscilloscope-datasheet>.
- [20] Hutchinson, I. H. (2005) *Principles of Plasma Diagnostics*. UK, Cambridge University Press.
- [21] *6463 Aleación de Aluminio*. Consultado en <http://www.pailianaluminio.com/info/6463-aluminium-alloy-22311924.html>.
- [22] *NIST: Atomic Spectra Database Lines Form*. National Institute of Standards and Technology. Consultado en https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
- [23] Sobral, H., Robledo Martínez, A. (2016) *Signal enhancement in laser-induced breakdown spectroscopy using fast square-pulse discharges*. *Spectrochimica Acta Part B*. 124, 67-73.
- [24] Dimitrijevi, M. S., Sahal-Bréchet, S. (1995) *Stark broadening of Mg I spectral lines*. *Physica Scripta*. 52, 41-51.
- [25] Bukvic, S., Sreckovic, A., Djenize, S. (2004) *Mg II h and k lines Stark parameters*. *New Astronomy*. 9, 629-633.
- [26] Konjevic, N., Lesage, A., Fuhr, J. R., Wiese, W. L. (2002) *Experimental Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms (A Critical Review of Selected Data for the Period 1989 Through 2000)*. *Journal of Physical and Chemical*. 31, 819.
- [27] *Ajuste por Mínimos cuadrados*. Escuela Politécnica de ingeniería de minas y energía. Consultado en <https://ocw.unican.es/pluginfile.php/.../Ajuste%20por%20minimos%20cuadrados.pdf>.
- [29] Alcubierre, M. *Introducción a FORTRAN*. Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. Consultado en pelusa.fis.cinvestav.mx/tmatos/LaSumA/LaSumA2_archivos/.../Fortran.pdf.
- [30] Raizer, Y. P. (1987) *Gas Discharge Physics*. Rusia, Spinger-Verlag.
- [31] Robledo Martínez, A., Sobral, H., García Villarreal, A. (2018) *Effect of applied voltage and inter-pulse delay in spark-assisted LIBS*. *Spectrochimica Acta Part B*. 144, 7-14.
- [32] Li, X. F., Zhou, W. D., Cui, Z. F. *Temperature and electron density of soil plasma generated by LA-FPDPS*. *Front. Phys.* 7(6), 721–727.

- [33] Kexue, L. I., Zhou, W., Shen, Q., Shao, J., Qian, H. (2010) *Signal enhancement of lead and arsenic in soil using laser ablation combined with fast electric discharge*. Spectrochimica Acta Part B. 65, 420-424.
- [34] Kexue, L. I., Zhou, W., Shen, Q., Ren, Z., Peng, B. (2010) *Laser ablation assisted spark induced breakdown spectroscopy on soil samples*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 25, 1475-1481.
- [35] Zhou, W., Kexue, L. I., Qian, H., Ren, Z., Yu, Y. (2012) *Effect of voltage and capacitance in nanosecond pulse discharge enhanced laser-induced breakdown spectroscopy*. Applied optics. 51 (7).
- [36] Zhou, W., Kexue, L. I., Shen, Q., Chen, Q., Long, J., (2010) *Optical emission enhancement using laser ablation combined with fast pulse discharge*. Optics Express. 18 (3).
- [37] Hou, Z., Wang, Z., Liu, J., Ni, W., Li, Z. (2014) *Combination of cylindrical confinement and spark discharge for signal improvement using laser induced breakdown spectroscopy*. Optics Express. 22 (11).
- [38] Nassef, O. A., Elsayed Ali, H. E. (2005) *Spark discharge assisted laser induced breakdown spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B. 60, 1564-1572.
- [39] Rahaman, M., Balki, O., Elsayed Ali, H. E. (2019) *Diagnostics of a spark-discharge coupled to laser aluminum plasma by optical emission spectroscopy and ion time-of-flight*. Spectrochimica Acta Part B. 111, 762-769.
- [40] Guenther, A. H., Bettis, J. R. (1978) *The laser triggering of high-voltage switches*. J. Phys. D: Appl. Phys. 11, 1577
- [41] Chen, Y., Zhang, Q., Li, G., Li, R., Zhou, J., (2010) *Laser ignition assisted spark-induced breakdown spectroscopy for the ultra-sensitive detection of trace mercury ions in aqueous solutions*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 25 1969–1973.
- [42] *DET210 - HIGH-SPEED SILICON DETECTOR*. Thor Labs Inc. Consultado en <https://laser.physics.sunysb.edu/~kevin/.../DET210-SpecSheet.pdf>.
- [43] Alonso Sotolongo, A. (2019) *Caracterización óptica de la interacción de plasmas producidos por láser con descargas eléctricas unipolares*. Tesis de maestría. Universidad Michoacana de San Nicolás Hidalgo.
- [44] Sanginés, R., Sobral, H., Alvarez-Zauco, E. (2012) *The Effect of sample temperature on the emission line intensification mechanisms in orthogonal double-pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B. 68, 40-45.
- [45] *Magnesio*. Consultado en <https://es.wikipedia.org/wiki/Magnesio>.
- [46] *Sloan/Veeco Dektak IIA*. J. M. Industries. Consultado en <https://www.jmind.com/equipment/Sloan-Veeco-Dektak-IIA/>.
- [47] *Volumen del paraboloide*. Consultado en <http://www.aurover.com.ar/clconline/paraboloide.php>.

- [48] Hecht, E., Zajac, A. (1987) *Optics*. USA, Addison-Wesley Publishing Company.
- [49] Klein, M. V., Furrak, T. E. (1986) *Optics*. USA, John Wiley & Sons, Inc.
- [50] Jenkins, F. A., White, H. E. (1976) *Fundamental of Optics*. USA, McGraw Hill.
- [51] Griem, H. R. (1974) *Spectral Line Broadening by Plasmas*. USA, Academic Press, Inc.
- [52] Lochte-Holtgreven, W. (1995) *Plasma Diagnostics*. USA, American Institute of Physics Press.
- [53] Goldston, R. J., Rutherford, P. H. (1995) *Introduction to Plasma Physics*. UK, Taylor & Francis Group, LLC.
- [54] Gurnett, D. A., Bhattacharjee, A. (2005) *Introduction to Plasma Physics with Space and Laboratory Applications*. UK, Cambridge University Press.
- [55] Mandl, F. (1979) *Física Estadística*. México, Editorial Limusa.
- [56] Cristoforetti, G., De Giacomo, A., Dell'Aglio, M., Legnaioli, S., Tognoni, E., Palleschi, V. (2010) *Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Inducted Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion*. *Spectrochimica Acta Part B*. 65, 86-95.
- [57] Cristoforetti, G., Lorenzetti, G., Legnaioli, S., Palleschi, V. (2010) *Investigation on the role of air in the dynamical evolution and thermodynamic state of a laser-induced aluminium plasma by spatial- and time*. *Spectrochimica Acta Part B*. 65, 787-796.
- [58] Brezna, E., Veis, S. (1976) *Time development of electron temperature in the plasma of a spark discharge*. *Acta Phys. Slov.* 26, 168-179.

Apéndices

Apéndice 1

Código fuente del programa *SBmulti.f90*, con el cual se obtiene la temperatura de la descarga eléctrica usando la ecuación de Saha-Boltzmann para multielementos.

1	program SB
2	
3	real :: x(1:400), y(1:400), y1(1:400), lo1(1:400), lo2(1:400)
4	real :: d(1:400,1:15), ne(1:400), ne1(1:400), inf(1:400)
5	real :: S0(1:400), S1(1:400), S2(1:400), SA(1:400), DA(1:400), DA1(1:400)
6	real m,b,TT, T
7	real k, e, em, pi, h, epsilon, porc
8	real sx,sxx,sy,sxy
9	real r,ds,dds,ddd,dT
10	
11	write(*,*)'Programa para calcular la temperatura usando Saha-Boltzmann en multielementos'
12	write(*,*)'Ingresa el numero de lineas a usar'
13	read(*,*) n
14	write(*,*)'Ingresa el valor estimado de la temperatura (en Kelvin)'
15	read(*,*) TT
16	
17	! Definicion de la constante de Boltzmann
18	k = 1.3806488E-23 !En MKS
19	! Definicion de la carga del electron
20	e = 1.602176565E-19
21	! Definicion de la masa del electron
22	em = 9.10938291E-31 !En MKS
23	! Definicion de pi
24	pi = acos(-1.)
25	! Definicion de la constante de Planck
26	h = 6.626070040E-34 !En MKS
27	! Definicion de la constante de Planck racionalizada
28	hbar = 1.054571800E-34 !En MKS
29	! Definicion de la permitividad del vacío
30	epsilon = 8.8541878176E-12 !En MKS
31	
32	! Seccion del llenado de la matriz de parámetros
33	open(unit=2,file='1300ns1.dat',status='unknown')

34	do i =1,n
35	read(2,*)(d(i,j), j=1,14)
36	Enddo
37	
38	! Muestra de parámetros
39	write(*,*)'Los parametros a usar son:'
40	write(*,*)'Lambda Area Ancho Ag E. de Ion.&
41	&E. de Trans. Grimm Aguilera We Ne'
42	do i =1,n
43	write(*,*)(d(i,j), j=1,14)
44	Enddo
45	
46	write(*,*)'-----'
47	
48	do i=1,n
49	write(*,*)'El parametro de ensanchamiento Stark para 'd(i,1),'m es: 'd(i,9),' m.'
50	enddo
51	
52	write(*,*)'-----'
53	
54	! Calculo de la densidad electrónica
55	do i=1,n
56	ne(i) = d(1,14) !En m-3
57	enddo
58	write(*,*)'La densidad electronica es: ',ne(i),' m-3.'
59	
60	write(*,*)'-----'
61	
62	! Calculo de la correccion de ionización
63	do i=1,n
64	inf(i) = 3.*d(i,7)*((e**2.)/(4.*pi*epsilon))*(((4.*pi*ne(i))/3.）**(.1/3.))
65	write(*,*)'La correccion de ionizacion es: ',inf(i),' J.'
66	enddo
67	
68	! Marcador
69	200 continue
70	
71	write(*,*)'-----'
72	
73	! Calculo de la correccion de densidad en multielementos
74	do i=1,n

75	$S0(i) = ((2.*d(i,12))/(ne(i)*d(i,11)))$
76	$S1(i) = (((em*k*TT)/(2.*pi*hbar*hbar))**(1.5))$
77	$S2(i) = \exp(-(d(i,5)-inf(i))/(k*TT))$
78	$SA(i) = S0(i)*S1(i)*S2(i)$
79	write(*,*)'La correccion de densidad es: ',SA(i)
80	enddo
81	
82	write(*,*)'-----'
83	
84	! Calculo de la segunda correccion de ionizacion
85	do i=1,n
86	$DA1(i) = \text{alog}(1./(d(i,11)*(1.+SA(i))))$
87	$DA(i) = \text{alog}(d(i,13)/100.)+DA1(i)$
88	write(*,*)'La correccion de ionizacion en multielementos es: ',DA(i),' J.'
89	enddo
90	
91	write(*,*)'-----'
92	
93	! Calculo de X y Y
94	write(*,*)' X Y'
95	do i=1,n
96	$lo1(i) = \text{alog}(2.*((em*k)/(2.*pi*hbar*hbar))**(1.5))$
97	$lo2(i) = \text{alog}((TT**(1.5)/ne(i)))$
98	$y1(i) = d(i,8)*(lo1(i)+lo2(i))$
99	$y(i) = \text{alog}((d(i,2)*d(i,1))/d(i,4))-y1(i)-DA(i)$
100	! $y(i) = \text{alog}((d(i,2)*d(i,1))/d(i,4))-DA(i)$
101	$x(i) = d(i,6)+(d(i,8)*d(i,5))$
102	! $x(i) = d(i,6)+(d(i,8)*d(i,5))+((d(i,5)-inf(i))*d(i,8))$
103	write(*,*) x(i),y(i),y1(i)
104	Enddo
105	
106	! Inicio de las variables para el ajuste
107	sx = 0
108	sxx = 0
109	sy = 0
110	sxy = 0
111	
112	write(*,*)'-----'
113	
114	! Seccion para calcular el ajuste lineal
115	! usando minimos cuadrados

116	write(*,*)' m b'
117	do i=1,n
118	sx = x(i)+sx
119	sxx = (x(i)**2.)+sxx
120	sy = y(i)+sy
121	sxy = (x(i)*y(i))+sxy
122	m = ((sx*sy)-(n*sxy))/((sx*sx)-(n*sxx))
123	b = (sy-(m*sx))/n
124	write (*,*) m,b
125	Enddo
126	
127	! Calculo de la incertidumbre de la temperatura
128	ds=0
129	dT=0
130	do i=1,n
131	ds = ((y(i)-b-(m*x(i)))**2.)+ds
132	Enddo
133	dds = sqrt((ds/(n-2.)))
134	ddd = dds*sqrt(n/((n*sxx)-(sx*sx)))
135	dT = ddd/(k*m*m)
136	
137	! Calculo de la temperatura
138	T = -1./(m*k)
139	write(*,*) T
140	
141	! Comparacion de la temperatura
142	porc = (abs(T-TT)/TT)*100.
143	if(porc.ge.0.1) then
144	TT = T
145	goto 200
146	else
147	continue
148	endif
149	
150	! Muestra de resultados
151	!write(*,*)'La temperatura del plasma es de ',T,' K.'
152	write(*,*)'La temperatura del plasma es de (',T,'+/-',dT,') K.'
153	
154	end

Apéndice 2

Código fuente del programa *SBMKS.f90*, con el cual se obtiene la temperatura del plasma de ablación usando la ecuación de Saha-Boltzmann.

1	program SB
2	
3	real :: x(1:400), y(1:400), y1(1:400), lo1(1:400), lo2(1:400)
4	real :: d(1:400,1:100), ne(1:400), ne1(1:400), inf(1:400), inf1(1:400)
5	real m,b,TT, T
6	real k, e, em, pi, h, epsilon, porc
7	real sx,sxx,sy,sxy
8	real r,ds,dds,ddds,dT
9	
10	write(*,*)'Programa para calcular la temperatura usando Saha-Boltzmann'
11	write(*,*)'Ingresa el numero de lineas a usar'
12	read(*,*) n
13	write(*,*)'Ingresa el valor estimado de la temperatura (en Kelvin)'
14	read(*,*) TT
15	
16	! Definicion de la constante de Boltzmann
17	k = 1.3806488E-23 !En MKS
18	! Definicion de la carga del electron
19	e = 1.602176565E-19
20	! Definicion de la masa del electron
21	em = 9.10938291E-31 !En MKS
22	! Definicion de pi
23	pi = acos(-1.)
24	! Definicion de la constante de Planck
25	h = 6.626070040E-34 !En MKS
26	! Definicion de la constante de Planck racionalizada
27	hbar = 1.054571800E-34 !En MKS
28	! Definicion de la permitividad del vacío
29	epsilon = 8.8541878176E-12
30	
31	! Seccion del llenado de la matriz de parámetros
32	open(unit=2,file='10000ns.dat',status='unknown')
33	do i =1,n
34	read(2,*)(d(i,j), j=1,11)
35	Enddo
36	

37	! Muestra de parámetros
38	write(*,*)'Los parametros a usar son:'
39	write(*,*)Lambda Area Ancho Ag E. de Ion.&
40	&E. de Trans. Grimm Aguilera We Ne'
41	do i=1,n
42	write(*,*)(d(i,j), j=1,11)
43	Enddo
44	
45	write(*,*)'-----'
46	
47	do i=1,n
48	write(*,*)'El parametro de ensanchamiento Stark para ',d(i,1),'m es: ',d(i,9),' m.'
49	enddo
50	
51	write(*,*)'-----'
52	
53	! Calculo de la densidad electrónica
54	do i=1,n
55	ne(i) = d(1,11) !En m-3
56	enddo
57	write(*,*)'La densidad electronica promedio es: ',ne(1),' m-3.'
58	
59	write(*,*)'-----'
60	
61	! Calculo de la correccion de ionización
62	do i=1,n
63	inf(i) = 3.*d(i,7)*((e**2.)/(4.*pi*epsilon))*(((4.*pi*ne(i))/3.）**1./3.)
64	write(*,*)'La correccion de ionizacion es: ',inf(i),' J.'
65	enddo
66	
67	! Marcador
68	200 continue
69	
70	write(*,*)'-----'
71	
72	! Calculo de X y Y
73	write(*,*)' X Y'
74	do i=1,n
75	lo1(i) = alog(2.*((em*k/(2.*pi*hbar*hbar))**1.5))
76	lo2(i) = alog((TT**1.5)/ne(i))
77	y1(i) = d(i,8)*(lo1(i)+lo2(i))

78	$y(i) = \text{alog}((d(i,2)*d(i,1))/d(i,4))-y1(i)$
79	$x(i) = d(i,6)+((d(i,5)-\text{inf}(i))*d(i,8))$
80	write(*,*) x(i),y(i),y1(i)
81	Enddo
82	
83	! Inicio de las variables para el ajuste
84	sx = 0
85	sxx = 0
86	sy = 0
87	sxy = 0
88	
89	write(*,*)'-----'
90	
91	! Seccion para calcular el ajuste lineal
92	! usando minimos cuadrados
93	write(*,*)' m b'
94	do i=1,n
95	sx = x(i)+sx
96	sxx = (x(i)**2.)+sxx
97	sy = y(i)+sy
98	sxy = (x(i)*y(i))+sxy
99	$m = ((sx*sy)-(n*sxy))/((sx*sx)-(n*sxx))$
100	$b = (sy-(m*sx))/n$
101	write (*,*) m,b
102	Enddo
103	
104	! Calculo de la incertidumbre de la temperatura
105	ds=0
106	dT=0
107	do i=1,n
108	$ds = ((y(i)-b-(m*x(i)))**2.)+ds$
109	Enddo
110	$dds = \text{sqrt}((ds/(n-2.)))$
111	$ddd = dds*\text{sqrt}(n/((n*sxx)-(sx*sx)))$
112	$dT = ddd/(k*m*m)$
113	
114	! Calculo de la temperatura
115	$T = -1./(m*k)$
116	write(*,*) T
117	
118	! Comparacion de la temperatura

119	porc = (abs(T-TT)/TT)*100.
120	if(porc.ge.0.1) then
121	TT = T
122	goto 200
123	else
124	continue
125	endif
126	
127	! Muestra de resultados
128	!write(*,*)'La temperatura del plasma es de ',T,' K.'
129	write(*,*)'La temperatura del plasma es de (',T,'+/-',dT,') K.'
130	
131	end