

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



CARACTERIZACIÓN DE PLASMAS GENERADOS POR LIBS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA

Tutor: Dr. Manuel Caetano

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por el Bachiller **Ivan Urbina** para
optar por el título de **Licenciado en
Química**

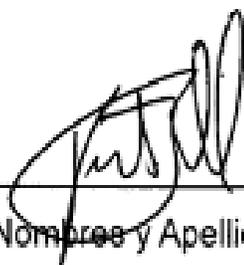
Caracas, Junio, 2016

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: "CARACTERIZACIÓN DE PLASMAS GENERADOS POR LIBS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA". Presentado por el Br. Ivan Alexander Urbina, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



Manuel Caetano

(Director)



Nombres y Apellidos

Vincent Piscitelli



Nombres y Apellidos

Alberto C. Fernández

Índice

Contenido

1. Resumen	1
2. Introducción.....	1
3. Objetivos.....	3
3.1. Objetivo General.....	3
3.2. Objetivo Específico.	3
4. Fundamentos Teóricos.	4
4.1. Ablación.	4
4.2. Instrumentación de LIBS.	5
4.2.1. Láser Pulsado Nd:YAG.....	5
4.2.2. Sistema Colector de Radiación.	8
4.2.3. Sistema de Análisis de Información	9
4.2.3.1. Espectrómetro Echelle.....	9
4.2.4. Detector	10
4.2.4.1. Dispositivo de Carga Acoplada (CCD).....	10
4.3. Consideraciones Experimentales para el Diagnóstico del Plasma por Espectroscopía de Emisión Óptica (OES).	11
4.3.1. Resolución Temporal	11
4.3.2. Resolución Espacial.....	16
4.3.3. Resolución Espectral.....	17
4.4. Métodos a Emplear para el Diagnóstico del Plasma por OES.....	19
4.4.1. Líneas de Emisión Espectral ópticamente delgadas.	19
4.4.2. Equilibrio Termodinámico Local (ETL).	21
4.5. Determinación de la Densidad Electrónica.....	24
4.5.1. Ensanchamiento Stark	24
4.6. Determinación de la Temperatura de Equilibrio	26
4.6.1. Gráfica de Boltzmann.....	26
4.6.2. Gráfica de Saha-Boltzmann.....	27

5.	Metodología Experimental.....	29
5.1.	Montaje Experimental.....	29
5.2.	Materiales y reactivos.....	30
5.3.	Procedimiento Experimental.....	30
5.3.1.	Diseño Experimental.....	31
5.3.2.	Metodología para las Medidas.....	32
5.3.3.	Cálculo Teórico.....	33
6.	Resultados.....	34
6.1.	Calculo de Temperatura Electrónica.....	36
6.2.	Calculo de Densidad Electrónica.....	40
6.3.	Cálculo de Temperatura: Método Saha-Boltzmann.....	46
6.4.	Análisis Estadístico: Análisis de varianza por bloque aleatorizado.....	50
7.	Conclusiones.....	52
8.	Referencias.....	54
9.	Apéndice.....	56
9.1.	Programación en VBA Excel 2013.....	56

1. Resumen

En el siguiente trabajo se llevo a cabo la caracterización de un plasma inducido por radiación láser en una muestra de bronce, mediante la técnica de Espectroscopía de Plasma Generados por Rompimiento Laser (LIBS) La composición de la aleación fue Cu% 51,48 y Zn% 48,52. La caracterización del plasma consistió en la determinación de dos parámetros : (1) la temperatura electrónica utilizando los métodos de Gráficas de Boltzmann y Gráficas de Saha-Boltzmann y (2) la densidad electrónica por medio del método de Ensanchamiento Stark. Para estudiar la evolución en el tiempo del plasma se utilizó un detector (CCD intensificada) con capacidad para controlar compuertas temporales. Se controló el tiempo al cual se inició la toma de imagen del plasma, en relación con el disparo del pulso del láser, conocido como tiempo de retraso (DT) y el tiempo durante el cual se mantuvo abierta la cámara, denominado tiempo de apertura de compuerta (GT). Se consideró para ambos los intervalos de 250-2000ns. Los resultados obtenidos muestran una temperatura de alrededor de 10000-12000K para ambos métodos encontrando que el de Gráficas de Boltzmann disminuye el error, las densidades electrónicas encontradas fueron de 10^{15} - 10^{16} cm⁻³. Los resultados obtenidos muestran diferencias mínimas entre temperaturas a causa del error obtenido, por lo tanto se hizo un análisis de varianza por bloque aleatorizados, concluyendo que el GT como variable no tiene un efecto estadísticamente significativo, caso contrario al DT que si tiene un efecto significativo en el diagnóstico de plasma.

2. Introducción

Cuando se enfoca el haz de un láser que posee suficiente energía, este puede generar un plasma cuando impacta sobre algún material¹. Una de las técnicas empleadas para caracterizar estos plasmas es la espectroscopía de plasma por rompimiento láser (LIBS)². Esta técnica analítica puede ser utilizada en el análisis cualitativo y cuantitativo de las especies presentes en muestras líquidas, sólidas o gaseosas². La versatilidad de la técnica la hace muy atractiva, ya que, los tratamientos

previos de la muestra no son tan rigurosos y en algunos casos no son necesarios. El uso de LIBS para análisis cuantitativo presenta múltiples inconvenientes a causa del efecto matriz de la muestra, debido principalmente a la compleja interacción láser-muestra ya que este proceso depende de las características de ambos².

El plasma producido por LIBS puede ser caracterizado por un conjunto pequeño de parámetros: temperatura, densidad electrónica y densidad de átomos o iones, los cuales son estudiados en la actualidad para tener un mayor entendimiento de la interacción laser-muestra³. El estudio de estos parámetros es conocido como diagnóstico de plasma o caracterización de plasma^{3,4}. El propósito del diagnóstico del plasma es mejorar los análisis cuantitativos con LIBS, ya que, el plasma producido es característico de la muestra, por lo que un diagnóstico adecuado permitiría, en principio, establecer condiciones óptimas de trabajo para una especie en particular^{2,3}.

Los parámetros del sistema que afectan la emisión del plasma son: la longitud de onda del láser, la distancia focal laser-muestra y el tiempo en la toma de medidas (tiempo de retraso o delay time y tiempo de adquisición o gate time). La manipulación de estos parámetros afectará el plasma producido o la información obtenida de este, lo que permitirá seleccionar las condiciones ideales de análisis para una especie en particular².

Los plasmas inducidos por láseres pulsados son fuentes de emisión que evolucionan rápidamente en el tiempo y que no son homogéneas espacialmente, en consecuencia, sus propiedades son complejas funciones del tiempo y el espacio, lo que dificulta, en cierta forma, el diagnóstico de estos plasmas, ya que se presenta un problema de resolución temporal, espacial y espectral^{1,3}. El problema de resolución espacial radica en el tamaño del plasma, es decir, es un plasma muy pequeño y que se ve fácilmente afectado por el pulso del láser, dando lugar a un fenómeno llamado Escudo de Plasma (plasma shielding) que evita la emisión correcta del plasma¹. El problema de resolución temporal es la duración del plasma, la formación de este ocurre en períodos de tiempo bastante cortos y su duración también es corta (en el orden de los microsegundos), por lo tanto, la emisión debe ser registrada con equipos acordes a

este fenómeno. Los métodos de diagnóstico basados en espectroscopia de emisión atómica se basan en la medición de los perfiles de varias líneas espectrales, con el fin de determinar intensidades y anchos de línea relativas. Por lo tanto, la resolución espectral y el rango espectral son propiedades importantes de los sistemas experimentales, que tienen que ser seleccionados de acuerdo a cada aplicación particular³.

El diagnóstico de plasma inducido por láser acarrea muchos inconvenientes, sin embargo, existen aproximaciones matemáticas que permiten la determinación de las propiedades del plasma (temperatura, densidad electrónica y densidad poblacional) para así lograr su diagnóstico. La idea de este trabajo es adecuar las condiciones experimentales para poder aplicar las aproximaciones pertinentes en el cálculo de las propiedades del plasma. Para ello se modificaran las propiedades del sistema (longitud de onda, energía y distancia focal laser-muestra) y se determinará las condiciones óptimas, basados en el diagnóstico del plasma obtenido, para posibles análisis de especies presentes en las muestras (aleaciones) a trabajar con la mayor precisión y exactitud.

3. Objetivos

3.1. Objetivo General.

- Alcanzar mejoras en la aplicación analítica de plasmas inducidos por radiación láser de alta energía.

3.2. Objetivo Específico.

- Determinar el efecto que tienen diferentes condiciones experimentales, energéticas, espaciales y temporales del sistema, sobre un conjunto reducido de

parámetros físicos del plasma (densidad electrónica y temperaturas de equilibrio) que permiten su caracterización.

4. Fundamentos Teóricos.

4.1. Ablación.

La espectroscopía de rompimiento inducida por plasma laser (LIBS) es una técnica de emisión atómica basada en ablación laser⁵. Cuando un haz láser de alta potencia ($>10^9\text{W/cm}^2$) y pulsos cortos se enfoca sobre un objetivo sólido, una parte del material estalla instantáneamente en vapor. Los eventos que tienen lugar durante y posteriormente a la interacción láser-materia son los siguientes: (1) La superficie del material se calienta más allá de su punto de fusión, debido a la absorción lineal de un fotón, absorción multifotónica, rompimiento dieléctrico y otra serie de mecanismos no muy bien definidos hasta ahora. (2) La temperatura de vaporización de la superficie es superada en apenas una fracción de la duración del pulso de láser; en contraste con la disipación de energía a través de la vaporización del material presente en la superficie, la cual transcurre en tiempos mayores que el ancho del pulso láser. Antes que la capa de superficie puede vaporizarse, el material subyacente alcanza temperatura y presión por encima de sus valores críticos, haciendo que la superficie explote. Esta interacción explosiva ha sido descrito como "no térmica". Durante la ablación, se inicia un plasma sobre la muestra. La temperatura de este plasma está por encima de los 10000 K, y tiene duración de microsegundos⁵.

En los primeros instantes de formación del plasma la ionización es sumamente alta, luego en la medida en la que procede la recombinación electrones + iones, se forman átomos neutros y moléculas. A lo largo de este proceso se genera un fondo continuo que decae con el tiempo de forma más rápida que las líneas espectrales². El continuo se debe principalmente a Bremsstrahlung (del alemán bremsen "frenar" y Strahlung "radiación"), donde la radiación electromagnética es producida por la

desaceleración que sufren electrones al ser desviados por núcleos atómicos y a eventos de recombinación, cuando un electrón libre es capturado en un cierto nivel de energía iónica o atómica y cede su exceso de energía cinética en forma de un fotón⁶.

Iones y átomos provenientes de la muestra están presentes en el plasma en estados excitados, y al volver al estado fundamental emiten luz (fotones). Las líneas espectrales encontradas, producto de la detección de los fotones emitidos por los átomos presentes, son una huella digital de los elementos que las generan, por lo que permite realizar análisis cualitativos de las especies presentes en la muestra²

4.2. Instrumentación de LIBS.

En la Figura. 1 se puede apreciar un diagrama en bloques de la instrumentación generalmente utilizada en LIBS⁷.

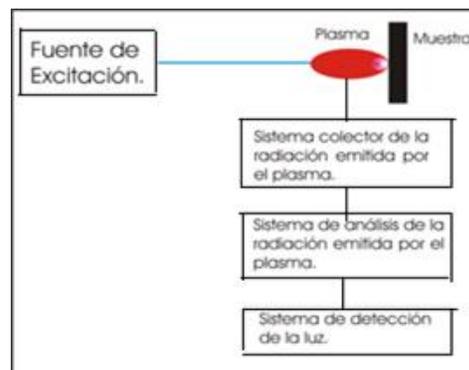


Figura. 1: Diagrama en bloques de la instrumentación del LIBS⁶.

En la Figura. 1 se puede apreciar un diagrama de bloques de la instrumentación para el LIBS, consta de una fuente de excitación (un láser), la muestra (generalmente un sólido, en el caso de líquido y gases se utilizan recipientes), un sistema colector de radiación, un sistema de análisis de la radiación (monocromador/policromador) y el detector para procesar los datos (cámara CCD es el más utilizado)³.

4.2.1. Láser Pulsado Nd:YAG.

El proceso de emisión de un láser está basado en el fenómeno de emisión estimulada, de allí las siglas láser (amplificación de luz por emisión estimulada)⁸.

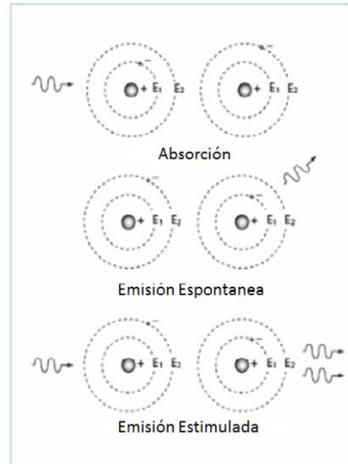


Figura. 2: esquema de los procesos de emisión espontánea absorción y emisión estimulada⁶.

Como se puede apreciar en la Figura. 2, en el proceso de absorción, el electrón absorbe un fotón con la energía suficiente como para promoverlo al siguiente nivel. En cambio en el proceso de emisión espontánea el electrón emite un fotón cuando regresa a su estado fundamental, con energía igual a la diferencia entre los niveles⁶. En el proceso de emisión estimulada el electrón es golpeado por un fotón cuando este se encuentra en un estado excitado, el fotón no es absorbido sino que actúa como un desencadenante y promueve la emisión de un fotón cuando el átomo excitado vuelve a su estado basal, el fotón emitido tiene la misma longitud de onda que el fotón desencadenante, ya que este proviene de otro átomo que fue excitado de forma idéntica, por ende este tipo de emisión es coherente⁶.

Para que ocurra el proceso de amplificación es necesario que ocurra el fenómeno de radiación estimulada sostenida, esto es, que ocurra la emisión estimulada continuamente⁶. Claramente, la probabilidad que un fotón producido por un átomo excitado choque con otro átomo igualmente excitado es proporcional al número de átomos igualmente excitados por unidad de volumen, por lo tanto, para que ocurra la emisión estimulada sostenida, es necesario que la mayoría de los átomos por unidad de volumen se encuentren excitados, es decir, una inversión de población⁶. Para que ocurra una inversión de población es necesario crearla con una fuente externa, excitando a los átomos a un nivel superior al nivel del láser (el nivel excitado en el cual

ocurrirá la emisión estimulada) para que los electrones se depositen en el nivel del láser cuando descendan del nivel superior y así desencadenar una emisión estimulada de todos los electrones, por ende se debe utilizar un medio láser (sustancia a emplear para generar el láser que puede ser un sólido, líquido o gas) que posea al menos cuatro niveles como el que se muestra en la Figura. 3: un nivel superior al que ocurre la excitación producto de la fuente externa, el nivel superior del láser (que es inferior al generado por la fuente de excitación), el nivel inferior del láser (superior al estado basal) y el estado basal.

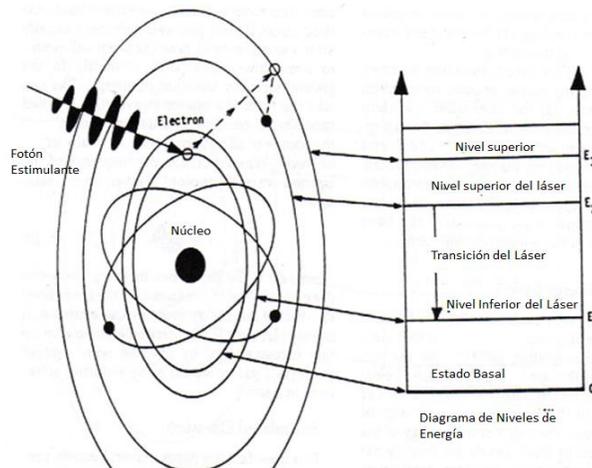


Figura. 3: proceso de emisión estimulada sostenida cuando ocurre la inversión de población⁸.

Un sistema que pueda generar un láser, debe tener 3 componentes esenciales para poder funcionar: un medio material como el descrito anteriormente, una cavidad de resonancia óptica cuya longitud sea superior a su diámetro (forma cilíndrica) y una fuente de excitación externa capaz de generar la excitación⁸. En la Figura. 4 se puede apreciar un esquema sencillo de un aparato láser.

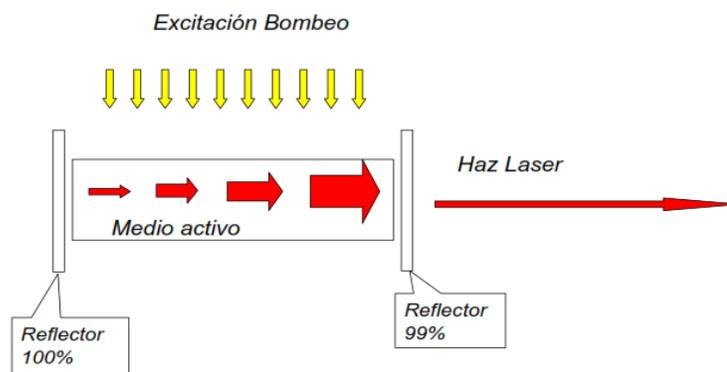


Figura.4: componentes para generar un láser.

En la Figura. 4 se observan 2 espejos, estos permiten un continuo rebote de los fotones generados en la emisión estimulada, de forma tal de acumular energía dentro de la cavidad hasta que se alcanza una energía tal que los espejos no pueden reflejarla y sale de la cavidad como un haz láser⁷.

El láser utilizado en este trabajo será de Nd:YAG, es un láser sólido de granate de aluminio-itrio dopado con neodimio, puede tener pulsos en el orden de los nanosegundos y emite a una longitud de 1064nm. El Nd:YAG es un sólido que cumple con las características explicadas anteriormente. En LIBS se utilizan lasers pulsados, estos consisten en almacenar en la cavidad la energía y luego es disparada en un tiempo bastante corto, después del disparo se vuelve a almacenar energía y se repite el proceso, en consecuencia se tiene haces bastante energéticos y enfocados⁸.

4.2.2. Sistema Colector de Radiación.

El sistema de recolección de radiación debe poder capturar la máxima cantidad de radiación proveniente del plasma⁵. La radiación puede ser conducida hacia el monocromador por un sistema de lentes o utilizando fibra óptica. La desventaja de utilizar fibra óptica es que se obtiene menor resolución, ya que, no se puede enfocar la radiación directamente en la rendija del monocromador, inhabilitando así el uso de la rendija, por lo tanto, la resolución espectral se ve disminuida en comparación con el sistema de lentes. En general, si se desea estudiar los parámetros del plasma se utiliza

con mayor frecuencia un sistema de lentes ⁵. La fibra óptica tiene mayor utilidad si se desea realizar análisis cualitativos, ya que, el objetivo es identificar las líneas por ende no se desea tanta resolución espectral⁵.

4.2.3. Sistema de Análisis de Información

El sistema de análisis de información es el monocromador. Existen distintos tipos de monocromadores cada uno con sus ventajas y desventajas, a continuación se procederá a explicar el monocromador que se utilizará experimentalmente.

4.2.3.1. Espectrómetro Echelle.

En la Figura. 5 se puede observar un esquema del montaje utilizado por la empresa fabricante ANDOR para este tipo de espectrómetro. Consta de 3 espejos una un prisma y red de difracción⁵.

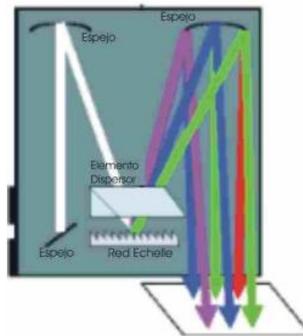


Figura. 5: Esquema de los componentes de un espectrómetro de echelle⁵.

Este tipo de espectrómetro tiene la ventaja con respecto a otros modelos que al poseer dos elementos difractantes mejora considerablemente la resolución espectral, lo que lo hace ideal para el LIBS, además de poder trabajar en un rango espectral bastante amplio (en general 200nm-1100nm). Durante el funcionamiento de estos espectrómetros e la radiación entra por la rendija y es reflejada en un primer espejo (fijo), luego es difractada por el primer elemento dispersor (prisma o red), este separa en cierta medida las longitudes de onda para luego resolverla completamente el segundo elemento difractante (red), obteniéndose así una gran resolución. La luz es

luego reflejada en el segundo espejo (fijo) y es pasada la longitud de onda de interés fuera del monocromador.

4.2.4. Detector

El detector es una pieza clave para lograr realizar análisis en LIBS, bien sea el diagnóstico del plasma o análisis cualitativos y cuantitativos. El más utilizado en LIBS es la cámara CCD.

4.2.4.1. Dispositivo de Carga Acoplada (CCD)

Es un circuito integrado grabado sobre una superficie de silicio formando elementos sensibles a la luz denominados pixeles. Este dispositivo convierte los fotones recibidos del monocromador en electrones emitidos cuya energía es proporcional a la del fotón incidente. Estos electrones son atrapados en un pozo de potencial y el manejo de este pozo mediante programas computacionales es el que brinda información del sistema⁵. En la Figura. 6 se muestra de forma sencilla el funcionamiento de un CCD. Cuando es acoplado a un monocromador tipo echelle la lectura de la data no es pixel a pixel, sino de forma matricial, es decir, la carga es desplazada línea por línea, la computadora tiene identificada la matriz de los pixeles por lo tanto el programa lee, un conjunto de datos proveniente de la línea (la columna de la matriz)⁵.

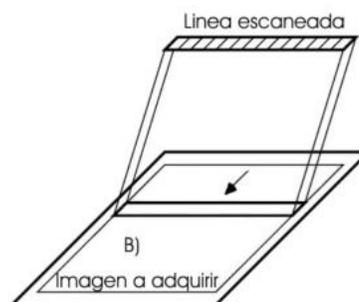


Figura. 6: forma de adquisición de data de la cámara CCD⁵.

4.3. Consideraciones Experimentales para el Diagnóstico del Plasma por Espectroscopía de Emisión Óptica (OES).

El LIBS resultante, dependerá de las características de la muestra, de los alrededores del plasma generado (la atmosfera y su presión) y de los parámetros del láser. A continuación se describirá las consideraciones más importantes para el diagnóstico del plasma.

4.3.1. Resolución Temporal

El plasma generado por LIBS es temporal, es decir, las propiedades del plasma como la densidad electrónica, temperatura y densidad poblacional, son funciones del tiempo, esto trae como consecuencia que las medidas a realizar deben tomarse con un retraso temporal, ya que, la intensidad de las líneas decrece con el tiempo, por lo tanto es un parámetro a optimizar^{3,8}.

La Figura. 7 muestra la evolución temporal del plasma, desde la llegada del pulso láser hasta su extinción.

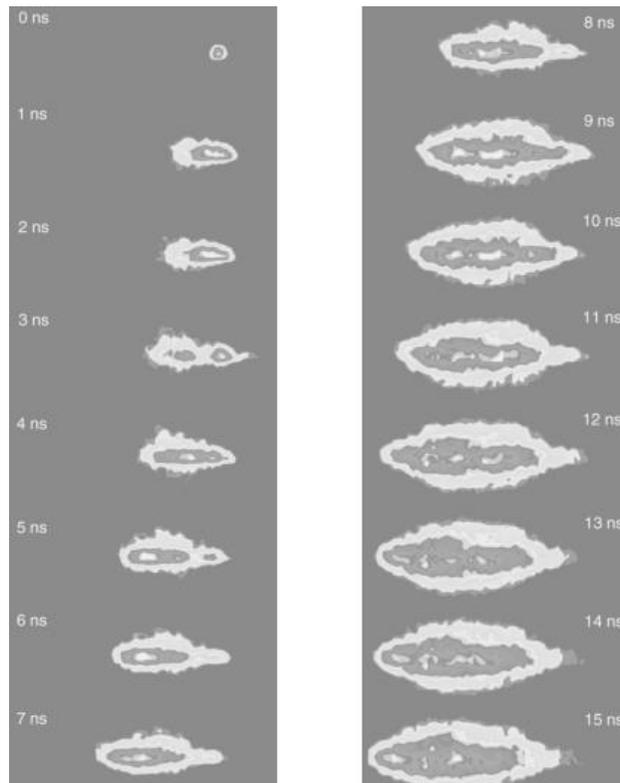


Figura. 7: Evolución temporal de un plasma inducido por láser.

Como se puede apreciar en la Figura. 7, morfología del plasma cambia con el tiempo, por lo tanto, los parámetros termodinámicos de este también.

En la Figura. 7 se ve claramente el problema de la resolución temporal del plasma generado por láser. La radiación cambia en los distintos intervalos de tiempo, por ende es obligatorio escoger en que intervalo de tiempo se realizará alguna determinación analítica y este tiempo no será igual para cada muestra, por lo tanto, resolver temporalmente un plasma también dependerá de la composición de la muestra. El plasma tiene un tiempo de vida corto, en el orden de los microsegundos, por lo que es necesario tener equipos capaces de procesar la información en intervalos de tiempo muy cortos. Al principio de la formación del plasma, existe mucha radiación de cuerpo negro que va desapareciendo en el tiempo, el problema con esta radiación

es el solapamiento de las líneas de emisión iónica y atómica. Sin embargo, existe una ventana temporal en la cual (después de formarse el plasma) aparecen las líneas de interés^{3,8,9}. Experimentalmente se programa las compuertas del monocromador para abrirse y recoger la radiación en un espacio de tiempo, el cual será específico para los átomos a analizar, este tiempo es conocido como tiempo de retraso (DT) y el tiempo que duran las ventanas abiertas es conocido como tiempo de ventana (GT)^{3,9}. En la Figura. 8 se puede apreciar un esquema de la aparición de las líneas y el DT promedios para la toma de datos.

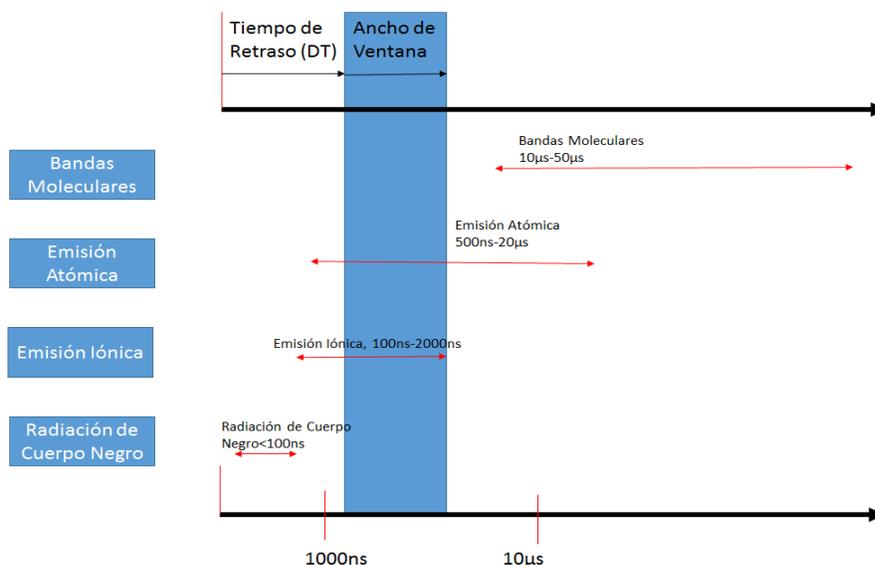


Figura. 8: tiempo de retraso más común para las emisiones conocidas en el plasma de LIBS.

En muchos trabajos se han reportado las resoluciones temporales óptimas para el análisis de una gran gama de compuestos. En el trabajo de Aragón C, Aguilera JA³ y Németh, B⁸, establecen una resolución temporal en general de 200ns en las que empiezan a aparecer las líneas de emisión de la especie y no se aprecia emisión de cuerpo negro, sin embargo, dependiendo de la especie el DT debe ser un parámetro a optimizar. En el trabajo de Németh B, Kozma L⁸ optimizan el DT para análisis de Cu metálico, encuentran que para las líneas Cu(II) el DT fue de 0-1,7µs. En la Figura. 9 se puede apreciar las diferencias en el espectro del Cu(II) obtenido del LIBS realizado a una muestra de Cu metálico⁸. Nótese que cuando aumenta el tiempo de retraso, la

intensidad de las líneas disminuye pero el ruido de fondo también por lo que es un compromiso para la obtención de la mejor relación señal/ruido.

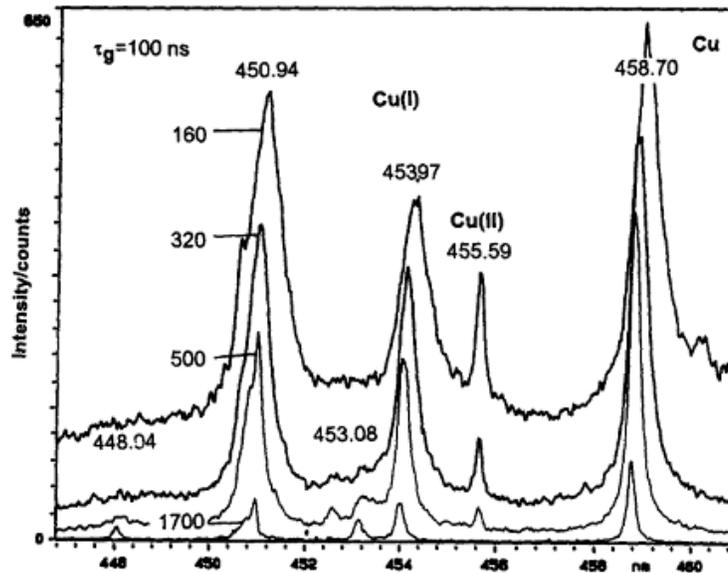


Figura. 9: resolución temporal de la línea del Cu(II): 455,59nm⁸.

En el trabajo Kadachi AN, Al-Eshaikh MA² reportan que el mejor tiempo de resolución?? para el Zn(I) en aleaciones de bronce, latón y acero (el experimento lo realizaron con familias de estas aleaciones) es $DT = 1\mu$. En este mismo trabajo determinaron el DT óptimo realizando una gráfica en 3D, del área de los picos vs el DT y la distancia focal de la muestra (llamada en la referencia como Z), en este experimento mantuvieron fijo la intensidad del pulso (PE) a un valor de 200mJ, la gráfica obtenida en esa investigación es la mostrada en la Figura. 10.

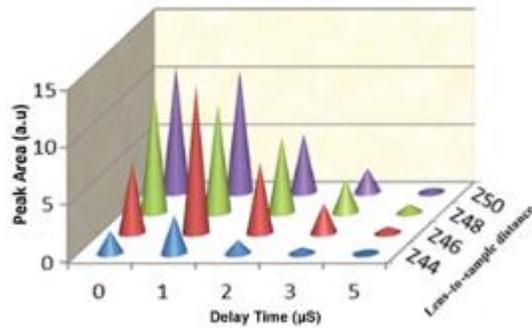


Figura. 10: gráfica en 3D del área de los picos vs DT y Z^2 .

En el mismo trabajo también reportan, para las líneas del Zn(I), el espectro para $DT=0$ y lo comparan para $DT=1\mu s$, donde se puede apreciar un ruido de fondo inmenso que ellos atribuyen a la radiación de cuerpo negro, esta gráfica es la correspondiente a la Figura. 11.

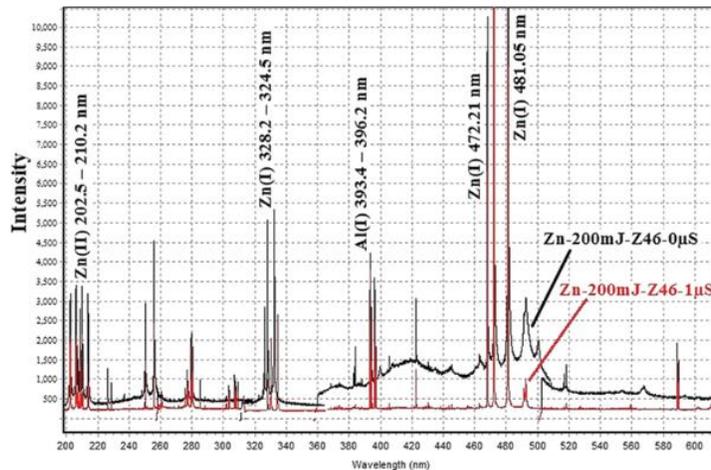


Figura. 11: espectro de las líneas del Zn(I) a $DT=0$ y $DT=1\mu s^2$.

Como se puede observar la ventana temporal que permitá una mejor relación señal/ruido dependerá de la especie a analizar. La relación señal/ruido es una figura de mérito muy importante para el análisis cuantitativo, por lo que se hace necesario su optimización.

4.3.2. Resolución Espacial

El plasma inducido por láser no es homogéneo, por lo tanto los parámetros del plasma tienen una distribución espacial que evoluciona con el tiempo, por ejemplo, se ha encontrado que a distintos intervalos de tiempo la temperatura del plasma cambia y dentro del mismo plasma la temperatura no es igual en cada punto, hay zonas donde la temperatura es mayor, lo análogo ocurre con la densidad electrónica y la densidad poblacional³. Este hecho dificulta el capturar una imagen completa del plasma, por lo tanto, se fracciona el plasma en sectores y se determinan los parámetros para cada sector para así construir una imagen completa del plasma⁸.

La resolución espacial, se ve afectada por características instrumentales, la luz empleada, el sistema de colección y el detector³. El sistema de colección dado por las lentes empleado, debe cumplir con poder formar la imagen del plasma llevándola al monocromador, para ello debe recoger toda la radiación posible, para ello suele colocarse la muestra a distancia focal y se varía esa distancia levemente con el fin de hallar la mejor resolución espacial. Experimentalmente es observada una porción del plasma, al variar los ángulos de recolección, es posible observar otras porciones del plasma, también se varía el ancho de la rendija para obtener los picos más agudos posibles y la intensidad de estos lo determinará el detector utilizado³.

Uno de los problemas de la resolución espacial es el tamaño del plasma, es muy pequeño por lo que es difícil la formación de la imagen con el conjunto de lentes. Adicional a eso se tiene un problema con respecto al mismo plasma, cuando este se forma, genera un aumento de la presión en su entorno, esto genera interferencias en la distribución de los parámetros del plasma, por eso, en varios trabajos se modifica la presión y la atmosfera en torno al plasma, con Ar, N₂, CO₂, entre otros gases^{3,4}. En el trabajo de Aragón C, Aguilera JA³, explican otros trabajos donde la imagen del plasma se forma a 25µm del monocromador, donde obtuvieron una resolución espacial satisfactoria al observar las zonas en distintos ángulos. Otro trabajo citado en la misma

publicación utiliza una fibra óptica colocándolo a 67mm de la superficie de la muestra sin utilizar otros elementos ópticos adicionales. En otro trabajo utilizaron dos fibras ópticas y fue posicionado a 25mm de la superficie de la muestra, donde cada fibra transportaba la radiación por separado al espectrómetro³. En la trabajo Aguilera JA, Aragón C, Bengoechea J¹ utilizan una lente de distancia focal 150mm y colocan la muestra a 140mm de la lente, esta lente es por donde pasó el haz del láser y utilizaron una lente de 50mm de distancia focal para llevar la radiación al espectrómetro utilizando como detector una cámara CCD de 1024x256 pixeles. En el trabajo de Aguilera JA, Aragon C¹⁰ utilizan un arreglo similar pero la lente que concentra el haz del láser era de 120mm y ubican la muestra a 128mm. En todos los trabajos mostrados en la referencia Aguilera JA, Aragon C³ concluyen que la resolución espacial se obtiene desplazando uno o varios elementos del sistema de colección óptico hasta formar la imagen más adecuada para la integración.

4.3.3. Resolución Espectral

En OES el estudio del plasma radica en la obtención del espectro de línea de las especies presentes en la muestra, por ende, se busca medir la intensidad de las líneas y el ancho de los picos, por lo tanto, la resolución espectral y el rango espectral son propiedades importantes y deben ser elegidos dependiendo de la muestra.

Para la realización del diagnóstico es necesario que el monocromador pueda resolver lo mejor posible los picos y que el detector tenga buena respuesta. El espectrómetro comúnmente utilizado es el Czerny-Turner con detectores multicanales en estado sólido, por lo general este tipo de sistema es empleado cuando los elementos de interés tienen espectros simples (pocos picos y bien espaciados)³. En el trabajo Aguilera JA, Aragon C³ se muestra un caso del análisis espectral de un plasma de silicio donde se empleó un espectrómetro de 0,27m que proporcionó una resolución de 0,125nm. En ese mismo trabajo se reportan valores aceptables para obtener una buena resolución del sistema: 2/3 m de espectrómetro con una red de 2400surcos/mm. Con estas condiciones se realizaron medidas de las líneas con un ancho de rendija de

20 μ m, obteniendo un ancho de línea de 0,03nm a 300nm lo cual fue suficiente para resolver las líneas del espectro de Fe y determinar la temperatura de equilibrio³.

Otros espectrómetros de grandes distancias focales también son empleados, resoluciones de 0,01nm se han documentado con espectrómetros de 2m con redes de 2400surcos/mm³.

En los estudios de LIBS, es muy importante disponer de un rango espectral amplio (este es el rango de longitudes de onda en los cuales el espectrómetro tiene respuesta) de no tenerse un rango amplio se tendría que hacer medidas por zonas del espectro lo que conlleva a irreproducibilidades en las medidas³. Actualmente es utilizado el Czerny-Turner con detector ICCD, este sistema provee un rango de aproximadamente 700nm. También se han reportado sistemas con dos detectores ICCD acoplados lo que proporciona una gran resolución espectral³. Actualmente también es muy utilizado el espectrómetro de Echelle con ICCD acoplado y es el empleado en esta investigación, esto porque este tipo de espectrómetro tiene un amplio rango espectral y proporciona una excelente resolución, esto los hace apropiados para los diagnósticos de plasma. En el trabajo Aguilera JA, Aragon C³ muestra el uso de un espectrómetro de echelle con $\lambda/\Delta\lambda\approx 2\times 10^4$, donde las líneas tenían un ancho de 0,013nm a 250nm y 0,045nm a 850nm. Las desventajas de estos espectrómetros es la respuesta no lineal en algunos ordenes de dispersión y ante el fenómeno de fluorescencia³. Se ha documentado que la mayoría de las investigaciones en LIBS son en el visible y el ultravioleta pocas líneas aparecen en el infrarrojo³. En el trabajo de Aguilera JA, Aragon C¹ hacen uso de un espectrómetro de distancia focal 0,5m y red de 2400surcos/mm utilizando un detector CCD (1024x256 pixeles), con este equipo realizaron análisis de muestra de Fe logrando picos bien resueltos.

Otro factor que afecta la resolución espectral es la muestra misma. Dependiendo de la muestra se deben optimizar los parámetros del láser con intensidad, longitud de onda, entre otros, para la mejor obtención del espectro, ya que suele ocurrir un fenómeno llamado escudo de plasma (conocido como plasma shielding). El escudo de plasma ocurre cuando el mismo plasma evita la ablación del láser en la muestra, en

consecuencia, las emisiones de línea disminuyen en intensidad y en algunos casos no se dan, por lo que, afecta en la resolución espectral^{1,2,4}. Esto ocurre cuando el láser volatiliza una cantidad de muestra tal que los gases absorben la energía del siguiente disparo evitando que este impacte en la muestra, para evitar este problema se suele cambiar la atmósfera de la muestra (utilizando Ar, Ne, N₂ o mezcla de estos gases con aire) o los parámetros del láser hasta obtener un espectro decente².

4.4. Métodos a Emplear para el Diagnóstico del Plasma por OES.

Para poder determinar de manera relativamente sencilla las propiedades del plasma (temperatura, densidad electrónica y densidad de átomo e iones), es necesario asumir que se cumplen ciertas condiciones para poder validar el uso de las ecuaciones y las aproximaciones a emplear. A continuación se explicará con detalles las condiciones a emplear.

4.4.1. Líneas de Emisión Espectral ópticamente delgadas.

Los métodos más comúnmente utilizados para la determinación de las propiedades del plasma están basados en líneas de emisión espectral ópticamente delgadas. Suponiendo esto la densidad electrónica será determinada por el Ensanchamiento Stark y la temperatura de equilibrio utilizando las ecuaciones de Boltzmann y Saha-Boltzmann^{1,3,4,10}. De no cumplirse esta condición las líneas pueden sufrir auto-absorción, esto significa que el espectro no es producto solo del láser sino también de excitaciones producidas por los átomos dentro del plasma. Los átomos o iones no excitados son excitados por fotones provenientes de la emisión de otro átomo o ion excitado, esto evita que los átomos o iones no excitados sean excitados por el láser, en consecuencia, las líneas se ensanchan, deforman y hasta pueden saturarse, arrojando valores errados de temperatura y densidad electrónica al aplicar los métodos mencionados^{1,3,4,10}.

Varios métodos han sido propuestos para garantizar líneas ópticamente delgadas. En el trabajo de Aguilera JA, Aragon C¹⁰ corroboran líneas ópticamente delgadas verificando la inexistencia de auto-absorción en líneas de Fe(I) y Fe(II). Para ello utilizaron muestras de Ni-Fe donde variaban las concentraciones de Fe en la muestra, tomaban una de las líneas de emisión del Fe(I) y Fe(II) y graficaban intensidad vs concentración (%). Las curvas obtenidas se denominan curvas de crecimiento, porque permiten saber si la radiación emitida posee un comportamiento lineal al variar la concentración. Cuando el comportamiento no es lineal es evidencia de auto-absorción. Un ejemplo de estas curvas es la Figura. 12, obtenidas en el trabajo de Aguilera JA, Aragon C⁴ para el Fe(II).

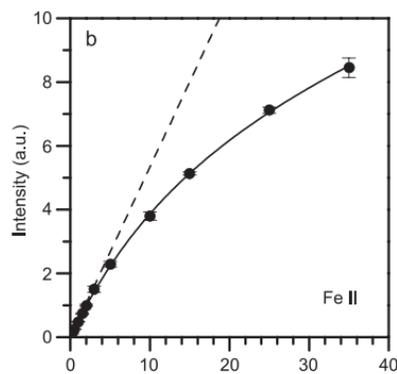


Figura. 12: curva de crecimiento para la línea 259,15nm del Fe(II)⁴.

En la Figura. 12 es apreciable un comportamiento no lineal de la curva, la línea punteada corresponde al comportamiento lineal que se querría, por lo tanto para esa línea (259,15nm) existe auto-absorción para concentraciones mayores a aproximadamente el 6%, por ende, solo se puede garantizar que sea ópticamente delgada para concentraciones menores al 6%. Otro ejemplo de auto-absorción es mostrado en la Figura. 13, donde en estudios mostrados en el trabajo Aguilera JA, Aragon C³ obtienen para las líneas del Ti (II) un efecto de auto-absorción. Este tipo de líneas invalidan el uso de los métodos que se quieren emplear para el cálculo de densidad electrónica, temperatura de equilibrio y densidad atómica^{1,3,4,11}.

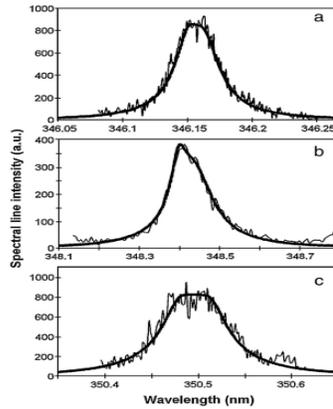
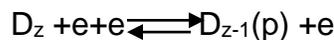


Figura. 13: fenómeno de auto-absorción en líneas del Ti(II): a)346,15nm, b) 348.38nm c)350,49nm³.

4.4.2. Equilibrio Termodinámico Local (ETL).

Para el cálculo de las propiedades del plasma es necesario establecer otro criterio basado en la temperatura del plasma. Al ser un plasma temporal la temperatura decae con el tiempo, en consecuencia, existen múltiples temperaturas, además al no ser homogéneo dentro del mismo plasma existen varias temperaturas^{11,12}. En un plasma ocurren varios procesos de equilibrio, donde se recombinan electrones con núcleos. Utilicemos la letra D para identificar estos núcleos y Z_e sus cargas. Para entender este criterio, es necesario entender cuáles son los procesos (en general), estos son: para un núcleo D con carga Z_e , siendo $n_{z-1}(p)$, $n_{z-1}(q), \dots$ números de densidad electrónica de los átomos e iones en los niveles p y q para $p > q$, n_e y n_z densidades electrónicas de electrones e iones libres de carga Z_e , se tienen los siguientes equilibrios:

- a) Recombinación de tres cuerpos al estado p de D_{z-1} . Y su inversa¹¹



- b) Recombinación radiativa y su inversa [10].



- c) Excitación por colisiones y su inversa [10].



- d) Emisión espontánea y estimulada. Y su inversa [10].



Normalmente estos equilibrios no ocurren, es decir, la reacción inversa de a) ocurre a una velocidad diferente a la reacción directa, lo análogo con las demás reacciones¹¹. En ETL, todas las reacciones tienen un balance, es decir, existen los equilibrios planteados anteriormente, esto trae como consecuencia, poder trabajar con una temperatura única T_e atribuida a las colisiones de los electrones, por lo tanto, la estadística de estos estados estará gobernada por la ecuación de Maxwell-Boltzmann para estados excitados de átomos y la ecuación de Saha-Boltzmann para iones¹¹. Dicho esto se puede escribir de forma general el siguiente equilibrio¹¹.



Este equilibrio es el conocido como equilibrio termodinámico local (ETL), por lo tanto, la densidad poblacional en un estado cuanto específico son todos los pertenecientes a un sistema en equilibrio termodinámico, por lo tanto, existe un valor único de densidad electrónica y temperatura¹¹.

La población en los niveles excitados para los átomos está dada por la ecuación de Maxwell-Boltzmann^{1,3,4,8,11,12}:

$$\frac{n_k^I}{n^I} = \frac{g_k^I}{U_I(T_e)} e^{-\left[\frac{E_k^I}{kT_e}\right]} \quad (1)$$

Donde g_k^I es el peso estadístico de la especie neutra (denotada como I por convención) en el estado k (conocido también como la degeneración) de D_z , E_k^I es la energía del estado k medida desde el estado fundamental (por lo tanto $E_k^I(1)=0$), n^I es la número de la densidad total de D_z y $U_I(T_e)$ es la función de partición desde el estado fundamental, viene dado por^{11,12}.

$$U_I(T_e) = \sum_{i=1}^n g_i e^{-\left[\frac{E_i^I}{kT_e}\right]} \quad (2)$$

La ecuación (1) funciona perfectamente para el caso de átomos en estado excitado, para iones es necesario utilizar otra ecuación:

$$\frac{n^{II}n_e}{n^I} = \frac{2U_{II}(T_e)}{U_I(T_e)} \left(\frac{2m\pi kT_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\left[\frac{E_I(\infty) - \Delta E_I(\infty)}{kT_e} \right]} \quad (3)$$

La ecuación (3) es la conocida ecuación de Saha-Boltzmann. Donde $E_I(\infty)$ es la energía de ionización de la especie neutra en un sistema aislado, $\Delta E_I(\infty)$ es la corrección a esta energía ya que en el plasma el ión no se encuentra aislado, m es la masa del electrón, U_{II} es la función de partición de la especie ionizada una vez, h la constante de Planck y k la constante de Boltzmann^{1,3,4,10-12}.

Para validar el uso de estas ecuaciones es necesario que se cumpla el ETL, para que esto ocurra las colisiones entre los electrones tienen que dominar sobre el proceso de radiación, para que se siga la ley de distribución de velocidades de Maxwell, para que esta condición se cumpla es necesaria una alta densidad electrónica. Fujimoto y McWhiter (1990) establecieron una densidad electrónica crítica en donde se cumple que al menos el 10% de la población total está en ETL, por lo tanto, para una brecha energética ΔE entre los niveles de transición, el criterio sería^{1,12,13}:

$$n_e \geq 1,6 \times 10^{12} T^{\frac{1}{2}} (\Delta E)^3 \text{ cm}^{-3} \quad (4)$$

Utilizando este criterio se puede verificar el ETL en el plasma. La densidad electrónica se determina con la temperatura del plasma y se compara con la densidad electrónica del plasma. En el trabajo de Ley, H. H., Yahaya, A. & Ibrahim, R. K. R⁹ reportan valores de densidad electrónica por encima de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y calculan con la ecuación (4) obtienen $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, por lo que ellos garantizan un ETL. En la publicación de Aragón C, Aguilera JA³ reportan muchos casos donde la densidad electrónica es mayor al valor crítico, en general, los valores de n_e oscilan entre $10^{15} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Este criterio es el más utilizado, sin embargo, su cumplimiento no garantiza completamente un ETL,^{3,13}. El problema del ETL es su desaparición, por la rápida evolución del plasma y por el descenso de la temperatura^{3,13}. Cuando el plasma

evoluciona con el tiempo, este disminuye su temperatura, por lo tanto comienzan a aparecer las líneas atómicas y moleculares (ver Figura. 8), en este punto la velocidad de las colisiones no predominan sobre la velocidad de radiación, en consecuencia los equilibrios a), b), c) y d) empiezan a no cumplirse, en consecuencia, es cuestionable el ETL, por lo que es recomendable realizar las medidas cuando se optimice lo mejor posible la resolución temporal encontrando un DT donde la temperatura sea lo suficientemente alta y haya una densidad electrónica alta^{3,13}.

4.5. Determinación de la Densidad Electrónica.

Existen varios métodos para el cálculo de la densidad electrónica, el más utilizado es el Ensanchamiento Stark.

4.5.1. Ensanchamiento Stark

El efecto Stark en plasmas es ocasionado por las colisiones de los átomos emisores con los electrones libres e iones, en consecuencia, las líneas son ensanchadas y cambian su longitud de onda^{3,11-13}. Para poder aplicar el método de ensanchamiento Stark, el efecto Stark debe ser predominante sobre el efecto Doppler^{3,11-13}. Para entender estos fenómenos es necesario saber cómo es el ensanchamiento natural de las líneas espectrales.

El ensanchamiento natural de las líneas espectrales viene dado por el conocido Perfil Lorentziano, dada por la función¹²:

$$\Phi(\omega) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\Delta\lambda_N}{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_N^2} \right) \quad (5)$$

Donde ω_0 es la frecuencia en el centro de la línea. $\Delta\lambda_N$ es la mitad del ancho medio (HWHM) y depende de la probabilidad de transición de Einstein producto de las transiciones de los niveles superiores a los niveles inferiores¹².

Matemáticamente el ensanchamiento natural de las líneas sigue con la ecuación (5). Cuando existe un ensanchamiento Doppler la velocidad de distribución de las especies que emiten es muy alta. Las líneas siguen con la siguiente ecuación¹¹.

$$\Phi_D(\omega) = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} e^{\left[-\left(\frac{\omega-\omega_0}{\beta}\right)^2\right]} \quad (6)$$

donde:

$$\beta = \omega_0 \left(\frac{2kT}{Mc^2}\right)^{1/2} \quad (7)$$

$$\Delta\lambda_{1/2} = (\ln 2)^{1/2} \beta \quad (8)$$

donde M es la masa del ion, T su temperatura y c la velocidad de la luz. $\Delta\lambda_{1/2}$ es conocido como anchura total a la mitad del máximo (FWHM).

Como hemos dicho anteriormente, a efectos del cálculo de densidad electrónica se supondrá un efecto Stark superior al efecto Doppler, para ello las colisiones entre las especies emisoras deberán ser superiores a la velocidad de distribución de las especies presentes en el plasma. Lo anterior es posible si el sistema se encuentra en ETL y el sistema es ópticamente delgado. Es posible calcular la densidad electrónica, relacionando el ensanchamiento Stark mediante la ecuación³:

$$n_e = C(n_e, T) \Delta\lambda_{1/2}^{\frac{3}{2}} \quad (9)$$

Donde C(n_e, T) es una constante que es solo función de la densidad electrónica y la temperatura. La ecuación (9) es válida solo para átomos e iones hidrogenoides³.

Para el caso de Efecto Stark que involucre dos o más electrones, se propone la siguiente ecuación⁹:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2w \frac{n_e}{n_{e,ref}} + 3.5A \left(\frac{n_e}{n_{e,ref}}\right)^{1/4} (1 - 1.2N_D^{1/3}) w \left(\frac{n_e}{n_{e,ref}}\right) \quad (10)$$

Donde:

$$N_D = 1.72 \times 10^9 \left(\frac{T^{3/2}}{n_e^{1/2}}\right) \quad (11)$$

En la ecuación (10) w es la constante de impacto electrónico, A es el parámetro de ensanchamiento, n_e^{ref} es un valor de referencia de la densidad electrónica generalmente 10^6 o 10^7cm^{-3} y N_D es conocido como el número de partículas en la esfera de Debye. La ecuación (10) considera en su primer y segundo término la contribución electrónica e iónica al ensanchamiento respectivamente. El valor típico de $A \leq 0,5$. El cálculo de la densidad electrónica por este método es muy utilizado, sin embargo, es fácil realizarlo con gran imprecisión. El principal problema de este método es el error asociado al ancho de línea y los parámetros A y w . Para átomos hidrogenoides el error en el cálculo es pequeño, pero para átomos con un número considerable de electrones existe una gran incertidumbre asociada. En el trabajo de Feng, J., Wang, Z., Li, Z. & Ni, W ¹⁴ calculan la densidad electrónica para aleaciones de Li-Al, despreciando la contribución iónica al ensanchamiento, simplificando a la ecuación (12)¹⁴:

$$\Delta\lambda_{1/2} \approx 2w \frac{n_e}{n_e^{ref}} \quad (12)$$

Esto lo hacen alegando una contribución muy pobre por parte de los iones al ensanchamiento^{9,14}.

4.6. Determinación de la Temperatura de Equilibrio

Para la determinación de la temperatura es comúnmente utilizado el método de las Gráficas de Boltzmann y las Gráficas de Saha-Boltzmann.

4.6.1. Gráfica de Boltzmann

Este método consiste en medir la intensidad relativa de dos líneas espectrales del mismo elemento y grado de ionización bajo. A partir de la ecuación (1), es posible representarla con la intensidad de la radiación obtenida por el detector I_{ij}^z :

$$I_{ij}^z = \frac{hcA_{ij}^z N^z}{\lambda_{ij} U^z(T)} g_j^z e^{-\left[\frac{E_j^z}{kT_e}\right]} \quad (13)$$

Donde los índices Z, se refieren a la carga de la especie, A_{ij}^Z es la probabilidad de transición en los niveles i y j (s^{-1}), λ_{ij} es la longitud de onda de transición de los niveles i y j (m), g_j^Z es la degeneración del nivel superior j. Aplicando el logaritmo natural a la ecuación (13) y reacomodando, se obtiene la ecuación (14):

$$\ln\left(\frac{I_{ij}^I \lambda_{ij}}{hc A_{ij}^Z g_j^Z}\right) = -\frac{E_j^I}{kT_e} + \ln\left(\frac{N^I}{U^I(T)}\right) \quad (14)$$

La ecuación (14) es la llamada Gráfica de Boltzmann. Al graficar el término de la izquierda de la igualdad contra la energía del estado excitado para varias líneas de la misma especie se obtiene la temperatura de la pendiente. Un ejemplo de las Gráficas de Boltzmann típicas son mostradas en el trabajo de Feng, J., Wang, Z., Li, Z. & Ni, W¹⁴, en las cuales la temperatura obtenida es 9700K para muestras de Cu metálico, el valor de I es obtenido experimentalmente y las demás constantes están tabuladas en la NIST por ejemplo. Esta gráfica es mostrada en la Figura. 14

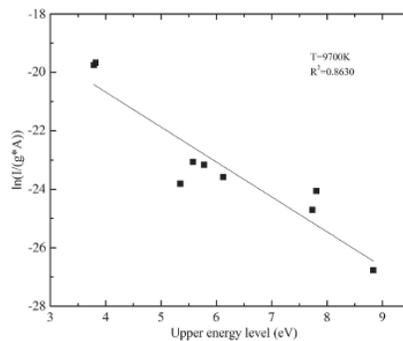


Figura. 14: Gráfica de Boltzmann para las línea de Cu(I)¹⁴.

Para poder realizar Gráficas de Boltzmann con la mayor precisión posible es necesario que las diferencias energéticas entre los niveles excitados sea grande, de lo contrario, se introduce un error enorme en el método que puede ir desde el 30-50%³.

4.6.2. Gráfica de Saha-Boltzmann

Debido a la imprecisión del método por la diferencia tan pequeña entre los niveles de energía, en varios trabajos, es muy utilizada el método de la Gráfica de Saha-Boltzmann ^{3,4,10}. Para construir las Gráficas de Saha-Boltzmann, se aplica el

mismo procedimiento utilizado en las Gráficas de Boltzmann a la ecuación (3), pero expresándolo con la emisividad, la cual se define como la radiación proveniente de la fuente emisora (el plasma) entonces:

$$\ln\left(\frac{\varepsilon_{ji}^z \lambda_{ji}}{A_{ji}^z g_j^z}\right)^* = -\frac{E_j^{z*}}{kT_e} + \ln\left(\frac{hc N^0}{U^0(T)}\right) \quad (15)$$

Donde N^0 es la densidad numérica de los átomos neutrales y $U^0(T)$ es la función de partición para los átomos neutrales. El índice * se refiere a una modificación con respecto a la ecuación (14). Esto es [3,4,5]:

$$\ln\left(\frac{\varepsilon_{ji}^z \lambda_{ji}}{A_{ji}^z g_j^z}\right)^* = \ln\left(\frac{\varepsilon_{ji}^z \lambda_{ji}}{A_{ji}^z g_j^z}\right) - B^z(T, N_e) \quad (16)$$

Donde:

$$B^z(T, N_e) = z \ln \left[2 \left(\frac{2m\pi k T_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{N_e} \right] \quad (17)$$

Además:

$$E_j^{z*} = E_j^z + \sum_{K=0}^{z-1} (E_{\infty}^K - \Delta E_{\infty}^K) \quad (18)$$

Donde m es la masa del electrón, N_e es la densidad electrónica y E_{∞}^z es la energía de ionización de la especie con carga Z corregida por su interacción con el plasma ΔE_{∞}^z . Como se puede observar la ecuación (15) es similar a la ecuación (14), salvo por las correcciones. La Expresión (15) permite obtener valores de temperatura mucho más precisos que con la ecuación (14), debido a que se consideran las energías de la interacción entre los iones (ecuación 18). La corrección $B^z(T, N_e)$ depende de la temperatura, por lo que es necesario aplicar el método mediante un proceso iterativo, para ello se realiza el cálculo suponiendo una temperatura, en muchos trabajos la temperatura ideal para realizar este proceso fue 10000K, el cual, es un valor promedio para la temperatura del plasma³. Por lo tanto, la única fuente de error será el valor para n_e , en general se suele suponer un valor aproximado de 10^7cm^{-3} , pero se ha reportado, que el método es más eficaz si se utiliza el valor de n_e calculado por otro método como

por ejemplo Ensanchamiento Stark^{3,4,10}. La ecuación (15) solo es aplicable para líneas de iones de un mismo elemento y de ionización seguida, es decir, líneas I y II o III y IV pero no es válido el caso I y III.

5. Metodología Experimental.

5.1. Montaje Experimental.

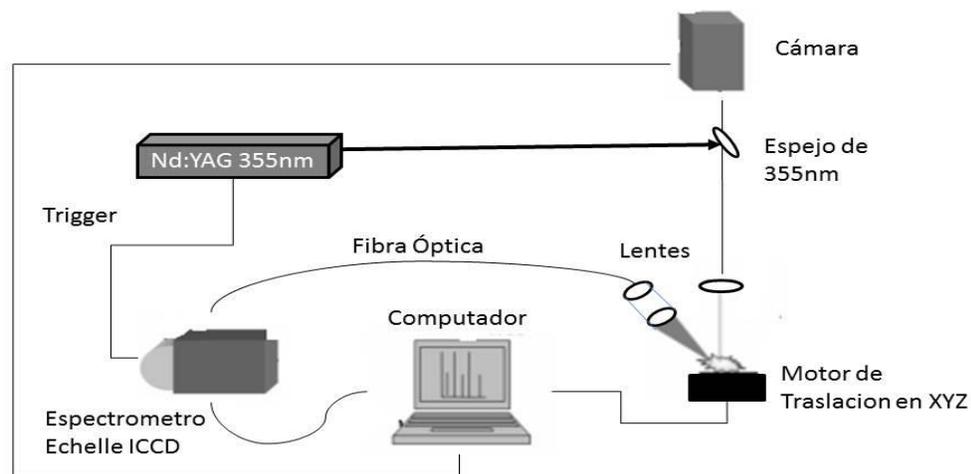


Figura. 16: montaje experimental propuesto para el diagnóstico de plasma por LIBS.

Un diagrama del montaje experimental utilizado para este trabajo es mostrado en la Figura. 16. Se utilizó como fuente para generar el plasma un láser “Q-switched” Nd:YAG (Surelite II, Continuum), con una frecuencia de disparo de 10/3 Hz, pulsos de ancho 5-7 ns y energía máxima por pulso de aproximadamente 32 mJ con longitud de onda 355nm. El rayo láser se dirigió a la región de medición usando espejos dicroicos. La energía se mantuvo fija durante todo el experimento y fue verificada antes de cada experimento por un medidor de potencia y controlando el diámetro del haz del láser sobre la superficie de la muestra por medio de la posición de las lentes de enfoque. La

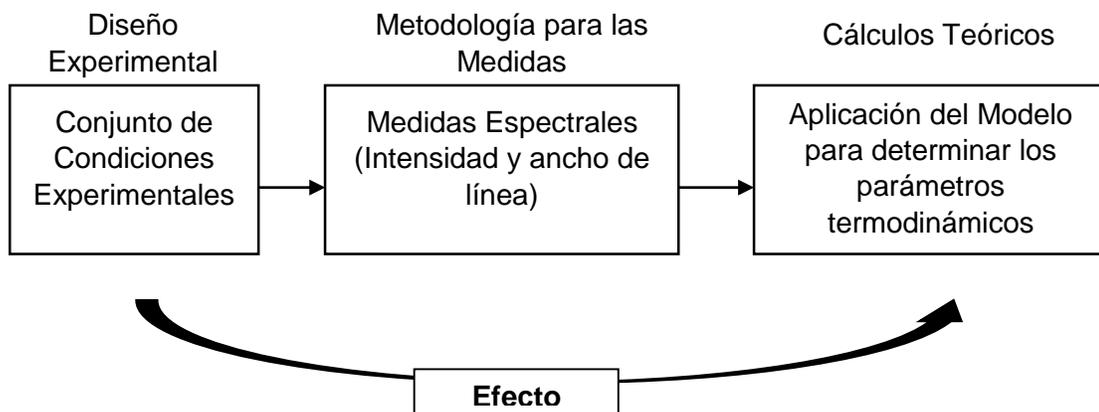
muestra se colocó sobre un soporte, que a su vez, estaba sobre un sistema de traslación automatizado que permitió la traslación precisa en los ejes X-Y-Z (base de elevación PI Micos ES-100 y bases de traslación lineal xy, PI Micos LS-65). El análisis LIBS se realizó en el aire a presión atmosférica, y la emisión del plasma resultante se recogió a un ángulo de 45°C, por un juego de lentes y una fibra óptica. La fibra óptica transporta la emisión del plasma a un espectrómetro dotado con una red tipo echelle de 52.13 líneas/mm trazado a 32.35° (Andor Mechelle 5000), con un rango espectral de 230-800 nm. El espectrómetro está equipado con una cámara tipo dispositivo de carga acoplada (CCD) intensificada (ICCD) modelo Andor DH734/DK734, con 1024 x 1024 píxeles activos, 13 x 13 micras de tamaño efectivo de píxeles, y diámetro de intensificación de 18 mm.

5.2. Materiales y reactivos.

La muestra trabajada fue una aleación de bronce. La aleación era de composición binaria conocida Cu 51,48% y Zn 48,52%. Por consiguiente, fue realizado el estudio de las especies Cu I, Cu II, Zn I y Zn II dentro del plasma.

5.3. Procedimiento Experimental.

Para cumplir con el objetivo específico planteado se siguió el siguiente esquema de actividades.



Siguiendo el esquema de actividades, lo primero es establecer el diseño experimental a aplicar para cumplir con el objetivo. Culminado esto, se procede a aplicar una metodología para las medidas de las líneas: intensidad y ancho de línea; con estos datos, aplicar el modelo pertinente para determinar los parámetros termodinámicos del plasma, para entonces, concluir el efecto que tuvo del diseño experimental en la termodinámica del plasma.

5.3.1. Diseño Experimental.

Utilizando el montaje experimental de la Figura. 16, se partió con la idea de que éste tenía optimizado los siguientes parámetros instrumentales: distancia focal láser-muestra, energía del pulso, sistema colector de radiación (fibra óptica y conjunto de lentes); por lo tanto, solo fueron considerados en los experimentos dos parámetros como variables: el tiempo de apertura (DT) y la duración de apertura (GT).

Para definir el efecto de estas variables en la respuesta, se definieron 5 niveles para el DT y 5 para GT.

Tabla. 1: Cuadro Latino de 2 factores y 5 niveles, tipo de experimento 5².

DT	GT				
	250	500	1000	1500	2000
250					
500					
750					
1000					
2000					

El tipo de experimento es de 5² por lo tanto se definieron 25 experimentos para la única aleación a trabajar, estos serán plasmados en el cuadrado latino mostrado en la Tabla. 1. Cabe destacar que fueron realizados 25 experimentos sin réplica.

5.3.2. Metodología para las Medidas.

Experimentalmente se utilizaron los picos que no presentaron autoabsorción, esto es, aquellos no saturados, sesgados o solapados, en concreto, aquellos ópticamente delgados.

En la Tabla. 2 se muestran los datos de los picos más utilizados para la caracterización de plasma Cu-Zn, estos datos fueron obtenidos de la NIST.

Tabla. 2: Datos espectroscópicos de algunas líneas de Cu y Zn

Especie	Longitud de Onda (λ) [nm]	Nivel de Energía inferior (E_i) [cm^{-1}]	Nivel de Energía Superior (E_j) [cm^{-1}]	Degeneración del nivel superior (g_j)	Probabilidad de Transición (A) [s^{-1}]	Energía del nivel superior [eV]
Cu I	324,72	0	30783,697	4	1,40E+08	3,82E+00
Cu I	327,40	0	30525,334	2	1,38E+08	3,78E+00
Cu I	427,52	39018,69	62403,332	8	3,45E+07	7,74E+00
Cu I	465,12	40909,16	62403,332	8	3,80E+07	7,74E+00
Cu I	510,56	11202,618	30783,697	4	2,00E+06	3,82E+00
Cu I	515,30	30535,324	49935,195	4	6,00E+07	6,19E+00
Cu I	521,70	30783,697	49942,051	6	7,50E+07	6,19E+00
Cu I	578,21	13245,443	30535,324	2	1,65E+06	3,79E+00
Cu I	458,69	41153,47	62948,260	6	3,20E+07	7,80E+00
Cu II	270,31			5	6.80E+07	
Cu II	268,94			7	4,10E+07	
Zn I	481,05					
Zn I	334,50			7		
Zn I	334,56			3		
Zn I	334,59			3		
Zn I	636,22		62458,51	3	4,65E+07	7,74E+00
Zn II	491,18		117264	6	1,60E+08	1,45E+01

La Tabla. 2 muestra las líneas espectrales que se esperan conseguir experimentalmente, y en principio, las utilizadas para el diagnóstico de plasma. Una vez identificado el pico y comprobado este como ópticamente delgado, se midió, del espectro obtenido, la intensidad y el ancho a la mitad del máximo (FWHM).

5.3.3. Cálculo Teórico.

Para aplicar los métodos propuestos es necesario garantizar ETL. La única manera de saber si el plasma se encuentra en ETL es por medios teóricos, para ello se realizaron los cálculos de la siguiente manera: Primero se calculó la temperatura electrónica con el método de Gráficas de Boltzmann y la densidad electrónica con el método de ensanchamiento Stark, para este último, utilizando una de las líneas de la Tabla. 3¹⁵⁻¹⁷.

Tabla. 3: Constante de impacto electrónico w para líneas de Cu y Zn.

Especie	Longitud de onda/nm	w/nm	Temperatura/ K
Cu I	324,75	0,95	17000
Cu I	427,51	0,08	10000
Cu I	465,11	0,087	10000
Cu I	510,55	0,043	10000
Cu I	515,32	0,19	10000
Cu I	521,82	0,22	10000
Cu I	578,21	0,72	10000
Zn I	472,2	0,137	12000
Zn I	468,0	0,106	12000
Zn I	481,05	0,125	12000

Con esta información se verificó el criterio de McWhither. Luego se verificó el valor de temperatura utilizando el método de Gráficas de Saha-Boltzmann. Por último

se calculó la densidad atómica para aquellas condiciones en la que se cumple el equilibrio térmico local.

6. Resultados.

Fueron tomados espectros con el montaje mostrado en la Figura. 16, siguiendo el diseño experimental de la Tabla. 1. Estos espectros fueron obtenidos utilizando los siguientes parámetros de adquisición de data solicitados por el software empleado el cual fue el Andor Solis: tiempo de exposición 0,002s, temperatura -15°C , número de acumulaciones 100 y ganancia 150. Uno de los espectros obtenidos es el mostrado en la Figura. 17, para $\text{DT}=500\text{ns}$ y $\text{GT}=2000\text{ns}$.

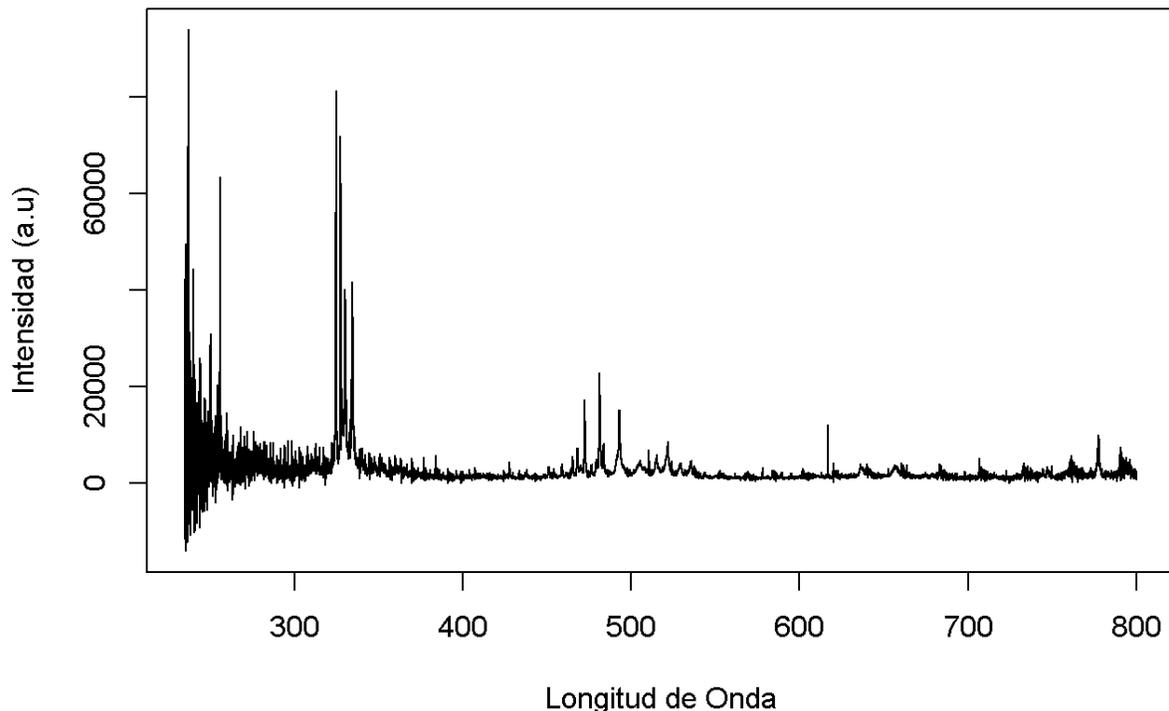


Figura. 17: Espectro de LIBS a $\text{DT}=500\text{ns}$ y $\text{GT}=2000\text{ns}$.

El espectro de la Figura. 17 fue obtenido al graficar cuentas vs longitud de onda (nm), la unidad cuentas es una unidad arbitraria por lo tanto tendrá, en los cálculos, las unidades de intensidad requeridas en las ecuaciones. En este espectro se pueden identificar la existencia de los picos esperados y además son lo suficientemente intensos como para considerarlos en los cálculos, sin embargo, se puede notar que los picos de Zn I y Cu I a longitudes de onda menores a 350nm, están solapados entre si y probablemente presenten autoabsorción, este es el caso del triplete a 334nm de Zn I y el de resonancia de Cu I a 327nm. Otro inconveniente fueron los picos de Cu II, ninguno de estos pudo ser resuelto ya que se confundían con el ruido instrumental, esto es claramente observable en el espectro de la Figura. 17. Los 25 espectros obtenidos por LIBS (bajo las condiciones experimentales anteriormente estipuladas), en general, presentaron las mismas características (ver Anexos), por lo tanto, no se estudió ningún espectro por debajo de 400nm; el cambio de condiciones (DT y GT) ayudó a resolver los picos por encima de 400nm, otras condiciones los empeoraron y esto se ve reflejado en los cálculos que serán mostrados más adelante en este trabajo. Por lo tanto, los parámetros de adquisición y los instrumentales (sistema óptico, distancia focal, fibra óptica y los parámetros del láser), fueron idóneos para realizar la caracterización de plasma utilizando solo aquellos picos por encima de 400nm. Los picos de Cu I cercanos a 327nm, era de esperarse que presentaran autoabsorción, ya que, es el de resonancia y su probabilidad de transición es la más alta, esto trae como consecuencia que sea autoabsorbido¹⁸. La razón por la cual no se pudieron resolver los picos por debajo de 300nm, fue por la calibración utilizada, este permitía al programa realizar una corrección en intensidad y resolución, para picos en el visible, en el UV, esta corrección no resultó muy conveniente por lo que tendría que realizarse otra para ajustar, de mejor manera, las señales en el UV.

6.1. Cálculo de Temperatura Electrónica.

El cálculo de la temperatura electrónica fue realizado con el método de Gráficas de Boltzmann^{1,3,4,10,12,14,18,19}. El método fue aplicado utilizando la ecuación (14) para cada condición, con las intensidades obtenidas en cada espectro para los picos de Cu I 427,52; 458,69; 465,12; 510,56; 515,30; 521,70; 578,21; mostrados en la Tabla. 2. Se escogió Cu I por presentar mayor número de señales, lo que implica mayor número de puntos en la curva y una disminución en el error del método. La Figura. 18 muestra la gráfica de Boltzmann para la condición DT=500ns GT=250ns.

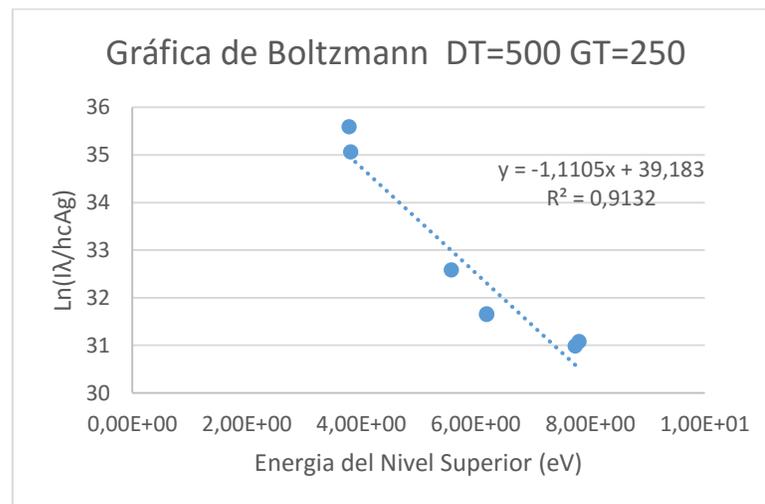


Figura. 18: Gráfica de Boltzman a DT=500ns GT=250ns.

En las gráficas de Boltzmann la pendiente obtenida tiene unidades de eV^{-1} , para convertir estas unidades a kelvin (K) se calcula la temperatura como $T=(pendiente \times k(eV/K))^{-1}$, donde $k(eV/K)$ = constante de Boltzmann con unidades de eV/K.

Los resultados obtenidos muestran que a medida que aumentaba el GT, el R^2 aumentaba, este hecho puede apreciarse con la Figura. 19.

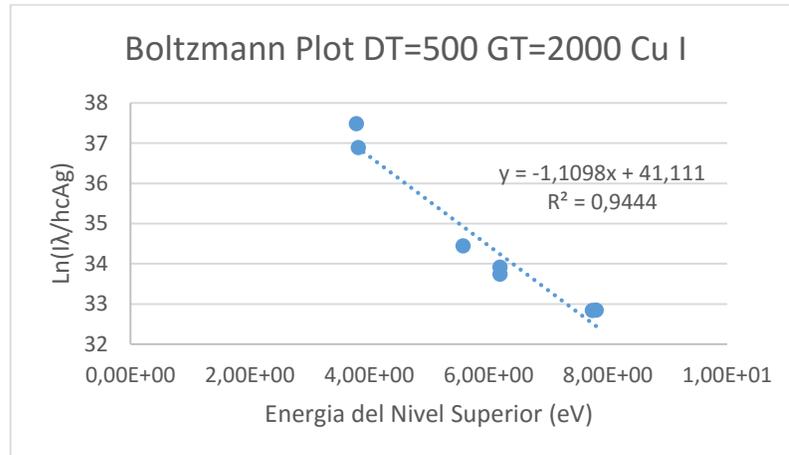


Figura. 19: Gráfica de Boltzmann a DT=500 GT=2000.

En la gráfica de la Figura. 19, se puede apreciar un valor de R^2 mayor al obtenido en la gráfica de la Figura. 18, por lo tanto la correlación entre los datos y la variable de interés, en principio, mejora al aumentar el GT.

Las gráficas de Boltzmann, es un método que permite saber si las condiciones de trabajo fueron aptas para la obtención de picos ópticamente delgados, por lo tanto, una medida de esto es el valor de R^2 . En principio, valor de $R^2 > 0,80$, para este método, es considerado un plasma en condiciones ópticamente delgado¹⁴, en este trabajo, todas las gráficas cumplieron con ese criterio. Este criterio es muy robusto, en el sentido, que no evalúa todos los picos obtenidos, sino que los considera de forma general, por lo tanto una disminución del R^2 puede deberse a la autoabsorción de uno o varios picos, no necesariamente de todos los utilizados. Un caso de esto es la gráfica de Boltzmann mostrada en la Figura. 20, donde se consideran los picos 324,72nm y 327,40nm.

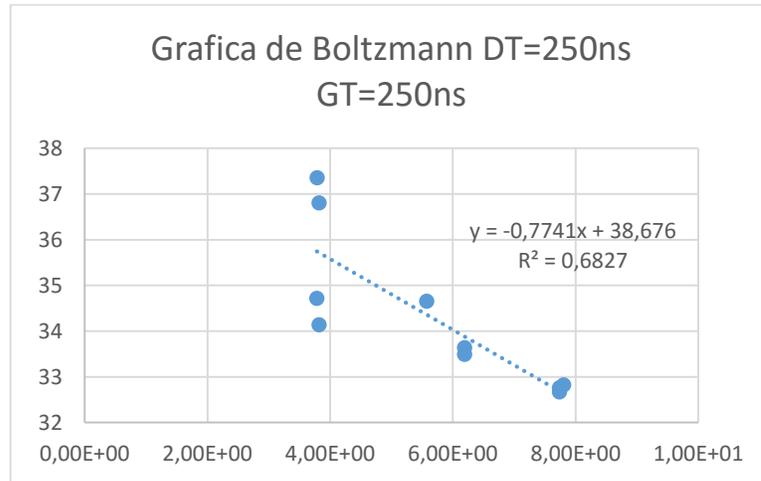


Figura. 20: Gráfica de Boltzmann a DT=250ns GT=250ns utilizando los picos 324,72nm y 327,40nm.

Al utilizar ambos picos para realizar las gráficas de Boltzmann la correlación decae de forma muy marcada.

En la Tabla. 4 se muestran los resultados de las temperaturas encontradas con este método, el error fue el obtenido de la pendiente al aplicar la regresión lineal por mínimos cuadrados.

Tabla. 4: Temperaturas (10^3 K) obtenidas por el método de Gráficas de Boltzmann.

DT/ns	GT/ns				
	250	500	1000	1500	2000
250	10,40±1,42	10,40±1,27	10,40±1,14	10,70±1,07	10,40±1,01
500	10,40±1,28	10,60±1,19	10,60±1,11	10,50±1,06	10,50±0,99
750	10,80±1,28	11,3±1,03	11,70±0,82	11,60±0,82	11,60±0,84
1000	12,10±1,33	11,60±0,82	11,60±0,57	11,70±0,59	11,50±0,60
2000	10,50 ±1,40	10,20±0,81	9,00±0,65	10,02±0,61	10,50±0,63

La representación gráfica de los resultados obtenidos por este método es la mostrada en la Figura. 21. En la figura 21, es posible seguir el comportamiento de la

temperatura con los cambios en DT y GT. En la medida que DT aumenta, la temperatura aumenta hasta alcanzar un máximo cuyo valor depende del valor de GT y luego disminuye para valores de DT=2000ns. Esto parece indicar que luego de 2000ns, el plasma empezó a enfriarse y progresivamente la temperatura irá disminuyendo con la desaparición del mismo. Así que a DT>2000ns las condiciones del plasma no son idóneas para el diagnóstico ya que empiezan a formarse especies moleculares y las especies atómicas e iónicas irán desapareciendo. Si observamos los cambios de temperatura en función de GT para los diferentes valores de DT notamos que son mínimos. para DT=250ns y DT=500ns, en cambio para DT= 750ns, DT=1000ns y DT=2000ns son más marcados, sobre todo para las condiciones de GT=250ns. Esto se puede deber a que a DT= 250ns y DT=500ns la emisión del plasma no varía mucho entre medida y medida, pero para DT=750ns y DT= 1000ns, DT=2000ns, entre cada experimento el plasma alteraba sus emisiones, esto podría dar una idea de cuales condiciones son las que cumplen con el ETL^{2,3,8}.

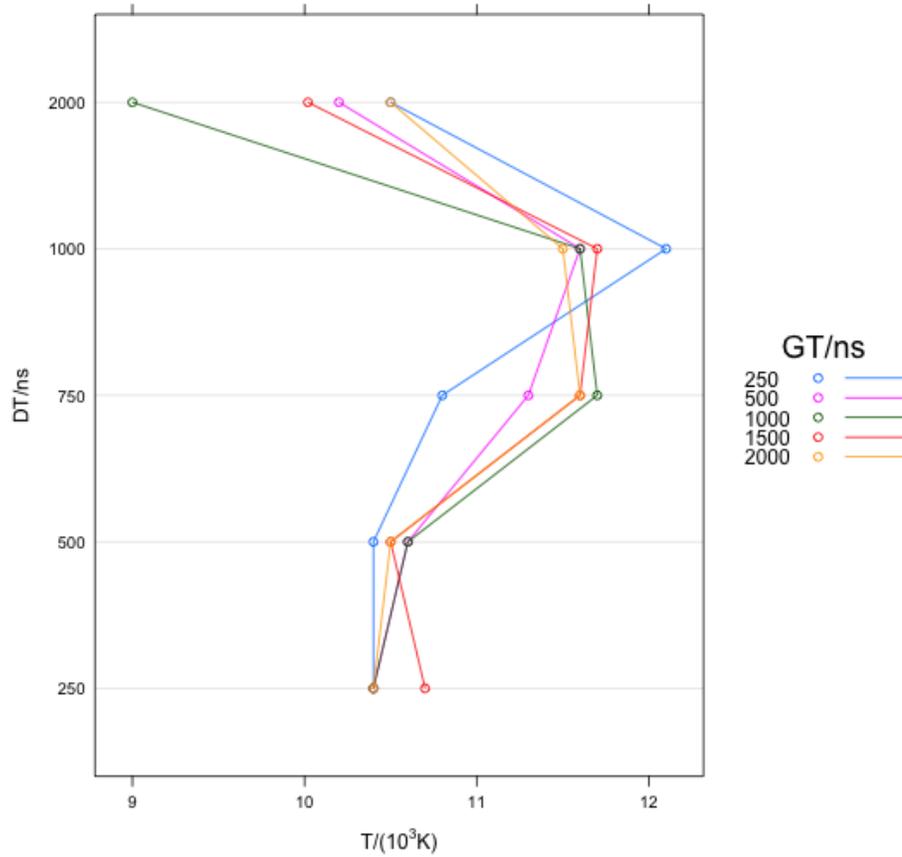


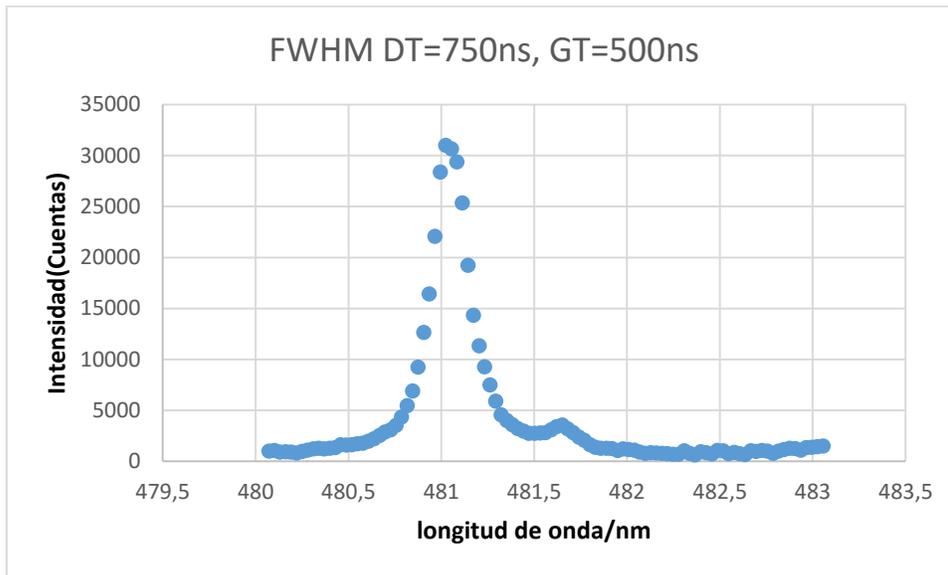
Figura. 21: Gráfica de las temperaturas obtenidas por el método de Boltzmann.

6.2. Cálculo de Densidad Electrónica.

La densidad electrónica fue determinada por el método de Ensanchamiento Stark, utilizando la ecuación (12), para ello se consideró que la fuente del ensanchamiento Stark era únicamente debido a la colisión de los electrones y no se consideraron las colisiones entre los iones^{1,3,4,10,12,14,15,19,20}.

Este método fue aplicado para la línea de Cu I 521,83 nm y la línea de Zn I 481,05 nm, esto pensado en un plasma en ETL, por lo tanto, indistintamente de la especie utilizada los resultados deberían ser los mismos. Primero fue determinado el

valor de FWHM en cada espectro para el pico deseado, esto fue realizado corrigiendo el fondo y luego visualmente se ubicaron los puntos a la mitad del máximo, la diferencia de estos puntos es el conocido como FWHM. En la Figura. 22 se muestra la gráfica del pico de Zn I 481,05414nm del cual se obtuvo el valor de FWHM a DT=750ns, GT=500ns.



. 22: Pico de Zn I

481,0520nm a DT=750ns y GT=500ns.

Los resultados obtenidos por este método son los mostrados en las Tabla. 4 y 5

Tabla. 4: Densidad electrónica (cm^{-1}) $\times 10^{16}$ para cada condición con la línea de Cu I 521,83nm.

DT/ns	GT/ns				
	250	500	1000	1500	2000
250	1,251	1,398	1,178	1,450	0,736
500	1,620	1,251	0,736	0,736	0,736
750	1,251	1,030	0,736	0,736	0,589
1000	1,030	0,809	0,736	0,589	0,589
2000	0,810	0,736	0,736	0,589	0,589

Tabla 5. Densidad electrónica (cm^{-1}) $\times 10^{16}$ para cada condición con la línea de Zn I 481,05 nm.

DT/ns	GT/ns				
	250	500	1000	1500	2000
250	2,19	2,03	1,43	1,43	1,43
500	1,43	1,43	0,954	0,954	0,954
750*	1,236	1,202	0,953	0,953	0,953
1000	0,954	0,715	0,715	0,715	0,715
2000	0,715	0,715	0,715	0,715	0,715

La Figura. 23 muestra el comportamiento gráfico de la densidad electrónica con la línea de Zn I en función de DT y GT.

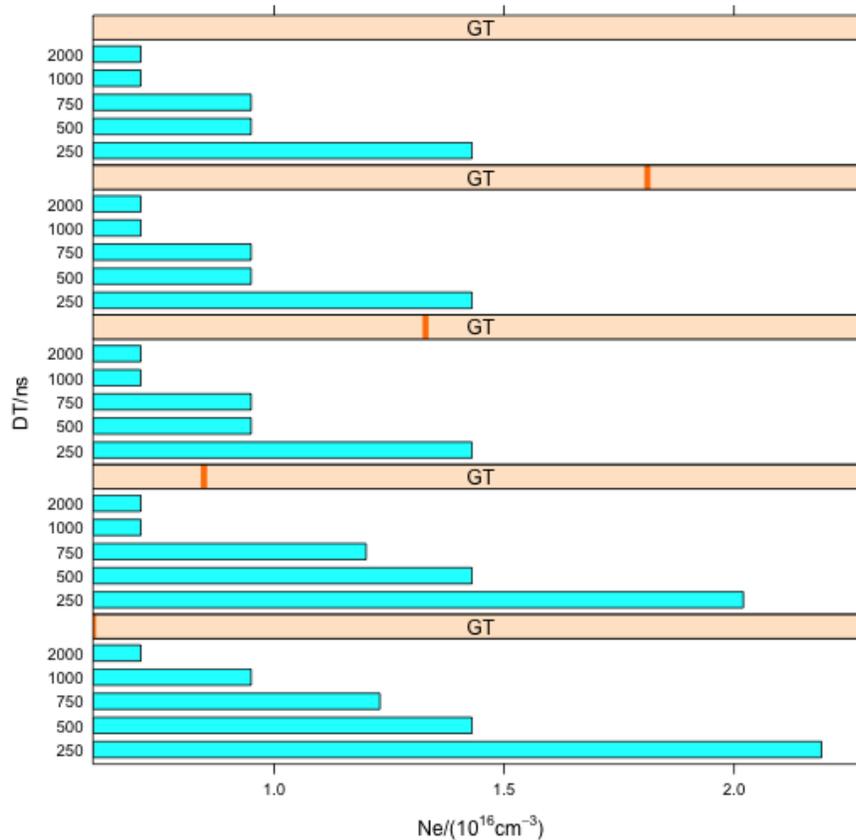


Figura: 23: Gráfica de la densidad electrónica calculada con el método de Ensanchamiento Stark.

En la gráfica de la Figura. 23 se puede observar la tendencia que sigue la densidad electrónica en el tiempo, esta tiene su máximo a DT=250 GT=250 y disminuye con DT y con GT.

Comparando los resultados para ambas especies se encuentran discrepancias entre ellos. Los valores obtenidos no son iguales en ninguna de las condiciones. En el trabajo de Unnikrishnan, V. K y colaboradores¹⁸, reportan valores de densidad electrónica entre 10^{15} - 10^{16} cm⁻³ para DT entre 250-1000ns y GT=500ns. En el trabajo de Feng, Jie¹⁴ determinan para muestras de Zn, Cu, Fe y Pb densidades electrónicas en el orden de 10^{17} cm⁻³ utilizando el método de ensanchamiento Stark para DT=2000ns. En el trabajo de Gomba, J.M¹⁹ las densidades electrónicas reportadas para DT desde 0-

1000ns fueron de 10^{14} - 10^{16}cm^{-3} para muestra de Al-Li. Comparando estos resultados, los valores de densidad electrónica obtenidos son bastante aceptables, es importante tener en cuenta que al variar la muestra la densidad electrónica también cambiará, inclusive, para aleaciones con las mismas especies químicas pero de diferente composición también resulta en un cambio en la densidad electrónica, por lo tanto, solo es posible especular alrededor del valor esperado, pero nunca será igual.

El siguiente paso es comprobar el ETL con el criterio de McWhiter. Las temperaturas encontradas varían con las condiciones, por lo tanto, se debe cumplir un criterio de McWhiter diferente para cada una. La muestra fue la misma en todo momento por lo tanto el $\Delta E(\text{eV})$ correspondiente a la máxima diferencia energética entre las transiciones posibles, será el mismo en todo los casos, este valor fue 4,19eV. En la Tabla. 6 se encuentran los valores de densidad electrónica crítica que debe ser superado experimentalmente para considerar un plasma en ETL.

Tabla. 6: Criterio de McWhiter (cm^{-1}) $\times 10^{16}$ a las distintas condiciones de trabajo.

DT/ns	GT/ns				
	250	500	1000	1500	2000
250	1,20	1,19	1,20	1,21	1,20
500	1,20	1,21	1,21	1,20	1,20
750	1,22	1,25	1,27	1,26	1,26
1000	1,29	1,27	1,26	1,27	1,26
2000	1,20	1,19	1,11	1,18	1,20

Se considera ETL a aquellas condiciones que superen el valor encontrado para el criterio de McWhiter. En la Tabla. 7 se muestra que condiciones, tanto para la línea de Cu I como la del Zn I, son las que cumplen ETL y con este resultado será posible discrepar si son o no iguales.

Tabla. 7: Verificación de ETL utilizando el Criterio de McWhiter.

DT	Cu I 521,83228nm					Zn I 481,05414nm				
	GT					GT				
	250	500	1000	1500	2000	250	500	1000	1500	2000
250	1	1	0	1	0	1	1	1	1	1
500	1	1	0	0	0	1	1	0	0	0
750	1	0*	0	0	0	1*	1*	0	0	0
1000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Asignado como 1 Si y 0 No

*No es posible discernir.

En la Tabla. 7 es posible ver que para ambas especies el criterio se cumple solamente para las condiciones de DT= 250, 500 y 750ns, a diferentes condiciones de GT. En el caso de DT=750 para el Zn I, aunque la densidad electrónica está por debajo del umbral propuesto, la diferencia es extremadamente pequeña, por lo que consideraremos esa condición como cercana a ETL. La anterior decisión está basada en que DT=750 ha sido utilizada frecuentemente en distintos trabajos^{9,18}.

Debemos recordar que el criterio es necesario pero no concluyente. Esto se refleja para DT=250. La densidad electrónica es tan alta en los inicios del plasma que siempre se cumplirá el criterio, sin importar como se mida. Por esta razón a DT = 250 el Zn I cumplió el criterio para todas las condiciones de GT, sin que esto implique necesariamente que el sistema está en ETL.

El GT es un parámetro que le indica al equipo el intervalo de tiempo que durará recogiendo la radiación y en nuestro caso acumulandola. Valores altos de GT pueden ocasionar deformaciones del pico, especialmente ensanchandolos. Este ensanchamiento ocasiona que no se puedan cumplir los criterios de ETL. Un valor muy pequeño de GT no permite recoger información suficiente para tener una

representación correcta del pico en el instante temporal de interés. Las condiciones de GT=250 y 500 parecen ser las más representativas para este plasma en particular.

En resumen, a nuestro criterio, las condiciones que cumplen ETL son DT= 500 y 750, para valores de GT=250 y 500. Bajo estas condiciones ambas especies, Zn y Cu, concordaron sin duda alguna.

6.3. Cálculo de Temperatura: Método Saha-Boltzmann.

Para corroborar el cálculo de la temperatura electrónica, se aplicó el Método de Gráficas de Saha-Boltzmann. Este método requiere diferentes grados de ionización para una misma especie, de acuerdo a las ecuaciones (15) y (16). Debido a que no pudimos obtener líneas de Cu II bien definidas en los espectros, se decidió aplicar una modificación al método reportado, una extensión del método de Boltzmann.

Sustituimos la ecuación (13) en la ecuación (3) y reacomodándola convenientemente se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{hcA_{ji}^I g_j^I}{I_{ji}^I \lambda_{ji}}\right) - z \ln\left[2\left(\frac{2m\pi k T_e}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{N_e}\right] = \frac{E_I(\infty) - \Delta E_I(\infty) - E_j^z}{k T_e} + \ln\left(\frac{U^{II}(T)}{n^{II}}\right) \quad (20)$$

Con esta ecuación podemos considerar únicamente líneas de Cu I. Se realizó un proceso iterativo, utilizando como temperatura de partida la obtenida por el método de Boltzmann y la densidad electrónica obtenida por Ensanchamiento Stark. E_j^z es la energía del nivel superior (igual que en Boltzmann), $\Delta E_I(\infty)$ es la corrección a la energía por la interacción entre los iones con un valor cercano de $0,1\text{eV}^{14}$ y $E_I(\infty)$ es la energía de ionización del Cu I (cobre atómico).

En la Figura. 24 se muestra la gráfica resultante al aplicar el método para la condición DT=1000ns GT=1500ns.

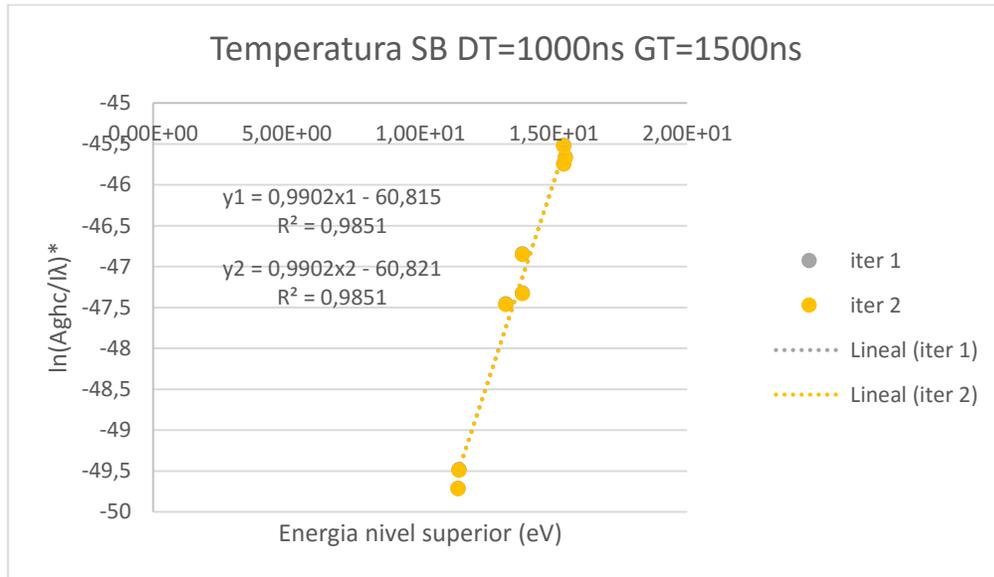


Figura. 24: Gráfica de Saha-Boltzmann a DT=1000ns GT=1500ns.

Como se puede observar en la Figura. 24 a la segunda iteración convergió, este comportamiento fue observado en todas las gráficas para todas las condiciones experimentales. En la Tabla. 8 se pueden observar los cálculos de temperaturas obtenidos por este método.

Tabla. 8: Temperaturas $\times 10^3$ (K) obtenidas por el método de Gráficas de Saha-Boltzmann.

DT	GT/				
	250	500	1000	1500	2000
250	10,5±1,42	10,5±1,28	10,6±1,14	10,7±1,07	10,6±1,01
500	10,7±1,28	10,8±1,19	10,8±1,11	10,7±1,06	10,6±1,00
750	11,1±1,28	11,5±1,03	12,0±0,82	11,7±0,82	11,7±0,84
1000	12,1±1,28	11,6±0,82	11,6±0,57	11,7±0,59	11,4±0,60
2000	9,9±1,11	9,83±0,79	8,73±0,54	9,74±0,45	9,98±0,54

Al comparar los resultados mostrados en la Tabla. 8 es posible observar la misma tendencia vista en el método de Boltzmann con errores menores. Los valores de

temperatura aunque no idénticos son similares en magnitud. Considerar en el cálculo de temperatura la densidad electrónica y las energías tanto de ionización como la de interacción interiónica, en concreto, generó resultados con errores menores y valores que no varían notablemente con el GT, lo cual es el comportamiento esperado. El comportamiento gráfico se puede observar en la Figura. 25.

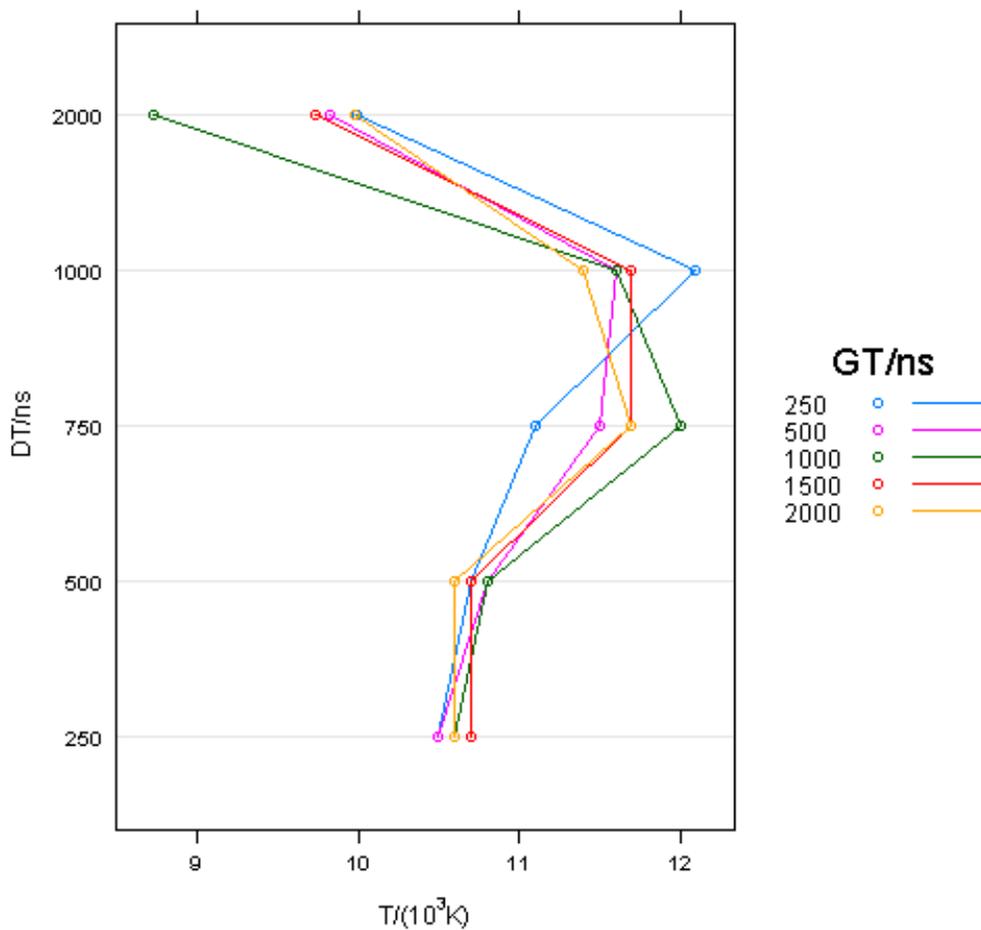


Figura. 25: gráfica 3D del método Gráficas de Saha-Boltzmann.

En la gráfica de la Figura. 25 es fácilmente observable el enfriamiento del plasma para DT=2000ns. También se puede notar que el GT no genera variaciones significativas para un DT dado.

Con estos valores de temperatura se calculó nuevamente el criterio de McWhiter. Estos resultados se muestran en la Tabla. 9.

Tabla. 9: Criterio de McWhiter (cm^{-3}) $\times 10^{16}$ con las temperaturas obtenidas con Saha-Boltzmann.

DT/ns	GT/ns				
	250	500	1000	1500	2000
250	1,20	1,20	1,21	1,21	1,21
500	1,21	1,22	1,22	1,21	1,21
750	1,24	1,26	1,28	1,27	1,27
1000	1,29	1,27	1,26	1,27	1,25
2000	1,17	1,16	1,10	1,16	1,17

En este caso el criterio se mantuvo prácticamente constante para todos los valores de GT, es decir, el método prioriza el DT como la variable con mayor efecto sobre las propiedades termodinámicas del plasma. Considerando esto y comparando con las densidades electrónicas obtenidas (ver Tabla. 7), se obtuvieron los resultados para el ETL mostrados en la Tabla. 10.

Tabla. 10: Criterio de ETL utilizando el método de Gráficas de Saha-Boltzmann.

DT/ns	GT/ns									
	Cu I 521,83228nm					Zn I 481,05414nm				
	250	500	1000	1500	2000	250	500	1000	1500	2000
250	1	1	0	1	0	1	1	1	1	1
500	1	1	0	0	0	1	1	0	0	0
750	1	0*	0	0	0	1*	1*	0	0	0
1000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

*No es posible rechazarlo.

Como se puede observar en la Tabla. 10 el criterio permanece invariante para el ETL. Esto nos permite proponer que ambos métodos son equivalentes para el cálculo de temperatura (a los efectos del diagnóstico).

6.4. Análisis Estadístico: Análisis de varianza por bloque aleatorizado.

En los resultados obtenidos es difícil poder decir con certeza si el GT es una variable con efecto alto sobre la temperatura. Hemos encontrado que para la densidad electrónica el resultado es más evidente, prácticamente no varía para aquellas condiciones que no cumplen con ETL. Esto tiene sentido lógico ya que el GT define el tiempo de adquisición del equipo. Para un plasma que no se encuentre en ETL la radiación capturada por el espectrómetro no es reproducible, por lo tanto, el ensanchamiento de los picos es más sensible a cambios de GT. Otro inconveniente encontrado son los errores en el método, tanto para GT como DT los errores son de aproximadamente el 10%, esto dificulta establecer diferencias entre las temperaturas obtenidas, por lo tanto es necesario verificar estas diferencias mediante otro método.

Para establecer si existen diferencias significativas entre las medias observadas se realizó un análisis de varianza por bloque.

Un experimento realizado aleatoriamente implica que las medidas fueron tomadas al azar, para este caso en particular las medias no fueron tomadas al azar en su conjunto, sino por bloque, es decir, para un valor de DT las medidas para los distintos GT fueron tomadas al azar, este tipo de aleatorización es válido para aplicar el análisis de varianza.

La hipótesis nula para este experimento es: “no existe diferencia entre las medias de temperaturas obtenidas”. Siguiendo esto se realizó el análisis de varianza utilizando el programa RStudio, obteniendo la Tabla. 11 que corresponde a los resultados del análisis de varianza.

Tabla. 11: tabla de análisis de varianza.

	G.l	Suma de Cuadrados	Promedio Cuadrados	Pr(>F)
Promedio	1	$2,94 \cdot 10^9$	$2,9 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^{-16}$
DT	4	$9,21 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^6$	$1,16 \cdot 10^{-5}$
GT	4	$1,72 \cdot 10^5$	$4,30 \cdot 10^4$	0,858
Residuales	16	$2,13 \cdot 10^6$	$1,33 \cdot 10^5$	

La tabla. 11 es una tabla típica de análisis de varianza, en ella se muestra el promedio, los grados de libertad, la suma de cuadrados y la probabilidad. La razón de obtener resultados de tan alto valor fue debido que los datos suministrados eran del orden de 10^4 .

Siguiendo la premisa para el análisis de varianza, puede verse en la tabla. 11 que la probabilidad para el bloque DT es $1,16 \cdot 10^{-5}$, este valor de probabilidad permite rechazar la hipótesis nula ya que en una distribución de F con 4 y 4 grados de libertad los valores de DT no pueden ser explicados por azar, es decir, existen diferencias significativas en las medias de las medidas. En el caso del GT el valor de probabilidad es de 0,858 (85,8%). Este valor no permite desacreditar la hipótesis nula, por lo que concluimos que no existen diferencias significativas entre valores que conforman el bloque de GT.

Con los resultados obtenidos en el análisis de varianza es posible concluir dos cosas: 1) estadísticamente existen diferencias significativas para las medias de temperatura en cada DT. 2) estadísticamente no existen diferencias significativas para las medias de temperaturas en los GT. Por lo tanto es posible decir que el GT no tiene un efecto importante o al menos tan fuerte como el DT.

7. Conclusiones.

- Las condiciones instrumentales empleadas permitieron observar picos ópticamente delgados, condición necesaria para realizar cualquier diagnóstico.
- En general, los espectros LIBS presentaron una resolución lo suficientemente adecuada como para identificar claramente los picos más importantes de cada especie y permitir su uso en los cálculos
- La región UV < 300nm presentó dificultades de resolución para algunas condiciones.
- Las temperaturas obtenidas por los métodos de Boltzmann y Boltzmann-Saha para un plasma generado por LIBS en la muestra de bronce utilizada fueron alrededor de 10000-12000K.
- Las densidades electrónicas calculadas por el método de ensanchamiento Stark para la misma muestra fueron de 10^{15} - 10^{16} cm⁻³.
- Basados en los resultados experimentales, la variable con mayor efecto sobre las propiedades termodinámicas del plasma fue el DT, sin embargo, el GT es una variable que debe ser considerada para este tipo de experimento tomando en cuenta valores de GT<500ns para plasmas de composición similar.
- Para el plasma estudiado fueron encontradas las siguientes condiciones para ETL: DT=500ns GT=250ns, DT=500ns GT=500ns, DT=750ns GT=250ns,

DT=750ns GT=500ns; por lo tanto, es recomendable realizar determinaciones analíticas en alguna de estas condiciones para plasmas de este tipo (Cu-Zn).

- El método de Saha-Boltzman permite obtener valores de temperatura con menos error que el método de Boltzmann, pero, para ello debe utilizarse especies cuyas líneas II sean ópticamente delgadas, de lo contrario, los métodos son casi indiferentes.
- El análisis de varianza mostró que estadísticamente el GT es una variable que no tiene un efecto tan importante como el DT.

8. Referencias

1. Aguilera, J. A., Aragón, C. & Bengoechea, J. Spatial characterization of laser-induced plasmas by deconvolution of spatially resolved spectra. *Appl. Opt.* **42**, 5938–46 (2003).
2. Kadachi, A. N. & Al-Eshaikh, M. A. Effect of Optimum Parameters Setting on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrosc. Lett.* **48**, 403–410 (2015).
3. Aragón, C. & Aguilera, J. A. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **63**, 893–916 (2008).
4. Aguilera, J. A. & Aragón, C. Multi-element Saha-Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **62**, 378–385 (2007).
5. Demtröder, W. *Laser Spectroscopy Vol. 1.* **1**, (2008).
6. Kim, T. & Li, C.-T. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Adv. Asp. Spectrosc.* 1–21 (2012). doi:10.5772/48281
7. Safety, F. & Threats, F. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy.
8. Német, B. & Kozma, L. Time-resolved optical emission spectrometry of Q-switched Nd:YAG laser-induced plasmas from copper targets in air at atmospheric pressure. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **50**, 1869–1888 (1995).
9. Ley, H. H., Yahaya, A. & Ibrahim, R. K. R. Analytical Methods in Plasma Diagnostic by Optical Emission Spectroscopy : A Tutorial Review. 49–66
10. Aguilera, J. A. & Aragón, C. Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison of local and spatially integrated measurements. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **59**, 1861–1876 (2004).
11. Takashi Fujimoto. Plasma spectroscopy. **35**, 34–130 (2004).
12. Griem, H. Principles of plasma spectroscopy. (1997). doi:10.1017/CBO9781107415324.004

13. Cristoforetti, G., Tognoni, E. & Gizzi, L. A. AC PT. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* (2013). doi:10.1016/j.sab.2013.09.004
14. Feng, J., Wang, Z., Li, Z. & Ni, W. Study to reduce laser-induced breakdown spectroscopy measurement uncertainty using plasma characteristic parameters. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **65**, 549–556 (2010).
15. Wiese, W. L., Fuhr, J. R., Lesage, A. & Konjević, N. 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). *AIP Conf. Proc.* **645**, 106–115 (2002).
16. Konjevi, N. & Wiese, W. L. Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19**, 1307–1385 (1990).
17. Sherbini, A. M. El *et al.* Spectroscopic measurement of Stark broadening parameter of the 636 . 2 nm Zn I-line. *Nat. Sci.* **5**, 501–507 (2013).
18. Unnikrishnan, V. K. *et al.* Measurements of plasma temperature and electron density in laser-induced copper plasma by time-resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. *Pramana - J. Phys.* **74**, 983–993 (2010).
19. Gomba, J. M., D'Angelo, C., Bertuccelli, D. & Bertuccelli, G. Spectroscopic characterization of laser induced breakdown in aluminium–lithium alloy samples for quantitative determination of traces. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **56**, 695–705 (2001).
20. Griem, H. R. 16 1986; 23 1987). **40**, (1988).

9. Apéndice

9.1. Programación en VBA Excel 2013

En vista de lo complejo que era tratar la data obtenida de los experimentos fue desarrollado un programa sencillo para el cálculo de la temperatura electrónica por el método de Boltzmann. El programa fue diseñado en VBA Excel, para la versión Excel 2013. Este programa fue dividido en las siguientes partes: 1) un código para transformar archivos .ASC a la base de datos en excel. 2) un código que permite el cálculo de la variable dependiente e independiente para realizar las gráficas de Boltzmann. 3) un código que permite generar la gráfica de Boltzmann. 4) un código que permite el cálculo de temperatura a partir de la pendiente de la gráfica obtenida. Estos códigos fueron juntados en un formulario en Excel para hacer más fácil su manejo

Acontinuación se muestran los códigos empleados:

- 1) Transformación de archivos .ASC.

```
Private Sub CommandButton1_Click()
```

```
Dim NombreArchivo As String
```

```
NombreArchivo = Application.GetOpenFilename
```

```
Worksheets.Add.Name = "Espectro"
```

```
With ActiveSheet.QueryTables.Add(Connection:= _
```

```
    "TEXT;" & NombreArchivo _
```

```
    , Destination:=Range("$A$1"))
```

```
    .Name = "DT=250ns GT=2000ns muestra 1"
```

```
    .FieldNames = True
```

```
    .RowNumbers = False
```

.FillAdjacentFormulas = False
.PreserveFormatting = True
.RefreshOnFileOpen = False
.RefreshStyle = xlInsertDeleteCells
.SavePassword = False
.SaveData = True
.AdjustColumnWidth = True
.RefreshPeriod = 0
.TextFilePromptOnRefresh = False
.TextFilePlatform = 850
.TextFileStartRow = 1
.TextFileParseType = xlDelimited
.TextFileTextQualifier = xlTextQualifierDoubleQuote
.TextFileConsecutiveDelimiter = False
.TextFileTabDelimiter = False
.TextFileSemicolonDelimiter = False
.TextFileCommaDelimiter = True
.TextFileSpaceDelimiter = False
.TextFileColumnDataTypes = Array(1, 1)
.TextFileDecimalSeparator = "."
.TextFileThousandsSeparator = ","

.TextFileTrailingMinusNumbers = True

.Refresh BackgroundQuery:=False

End With

Sheets("Hoja1").Select

Range("A2").Select

2) Calculo de la variable dependiente e independiente.

Private Sub CommandButton2_Click()

Range("A2").Select

ActiveCell.FormulaR1C1 = "=VLOOKUP(Hoja7!RC[1],Espectro!R1C1:R19790C2,2,FALSE)"

Range("A2").Select

Selection.AutoFill Destination:=Range("A2:A11")

Range("A2:A11").Select

Range("B2").Select

ActiveCell.FormulaR1C1 = _

"=LN(RC[-1]*Hoja7!RC*0.000000001
/(Hoja7!R2C8*Hoja7!R3C8*Hoja7!RC[4]*Hoja7!RC[3]))"

Range("B2").Select

Selection.AutoFill Destination:=Range("B2:B11")

Range("B2:B11").Select

Range("D2").Select

3) Código para obtener la gráfica de Boltzmann.

```
Private Sub CommandButton3_Click()
ActiveSheet.Shapes.AddChart2(240, xlXYScatter).Select
ActiveChart.SeriesCollection.NewSeries
ActiveChart.FullSeriesCollection(1).Name = ""Gráfica de Boltzmann""
ActiveChart.FullSeriesCollection(1).XValues = "=Hoja7!$F$5:$F$11"
ActiveChart.FullSeriesCollection(1).Values = "=Hoja1!$B$5:$B$11"
Application.CommandBars("Format Object").Visible = False
ActiveChart.FullSeriesCollection(1).Select
ActiveChart.FullSeriesCollection(1).Trendlines.Add
ActiveChart.FullSeriesCollection(1).Trendlines(1).Select
Selection.DisplayEquation = True
Selection.DisplayRSquared = True
Application.CommandBars("Format Object").Visible = False
End Sub
```

4) Calculo de la Temperatura.

```
Private Sub CommandButton4_Click()
Range("K9").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=-1/SLOPE(R[-4]C[-9]:R[2]C[-9],Hoja7!R[-4]C[-6]:R[2]C[-6])*Hoja7!R7C8"
```

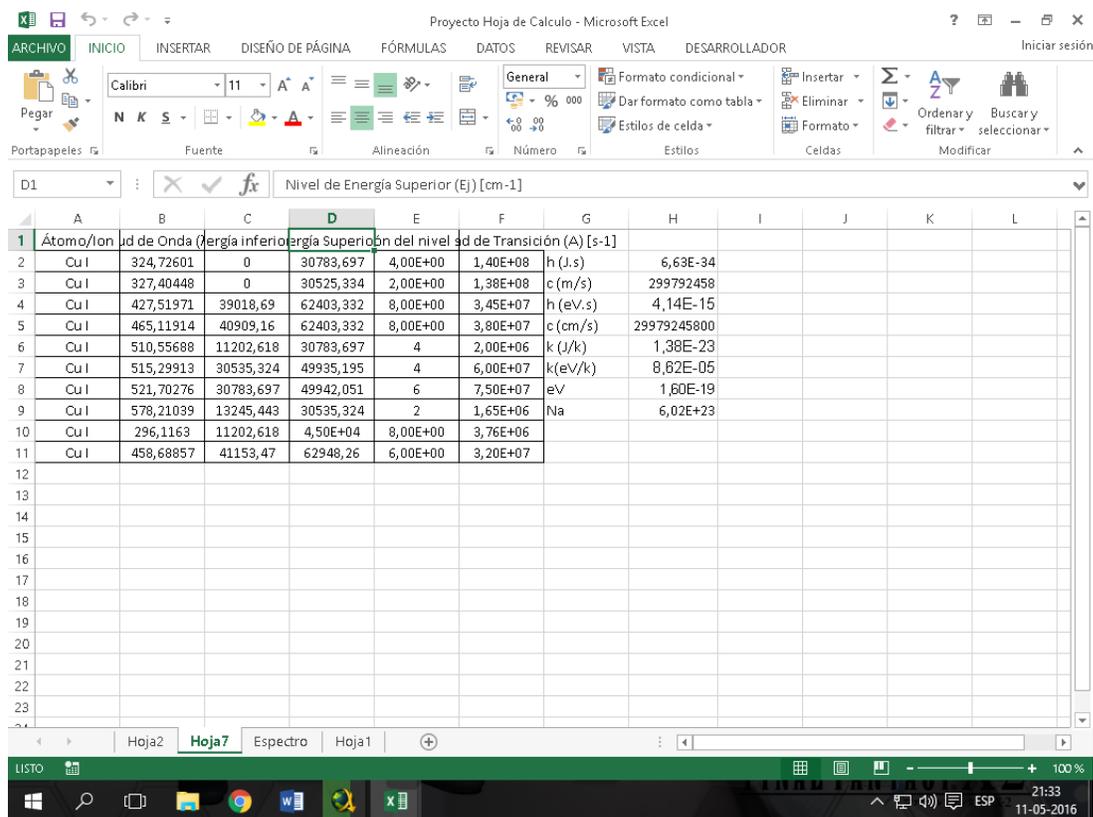
Range("K9").Select

ActiveCell.FormulaR1C1 = _

"=-1/(SLOPE(R[-4]C[-9]:R[2]C[-9],Hoja7!R[-4]C[-6]:R[2]C[-6])*Hoja7!R7C8)"

Range("K9").Select

Para poder utilizar este código primeramente debe realizarse una hoja de datos (en este caso la Hoja7) con todas las constantes y datos espectrales de la especie a utilizar para la gráfica, en este caso fueron las líneas de Cu I. esta hoja debe ser igual a la mostrada en la Figura. 26.



Átomo/ion	λ de Onda	Energía inferior	Energía Superior	Diferencia de nivel	λ de Transición (Å)	
Cu I	324,72601	0	30783,697	4,00E+00	1,40E+08	h (J.s) 6,63E-34
Cu I	327,40448	0	30525,334	2,00E+00	1,38E+08	c (m/s) 299792458
Cu I	427,51971	39018,69	62403,332	8,00E+00	3,45E+07	h (eV.s) 4,14E-15
Cu I	465,11914	40909,16	62403,332	8,00E+00	3,80E+07	c (cm/s) 29979245800
Cu I	510,55688	11202,618	30783,697	4	2,00E+06	k (J/k) 1,38E-23
Cu I	515,29913	30535,324	49935,195	4	6,00E+07	k (eV/k) 8,82E-05
Cu I	521,70276	30783,697	49942,051	6	7,50E+07	eV 1,60E-19
Cu I	578,21039	13245,443	30535,324	2	1,65E+06	Na 6,02E+23
Cu I	296,1163	11202,618	4,50E+04	8,00E+00	3,76E+06	
Cu I	458,68857	41153,47	62948,26	6,00E+00	3,20E+07	

Figura. 25: Hoja con las constantes requeridas para el utilizar el código.

Por último el formulario final es el mostrado en la Figura. 27 y 28, el cual solo consiste en hacer click sobre cada botón central de la imagen para correr el primer

código. En la Figura. 28 se debe hacer click en el botón Calcular para correr el código 2 y 3, haciendo click en la imagen del plasma se corre el código 4. Por ultimo se colocó un botón de borrado para reiniciar el diagnóstico con una data nueva.

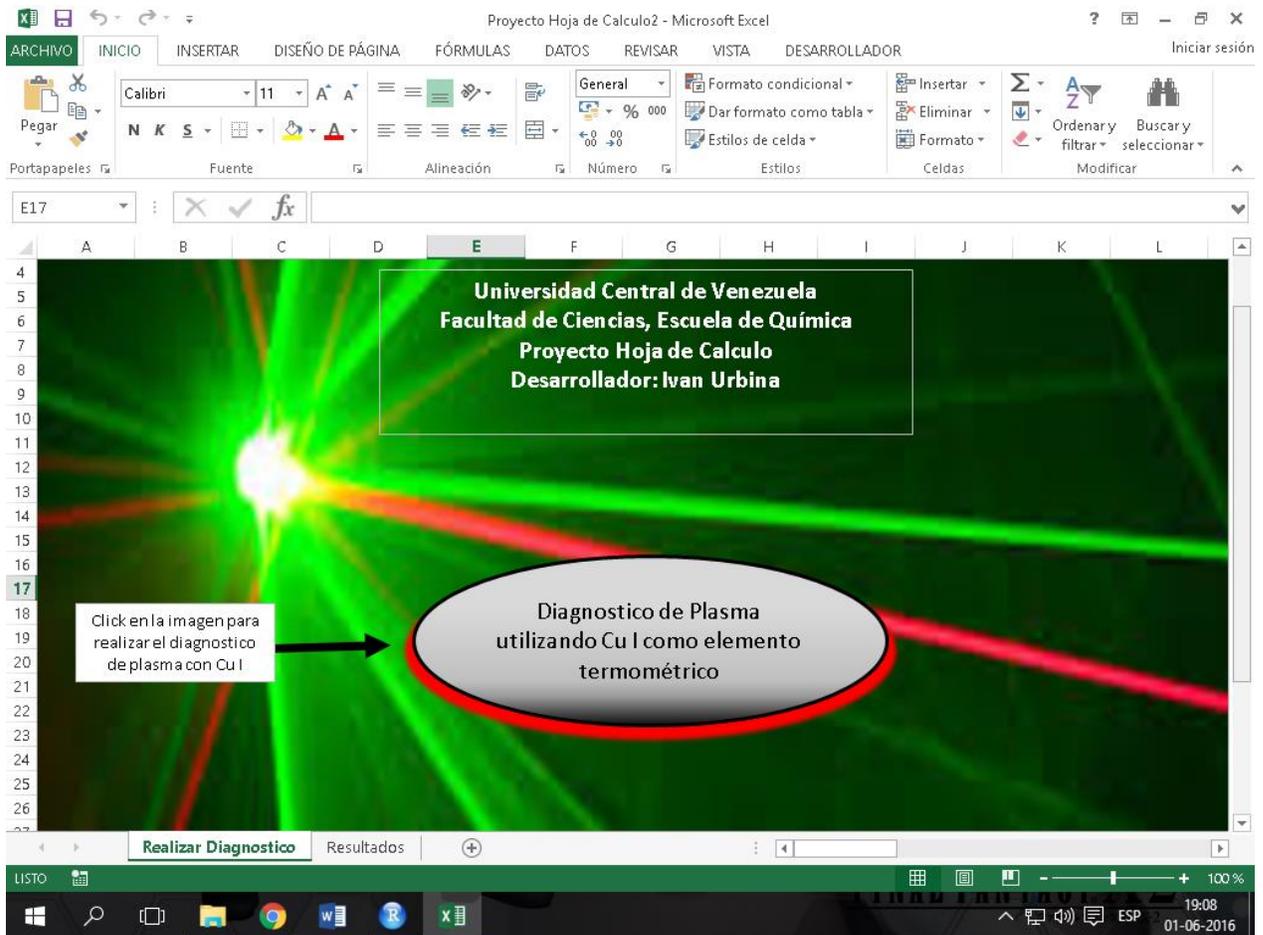


Figura. 28: Formulario final del programa para el cálculo de temperatura electrónica por el método de Boltzmann. Parte 1

Los resultados serán mostrados en una hoja nueva como la mostrada en la figura. 29.

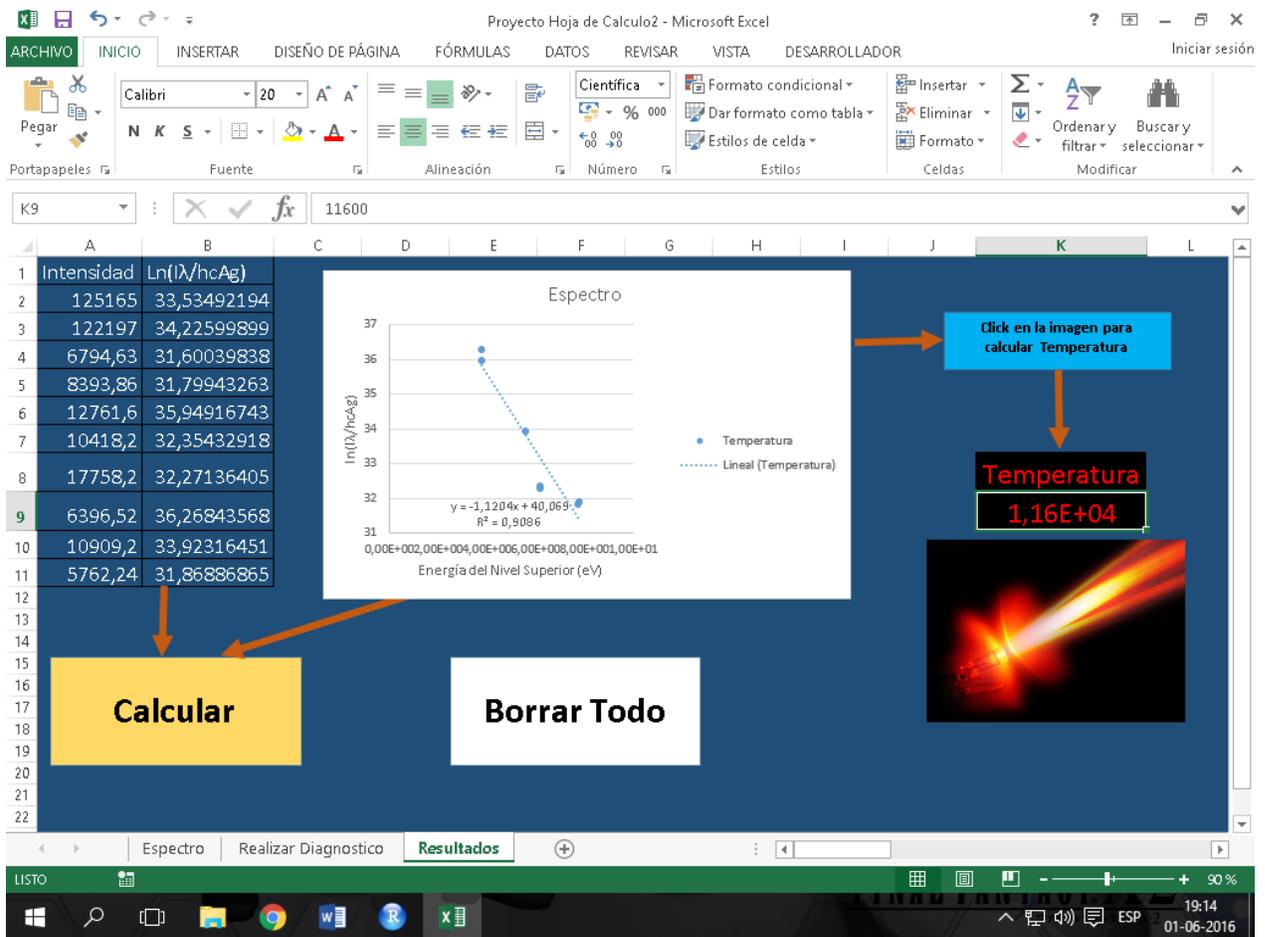


Figura. 29: Imagen de los resultados generados por el programa.