



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO DE LA  
INTERACCIÓN DE UNA DESCARGA DE ALTA  
TENSIÓN Y UN PLASMA DE ABLACIÓN  
PRODUCIDO POR LÁSER SOBRE MUESTRAS  
SOMETIDAS A ALTAS TEMPERATURAS

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**Físico**

PRESENTA:

**Alejandro Ramírez Buenrostro**

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Hugo Martín Sobral



*Ciudad Universitaria, CD. MX., 2022*



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



1. Datos del alumno

Ramírez  
Buenrostro  
Alejandro  
5522961992  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
313334539

2. Datos del tutor

Dr.  
Hugo Martín  
Sobral

3. Datos del sinodal 1

Dra.  
Mirna  
Villavicencio  
Torres

4. Datos del sinodal 2

Dr.  
Guillermo  
Santana  
Rodríguez

5. Datos del sinodal 3

Dra.  
Montserrat  
Bizarro  
Sordo

6. Datos del sinodal 4

Dra.  
Argelia  
Pérez  
Pacheco

7. Datos del trabajo escrito

Estudio Espectroscópico de la Interacción de una Descarga de Alta Tensión y un Plasma de Ablación Producido por Láser sobre Muestras Sometidas a Altas Temperaturas  
111 p  
2022









# Agradecimientos

---

Comenzaré por agradecer a quienes de manera directa o indirecta, hicieron posible este trabajo.

A mi mamá y a mi papá, porque cada paso se debe y es para ellos. A toda mi familia; mis abuelitos, mis tías y tíos por todo su apoyo. Y desde luego, a Erasmo.

Agradezco a mi tutor, el Dr. Martín Sobral. Gracias a su valiosa guía y consejo se logró desarrollar a tiempo este trabajo.

Al jurado, por el tiempo empleado en la revisión de este trabajo, así como las observaciones y comentarios para mejorarlo.

A la Facultad de Ciencias, al ICAT y al Laboratorio de Espectroscopía de Plasmas, en particular a la M. en C. Mitzi Amador por el apoyo brindado. Además, al M. en C. Alejandro Esparza García de Ftofísica y Películas Delgadas, ICAT por el uso del perfilómetro requerido y al Dr. Arturo Robledo Martínez de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería, UAM por facilitar la fuente de HV utilizada en este trabajo.

A los profesores de la ENP 6 que motivaron esta *brillante* idea, Silvia Canabal y Mario Cruz Terán. A mis compañeros de Física y no-Física. Escribir algunos nombres es claramente insuficiente, pero no podría omitir a Héctor C., Jesús V., Omar M. y Jesús C. Además y particularmente, a Carlos.

No podría concluir sin la persona que, a lo largo de estos años, ha estado en una vecindad de radio  $\epsilon$ ,  $\epsilon > 0$ . Hasta que la entropía haya acabado con el universo, y la *elanor* y la *niphredil* no florezcan más al este del Mar, 感谢你有一天突然出现, 玛丽。

Investigación realizada gracias al Programa UNAM-PAPIIT *Espectroscopia de plasmas producidos por láser para el estudio del medio ambiente*, clave IN104421.

*“No problem is insoluble in all conceivable circumstances.”*  
*“Ningún problema es insoluble en todas las circunstancias concebibles.”*

*Isaac Asimov, The Last Question.*





# Resumen

---

En esta tesis de licenciatura se estudia el proceso de reexcitación en espectroscopía de rompimiento inducido por láser (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS*), mediante calentamiento muestral y descarga de alta tensión. Se utilizó una configuración de reexcitación individual y doble, usando como blanco una pastilla de suelo franco certificado. El calentamiento se realizó a  $389 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  y la descarga consistió en aplicar 12 kV sobre el plasma. Se estudió la intensificación en la línea de emisión 316.85 nm de Ti II, que aumentó en intensidad hasta un 100 % con las técnicas de reexcitación, traduciéndose en un aumento considerable en la relación señal ruido. Para describir la influencia de las técnicas en la intensificación se estudiaron la densidad y la temperatura electrónicas. Se encontró que el calentamiento muestral aumenta el volumen ablacionado hasta 8 veces más, hecho atribuido al aumento en la energía interna del blanco. La descarga no tuvo efecto en la muestra. Por medio del efecto Stark se encontró que ambas técnicas producen un aumento sustancial en la densidad electrónica. Se determinó que el aumento en la materia removida es causado por el calentamiento, el cual aumentó la tasa de ablación y la cantidad de especies en el plasma. Mientras que la descarga actúa como una fuente de electrones, aumentando la ionización en el plasma. Utilizando el método de la gráfica de Saha-Boltzmann no se encontró cambio en la magnitud de la temperatura electrónica. No obstante, la duración se extendió hasta un 100 % adicional con el calentamiento muestral, hecho atribuido al calentamiento del aire circundante que permitió un mayor tiempo de adquisición. Así, los resultados mostraron que la intensificación se debe al aumento de materia removida por calentamiento y a la adición electrónica mediante la descarga de alta tensión.





# Abstract

---

*In this bachelor thesis the re-excitation process in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), stimulated by sample heating and high-voltage discharge is studied. Plasma emission under re-excitation techniques was analyzed, using a certified loam soil as sample, heating it up to  $389 \pm 5$  °C and using a 12 kV impact on the plasma. The signal enhancement at the 316.85 nm transition of Ti II was studied. Under heating and high-voltage discharge applied, it was found that such transition intensity increases up to 100%, so did the signal-to-noise-ratio. In order to investigate the influence of re-excitation on line enhancement, the plasma electronic density and temperature was studied. It was found that electric discharge had no effect on sample. Furthermore, was obtained that ablation volume was increased by a factor of 8 by sample heating, as the heat increased the internal energy of the sample. By means of Stark effect the electronic density was studied, both techniques provide an increased electronic density. It was attributed to increased mass removal by heating and extra electron supply by high-voltage discharge, the latter increases internal ionization process. To evaluate the temporal evolution of electronic temperature the Saha-Boltzmann plot method was used. No change in the magnitude of the temperature was found, however the heating process increased plasma lifetime up to 100%. Such behaviour was attributed to air heating near the sample, so the acquisition time is extended. The results show that signal enhancement is due to greater mass removal by heating and electronic flux by high-voltage discharge.*

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>III</b>
<b>Resumen</b>	<b>VII</b>
<b>Abstract</b>	<b>IX</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>XIII</b>
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1. Espectroscopía de rompimiento inducido por láser.</b>	<b>3</b>
1.1. Espectroscopía de rompimiento inducido por láser . . . . .	3
1.1.1. Fundamentos de <i>LIBS</i> . . . . .	4
1.1.2. Instrumentación y metodología . . . . .	5
1.1.2.1. Láser . . . . .	6
1.1.2.2. Óptica . . . . .	8
1.1.2.3. Blanco . . . . .	9
1.1.2.4. Captación de luz . . . . .	9
1.1.2.5. Procesamiento espectral . . . . .	10
1.1.2.6. Metodología . . . . .	11
1.1.3. Intensificación . . . . .	11
1.1.3.1. Descarga de alta tensión . . . . .	12
1.1.3.2. Calentamiento de la muestra . . . . .	12
1.1.4. Aplicaciones . . . . .	13
1.1.5. Análisis de suelos . . . . .	14
1.1.5.1. Preparación muestral . . . . .	15
1.1.5.2. Análisis cualitativo . . . . .	16
1.1.5.3. Análisis cuantitativo . . . . .	17
1.1.6. Consideraciones . . . . .	18
1.1.6.1. Ventajas y desventajas de <i>LIBS</i> . . . . .	18

1.2. Plasma de ablación . . . . .	19
1.2.1. Evolución del plasma . . . . .	21
1.2.2. Ensanchamiento de líneas . . . . .	22
1.2.2.1. Ensanchamiento natural . . . . .	24
1.2.2.2. Ensanchamiento Doppler . . . . .	27
1.2.2.3. Ensanchamiento por presión . . . . .	29
1.2.2.4. Ensanchamiento Stark . . . . .	31
1.2.2.5. Ensanchamiento instrumental . . . . .	32
1.2.2.6. Perfil espectral . . . . .	33
1.2.3. Densidad electrónica . . . . .	34
1.2.4. Temperatura del plasma de ablación . . . . .	34
1.2.4.1. Método de Boltzmann . . . . .	37
1.2.4.2. Ecuación de Saha-Boltzmann . . . . .	38
1.2.4.3. Método de Saha-Boltzmann . . . . .	40
<b>2. Desarrollo experimental</b>	<b>43</b>
2.1. Material empleado . . . . .	44
2.2. Metodología . . . . .	50
2.2.1. Preparación muestral . . . . .	52
2.2.2. <i>LIBS</i> . . . . .	52
2.2.3. <i>LIBS</i> en calentamiento . . . . .	53
2.2.4. <i>LIBS</i> con descarga de alta tensión . . . . .	53
2.2.5. <i>LIBS</i> con calentamiento y descarga de alta tensión . . . . .	55
2.2.6. Intensificación . . . . .	55
2.2.7. Materia ablacionada . . . . .	56
2.2.8. Caracterización física del plasma . . . . .	57
<b>3. Resultados</b>	<b>59</b>
3.1. Líneas de emisión . . . . .	59
3.2. Intensificación . . . . .	63
3.3. Densidad electrónica . . . . .	66
3.4. Temperatura del plasma . . . . .	71
3.5. Materia ablacionada . . . . .	78
<b>Conclusiones</b>	<b>85</b>

---

<b>A. Efecto Doppler a primer orden</b>	<b>89</b>
<b>B. Muestra <i>Loam D</i></b>	<b>91</b>
<b>C. Código</b>	<b>93</b>
C.1. Caracterización física del plasma. . . . .	93
C.2. Área de ablación. . . . .	101
<b>D. Resultados de la caracterización del plasma.</b>	<b>103</b>
D.1. Densidad electrónica . . . . .	103
D.2. Temperatura electrónica . . . . .	103

# Índice de figuras

1.1. Proceso de ablación en la muestra . . . . .	5
1.2. Esquema experimental en <i>LIBS</i> . . . . .	5
1.3. Distancia Rayleigh y cintura de un haz Gaussiano. . . . .	8
1.4. Selectores de onda Czerny-Turner y Echelle . . . . .	10
1.5. Perfiles en tejido hepático saludable y canceroso. . . . .	13
1.6. Espectro de roca volcánica en Marte. . . . .	14
1.7. Ejemplo de pastilla. . . . .	16
1.8. Tipos de plasmas . . . . .	20
1.9. Evolución en la emisión del plasma. . . . .	22
1.10. Perfil espectral con Full-Width at Half-Maximum . . . . .	23
1.11. Ensanchamiento de línea . . . . .	24
1.12. Línea espectral con perfil Lorentz . . . . .	27
1.13. Emisión con efecto Doppler . . . . .	28
2.1. Esquema experimental. . . . .	44
2.2. Láser utilizado. . . . .	45
2.3. Generador de retrasos. . . . .	46
2.4. Espectrógrafo. . . . .	46
2.5. Cámara ICCD. . . . .	46
2.6. Geometría de adquisición. . . . .	47
2.7. Colimador. . . . .	47
2.8. Fuente de voltaje. . . . .	47
2.9. Circuito para la descarga. . . . .	48

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

2.10. Electrodos. . . . .	48
2.11. Osciloscopio. . . . .	48
2.12. Dispositivo de calentamiento. . . . .	49
2.13. Lámpara de halógeno. . . . .	49
2.14. Perfilómetro. . . . .	49
2.15. Rango espectral 277 nm - 279 nm. . . . .	50
2.16. Rango espectral 279 nm - 280.4 nm. . . . .	51
2.17. Rango espectral 284 nm - 286 nm. . . . .	51
3.1. Espectro general obtenido. . . . .	60
3.2. Espectro de líneas neutras. . . . .	61
3.3. Ajuste en líneas iónicas. . . . .	62
3.4. Línea intensificada de titanio. . . . .	64
3.5. Comparación de Relación Señal Ruido obtenida en Ti II . . . . .	65
3.6. Comparativa entre densidad electrónica en condiciones normales con cada técnica de reexcitación. . . . .	69
3.7. Gráfica de densidad electrónica para las 4 técnicas. . . . .	70
3.8. Diagrama de flujo para caracterización del plasma. . . . .	73
3.9. Gráfica de Saha-Boltzmann . . . . .	74
3.10. Comparativa entre las temperaturas obtenidas con cada técnica respecto a condiciones normales. . . . .	75
3.11. Evolución temporal de la temperatura electrónica en las 4 técnicas. . . . .	76
3.12. Perfiles transversales en cráteres de ablación. . . . .	79
3.13. Comparación entre volúmenes de ablación. . . . .	82

# Introducción

---

La espectroscopía estudia la interacción entre materia y radiación, mediante la absorción o emisión de esta. En este contexto, la espectroscopía de plasmas se basa en utilizar un plasma como fuente de emisión. La espectroscopía de rompimiento inducido por láser (*Laser-induced breakdown spectroscopy*, *LIBS*) se basa en utilizar un láser pulsado de alta potencia, enfocado de tal manera que genere un plasma altamente ionizado, ablacionando la muestra tal que la emisión sea representativa de la composición muestral. De este modo es posible analizar la radiación emitida y obtener, además de las características físicas del plasma, la composición muestral.

La espectroscopía de plasmas producida por láser comenzó su desarrollo casi en simultáneo con la invención del láser; el primer láser de rubí se construyó 43 años después de que Einstein predijera la emisión estimulada en 1917. Se utilizó para producir vapor a partir de diversos materiales. Con la excitación de estos vapores por medio de una chispa auxiliar se realizó la detección espectral de la chispa; este experimento marcó el inicio en la historia de *LIBS* [1]. No obstante, tomó hasta 1962 que el plasma inducido por láser fuera utilizado como la fuente de emisión, con lo cual fue posible construir curvas de calibración y *LIBS* se convirtió en una técnica analítica.

*LIBS* posee un amplio espectro de aplicaciones dadas dos principales ventajas respecto a otras técnicas: su capacidad de realizar estudios *in situ* sin preparación muestral y su capacidad de proveer resultados muy rápidamente [1, 2]. Dada su capacidad de analizar muestras independientemente del estado de agregación de estas, permite a *LIBS* ser utilizado para análisis de aerosoles, materiales tóxicos, muestras biológicas; además se aplica en áreas como la arqueología y las ciencias forenses [1]. Siendo una de las aplicaciones más destacables su uso en la exploración espacial, específicamente en el estudio de la superficie de Marte, como es el caso del rover *Curiosity* [3] y más recientemente en la misión *Tianwen* [4].

Para aumentar la precisión de *LIBS* resulta crucial mejorar tanto el límite de detección como la calidad de la señal obtenida. Para esto se requiere una alta intensidad en las emisiones del plasma, sin embargo, este se desexcita desde su formación, mediante procesos como la recombinación. Así, resulta de gran interés explorar la posibilidad de reexcitarlo y con ello obtener una mayor intensidad espectral; esto se plantea mediante el aumento de ionización en el plasma, teniendo así una mayor cantidad de emisiones.

Por tanto, en este trabajo se plantea el estudio de dos fuentes de reexcitación para el plasma de ablación: el calentamiento de la muestra y el uso de una descarga de alta tensión.



Además, es importante estudiar el uso simultáneo de estas fuentes y de qué manera se beneficia tanto la emisión espectral, como la muestra. Gran parte de los estudios relacionados con *LIBS* se centran en muestras uniformes, siendo el aluminio una de las principales. Esto se debe a que al ser una técnica superficial, *LIBS* es altamente afectado por la estructura física y química de la muestra [2]. No obstante, las aplicaciones potenciales de *LIBS* están en el estudio de muestras complejas, desde tejidos hasta sedimentos espaciales, como se mencionó previamente. Esto requiere que *LIBS* sea estudiado en un contexto cercano a las aplicaciones que se desea cubrir.

Con esto en mente, se definió centrar este estudio en el análisis de suelos; teniendo como objetivo estudiar la reexcitación del plasma y la posible intensificación espectral. Para esto, se planteó la aplicación individual y complementaria de calentamiento en la muestra y descarga de alta tensión sobre el plasma. Se propuso el uso de muestras certificadas preparadas específicamente para su uso en *LIBS*. Para la caracterización del plasma se plantea el uso del método de Saha-Boltzmann. Esto requiere el análisis de las líneas de emisión en cuanto a su emisividad y ensanchamiento, con el fin de resolver numéricamente la ecuación de Saha-Boltzmann [5] y obtener la temperatura del plasma. Mientras que para el análisis de la densidad electrónica se propone utilizar el modelo basado en el efecto Stark, con esto y un análisis de la diferencia en materia removida por cada técnica de reexcitación, se estudiará la intensificación espectral y el cambio en la calidad de la señal.

El primer capítulo se centra en la descripción teórica de *LIBS* empezando por los fundamentos, la instrumentación y la técnica experimental general, junto con las técnicas de reexcitación seleccionadas. Además, se provee una breve reseña de aplicaciones, teniendo énfasis en el análisis de suelos y las dificultades adicionales que conlleva. Posteriormente, se realiza una descripción del plasma de ablación y su emisión, siendo característica de esta su ensanchamiento, el cual es descrito en términos de los principales factores de ensanchamiento de líneas. Con esto es posible describir el proceso de obtención de la densidad electrónica y a partir de esto se plantea el problema de la temperatura en el plasma, el equilibrio termodinámico local y sus implicaciones. Finalmente, se profundiza en el desarrollo del método de Saha-Boltzmann y su solución.

En el segundo capítulo se describe el contexto experimental. Se describe la instrumentación utilizada; incluyendo una descripción de la muestra a utilizar con sus principales elementos y las líneas de emisión de interés. Se describe la metodología realizada tanto en preparación muestral como en el proceso de medición con cada una de las técnicas de reexcitación. Y además, se señala el proceso requerido para estudiar la remoción de materia y la descripción física del plasma, con base en los métodos descritos en la sección teórica.

El tercer capítulo presenta y discute los resultados obtenidos. Se parte de la selección, estudio y la intensificación de las líneas de emisión espectrales, con las correspondientes diferencias encontradas con cada método de reexcitación. Por último, se presenta el análisis realizado a la remoción de materia con cada técnica, el estudio de la densidad electrónica y la evolución temporal de la temperatura electrónica correspondiente a cada caso.

Al final se describen las conclusiones alcanzadas en este trabajo y se anexan las tablas de resultados y los programas realizados; junto con información adicional para su uso y reproducción.

# Espectroscopía de rompimiento inducido por láser.

---

El presente capítulo introduce la espectroscopía de rompimiento inducido por láser, también denominada espectroscopía de plasmas inducidos por láser. Se describe como una técnica analítica para el estudio y detección de trazas elementales mediante la ablación láser. Se presentan los fundamentos, aplicaciones básicas, la metodología y la instrumentación básica. Además, se plantea la intensificación espectral y las técnicas de reexcitación utilizadas: calentamiento muestral y descarga de alta tensión.

Posteriormente, se presenta una descripción del plasma de ablación en su evolución y procesos internos que llevan a la emisión. Respecto a las líneas de emisión se discute su ensanchamiento y perfil.

Con base en esto, se desarrolla la obtención de los parámetros físicos del plasma a estudiar: la densidad y la temperatura electrónicas. La densidad electrónica se obtiene a partir del ensanchamiento Stark, mientras que para la obtención de la temperatura electrónica se describe el método de Saha-Boltzmann.

## 1.1. Espectroscopía de rompimiento inducido por láser

La Espectroscopía de Emisión Atómica (*Atomic Emission Spectroscopy, AES*) es un método de análisis que consiste en vaporizar una muestra (en estado sólido, líquido o gas). El producto son especies atómicas libres (átomos e iones) y su emisión. Con el análisis de la luz emitida de los estados excitados es posible conocer los constituyentes de la muestra, debido a que cada elemento posee un espectro de emisión único. Por lo tanto, la posición de las líneas espectrales permite la identificación elemental mientras que la intensidad permite el análisis

cuantitativo [2]. Por tanto, la *AES* puede ser utilizada para determinar los elementos presentes en una muestra (si conocemos la línea característica de un átomo, su aparición en el espectro es un indicio de presencia en la muestra). Además, es posible conocer la estructura atómica por medio del análisis de la radiación emitida, pues a partir de las longitudes de onda se pueden deducir los niveles de energía. Mientras que las intensidades de las líneas de diferentes átomos proveen información sobre las densidades [6].

Existen varios métodos para lograr la excitación, entre ellos se encuentran: arcos con electrodos, plasma de corriente directa (*Direct-current plasma, DCP*), plasma inducido por microondas (*microwave-induced plasma, MIP*) y plasma de acoplamiento inductivo<sup>1</sup> (*Inductively coupled plasma, ICP*). En general estos métodos requieren equipamiento de laboratorio significativo y preparación especial en función del tipo de muestra [2].

Con el desarrollo del láser en los años 60 se encontró que su alta potencia podía causar el “rompimiento” necesario para obtener un plasma útil para el análisis. Estos plasmas se denominaron Plasmas Inducidos por Láser (*Laser Induced Plasma, LIP*) y comenzaron una amplia área de estudio que devino en una manera de hacer *AES*. Debido a esto se denominó a esta aplicación de los plasmas inducidos por láser Espectroscopía de Rompimiento Inducido por Láser (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS*), también referido como Espectroscopía de Plasmas Inducidos por Láser (*Laser Induced Plasma Spectroscopy, LIPS*) [2, 6].

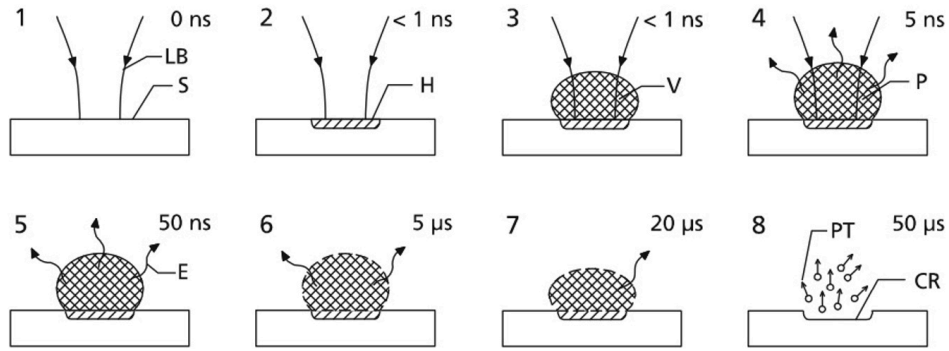
El proceso principal de la técnica *LIBS* es obtener un plasma ópticamente delgado en equilibrio termodinámico. Tal que su composición sea representativa de la composición de la muestra, cuando esto se alcanza es posible obtener las líneas espectrales de emisión y caracterizar tanto al plasma como a la muestra [9].

### 1.1.1. Fundamentos de *LIBS*

El inicio de *LIBS* está en el láser con irradiancia umbral en el orden de  $10^8 \frac{W}{cm^2}$ , dependiendo de la muestra. Si la energía depositada en la muestra es suficiente para comenzar a evaporarla (ya sea sólido, líquido o gas) e ionizarla se formará un plasma en expansión que puede alcanzar temperaturas del orden de 100,000 *K* en el momento de ignición [10]. La ionización del material es seguida por la emisión de radiación que se atenúa conforme el plasma se enfría; pudiendo ser distinguida la emisión específica a cada elemento presente en el plasma. La cantidad de radiación emitida depende del tiempo de observación, por lo que la intensidad de las líneas de emisión depende del retardo entre el impacto y la adquisición. Para maximizar la tasa entre señal y ruido de fondo se utiliza, en general, un tiempo óptimo entre 1 y 10 microsegundos [10]. El resultado es una emisión capturada por medio de espectrómetro y un cráter en la muestra, correspondiente al proceso de ablación [11]. En la figura 1.1 se muestra la evolución temporal de el proceso de *LIBS* sobre una muestra.

---

<sup>1</sup>*ICP* es una de las principales técnicas de análisis espectroscópico. Consiste en la ionización de una muestra mediante un plasma de argón. Si bien posee altos límites de detección, se considera una técnica destructiva y cuyo rango elemental de aplicación es limitado. Además, suele requerir preparación adicional a la muestra, principalmente nebulización. En el caso de sólidos, el material suele requerir volatilización electrotérmica o con láser [7, 8].



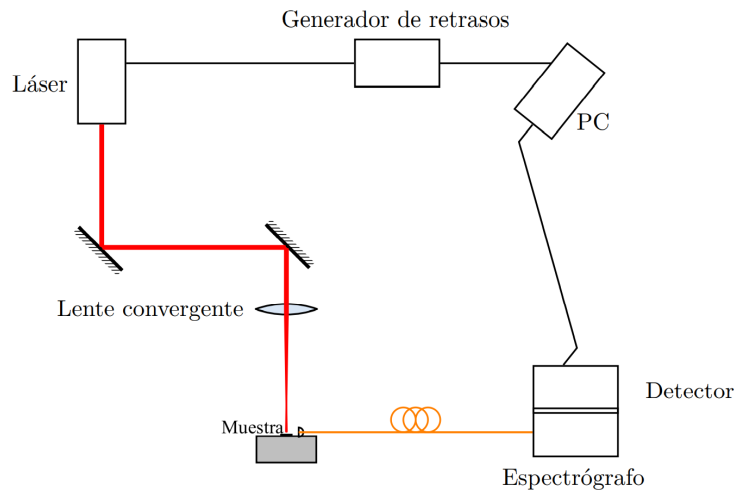
**Fig. 1.1:** Representación del proceso de ablación en la muestra. 1) El láser (LB) impacta contra la muestra (S) 2) Se deposita la energía localmente (H) 3) Vaporización (V) de la muestra 4) Plasma (P) inducido en expansión 5) Emisión elemental (E) 6) 7) Contracción del plasma 8) Cráter (CR) resultante y partículas emitidas (PT) [11].

Como puede verse en la figura 1.1 la vida aproximada del plasma es de microsegundos, desde la interacción de la radiación hasta la formación del cráter. Los tiempos y la formación del cráter dependen de la muestra y de las características del láser [11].

La emisión capturada se obtiene como un espectro en un intervalo de longitudes de onda, consistiendo entonces en un conjunto de líneas de emisión. Esto permite la identificación de cada elemento en función de la longitud de onda en que emiten fotones y la comparación de los picos espectrales [10].

### 1.1.2. Instrumentación y metodología

La instrumentación de *LIBS* requiere además de un láser, métodos de recolección, selección y detección espectral. La figura 1.2 muestra la instrumentación utilizada en *LIBS* esquematizada de manera general.



**Fig. 1.2:** Estructura experimental básica utilizada en *LIBS*, se muestra el láser y su trayectoria hacia la muestra, es enfocado por una lente y la radiación emitida es recolectada por una fibra óptica hacia el espectrógrafo. Los espejos son prescindibles y se presentan aquí como soporte gráfico.

## 1. ESPECTROSCOPIA DE ROMPIMIENTO INDUCIDO POR LÁSER.

---

Como muestra la figura, *LIBS* se puede describir a partir del pulso láser en su camino hasta el blanco. Con la posterior recolección de luz llevada hasta el espectrógrafo; teniendo que la secuencia del láser y la recolección son sincronizados por computadora. En general, con la siguiente instrumentación [3, 9]:

**Láser.** Láser que genera los pulsos que incitan la formación del plasma.

**Óptica.** Los pulsos láser siguen un camino de espejos o lentes cuyo objetivo final es enfocar el láser en la muestra.

**Blanco.** No existe alguna característica específica para la muestra. Puede ser sólida, líquida o gas, por lo que algunas muestras requieren contención especial.

**Recolección de luz.** La luz emitida por el plasma puede ser recolectada por una fibra óptica.

**Espectrógrafo.** <sup>2</sup> Obtiene y permite visualizar el espectro a partir de la emisión del plasma.

**Detección.** La luz dispersada por el espectrógrafo es posteriormente analizada, por ejemplo con una cámara CCD o un fotomultiplicador.

**Equipo de cómputo.** Sincroniza el disparo del láser con el espectrómetro y almacena el resultado.

No obstante, esta lista es general, puesto que diferentes condiciones experimentales, tipos de muestra y objetivos requieren instrumentación en particular. A continuación se discute esta instrumentación, la metodología y algunos aspectos sobre intensificación, pues es la parte central de este trabajo y además, se busca expandir la fórmula clásica de *LIBS*.

### 1.1.2.1. Láser

Debido a que se requiere energizar el blanco, *LIBS* requiere el uso de un láser pulsado de alta potencia [3]. Usualmente una energía de 100 mJ por pulso de un láser con Q-switch (correspondiente a irradiancia<sup>3</sup> del orden de  $10 \frac{MW}{cm^2}$ ), suele ser suficiente para alcanzar la vaporización deseada (mientras que con  $10^9 W/cm^2$  la vaporización es predominante [12]). Por lo anterior, la irradiancia  $[\frac{W}{m^2}]$  del láser es uno de los parámetros más relevantes. Mide la potencia pico del láser por el área de la sección transversal, que puede ser modificada con el sistema óptico [3]. Por otra parte, la distribución de la energía en la sección del haz se denomina factor de calidad  $M^2$  y mide qué tan desviada se encuentra esta distribución respecto a una gaussiana; siendo 1 el valor correspondiente a dicha distribución. En el caso de *LIBS*, los valores de  $M^2$  pueden ir de 2 a 10 [3].

---

<sup>2</sup>Espectrógrafo y espectrómetro son términos técnica y etimológicamente distintos, un espectrógrafo se encarga de plasmar un espectro mientras que un espectrómetro se encarga de obtener sus propiedades, sin embargo en la literatura son ampliamente referidos de manera indistinta. Dado que esta discusión escapa del objetivo de este texto, se utilizará el término utilizado por cada autor cuando corresponda. Se privilegia el uso de *espectrógrafo*; siendo esta la denominación que el fabricante le da al dispositivo utilizado en este trabajo y además, representa correctamente su función.

<sup>3</sup>Dada la falta de convención, algunos autores utilizan densidad de potencia, irradiancia o intensidad para referirse a la cantidad medida en  $[\frac{W}{m^2}]$ . En este texto se dará preferencia a irradiancia.

La longitud de onda  $\lambda$  del láser tiene una influencia directa en el comportamiento electrónico en el plasma. En longitudes cortas ( $\lambda < 1 \mu m$  [12]) la absorción multifotónica (ionización producida por fotones absorbidos simultáneamente por un átomo, dando como resultado su ionización [3]), es predominante. Mientras que con longitudes largas ( $\lambda > 1 \mu m$ ), la ionización inducida por colisiones es dominante [3]. En el último caso, el campo eléctrico de la radiación láser acelera los electrones libres que obtienen energía al interactuar con los átomos neutros, proceso denominado *Bremsstrahlung* inverso [3]. Una vez energizados, los electrones comienzan a ionizar mediante colisiones, esto causa un aumento exponencial en la densidad electrónica que puede llegar a depender de la longitud de onda como  $\lambda^{-2}$  o  $\lambda^{-3}$ . También existe una dependencia del material y, en particular, en el caso de los sólidos no hay suficiente investigación en comparación al rompimiento en gases [3, 12]. Adicionalmente, se ha mostrado que la energización de la muestra depende de la longitud de onda y los láseres UV suelen ofrecer mayor eficiencia de ablación y resolución espacial [3].

Se tiene también que la duración del pulso láser (llamada ancho del pulso) juega un papel importante en la ablación. Distinguiremos tres dominios temporales: nanosegundos, picosegundos y femtosegundos. Los pulsos de nanosegundos son los más comunes, por ejemplo mediante láseres Nd:YAG con Q-switch. En este caso, la remoción por evaporación ocurre de manera inmediata al impacto del pulso, por lo que el remanente del mismo ocasiona el calentamiento e ionización que conducen al plasma. Los pulsos de picosegundos proporcionan, en comparación, mayores irradiancias y menor tiempo de interacción radiación-materia, que a su vez conlleva una menor pérdida de energía por difusión. Lo anterior, aunado a una reducción en el apantallamiento, resulta en mejores tasas de ablación. Por otra parte, los pulsos de femtosegundos conllevan un dominio de la ionización multifotónica, y puesto que la irradiancia depende inversamente con el tiempo; resulta aún mayor por lo que se necesitan menores energías para lograr la ablación. Con esto se tiene no solo mayor eficiencia en la ablación, sino que se disminuye el daño térmico y mecánico en la muestra, aunque menores temperaturas en el plasma [3].

Con base en lo anterior, se presenta la tabla 1.1 que contiene una comparación entre algunos tipos de láseres con la suficiente potencia para producir el plasma de ablación [12].

**Tabla 1.1:** Ejemplos de láseres comunmente utilizados [3, 12].

<i>Tipo</i>	<i>Longitud de onda (<math>\mu m</math>)</i>	<i>Ancho de pulso (ns)</i>	<i>Energía de pulso (J)</i>
Nd:YAG	1.06, 0.53	7-12	0.3-1.0
$CO_2$	10.6	$1 \times 10^3 - 300 \times 10^3$	0.5-500
Excímero	0.194-0.351	10-30	0.25
Ti:Zafiro	0.8	$2 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-3}$

En general, y como se muestra, los láseres de estado sólido (Nd:YAG e incluso rubí) y de gas como el excímero o el  $CO_2$  pueden generar el plasma requerido. En particular, un láser excímero emite en la región ultravioleta y tasas de repetición hasta de 250 Hz requiriendo además óptica basada en cuarzo, mientras que los de  $CO_2$  requieren óptica especial en infrarrojo. Puesto que los láseres Nd:YAG además de compactos, asequibles, de mantenimiento sencillo, utilizan óptica de cristal y por tanto suelen ser los más convenientes [12].

### 1.1.2.2. Óptica

Como se ha mencionado, la irradiancia puede aumentarse mediante el uso de lentes; de manera que independientemente de la fluencia (energía por unidad de área) del láser, se pueda alcanzar el rompimiento [3]. Considérese un láser con un perfil gaussiano enfocado con una lente de distancia focal  $f$ , la cintura del haz tiene un radio dado por [3]:

$$w_0 = \frac{2f\lambda}{\pi D} \quad (1.1)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda del láser y  $D$  es el diámetro inicial del haz sobre la lente. Para la ablación, si se requieren mediciones resueltas espacialmente lo recomendable es utilizar distancias focales cortas, pues distancias focales grandes requieren más energía para lograr la excitación, estas distancias son solo recomendables si no es posible tener la lente cerca de la muestra [3].

Un parámetro importante cuando se trabaja con *LIBS* es la distancia lente-superficie (*LTSD*, *lens to surface distance*); debido a que la cintura del haz depende de esta. Un parámetro útil para caracterizar esta distancia es el rango (o distancia) Rayleigh, mostrado en la figura 1.3 [3].

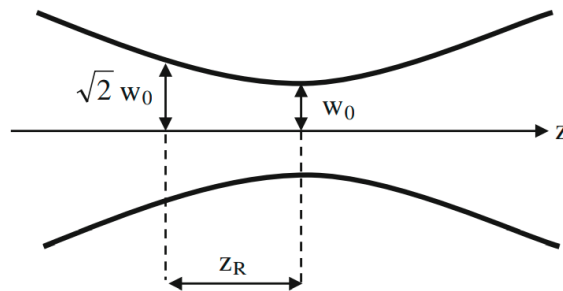


Fig. 1.3: Relación entre la cintura del haz Gaussiano y la distancia Rayleigh [3].

Como se observa, la distancia Rayleigh  $z_R$  está definida como la distancia de la cintura, sobre el eje de propagación tal que el área de la sección transversal se duplica, es decir, que la cintura aumenta en un factor  $\sqrt{2}$ . A saber [3]:

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (1.2)$$

De este modo, cuando la cintura es pequeña ( $< 20\mu m$ ), la distancia Rayleigh también ( $< 1 mm$ ). En el enfoque los cambios en la distancia lente superficie ocasionarán que la irradiancia varíe tanto como el desenfoco en la distancia Rayleigh, esto a su vez ocasionará variaciones considerables en los parámetros físicos del plasma, como la densidad electrónica y la temperatura. Sin embargo, si existe riesgo de que el rompimiento se dé en el gas o las partículas que rodean a la muestra, lo usual es provocar un ligero desenfoco [3].

Como se mencionó, la irradiancia depende de la distancia focal. Considerando el factor de calidad  $M^2$ , está dada en el punto focal de la siguiente forma [3]:

$$I_0 = \frac{\pi ED^2}{4\tau f^2 \lambda^2} \frac{1}{(M^2)^2}, \quad (1.3)$$

donde  $E$  es la energía del pulso y  $\tau$  su duración.

### 1.1.2.3. Blanco

El blanco del láser es la muestra, sin embargo, dada la versatilidad de *LIBS* esta puede requerir contención o ambientación especial. Un ejemplo de esto son las preparaciones en cámaras de vacío para minimizar la interferencia de los elementos en el aire durante la ablación. Lo que puede dar lugar a recombinaciones [3].

Una de las propiedades más importantes relacionadas con la muestra, no solo en *LIBS* sino en la *AES*, es la matriz [12]. Nos referimos a matriz como el conjunto de propiedades físicas y químicas de la superficie muestral que influyen directamente en su estudio: la composición elemental y su distribución [2], tamaño granular, textura, reflectividad, rugosidad, inhomogeneidad, etcétera [3].

Además, puede suceder que la presencia de un elemento influya en la emisión de algún otro [12]. Por ejemplo, la presencia de elementos fácilmente ionizables como el Cs pueden hacer que aumente la densidad de átomos neutros del elemento que se desea analizar [9]. La influencia de estas propiedades en el análisis se denomina efectos de matriz y si bien se presentan en general con *AES*, son de mayor intensidad en *LIBS* debido a la elevada densidad en el plasma de ablación [12]. Algunas formas de aminorarlos incluyen el uso de muestras estandarizadas (cuya obtención se dificulta debido a la matriz) y la homogenización [6], como se verá más adelante.

### 1.1.2.4. Captación de luz

Existen diferentes medios para llevar la radiación emitida por el plasma. Pudiendo ser lentes, sistemas de formación de imagen o telescopía [3]. Una forma de recolección sencilla y de uso ampliamente extendido son los cables de fibra óptica. Es utilizada principalmente debido a que permite la recepción de la luz a una distancia arbitraria de la fuente [9].

Un cable de fibra óptica transmite la luz mediante reflexión total interna, usualmente teniendo diámetros de entre  $50 \mu m$  hasta 1 mm, en el caso de fibras de sílice, con un ángulo de aceptación de  $26^\circ$  [9].

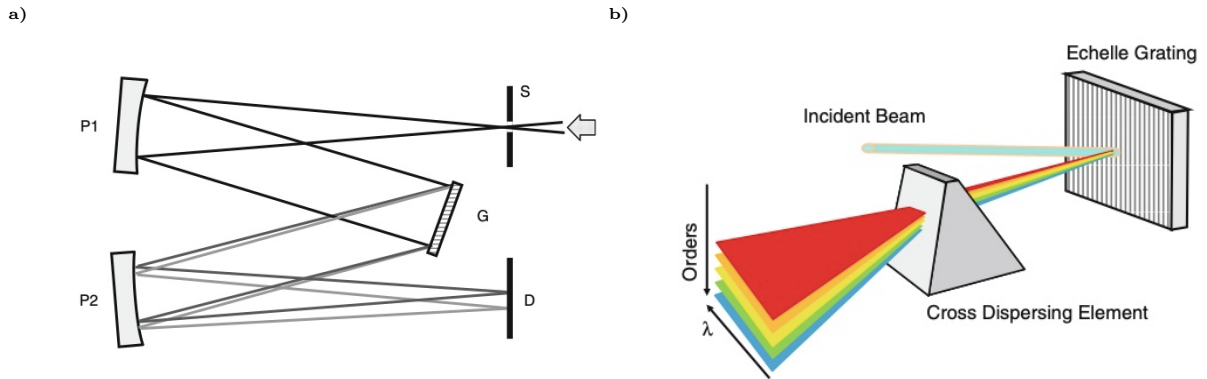
Además de la recolección de la radiación emitida, la fibra óptica puede llevar el pulso láser a muestras remotas, necesitando solo una lente para realizar el enfoque. No obstante, estas técnicas son recientes pues se requiere que la fibra sea capaz de soportar las irradiancias elevadas del pulso láser [3, 9].



## 1.1.2.5. Procesamiento espectral

En los experimentos de *LIBS* se requiere el uso de una combinación entre selectores de onda y detectores ópticos; cuyo objetivo es proporcionar la composición espectral de la radiación emitida por el plasma [3].

En cuanto a los selectores de onda se requiere un ancho espectral adecuado y alto poder de resolución. Dos de los tipos más utilizados son los diseños Czerny-Turner y Echelle [3]. Primeramente, la figura 1.4a) ilustra un espectrógrafo Czerny-Turner.



**Fig. 1.4:** Configuraciones principales en selectores de onda. a) Czerny-Turner [3]. b) Echelle [3].

En este tipo de diseño la luz entra por una rendija (S) hasta un espejo esférico (P1), el haz colimado es dirigido a una red de difracción (G) que dispersa espacialmente las componentes espectrales incidentes. Por tanto, las componentes espectrales se propagan con un desfase angular y son enfocadas por un segundo espejo (P2) hacia un detector (D). Debido a este diseño, existe una limitación entre ancho espectral y resolución; pues en función de la red de difracción es posible abarcar un rango reducido a alta resolución o un amplio rango espectral a baja resolución [3].

Cuando es requerido un amplio rango espectral y una alta resolución lo usual es recurrir a un diseño de tipo Echelle como el mostrado en la figura 1.4b) [3]. Un Echelle utiliza dos elementos dispersivos: una red y un prisma. Estos dispersan la luz incidente en dos direcciones ortogonales. El amplio ángulo de incidencia y orden de difracción de la red permiten obtener una mayor resolución y a su vez, el prisma evita que haya superposición entre diferentes líneas espectrales [3].

Por último, la señal óptica producida por el selector de onda requiere ser convertida en una señal eléctrica procesable en computadora, este proceso de recolección es el objetivo de los detectores [3]. Uno de los más utilizados es el detector de carga acoplada (*charge coupled device, CCD*). Este tipo de detectores consisten en un circuito integrado en una placa de silicio, formado por elementos sensibles a la luz llamados píxeles donde se generan electrones debido a fotones incidentes. El resultado es un archivo digital que permite reconstruir el espectro obtenido mediante software adecuado [3]. Además, existen *CCD* que emplean intensificadores de imagen para mejorar las señales, denominados *ICCD* [3].

De los dispositivos mencionados en esta sección, una de las combinaciones más utilizadas en *LIBS* es espectrómetro Czerny-Turner con ICCD debido a su relativo bajo costo y su alta resolución cuando no es necesario cubrir un rango amplio [6].

### 1.1.2.6. Metodología

En general, *LIBS* se considera una técnica con poca o nula necesidad de preparación muestral. Siendo esta característica una de sus mayores ventajas por lo que salvo ciertas circunstancias no es necesario incluir una preparación en un procedimiento estándar de *LIBS* [13].

De acuerdo a lo presentado en la figura 1.2, el comienzo de un experimento *LIBS* es el láser y su impacto en la muestra. Debe tenerse en cuenta que la vida del plasma no es un suceso estático, sino que la ionización comienza, el plasma se expande y después se enfría [3, 11]. Por esto la recolección de la emisión espectral debe llevarse a cabo en un momento idóneo y además, durante una cantidad de tiempo de integración adecuada. Al primer intervalo de tiempo se le denomina tiempo de retraso (*gate delay*) mientras que el segundo se denomina ancho de ventana (*gate width*) [3]. Ambos son controlados por un generador de retrasos y además, es necesario determinar de cuántos disparos del láser constituirá cada espectro y con cuánto tiempo entre ellos se efectuará cada uno [3, 14].

Con cada adquisición, se obtendrán espectros que contienen la información de la emisión para el conjunto de líneas de emisión en el rango del espectrógrafo. Estos espectros poseen para cada línea de emisión no solo intensidad, sino área y ancho, a partir de las cuales es posible obtener temperatura y densidad electrónica [14].

En cuanto a la muestra, si bien *LIBS* se caracteriza por ser una técnica no destructiva, sí se manifiesta mediante cráteres debido a la ablación y remoción de materia. Así, dependiendo del tipo de muestra debe moverse la zona de impacto con determinado número de disparos del láser, para evitar que cambie la distancia focal, como se mencionó previamente.

### 1.1.3. Intensificación

Cuando se trabaja con *LIBS* resulta fundamental la detección precisa de trazas elementales. Esto requiere que a través de los espectros obtenidos sea posible identificar las líneas de emisión de tales elementos. Debido a esto, existe la necesidad de aumentar la intensidad de líneas específicas.

Además, existen mecanismos que disminuyen la intensidad observable de una línea de emisión, siendo uno de los principales la autoabsorción.

Cuando el plasma posee una alta densidad comienza a absorber su propia emisión, causando distorsión en el perfil espectral: tanto ensanchamiento como hundimiento de las líneas de emisión [6, 9]. A esto se le denomina autoabsorción.

Por otra parte, decimos que un plasma es ópticamente delgado si la radiación emitida puede atravesar y salir del plasma con absorción o esparcimiento mínimo [9].

Existen diferentes técnicas para conseguir una mejora en el espectro obtenido por *LIBS*. Una de las principales es el uso de doble pulso, es decir, se utiliza un segundo láser para reexcitar el plasma. Si bien esta técnica ha sido continuamente estudiada, convirtiéndose en una de las más eficaces, tiene como principal desventaja el aumento en el costo de utilizar un segundo láser y además, dificulta el arreglo experimental [2]. Es por esto que en este trabajo nos centraremos en dos técnicas alternativas: el calentamiento de la muestra y el uso de una descarga de alta tensión, como mecanismos para reexcitar el plasma.

### 1.1.3.1. Descarga de alta tensión

La aplicación de una descarga de alta tensión ha sido estudiada debido a que permite mantener la aplicación *in situ* sin incrementar el costo notablemente y proveyendo de aumento en la emisión espectral [15, 16]. Esto, requiriendo solo un capacitor y una fuente de alta tensión [17].

Generalmente se basa en utilizar electrodos para producir la descarga. Para poder reexcitar al plasma, la descarga debe producirse en algún momento después del disparo láser, a este tiempo se le denomina retraso de la descarga y forma parte importante del comportamiento del plasma. Esto debido a que la descarga consiste en una corriente de electrones [14].

En particular, autores como Li *et al.* [15] reportaron un incremento en la señal emitida al aplicar esta técnica en suelos, resultados similares a los obtenidos en [18], mientras que Quintana-Silva [14] reportó además un aumento en la temperatura y en la densidad electrónica con la aplicación de la descarga. No obstante, Sobral *et al.* [17] señaló que la intensificación depende tanto de la energía de la descarga como de la fluencia y las líneas de emisión utilizadas. Adicionalmente, Robledo-Martínez *et al.* [16] reportó que al aumentar el retraso de la descarga en el orden de microsegundos se obtienen mayores intensificaciones.

### 1.1.3.2. Calentamiento de la muestra

El calentamiento de la muestra consiste en utilizar algún horno o parrilla para elevar la temperatura de la muestra a analizar en algunos cientos de grados centígrados. Es una técnica con menor estudio que las dos mencionadas previamente, sin embargo autores como Sanginés *et al.* [19] reportaron un aumento en la emisión al aumentar la temperatura junto con la energía del láser. Resultados similares son los reportados por Eschlböck-Fuch *et al.* [20], quien señaló un aumento en la emisión espectral y además estudió la morfología del plasma encontrando un mayor tamaño del mismo junto con una mayor tasa de ablación en el material.

Aún con lo anterior, los estudios realizados en materiales inhomogéneos con matrices complejas, como los suelos, son limitados y dadas las diferencias entre materiales, se esperaría que los resultados sean particulares.

En la siguiente sección se presenta una muestra breve de algunas aplicaciones de *LIBS* y posteriormente se discute de manera específica el análisis de suelos.

### 1.1.4. Aplicaciones

*LIBS* es una técnica con una gran amplitud de aplicaciones y cuyo desarrollo ha aumentado considerablemente en los últimos años. Esto en parte se debe a la flexibilidad que existe en el tipo de muestras analizables [6]. Si bien en las aplicaciones más comunes se analizan muestras en estado sólido, es posible también la aplicación a muestras gaseosas [6] y también a muestras líquidas (incluyendo muestras suspendidas o sumergidas en líquidos [6]). También, es posible realizar el estudio de muestras líquidas mediante su congelamiento [21]. Esto se hace porque el trabajo con líquidos conlleva la exposición de los componentes ópticos, las ondas de choque creadas durante la vaporización y las burbujas que difieren en cuanto a transparencia electromagnética [6]. Sin embargo, se han desarrollado técnicas adicionales para mejorar el desempeño de *LIBS* en líquidos, como el uso de pulsos secundarios y jets líquidos [6]. A continuación se presentan algunas aplicaciones de *LIBS*.

Un caso es el de las ciencias biológicas, donde es importante conocer las composiciones de tejidos y evaluar la presencia de trazas de contaminantes. Además de realizar esto, *LIBS* permite una evaluación espacial *in situ* y sin requerir preparación en comparación a los métodos tradicionales. En este aspecto se ha utilizado *LIBS* para cuantificación de metales en la sangre e identificación de tejido dental saludable durante cirugías. Siendo ampliamente utilizado para identificar cálculos renales con base en los minerales presentes, además, se ha explorado su uso para la detección de tejido canceroso [6]. Por ejemplo, la figura 1.5 muestra las diferencias entre tejido saludable y maligno observables en un espectro obtenido mediante *LIBS*.

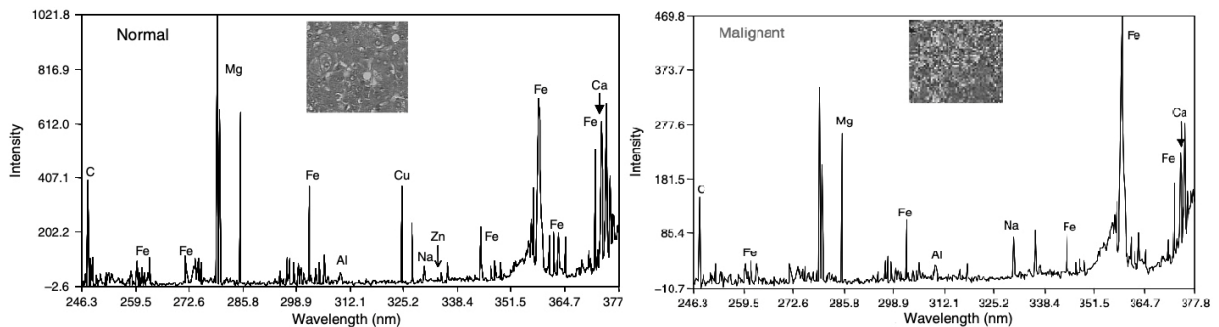


Fig. 1.5: Diferencia en intensidades reportadas en tejido hepático canino saludable y canceroso, respectivamente [6].

Como puede apreciarse, la intensidad relativa de las líneas correspondientes a calcio, magnesio y sodio son mayores en el tejido maligno mientras que la correspondiente a cobre es menor. Sugiriendo la posibilidad de la detección de tejido canceroso utilizando un análisis con *LIBS* [6].

Otra de las principales aplicaciones de *LIBS* es el análisis de contaminantes en el medio ambiente. Esta es un área importante debido a la cantidad de residuos contaminantes que se producen constantemente, los cuales no solo contaminan el agua sino que dañan las cadenas alimentarias. En este ámbito *LIBS* ha sido utilizado para detectar metales en aguas residuales industriales [22], incluso sin la necesidad de utilizar curvas de calibración; pero existiendo interferencia por parte de la matriz [23]. Aunque el uso de curvas de calibración y métodos numéricos ha demostrado poder determinar la concentración de cadmio, cromo, cobalto, zinc y plomo en

## 1. ESPECTROSCOPIA DE ROMPIMIENTO INDUCIDO POR LÁSER.

muestras ambientales con resultados comparables a los obtenidos con métodos tradicionales, como *ICP* [23].

Finalmente, en los últimos años ha resurgido el interés en la exploración espacial. Especialmente en el ámbito “geológico”, en particular, el interés en la superficie de Marte es creciente y para ello *LIBS* es una técnica conveniente que fácilmente es montable en los vehículos de exploración como el rover *Curiosity* [3]. En esta área, los principales objetivos son caracterizar datos de la geología y geoquímica planetaria, obtener datos sobre el pasado habitable del planeta, buscar superficies líquidas y hielos, estudiar la mineralogía, vulcanología y composición superficial [3]. En la figura 1.6 se muestra un espectro adquirido en 2012 por el *ChemCam* en el rover *Curiosity* [3].

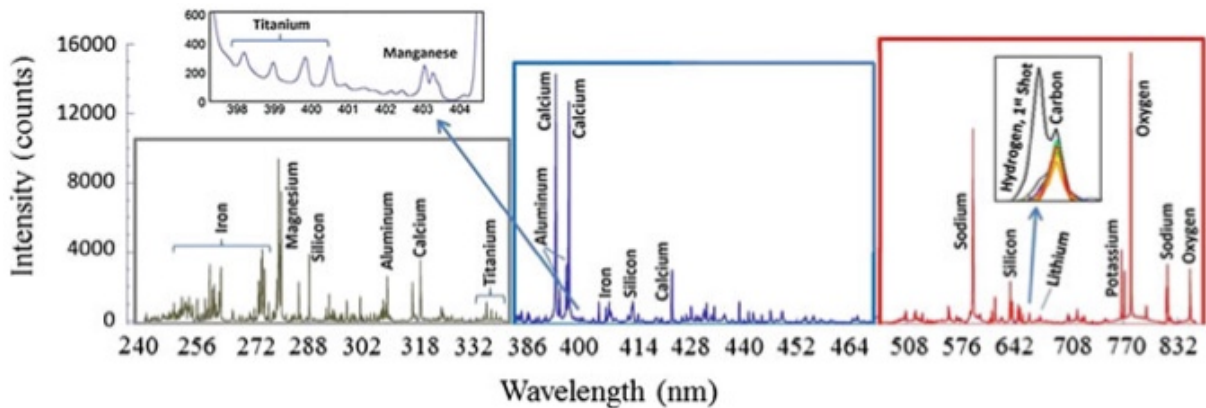


Fig. 1.6: Espectro obtenido por el *Curiosity* sobre basalto en Marte [3].

La muestra se identificó como basalto. Además de su portabilidad, la velocidad de análisis permite identificar la composición de las rocas y con base en ello se puede decidir qué muestras requieren análisis más profundos con otras técnicas [3].

Además, como ha sido sugerido, *LIBS* puede combinarse con otras técnicas como espectroscopía infrarroja. Siendo este el caso del *MarSCoDe* (*Mars Surface Composition Detector*) instalado en el rover *Zhurong* de la misión *Tianwen* que amartizó en mayo de 2021 y que llevaba sus propias muestras de calibración para mejorar el análisis. Teniendo como principales objetivos la identificación y caracterización de rocas de la superficie de Marte [4].

Como se ha visto en esta sección, las muestras de matrices complejas suponen un desafío particular para su análisis. El caso de los suelos se describe a continuación.

### 1.1.5. Análisis de suelos

Los suelos como sistema poseen diversas propiedades físicas, químicas y biológicas. Por ejemplo: contenido de materia orgánica, pH, textura, densidad, retención de agua, actividad microbial, reflectividad, etcétera. Para estudiar estas propiedades algunos de los principales métodos son extracción química, combustión seca o *ICP*, sin embargo adolecen de preparaciones específicas para la muestra, pudiendo además tardar desde horas hasta días [10].

Como se ha mencionado, la posibilidad que ofrece *LIBS* de realizar análisis *in situ* con mínima o nula preparación en cuestión de segundos le supone un gran potencial para competir con las técnicas tradicionales. Esto a pesar de tener menor sensibilidad que técnicas como *ICP* cuyos límites de detección alcanzan el orden de  $\frac{\mu g}{Kg}$ , mientras que en el caso de *LIBS* se alcanza el orden de  $\frac{\mu g}{g}$  [10].

### 1.1.5.1. Preparación muestral

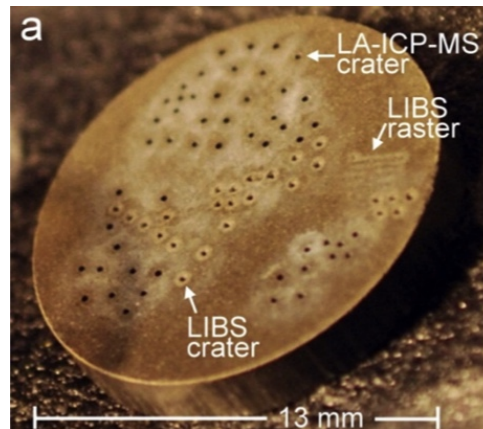
Si bien la preparación de las muestras es en general despreciable, existen dos principales formas de incrementar el desempeño de *LIBS*. Una de ellas es mejorar la señal emitida por el plasma y la otra es el tratamiento a la muestra. Claramente se pierde una de las principales ventajas de *LIBS* al incluir preparación adicional, sin embargo, no se aumenta el costo como en el caso de algunas mejoras en la emisión del plasma (e.g., doble pulso) y, además, permite mejorar el análisis de laboratorio, puesto que existen muestras sólidas que se benefician de un tratamiento adicional. Así, es posible mejorar la sensibilidad, asegurar la reproducibilidad o disminuir los efectos de matriz [13], como se describe brevemente a continuación.

**Reducción de efectos de matriz.** Existen diversas formas de reducir los efectos de matriz. Puede hacerse eliminando la matriz, sin embargo esto depende de la relación entre la matriz y el analizando, por lo que se puede recurrir a procedimientos de dilución. Con lo cual la cuestión entonces es nivelar la influencia del agente de dilución en la señal y evitar que agregue más efectos de matriz [13].

**Homogenización.** Las principales formas para homogenizar la muestra y reducir los efectos de la matriz física incluyen molienda y fusión. La molienda sirve para reducir el tamaño de las partículas y aumentar el área superficial, lo que resulta en un plasma más uniforme y mejora la aplicación de las demás técnicas de preparación muestral [13]. Por otra parte, la fundición del material con temperaturas en el orden de  $1000^{\circ}C$  (pudiendo añadir fundentes acordes a la sustancia) con el objetivo de obtener una muestra vítrea ha mostrado una disminución en los problemas asociados a la matriz y una mejora en la absorción láser, sobre todo en análisis geológicos [24]. No obstante, algunos autores reportan imperfecciones durante el enfriamiento así como interferencia espectral debida a los fundentes adicionales [13].

**Pastillas.** Cuando la molienda es necesaria para homogenizar la muestra (se requiere que esta sea homogénea en una escala menor al punto de incidencia del láser) el polvo resultante suele ser presionado para formar pastillas. Si el material no tiene la cohesividad requerida es necesario añadir algún aglutinante apropiado que además puede servir como diluyente [13]. En la figura 1.7 se tiene un ejemplo de una pastilla formada con presión a partir de sedimento en polvo y sin aglutinante añadido [13].

Como puede observarse en la figura 1.7, las pastillas utilizadas para ablación láser son de algunos milímetros tanto en diámetro como en espesor, siendo suficiente que sea homogénea al tamaño del *spot* (incidencia de la ablación) [13].



**Fig. 1.7:** Pastilla formada mediante presión de polvo sedimentario (formada únicamente con presión) donde además se observan cráteres formados por *LIBS* e *ICP* [13].

### 1.1.5.2. Análisis cualitativo

Cualitativamente *LIBS* es una importante herramienta. Permite identificar no solo los componentes de una muestra sino el tipo de la misma. Pudiendo entonces ser utilizado para distinguir entre conjuntos de muestras, ya sea de suelos, rocas o minerales y detectar trazas de contaminantes [10].

Una característica particular de los suelos, además de su variada composición, es su heterogeneidad. Es esperable que un espectro esté compuesto de múltiples líneas de emisión de diferentes elementos a diferentes niveles de ionización y además, con desplazamientos, ruido e interferencia debida a condiciones ambientales y desgaste temporal [10]. Algunos de los elementos más utilizados en análisis de suelos y detección de contaminantes y las líneas de emisión utilizadas normalmente se muestran en la tabla 1.2.

Para tener una óptima identificación de las líneas de emisión se sugieren en la literatura ciertas recomendaciones para mejorar los análisis cualitativos [10]:

**Conocimiento de la muestra.** Un primer paso para disminuir los errores en identificación es conocer qué se está analizando. Teniendo en cuenta qué elementos pueden o no estar presentes, en general con al menos tres líneas de emisión de un elemento se puede suponer su presencia en la muestra [10].

**Niveles de ionización.** Los niveles de ionización que se pueden encontrar dependen de las condiciones experimentales. Generalmente las líneas neutras y en primera ionización son observables en condiciones ambientales, mientras que en vacío es posible observar hasta en quinto orden [10].

**Intensidades relativas.** Las intensidades relativas pueden ser consultadas en bases de datos. Entre mayor sea la intensidad es más probable que sea visible en el espectro [10].

**Multipletes.** Si una transición es observable, sus multipletes muy probablemente también [10].



**Tabla 1.2:** Líneas de emisión de algunos elementos utilizados en *LIBS* para análisis de suelos [25].

<i>Elemento</i>	<i>Líneas de emisión (nm)</i>
Nitrógeno (N)	746.83
Fósforo (P)	255.32
Potasio (K)	766.49
Azufre (S)	180.7, 182.6
Magnesio (Mg)	280.27, 285.2
Calcio (Ca)	393.37
Cobre (Cu)	324.75
Hierro (Fe)	274.6
Manganeso (Mn)	475.4
Cromo (Cr)	425.43
Vanadio (V)	411.52, 437.92
Plomo (Pb)	405.78
Cadmio (Cd)	228.8
Cobalto (Co)	399.53
Mercurio (Hg)	435.83
Arsénico (As)	234.98

**Métricas guía.** Existen fórmulas diseñadas para diferenciar entre transiciones asociables a una línea espectral, una de ellas está definida como el coeficiente  $R$  [10, 26]:

$$R = \frac{c}{|\lambda_m - \lambda_t|}, \quad (1.4)$$

donde  $c$  es la abundancia elemental en los suelos,  $\lambda_m$  es la línea observada y  $\lambda_t$  la teórica. El cálculo se realiza para las posibles transiciones cerca de la línea. Una identificación es buena si el coeficiente  $R$  es al menos tres veces mayor que con otras transiciones.

**Simulación espectral.** Utilizando parámetros del plasma como densidad electrónica, temperatura electrónica y parámetros de emisión de las posibles transiciones es posible obtener simulaciones espectrales que permitan una correcta identificación de líneas de emisión. Existen también bases de datos capaces de simular espectros con los que se puede mejorar la identificación.

### 1.1.5.3. Análisis cuantitativo

Para elaborar un análisis cuantitativo utilizando *LIBS* se requiere suponer que el contenido de cada elemento en el plasma y en la muestra son proporcionales y que la intensidad de las emisiones es también proporcional a la cantidad del elemento en cuestión. Sin embargo, el plasma en sí es un sistema no lineal en su formación, que además depende del láser, la interacción del láser con la muestra y las condiciones ambientales durante la ablación [10]. Por tanto, para trabajar cuantitativamente con este sistema es necesario tener criterios sobre el plasma, los



dos principales son la existencia de equilibrio termodinámico<sup>4</sup> y que el plasma sea ópticamente delgado, es decir, que los fotones no sean absorbidos hasta el sistema de recolección [10]. Las condiciones del plasma serán discutidas posteriormente.

Ahora, los efectos externos en la formación de plasma ocasionan que cada emisión sea distinta. Esto, aunado a los efectos de matriz ocasiona que cuantificar de manera efectiva las concentraciones elementales requiera trabajo adicional con los espectros [10]. Existen diferentes tratamientos aplicables a los datos obtenidos con *LIBS* y a continuación se hace una mención breve de algunos [10]:

**Ajuste de la base.** En una señal espectroscópica se le llama base (*baseline*) a la señal proveniente de la óptica, electrónica y demás condiciones experimentales salvo la muestra. Por lo que una buena aproximación a esta consiste en una medición sin blanco. Además, las señales residuales y algunas líneas de intensidad mayor pueden generar una contaminación en la base del espectro que debe ser eliminada para evitar ajustes incorrectos.

**Normalización.** Tomando en cuenta que la matriz afecta a todos los elementos de manera similar, es posible utilizar algún elemento como referencia para normalizar el espectro. Sin embargo debido a que en los suelos es difícil encontrar un elemento constante entre varias muestras, resulta más conveniente utilizar la ecuación de Boltzmann que relaciona la razón entre líneas de dos elementos con sus temperaturas y la razón entre sus concentraciones.

**Cálculo de intensidad de línea.** Para saber qué tan intensa es una línea de emisión es posible evaluar tanto su altura como su área, esta última mediante un ajuste a una distribución apropiada (Voigt, Lorentz o Gauss), lo cual se discute en la sección 1.2.2.6.

### 1.1.6. Consideraciones

La espectroscopía de plasmas inducidos por láser posee un amplio espectro de aplicaciones, siendo una herramienta práctica que requiere solo un láser de alta potencia, óptica y dispositivos de adquisición y procesamiento espectral. En esta sección se exponen brevemente algunas de las características de *LIBS* a tener en cuenta previo a su empleo como técnica analítica.

#### 1.1.6.1. Ventajas y desventajas de *LIBS*

El uso de *LIBS* recae en dos ventajas principales, su capacidad como herramienta *in situ*, y su poco o nulo requerimiento de preparación muestral. Además, se tiene la versatilidad de poder estudiar materiales en estado sólido, líquido o gas. Versatilidad que puede apreciarse en aplicaciones oceanográficas [3] o en el reciente interés por su uso en el estudio planetario [4]. No obstante, adolece en su capacidad analítica y además es dependiente de la matriz utilizada. La matriz, aunada al carácter puntual de *LIBS* dificulta el análisis de muestras inhomogéneas como los suelos. Otra fuente de inconsistencia en los datos obtenido con *LIBS* es el propio láser

---

<sup>4</sup>En realidad se utiliza el equilibrio termodinámico local. Más adelante se discutirá el equilibrio termodinámico en el plasma y los problemas en su definición.

pulsado cuyos perfiles de distribución de energía añaden variabilidad en el resultado. Una forma de evitar esto es el uso de láseres de femtosgundos a cambio de aumentar el coste de operación [3] y obtener una emisión inferior. Además, la mayor desventaja de *LIBS* es sus bajos límites de detección. Esto es: la capacidad de detectar trazas de elementos presentes en una muestra. Por ejemplo en el caso de un blanco de aluminio con magnesio, *LIBS* es capaz de detectar concentraciones en el orden de décimas de partículas por millón, mediante la línea 285.21 nm [3], línea que será de gran importancia más adelante.

Para finalizar esta sección, *LIBS* es una técnica prometedora, pero aún está lejos de ser la técnica más utilizada para la espectroscopía. Sin embargo, aún teniendo bajos límites de detección resulta conveniente pues las técnicas con mayor sensibilidad carecen de capacidad *in situ*. Habiendo mencionado algunas técnicas en el primer capítulo de este trabajo, cabe mencionar la versatilidad de *LIBS* para utilizarse en conjunto con otras técnicas analíticas. Siendo una de las principales la conjunción *LIBS*-Raman que ha tenido uso reciente para el análisis de suelo en Marte y con planes para otros cuerpos del sistema solar [3].

En la siguiente sección se describirá al plasma de ablación y se darán los fundamentos requeridos para su caracterización física.

## 1.2. Plasma de ablación

Un plasma es un arreglo de átomos, iones, moléculas y electrones libres, conjuntamente neutro y en el que las cargas se comportan de manera colectiva [9]. Por lo que nos referimos a *rompimiento (breakdown)* como la generación de un gas ionizado, en este caso inducido mediante láser (*laser-induced*) [12]. Algunos de sus parámetros más importantes son el grado de ionización, temperatura y densidad. En la figura 1.8 se presenta un conjunto de plasmas clasificados de acuerdo a estos últimos parámetros.

De este modo, los plasmas generados en *LIBS* corresponden a plasmas débilmente ionizados<sup>5</sup> con temperaturas en el orden de  $10^4$  K y densidades de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Las principales propiedades del plasma con influencia en la luz emitida son: la temperatura, densidad electrónica y el número de densidades para las especies emisoras. Debido a esto, resulta importante conocer la temperatura del plasma de ablación para entender los procesos internos del plasma y mejorar la aplicación de *LIBS*. Además conocer la temperatura del plasma es vital en muchas aplicaciones como modificación de superficies, procesamiento de materiales, remediación ambiental y en el trabajo con películas delgadas, por lo que resulta fundamental el estudio del plasma de ablación y su relación con el espectro observable [28].

---

<sup>5</sup>Con esto nos referimos a un plasma en el que la razón entre electrones libres y otras especies es menor a 10% [9].

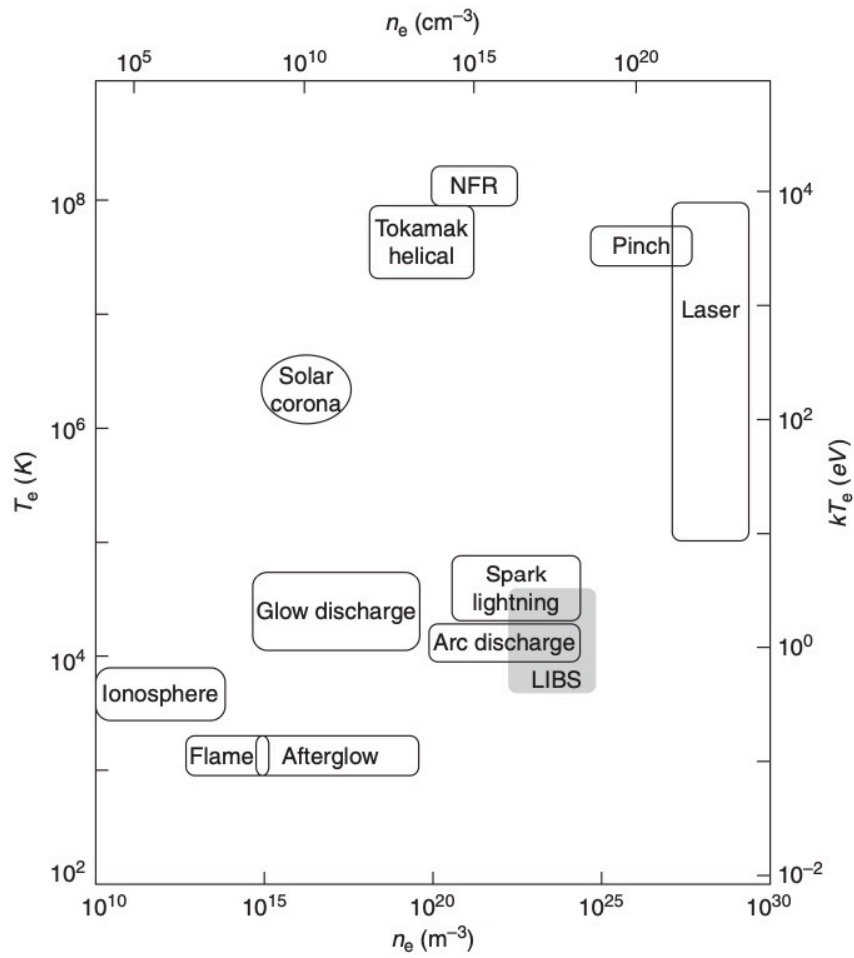


Fig. 1.8: Ejemplos de plasmas de acuerdo a sus propiedades y la ubicación de los utilizados en LIBS [9, 27].

### 1.2.1. Evolución del plasma

En la sección 1.1.1 se describió el comportamiento general del plasma, siendo la expansión y compresión procesos fundamentales para la emisión de radiación. En esta sección, se discutirán los procesos internos del plasma y el tiempo de medición.

Cuando el láser de alta potencia impacta la superficie del blanco se produce fundición y/o vaporización de esta. Esto, genera un plasma a partir de la absorción de la radiación por parte del vapor [6]. En general el conjunto de partículas en el plasma se encuentra en un estado dinámico de ionización o recombinación, dependiendo del tiempo transcurrido desde su formación [27], procesos que describiremos a continuación.

Primero introduzcamos dos de los principales mecanismos de ionización. Obtenidos electrones ( $e^-$ ) libres, estos pueden absorber radiación al colisionar con átomos ( $X$ ) neutros, por lo que al tener suficiente energía pueden continuar con la ionización del medio, este proceso es de la forma [12]:



A este proceso se le conoce como ionización en cascada y es uno de los principales mecanismos de ionización en el plasma junto con la ionización multifotónica [12]:



con  $m \in \mathbb{N}$ ,  $h$  la constante de Planck y  $\nu$  la frecuencia del fotón. Se tiene entonces que la radiación absorbida lleva a los átomos a ionizarse.

Ahora bien, por lo anterior y a la exposición a la radiación láser, la ionización es alta en un inicio, siendo posteriormente superada por los procesos de recombinación [9].

Con recombinación nos referimos al proceso en el que un electrón libre es capturado por un átomo ionizado. El electrón pasa de un nivel de energía libre a un nivel atómico, por lo cual emite el excedente de energía como un fotón [9], este proceso es de la forma [6]:



con el cual los átomos neutros pasan a ser dominantes en la emisión.

Adicionalmente, las emisiones del plasma pueden ocurrir mediante desexcitación de átomos neutros [6]:

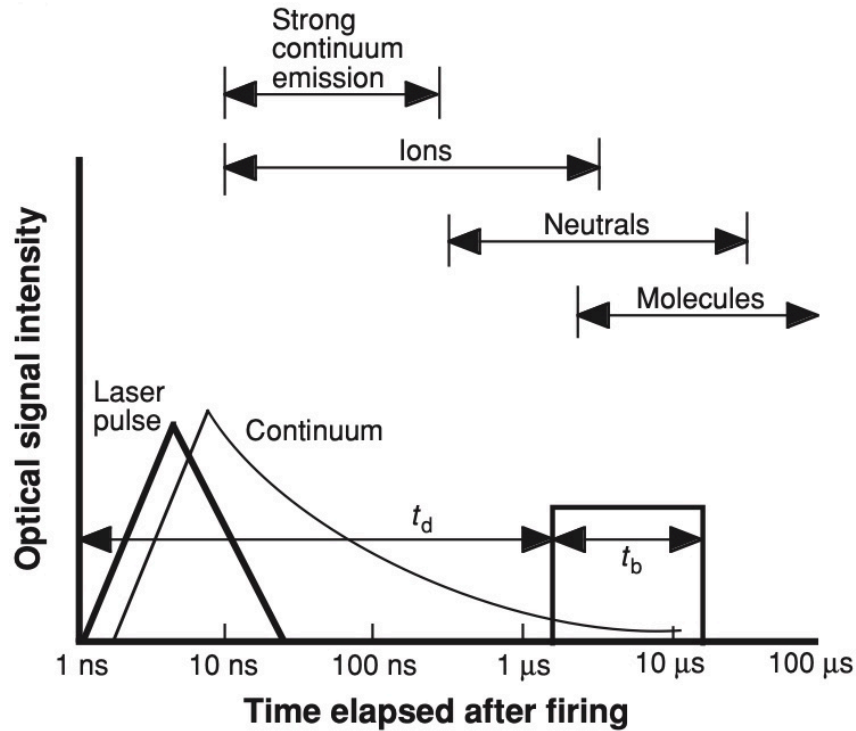


o desexcitación de iones [6]:



La figura 1.9 muestra la evolución temporal en la emisión del plasma, desde el disparo hasta los tiempos con dominación de neutros.

Nótese que existe un elemento adicional, la emisión continua. Esta es la emisión *Bremsstrahlung*; que corresponde al cambio en la aceleración de las partículas cargadas. Con la pérdida



**Fig. 1.9:** Evolución en la emisión del plasma de ablación. Se presenta el tiempo transcurrido desde el disparo  $t_d$  y el intervalo en el que ocurre la emisión continua, iónica, neutra y de moléculas. Además de la ventana temporal de adquisición [2].

de energía se realiza una emisión fotónica, sin embargo este espectro es continuo, por lo que interfiere con la detección espectral. No obstante, decae rápidamente en intensidad por lo que basta comenzar la medición cierto tiempo después del impacto del láser, como se aprecia en la figura 1.9, para minimizar su recolección. Este es el tiempo donde inicia la medición, en lo sucesivo lo denominaremos tiempo de retraso  $t_d$ , mientras que la ventana de adquisición  $t_b$  también se señala en la figura 1.9. Además, debido a que la emisión en general es decreciente, surge la necesidad de reexcitar al plasma, como se mencionó previamente.

Como se ha descrito, el producto principal en los procesos internos del plasma es radiación. Los fotones poseen la información sobre el plasma por lo que su recolección y análisis es el siguiente paso natural de estudio. La recolección se realiza por medio de dispositivos ópticos y da lugar a un espectro que señala las líneas de emisión recolectadas. En la siguiente sección veremos que estas líneas no son rectas sino que además de una intensidad, poseen un ensanchamiento.

### 1.2.2. Ensanchamiento de líneas

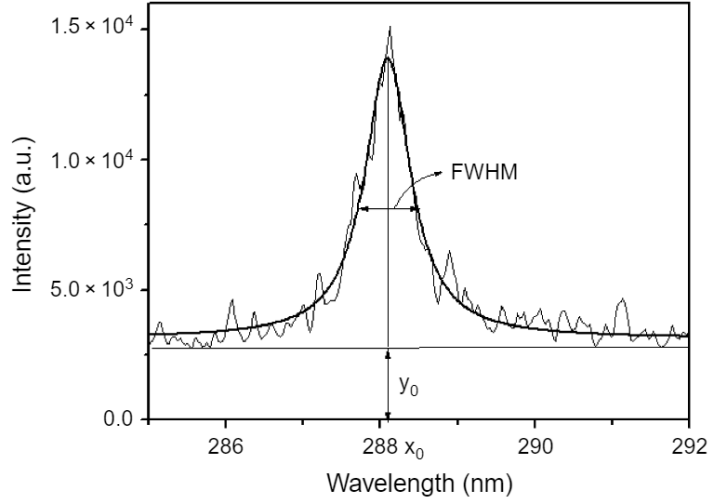
Las emisiones de un plasma inducido por láser consisten en líneas espectrales iónicas o atómicas características de los constituyentes. Por lo que identificar las líneas espectrales y sus características provee información sobre la muestra y el plasma [2].

Las líneas espectrales señalan transiciones entre niveles de energía. Si bien a las transiciones les corresponde una emisión a cierta longitud de onda, experimentalmente las líneas espectrales

presentan cierto ensanchamiento. Esto da lugar a una curva cuyo intervalo de longitudes de onda proviene de ciertos procesos físicos [21]. De este modo, una línea espectral se caracteriza por longitud de onda, intensidad y forma [6]. En general, la forma de las líneas espectrales está dada por la convolución de los perfiles fuente [29].

Por lo anterior, conocer la forma de las líneas espectrales y su ensanchamiento resulta importante; pues conllevan información sobre las fuentes y sobre los procesos en el plasma.

Consideremos ahora una línea espectral típica, como se muestra en la figura 1.10.



**Fig. 1.10:** Perfil espectral típico, donde además se señala el *FWHM* [6].

El primer paso para medir el ensanchamiento es comenzar por definir *un ancho*, pues el perfil tiende asintóticamente a cero por la derecha y por la izquierda. Consideremos el contorno de la línea espectral como una función de la forma [21]:

$$\varphi(\lambda) = \frac{d\phi}{d\lambda}, \quad (1.10)$$

donde  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda. Definimos el ancho de la línea como el intervalo de longitudes de onda:

$$\Delta\lambda = |\lambda_2 - \lambda_1|, \quad (1.11)$$

tal que,

$$\phi(\lambda_1) = \phi(\lambda_2) = \frac{\phi(\lambda_0)}{2}. \quad (1.12)$$

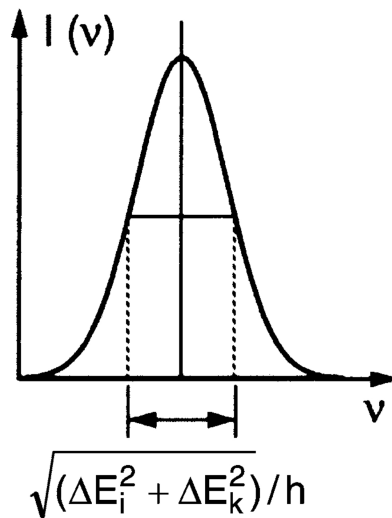
Donde  $\lambda_0$  es la longitud de onda de intensidad máxima en el perfil. De este modo podemos definir ancho de la línea como el ancho de la línea espectral a la mitad de la altura máxima. Esta longitud se denomina *FWHM* (*Full Width at Half Maximum*) y se representa también en la figura 1.10.

De este modo se pueden cuantificar los procesos que ensanchen las líneas de emisión mediante el *FWHM*. A continuación se describen los procesos más importantes, así como las formas de líneas que proveen y sus respectivos *FWHM* [29].

En primer lugar se discute el ensanchamiento natural debido al tiempo de vida finito de los estados en las transiciones electrónicas, después se presenta el ensanchamiento Doppler asociado a las altas frecuencias de radiación emitida o absorbida por las moléculas, en función de la dirección de observación. Posteriormente se aborda el ensanchamiento por presión debido a las colisiones internas en el plasma. Además, el ensanchamiento Stark debido a los campos eléctricos internos y, finalmente, el ensanchamiento instrumental debido a difracción o desviaciones en el camino óptico causadas por la instrumentación [30, 31]. Se discutirán dos tipos de ensanchamiento: Lorentz y Gauss. La principal fuente de ensanchamiento en *LIBS* es el efecto Stark (tipo Lorentz) con contribuciones del ensanchamiento instrumental y una aportación ínfima del ensanchamiento Doppler (tipo Gauss). Entonces, si bien el ensanchamiento natural es despreciable, será utilizado para obtener la expresión del perfil Lorentz. Esto debido a que, como se verá más adelante, el ensanchamiento Stark es semiempírico. Por otra parte, el perfil Gauss será obtenido mediante el ensanchamiento Doppler.

### 1.2.2.1. Ensanchamiento natural

El ensanchamiento natural ocurre como consecuencia del tiempo de vida finito de los estados excitados y es descrito tanto en la teoría clásica de la radiación como en la cuántica. En esta última resulta del principio de incertidumbre de Heisenberg en la forma  $\Delta E \Delta t \sim \hbar$ , donde  $h = 2\pi\hbar$  es la constante de Planck. Tenemos un intervalo de energías inversamente proporcional a la incertidumbre temporal y teniendo que  $\Delta E = h\Delta\nu$ , se obtiene un rango de frecuencias en la forma de una curva espectral [29]. Este tipo de ensanchamiento se representa en la figura 1.11.



**Fig. 1.11:** Representación del ensanchamiento de línea debido a la incertidumbre asociada a las energías de transición [32].

Para obtener la forma de la curva se utilizará un desarrollo clásico. Con un desarrollo cuántico como el presentado en [33] se obtiene un perfil análogo [29].

Para la derivación clásica del perfil espectral [29, 32] se considera al electrón como un oscilador armónico amortiguado de frecuencia angular  $\omega$ , masa  $m$ , constante de restitución  $k$  y la constante de amortiguamiento  $\gamma$  que indica las pérdidas radiativas de energía. Teniendo como

característica *realista* que para átomos el amortiguamiento es débil [32]:  $\gamma \ll \omega$ . Cuya amplitud  $x(t)$  se obtiene a partir de la ecuación de movimiento:

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = 0, \quad (1.13)$$

donde  $\omega_0^2 = k/m$ ,  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$  corresponde a la frecuencia central  $w_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$  de una transición  $E_m \rightarrow E_n$ .

Considerando un amortiguamiento débil y condiciones iniciales  $x(0) = a_0$ ,  $\dot{x}(0) = 0$  la solución es de la forma:

$$x(t) = a(t)\left[\cos(\omega t) + \frac{\gamma}{2\omega}\sin(\omega t)\right], \quad (1.14)$$

donde,

$$a(t) = a_0 e^{-(\gamma/2)t}. \quad (1.15)$$

Ahora, considerando la aproximación ( $\gamma \ll \omega$ ), la frecuencia del oscilador amortiguado  $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma/4}$  es aproximadamente  $\omega_0$ ,  $\omega \simeq \omega_0$  y el segundo término en la ecuación 1.14 resulta despreciable. Por lo que la solución es:

$$x(t) = a_0 e^{-(\gamma/2)t} \cos(\omega_0 t). \quad (1.16)$$

Para obtener la amplitud en frecuencias es necesario transformar 1.16 mediante Fourier:

$$A(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{i\omega t} dt. \quad (1.17)$$

Dado que  $x(t) = 0 \forall t < 0$ , basta partir de  $t = 0$ .

Sustituyendo,

$$\begin{aligned} A(\omega) &= \frac{a_0}{\sqrt{2\pi}} \int_{t=0}^{\infty} e^{-(\gamma/2)t} e^{i\omega t} \cos(\omega_0 t) dt \\ &= \frac{a_0}{\sqrt{2\pi}} \int_{t=0}^{\infty} e^{-(\gamma/2)t} e^{i\omega t} \left[ \frac{1}{2} (e^{i\omega_0 t} + e^{-i\omega_0 t}) \right] dt \\ &= \frac{a_0}{2\sqrt{2\pi}} \int_{t=0}^{\infty} e^{-(\gamma/2)t + i\omega t + i\omega_0 t} dt + \frac{a_0}{2\sqrt{2\pi}} \int_{t=0}^{\infty} e^{-(\gamma/2)t + i\omega t - i\omega_0 t} dt \\ &= \frac{a_0}{2\sqrt{2\pi}} \left. \frac{e^{(-\gamma/2 + i\omega + i\omega_0)t}}{-\gamma/2 + i(\omega + \omega_0)} \right|_{t=0}^{\infty} + \frac{a_0}{2\sqrt{2\pi}} \left. \frac{e^{(-\gamma/2 + i\omega - i\omega_0)t}}{-\gamma/2 + i(\omega - \omega_0)} \right|_{t=0}^{\infty} \\ &= \frac{a_0}{2\sqrt{2\pi}} \left[ \frac{-1}{-\gamma/2 + i(\omega + \omega_0)} + \frac{-1}{-\gamma/2 + i(\omega - \omega_0)} \right] \\ &+ \frac{a_0}{2\sqrt{2\pi}} \lim_{t \rightarrow \infty} \left[ e^{-(\gamma/2)t + i(\omega + \omega_0)t} + e^{-(\gamma/2)t + i(\omega - \omega_0)t} \right] \end{aligned} \quad (1.18)$$



Donde el límite converge a cero. Por lo que se obtiene la amplitud:

$$A(\omega) = \frac{a_0}{2\sqrt{2\pi}} \left[ \frac{-1}{-(\gamma/2) + i(\omega + \omega_0)} + \frac{-1}{-(\gamma/2) + i(\omega - \omega_0)} \right]. \quad (1.19)$$

Ahora bien, la intensidad real de la línea es proporcional a la norma al cuadrado [32], esto es:  $I(\omega) \propto A(\omega)A^*(\omega)$ , donde \* denota al complejo conjugado. Y expresando  $A(\omega)$  en forma  $a + ib$ ,

$$A(\omega) = \frac{a_0}{2\sqrt{2\pi}} \left[ \frac{\gamma/2 + i(\omega + \omega_0)}{(\gamma/2)^2 + (\omega + \omega_0)^2} + \frac{\gamma/2 + i(\omega - \omega_0)}{(\gamma/2)^2 + (\omega - \omega_0)^2} \right], \quad (1.20)$$

obtenemos para la intensidad:

$$I(\omega) \propto \frac{1}{(\gamma/2)^2 + (\omega + \omega_0)^2} + 2 \frac{(\gamma/2)^2 + (\omega + \omega_0)(\omega - \omega_0)}{((\gamma/2)^2 + (\omega + \omega_0)^2)((\gamma/2)^2 + (\omega - \omega_0)^2)} + \frac{1}{(\gamma/2)^2 + (\omega - \omega_0)^2}. \quad (1.21)$$

Sin embargo, en la vecindad de  $\omega = \omega_0$ , el intervalo  $(\omega - \omega_0)^2$  se vuelve despreciable, por lo que el término dominante corresponde a  $\sim \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2}$  y tenemos:

$$I(\omega) = \frac{C}{(\gamma/2)^2 + (\omega - \omega_0)^2}. \quad (1.22)$$

Esta distribución recibe el nombre de *Distribución de Lorentz*. Para normalizar,  $I(\omega_0) = C(2/\gamma)^2 \rightarrow C = I_0(\gamma/2)^2$ , por lo que obtenemos el perfil de línea para una transición  $E_m \rightarrow E_n$ .

#### Distribución de Lorentz

$$I(\omega) = I_0 \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}. \quad (1.23)$$

Donde además, el *FWHM* se obtiene encontrando  $\omega'$  que satisface  $I(\omega)' = I_0/2$ , es decir a la media altura, esto lleva al intervalo correspondiente a la longitud media a la media altura:

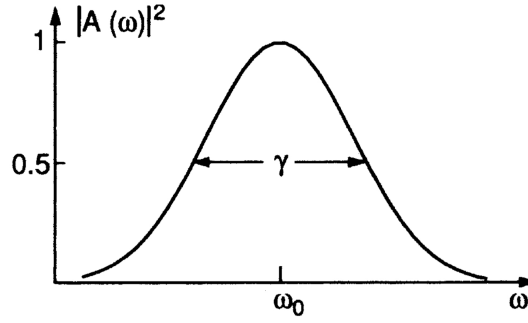
$$|\omega' - \omega_0| = \gamma/2. \quad (1.24)$$

Por lo que el ancho de la línea (*FWHM*) es  $\gamma$ . Esto se muestra en la figura 1.12, donde se tiene el módulo cuadrado de la amplitud  $A(\omega)$  y la frecuencia central de transición  $\omega_0$ .

Para concluir esta sección, dado que estas últimas relaciones fueron obtenidas en el espacio  $\omega$ , un cambio de variable es necesario para poder trabajar en el espacio  $\nu$ . Como  $\omega = 2\pi\nu$ , el perfil obtiene la forma:

$$I(\nu) = I_0 \frac{(\gamma/4\pi)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/4\pi)^2}, \quad (1.25)$$

con lo que el ancho resulta  $\gamma/4\pi$  ( $FWHM = \gamma/2\pi$ ). Y además, considerando que no hay radiación externa [21] podemos asociar  $\gamma$  con la probabilidad de transición del nivel  $n$  al  $m$ . Esto



**Fig. 1.12:** Perfil de Lorentz para una línea espectral, se muestra que  $\gamma$  es el ancho de la línea, la intensidad se encuentra normalizada a la unidad [32].

es:  $\gamma = A_{mn}$ , siempre que solo una transición se lleve a cabo. En caso de que el nivel  $n$  esté involucrado en un conjunto de transiciones  $m \rightarrow n_1, m \rightarrow n_2, \dots$ , está asociada a la suma de las probabilidades de todas las posibles transiciones [34]:  $\gamma_m = \sum_n A_{mn}$ .

### 1.2.2.2. Ensanchamiento Doppler

Nos referimos a Efecto Doppler como el cambio en la longitud de onda de una señal en movimiento relativo respecto a un observador fijo. Obteniéndose una disminución cuando el movimiento se realiza hacia el observador y aumentando en el caso contrario.

En una fuente en laboratorio el efecto Doppler surge del movimiento térmico de átomos o moléculas en emisión. De tal suerte que el observador percibe un conjunto de cambios correspondientes a las velocidades en la línea de visión, dando como resultado un ensanchamiento en las líneas observadas [29].

Considérese una molécula excitada con velocidad  $\vec{v}$  relativa al marco de referencia del observador. Para una emisión la frecuencia central se denota como  $\omega_0$  [32], la corrección por efecto Doppler a primer orden está dada por<sup>6</sup>:

$$\omega = \omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v}, \quad (1.26)$$

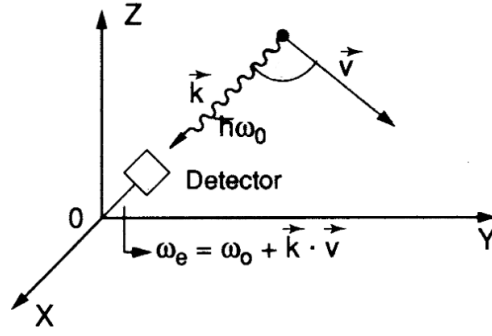
en la línea de visión  $\vec{k}$ , como se observa en la figura 1.13.

Por otra parte, utilizando las consideraciones de equilibrio termodinámico, podemos utilizar una distribución de Maxwell para las velocidades [32]. A temperatura  $T$  el número de moléculas en el nivel  $E_i$ , por unidad de volumen y con velocidad entre  $v_z$  y  $v_z + dv_z$  es:

#### Distribución de velocidades de Maxwell

$$n_i(v_z)dv_z = \frac{N_i}{v_p\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{v_z}{v_p}\right)^2} dv_z, \quad (1.27)$$

<sup>6</sup> La justificación del uso de esta expresión puede ser consultada en el apéndice A.



**Fig. 1.13:** Efecto Doppler en emisión monocromática de un frente de ondas observado sobre la línea de visión dada por  $\vec{k}$ , cuya fuente se mueve a velocidad  $\vec{v}$  respecto al observador [32].

donde  $v_p$  es el valor esperado de la velocidad,  $v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ ,  $m$  es la masa del emisor (en este caso la molécula),  $k_B$  es la constante de Boltzmann; con constante de normalización:  $N_i = \int_{-\infty}^{\infty} n_i(v_z) dv_z$ .

Retomando (1.26),  $\omega = \omega_0 + kv \cos \theta$  y considerando a  $k$  en dirección  $z$  tenemos  $\omega = \omega_0(1 + \frac{v_z}{c})$ , donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío. Por lo que  $dv_z = \frac{c}{\omega_0} d\omega$ . Con lo cual podemos expresar (1.27) en términos de la frecuencia.

$$n_i(\omega) d\omega = N_i \frac{c}{\omega_0 v_p \sqrt{\pi}} \exp \left\{ - \left( \frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0 v_p} \right)^2 \right\} d\omega. \quad (1.28)$$

Ahora, dado que la potencia radiada es proporcional a la densidad de moléculas emitiendo o absorbiendo en un intervalo  $d\omega$ ,  $n_i(\omega) d\omega$  [29, 32]. El perfil de intensidad se puede escribir como:

$$I(\omega) = I_0 \exp \left\{ - \left( \frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0 v_p} \right)^2 \right\}. \quad (1.29)$$

Este es un perfil Gaussiano, expresable directamente en términos de  $\nu$ :

$$I(\nu) = I_0 \exp \left\{ - \left( \frac{c(\nu - \nu_0)}{\nu_0 v_p} \right)^2 \right\}. \quad (1.30)$$

Tenemos entonces un perfil Gaussiano centrado en  $\nu_0$  con un ancho determinado por  $v_p$ . Para determinar el ancho a media altura  $|\nu_0 - \nu_{\frac{1}{2}}|$ ,  $\nu_{\frac{1}{2}}$  tal que  $I(\nu_{\frac{1}{2}}) = \frac{I_0}{2}$ , tenemos que:

$$\ln \frac{1}{2} = - \left( \frac{c(\nu_{\frac{1}{2}} - \nu_0)}{\nu_0 v_p} \right)^2. \quad (1.31)$$

∴

$$FWHM = \nu_0 \frac{2}{c} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \ln 2, \quad (1.32)$$

Para obtener la relación correspondiente al espacio de longitudes utilizemos el límite no relativista:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \approx \frac{\Delta\nu}{\nu_0}. \quad (1.33)$$

Por lo que el ensanchamiento Doppler es de la forma:

$$\Delta\lambda_D = \lambda_0 \frac{2}{c} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \ln 2, \quad (1.34)$$

siendo  $\lambda$  la longitud de onda correspondiente a la transición.

### 1.2.2.3. Ensanchamiento por presión

Las líneas espectrales se ensanchan y pueden inclusive desplazarse. Esto debido a las interacciones entre átomos o moléculas en emisión junto con las demás partículas presentes en el plasma [29].

Existen dos principales casos límite para estudiar estas colisiones: la primera de ellas supone que las colisiones son instantáneas, la segunda se vale de perturbaciones cuasiestáticas [29].

El caso de colisiones instantáneas se conoce como *aproximación de impacto*. Se considera que la colisión corta el tren de ondas abruptamente después de un tiempo  $t$ , esto se puede ver como un análogo al desarrollo considerando las vidas medias  $t_0$ . Con estas cantidades podemos expresar el número de átomos sin perturbar después de un tiempo  $t$  como  $N(t) = N_0 e^{-\frac{t}{t_0}}$ . Que resulta análoga a la expresión para el decaimiento espontáneo entre niveles de energía estudiado en el ensanchamiento natural. Por tanto, obtenemos nuevamente un perfil Lorentz. Si además consideramos que las colisiones son discretas, separadas temporalmente tal que el tiempo que dura la perturbación es mucho menor al tiempo entre perturbaciones, con solo un perturbador por colisión podemos aproximar el FWHM como  $\Delta\omega \approx \frac{1}{t_0}$ . Esta se denomina aproximación binaria [29].

Una forma semiclásica de abordar el ensanchamiento colisional es asumir que las colisiones no inducen transiciones entre estados cercanos. Esto causa principalmente cambios de fase en los trenes de onda emitidos y se conoce como aproximación adiabática. Esta aproximación es más conveniente cuando se tienen perturbaciones neutras [29], por lo que solo se presenta de manera sucinta y puede ser revisado con mayor detalle en las referencias [29, 30, 32, 35].

## 1. ESPECTROSCOPIA DE ROMPIMIENTO INDUCIDO POR LÁSER.

---

Considérese una onda electromagnética  $E(t)$  emitida que pasa por un cambio de fase. Para obtener su espectro es posible utilizar el teorema Wiener-Khinchin<sup>7</sup> para obtener el espectro. Esto se hace multiplicando  $e^{\alpha t}$  al término de autocorrelación  $E^2 e^{i\omega_0 t}$ , siendo  $\alpha$  de la forma [29]:

$$\alpha = \int_0^\infty 2\pi\rho\vec{v}N(e^{i\eta(\rho)} - 1)d\rho, \quad (1.35)$$

con vector de velocidad  $\vec{v}$ ;  $\eta$  es la fase en términos del parámetro de impacto  $\rho$ . Definiendo las secciones transversales real e imaginaria:

$$\sigma_r = 2\pi \int_0^\infty (1 - \cos \eta)\rho d\rho \quad (1.36a), \quad \sigma_i = 2\pi \int_0^\infty \sin \eta\rho d\rho \quad (1.36b)$$

entonces,  $\alpha = -N\vec{v}(\sigma_r - i\sigma_i)$  y el espectro se obtiene de:

$$I(\omega) = \mathcal{F}\{e^{-N\vec{v}\sigma_r t} e^{i(\omega_0 + N\vec{v}\sigma_i)t}\}, \quad (1.37)$$

que con  $\omega = 2\pi N\vec{v}\sigma_r$ ,  $d = N\vec{v}\sigma_i$ , se obtiene un perfil de Lorentz, con FWHM igual a  $\omega$ :

$$I(\omega) = \frac{(\frac{\omega}{2})^2}{(\omega - \omega_0 - d)^2 + (\frac{\omega}{2})^2} \quad (1.38)$$

bajo un intervalo  $\Delta t$  mayor que la duración de una colisión pero menor que el tiempo entre colisiones [29]. Esta es la aproximación que suele ser utilizada para describir contribuciones electrónicas [36].

En el caso de la *aproximación cuasiestática*, la perturbación se considera como constante durante el tiempo en que el átomo se encuentre radiando. La transición en frecuencia asociada con la perturbación por parte de interacciones  $V_1(r)$ ,  $V_2(r)$  es  $\Delta\nu(r) = \nu_0 - \nu(r) = \frac{1}{h}[V_2(r) - V_1(r)]$ , donde la interacción es una función que decae con la distancia  $r$  como  $V(r) = \sum_k C_k r^{-k}$ . Por lo cual, si comenzamos considerando solo una perturbación para un átomo podemos tomar su promedio temporal y considerarlo equivalente al promedio sobre todos los átomos a un tiempo [29]. Un modelo para el promedio puede hacerse colocando la perturbación en una esfera de radio  $r_m$ , siendo esta el límite cuasiestático. La intensidad de la línea en  $\nu_0 + \Delta\nu(r)$  resulta proporcional a la probabilidad de encontrar la perturbación en  $r$ ,  $I(\nu)d\nu \propto 4\pi r^2 dr$ . Por lo tanto, sustituimos  $r$  del desarrollo en potencias  $r^n = C'_n/\Delta\nu$  [29]:

$$I(\nu)d\nu \propto (\Delta\nu)^{-\frac{n+3}{n}} \quad (1.39)$$

lo cual constituye una primera aproximación en el caso de colisiones.

Sin embargo, un plasma contiene perturbaciones iónicas y electrónicas. Por lo que cuando se trabaja con partículas cargadas es necesario tomar en cuenta las correcciones asociadas a estas [29]. Por su importancia, este caso será tratado de manera particular en la siguiente sección.

---

<sup>7</sup>El teorema de Wiener-Khinchin es un caso particular del teorema de autocorrelación. Relaciona el espectro con la autocorrelación,  $\mathcal{F}\{\int_{-\infty}^\infty E(\tau)\bar{E}(\tau - t)d\tau\} = |\mathcal{F}\{E(t)\}|^2 = I(\omega)$

### 1.2.2.4. Ensanchamiento Stark

El efecto Stark hace referencia al desdoblamiento y desplazamiento de los niveles de un átomo debido a la influencia de un campo eléctrico externo [37]. Usualmente es tratado mediante teoría de perturbaciones, usando como potencial de perturbación  $V = -e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$ , con la posición  $\mathbf{r}$  y donde  $e$  es la carga del electrón,  $\mathbf{E}$  denota al campo eléctrico que tomaremos homogéneo. De este modo el desplazamiento de la energía es de la forma:

$$E_n = E_n^{(0)} - e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}_{nn} + e^2 \sum_{k \neq n} \frac{(\mathbf{E} \cdot \mathbf{r})_{nk}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{r})_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots \quad (1.40)$$

de manera que hasta segundo orden se tiene un término lineal y un término cuadrático en el campo eléctrico. Nótese entonces que los elementos  $\mathbf{r}_{nn}$  se anulan si nos encontramos en un nivel no degenerado, la excepción entonces son los estados excitados del átomo de hidrógeno (en general para hidrogenoides) [38]. Sin embargo, para el resto podemos despreciar los niveles superiores y conservar solo el estado cuadrático en  $\mathbf{E}$ , a esto se le denomina efecto Stark cuadrático. Por lo que la perturbación depende cuadráticamente con el campo eléctrico.

Como se mencionó en la sección anterior, existen diferentes aproximaciones para modelar colisiones. En el caso del ensanchamiento Stark se suele utilizar la aproximación de impacto e incorporar la corrección cuasiestática debida a los iones [39]. Esto porque las contribuciones de ensanchamiento son principalmente electrónicas [31].

Tenemos un perfil Lorentz cuyo ancho<sup>8</sup>, con ambas contribuciones, es de la forma [2, 31]:

$$FWHM = \underbrace{2w \left( \frac{n_e}{10^{16}} \right)}_{\text{Interacción electrónica}} + \underbrace{3.5A \left( \frac{n_e}{10^{16}} \right)^{\frac{1}{4}} [1 - BN_D^{-\frac{1}{3}}] w \left( \frac{n_e}{10^{16}} \right)}_{\text{Interacción iónica}}; \quad (1.41)$$

donde  $w$  es el parámetro de impacto para el electrón,  $n_e$  es la densidad electrónica [ $cm^{-3}$ ],  $A$  es el parámetro de ensanchamiento iónico,  $B$  es un coeficiente con valor 1.2 o 3/4 para líneas iónicas o neutras, respectivamente. Además,  $N_D$  corresponde con el número de partículas en la esfera de Debye para temperatura  $T$ :  $N_D = 1.72 \times 10^9 \frac{T^{3/2}}{n_e^{1/2}}$  [2].  $A$  y  $w$  dependen de la temperatura y pueden ser aproximados como [44]:

$$w(T) = 4.8767 \times 10^{-4} + 1.6385 \times 10^{-8}T - 1.8473 \times 10^{-13}T^2, \quad (1.42a)$$

$$A(T) = 0.03983 - 7.0226 \times 10^{-7}T + 9.5699 \times 10^{-12}T^2. \quad (1.42b)$$

---

<sup>8</sup>Esto en realidad es una aproximación semiempírica funcional para este caso, considerando transiciones aisladas en átomos neutros o una vez ionizados [11, 31]. Cálculos detallados en cuanto al ensanchamiento Stark en ambas aproximaciones pueden ser consultados en [40]. Además, el ensanchamiento Stark y en particular el debido a las contribuciones electrónicas son ampliamente discutidos en la obra de Griem, H. R. [33, 36, 41-43], a quien se le atribuyen las formulaciones iniciales de esta expresión.

Cuando  $N_D \gtrsim 2$  y  $0.05 < A \left( \frac{n_e}{10^{16}} \right)^{\frac{1}{4}} < 0.5$ , la ecuación 1.41 constituye una buena aproximación para el ensanchamiento [31]. Además, en condiciones típicas de *LIBS* la contribución iónica puede ser despreciada [2], por lo que el ancho Stark es de la forma:

$$FWHM = 2w \left( \frac{n_e}{10^{16}} \right). \quad (1.43)$$

Esta expresión permite calcular la densidad electrónica a partir de valores de referencia, como se verá más adelante.

### 1.2.2.5. Ensanchamiento instrumental

El perfil de una línea espectral se ha modelado hasta ahora sin tener en cuenta la instrumentación utilizada. Es necesario considerar los ensanchamientos debidos a difracción de rendijas, aperturas, errores en lentes y desviaciones del camino óptico provocadas por la instrumentación [31]. Un ejemplo de esto es el equipo de recolección, como las cámaras ICCD que se basan en pixeles de tamaño finito. Si bien es posible aumentar la resolución, la contribución del instrumento al ensanchamiento es considerable.

Sean  $I_0(\omega)$ ,  $I(\omega)$ ,  $I_i(\omega)$  el espectro obtenido, el espectro “verdadero” y el instrumental, respectivamente. Este último puede ser obtenido utilizando una fuente diferente (en lugar del plasma), como una lámpara espectroscópica [14] o en general, tubos de Geissler de baja presión y temperatura [31].

El perfil observado es una convolución de los perfiles instrumental y verdadero, teniéndose que [31]:

$$I_0(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x)I_i(\omega - x)dx, \quad (1.44)$$

de manera que se puede obtener el perfil verdadero, digamos, el Stark; sustituyendo el perfil instrumental y resolviendo la ecuación integral. Sin embargo, vamos a concentrarnos en dos casos con solución analítica y relevancia para los ensanchamientos obtenidos. Cuando el perfil verdadero y el instrumental son ambos gaussianos (ej. Doppler) o lorentzianos (ej. Stark), la convolución también lo es. En estos casos, el FWHM verdadero puede encontrarse de la forma [31]:

$$FWHM = FWHM_0 - FWHM_i, \quad (\text{Lorentz}) \quad (1.45a)$$

$$FWHM = \sqrt{(FWHM_0)^2 - (FWHM_i)^2}. \quad (\text{Gauss}) \quad (1.45b)$$

Cuando se tiene que un ensanchamiento afecta a otro, por ejemplo un ensanchamiento Stark que sufre además un ensanchamiento Doppler, el procedimiento es análogo. Si solo es de interés obtener el *FWHM*, las ecuaciones 1.45 pueden ser utilizadas [31]. A continuación se discutirá el ensanchamiento simultáneo Doppler y Stark.

### 1.2.2.6. Perfil espectral

Tenemos hasta ahora perfiles Gaussianos y Lorentzianos. Por lo que se requiere saber cuál es el perfil cuando los diferentes tipos de ensanchamiento confluyen. Cuando se tienen ensanchamientos Lorentz por presión y ensanchamiento natural, la combinación es un perfil Lorentz con constante de amortiguamiento  $\gamma = \gamma_N + \gamma_P$ , donde en la práctica [29]  $\gamma_N \ll \gamma_P$ . El ensanchamiento de perfil Lorentz también queda representado por el ensanchamiento Stark. Más adelante se verá que es el efecto predominante en *LIBS*, con contribuciones menores Doppler [11, 14]. Por otra parte, se obtuvo que el ensanchamiento Doppler produce un perfil Gaussiano por lo que las líneas espectrales son combinaciones en alguna proporción de perfiles Gauss y Lorentz [11, 29]. La superposición de ambos perfiles (como resultado de convolución) está descrita por el perfil de Voigt [11]:

#### Perfil Voigt normalizado

$$\Gamma_v(\lambda) = \frac{2\sqrt{\ln 2/\pi} a}{\Delta\lambda_D} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{(u-t)^2 + a^2} dt, \quad (1.46)$$

definida la función de perfil Voigt:

$$K(u, a) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{(u-t)^2 + a^2} dt \quad (1.47)$$

con las variables:

$$u = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta\lambda_D} (\lambda - \lambda_0) \quad (1.48a), \quad a = \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta\lambda_{N+P+S}}{\Delta\lambda_D} \approx \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_D}, \quad (1.48b)$$

donde  $\Delta\lambda$  representa los respectivos anchos y los subíndices D, N, P, S, L indican Doppler, Natural, Presión, Stark, Lorentz; respectivamente.

Esta integral no es soluble en términos de funciones elementales [29]. No obstante, tiene una amplia importancia práctica pues sus laterales están principalmente determinadas por la componente Lorentziana. Mientras que cuando la variable  $a$  es pequeña, la parte central del perfil y su ancho están determinados por la componente Gaussiana [29]. Además, este parámetro puede ser usado para cuantificar la importancia relativa de las componentes Gauss y Lorentz. Sin embargo, en *LIBS* se tiene como contribución principal al ensanchamiento el efecto Stark. Más adelante se verá que la contribución Doppler es despreciable y por tanto, la forma del perfil espectral utilizada será Lorentz.

Una vez obtenidas las características del perfil espectral es posible estudiar la caracterización del plasma mediante la relación entre sus propiedades y la radiación emitida. A continuación se discute tanto la temperatura como la densidad en el plasma y su obtención mediante el espectro de emisión.



### 1.2.3. Densidad electrónica

Uno de los parámetros importantes del plasma es la densidad electrónica. Para obtener una medida de la densidad electrónica, que se requerirá para calcular la temperatura, es posible utilizar el ensanchamiento de las líneas de emisión. Como se señaló en la sección 1.2.2.4, despreciando la contribución iónica se tiene el FWHM de la forma:

$$\Delta\lambda = 2w \left( \frac{n_e}{10^{16}} \right). \quad (1.49)$$

De manera que se puede expresar la densidad electrónica:

$$n_e = \Delta\lambda \left( \frac{10^{16}}{2w} \right). \quad (1.50)$$

En esta expresión,  $10^{16} [cm^{-3}]$  cumple el papel de densidad de referencia, correspondiente al parámetro de impacto, medido experimentalmente como ancho Stark. De este modo, en la literatura es frecuente encontrar datos para el valor del ancho Stark de ciertas transiciones junto con sus densidades electrónicas<sup>9</sup>. Por lo que podemos escribir de manera general que:

$$n_e = \Delta\lambda \left( \frac{n_r}{2w} \right), \quad (1.51)$$

señalando al parámetro Stark como  $w$ , con  $n_r$  la correspondiente densidad electrónica de referencia y  $\Delta\lambda$  el ancho Stark medido. De esta manera, es posible obtener la densidad electrónica midiendo solo el ensanchamiento Stark.

### 1.2.4. Temperatura del plasma de ablación

Antes de discutir la naturaleza de la temperatura estudiemos primero la distribución de velocidades en el plasma.

Consideremos densidad electrónica  $n_e$  alta, temperatura electrónica  $T_e$  baja y distancia entre electrones comparable a la longitud de onda de De Broglie para electrones con energía térmica  $\Lambda = \frac{h}{2\pi m_e k_B T_e}$ , con  $m_e$  la masa del electrón. Bajo estas condiciones, tenemos que los efectos cuánticos prevalecen, obteniendo como distribución de velocidades la correspondiente a Fermi-Dirac. Sin embargo, el caso que nos interesa es cuando se tiene una baja densidad electrónica y una temperatura electrónica alta:  $n_e \ll \Lambda^{-3}$ . Con lo que la distribución apropiada es la correspondiente a Maxwell-Boltzmann [27]:

$$f(v)dv = \left( \frac{m_e}{2\pi k_B T_e} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left\{ -\frac{m_e v^2}{2k_B T_e} \right\} 4\pi v^2 dv, \quad (1.52)$$

---

<sup>9</sup>Datos ampliamente reportados por autores como Dimitrijević *et al.* en trabajos como [45] y en compilaciones como la hecha por Konjević *et al.* [46]

normalizada a la unidad, con velocidad media  $\bar{v} = \sqrt{8k_B T_e / \pi m_e}$  y velocidad esperada  $v_p = \sqrt{2k_B T_e / m_e}$ . Con distribución de energía en la forma [27]:

$$f(E)dE = 2 \left( \frac{E}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} (k_B T_e)^{-\frac{3}{2}} \exp \left\{ -\frac{E}{k_B T_e} \right\} dE, \quad (1.53)$$

normalizada a la unidad y con energía media  $\bar{E} = 3k_B T_e / 2$  [27].

Ahora, en este mismo régimen veamos qué sucede con la temperatura del plasma, cómo se define y cómo se calcula.

La temperatura del plasma es influenciada por factores como el pulso (longitud de onda, frecuencia, energía), ruido ambiental, la muestra (matriz, homogeneidad) y la geometría del arreglo [28].

Para caracterizar al plasma en función de sus densidades de población y la temperatura, se requieren condiciones termodinámicas específicas, partiendo del equilibrio termodinámico. Se dice que el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico cuando cada proceso es balanceado por su proceso inverso [28, 47]. Mientras el plasma se encuentre en equilibrio termodinámico es posible describir el estado de todos sus componentes mediante distribuciones de equilibrio. La función de distribución de energía electrónica corresponderá a una distribución maxwelliana definida por la temperatura electrónica  $T_e$ . Mientras que la temperatura del gas del plasma  $T_H$  puede ser estimada a través de temperatura molecular vibracional  $T_{vib}$  y la temperatura rotacional  $T_{rot}$  [28].

Para describir la población relativa de los estados excitados es posible recurrir a la ley de distribuciones de Boltzmann [33]:

#### Distribución de Boltzmann

$$\frac{N_m^z}{N^z} = \frac{g_m^z}{Q^z(T)} e^{-\frac{E_m^z}{k_B T}}, \quad (1.54)$$

donde  $N_m$  [ $cm^{-3}$ ] es la población del nivel cuántico  $m$ ,  $N$  [ $cm^{-3}$ ] el número de densidad total de la especie,  $g_m$  [adimensional] la degeneración del nivel  $m$ ,  $T$  [K] la temperatura de excitación  $T_{exc}$ ,  $E_m$  [J] la energía del nivel,  $k_B$  [ $J \cdot K^{-1}$ ] la constante de Boltzmann. Además, el superíndice  $z$  refiere al grado de ionización de la especie. De manera que  $z = 0$  corresponde a una especie sin ionizar y  $z = 1$  a la especie ionizada una vez. Además,  $Q(T)$  es la función de partición de la forma [14, 28]:

$$Q(T) = \sum_{i=0}^{i_{max}} g_i e^{-E_i / k_B T}. \quad (1.55)$$

La ecuación 1.54 describe la población relativa al estado base. Para obtener la población respecto a un nivel arbitrario  $n$ , basta con tomar las proporciones para los niveles  $m$  y  $n$  respecto al estado base y realizar el cociente entre ambas.

Para el nivel  $m$  y el nivel  $n$ , respectivamente:

$$\frac{N_m^z}{N^z} = \frac{g_m^z}{Q^z(T)} e^{-\frac{E_m^z}{k_B T}} \quad (1.56a), \quad \frac{N_n^z}{N^z} = \frac{g_n^z}{Q^z(T)} e^{-\frac{E_n^z}{k_B T}}. \quad (1.56b)$$

Aquí, la densidad total y la función de partición son iguales en ambas expresiones. Por lo que se obtiene la siguiente distribución Boltzmann [14]:

$$\frac{N_m^z}{N_n^z} = \frac{g_m^z}{g_n^z} \exp\left\{-\frac{(E_m^z - E_n^z)}{k_B T}\right\}. \quad (1.57)$$

Para obtener la intensidad de una línea espectral en una posición del plasma se tiene la ecuación de emisividad [34]:

#### Ecuación de emisividad

$$\epsilon_{mn}^z = A_{mn}^z N_m^z h \nu_{mn}, \quad (1.58)$$

donde  $\epsilon_{mn}$  [ $W/cm^3$ ] es la emisividad para la transición,  $A_{mn}$  [1/s] es la probabilidad de transición del nivel m al nivel n,  $h$  [ $J \cdot s$ ] es la constante de Planck y  $\nu_{mn}$  [1/s] es la frecuencia de la línea espectral emitida en la transición  $m \rightarrow n$ .

Nótese que en las ecuaciones 1.54 y 1.57 se trabaja con un solo grado de ionización z. Por otra parte, la descripción del número de densidad de la misma especie a un grado de ionización consecutivo está dada por la ecuación de Saha [33]:

#### Ecuación de Saha

$$N_e \frac{N^z}{N^{z-1}} = 2 \frac{Q^z(T)}{Q^{z-1}(T)} \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{E_\infty^{z-1}}{k_B T}\right\}, \quad (1.59)$$

donde  $N_e$  [ $cm^{-3}$ ] es la densidad electrónica,  $N^z$  [ $cm^{-3}$ ] y  $N^{z-1}$  [ $cm^{-3}$ ] los números de densidad de los grados de ionización z y z-1, respectivamente;  $m_e$  [Kg] la masa del electrón y  $E_\infty$  [J] es la primera energía de ionización para un sistema aislado. Sin embargo, para cálculos más precisos, *LIBS* requiere sustraer una corrección al potencial de ionización [2] denominada  $\Delta E_\infty$ , que corresponde a las interacciones en el plasma y está dada de la forma [14]:

$$\Delta E_\infty^{z-1} = 3z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{4\pi N_e}{3}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad (1.60)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica del vacío y la temperatura T corresponde a la temperatura de ionización  $T_{ion}$ . No obstante, cuando un sistema se encuentra en equilibrio termodinámico existe balance entre procesos y procesos inversos, teniendo que las distribuciones están caracterizadas por una única temperatura  $T_e = T_H = T_{exc} = T_{ion}$  [28].

Nótese que se ha estado utilizando al equilibrio termodinámico en el plasma para justificar las distribuciones y ecuaciones utilizadas. Cabe aclarar, en realidad este estado termodinámico puede no ser alcanzado en los plasmas inducidos por láser. Principalmente debido a la inhomogeneidad espacial y temporal, además de la falta de equilibrio radiativo [28]. Sin embargo, si las pérdidas por emisión fotónica son menores que la energía de los otros procesos es aún

posible aplicar las distribuciones de Boltzmann, Maxwell y la ecuación de Saha para describir al plasma. Así, se establece el concepto de Equilibrio Termodinámico Local (*Local Thermodynamic Equilibrium, LTE*) [28]. En este modelo se asigna la temperatura de manera local en cada punto espacial [14] y como se mencionó, es requerido que los procesos colisionales sean dominantes respecto a los radiativos. No obstante, existe un punto en el que los procesos de excitación y desexcitación mediante colisiones igualan a los debidos a radiación. Este estado se denomina equilibrio termodinámico local parcial (*partial Local Thermodynamic Equilibrium (pLTE)*) [28]. Entonces, en espectroscopía de plasmas en laboratorio se considera que *LTE* permite el uso de las relaciones de equilibrio térmicas, como aquellas para los niveles de población y las distribuciones de velocidad [33]. Por esto, resulta importante conocer si el estado del plasma permite su descripción mediante *LTE*.

Existen varios criterios para establecer si se está o no en *LTE*. Uno de los más empleados es el criterio de McWhirter [6]:

$$n_e > 1.6 \times 10^{12} T^{\frac{1}{2}} (\Delta E)^3, \quad (1.61)$$

donde  $n_e$  corresponde a la densidad electrónica [ $cm^{-3}$ ],  $T$  a la temperatura [K] y  $\Delta E$  a la diferencia energía del primer nivel sobre el estado base [eV]. Este criterio, aunque de uso extendido, ha sido señalado como una condición necesaria mas no suficiente para garantizar *LTE* [6]. Dado que este estado es difícil de alcanzar, en general se recurre al equilibrio termodinámico local parcial. En este caso, los criterios para alcanzar *pLTE* poseen mayor complejidad [27].

Por lo anterior y dado que es una condición necesaria, en este trabajo se asumirá equilibrio termodinámico local cuando se requiera utilizar las distribuciones y ecuaciones descritas en esta sección. A continuación veremos por qué esto es importante para poder calcular la temperatura electrónica.

#### 1.2.4.1. Método de Boltzmann

Considerar al sistema en *LTE* permite usar una amplia gama de ecuaciones termodinámicas. Por ejemplo la distribución de Boltzmann en la ecuación 1.54 permite manejar las densidades iónicas del sistema y la ecuación 1.58 describe la relación entre la emisividad y la probabilidad de transición. A partir de esto, se puede relacionar la temperatura de excitación del plasma con las propiedades de la línea espectral, como se describe a continuación.

Sustituyendo  $N_m^z$  de la ecuación 1.54 en 1.58 y recordando que  $\nu = c/\lambda$ , se obtiene:

$$\epsilon_{mn}^z = \frac{hc}{\lambda_{mn}} A_{mn}^z N^z \frac{g_m^z}{Q^z(T)} e^{\frac{-E_m^z}{k_B T}}. \quad (1.62)$$

Ahora, nos interesa separar la emisividad, longitud de onda, degeneración y la probabilidad de transición de las funciones de temperatura y energía:

$$\frac{\epsilon_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} = \frac{hc N^z}{Q^z(T)} e^{\frac{-E_m^z}{k_B T}}. \quad (1.63)$$

Aplicando logaritmo natural se obtiene:

$$\ln \frac{\epsilon_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} = -\frac{E_m^z}{k_B T} + \ln \frac{hcN^z}{Q^z(T)}. \quad (1.64)$$

Sin embargo, experimentalmente se mide la intensidad de la línea espectral  $I_{mn}^z$  mediante su área, en lugar de la emisividad  $\epsilon_{mn}^z$  [2, 28, 34, 48]. De acuerdo con Aguilera *et al.* [48], en fuentes inhomogéneas esta temperatura describe la fuente, pero no corresponde a la temperatura local sino a una temperatura aparente  $T_a$ . De acuerdo con [28, 34, 48],  $T_a$  resulta indicativa de la fuente como un todo, pero no la describe capa por capa [49]. Por tanto, las temperaturas obtenidas de esta ecuación son las temperaturas aparentes para cada especie [48]. Sin embargo, Aguilera *et al.* concluye que su uso, si bien no tiene justificación teórica, posee una alta validez experimental [48]. Por lo anterior, esta será la convención utilizada en este trabajo [34]. Con esto, se obtiene la ecuación de Boltzmann:

#### Ecuación de Boltzmann

$$\ln \left( \frac{I_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right) = -\frac{1}{k_B T} E_m^z + \ln \left( \frac{hcN^z}{Q^z(T)} \right). \quad (1.65)$$

La ecuación 1.65 permite obtener la temperatura mediante los parámetros de las líneas espectrales. Nótese que puede escribirse como una ecuación lineal  $y = m \cdot x + b$ . Así, es posible graficar  $\ln \left( \frac{I_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right)$  como variable  $y$  en función de la energía del nivel superior  $E_m^z$  como variable  $x$ . Al realizar un ajuste lineal, la pendiente  $m$  corresponderá a  $-\frac{1}{k_B T}$ , permitiendo obtener la temperatura electrónica para la especie en grado de ionización  $z$ . A este procedimiento se le denomina Método de Boltzmann (*Boltzmann plot method*) [5, 28].

#### 1.2.4.2. Ecuación de Saha-Boltzmann

El método presentado en la sección 1.2.4.1 permite caracterizar una de las especies presentes en el plasma para cierto grado de ionización. Sin embargo, esto es una limitante en la cantidad de puntos considerables para el análisis. Es posible mejorar este método utilizando una mayor cantidad de puntos en una misma recta. Como se señaló, la ecuación 1.59 permite analizar dos grados de ionización consecutivos, por lo que la usaremos para mejorar el método de Boltzmann.

Considérese la ecuación 1.63, sustituyendo  $N^z$  de la ecuación de Saha 1.59 y considerando la intensidad de la línea [5, 50] se tiene que:

$$\begin{aligned} \frac{I_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} &= hc \exp \left\{ \frac{-E_m^z}{k_B T} \right\} \frac{N^{z-1}}{N_e} 2 \frac{1}{Q^{z-1}(T)} \left( \frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left\{ -\frac{E_\infty^{z-1} - \Delta E_\infty^{z-1}}{k_B T} \right\} \\ &= \frac{hcN^{z-1}}{Q^{z-1}(T)} \left[ 2 \left( \frac{m_e k_B}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{N_e} \right] \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} (E_m^z + E_\infty^{z-1} - \Delta E_\infty^{z-1}) \right\}, \end{aligned} \quad (1.66)$$

aplicando el logaritmo natural,

$$\ln \frac{I_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} = \ln \frac{hcN^{z-1}}{Q^{z-1}(T)} + \ln \left[ 2 \left( \frac{m_e k_B}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{N_e} \right] - \frac{1}{k_B T} (E_m^z + E_\infty^{z-1} - \Delta E_\infty^{z-1}). \quad (1.67)$$

Ahora, este resultado permite analizar dos especies consecutivas  $\{z-1, z\}$ . Para extenderlo a un conjunto arbitrario de especies  $\{0, 1, \dots, z\}$ , con  $z \geq 1$  se iterará el procedimiento anterior.

Tomando la expresión resultante en 1.66, sustituimos  $N^{z-1}$  de la ecuación de Saha. La expresión obtenida ahora dependerá de  $N^{z-2}$ ,  $Q^{z-2}(T)$ , añadirá a la exponencial dos términos  $(E_\infty^{z-2} - \Delta E_\infty^{z-2})$  y elevará al término entre corchetes al cuadrado.

Realizando este procedimiento hasta el neutro  $z = 0$  se tiene que:

$$\begin{aligned} \frac{I_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} &= \frac{hcN^0}{Q^0(T)} \left[ 2 \left( \frac{m_e k_B}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{N_e} \right]^z \exp \left\{ \frac{-E_m^z}{k_B T} \right\} \prod_{k=0}^{z-1} \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} (E_\infty^k - \Delta E_\infty^k) \right\} \\ &= \frac{hcN^0}{Q^0(T)} \left[ 2 \left( \frac{m_e k_B}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{N_e} \right]^z \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \left[ E_m^z + \sum_{k=0}^{z-1} (E_\infty^k - \Delta E_\infty^k) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (1.68)$$

aplicando el logaritmo natural:

$$\ln \frac{I_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} = \ln \frac{hcN^0}{Q^0(T)} + \ln \left[ 2 \left( \frac{m_e k_B}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{N_e} \right]^z - \frac{1}{k_B T} \left[ E_m^z + \sum_{k=0}^{z-1} (E_\infty^k - \Delta E_\infty^k) \right]. \quad (1.69)$$

Con un arreglo conveniente de términos se obtiene para  $z \geq 1$  la ecuación de Saha-Boltzmann:

#### Ecuación de Saha-Boltzmann

$$\ln \left( \frac{I_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right) - z \ln \left[ 2 \left( \frac{m_e k_B}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{N_e} \right] = -\frac{1}{k_B T} \left[ E_m^z + \sum_{k=0}^{z-1} (E_\infty^k - \Delta E_\infty^k) \right] + \ln \left( \frac{hcN^0}{Q^0(T)} \right). \quad (1.70)$$

La ecuación 1.70 permite relacionar la temperatura con la línea espectral para una sucesión de niveles, utilizando una mayor cantidad de puntos que la ecuación de Boltzmann. Si bien la precisión es mayor [5], a continuación se mostrará que la obtención de la temperatura no es idéntica.

### 1.2.4.3. Método de Saha-Boltzmann

Se obtuvo la Ecuación de Saha-Boltzmann, compuesta de la ecuación de emisividad 1.58, la ecuación de Boltzmann 1.65 y  $z$ -veces la ecuación de Saha 1.59. Siendo este último proceso iterativo lo que distingue a la ecuación de Saha-Boltzmann 1.70 de la ecuación de Boltzmann 1.65.

Dado que se tiene un procedimiento para calcular la temperatura electrónica con la ecuación 1.65, resulta conveniente expresar la ecuación 1.70 en una forma más familiar:

$$\ln \left( \frac{I_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right)^* = -\frac{1}{k_B T} E_m^{z*} + \ln \left( \frac{hc N^0}{Q^0(T)} \right), \quad (1.71)$$

donde (\*) indica los términos que obtienen correcciones debido a la ecuación de Saha.

El primero es una corrección de temperatura y densidad electrónica:

$$\ln \left( \frac{I_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right)^* = \ln \left( \frac{I_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right) - B^z(T, N_e), \quad (1.72)$$

donde,

$$B^z(T, N_e) = z \ln \left[ 2 \left( \frac{m_e k_B}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{N_e} \right]. \quad (1.73)$$

La segunda corrección corresponde a las energías de ionización de los niveles inferiores a  $z$ :

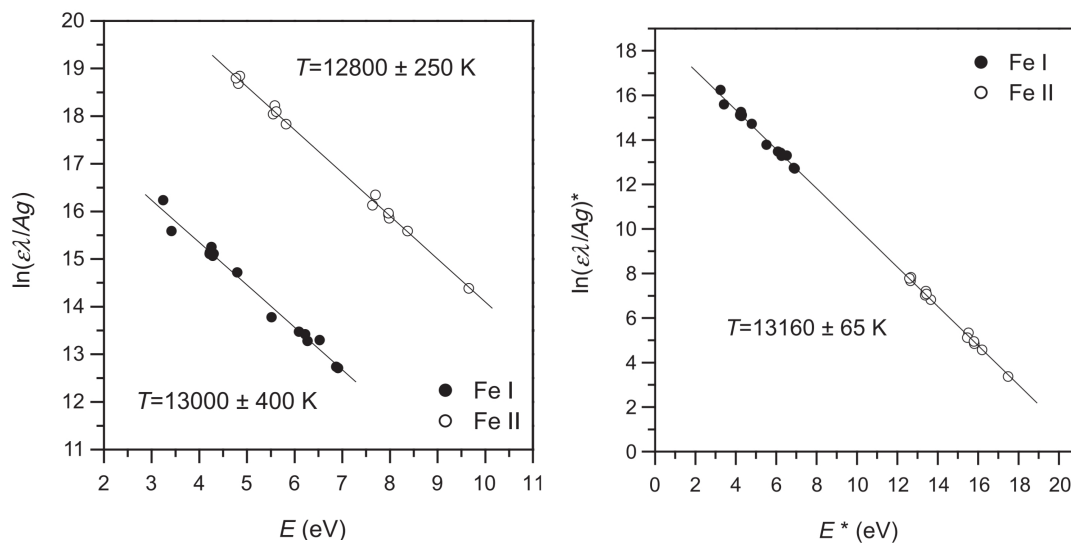
$$E_m^{z*} = E_m^z + \sum_{k=0}^{z-1} (E_\infty^k - \Delta E_\infty^k). \quad (1.74)$$

Estas correcciones permiten realizar una gráfica con los diferentes grados de ionización en una única recta. Sin embargo, como consecuencia de añadir la ecuación de Saha iterativamente se tiene una corrección que depende de la temperatura. Así, obtener la gráfica requiere un algoritmo iterativo con la información de la línea espectral, los datos de la transición, la densidad electrónica y una temperatura inicial<sup>10</sup>. Una vez realizadas las correcciones para las líneas con grado iónico diferente de cero y ajustando, es posible obtener con mayor precisión la temperatura electrónica. La figura 1.14a) muestra un ejemplo típico de la gráfica de Boltzmann [5] y la figura 1.14b) tiene la correspondiente gráfica de Saha-Boltzmann.

La figura 1.14a) contiene dos ajustes lineales para Fe I y Fe II con una correlación de  $R^2 = 0.986$  y  $R^2 = 0.997$ , respectivamente. La presencia de alta linealidad es un indicador de que la aproximación *LTE* es capaz de describir al plasma [47]. Además, las temperaturas presentadas son del rango típico para *LIBS*.

---

<sup>10</sup>Usualmente el valor calculado en el método de Boltzmann, pero el resultado es independiente de la condición inicial.



a) Gráfica de Boltzmann para 21 átomos neutros de Fe I y 15 líneas iónicas de Fe II [5]. b) Gráfica de Saha-Boltzmann para Fe I y Fe II [5].

**Fig. 1.14:** Comparativa entre gráfica de Boltzmann y gráfica de Saha-Boltzmann [5].

Por otra parte, la figura 1.14b) presenta los dos conjuntos de puntos para los átomos neutros y para los iones bajo un mismo ajuste. Este método provee un mejor cálculo de la temperatura en *LIBS* debido al uso de líneas de diferentes especies iónicas, incrementando la diferencia en los niveles de energía [51].

Con esto, se tienen todos los fundamentos teóricos necesarios para realizar la caracterización física del plasma de ablación. Su obtención, la instrumentación y la técnica experimental utilizada para reexcitarlo se discutirán en el capítulo siguiente.





## Desarrollo experimental

---

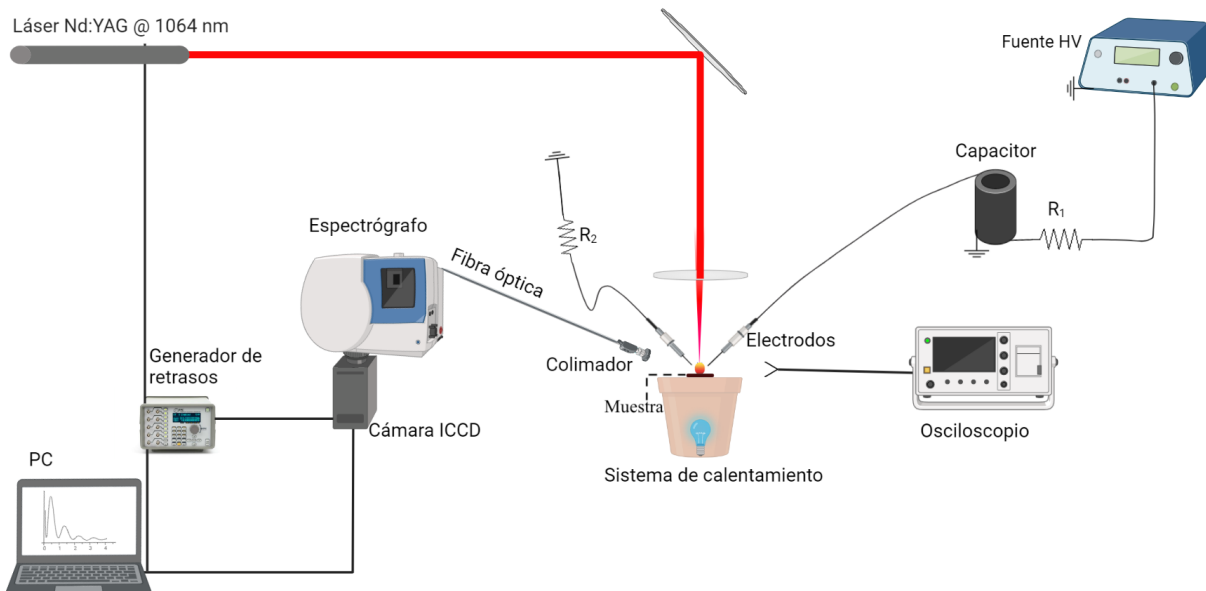
El objetivo central de esta tesis es estudiar la intensificación de la señal espectral de *LIBS* bajo diferentes técnicas de reexcitación. Para entender este proceso, se desarrollará la caracterización física del plasma de ablación, estudiando su temperatura y densidad electrónica durante su evolución temporal. Como un parámetro de estudio adicional está estudiar el impacto de cada técnica de reexcitación en la muestra. Por lo que se requiere un análisis adicional de los cráteres formados en la ablación. Y además, el estudio está enfocado en muestras de suelos cuyas características incluyen amplia composición elemental e inhomogeneidad. Por esto, las mediciones dependen del tipo de muestra utilizada y su composición.

Respecto a las técnicas de intensificación, se mencionó que su principal objetivo es reexcitar al plasma. Se busca que este proceso conlleve una intensificación en las líneas de emisión. En este contexto, las técnicas seleccionadas son el calentamiento de la muestra y el uso de una descarga de alta tensión sobre el plasma. Esto requerirá ampliar el esquema básico de *LIBS*.

En el presente capítulo, se realiza una descripción del sistema experimental y el equipo utilizado. Se realiza una descripción de la preparación muestral y los procesos de medición para las técnicas de intensificación utilizadas y sus requisitos particulares. Además, se estudia el análisis de cráteres para comparar la remoción de materia en la muestra. Se describe el tipo de muestra y su composición, junto con las líneas de emisión seleccionadas.

## 2.1. Material empleado

En esta sección se describe el material utilizado. En la figura 2.1 se presenta el dispositivo experimental, cuyos componentes y la metodología se detallan a continuación.



**Fig. 2.1:** Esquema del dispositivo experimental. El sistema de calentamiento utiliza una lámpara de halógeno, la muestra se coloca encima sobre una placa metálica. Con el impacto láser se forma el plasma. Se alcanza una temperatura de  $389 \pm 5$  °C. Los electrodos, se colocan de tal forma que el plasma cierre el circuito. La resistencia  $R_1$  de  $10\text{ k}\Omega$  se usa para cargar el capacitor y la resistencia  $R_2$  de  $50\ \Omega$  para aterrizar el circuito. Se utilizó un espectrógrafo de diseño Czerny-Turner y una fuente de voltaje en 12 kV.

Como se mencionó, el material de trabajo serán suelos. Un suelo es un sistema cuya formación y composición depende del tiempo, humedad, animales, vegetación, clima y composición ambiental [52]. Un suelo además posee una estructura compleja de sólidos, líquidos y gases atmosféricos (principalmente oxígeno y dióxido de carbono) [53]. Uno de los suelos más utilizados con fines agrícolas es el denominado suelo franco (*loam soil*) [52], que consiste generalmente en 50% arcillas, arena, limo y 50% agua [53]. Además, tiene diferentes tamaños granulares y combina las propiedades de los suelos mencionados; almacenando agua, minerales y permitiendo el paso de raíces [52]. Por tanto, un suelo es un material complejo y de composición variable. No obstante, hemos señalado estas propiedades como una dificultad para el trabajo específicamente en *LIBS*.

Una forma de tratar la inhomogeneidad es mediante el uso de suelos certificados. Esto permite que sus componentes sean conocidas cualitativa y cuantitativamente, aminorando la interferencia de la matriz.

Para esto, se eligió una muestra de suelo franco certificada denominada *Loam D*, cuyo análisis certificado utiliza *ICP*. El análisis permite conocer los principales elementos y su concentración, la tabla 2.1 registra los principales. Todos los datos fueron proporcionados por el fabricante, quien garantiza esta composición.

## 2.1 Material empleado

---

**Tabla 2.1:** Composición de la muestra de suelo franco, utilizada como blanco para la ablación.

<i>Elemento</i>	<i>Concentración (mg/g)</i>
Al	$57.7 \pm 1.8$
Ca	$4.99 \pm 0.13$
Fe	$45.0 \pm 0.6$
K	$14.6 \pm 0.3$
Mg	$4.44 \pm 0.04$
Mn	$3.35 \pm 0.07$
Na	$3.16 \pm 0.10$
P	$1.64 \pm 0.18$
Ti	$5.78 \pm 0.28$
Cr	$0.269 \pm 0.01$
Pb	$0.129 \pm 0.006$
V	$0.127 \pm 0.005$

El apéndice B contiene una descripción de la preparación de la muestra estándar y algunos detalles adicionales. Además, esta requiere un empastillado descrito más adelante, resultando una pastilla de 1 gramo de material y 3.71 mm de espesor.

Los principales elementos para trabajar con *LIBS* son los minoritarios, con mayor cantidad e intensidad de líneas (sobre todo aisladas). En la muestra utilizada uno de los elementos que cumplen estas propiedades es el magnesio.

El magnesio tiene un conjunto de líneas iónicas y neutras cerca de 280 nm, permitiendo utilizar un espectrógrafo Czerny-Turner. De estas, destaca una línea usualmente aislada en 285 nm. Sin embargo, la interferencia de manganeso es considerable debido a la zona y a su concentración similar.

Los detalles sobre las líneas de emisión se presentan más adelante. A continuación se describe la instrumentación utilizada.

La ablación de la muestra se realizó por medio de un láser pulsado Nd:YAG; marca *Continuum*, modelo Surelite III, ilustrado en la figura 2.2. Se trabajó con una emisión de 1064 nm, a 10 Hz y con energía de 50 mJ por pulso. Esta configuración (es capaz de emitir 532 nm, 355 nm y 266 nm utilizando generador de armónicos) tiene una divergencia de 0.5 mrad; un ancho de pulso de 4 ns a 6 ns, además de una polarización horizontal. Las especificaciones adicionales sobre este modelo pueden ser consultadas en el manual (*Enlace*).



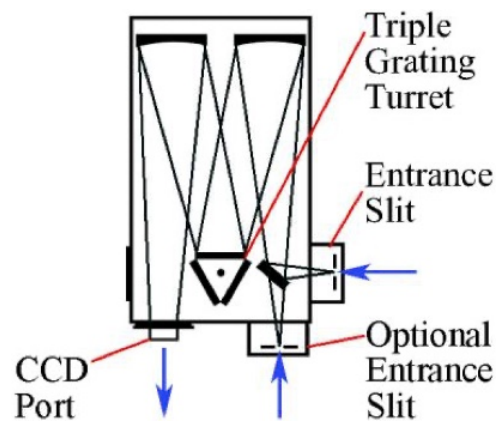
**Fig. 2.2:** Láser *Continuum* Surelite III, Nd:YAG utilizado en el proceso experimental [54].



**Fig. 2.3:** Generador de retrasos *Berkeley Nucleonics* Model 575 utilizado en el proceso experimental [55].

El láser se utilizó en modo externo, pues los retrasos se controlaron mediante un generador de retrasos. En este experimento se utilizó un generador de retrasos marca *Berkeley Nucleonics*; modelo 575 de ocho canales, ilustrado en la figura 2.3. Este generador con resolución de 250 ps permite usar fibra óptica para las conexiones y sincronización entre diferentes canales. Además, ofrece un rango entre 0 s y 1000 s, con un ancho de pulso desde 10 ns hasta 1000 s. La versión digital del manual se encuentra disponible en internet ([Enlace](#)).

El generador de retrasos además es responsable por sincronizar la recepción del espectro. La figura 2.4 ilustra la estructura interna del espectrógrafo utilizado, de diseño Czerny-Turner, marca *Princeton Instruments* y modelo Acton SP-2500i. Este modelo posee una torreta que permite acceder a tres redes, además una entrada opcional adicional y la salida para el detector. Se utilizó una red de 1,800 líneas por milímetro, mientras que la rendija se utilizó en 25  $\mu\text{m}$ . Este equipo ofrece una respuesta instrumental más lineal que el Echelle. Además, veremos que se utilizó con una fibra óptica de 19 fibras, mientras que el Echelle hubiese utilizado un diafragma de decenas de micrómetros. Por tanto, la configuración Czerny-Turner permitió obtener 19 veces más luz que el Echelle disponible. El manual correspondiente posee una versión digital ([Enlace](#)).



**Fig. 2.4:** Estructura interna del espectrógrafo *Princeton Instruments* Acton Series SP-2500i utilizado en el proceso experimental [56].



**Fig. 2.5:** Detector ICCD *Princeton Instruments* PI-MAX utilizado en el proceso experimental [57].

En cuanto al detector requerido en la figura 2.4, se utilizó un ICCD acoplado al espectrógrafo, marca *Princeton Instruments* y modelo ICCD PI-MAX. Como se mencionó, los intervalos entre disparo, adquisición y la duración de esta son controlados por el generador. Se denomina *gate delay* al retraso entre el disparo y el inicio de adquisición; el tiempo de exposición se denomina ancho de ventana (*gate width*). Para el proceso de amplificación se utilizan placas microcanal (*MCP*), se les aplica tensión y así, se multiplica la cantidad de electrones liberados por el fotocátodo. El retraso indica cuándo se enciende la tensión y la ventana indica cuándo termina. La ganancia varía entre 0 y 255. El detector se ilustra en la figura 2.5 y su manual es consultable en versión digital ([Enlace](#)).

## 2.1 Material empleado

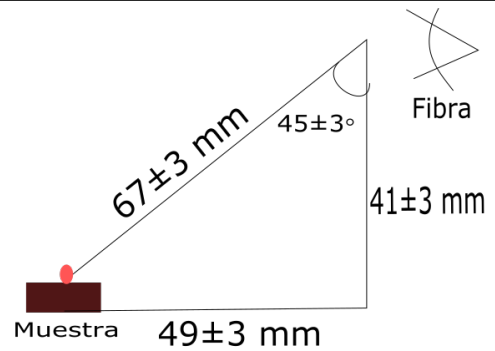
El camino óptico incluyó, además de un sistema de espejos plano-convexos, una lente marca *Newport* con distancia focal de 10 cm. La radiación es recolectada por una fibra óptica marca *Ocean Optics* con 20 fibras de  $200\ \mu\text{m}$  de diámetro. Como se mencionó, las fibras ópticas suelen tener ángulos de aceptación de  $26^\circ$ , que no siempre son adecuados [58]. Las fibras terminan conectadas al espectrógrafo de manera vertical, lo cual permite adquirir más luz. La figura 2.6 muestra la geometría utilizada, la distancia entre la muestra y el punto de adquisición con su respectivo ángulo.



**Fig. 2.7:** Colimador utilizado para coleccionar la radiación emitida.

Hasta ahora, se han descrito los instrumentos básicos requeridos en *LIBS*, de acuerdo a la sección 1.1.2. Por tanto, se requiere discutir el equipo adicional para el calentamiento muestral y para proporcionar la descarga de alta tensión. En general, consiste en un dispositivo de calentamiento y electrodos conectados a una fuente de voltaje para generar la descarga eléctrica.

Para obtener la descarga se utilizó una fuente de alto voltaje marca *Spellman*, modelo Bertan 205B. Esta fuente proporciona de 1 kV a 50 kV en potencia de 15 W a 30 W, polaridad de salida reversible e incertidumbre menor al 1%. La fuente se ilustra en la figura 2.8, mientras que el manual respectivo se puede consultar en versión digital ([Enlace](#)).

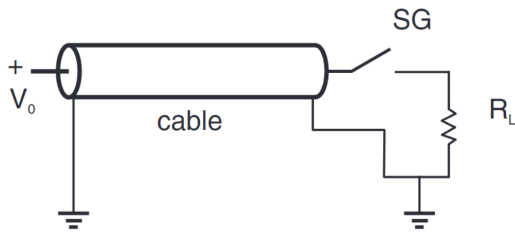


**Fig. 2.6:** Geometría utilizada para adquirir la radiación del plasma mediante fibra óptica.

Para obtener más precisión, se requiere colimar la luz emitida por el plasma [58]. Se utilizó un colimador de cuarzo y 5 mm de distancia focal marca *Ocean Optics*, modelo 74-UV. Este colimador se conecta en la entrada de la fibra, permitiendo coleccionar rayos paralelos a un ángulo de aceptación ajustable. La figura 2.7 ilustra el colimador usado, su manual posee una versión digital ([Enlace](#)).



**Fig. 2.8:** Fuente de voltaje marca *Spellman* modelo Bertan 205B utilizado en el proceso experimental [59].



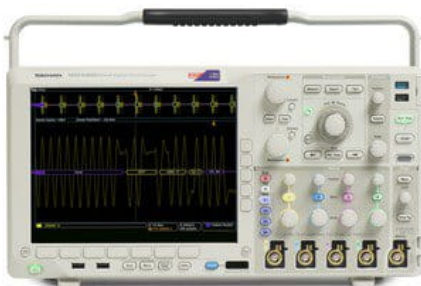
**Fig. 2.9:** Circuito utilizado para obtener un pulso cuadrado.  $V_0$ : fuente de alto voltaje, SG: interruptor para la descarga,  $R_L$ : resistencia de carga [17].

Como ilustra la figura 2.9, la labor del capacitor se realiza con un cable coaxial conectado al primer electrodo. El plasma cierra el circuito, el cual se aterriza a través de una resistencia de  $50 \Omega$  conectada al segundo electrodo. Los detalles en el funcionamiento de este sistema serán discutidos más adelante.

La fuente genera descargas para impactar al plasma, para esto se utilizaron dos electrodos de acero inoxidable en la configuración mostrada en la figura 2.10. Se colocaron de tal suerte que la descarga impactara el plasma creando un arco en forma de “V”. Se aseguró que el arco se formara con la secuencia electrodo, plasma, electrodo y no entre los electrodos o sobre la muestra. Los principales elementos en los electrodos y pudiesen interferir la medición son cromo y vanadio, por lo que el análisis debe tenerlos en cuenta.



**Fig. 2.10:** Electrodos utilizados para impactar la muestra con la descarga de alta tensión.



**Fig. 2.11:** Osciloscopio marca *Tektronix* modelo DPO4000B utilizado en el proceso experimental [60].

Usualmente, los sistemas de descarga eléctrica utilizan circuitos alternantes, anulándose la descarga varias veces durante la medición [17]. Es por esto que se busca mantener un pulso cuadrado. La figura 2.9 se muestra el circuito usado para obtenerlo. La fuente de alto voltaje carga un capacitor de 50 m de cable RG58, esto mediante una resistencia de  $10 k\Omega$ . Con esto, se produce una descarga tipo cuadrada con una duración de  $0.5 \mu s$ .

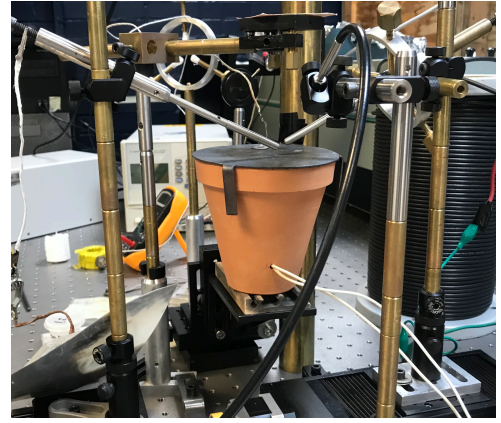
Como ilustra la figura 2.9, la labor del capacitor se realiza con un cable coaxial conectado al primer electrodo. El plasma cierra el circuito, el cual se aterriza a través de una resistencia de  $50 \Omega$  conectada al segundo electrodo. Los detalles en el funcionamiento de este sistema serán discutidos más adelante.

La descarga debe impactar al plasma, en un tiempo regular entre mediciones. Por lo que se requiere supervisar el retraso entre el disparo del láser y el impacto de la descarga. El monitoreo del intervalo de tiempo entre estos eventos se realizó con un osciloscopio marca *Tektronix*, modelo DPO4000B. Este dispositivo tiene un ancho de banda de 1 GHz y 5 Gigasamples/s, 4 canales análogos, inspeccionador de ondas y diversos análisis automatizados. El manual puede ser consultado en línea. La figura 2.11 ilustra el osciloscopio utilizado cuyo manual está disponible en línea ([Enlace](#)).



## 2.1 Material empleado

Por otra parte, para el calentamiento de la muestra se utilizó el dispositivo mostrado en la figura 2.12. Se diseñó de manera específica para calentar muestras de suelos.



**Fig. 2.12:** Dispositivo para el calentamiento de la muestra utilizado en el proceso experimental



**Fig. 2.13:** Lámpara de halógeno que irradia el calor utilizado para calentar la muestra.

Por último, los cráteres resultados de la ablación fueron analizados por medio de un perfilómetro marca *Veeco*, modelo *Dektak IIA*, mostrado en la figura 2.14. Este perfilómetro posee una resolución vertical de 0.5 nm, escaneo longitudinal de 50 micrones a 30 milímetros, microscopio con magnificación 70X y 65  $\mu\text{m}$  de rango máximo de medición. Su funcionamiento se basa en el movimiento de una aguja de diamante para mapear las muestras, en este caso los cráteres.



**Fig. 2.14:** Perfilómetro marca *Veeco* modelo *Dektak IIA*, utilizado para el estudio de los cráteres de ablación [61].

En general, la instrumentación descrita en esta sección resume los elementos principales para todas las mediciones realizadas. Adicionalmente, se utilizan conexiones y material electrónico, multímetros y equipo de cómputo. En particular con el software *WinSpec32* se realiza la inicialización de parámetros, programación de intervalos temporales y disparo del láser y los detectores. La sección siguiente se centrará en el uso de esta instrumentación para realizar las mediciones correspondientes.



## 2.2. Metodología

Una vez estudiado un espectro básico de la muestra, además de su composición se determinó que el magnesio era un elemento óptimo para el estudio de la evolución temporal. Se decidió utilizar las líneas de emisión neutras (Mg I): 277.66 nm, 277.82 nm, 277.98 nm, 278.14 nm, 278.29 nm y 285.21 nm. Mientras que las líneas iónicas (Mg II) utilizadas son: 279.07 nm, 279.55 nm, 279.79 nm y 280.27 nm.

Como análisis de la composición espectral de la muestra se presenta la figura 2.15 con una simulación de las líneas de emisión en las proporciones de la tabla 2.1<sup>1</sup>. Se realizó utilizando el software *NIST LIBS Database* [62]. La figura muestra las 5 primeras líneas neutras de Mg I

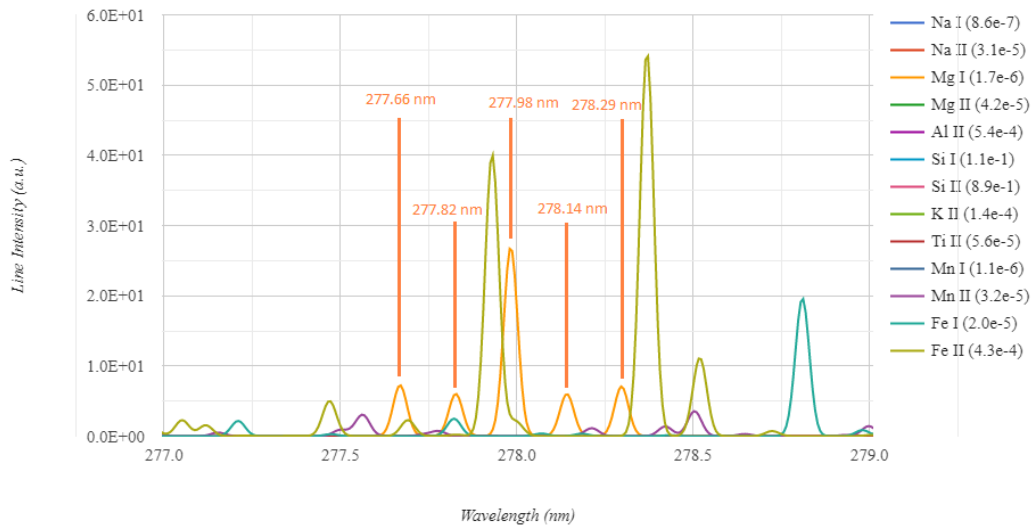


Fig. 2.15: Simulación de líneas de emisión en el rango de 277 nm a 279 nm [62].

y el resto de elementos minoritarios en el intervalo (277 nm, 279 nm). Las líneas 277.66 nm y 278.14 nm presentan menor interferencia externa.

La figura 2.16 presenta el rango de 279 nm a 280.4 nm, que contiene las líneas de emisión iónicas. Como es destacable, la intensidad es mayor en comparación a las líneas neutras mostradas previamente. Los únicos elementos minoritarios adicionales son tres líneas de Mn I cuya intensidad es mínima.

Por otra parte, la figura 2.17 muestra el rango correspondiente a la línea de emisión neutra en 285.21 nm. Además de poseer la mayor intensidad, la presencia de líneas de emisión diferentes a magnesio es despreciable.

Estas simulaciones, además de una resolución limitada, están basadas en un cálculo a una temperatura electrónica de 1 eV (11,600 K) y una densidad electrónica de  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ . Estas magnitudes son variables a lo largo de este trabajo por lo cual los espectros observables

<sup>1</sup>Otro elemento importante es el silicio, cuya línea principal se encuentra en 288.15 nm. El fabricante no proporciona su cuantificación exacta, sin embargo no posee otra línea notable en este rango.

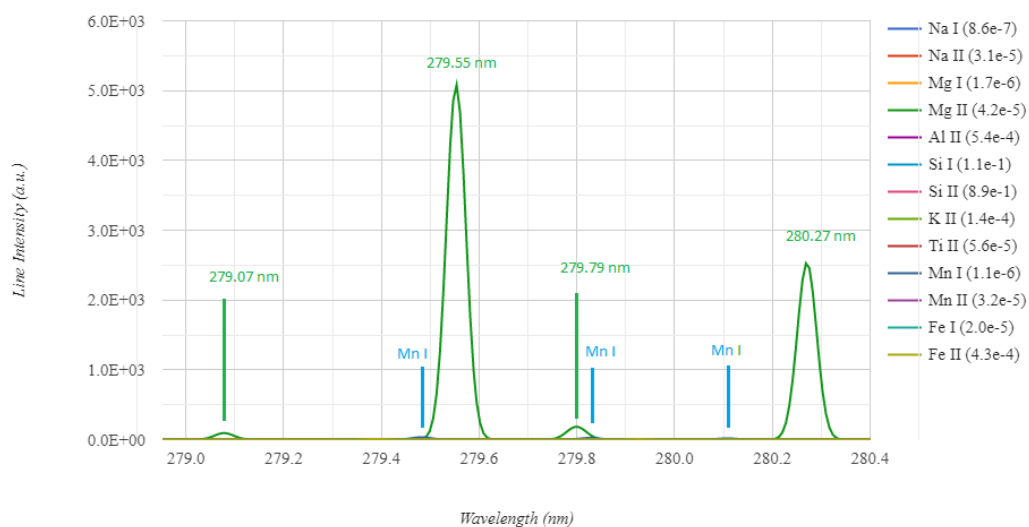


Fig. 2.16: Simulación de líneas de emisión en el rango de 279 nm a 280.4 nm [62].

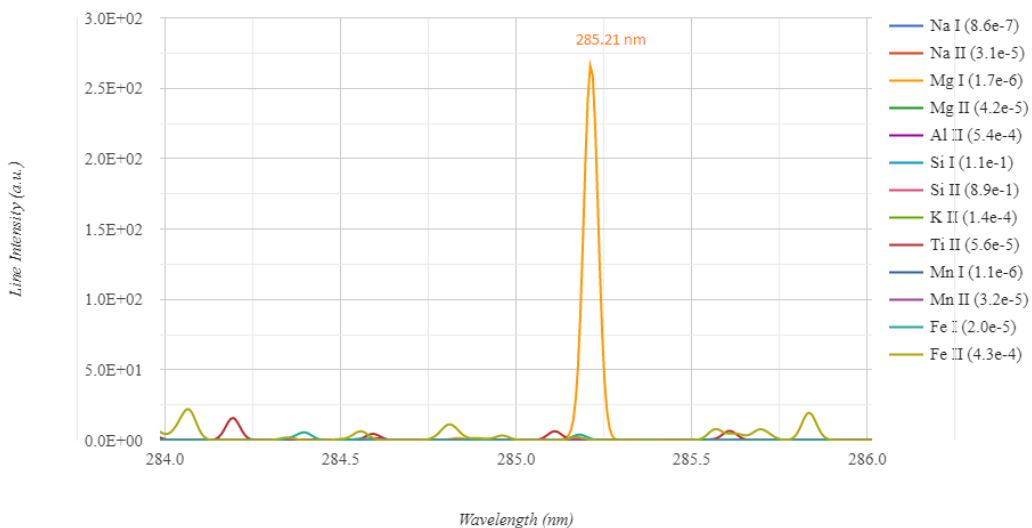


Fig. 2.17: Simulación de líneas de emisión en el rango de 284 nm a 286 nm [62].

pueden presentar diferencias. Con esta información se tomó este conjunto de líneas como conjunto principal en la caracterización física del plasma.

Como técnicas de reexcitación se utilizó el calentamiento muestral y la descarga de alta tensión. Se realizaron las mediciones de *LIBS* en cuatro escenarios: condiciones normales, con calentamiento muestral, con descarga de alta tensión y con calentamiento y descarga de alta tensión. La nomenclatura utilizada para estas cuatro técnicas es: *LIBS*, *LIBS* + calentamiento, *LIBS* + HV y *LIBS* + calentamiento + HV; respectivamente.

A continuación se presenta la metodología utilizada. Se describe la preparación muestral, la obtención espectral con cada técnica y el análisis de cráteres.

### 2.2.1. Preparación muestral

Como se mencionó, si bien *LIBS* no requiere preparación específica, sí se beneficia de un trato adicional a la muestra, especialmente en el caso de suelos.

La muestra es recibida en estado de polvo, por lo que se le da el tratamiento de empastillado, señalado en la sección 1.1.5.1, sin utilizar ningún agente adicional.

Para esto se requirió de una prensa hidráulica. Tomando 1 g de muestra, se colocó en un cilindro contenedor y le fue aplicada una presión de  $3,000 \text{ lbf/in}^2$  durante dos minutos. De esta manera se obtienen pastillas de aproximadamente un gramo. El proceso entre la recolección del suelo y la recepción de la muestra se describe en el apéndice B.

### 2.2.2. *LIBS*

El caso base de *LIBS* consiste en dirigir el láser hacia la muestra, obteniendo el espectro con cierto retraso respecto al inicio de la ablación. Se trabajó a presión ambiental con 49 % de humedad y temperatura de  $(19 \pm 5)^\circ\text{C}$ . Por otra parte, se utilizó una energía de 51 mJ en el láser y se centró el espectrógrafo en 282 nm, con rendijas en  $25 \mu\text{m}$ .

Para caracterizar la evolución temporal del plasma se determinó realizar una serie de adquisiciones con diferente tiempo de retraso. Se utilizó el intervalo  $[0.2 \mu\text{s}, 50 \mu\text{s}]$ , es decir, iniciando cuando la formación es temprana y finalizando en el proceso de enfriamiento. La tabla 2.2 muestra la serie temporal de parámetros utilizados en tiempo de retraso, ancho de ventana y ganancia.

La variable primaria es el tiempo de retraso, la ganancia y el ancho de ventana se optimizaron en cada medición para obtener un espectro claro. En cada adquisición se obtuvieron dos espectros de 20 acumulaciones cada uno. Con esto se buscó obtener ruido mínimo y que las líneas de emisión fuesen mensurables. Para que la distancia focal no sea afectada de manera apreciable, se movió 1 mm el punto de impacto cada 2 tiempos. Esto se hizo girando el tornillo de la platina donde fue colocada la muestra.

**Tabla 2.2:** Parámetros utilizados para la medición en condiciones normales.

<i>Gate delay (<math>\mu s</math>)</i>	<i>Gate width (<math>\mu s</math>)</i>
0.2	0.05
0.3	0.05
0.5	0.05
0.7	0.05
1	0.05
2	0.1
3	0.2
5	0.5
7	0.7
10	1
20	2
30	3
40	4
50	5

### 2.2.3. LIBS en calentamiento

El procedimiento de medición con calentamiento de la muestra es análogo, pero requiere preparación adicional. Se utilizó la placa de calentamiento durante aproximadamente 10 minutos, hasta que la temperatura se estabilizó en  $389 \pm 5$  °C. Para esto se conectó el variac con una corriente de 4 A y un voltaje de 120 V.

Una vez hecho esto, se midió utilizando los parámetros compilados en la tabla 2.3. Como es apreciable, se tomaron dos tiempos adicionales respecto a la medición base: 70  $\mu s$  y 100  $\mu s$ . Esto se debe a que las líneas de emisión se mantuvieron visibles hasta estos tiempos, suceso atribuido al calentamiento.

### 2.2.4. LIBS con descarga de alta tensión

La descarga de alta tensión se obtuvo a partir del circuito mostrado en la figura 2.9. Si bien se requiere de un capacitor, uno convencional proporcionaría descargas de manera oscilante, teniendo corriente nula varias veces [17]. Para compensar el funcionamiento del capacitor se utilizó una línea de transmisión.

Considérese un cable coaxial, la velocidad de propagación de las ondas electromagnéticas es  $v = (LC)^{-1/2}$ , donde L es la inductancia y C la capacitancia. Mientras que en un material no magnético con permitividad  $\epsilon_r$ ,  $v = c/\epsilon_r^{1/2}$ . Así, el tiempo que tarda un pulso en recorrer un cable de longitud  $l$  es  $\tau = l/v$  [17].

Cuando un pulso eléctrico entra en una interfaz con diferente impedancia, se tendrá tanto reflexión como transmisión. Consideremos que la resistencia de carga en la figura 2.9 posee una

**Tabla 2.3:** Parámetros utilizados para la medición bajo calentamiento muestral.

<i>Gate delay (<math>\mu s</math>)</i>	<i>Gate width (<math>\mu s</math>)</i>
0.2	0.05
0.3	0.05
0.5	0.05
0.7	0.05
1	0.05
2	0.1
3	0.2
5	0.5
7	0.7
10	1
20	2
30	3
40	4
50	5
70	7
100	10

impedancia resistiva  $R_L$  igual a la impedancia  $Z_0$  del cable. Si en un tiempo  $t = 0$  el cable tiene voltaje  $V_0$  y el circuito está cerrado, la resistencia de carga tendrá voltaje  $V_0/2$  y se obtendrá una corriente  $I = V_0/2R_L$ . En  $t = 0$  un pulso de intensidad  $-V_0/2$  se propagará de derecha a izquierda, llevando el voltaje del cable hasta  $V_0/2$ . En  $t = \tau$  el pulso alcanza el interruptor y se refleja con amplitud  $-V_0/2$  hacia la derecha, llevando el voltaje hasta cero. Cuando este pulso llega al interruptor en  $t = 2\tau$ , anula el voltaje en la resistencia de carga y termina la descarga. El resultado es un pulso cuadrado con amplitud  $I_{max} = V_0/2R_L$  y duración  $2\tau$  [17].

Así, se cargó el capacitor con una resistencia<sup>2</sup> de  $10\text{ k}\Omega$ . Se utilizó un cable con impedancia  $50\ \Omega$ , donde la velocidad de propagación es  $2 \times 10^8\text{ m/s}$ , tal que el recorrido se realiza en  $250\text{ ns}$ . Con esto, utilizando un voltaje de  $12\text{ kV}$  se obtuvo un pulso cuadrado con duración de  $0.5\ \mu s$  y una corriente de más de  $100\text{ A}$  [17]. Finalmente, se usa una resistencia de  $50\ \Omega$  para aterrizar el circuito cerrado por el plasma.

Para garantizar que la descarga actúe como reexcitación, la medición con alta tensión requiere una sincronización adicional. La descarga de  $12\text{ kV}$  impacta al plasma con un arco en forma de “V”, controlando con el osciloscopio que el impacto ocurra con retraso de  $0.7\ \mu s$  después de la ignición láser. En la tabla 2.4 se muestran los parámetros empleados.

Un detalle importante son los tres primeros tiempos. Se mencionó que el retraso de la descarga fue de  $0.7\ \mu s$ , por lo que los tres primeros tiempos ocurren en condiciones normales (es decir, antes que ocurra la descarga). También, entre  $0.7\ \mu s$  y  $2\ \mu s$  se tomaron mediciones adicionales pues esta es la zona de descarga que se desea analizar.

---

<sup>2</sup>Esta resistencia se encarga de que la componente reflejada vaya a tierra y no a la fuente.

**Tabla 2.4:** Parámetros utilizados para la medición con alta tensión.

<i>Gate delay (<math>\mu s</math>)</i>	<i>Gate width (<math>\mu s</math>)</i>
0.2	0.05
0.3	0.05
0.5	0.05
0.7	0.05
0.8	0.05
0.9	0.05
1	0.05
1.2	0.05
1.5	0.05
2	0.1
3	0.2
5	0.2
7	0.2
10	0.5
20	1
30	3
40	4

### 2.2.5. *LIBS* con calentamiento y descarga de alta tensión

La combinación de ambas técnicas de reexcitación requiere utilizar las dos preparaciones previas. Tanto el calentamiento de la muestra (la temperatura se mantiene estable) como la sincronización con la descarga son análogas a su aplicación individual. Respecto a esta última, el sistema de calentamiento sirve como un “*trigger*” para los electrodos, ocurriendo descargas espontáneas que complican las mediciones consecutivas. Por esto, se utilizaron adquisiciones individuales, teniendo 3 disparos en cada tiempo; salvo en 70  $\mu s$  donde solo se realizó uno debido a la difusión en las líneas. Los parámetros utilizados se muestran en la tabla 2.5. En la tabla se incluyen los diversos retrasos en descarga para cada tiempo. Cabe aclarar, en 70  $\mu s$  solo se observó la línea de emisión 285.21 nm.

### 2.2.6. Intensificación

Como una principal motivación de este trabajo está describir la intensificación espectral con las técnicas de reexcitación.

Para estudiar la intensificación se realizaron medidas integrando en tiempo la emisión del plasma, en varias regiones espectrales centradas en 311.07 nm.

En el caso de *LIBS* se realizaron 5 mediciones, con un ancho de ventana  $t_b = 30 \mu s$  y un retraso  $t_d = 0.5 \mu s$ . Además de una ganancia de 150. En *LIBS* + calentamiento se tomaron 4 medidas calentando la muestra a  $(389 \pm 5) ^\circ C$ . Se tomó un ancho de ventana  $t_b = 30 \mu s$ , un

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

**Tabla 2.5:** Parámetros utilizados para la medición con calentamiento y alta tensión.

<i>Gate delay (<math>\mu s</math>)</i>	<i>Gate width (<math>\mu s</math>)</i>	<i>Retraso en descarga (<math>\mu s</math>)</i>
0.2	0.05	0.7
0.3	0.05	0.7
0.5	0.05	0.7
0.7	0.05	0.6, 0.73, 0.62
0.8	0.05	0.5, 0.8, 0.8
0.9	0.05	0.65, 0.65, 0.66
1	0.05	0.76, 0.79, 0.63
1.2	0.05	0.62, 0.85, 0.85
1.5	0.05	0.8, 0.8, 0.76
2	0.05	0.75, 0.75, 0.9
3	0.1	0.6, 0.8, 0.9
5	0.2	1, 0.65, 0.9
7	0.2	0.7, 1, 0.7
10	1	0.7, 0.7, 0.6
20	2	1, 0.75, 0.75
30	3	1, 0.8, 0.8
40	4	0.8, 0.8, 0.6
50	5	1.3, 0.9, 0.8
70	7	1

retraso  $t_d = 0.5 \mu s$  y una ganancia de 150. En *LIBS* + HV se tomaron 4 medidas aplicando una descarga de 12 kV,  $0.7 \mu s$  después de la ignición láser. Esto, con una ventana  $t_b = 30 \mu s$ , retraso  $t_d = 0.5 \mu s$  y ganancia de 150.

El estudio de *LIBS* + calentamiento + HV se realizó con 5 mediciones. La descarga de 12 kV se aplicó con un retraso de  $(0.95 \pm 0.5) \mu s$  respecto al disparo láser, y el calentamiento se mantuvo en  $(389 \pm 5) ^\circ C$ . Se utilizó un ancho de ventana  $t_b = 30 \mu s$ , un retraso  $t_d = 0.5 \mu s$  y una ganancia de 150.

A partir de estos datos se analizaron las líneas de emisión disponibles para cuantificar la intensificación. En este caso, se cuantifica la intensidad de una línea de emisión mediante su altura.

### 2.2.7. Materia ablacionada

Para comparar la materia removida con cada técnica fue necesario realizar mediciones adicionales.

Para el análisis en condiciones normales se realizaron 5 cráteres de 15 disparos cada uno. Con la muestra en calentamiento se tomaron 3 adquisiciones de 5 disparos cada una. Mientras que utilizando alta tensión se tomaron 5 adquisiciones de 15 disparos cada una. Por último, utilizando doble reexcitación se obtuvieron 5 horadados con 5 disparos cada uno. El número de

pulsos realizados varía porque se observó que aumentaron su tamaño con el calentamiento y el rango del perfilómetro es limitado.

El análisis sobre remoción de materia consiste en obtener el perfil transversal de los cráteres mediante el perfilómetro y calcular el volumen removido.

### 2.2.8. Caracterización física del plasma

De acuerdo a la sección 1.2, la caracterización del plasma se centra en dos parámetros: la temperatura y la densidad electrónica. La base de su estudio son las líneas de emisión y sus principales parámetros: ancho y área. Con el ensanchamiento de línea se puede determinar, mediante efecto Stark, la densidad electrónica del plasma. Con la densidad, parámetros de la transición y área espectral se puede obtener la temperatura electrónica.

La caracterización de las líneas de emisión se realizó mediante el software *OriginPro*. Se utilizaron ajustes tipo Lorentz y se desarrollaron programas para obtener los resultados pertinentes. Este proceso será discutido en el siguiente capítulo.





# Resultados

---

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos. Primero se discuten las líneas de emisión obtenidas y su evolución temporal, así como el ajuste empleado y la selección de datos.

Como uno de los principales objetivos, se presenta la comparación de intensificación entre las diferentes técnicas de acuerdo a los espectros obtenidos.

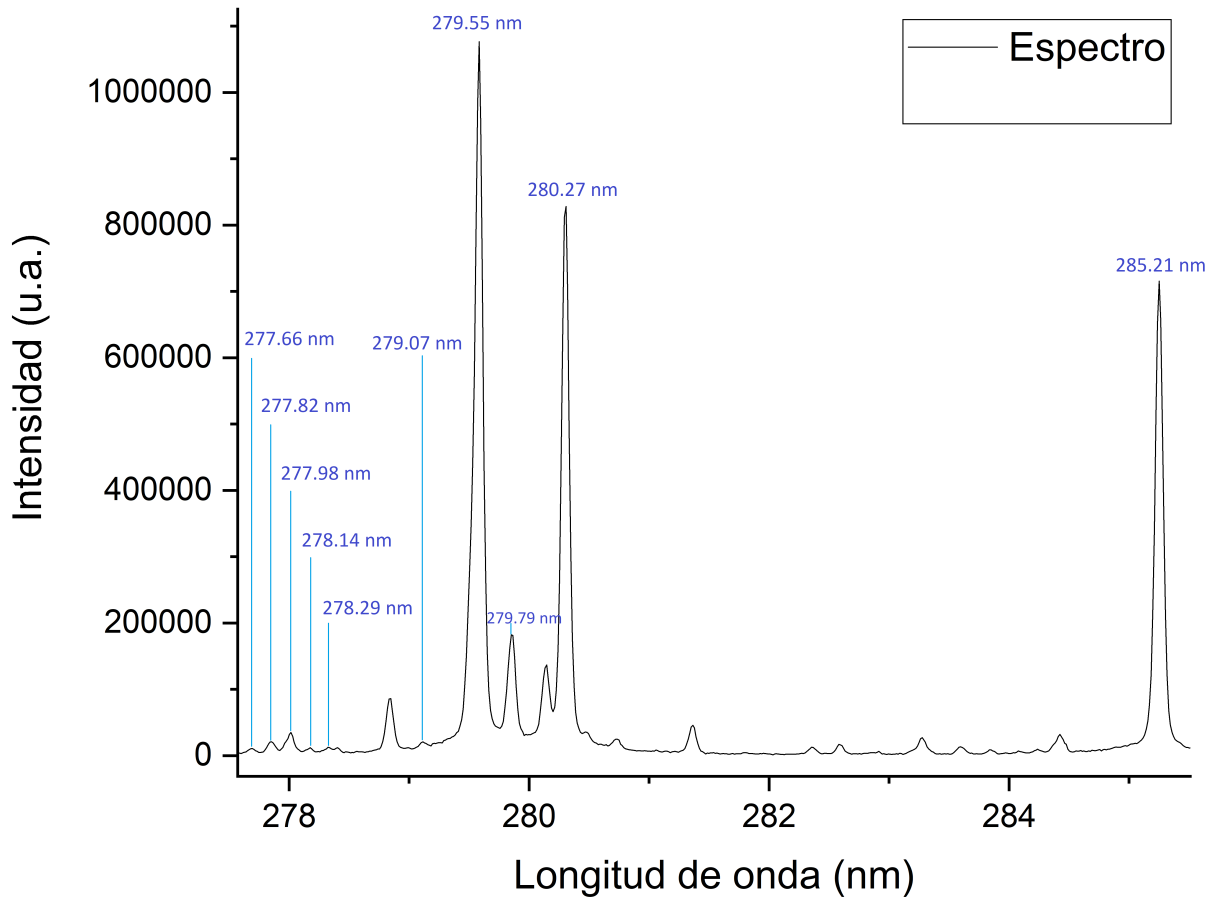
Después, se presenta la caracterización física del plasma. Se estudia la densidad y temperatura, junto a su variación temporal en función de cada técnica. Además, se describe la estructura del programa desarrollado para los cálculos, cuyo código se anexa en el apéndice C.

Se menciona también la comparación de materia ablacionada entre las diferentes técnicas. Por lo que se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de los cráteres.

## 3.1. Líneas de emisión

En el capítulo previo se señaló que para caracterizar al plasma se utilizarían las líneas de emisión neutras (Mg I): 277.66 nm, 277.82 nm, 277.98 nm, 278.14 nm y 285.21 nm; junto con las líneas iónicas (Mg II): 279.07 nm, 279.55 nm, 279.79 nm y 280.27 nm. Un espectro de emisión se puede observar en la figura 3.1. Como se observa, existen tres secciones principales: el conjunto de 5 líneas neutras, las 4 líneas iónicas y la línea aislada en 285.21 nm.

La figura 3.2 presenta, con mayor detalle, las 5 líneas neutras de la primer sección. Estas líneas poseen características similares: baja intensidad, mayores niveles de ruido, contaminación y superposición. En primer lugar, las líneas 277.82 nm y 277.98 nm están en constante superposición y existe contaminación por Fe II en la línea 277.98 nm. Para evitar fluctuaciones en el área, provenientes de deconvolución, su uso se limitó a casos puntuales. No obstante, al ser líneas neutras, conforme avanza el tiempo adquieren una mejor resolución. La línea 278.29 nm, debido a su baja intensidad, se encuentra superpuesta a la línea de Fe II adyacente por lo que su uso fue mínimo. Debido a la irregularidad en este conjunto, para la mayoría de los tiempos solo se usaron las líneas 277.66 nm y 277.14 nm. Como su intensidad es baja, en general se utilizó solo una o ninguna, teniendo como única línea neutra a 285.21 nm. Esta última línea se encontró aislada para la mayoría de los tiempos salvo cuando estuvo presente la descarga de alta tensión.



**Fig. 3.1:** Espectro obtenido a 10  $\mu$ s en condiciones normales. Se señala el conjunto de líneas iónicas y neutras de magnesio. Las unidades de intensidad son arbitrarias.

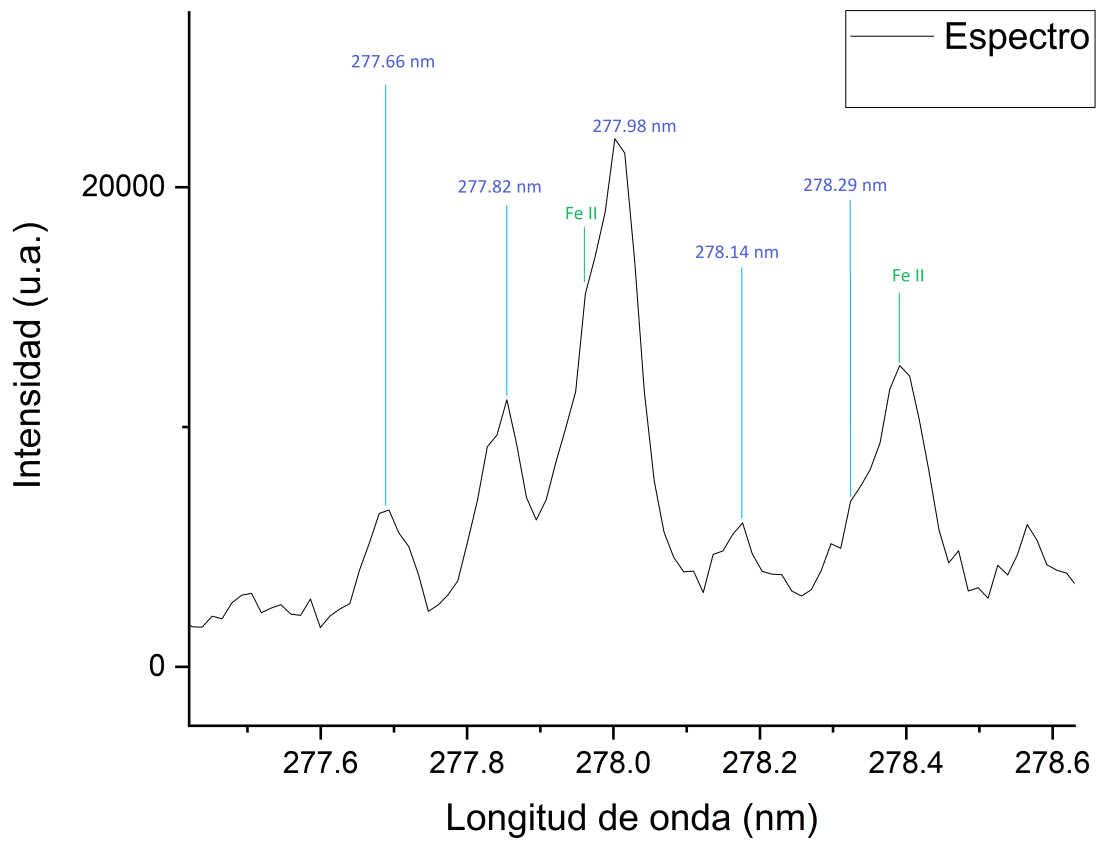


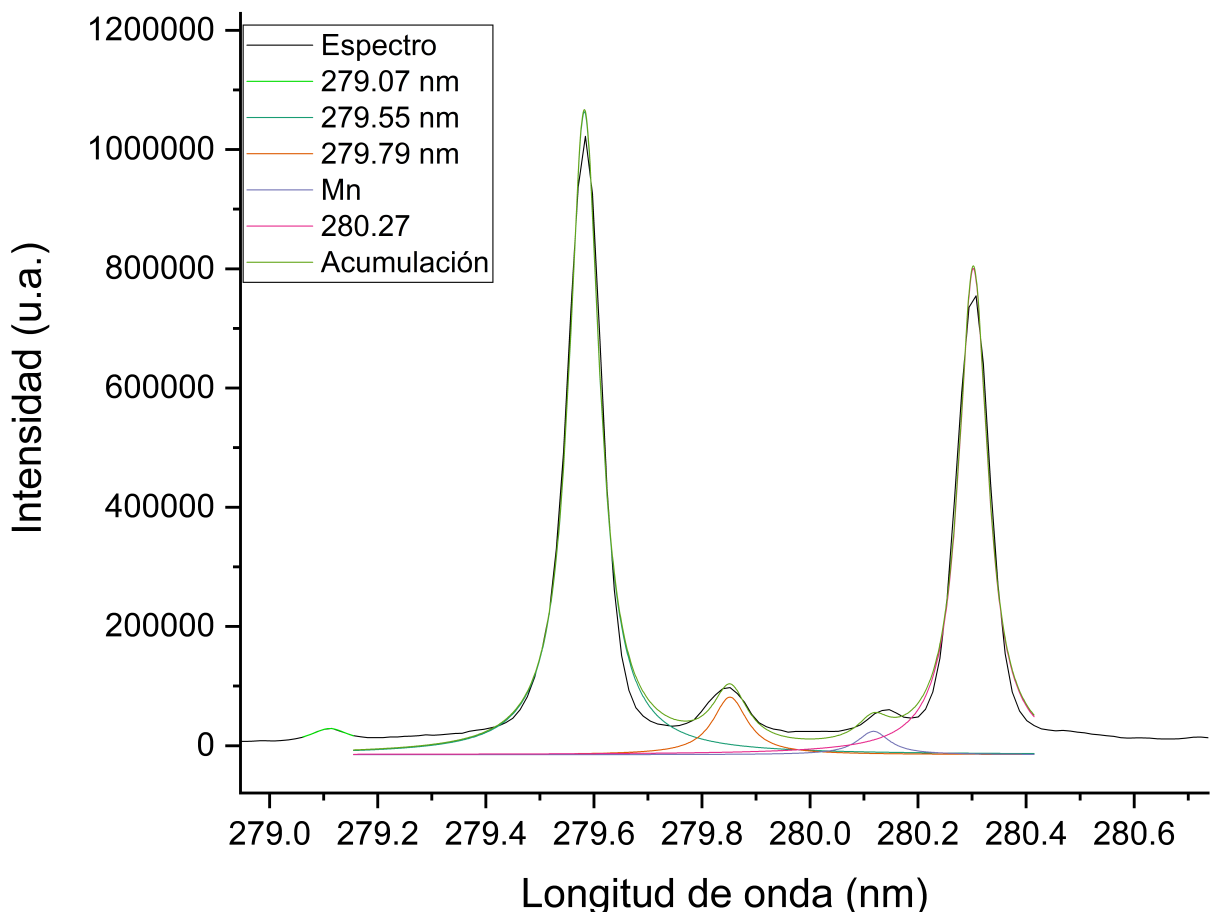
Fig. 3.2: Espectro correspondiente al rango de 5 líneas neutras, tomado con  $7 \mu s$  de retraso.

### 3. RESULTADOS

En este caso se registraron algunos espectros con intensificación de las líneas de cromo. Ya que el cromo, es un componente de los electrodos, se intuye que existió desprendimiento de átomos de cromo hacia el plasma. Sin embargo, la calidad de esta línea en cuanto a aislamiento y alta intensidad, se convirtió en la línea ideal para el análisis de la densidad electrónica.

En el caso de las líneas iónicas, estas presentan una alta intensidad y mayor resolución. Además, deforman la base de las líneas en la zona 278 nm, lo cual requirió una corrección del fondo para estas 5 líneas. En el caso de la línea 279.07 nm, su intensidad es baja y decrece rápidamente, difundiéndose en el fondo con el tiempo. La línea 279.55 nm, si bien tiene una alta intensidad, se encuentra adyacente a una línea de Mn I. De hecho, existe un conjunto de tres líneas (figura 2.16), presumiblemente de manganeso I: una adyacente a la línea 279.55 nm, la segunda en la posición de la línea 279.79 nm y la tercera entre las líneas 279.79 nm y 280.27 nm. La intensidad de estas tres líneas (al ser neutras) es creciente en el tiempo, mientras que la intensidad en las líneas iónicas es decreciente. Por tanto, conforme el tiempo de medición avanza, la línea 280.27 nm se convierte en la única utilizable. Además, estas líneas se encuentran en superposición, por lo que su ajuste requiere deconvolución, como se muestra en la figura 3.3.

#### Espectro en líneas iónicas



**Fig. 3.3:** Líneas iónicas con ajuste Lorentz, además se muestra una línea atribuida a manganeso. Se tomó con 7  $\mu$ s de retraso.

Si bien la deconvolución es un procedimiento estándar, añade factores adicionales de incertidumbre por lo que el uso de estas líneas requiere cuidado. Nuevamente, se reafirmó a la línea 285.21 nm para el estudio de la densidad electrónica.

Se mencionó implícitamente que las intensidades no solo cambian con el tiempo, sino que lo hacen diferente para diferente grado de ionización. Recordemos que en los primeros momentos del plasma la radiación dominante es la emisión continua *Bremsstrahlung*, que da paso a las emisiones iónicas y después, por recombinación, a las neutras. De acuerdo con V.N. Rai y S.N. Thakur [6], la densidad iónica se concentra cerca de la superficie del blanco, mientras que la densidad neutra es dominante durante la expansión del plasma. Entonces, la ionización se concentra en la superficie muestral, pero con la expansión y recombinación la mayor parte de la señal corresponde a emisiones neutras. Esto explica por qué en instancias tempranas las líneas iónicas tienen una alta intensidad mientras que el conjunto de neutras (zona 278 nm) es apenas resoluble. Así, conforme el tiempo avanza la zona 278 nm se resuelve mejor, mientras que las tres líneas de Mn I suplantán a las líneas iónicas.

Adicionalmente, de acuerdo con Leis *et al.* [63], una alta intensidad iónica indica altas temperaturas en el plasma. Por tanto, se esperó que la temperatura fuera muy alta en el inicio de las mediciones ( $\sim 0.2 \mu s$ ), decayendo conforme disminuye la ionización. Además, bajo calentamiento muestral las líneas son medibles más tiempo, por lo que se espera que la temperatura se mantenga más tiempo que en condiciones normales.

## 3.2. Intensificación

Hemos visto que las líneas espectrales poseen cierta intensidad. Se ha señalado que uno de los objetivos fundamentales de este trabajo es describir el comportamiento de la intensidad bajo diferentes esquemas de reexcitación. Sin embargo, existe un factor adicional al considerar la intensificación de una línea de emisión: el ruido espectral.

La señal obtenida se encuentra sobre un fondo que tiende a limitar la capacidad de detección, por lo que su minimización es necesaria en muchas de las aplicaciones de *LIBS*. El ruido se distribuye como una variable aleatoria con media nula, por lo cual se cuantifica mediante su desviación estándar y la proporción de la señal a esta.

Esta proporción se denomina relación señal ruido (*SNR*, *Signal-to-Noise-Ratio*) y se define de la siguiente forma [14]:

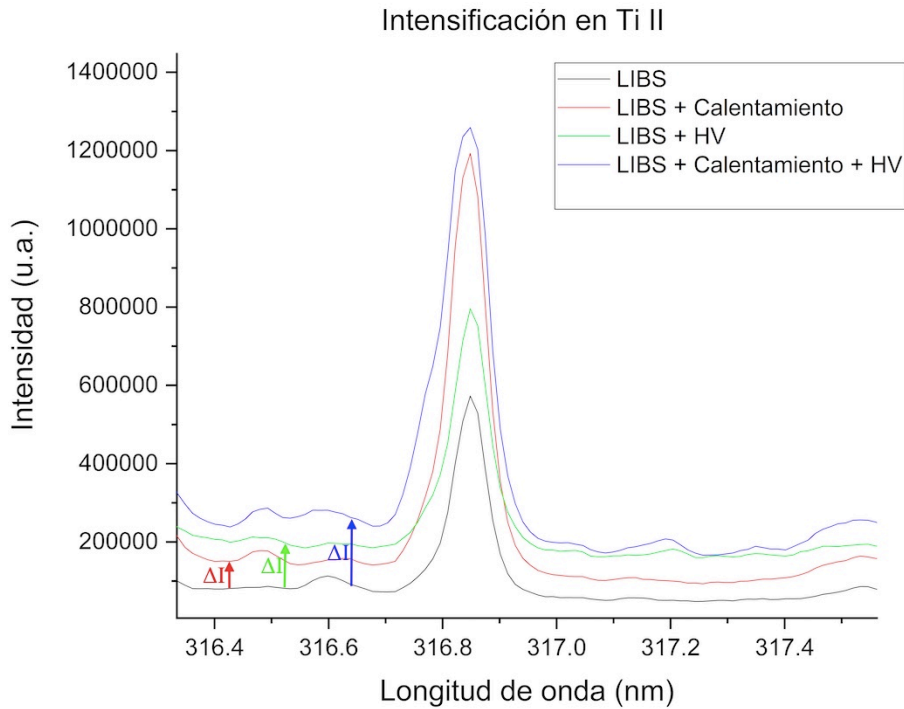
$$SNR = \frac{I}{\sigma_R}, \quad (3.1)$$

donde  $I$  corresponde a la intensidad de la transición analizada y  $\sigma_R$  a la desviación estándar del ruido espectral.  $\sigma_R$  se obtiene tomando una muestra de intensidades en el fondo del espectro y calculando su desviación estándar.

Este parámetro proporciona una medida de la intensificación, pues clarifica no solo qué tanto aumenta la señal, sino cuánto de este aumento es útil.

### 3. RESULTADOS

Como se mencionó, se realizaron mediciones centradas en 311.07 nm integrando en tiempo la emisión. A partir de esto se consideró la línea de Ti II en 316.85 nm. La figura 3.4 presenta una muestra de espectros de esta transición con las cuatro técnicas utilizadas.



**Fig. 3.4:** Emisión integrada en tiempo de la línea 316.85 nm de Ti II. Se destaca el cambio en la intensidad ( $\Delta I$ ) al aplicar las técnicas de reexcitación.

Como puede verse, esta línea de emisión exhibe un aumento en intensidad para el calentamiento, la alta tensión y el uso simultáneo de ambas.

Para cuantificar el aumento en SNR se tomaron 3 espectros por cada técnica con los correspondientes ajustes Lorentz para obtener la altura, es decir, la intensidad de la transición. Además, se seleccionaron muestras del fondo espectral con cuya desviación estándar fue calculada la relación señal ruido. El promedio de SNR obtenido para cada técnica se muestra en la tabla 3.1. La incertidumbre se obtiene a partir de la desviación estándar de los datos obtenidos.

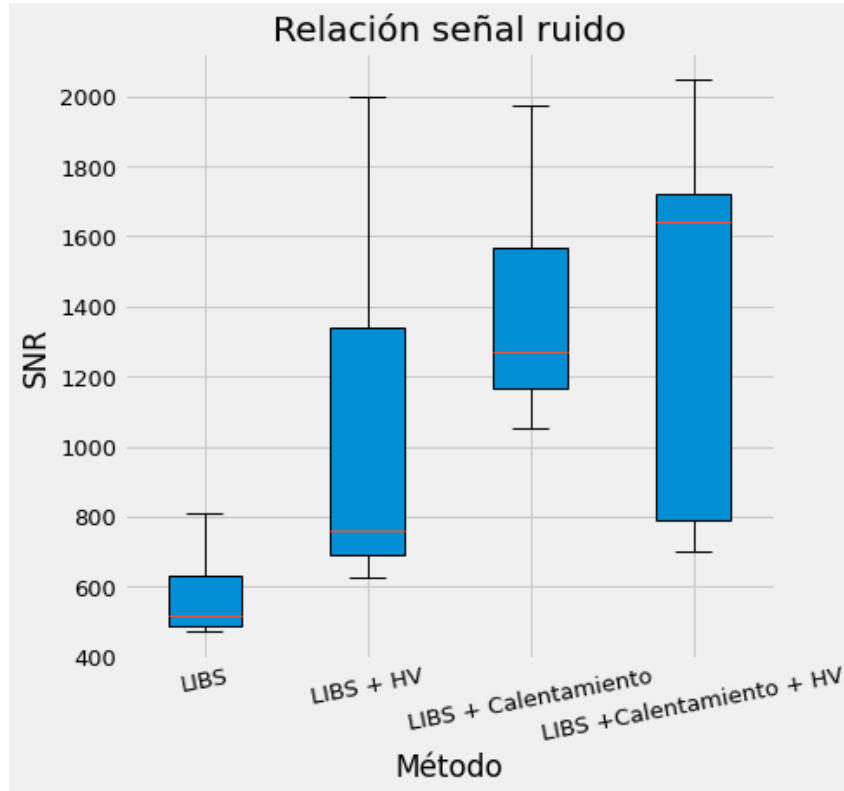
**Tabla 3.1:** Promedio obtenido en SNR para cada técnica.

<i>Técnica</i>	<i>SNR</i>
LIBS	$580 \pm 140$
LIBS + Calentamiento	$1400 \pm 370$
LIBS + HV	$1080 \pm 590$
LIBS + Calentamiento + HV	$1380 \pm 600$

Los datos obtenidos sugieren que no solo la intensidad, sino que la señal aumenta hasta un factor de dos. Sin embargo, el error obtenido (a partir de la desviación debida al promedio

de los datos) es considerable. En particular, con alta tensión es notorio el error añadido por la descarga.

Para tener mejor visualización estadística de los resultados obtenidos, se presenta la figura 3.5 con la comparación entre las técnicas.



**Fig. 3.5:** Relación Señal Ruido obtenida con la línea 316.85 de Ti II. Se obtuvo la razón Señal Ruido para las cuatro técnicas de reexcitación, calentamiento realizado a  $(389 \pm 5) ^\circ C$  y descarga de 12 kV. El diagrama ordena al conjunto de datos y los divide en 4 cuartiles. El brazo inferior abarca del valor mínimo al primer cuarto de datos, la caja abarca del primer al tercer cuarto y el brazo superior del tercer cuarto al dato máximo. La línea roja indica el segundo cuarto (mediana).

Tenemos una superposición entre las técnicas de reexcitación. La medición con calentamiento posee el rango menor entre datos y la mayor diferencia respecto a la medición en condiciones normales. Además, la figura sugiere que la reexcitación aumenta el error. Esto podría atribuirse a un aumento en la cantidad de electrones libres.

Para evaluar los resultados se realizaron pruebas de hipótesis, tanto prueba T (asumiendo varianzas iguales) como su variante Welch (sin asumir relación entre varianzas). Se encontró que con una confianza del 95 %, tanto el calentamiento como la doble reexcitación aumentan la relación señal ruido respecto a la obtenida en condiciones normales. Resultó ambiguo si la descarga de alta tensión también produce un aumento, existiendo una inclinación estadística hacia este resultado. Finalmente, se analizó la diferencia entre los resultados obtenidos con calentamiento y doble reexcitación, obteniéndose que no hay diferencia estadística entre estas dos técnicas.



Con esto se concluyó que, respecto a la transición analizada, la descarga de alta tensión no es suficiente para proporcionar un aumento sustancial en la relación señal ruido debido al ruido que agrega al espectro. Por otra parte, la aplicación de la descarga de alta tensión no produce cambios en la relación señal ruido si la muestra se mantiene caliente. El aumento del ruido se adjudica a la variación en la aplicación de reexcitación. Es decir, el calentamiento se aplica de manera continua, pero la descarga ocurre en un momento específico cuando se alcanza el umbral de ruptura. Además, la descarga añade grados de libertad al plasma mediante electrones libres. Por tanto, si además se calienta el ambiente circundante a la muestra, el cambio en la ruptura añadirá mayor ruido.

Ahora bien, la intensificación de las líneas de emisión es un proceso específico a la transición, tanto en las condiciones empleadas como en el tiempo de medición. Por tanto, para obtener una SNR o un límite de detección se requiere el análisis específico para la transición requerida. No obstante, se encontró que el calentamiento muestral es una forma efectiva de aumentar la intensidad en el espectro de emisión, con adición mínima de ruido, permitiendo un aumento efectivo en la SNR. Por otra parte, la descarga de alta tensión produce un aumento efectivo en la intensidad de emisión pero aumenta el ruido, complicando el análisis de SNR.

Como se ha señalado, la emisión depende de los procesos internos en el plasma que tienen como producto fotones. Así, un aumento en los fotones emitidos en las transiciones del plasma es un indicio del aumento en la ionización al interior del plasma. Además, los resultados obtenidos en esta sección sugieren que la sensibilidad de *LIBS* aumenta mediante las técnicas de reexcitación utilizadas. Por tanto, se requiere estudiar la relación entre la intensificación y los cambios en los procesos físicos en el plasma motivados por las técnicas de reexcitación. A continuación se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la densidad y temperatura electrónica.

### 3.3. Densidad electrónica

En la sección 1.2.3 se describió el proceso para obtener la densidad electrónica a partir del ensanchamiento Stark. Más adelante se verá que el efecto Stark es la principal fuente de ensanchamiento de líneas. Sin embargo debemos considerar un factor adicional, el ensanchamiento debido a la instrumentación. En el caso de la instrumentación utilizada, el ensanchamiento tiene una magnitud de 0.07 nm y un perfil Lorentz. Esto es medido en el laboratorio de manera rutinaria mediante una lámpara de baja presión de HgAr.

Es conveniente recordar de la sección 1.2.2.5 que estudiamos al perfil observado  $I_0(\omega)$  como una convolución entre el perfil instrumental  $I_i(\omega)$  y el real  $I(\omega)$ , de acuerdo con:

$$I_0(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x)I_i(\omega - x)dx, \quad (3.2)$$

cuya solución, cuando se tienen perfiles tipo Lorentz (ensanchamiento Stark e instrumental) está dada por:

$$FWHM = FWHM_0 - FWHM_i \quad (3.3)$$

siendo  $FWHM$  el ancho real,  $FWHM_0$  el ancho medible y  $FWHM_i$  el instrumental.

Si bien también existe la expresión para un par de perfiles Gauss, en las condiciones de *LIBS* el ensanchamiento Doppler suele ser menor que el instrumental [2, 14]. Por tanto, considerando como ancho real solo el ancho Stark y que el medido es de un perfil Lorentz (despreciando la contribución Voigt) tenemos que,

$$\lambda_S = \Delta\lambda - \lambda_i, \quad (3.4)$$

donde  $\lambda_S$  es el ancho Stark,  $\Delta\lambda$  el ensanchamiento de línea y  $\lambda_i$  el ensanchamiento instrumental.

Por otra parte, recordando que la densidad electrónica está dada por:

$$n_e = \lambda_S \left( \frac{n_r}{2w} \right), \quad (3.5)$$

siendo  $n_e$  la densidad electrónica del plasma,  $\lambda_S$  el ensanchamiento Stark,  $n_r$  la densidad electrónica de referencia en la que se mide el parámetro Stark  $w$ .

Por tanto, considerando el ensanchamiento instrumental tipo Lorentz, la densidad electrónica del plasma está dada por:

#### Densidad electrónica

$$n_e = (\Delta\lambda - \lambda_i) \left( \frac{n_r}{2w} \right). \quad (3.6)$$

Donde  $\Delta\lambda$  es el ancho medido de cada línea bajo un ajuste Lorentz,  $\lambda_i$  es el ensanchamiento instrumental y  $w$  es el parámetro Stark correspondiente a la densidad electrónica de referencia  $n_r$ .

Considerando lo anterior, se requieren los parámetros Stark de las transiciones junto con sus densidades de referencia. Los parámetros de algunas transiciones se presentan en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2:** Parámetros Stark y densidades electrónicas de referencia: longitud de onda ( $\lambda_{mn}$ ), ancho Stark ( $w$ ) y densidad electrónica de referencia ( $n_r$ ). Los datos para la línea neutra 285.213 nm fueron extraídos de [45], tomados a temperatura 13,370 K. Los parámetros para las líneas iónicas fueron obtenidos en [64], tomados a una temperatura de 26,000 K.

$\lambda_{mn}$ (nm)	$w$ ( $10^{-12}m$ )	$n_r$ ( $10^{17}cm^{-3}$ )
285.213	7.1	1.28
279.078	17.8	1.1
279.553	9.6	1.1
279.799	15.8	1.1
280.27	10.4	1.1

No se presentan los parámetros de todas las líneas debido a la selección descrita con anterioridad. En general existe contaminación, principalmente por Mn (también cromo y vanadio,

provenientes de los electrodos), que complica la medición en tiempos determinados. Esto se debe a que con el tiempo las líneas de Mn I ganan intensidad, más adelante veremos que el método de Saha-Boltzmann puede sobrellevar la pérdida de líneas. De las líneas obtenidas la de mayor definición, aislamiento y menor cantidad de contaminación en los tiempos medidos es 285.21 nm. Además, sus parámetros Stark fueron reportados [45] a una temperatura que corresponde al rango habitual de *LIBS*.

A partir de los datos y junto con los parámetros señalados en la tabla 3.2 se obtuvieron las densidades electrónicas en los tiempos de retraso medidos. La figura 3.6 compara la evolución de la densidad electrónica entre las mediciones en condiciones normales y cada técnica de reexcitación.

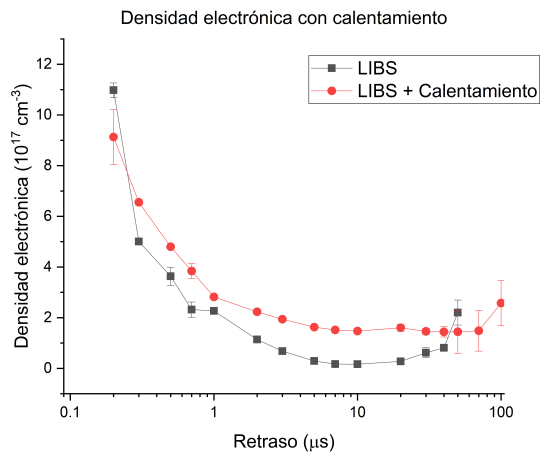
La figura 3.6 muestra que en general, la densidad electrónica es monótona decreciente. Sin embargo, los últimos tiempos medidos presentan un aumento que se atribuye al ajuste realizado y a la pérdida de definición espectral y no a un significado físico.

El efecto del calentamiento muestral se presenta en la figura 3.6a), este proporciona un aumento continuo en la densidad electrónica y teniendo el ritmo de decaimiento menor. El caso con descarga eléctrica se muestra en la figura 3.6b), la densidad electrónica se mantiene hasta la zona de descarga ( $0.7 \mu s - 1.2 \mu s$ ), donde presenta un pico. Después de la descarga se mantiene por encima de *LIBS* y posteriormente decae de manera similar, tendiendo al comportamiento normal. En la figura 3.6c) se observa un comportamiento similar al de ambas técnicas, existe un pico en la zona de descarga pero desciende lentamente hasta cerca de  $13 \mu s$ . En  $1.5 \mu s$  es muy elevada y con un error muy alto, esto se adjudica al error añadido por la descarga de alta tensión. Los errores presentados corresponden a la desviación estándar de los promedios en cada tiempo. Los valores obtenidos en condiciones normales y calentamiento no presentan desviación significativa, pero la descarga de alta tensión aumenta considerablemente el error obtenido.

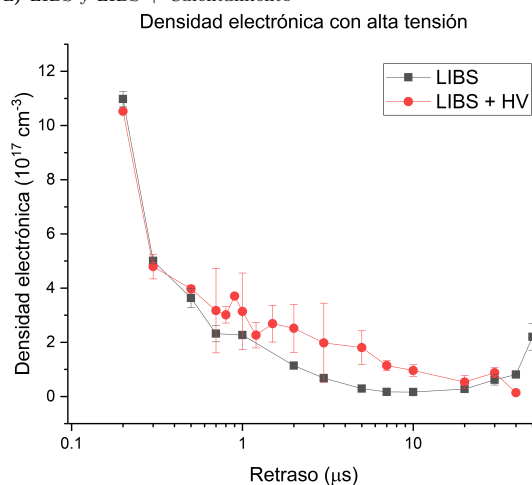
Para una comparación clara entre las cuatro técnicas, en la figura 3.7 se muestran las cuatro evoluciones temporales de la densidad electrónica.

Las cuatro técnicas presentan un inicio similar, el calentamiento presenta un aumento en la densidad previo a la zona de descarga. En la zona de descarga son notorios ambos picos, siendo la medición en condiciones normales menor en los tiempos posteriores. Después de esta zona, la medición en alta tensión mantiene un comportamiento similar al de calentamiento muestral. En torno a  $10 \mu s$  la medición con alta tensión presenta un descenso y por otra parte, la medición con calentamiento se mantiene hasta los  $100 \mu s$ . Este tiempo es el doble respecto a la duración del experimento utilizando solo el láser. Entonces, la reexcitación por calentamiento aumenta la duración de emisión, contribuyendo al aumento en la intensidad detectada. La doble reexcitación asciende en la zona de descarga, al igual que la descarga tiene solo un pico y después baja, a partir de esta zona la doble reexcitación presenta la densidad electrónica más alta.

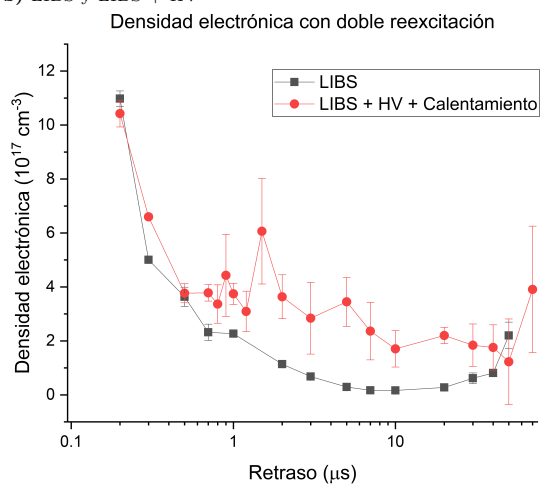
El calentamiento muestral aumenta de manera continua la densidad electrónica y la mantiene elevada por más tiempo. Para explicar estos resultados consideremos que la muestra se encuentra sobre una parrilla que proporciona energía no solo a la pastilla sino al aire circundante. Como se mantiene el sistema encendido durante las adquisiciones, el aire adquiere también una temperatura similar, esto lleva a una disminución en su densidad. Por otra parte, la energía cedida a la muestra aumenta la energía cinética de sus partículas. Por tanto, si la ablación ocurre



a) LIBS y LIBS + Calentamiento

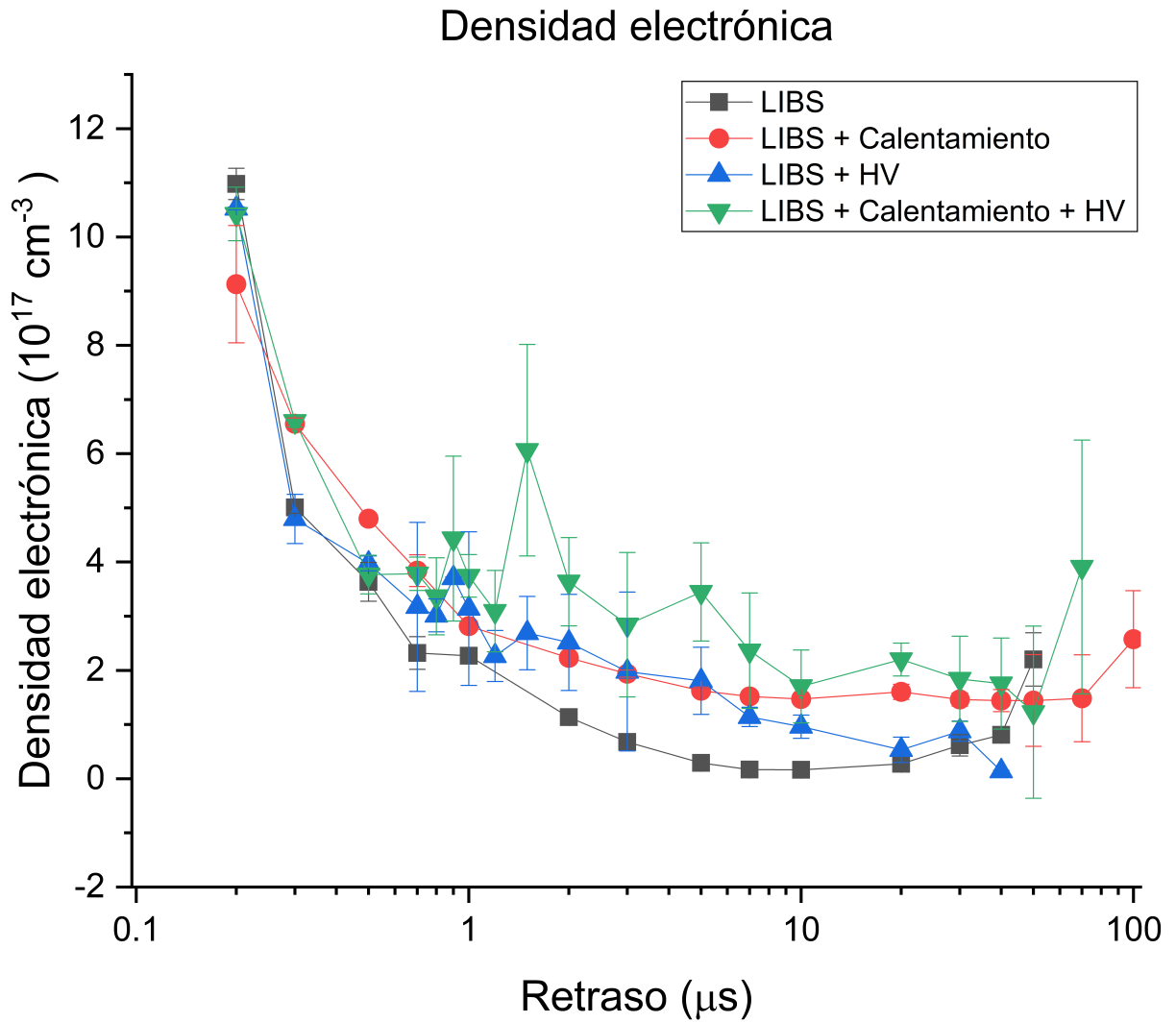


b) LIBS y LIBS + HV



c) LIBS y LIBS + Calentamiento + HV

**Fig. 3.6:** Resultados obtenidos para la densidad electrónica de cada técnica de reexcitación con respecto al comportamiento en condiciones normales. El error reportado corresponde a la desviación estándar debida al promedio de datos. a) Comparación entre condiciones normales y calentamiento a  $389 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ , se realizaron retrasos entre  $0.2 \mu s$  y  $100 \mu s$ . b) Densidad con descarga de alta tensión respecto al perfil en condiciones normales, la descarga de  $12 \text{ kV}$  se aplicó en  $0.7 \mu s$ , se midió en un intervalo entre  $0.2 \mu s$  y  $50 \mu s$ . c) Doble reexcitación comparada con el perfil en condiciones normales, las condiciones de calentamiento y descarga de alta tensión son análogas y el intervalo de medición corresponde a  $0.2 \mu s$  y  $70 \mu s$ .



**Fig. 3.7:** Densidad electrónica en los cuatro métodos. El calentamiento se realizó a  $389 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  y la descarga de 12 kV se aplicó a  $0.7 \mu\text{s}$  del disparo láser.

con cierta energía umbral, la energía extra facilita la ablación. De este modo el material se ablaiona con mayor facilidad y en un ambiente de baja densidad, como resultado el plasma se puede expandir durante más tiempo. Más adelante se mostrará que efectivamente hay un aumento en la materia removida, como se sugiere en las intensidades y en la densidad electrónica.

Por otra parte, debido a la configuración utilizada, la descarga se limita al plasma de ablación. La descarga es en sí una fuente de electrones extra, pero el arreglo experimental consiste en un arco que va de un electrodo al otro (a través del plasma) por lo que los electrones circulan temporalmente. Por lo que, si bien el flujo total de electrones es cero, hay una cantidad extra de electrones durante la descarga<sup>1</sup> que aumentan no solo la densidad electrónica, sino la tasa de ionización en la materia ablacionada mediante colisiones. Esto ocasiona un pico en la densidad durante la descarga, pero al ser solo un impacto temporal, no evita que la densidad continúe decreciendo.

Así, ambas técnicas tienen un efecto considerable en la densidad electrónica mediante procesos distintos, esto debido a la naturaleza de cada una (el calentamiento es continuo y la descarga es momentánea). Sin embargo, aunque sus efectos no evolucionan del mismo modo, la combinación de ambas técnicas constituye un aumento adicional al de cada técnica individual.

A partir de lo obtenido en esta sección, es posible interpretar el aumento observado en la intensidad de emisión. En la sección 1.2.1 se señaló que a medida que el plasma evoluciona emite fotones, estos son registrados en el espectro de acuerdo a la transición correspondiente. El aumento en la densidad electrónica descrito en esta sección, junto con un plasma ópticamente delgado, conllevan a un aumento en la intensidad medida. A su vez, esto puede corroborarse mediante la medición de la materia removida, pues una mayor remoción implica un aumento en las especies disponibles. Esto será estudiado en la sección 3.5. Por otra parte, la descarga de alta tensión es una fuente directa de electrones libres al plasma, lo que conlleva un aumento en la ionización tal como se encontró en esta sección. Así, se aumentan las emisiones y a partir de esto fue posible registrar una mayor intensidad en la transición analizada.

## 3.4. Temperatura del plasma

Se ha dicho que la temperatura del plasma es obtenible mediante procedimientos como el método del gráfico de Boltzmann y el gráfico de Saha-Boltzmann, discutidos en la sección 1.2.4. Sin embargo, la selección de líneas realizada limita el método de Boltzmann puesto que en este se analizan por separado líneas neutras e iónicas, requiriendo mínimo dos de cada una para poder obtener gráficos. En este caso, existen tiempos en los que solo hay una línea neutra o una iónica, por lo que los gráficos de Boltzmann no son consistentes y obtenibles en todos los casos. Por tanto, la principal herramienta de análisis en cuanto a la temperatura del plasma resultó ser el método de Saha-Boltzmann.

---

<sup>1</sup>Se mencionó que la descarga tiene una intensidad en el orden de 100 A ( $1 \text{ A} \approx 6 \times 10^{18}$  electrones por segundo), durante  $0.5 \mu\text{s}$  hay una circulación adicional de, aproximadamente,  $3 \times 10^{12}$  electrones.

### 3. RESULTADOS

A partir de los espectros obtenidos se realizaron ajustes Lorentz a las líneas, el resultado de interés en los ajustes son las áreas y los anchos. Recordando la ecuación de Saha-Boltzmann:

$$\underbrace{\ln \left( \frac{I_{mn}^z \lambda_{mn}}{A_{mn}^z g_m^z} \right)}_y - z \ln \left[ 2 \left( \frac{m_e k}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{N_e} \right] = \underbrace{-\frac{1}{kT}}_m \underbrace{\left[ E_m^z + \sum_{k=0}^{z-1} (E_\infty^k - \Delta E_\infty^k) \right]}_x + \underbrace{\ln \left( \frac{hcN^0}{Q^0(T)} \right)}_b, \quad (3.7)$$

con la corrección al potencial de ionización:

$$\Delta E_\infty^{z-1} = 3z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{4\pi N_e}{3} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (3.8)$$

Tenemos que el área se utiliza para medir al parámetro de intensidad  $I^z$ , mientras que el ancho se utiliza para obtener la densidad electrónica junto con el ensanchamiento Stark. Dado que el término con la función de partición  $Q^0(T)$  no es requerido para la obtención de la temperatura, los parámetros adicionales requeridos son: las energías, tanto de ionización como la correspondiente al nivel superior; las probabilidades de transición y la longitud de onda de cada nivel. Estos fueron obtenidos de la base de datos del *NIST* [65] y son compilados en la tabla 3.3.

**Tabla 3.3:** Parámetros utilizados para la resolución de la ecuación de Saha-Boltzmann. Tanto la energía del nivel superior ( $E_m$ ), como el producto entre la probabilidad de transición y la degeneración del nivel superior ( $A_{mn}g_m$ ) se obtuvieron en la base de datos del *NIST* [65].

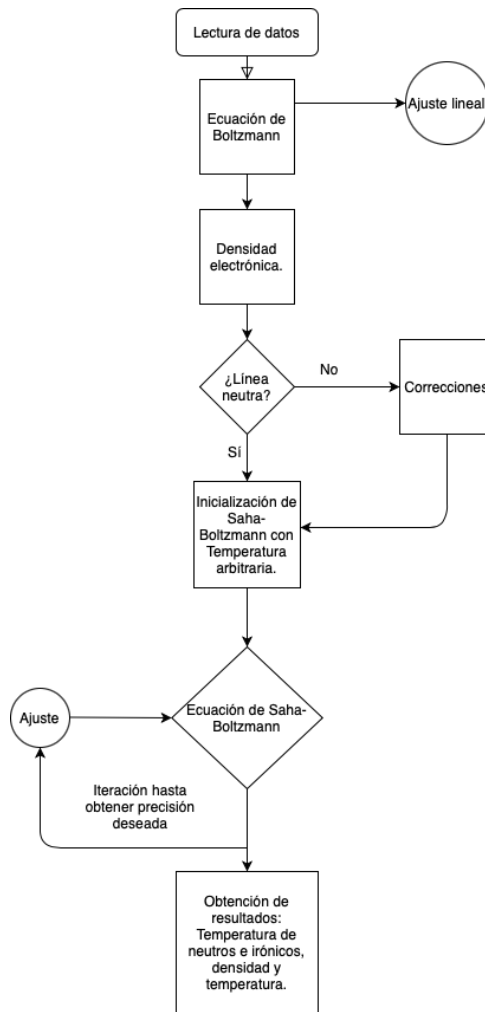
$\lambda_{mn}$ (nm)	$E_m$ (eV)	$A_{mn}g_m$ (1/s)
277.669	7.175454	6.60E+08
277.827	7.170428	5.46E+08
277.983	7.17042	2.04E+09
278.142	7.16787	5.43E+08
278.297	7.170428	6.42E+08
285.213	4.3458028	1.47E+09
279.078	8.863762	1.60E+09
279.553	4.433784	1.04E+09
279.799	8.863654	2.87E+09
280.27	4.422431	5.14E+07

Los niveles utilizados corresponden a los átomos neutros y a la primera ionización, es decir,  $z \in \{0, 1\}$ . Por tanto, la suma en la ecuación 3.7 es de la forma:

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{z-1} (E_\infty^k - \Delta E_\infty^k) &= \sum_{k=0}^0 (E_\infty^k - \Delta E_\infty^k) \\ &= E_\infty^0 - \Delta E_\infty^0 \\ &= E_\infty^0 - 3 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{4\pi N_e}{3} \right)^{\frac{1}{3}}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Por tanto, la única energía de ionización requerida es la correspondiente al nivel neutro, cuyo valor:  $E_{\infty}^0 = 7.646236 \text{ eV}$ , también fue obtenido de la base de datos del *NIST* [65].

Por otra parte, en la sección 1.2.4 se obtuvo la ecuación de Saha-Boltzmann mediante un proceso iterativo entre niveles de energía, a partir de la ecuación de Boltzmann. Por esta razón es requerido un procedimiento iterativo para resolver la ecuación de Saha-Boltzmann en términos de la temperatura. Para esto, se desarrolló un programa en lenguaje C con código (escrito para sistemas Unix) consultable en el apéndice C.1 y cuya estructura se resume en la figura 3.8. El

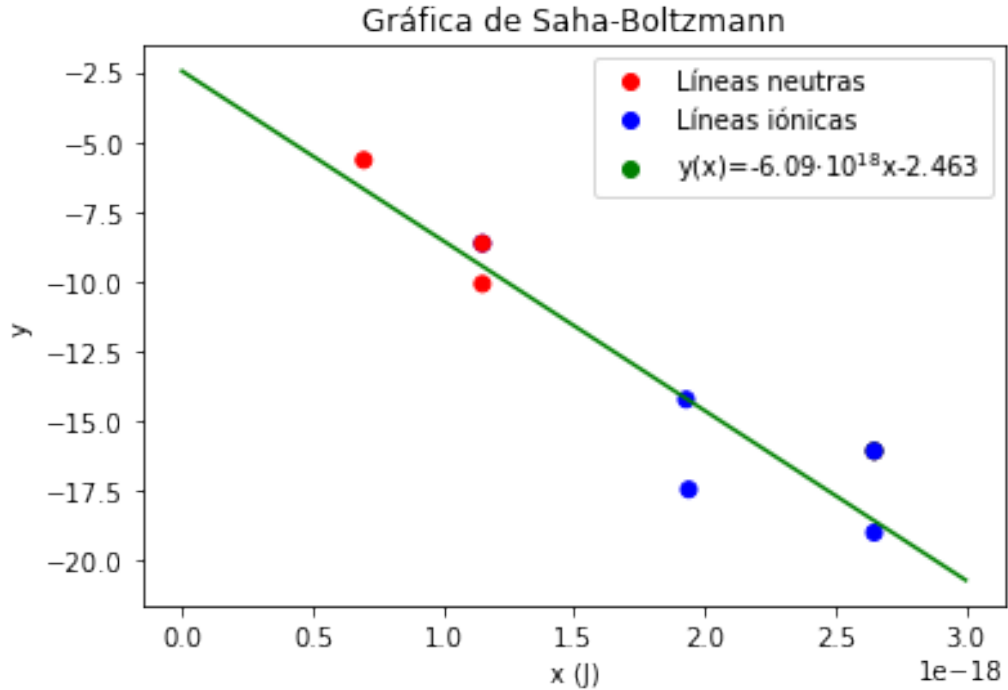


**Fig. 3.8:** Estructura del programa elaborado para obtener las características físicas del plasma.

programa recibe los datos de la tabla 3.3 junto con los correspondientes a cada línea: longitud de onda, ancho y área (estos tres parámetros cambian con cada conjunto de datos, es decir, en cada tiempo). También se utiliza la energía de ionización y el ensanchamiento instrumental ( $\Delta\lambda = 0.07 \text{ nm}$ ). Como resultado devuelve la densidad electrónica de cada transición, la temperatura de líneas iónicas, neutras y la temperatura de Saha-Boltzmann. Además, se calcula el error del ajuste mediante mínimos cuadrados.

Un ejemplo del resultado del programa, aplicado a condiciones normales con un retraso de  $10 \mu\text{s}$ , se muestra en la figura 3.9. Como se mencionó, una de las principales dificultades está





**Fig. 3.9:** Gráfica de Saha-Boltzmann obtenida a partir de *LIBS* en condiciones normales con retraso de  $5 \mu s$ . Se presentan las líneas neutras: 285.21 nm, 277.66 nm y 278.14 nm; junto con las líneas iónicas: 279.07 nm, 279.55 nm, 279.79 nm y 280.27 nm. Estas líneas dan lugar al ajuste lineal cuya temperatura es  $(11.891 \pm 2.029) \times 10^3 K$ . El programa tomó 9 iteraciones para lograr una precisión de 0.00055%.  $x$  e  $y$  corresponden a lo definido en la ecuación 3.7.

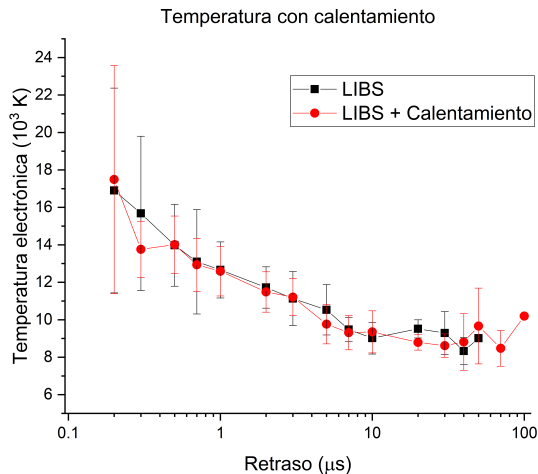
en la selección de líneas. En este caso se utilizaron solo dos líneas neutras de la zona 278 nm.

Así, con el método de Saha-Boltzmann se obtuvo la temperatura electrónica del plasma. La evolución temporal con cada técnica y su comparación respecto a lo obtenido en condiciones normales son presentadas en la figura 3.10.

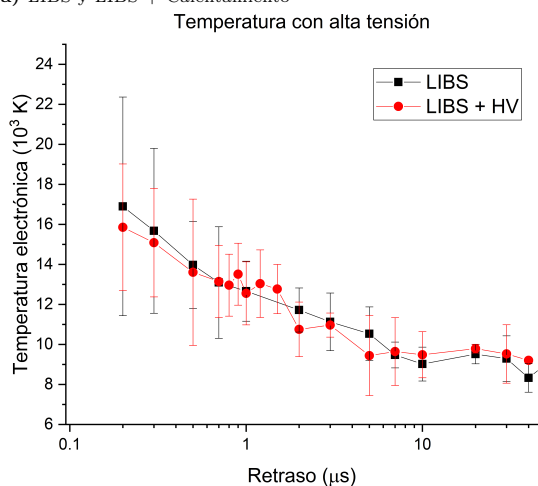
En la figura 3.10 se observa que la temperatura, además de ser monótona decreciente, tiene un comportamiento aproximadamente exponencial (la escala es logarítmica). Además, se mantiene similar al aplicar calentamiento, de acuerdo a lo mostrado en la figura 3.10a), donde se observa que el aumento de temperatura no es apreciable. No obstante, presenta una duración hasta 100% mayor, pues en condiciones normales resulta difícil ajustar las líneas cerca de los  $50 \mu s$  y con calentamiento se ajustó hasta  $100 \mu s$ . En la figura 3.10b) se observa que la descarga de alta tensión tampoco es capaz de elevar la temperatura más allá de lo señalado por las barras de error y a diferencia de calentamiento, no aumenta la duración en la medición. La medición con ambas técnicas se muestra en la figura 3.10c), se observa que si bien existe un pico en la zona de descarga, este aumento es marginal y no logra sobrepasar lo señalado por el error. Análogamente al calentamiento muestral, se observa un aumento en la duración de la temperatura.

Para facilitar su comparación, se presenta en la figura 3.11 la evolución temporal en las cuatro técnicas de reexcitación utilizadas.

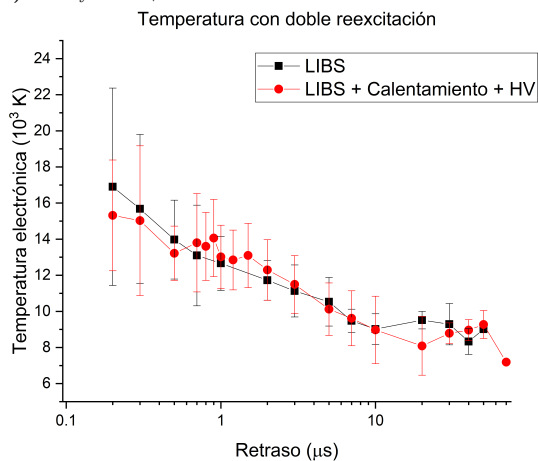
Como es notorio, el error en las primeras mediciones resulta considerable, esto se adjudica a la baja precisión en los ajustes de las líneas de emisión para los primeros tiempos. Además,



a) LIBS y LIBS + Calentamiento

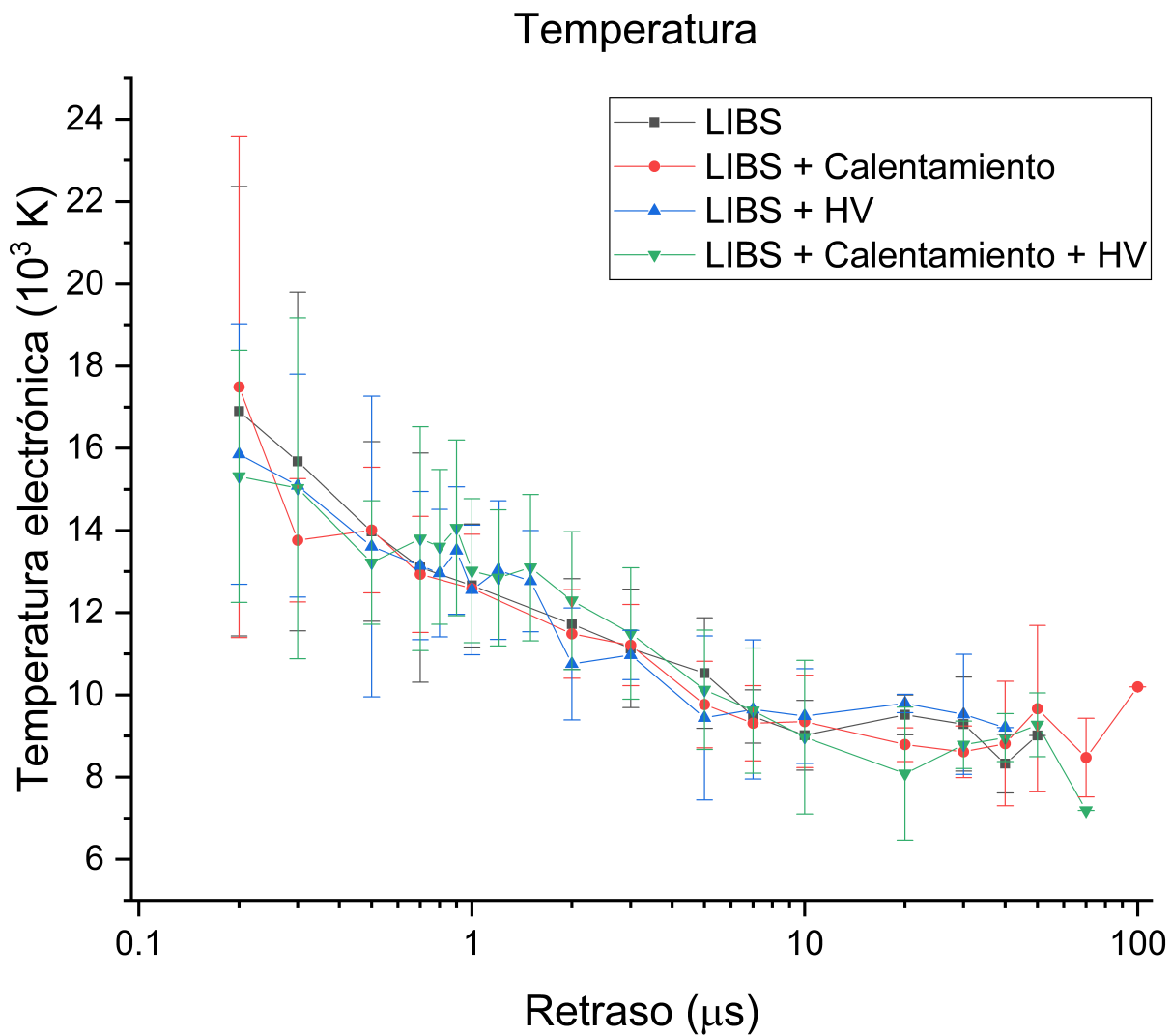


b) LIBS y LIBS + HV



c) LIBS y LIBS + Calentamiento + HV

**Fig. 3.10:** Comparación entre la evolución de temperatura con cada técnica respecto a la obtenida en condiciones normales. El error proviene del ajuste por mínimos cuadrados. a) Evolución temporal de la temperatura con calentamiento muestral respecto a la evolución en condiciones normales. El calentamiento se realizó a  $389 \pm 5 \text{ }^\circ C$  en un intervalo entre  $0.2 \mu s$  y  $100 \mu s$ . b) Comparación entre la evolución temporal con descarga de alta tensión y la evolución normal. Se aplicó una descarga de  $12 \text{ kV}$  a  $0.7 \mu s$  del disparo láser, midiendo en un intervalo entre  $0.2 \mu s$  y  $40 \mu s$ . c) Perfil temporal de la temperatura sometida a doble reexcitación en comparación con el obtenido en condiciones normales. El intervalo de medición es de  $0.2 \mu s$  a  $70 \mu s$ , los parámetros de descarga y calentamiento son análogos.



**Fig. 3.11:** Perfil temporal de evolución en la temperatura electrónica de las cuatro técnicas de reexcitación. El calentamiento se realizó a  $389 \pm 5$  °C y la descarga de 12 kV se aplicó a  $0.7 \mu$ s respecto al disparo láser.

el error en la medición de la intensidad es un indicio de que el plasma o algunas de sus transiciones están fuera de *LTE*. Esta es una situación usual en este tipo de plasmas, como se señaló previamente. En general, la gráfica muestra que el calentamiento no muestra un aumento de temperatura, pero sí aumenta el tiempo de medición. Mientras que la aplicación de la descarga de alta tensión presenta un indicio de aumento pero no resulta significativo.

Por otra parte, utilicemos los datos obtenidos para corroborar lo hasta ahora señalado sobre el ensanchamiento Doppler.

Se obtuvo en la sección 1.2.2.2 que el ensanchamiento Doppler está dado por:

$$FWHM = \lambda_0 \frac{2}{c} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \ln 2, \quad (3.10)$$

donde  $m$  corresponde a la masa de la especie,  $k_B$  a la constante de Boltzmann y  $\lambda$  a la longitud de onda de la transición.

Considerando que tenemos magnesio, cuya masa atómica es de 24.3 uma, podemos obtener el ensanchamiento Doppler de las temperaturas obtenidas.

De acuerdo a los datos obtenidos, la tabla D.2 indica que las temperaturas se encuentran contenidas en el intervalo (7000 K, 23700 K). Considerando que la ecuación 3.10 es creciente en la temperatura, el ensanchamiento Doppler corresponde al intervalo ( $3.47 \times 10^{-4}$  nm,  $6.38 \times 10^{-4}$  nm). Así, la contribución por efecto Doppler es mucho menor que el ensanchamiento instrumental<sup>2</sup>. Por tanto, la aproximación donde se desprecia su contribución al ensanchamiento y el parámetro  $a$  del perfil Voigt (ecuación 1.48b) resulta aceptable.

Ahora bien, no se registró un cambio en la temperatura electrónica, pero si extendió el tiempo de medición, esto concuerda con lo obtenido en la sección 3.3. Tenemos que el calentamiento del aire circundante y el aumento en la energía de la muestra aumentan la duración en la expansión del plasma y presumiblemente la ablación. Con lo observado para la intensidad de las líneas de emisión, se concluye que el principal efecto del calentamiento muestral es el alargamiento de la vida del plasma y de su evolución temporal. Sin embargo esta afirmación requeriría un análisis específico a la evolución del plasma en el tiempo. En cuanto al nulo cambio en temperatura, comportamientos similares fueron encontrados por Lednev *et al.* [66], quien no obtuvo cambio ni en la densidad ni en la temperatura aplicando calentamiento a 1000°C. Para obtener un aumento en temperatura y densidad, Lednev *et al.* fundió la muestra de acero hasta cerca de 1500°C. En este caso, la composición del suelo fue capaz de producir una mayor densidad, pero no produjo un plasma con mayor temperatura. Por tanto, la energía extra cedida a la muestra es utilizada para facilitar la ionización en lugar de tener efecto sobre la temperatura.

La zona de la descarga de alta tensión (0.7  $\mu s$  - 1.2  $\mu s$ ) presentó un crecimiento insuficiente. Esta zona comienza en los límites de la emisión continua *Bremsstrahlung* donde empiezan a ser predominantes las líneas espectrales y el plasma posee una elevada temperatura. Adicionalmente, hemos señalado que la descarga aumenta la ionización y que esto implica una alta

---

<sup>2</sup>Nótese que estas temperaturas se obtuvieron despreciando la contribución Doppler. Es decir, se está usando lo que se quiere probar. Sin embargo, las temperaturas obtenidas corresponden al rango típico para plasmas en *LIBS*, por lo que aquí se muestra que el ensanchamiento Doppler es despreciable en el rango típico de *LIBS*.

temperatura electrónica, por lo que se puede atribuir la falta de aumento al tiempo de retraso utilizado. Así, en  $0.7 \mu s$  la temperatura e ionización son aún altas y el efecto extra de la descarga no es suficiente para hacerse notar. Una forma de subsanar este problema sería aumentar el tiempo de retraso, de manera que la inyección electrónica adicional tenga una mayor consecuencia en los procesos internos del plasma. Por ejemplo, cerca de los  $10 \mu s$  donde la recombinación comienza a ser un proceso dominante. También, un aumento en la potencia de la descarga permitiría aumentar aún más la tasa de ionización de manera que el efecto en la temperatura sea considerable.

En resumen, se encontró que los métodos de reexcitación utilizados no son capaces de producir un cambio significativo en la temperatura del plasma. El calentamiento sostiene la temperatura temporalmente hasta en un 100 % adicional, la descarga de alta tensión solo produce un efecto momentáneo y marginal. A partir de esto, se concluyó que un aumento en la temperatura muestral hasta el límite de la transición de fase podría devenir en un cambio en la temperatura del plasma. Mientras que un aumento en la potencia de la descarga o en el tiempo de retraso podrían acentuar su efecto en la temperatura, forzando aún más la ionización del plasma.

### 3.5. Materia ablacionada

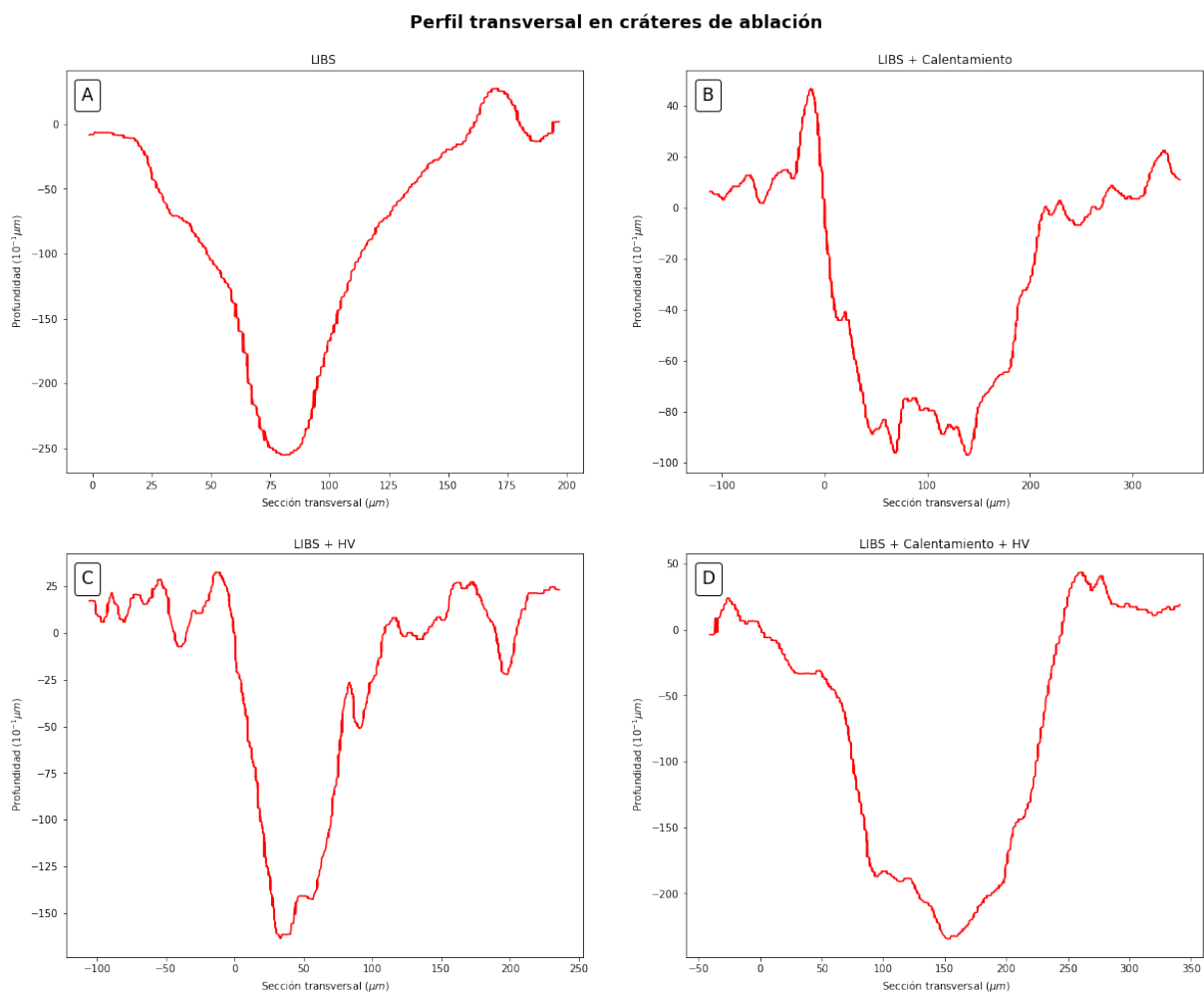
Se ha mencionado que los cráteres obtenidos se observaron de tamaño diferente en función de la temperatura muestral. Además, se señaló que un posible cambio en la materia removida por el calentamiento explicaría el aumento en la densidad electrónica. Por tanto, en esta sección estudiaremos qué le sucedió a la muestra al aplicar las técnicas de reexcitación.

Con el objetivo de estudiar si existe una diferencia en la cantidad de materia ablacionada entre las diferentes técnicas se tomaron mediciones adicionales con cada una. De acuerdo a lo indicado en la sección 2.2.7, se obtuvieron los perfiles transversales mediante perfilometría.

Las imágenes obtenidas con el perfilómetro fueron computarizadas mediante el software *WebPlotDigitizer* [67] que permite la extracción de datos (en este caso las coordenadas de cada perfil), a partir de imágenes. En la figura 3.12 se muestran los perfiles obtenidos para los cráteres de ablación y sus áreas, cuya obtención se describirá a continuación.

De acuerdo a la figura 3.12, la ablación normal produce un perfil definido, aproximadamente paraboloidal. Con la aplicación de calentamiento en la muestra el perfil obtiene una menor profundidad y el ancho aumenta considerablemente. Además, la profundidad se vuelve de difícil definición. La aplicación de descarga eléctrica añadió irregularidades al perfil, principalmente en el área circundante y aumentó la profundidad. Por otra parte, la combinación de ambas técnicas aumenta la profundidad, aunque volviéndola irregular y aumentando el ancho del cráter. Sin embargo, cabe aclarar que esta percepción es aproximada pues los cráteres se realizaron con una cantidad diferente de pulsos. Por tanto, es necesario un análisis más detallado antes de poder realizar afirmación alguna sobre la remoción de materia.

Existen diferentes formas de comparar la materia ablacionada dados los perfiles obtenidos. Es posible obtener el volumen del cráter, esto implica aproximarlos mediante algún modelo, por ejemplo, con un volumen paraboloidal. Sin embargo, se tiene como principal dificultad la



**Fig. 3.12:** Comparación entre algunos perfiles obtenidos mediante las cuatro técnicas. (A) Cráter formado con *LIBS* en 15 disparos, el área transversal correspondiente a la ablación es de  $(1,580 \pm 150) \mu\text{m}^2$ . (B) Cráter formado a partir de 5 disparos a la muestra calentada a  $(389 \pm 5) ^\circ\text{C}$ , el área correspondiente a la ablación es de  $(3,640 \pm 340) \mu\text{m}^2$ . (C) Cráter correspondiente a *LIBS* + HV (12 kV) y utilizando 15 disparos del láser, el área correspondiente a la ablación es de  $(2,060 \pm 260) \mu\text{m}^2$ . (D) Cráter obtenido utilizando *LIBS* + calentamiento + HV, se realizaron 5 disparos y se obtuvo un área de  $(5,950 \pm 290) \mu\text{m}^2$ .

### 3. RESULTADOS

---

irregularidad en la definición de profundidad para algunos de los cráteres. Esto disminuye la precisión de un cálculo directo, por lo que se hará un procedimiento diferente.

Supóngase que el área es proporcional al volumen<sup>3</sup>, de tal suerte que la relación entre ambas magnitudes y la formación del cráter son independientes. Entonces, cualquier relación entre las áreas obtenidas se mantendrá aproximada bajo la transformación volumétrica. Por tanto, el primer paso es realizar la comparación entre las áreas transversales para obtener una primera comparación entre la cantidad de materia removida por cada técnica.

Se mencionó que a partir de las imágenes del perfilómetro se obtuvieron puntos correspondientes a la sección transversal de los cráteres, estos puntos representan coordenadas de la forma  $(x,y)$ . Con el fin de realizar una integración numérica sobre las coordenadas se realizó un programa que utiliza la regla del trapecio [68], a saber:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=2}^{i=n} (x_i - x_{i-1})(y_i + y_{i-1}), \quad (3.11)$$

donde  $n$  es el número total de puntos,  $x$  e  $y$  corresponden a las coordenadas obtenidas.

Para estudiar el error asociado al área se consideraron diversos factores. El perfilómetro posee un error instrumental, el eje  $x$  se mide en micrómetros y el eje  $y$  en ángstroms. Así, cada coordenada en pantalla tiene un tamaño y cada punto tiene una incertidumbre. El error en el eje  $x$  de aproximadamente un micrómetro y en la dirección vertical cerca de  $0.1 \mu m$ . Por último, las imágenes estudiadas son en realidad fotografías de la pantalla del perfilómetro, por lo que existe una desviación angular que se mantiene aún después de calibrar los ejes con WebPlotDigitizer. En general, en algunas zonas de la curva hay variación en los ejes de hasta 10 micrómetros en  $x$  y  $1 \mu m$  en  $y$ ; con respecto a los ejes del perfilómetro. Con base en lo anterior se consideró el error asociado al área de la forma:

$$\delta I = \frac{1}{2} \sum_{i=2}^{i=n} \delta y (x_i - x_{i-1}), \quad (3.12)$$

donde se consideró la incertidumbre vertical  $\delta y$  con un valor de  $1.5 \mu m$ . De esta manera se obtuvieron los valores de área asociados a cada una de las técnicas. En el apéndice C.2 se puede consultar el código elaborado.

Por otra parte, los cráteres no se obtuvieron con el mismo número de disparos (como se mencionó, se evitó alcanzar el límite del perfilómetro). Se realizaron 5 disparos por cráter cuando se calentó la muestra y 15 disparos para la muestra a temperatura ambiente. Como segunda suposición, considérese que la energía entregada es uniforme y que la materia ablacionada es proporcional al número de disparos realizados. Así, se normalizaron las áreas obtenidas para tener el valor correspondiente al área de ablación por pulso en cada técnica. La tabla 3.4 presenta los promedios normalizados por cada técnica.

---

<sup>3</sup>Esto solo funciona como una primera aproximación debido a la dependencia del volumen con el radio del cráter.

**Tabla 3.4:** Área de ablación promedio obtenida con cada método de reexcitación, se presentan los valores por pulso.

<i>Método</i>	<i>Área (<math>\mu\text{m}^2</math>)</i>
LIBS	$160 \pm 20$
LIBS + Calentamiento	$710 \pm 50$
LIBS + HV	$150 \pm 10$
LIBS + Calentamiento + HV	$970 \pm 45$

Ahora bien, se mencionó que un factor para evitar un cálculo del volumen es la definición arbitraria de la profundidad del cráter. A continuación se presenta el procedimiento utilizado para sortear este problema.

Supóngase que las curvas obtenidas corresponden de manera aproximada a un paraboloides, por tanto su volumen está dado por:

$$V = \frac{\pi r^2 h}{2}, \quad (3.13)$$

donde  $r$  corresponde al radio del cráter y  $h$  a la profundidad.

Recordemos de la cuadratura de la parábola de Arquímedes [69], que el área de la parábola es de la forma:

$$A = \frac{4}{3}rh, \quad (3.14)$$

la cual ya se calculó. Así, podemos obtener la altura de la ecuación 3.14 y sustituirla en 3.13. Por tanto, el volumen del paraboloides correspondiente es de la forma:

$$V = \frac{3A\pi r}{8}. \quad (3.15)$$

De manera que es expresable en términos del área y el radio.

Con lo anterior se utilizaron las áreas calculadas para obtener los datos mostrados en la tabla 3.5.

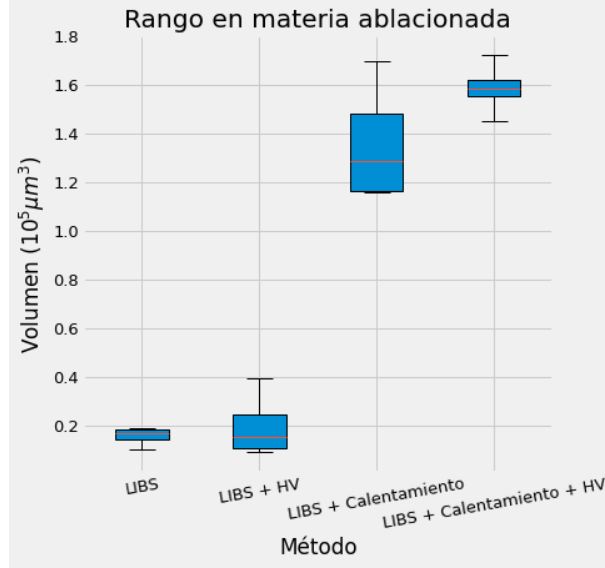
**Tabla 3.5:** Volumen de ablación promedio obtenido con cada método de reexcitación, se presentan los valores por pulso.

<i>Método</i>	<i>Volumen (<math>10^5 \mu\text{m}^3</math>)</i>
LIBS	$0.16 \pm 0.05$
LIBS + Calentamiento	$1.36 \pm 0.25$
LIBS + HV	$0.066 \pm 0.17$
LIBS + Calentamiento + HV	$1.6 \pm 0.2$

Por otra parte, la figura 3.13 presenta la comparación estadística entre técnicas.

La figura 3.13 sugirió algunas hipótesis: no cambia la materia ablacionada al aplicar una descarga sobre el plasma y el calentamiento aumenta la materia removida.





**Fig. 3.13:** Comparación estadística entre los rangos obtenidos para los volúmenes de ablación. El calentamiento se realizó a  $389 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  y las descargas de 12 kV se aplicaron a  $0.7 \text{ } \mu\text{s}$ . Para las mediciones con calentamiento se realizaron 3 cráteres y sin calentamiento muestral se tomaron 5 cráteres.

Utilizando pruebas de hipótesis T y Welch, se encontró, con un intervalo de confianza de 95 %, que hay suficiente evidencia estadística para aceptar la hipótesis de que el calentamiento aumenta la materia removida durante la ablación. El efecto de la alta tensión no resultó del todo concluyente, pues se obtuvieron valores p en el orden de 0.7. Por otro lado, el análisis entre calentamiento y doble reexcitación, arrojó valores p en el orden de 0.3. Además, los valores t sugieren no rechazar la hipótesis de que alta tensión no aumenta la materia removida. Por tanto, no existe una regla de decisión clara, pero la evidencia estadística sugiere que el aumento de materia removida con la descarga de alta tensión es despreciable. Esto confirma que la configuración de descarga solo tiene efecto en el plasma, así que la descarga pasa por el plasma reexcitándolo sin incrementar la materia ablacionada.

El aumento en la materia ablacionada mediante calentamiento ha sido reportado por autores como Lednev *et al.* [66], quien estudió la influencia del calentamiento muestral en el desempeño de LIBS, utilizando como blanco acero reportó que solo el derretimiento proporciona un aumento considerable en los parámetros del plasma. Además, la estructura de la muestra permitió aumentar la densidad electrónica a una temperatura relativamente baja. Por esto, se puede argumentar que el suelo posee una estructura más sensible, pues la muestra utilizada es polvo comprimido a alta presión.

Existen diferentes modelos para la energía de la ablación, por ejemplo la ley de Beer-Lambert [70], indica para profundidad de la ablación:

$$z(r, T) = \delta(T) \ln \frac{E(r, z_0) \cdot (1 - R(T))}{E_{th}}, \quad (3.16)$$

donde  $\delta(T)$  corresponde a la mitad de la profundidad superficial  $\Delta = \sqrt{2/S\omega\mu}$ , con  $\omega$ ,  $S$ ,  $\mu$  la frecuencia de la radiación, la conductividad y la permeabilidad del material, respectivamente.

Siendo  $E(r, z_0)$  la energía sobre la superficie,  $E_{th}$  energía umbral y  $R(T)$  la reflectividad del material.

Este último parámetro decrece con el aumento de la temperatura [70], aumentando la profundidad de la ablación, esto conlleva una mayor cantidad de materia en el plasma. Por tanto, el volumen removido depende de las propiedades de la muestra.

Los resultados obtenidos con descarga concuerdan con los obtenidos por autores como Li *et al.* [15], quien utilizando suelos y una configuración análoga en los electrodos no reportó un cambio considerable entre los cráteres.

A partir de lo anterior, podemos señalar dos puntos importantes. El calentamiento de la muestra tiene un efecto directo en esta, valiéndose de las características físicas del suelo (*i.e.* la matriz) para aumentar la remoción. Mientras que la descarga de alta tensión no tiene efecto sobre la muestra, interactuando solo con el plasma. De acuerdo a lo obtenido anteriormente, sí existe una diferencia en la radiación emitida al aplicar la descarga, sin embargo no aumentó la tasa de ablación. Así, es posible confirmar que los cambios obtenidos al aplicar el calentamiento muestral provienen de un aumento en la tasa de ablación y del número de especies disponibles en el plasma. No obstante, el aumento en la remoción de materia es una característica en general negativa en *LIBS*. Esto, aunado a que la muestra puede cambiar sus características físicas y químicas, por lo que solo la descarga aumenta la ionización sin daño adicional al material.



# Conclusiones

---

A continuación se listan, de manera general, las conclusiones obtenidas.

- Intensificación
  - La transición 316.85 nm de Ti II presentó un aumento de intensidad con las tres técnicas estudiadas.
  - La relación señal ruido aumentó con el calentamiento muestral.
  - La relación señal ruido aumento con la descarga de alta tensión, pero también lo hizo el ruido.
  - No se observó aumento significativo al aplicar dos técnicas de reexcitación respecto a aplicar solo una.
- Densidad electrónica
  - La densidad electrónica aumentó con el calentamiento muestral.
  - Con la descarga de alta tensión la densidad aumenta.
  - La aplicación de las dos técnicas de reexcitación aumenta la densidad electrónica en mayor medida respecto a las aplicaciones individuales.
- Temperatura electrónica
  - Las técnicas estudiadas no aumentaron la temperatura electrónica de manera significativa. Con esto se concluye que la intensificación es debida al aumento en la densidad electrónica.
  - El calentamiento muestral aumentó considerablemente el tiempo de medición.
  - Se concluyó que no es necesario un aumento significativo en la temperatura del plasma para obtener intensificación.
- Remoción de materia
  - El calentamiento muestral aumenta considerablemente la materia removida.
  - La descarga de alta tensión no provocó daño adicional a la muestra.
  - Se concluyó que el calentamiento muestral aumenta la densidad mediante una mayor tasa de ablación.

- Se concluyó que la descarga de alta tensión aumenta la densidad mediante la adición de electrones libres.
- Análisis de suelos
  - Es posible reexcitar un plasma formado sobre una muestra de suelo.
  - Se consiguió intensificar líneas de emisión provenientes de un suelo.
  - El empastillado resultó ser un método de preparación sencillo y eficiente para utilizar *LIBS* en suelos.

Ahora, se concluye este trabajo con mayor detalle.

Se estudió la espectroscopía de plasmas inducidos por láser bajo dos técnicas de reexcitación del plasma y su aplicación simultánea. Por un lado, el calentamiento de la muestra a  $389 \pm 5$  °C antes y durante el proceso de medición. Por otra parte, la aplicación de una descarga de alta tensión (12 kV) con un retraso de  $0.7 \mu s$  respecto al disparo láser. Se buscó estudiar el proceso de intensificación en las líneas de emisión. La intensificación se explicó mediante la evolución temporal tanto de la densidad electrónica, como de la temperatura electrónica. La densidad electrónica se estudió en la línea 285.21 nm de Mg I, medida mediante el efecto Stark. Mientras que la temperatura electrónica se obtuvo con el método de Saha-Boltzmann, utilizando transiciones neutras e iónicas de Mg. Además, para explicar el efecto del calentamiento se estudió la materia ablacionada, la muestra consistió en un suelo franco certificado, preparado en pastilla a presión.

Se encontró que el calentamiento muestral aumenta el volumen de materia removida en casi 10 veces. También, aumenta la densidad electrónica de manera continua durante la evolución del plasma y además, mantiene la temperatura durante más tiempo que *LIBS* en condiciones normales. Por tanto, calentar la muestra mantiene al espectro en condiciones de análisis en un tiempo hasta 100 % mayor. Este resultado y el aumento en la densidad electrónica se adjudicaron a la energía adicional recibida por la muestra. El calentamiento aumenta la energía interna de las partículas y permite mantener la energía necesaria para la ablación del material, actuando como un catalizador en la ablación. También se señaló como contribución a la duración la disminución en la densidad del aire circundante, producto del sistema de calentamiento. Estos análisis se realizaron a partir de que un estudio integrado en tiempo de toda la emisión indicó una alta intensificación en la transición 316.85 nm de Ti II. Con el calentamiento, en esta línea se encontró un aumento en la intensidad de 100 % y un resultado similar para la relación señal ruido con respecto a condiciones normales. Esto se atribuyó al aumento en la materia removida, que tiene como consecuencia mayor cantidad de especies disponibles en el plasma de ablación. Una mayor cantidad de especies permite aumentar las emisiones y debido al mínimo ruido añadido, se consigue una mayor relación señal ruido. Así, se concluyó que la mejora en intensidad se debe al aumento en la energía interna de la muestra, lo cual ocasiona una mayor tasa de ablación. Este proceso junto con la disminución de densidad ambiental conlleva una mayor tasa de ablación y una mayor duración en el proceso de expansión y enfriamiento del plasma. Sin embargo, esta afirmación requiere un estudio adicional y específico en la dinámica y morfología del plasma.

Por otra parte, añadir una descarga de alta tensión a *LIBS* no mostró una diferencia en la cantidad de materia ablacionada. No obstante, sí se registró un aumento momentáneo en la densidad electrónica, en un orden similar al obtenido con calentamiento. Esto se adjudicó a

---

que la descarga, compuesta de electrones, proporciona una fuente directa de ionización para el plasma, mediante procesos colisionales. Así, se obtiene un aumento en la densidad electrónica. Además, la configuración utilizada consiste en electrodos que forman un circuito que se cierra con el plasma, a esto se adjudicó el nulo cambio en materia removida, pues la descarga no interactúa con la muestra. Por lo que la descarga de alta tensión permite aumentar la ionización y minimiza la afectación a la muestra. Estos procesos permitieron explicar la intensificación obtenida en la transición 316.85 nm de Ti II, cuya emisión se integró en tiempo. Se encontró un aumento en la intensidad de hasta 100 %, sin embargo el aumento conjunto en el ruido impidió que la relación señal ruido difiriera significativamente de la obtenida sin descarga. Esto se adjudicó al aumento de electrones libres inducido por la descarga. Así, se infiere que el aumento en la intensidad se debe al aumento en la densidad electrónica. Esto sucede porque al tener mayor ionización en el plasma, aumentan las emisiones internas y en un plasma ópticamente delgado esto implica intensidades más altas registradas. Así, el efecto de la descarga estuvo limitado al aumento en la densidad electrónica y por tanto en la intensidad espectral, teniendo un efecto nulo en el blanco. Por tanto, se concluyó que la descarga de alta tensión es una técnica ideal para reexcitar al plasma sin aumentar el daño a la muestra.

La combinación de calentamiento y descarga se utilizó también para analizar la intensificación de la transición 316.85 nm de Ti II. Se encontró una intensidad hasta un 100 % mayor a la registrada en condiciones normales, con una relación señal ruido similar a la obtenida solo con calentamiento. Esto se explicó mediante las contribuciones individuales de las técnicas de reexcitación. La combinación de ambas técnicas mantuvo en general sus efectos individuales, aumentándolos en el caso de la densidad electrónica. Se registró una remoción de materia equivalente a la obtenida al calentar la muestra, sin mostrar algún efecto por parte de la descarga. En la densidad electrónica se obtuvo una conjunción de ambas técnicas, obteniendo valores superiores a los individuales, a lo largo del tiempo de medición. Sin embargo, la duración del tiempo de medición solo aumentó en un 50 %, esto adjudicado al ruido de la descarga. Así, se concluyó que estas tres técnicas reexcitan al plasma y aumentan su densidad electrónica, pero mediante procesos diferentes. El incremento en densidad se traduce en una reexcitación del plasma, aumentando así la intensidad detectada. No obstante, la diferencia entre intensificación con o sin descarga resultó mínima cuando se calentó la muestra. Por tanto, el calentamiento de la muestra resulta en general más eficiente (y fácil en cuanto a medición). Mientras que la principal ventaja de la descarga es su nulo impacto adicional a la muestra.

Finalmente, en el caso de la temperatura no se registró cambio alguno bajo las técnicas empleadas ni en su uso simultáneo. El calentamiento muestral devino en resultados equivalentes al procedimiento normal salvo por la duración adicional de la temperatura. Esta, después de 50  $\mu s$  se mantuvo similar a la obtenida en condiciones normales para dicho retraso. La aplicación de descarga de alta tensión no aumentó la duración pero sí registró una tendencia al crecimiento en la zona de aplicación. No obstante, no hubo un crecimiento suficiente para ser considerado más allá del error en la medición. La utilización simultánea de descarga y calentamiento obtuvo resultados similares en magnitud y duración, aunque esta última solo fue medible hasta 70  $\mu s$  de retraso. Nuevamente se señaló que el ruido adicionado por la descarga interfiere con el espectro observado. Así, el resultado despreciable en el aumento de la temperatura se adjudicó a la falta de energía proporcionada por el calentamiento. Esto debido a que algunos autores han reportado llegar a la fusión del material para obtener resultados favorables. Por tanto, se requiere un análisis adicional sobre la respuesta térmica del material utilizado y debe

## CONCLUSIONES

---

considerarse aumentar la temperatura empleada. Por otra parte, se sugiere el escaso efecto de la descarga como producto del momento temporal de aplicación. Se infirió que la alta tensión fue aplicada de manera temprana, cuando la temperatura normal del plasma es demasiado alta como para que el efecto de la descarga sea perceptible. Con esto, se concluyó que la intensificación no requiere de un aumento efectivo en la temperatura del plasma, siendo debida al cambio en la densidad electrónica.

A partir de lo anterior y para finalizar este trabajo, se sugiere el estudio de la morfología y evolución del plasma bajo calentamiento muestral mediante técnicas como fotografía rápida<sup>4</sup>. Además de requerirse un análisis en la respuesta térmica del material. Esto junto con un aumento en la temperatura de la muestra en cientos de grados para buscar un aumento efectivo en la temperatura del plasma. Para mejorar el efecto en la temperatura se propone aumentar el retraso en la descarga en microsegundos o aumentar su potencia. Además, habiéndose mostrado la coexistencia entre técnicas de reexcitación, se abre la puerta al uso de técnicas adicionales como los pulsos múltiples u otras técnicas para la optimización de la señal. Puesto que aún que se requiere estudiar la minimización del ruido espectral para una más eficiente caracterización física del plasma.

---

<sup>4</sup>La fotografía rápida es una técnica de diagnóstico. Se utiliza con frecuencia para obtener los detalles de la dinámica de expansión espacio-temporal de los plasmas inducidos por láser [71].

---

## Efecto Doppler a primer orden

---

Consideremos una molécula como fuente luminosa moviéndose a velocidad  $v$  en la dirección del eje  $x$ , sin pérdida de generalidad. Esto con respecto al punto de observación y además, supongamos que la línea de visión y la dirección de movimiento forman un ángulo  $\theta$ .

Tenemos entonces que los frentes de onda sufren un desplazamiento en su frecuencia debido tanto al efecto Doppler clásico, como a la dilatación temporal relativista [72].

En el segundo caso, el tiempo propio entre cada frente de onda es  $t'$ , por lo que el medido por el observador en reposo se dilata en un factor  $t = \gamma t'$ , donde  $\gamma$  es el factor de Lorentz  $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-(\frac{v}{c})^2}}$ . Se tiene que la relación entre la diferencia de tiempo de emisión propio y la de llegada medida por el observador en reposo es:

$$t = \gamma t'. \quad (\text{A.1})$$

Por otra parte, para el caso clásico el efecto Doppler surge a partir del cambio en la posición relativa de la fuente al observador. Añadiendo la corrección relativista esta diferencia de distancias es de la forma:  $\Delta x = vt = v\gamma t'$ , recorrida por la onda en un tiempo  $\frac{v\gamma t'}{c}$ . Sin embargo, existe un ángulo entre el vector velocidad de la molécula y el vector de onda  $\hat{k}$  (coincidente con la dirección de propagación). Por tanto, considerando solo la proyección  $v \cos \theta$  tenemos el cambio en la diferencia de tiempo de llegada entre ondas:

$$t = \frac{\gamma v \cos \theta}{c} t' \quad (\text{A.2})$$

Ahora bien, el primer caso analizado es el correspondiente a la dilatación temporal, mientras que el segundo corresponde al cambio en la distancia fuente-observador. Sumando ambas contribuciones se tiene el tiempo total medido entre la llegada de cada onda [72]:

$$t = \gamma t' \left(1 + \frac{v}{c} \cos \theta\right), \quad (\text{A.3})$$

por lo que la relación entre la frecuencia propia y la medida por el observador en reposo es:  $\nu = \frac{\nu_0}{\gamma(1+\frac{v}{c}\cos\theta)}$ , es decir:



Efecto Doppler relativista

$$\omega = \omega_0 \frac{\sqrt{1 - (\frac{v}{c})^2}}{1 + \frac{v}{c} \cos \theta}. \quad (\text{A.4})$$

Ahora vamos a considerar la aproximación a primer orden,  $\frac{v}{c} \ll 1$ ,

$$\omega(v) \approx \omega(0) + \omega'(0)v = \omega_0 + (\omega_0 \frac{\cos \theta}{c})v, \quad (\text{A.5})$$

donde  $\omega = kc$  y  $k$  es el número de onda, se puede expresar  $\omega$  en términos del vector de onda. Dado que  $\vec{v} \cdot \hat{k} = v \cos \theta$ , se obtiene:

$$\omega(v) \approx \omega_0 + \vec{v} \cdot \vec{k}, \quad (\text{A.6})$$

la cual es la aproximación utilizada en la sección 1.2.2.2.

## Muestra *Loam D*

---

En este apéndice se describe la recolección y procesamiento del suelo *Loam* utilizado como blanco para este trabajo de acuerdo al certificado de análisis.

El suelo *Loam* fue obtenido en el condado de Shelby, Kentucky (U.S.A.), siendo transportado en bolsas de polietileno al laboratorio donde requirió secado de aire durante tres días y un mezclado frecuente adicional bajo luz solar durante un mes (Julio). Los objetos adicionales fueron removidos de manera manual y se realizó un secado adicional con lámparas infrarrojas junto con un molido en un molino de bolas y cernido, de tal suerte que solo fueron almacenadas las partículas que pasaron un tamiz de 100 mallas; después de un secado adicional se tomaron muestras estadísticamente aleatorias para las pruebas de homogeneidad (se asegura un 3 % como desviación estándar relativa en cuanto a inhomogeneidad) y embotellado en recipientes de 50 gramos bajo lámparas infrarrojas. Finalmente se tomaron botellas de manera aleatoria para la certificación.

Para el proceso de certificación se tomaron muestras aleatorias y se pasaron por procesos de digestión<sup>1</sup>. Como método de análisis son utilizados principalmente *ICP-OES* y espectrometría de masas, pero en general el certificado se basa en diferentes técnicas analíticas por lo que las incertidumbres se garantizan con un intervalo de confianza del 95 %.

El fabricante garantiza una alta trazabilidad en la fabricación, mediante una continua calibración de los instrumentos y cumpliendo con los estándares y certificados del *NIST*. En particular, tanto las balanzas, contenedores y termómetros reciben calibración anual. Estos estándares, calibraciones y análisis proveen una garantía de certificado por tres años a partir de la fecha de envío, que corresponde a junio de 2021, por lo que para lo concerniente a ese trabajo, se toman como hecho los datos presentados en la tabla 2.1.

---

<sup>1</sup>La digestión de suelos es utilizada para cuantificar elementos y trazas presentes, consiste en utilizar agentes adicionales y calor para romper las matrices en favor de obtener muestras homogéneas. Este tipo de disoluciones permiten mejores análisis cuantitativos, tanto para determinar componentes orgánicos como inorgánicos.



En este capítulo se presenta el código elaborado para el cálculo del área y los parámetros del plasma: densidad y temperatura electrónica. Se utilizó lenguaje C escrito para sistemas Unix. Una compilación estándar es de la forma:

---

```
1 gcc -o programa codigo.c
```

---

### C.1. Caracterización física del plasma.

En esta sección se anexa el código principal de este trabajo. El programa elaborado requiere dos archivos de datos. Un archivo con los parámetros generales de todas las líneas en cuestión: Número de línea, longitud de onda, Energía del nivel superior, probabilidad, parámetro Stark, densidad de referencia y número de ionización. Donde el número de línea corresponde a un orden arbitrario de las líneas usadas y el nivel de ionización corresponde a 0 si es neutra y 1 si es iónica.

Además, la ejecución requiere que se indique el archivo con los datos a utilizar. Una compilación y ejecución general es de la forma:

---

```
1 gcc -o programa codigo.c
2 ./programa archivo
```

---

Donde archivo contiene: número de línea, longitud de onda, ancho y área. En formato de texto y sin extensión requerida, siendo el número de línea el correspondiente al orden arbitrario determinado con anterioridad. El resto de parámetros son los obtenidos con el ajuste Lorentz para las líneas utilizadas; sin ser necesario que se usen todas. El mínimo de líneas para obtener algún resultado en temperatura es dos y una para obtener una densidad electrónica. Una vez ejecutado no se requiere ingresar nada adicional, el programa devuelve en pantalla: temperatura iónica con error, temperatura neutra con error, temperatura electrónica con error y sus correspondientes

pendientes y ordenadas al origen con los errores respectivos. Además, en archivos adicionales almacena los puntos (x,y) de cada ajuste de temperatura y por otra parte las densidades electrónicas de las líneas utilizadas. Como se mencionó, se requiere que exista un archivo con los parámetros generales de todas las líneas.

El ajuste utilizado para obtener temperaturas se realizó mediante el método de mínimos cuadrados que conlleva asociar a la pendiente:

$$m = \frac{N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^N x_i \right)^2}, \quad (\text{C.1})$$

un error de la forma:

$$\delta m = S \sqrt{\frac{N}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^N x_i \right)^2}}, \quad (\text{C.2})$$

donde,

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - mx_i - b)^2}{N - 2}} \quad (\text{C.3a}), \quad b = \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \sum_{i=1}^N y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N x_i y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^N x_i \right)^2}, \quad (\text{C.3b})$$

corresponden a la desviación estándar y la ordenada al origen, respectivamente.

Finalmente se tiene la temperatura en forma:

$$T = -\frac{1}{km} \quad (\text{C.4})$$

donde k es la constante de Boltzmann.

Y además la incertidumbre está dada por:

$$\delta T = \frac{1}{km^2} \delta m. \quad (\text{C.5})$$

---

```

1 #include <stdio.h>
2 #include <math.h>
3 #include <stdlib.h>
4
5 #define h 1.054571800E-34 // Constante de Planck reducida [J s]
6 #define eps 8.8541878176E-12 // Permitividad eléctrica del vacío [C2/N m2]
7 #define e 1.602176565E-19 // Carga del electrón en valor absoluto [C]
8 #define me 9.10938291E-31 // Masa del electrón [Kg]
9 #define k 1.380649E-23 // Constante de Boltzmann [J/K]

```

---

```
10 #define p M_PI // Pi
11
12
13 void min(float *, float *, int, float *, float *, float *, float *);
14
15 int main (int argc, char *argv[])
16 {
17     system("clear"); // Detalles estéticos.
18
19     int n, nn;
20     char dat[50],q;
21     char datn[50];
22     char tipo[50];
23     char nom[50];
24     char datsb[50];
25     char datbn[50];
26     char datbi[50];
27
28     // Determinación del archivo a utilizar
29     sprintf(nom,"%s",argv[1]);
30
31     sprintf(dat,"Directorio_Datos/%s.txt",nom);
32     printf("\n Archivo: %s \n",dat);
33
34     // Conteo de líneas de emisión a analizar
35     n=0;
36     FILE *fil=fopen(dat,"r");
37     for(q=getc(fil);q!=EOF;q=getc(fil))
38         if(q=='\n')
39             n++;
40     fclose(fil);
41
42     printf("\n Número de líneas: %i \n", n);
43
44     // Declaración de parámetros
45
46     float l[n]; //Longitud de onda
47     float Em[15]; // Energía nivel sup
48     float Ei=1.225024E-18; // Energía de ionización
49     float ne[n]; // Dens. elect.
50     float a[n]; // Área
51
52     float ag[15];
53     float la[n];
54     float li=0.07E-9; // Ensanchamiento instrumental
55     float w[15];
56     float nr[15];
57     int z[15];
```

## C. CÓDIGO

---

```
58     float ln1[n];
59
60     float x[n];
61     float y[n];
62
63     float EINF[n];
64
65     float Ti=20000;
66     float T=Ti;
67
68     float d=100;
69     float m,b, sb, sm;
70     int i,f,cn,ci;
71     int c=0;
72     float S;
73
74     float lb[11];
75     int nl[n], ln[11];
76
77     // Tipo de archivo
78     if(nom[0]=='n')
79         printf("\n Tipo: Normal \n");
80     else
81         if(nom[0]=='c')
82             printf("\n Tipo: Calentamiento \n");
83         else
84             if(nom[0]=='v')
85                 printf("\n Tipo: Alta tensión \n");
86             else
87                 if(nom[0]=='d')
88                     printf("\n Tipo: Calentamiento y alta tensión \n");
89                 else
90                     printf("\n Tipo: Otro \n");
91
92     sprintf(tipo,"%c",nom[0]);
93
94     //Obtención datos
95     FILE *par=fopen("parametros.txt","r");
96     for(i=1;i<11;i++)
97     {
98         fscanf(par,"%i %f %E %E %E %E %i", &ln[i], &lb[i],&Em[i],&ag[i],&w[i],&nr[i],&z[i]);
99         Em[i]=Em[i]*1.602177E-19;
100        nr[i]=nr[i]*1E6;
101    }
102
103     //Obtención de parámetros generales
104     FILE *archs=fopen(dat,"r");
105     for(i=0;i<n;i++)
```

```

106     {
107         fscanf(archs, "%i %f %E %E \n", &nl[i], &l[i], &la[i], &a[i]);
108         la[i]=la[i]*1E-9;
109     }
110     fclose(archs);
111
112     //Conteo de líneas neutras
113     nn=0;
114     for(i=0;i<n;i++)
115         if(z[nl[i]]==0)
116             nn++;
117     printf("\n Líneas neutras: %i | Líneas iónicas: %i \n", nn, n-nn);
118
119     float xb[nn];
120     float yb[nn];
121
122     float xi[n-nn];
123     float yi[n-nn];
124
125     printf("\n ***** Temperatura Plasma ***** \n");
126     printf("\n ----- Temperatura Boltzmann ----- \n");
127
128     ci=-1;
129     cn=-1;
130
131     // Método de Boltzmann
132     for(i=0;i<n;i++)
133     {
134         f=nl[i];
135         if(z[f]==0)
136         {
137             cn++; //Cálculo para neutras
138             yb[cn]=log(a[i]*l[i]/ag[f]);
139             xb[cn]=Em[f];
140         }
141         else // Líneas iónicas
142         {
143             ci++;
144             yi[ci]=log(a[i]*l[i]/ag[f]);
145             xi[ci]=Em[f];
146         }
147     }
148
149     // Cálculo de temperatura e impresión en pantalla.
150
151     min(&m, &b, nn, xb, yb, &sm, &sb);
152     T=(-1)/(m*k);
153     S=sm/(k*m*m);

```



## C. CÓDIGO

---

```
154
155
156 if(nn>1)
157     printf("\n Temperatura neutra:  %fE+03 ± %E K \n  m: %E ± %E , b: %E ± %E \n", T/1000,S,m,sm,b,sb);
158 else
159     printf("\n Temperatura neutra: Datos insuficientes para una respuesta esclarecedora.\n");
160
161
162 min(&m, &b, n-nn, xi,yi,&sm, &sb);
163 T=(-1)/(m*k);
164 S=sm/(k*m*n);
165
166 if(n-nn>1)
167     printf("\nTemperatura iónica:  %fE+03 ± %E K \n  m: %E ± %E, b: %E ± %E \n", T/1000,S,m,sm,b,sb);
168 else
169     printf("\nTemperatura iónica: Datos insuficientes para una respuesta esclarecedora. \n");
170
171 // Almacenamiento de resultados
172
173 sprintf(datbn,"Directorio_resultados/%s/B/neut%s.txt",tipo,nom);
174 FILE *archn=fopen(datbn,"w");
175 for(i=0;i<nn;i++)
176     fprintf(archn,"%E %f \n", xb[i],yb[i]);
177 fclose(archn);
178
179 sprintf(datbi,"Directorio_resultados/%s/B/ion%s.txt",tipo,nom);
180 FILE *archi=fopen(datbi,"w");
181 for(i=0;i<n-nn;i++)
182     fprintf(archi,"%E %f \n", xi[i],yi[i]);
183 fclose(archi);
184
185 printf("\n ----- Temperatura Saha-Boltzmann ----- \n");
186
187
188 for(i=0;i<n;i++)
189 {
190     f=nl[i];
191     ne[i]=fabsf(la[i]-li)*nr[f]/(2*w[f]); // Densidad electrónica
192     Einf[i]= 3*z[f]*(e*e/(4*p*eps))*pow(4*p*ne[i]/3,1/3);
193     x[i] = Em[f]+z[f]*(Ei-Einf[i]);
194     ln1[i]=log(a[i]*l[i]/ag[f]);
195 }
196
197 //Saha-Boltzmann
198 while(d>=0.000055 && c<1000)
199 {
200     for(i=0;i<n;i++)
201         y[i] = ln1[i]-z[nl[i]]*log((2/ne[i])*pow(me*k*Ti/(2*p*h*h),1.5));
```

```

202     min(&m, &b, n, x,y,&sm, &sb);
203     T=(-1)/(m*k);
204     S=sm/(k*m*m);
205     d=100*fabs(T-Ti)/Ti;
206     Ti=T;
207     c++;
208 }
209
210 if(n>1)
211     printf("\n T= %fE+03 ± %E K \n \niteraciones: %i, m: %E ± %E, b: %E ± %E", T/1000,S,c,m,sm,b,sb);
212 else
213     printf("\n Datos insuficientes para una respuesta esclarecedora. ");
214 printf(" \n");
215
216 printf("\n ----- \n");
217 printf("\n \n");
218
219 sprintf(datn,"Directorio_resultados/%s/D/ne%s.txt",tipo,nom);
220 FILE *archd=fopen(datn,"w");
221 for(i=0;i<n;i++)
222     if(nl[i]>=6)
223         fprintf(archd,"%E \n",ne[i]/1E6);
224 fclose(archd);
225
226 sprintf(datsb,"Directorio_resultados/%s/S/saha%s.txt",tipo,nom);
227 FILE *arch=fopen(datsb,"w");
228 for(i=0;i<n;i++)
229     fprintf(arch,"%E %f \n", x[i],y[i]);
230 fclose(arch);
231
232 printf("\n --- \n --- \n --- \n ");
233
234 return 0;
235 }
236
237
238 void min(float *m, float *b,int j, float *u, float *v, float *sm, float *sb) // Regresión lineal.
239 {
240     int i;
241     float M,B,SM,SB;
242     float sx=0;
243     float sxx=0;
244     float sy=0;
245     float syy=0;
246     float sxy=0;
247     float ss=0;
248     float s=0;
249     *m=0;

```

## C. CÓDIGO

---

```
250     *b=0;
251     *sm=0;
252     *sb=0;
253
254     for(i=0;i<j;i++)
255     {
256         sx=u[i]+sx;
257         sxx=u[i]*u[i]+sxx;
258
259         sy=v[i]+sy;
260         sxy=u[i]*v[i]+sxy;
261         syy=v[i]*v[i]+syy;
262
263         M=(j*sxy-sx*sy)/(j*sxx-sx*sx);
264         B=(sxx*sy-sx*sxy)/(j*sxx-sx*sx);
265     }
266
267     sx=0, sxx=0, sy=0, sxy=0, syy=0;
268
269     for(i=0;i<j;i++)
270     {
271         sx=u[i]+sx;
272         sxx=u[i]*u[i]+sxx;
273
274         sy=v[i]+sy;
275         sxy=u[i]*v[i]+sxy;
276         syy=v[i]*v[i]+syy;
277
278         ss=pow(v[i]-M*u[i]-B,2)+ss;
279         if(j>2)
280             s=sqrt(ss/(j-2));
281         else
282             s=sqrt(ss/j);
283     }
284
285     for(i=0;i<j;i++)
286     {
287         SM=s*sqrt(j/(j*sxx-sx*sx));
288         SB=s*sqrt(sxx/(j*sxx-sx*sx));
289     }
290
291     *m=M;
292     *b=B;
293
294     *sb=SB;
295     *sm=SM;
296 }
```

---

## C.2. Área de ablación.

Código utilizado para obtener el área a partir de los perfiles de ablación, se analiza un cráter en cada ejecución; requiere el archivo con las coordenadas en forma (x,y). Una vez compilado, la ejecución requiere el nombre del archivo (sin extensión):

---

```
1 gcc -o programa codigo.c
2 ./programa datos
```

---

El programa solicita el límite inferior y el superior de la integración sobre la coordenada horizontal, que corresponden al diámetro del cráter. El resultado es el área y el error.

---

```
1 #include <stdlib.h>
2 #include <stdio.h>
3 #include <math.h>
4
5 void integral (int , float *, float *, float *, float *, float *); // Función para integrar.
6
7 int main ( int argc, char * argv[])
8 {
9
10     char dat[50],q;           // Declaración de variables.
11     int n,i;
12     float s,d,v,dv,r;
13
14     system("clear");
15     sprintf(dat,"%s.txt",argv[1]); // Lectura de archivo
16     printf("\n ----- \n");
17     printf("\n Archivo: %s \n",dat);
18
19     n=0;
20     FILE *fil=fopen(dat,"r"); // Conteo de datos
21     for(q=getc(fil);q!=EOF;q=getc(fil))
22         if(q=='\n')
23             n++;
24     fclose(fil);
25
26     printf("\n Número de puntos: %i \n", n);
27
28     float x[n],y[n]; // Coordenadas
29
30     FILE *arch=fopen(dat,"r");
31     for(i=0;i<n;i++)
32         fscanf(arch,"%f %f \n", &x[i],&y[i]);
33     fclose(arch);
34
```

---

## C. CÓDIGO

---

```
35
36 integral(n,x,y,&s,&d,&r);
37 v=3*s*M_PI*r/8;
38 dv=3*(r*d+s*15)/8;
39
40
41 printf("\n Área: %f ± %f\n",s,d); // Resultado
42
43 printf("\n Volumen: %f ± %f\n",v,dv);
44
45 printf("\n ----- \n \n");
46
47 return 0;
48 }
49
50 void integral (int n, float *x, float *y, float *s, float *d, float *r)
51 {
52     // Variables para incertidumbre
53     float sy=15, a, b;
54     int i;
55     *s = 0;
56     *d=0;
57
58     printf("\n Límite inferior: "); // Límites de integración
59     scanf("%f",&a);
60
61     printf("\n Límite superior: ");
62     scanf("%f",&b);
63
64     *r=(b-a)/2;
65
66     // Método del trapecio:  $\int_a^b y(x)dx \approx \frac{1}{2} \sum_{x_{i-1}=a}^{x_i=b} (y_i + y_{i-1})(x_i - x_{i-1})$ 
67
68     for (i=1; i<n; i++)
69         if(x[i-1]>=a && x[i]<=b)
70             {
71                 *d+= 0.5 * ((sy)*(x[i]-x[i-1])); // Error
72                 *s+= 0.5 * (x[i]-x[i-1]) * (y[i]+y[i-1]); // Área
73             }
74     return ;
75 }
```

---

## Resultados de la caracterización del plasma.

---

En este apéndice se presentan los resultados obtenidos en densidad y temperatura electrónica. Se utilizó calentamiento a  $389 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  y descarga de 12 kV con  $0.7 \mu\text{s}$  de retraso respecto al láser.

### D.1. Densidad electrónica

La tabla [D.1](#) presenta las densidades electrónicas obtenidas con la línea 285.21 nm de Mg I y su ensanchamiento Stark.

### D.2. Temperatura electrónica

La tabla [D.2](#) presenta la temperatura electrónica obtenida con el método de Saha-Boltzmann en Mg I y Mg II.

**Tabla D.1:** Datos obtenidos de densidad electrónica en evolución temporal para las cuatro técnicas.

$t_d$ ( $\mu s$ )	$LIBS$ ( $10^{17} cm^{-3}$ )	$LIBS+C$ ( $10^{17} cm^{-3}$ )	$LIBS+HV$ ( $10^{17} cm^{-3}$ )	$LIBS+C+HV$ ( $10^{17} cm^{-3}$ )
0.2	$10.978 \pm 0.288$	$9.129 \pm 1.084$	$10.526 \pm 0.026$	$10.423 \pm 0.494$
0.3	$5.007 \pm 0.107$	$6.553 \pm 0.104$	$4.794 \pm 0.455$	$6.598 \pm 0.107$
0.5	$3.634 \pm 0.358$	$4.798 \pm 0.013$	$3.973 \pm 0.137$	$3.767 \pm 0.355$
0,7	$2.32 \pm 0.302$	$3.841 \pm 0.292$	$3.172 \pm 1.559$	$3.783 \pm 0.307$
0.8			$3.013 \pm 0.303$	$3.366 \pm 0.711$
0.9			$3.704 \pm 0.02$	$4.432 \pm 1.52$
1	$2.267 \pm 0.047$	$2.817 \pm 0.036$	$3.14 \pm 1.416$	$3.744 \pm 0.394$
1.2			$2.265 \pm 0.471$	$3.093 \pm 0.75$
1.5			$2.689 \pm 0.677$	$6.064 \pm 1.953$
2	$1.138 \pm 0.03$	$2.232 \pm 0.058$	$2.517 \pm 0.887$	$3.636 \pm 0.813$
3	$0.679 \pm 0.117$	$1.94 \pm 0.066$	$1.978 \pm 1.466$	$2.842 \pm 1.332$
5	$0.291 \pm 0.055$	$1.625 \pm 0.065$	$1.805 \pm 0.62$	$3.446 \pm 0.906$
7	$0.168 \pm 0.05$	$1.517 \pm 0.056$	$1.142 \pm 0.177$	$2.362 \pm 1.065$
10	$0.166 \pm 0.007$	$1.473 \pm 0.058$	$0.961 \pm 0.213$	$1.705 \pm 0.672$
20	$0.274 \pm 0.1$	$1.603 \pm 0.139$	$0.534 \pm 0.234$	$2.2 \pm 0.303$
30	$0.617 \pm 0.196$	$1.461 \pm 0.121$	$0.877 \pm 0.187$	$1.842 \pm 0.787$
40	$0.811 \pm 0.14$	$1.441 \pm 0.204$	$0.139 \pm 0.016$	$1.756 \pm 0.84$
50	$2.201 \pm 0.493$	$1.444 \pm 0.847$		$1.226 \pm 1.588$
70		$1.485 \pm 0.803$		$3.909 \pm 2.343$
100		$2.576 \pm 0.894$		

**Tabla D.2:** Temperaturas electrónicas obtenidas en cada tiempo de retraso para las cuatro técnicas.

$t_d$ ( $\mu s$ )	<i>LIBS</i> (K)	<i>LIBS+C</i> (K)	<i>LIBS+HV</i> (K)	<i>LIBS+C+HV</i> (K)
0.2	16900.11 $\pm$ 5466.1	17489.04 $\pm$ 6091.36	15856.14 $\pm$ 3164.93	15316.87 $\pm$ 3066.50
0.3	15679.87 $\pm$ 4118.78	13759.27 $\pm$ 1499.12	15088.35 $\pm$ 2710.80	15027.23 $\pm$ 4145.18
0.5	13973.51 $\pm$ 2184.01	14010.22 $\pm$ 1528.02	13608.14 $\pm$ 3656.48	13218.63 $\pm$ 1502.89
0.7	13095.7 $\pm$ 2787.46	12931.93 $\pm$ 1410.1	13145.1 $\pm$ 1801.81	13800.59 $\pm$ 2723.15
0.8			12962.54 $\pm$ 1550.6	13601.08 $\pm$ 1882.47
0.9			13511.23 $\pm$ 1549.95	14063.37 $\pm$ 2135.35
1	12660.57 $\pm$ 1498.77	12589.95 $\pm$ 1319.76	12553.86 $\pm$ 1575.56	13021.94 $\pm$ 1752.67
1.2			13037.54 $\pm$ 1685.7	12846.74 $\pm$ 1655.23
1.5			12768.57 $\pm$ 1229.25	13097.19 $\pm$ 1778.81
2	11722.38 $\pm$ 1101.72	11483.12 $\pm$ 1078.98	10755.03 $\pm$ 1361.47	12292.39 $\pm$ 1680.24
3	11131.42 $\pm$ 1440.64	11209.32 $\pm$ 987.56	10968.27 $\pm$ 600.04	11494.84 $\pm$ 1599.95
5	10531.17 $\pm$ 1344.48	9762.93 $\pm$ 1053.21	9440.44 $\pm$ 1996.8	10123.39 $\pm$ 1451.53
7	9473.73 $\pm$ 645.8	9309.57 $\pm$ 912.34	9646.58 $\pm$ 1692.98	9619.19 $\pm$ 1522.64
10	9018.84 $\pm$ 847.87	9353.98 $\pm$ 1123.84	9485.46 $\pm$ 1152.65	8970.23 $\pm$ 1867.61
20	9514.37 $\pm$ 483.33	8788.98 $\pm$ 412.87	9790.64 $\pm$ 221.84	8084.51 $\pm$ 1616.56
30	9287.76 $\pm$ 1142.66	8616.47 $\pm$ 626.79	9525.28 $\pm$ 1460.07	8787.9 $\pm$ 576.96
40	8326.36 $\pm$ 711.86	8816.06 $\pm$ 1514.28	9205.78 $\pm$ 0.0015	8961.44 $\pm$ 583.6
50	9009.82 $\pm$ 0.0052	9666.05 $\pm$ 2025.15		9272.81 $\pm$ 777.13
70		8474.24 $\pm$ 958.35		7192.43 $\pm$ 0.0033
100		10193.15 $\pm$ 0.011		





- [1] J. D. Winefordner, I. B. Gornushkin, T. Correll, E. Gibb, B. W. Smith y N. Omenetto. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **19**:1061-1083, 9, 2004. DOI: [10.1039/B400355C](https://doi.org/10.1039/B400355C) (citado en la pág. 1).
- [2] A. Miziolek, V. Palleschi e I. Schechter. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 1° edición, 2006 (citado en las págs. 1, 2, 4, 9, 12, 22, 31, 32, 36, 38, 67).
- [3] S. Musazzi y U. Perini, edición. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1° edición, 2014 (citado en las págs. 1, 6-11, 14, 18, 19).
- [4] W. Xu, X. Liu, Z. Yan *et al.* The MarSCoDe Instrument Suite on the Mars Rover of China's Tianwen-1 Mission. *Space Science Reviews*, **217**(64), 2021. DOI: [10.1007/s11214-021-00836-5](https://doi.org/10.1007/s11214-021-00836-5) (citado en las págs. 1, 14, 18).
- [5] J. A. Aguilera y C. Aragón. 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: Atomic Spectroscopy*, **59**(12):1861-1876, 2004. DOI: [10.1016/j.sab.2004.08.003](https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.08.003) (citado en las págs. 2, 38-41).
- [6] J. P. Singh y S. N. Thakur, edición. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Elsevier, 1° edición, 2007 (citado en las págs. 4, 9, 11, 13, 21, 23, 37, 63).
- [7] M. Thompson y J. N. Walsh. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*. Chapman y Hall, 2° edición, 1989 (citado en la pág. 4).
- [8] S. J. Hill, edición. *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*. Blackwell Publishing Ltd, 2° edición, 2007 (citado en la pág. 4).
- [9] D. A. Cremers y L. J. Radziemski. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd, 2° edición, 2013 (citado en las págs. 4, 6, 9, 11, 19-21).
- [10] P. R. Villas-Boas, M. A. Franco, L. Martin-Neto, H. T. Gollany y D. M. B. P. Milori. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for soil analysis, part I: Review of fundamentals and chemical and physical properties. *European Journal of Soil Science*, **71**(5):789-804, 2020. DOI: [10.1111/ejss.12888](https://doi.org/10.1111/ejss.12888) (citado en las págs. 4, 5, 14-18).
- [11] R. Noll. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1° edición, 2012 (citado en las págs. 4, 5, 11, 31, 33).
- [12] L. J. Radziemski y D. A. Cremers, edición. *Laser-Induced Plasmas and Applications*. Marcel Dekker, 1989 (citado en las págs. 6, 7, 9, 19, 21).

- [13] S. C. Jantzi, V. Motto-Ros, F. Trichard, Y. Markushin, N. Melikechi y A. De Giacomo. Sample treatment and preparation for laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **115**:52-63, 2016. DOI: [10.1016/j.sab.2015.11.002](https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.11.002) (citado en las págs. 11, 15, 16).
- [14] G. A. Quintana Silva. *Caracterización de la interacción de un plasma de ablación y una descarga eléctrica de alta tensión a retraso constante*. Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México, oct. de 2019 (citado en las págs. 11, 12, 32, 33, 35-37, 63, 67).
- [15] K. Li, W. Zhou, Q. Shen, Z. Ren y B. Peng. Laser ablation assisted spark induced breakdown spectroscopy on soil samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **25**:1475-1481, 9, 2010. DOI: [10.1039/B922187E](https://doi.org/10.1039/B922187E) (citado en las págs. 12, 83).
- [16] A. Robledo-Martinez, H. Sobral y A. Garcia-Villarreal. Effect of applied voltage and interpulse delay in spark-assisted LIBS. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **144**:7-14, 2018. DOI: [10.1016/j.sab.2018.03.002](https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.03.002) (citado en la pág. 12).
- [17] H. Sobral y A. Robledo-Martinez. Signal enhancement in laser-induced breakdown spectroscopy using fast square-pulse discharges. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **124**:67-73, 2016. DOI: [10.1016/j.sab.2016.08.017](https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.08.017) (citado en las págs. 12, 48, 53, 54).
- [18] A. A. Bol'shakov, X. Mao y R. E. Russo. Spectral emission enhancement by an electric pulse for LIBS and LAMIS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **32**:657-670, 3, 2017. DOI: [10.1039/C6JA00436A](https://doi.org/10.1039/C6JA00436A) (citado en la pág. 12).
- [19] R. Sanginés, H. Sobral y E. Alvarez-Zauco. The effect of sample temperature on the emission line intensification mechanisms in orthogonal double-pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **68**:40-45, 2012. DOI: [10.1016/j.sab.2012.01.011](https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.01.011) (citado en la pág. 12).
- [20] S. Eschlböck-Fuchs, M. Haslinger, A. Hinterreiter, P. Kolmhofer, N. Huber, R. Rössler, J. Heitz y J. Pedarnig. Influence of sample temperature on the expansion dynamics and the optical emission of laser-induced plasma. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **87**:36-42, 2013. DOI: [10.1016/j.sab.2013.05.023](https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.023) (citado en la pág. 12).
- [21] A. Trujillo-Vázquez. *Detección de trazas de elementos en agua mediante espectroscopía de rompimiento inducido por láser*. Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México, oct. de 2013 (citado en las págs. 13, 23, 26).
- [22] R. Kumar, A. K. Rai, D. Alamelu y S. K. Aggarwal. Monitoring of toxic elements present in sludge of industrial waste using CF-LIBS. *Environmental Monitoring and Assessment volume*, **185**:171-180, 2013. DOI: [10.1007/s10661-012-2541-0](https://doi.org/10.1007/s10661-012-2541-0) (citado en la pág. 13).
- [23] S. Pandhija, N. Rai, A. Rai y S. Thakur. Contaminant concentration in environmental samples using LIBS and CF-LIBS. *Applied Physics B*, **98**:231-241, 2010. DOI: [10.1007/s00340-009-3763-x](https://doi.org/10.1007/s00340-009-3763-x) (citado en las págs. 13, 14).
- [24] P. Pease. Fused glass sample preparation for quantitative laser-induced breakdown spectroscopy of geologic materials. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **83-84**:37-49, 2013. DOI: [10.1016/j.sab.2013.03.001](https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.03.001) (citado en la pág. 15).
- [25] P. R. Villas-Boas, M. A. Franco, L. Martin-Neto, H. T. Gollany y D. M. B. P. Milori. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for soil characterization, part II: Review of elemental analysis and soil classification. *European Journal of Soil Science*, **71**(5):805-818, 2020. DOI: [10.1111/ejss.12889](https://doi.org/10.1111/ejss.12889) (citado en la pág. 17).

- [26] B. Miles y J. Cortes. Subsurface heavy-metal detection with the use of a laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) penetrometer system. *Field Analytical Chemistry & Technology*, **2**(2):75-87, 1998. DOI: [10.1002/\(SICI\)1520-6521\(1998\)2:2<75::AID-FACT3>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-6521(1998)2:2<75::AID-FACT3>3.0.CO;2-D) (citado en la pág. 17).
- [27] T. Fujimoto. *Plasma Spectroscopy*. International Series of Monographs on Physics. Clarendon Press - Oxford, 1° edición, 2004 (citado en las págs. 20, 21, 34, 35, 37).
- [28] S. Zhang, X. Wang, M. He, Y. Jiang, B. Zhang, W. Hang y B. Huang. Laser-induced plasma temperature. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, **97**:13-33, 2014. DOI: [10.1016/j.sab.2014.04.009](https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.04.009) (citado en las págs. 19, 35-38).
- [29] A. P. Thorne. *Spectrophysics*. Chapman y Hall, 2° edición, 1988 (citado en las págs. 23, 24, 27-30, 33).
- [30] K. M. Sando y S. Chu. Pressure broadening and laser-induced spectral line shapes. *Advances in atomic and molecular physics*, **25**:133-162, 1989. DOI: [10.1016/S0065-2199\(08\)60085-8](https://doi.org/10.1016/S0065-2199(08)60085-8) (citado en las págs. 24, 29).
- [31] G. Bekefi. *Principles of Laser Plasmas*. John Wiley & Sons, 1° edición, 1976 (citado en las págs. 24, 31, 32).
- [32] W. Demtröder. *Laser Spectroscopy 1: Basic Principles*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 5° edición, 2014 (citado en las págs. 24-29).
- [33] H. R. Griem. *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge Monographs on Plasma Physics. Cambridge University Press, 1° edición, 2005 (citado en las págs. 24, 31, 35-37).
- [34] P. W. J. M. Boumans. *Theory of Spectrochemical Excitation*. Springer US, 1° edición, 1966 (citado en las págs. 27, 36, 38).
- [35] H. M. Foley. The Pressure Broadening of Spectral Lines. *Phys. Rev.*, **69**(11-12):616-628, 1946. DOI: [10.1103/PhysRev.69.616](https://doi.org/10.1103/PhysRev.69.616) (citado en la pág. 29).
- [36] H. R. Griem. Stark Broadening of Isolated Spectral Lines from Heavy Elements in a Plasma. *Phys. Rev.*, **128**:515-523, 2, 1962. DOI: [10.1103/PhysRev.128.515](https://doi.org/10.1103/PhysRev.128.515) (citado en las págs. 30, 31).
- [37] L. de la Peña. *Introducción a la mecánica cuántica*. Ediciones científicas universitarias. Fondo de Cultura Económica, 3° edición, 2006 (citado en la pág. 31).
- [38] J. J. Sakurai y J. J. Napolitano. *Modern Quantum Mechanics*. Addison Wesley, 2° edición, 2010 (citado en la pág. 31).
- [39] I. B. Gornushkin, L. A. King, B. W. Smith, N. Omenetto y J. D. Winefordner. Line broadening mechanisms in the low pressure laser-induced plasma. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **54**(8):1207-1217, 1999. DOI: [10.1016/S0584-8547\(99\)00064-6](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(99)00064-6) (citado en la pág. 31).
- [40] M. A. Gigosos. Stark broadening models for plasma diagnostics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **47**(34):343001, 2014. DOI: [10.1088/0022-3727/47/34/343001](https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/34/343001) (citado en la pág. 31).
- [41] H. R. Griem. *Spectral Line Broadening by Plasmas*. Pure and Applied Physics 39. Academic Press, Inc, 1974 (citado en la pág. 31).
- [42] A. C. Kolb y H. Griem. Theory of Line Broadening in Multiplet Spectra. *Phys. Rev.*, **111**:514-521, 2, 1958. DOI: [10.1103/PhysRev.111.514](https://doi.org/10.1103/PhysRev.111.514) (citado en la pág. 31).
- [43] H. R. Griem. Semiempirical Formulas for the Electron-Impact Widths and Shifts of Isolated Ion Lines in Plasmas. *Phys. Rev.*, **165**:258-266, 1, 1968. DOI: [10.1103/PhysRev.165.258](https://doi.org/10.1103/PhysRev.165.258) (citado en la pág. 31).

- [44] X. Zeng, X. Mao, S. S. Mao, J. H. Yoo, R. Greif y R. E. Russo. Laser-plasma interactions in fused silica cavities. *Journal of applied physics*, **95**(3):816-822, 2004. DOI: [10.1063/1.1635990](https://doi.org/10.1063/1.1635990) (citado en la pág. 31).
- [45] M. S. Dimitrijević y S. Sahal-Bréchet. Stark broadening of Mg I spectral lines. *Physica Scripta*, **52**(1):41-51, 1995. DOI: [10.1088/0031-8949/52/1/008](https://doi.org/10.1088/0031-8949/52/1/008) (citado en las págs. 34, 67, 68).
- [46] N. Konjević, A. Lesage, J. R. Fuhr y W. L. Wiese. 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 Reference Data*, **31**(3):819-927, 2002. DOI: [10.1063/1.1486456](https://doi.org/10.1063/1.1486456) (citado en la pág. 34).
- [47] B. Seesahai. *Plasma Temperature Measurements in the Context of Spectral Interference*. Tesis de Licenciatura, University of Central Florida, Orlando, Florida, E.U.A., oct. de 2016 (citado en las págs. 35, 40).
- [48] J. A. Aguilera y C. Aragón. Apparent excitation temperature in laser-induced plasmas. *Journal of Physics: Conference Series*, **59**:210-217, 2007. DOI: [10.1088/1742-6596/59/1/046](https://doi.org/10.1088/1742-6596/59/1/046) (citado en la pág. 38).
- [49] L. J. Radziemski, T. R. Loree, D. A. Cremers y N. M. Hoffman. Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols. *Analytical Chemistry*, **55**(8):1246-1252, 1983. DOI: [10.1021/ac00259a016](https://doi.org/10.1021/ac00259a016) (citado en la pág. 38).
- [50] Ş. Yalçın, D. Crosley, G. Smith y G. Faris. Influence of ambient conditions on the laser air spark. *Applied Physics B*, **68**(1):121-130, 1998. DOI: [10.1007/s003400050596](https://doi.org/10.1007/s003400050596) (citado en la pág. 38).
- [51] J. A. Aguilera y C. Aragón. Multi-element Saha-Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **62**(4):378-385, 2007. ISSN: 0584-8547. DOI: [10.1016/j.sab.2007.03.024](https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.03.024) (citado en la pág. 41).
- [52] R. J. Schaetzl. Soils. URL: <https://project.geo.msu.edu/geogmich/soils.html>. Accesado: 30/10/2021 (citado en la pág. 44).
- [53] P. J. Vittum. *Chapter 238 - Soil Habitats*. En *Encyclopedia of Insects*. V. H. Resh y R. T. Cardé, edición. 2° edición. Academic Press, 2° edición, 2009, páginas 935-939. DOI: [10.1016/B978-0-12-374144-8.00247-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374144-8.00247-2) (citado en la pág. 44).
- [54] Amplitude laser. Surelite I, II, III. 2018. URL: <https://amplitude-laser.com/products/nanosecond-lasers/standard-nanosecond-lasers/surelite-i-ii-iii/>. Accesado: 28/10/2021 (citado en la pág. 45).
- [55] Berkeley Nucleonics Corporation. Model 575 | 0.001 Hz to 10 MHz Digital Delay / Pulse Generator. 2021. URL: <https://www.berkeley-nucleonics.com/Model-575>. Accesado: 28/10/2021 (citado en la pág. 46).
- [56] Princeton Instruments. Acton Series SP-2500i. URL: <http://ridl.cfd.rit.edu/products/manuals/Princeton%20Acton/SP-2500i.pdf>. Accesado: 28/10/2021 (citado en la pág. 46).
- [57] Princeton Instruments. PI-MAX. URL: [http://pi-j.jp/pdf/manual/PI-MAX\\_SystemManual.pdf](http://pi-j.jp/pdf/manual/PI-MAX_SystemManual.pdf). Accesado: 28/10/2021 (citado en la pág. 46).
- [58] Ocean Insight. 74-UV Collimating Lens. URL: <https://www.oceaninsight.com/products/sampling-accessories/free-space-optics/collimating-lenses/74-uv/?qty=1>. Accesado: 30/10/2021 (citado en la pág. 47).

- [59] Spellman HV. Bertan 205B. URL: [https://testequipment.center/Product\\_Documents/Bertan-205B-30R-Specifications-7E5A5.pdf](https://testequipment.center/Product_Documents/Bertan-205B-30R-Specifications-7E5A5.pdf). Accesado: 30/10/2021 (citado en la pág. 47).
- [60] Tektronix. DPO4000B. URL: <https://www.tek.com/datasheet/mso4000b-dpo4000b-series-mixed-signal-oscilloscope-datasheet>. Accesado: 30/10/2021 (citado en la pág. 48).
- [61] Veeco. Dektak IIA. URL: <https://www.jmind.com/equipment/sloan-veeco-dektak-ii/>. Accesado: 30/10/2021 (citado en la pág. 49).
- [62] A. Kramida, K. Olsen e Y. Ralchenko. NIST LIBS Database. URL: <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/LIBS/>. Accesado: 4/11/2021 (citado en las págs. 50, 51).
- [63] F. Leis, W. Sdorra, J. B. Ko y K. Niemax. Basic investigations for laser microanalysis: I. Optical emission spectrometry of laser-produced sample plumes. *Mikrochimica Acta*, **98**(4-6):185-199, 1989 (citado en la pág. 63).
- [64] S. Bukvić, A. Srećković y S. Djeniže. Mg II h and k lines Stark parameters. *New Astronomy*, **9**(8):629-633, 2004. DOI: [10.1016/j.newast.2004.04.002](https://doi.org/10.1016/j.newast.2004.04.002) (citado en la pág. 67).
- [65] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader y NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.9). 2021. URL: <https://physics.nist.gov/asd>. Accesado: 5/11/2021 (citado en las págs. 72, 73).
- [66] V. N. Lednev, M. Y. Grishin, P. A. Sdvizhenskii, R. D. Asyutin, R. S. Tretyakov, A. Y. Stavertiy y S. M. Pershin. Sample temperature effect on laser ablation and analytical capabilities of laser induced breakdown spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **34**:607-615, 3, 2019. DOI: [10.1039/C8JA00348C](https://doi.org/10.1039/C8JA00348C) (citado en las págs. 77, 82).
- [67] A. Rohatgi. WebPlotDigitizer: Version 4.5. 2021. URL: <https://automeris.io/WebPlotDigitizer> (citado en la pág. 78).
- [68] M. Spivak. *Calculus*. Publish or Perish, Inc., 4<sup>o</sup> edición, 2008 (citado en la pág. 80).
- [69] L. W. Cusick. Archimedean Quadrature Redux. *Mathematics Magazine*, **81**(2):83-95, 2008 (citado en la pág. 81).
- [70] R. Sanginés, H. Sobral y E. Alvarez-Zauco. Emission enhancement in laser-produced plasmas on preheated targets. *Applied Physics B*, **108**:867-873, 2012. DOI: [10.1007/s00340-012-5130-6](https://doi.org/10.1007/s00340-012-5130-6) (citado en las págs. 82, 83).
- [71] A. E. Hussein, P. K. Diwakar, S. S. Harilal y A. Hassanein. The role of laser wavelength on plasma generation and expansion of ablation plumes in air. *Journal of Applied Physics*, **113**(14):143305, 2013. DOI: [10.1063/1.4800925](https://doi.org/10.1063/1.4800925) (citado en la pág. 88).
- [72] S. Ramos-Sánchez. *Relatividad para futuros físicos*. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias, 1<sup>o</sup> edición, 2018 (citado en la pág. 89).