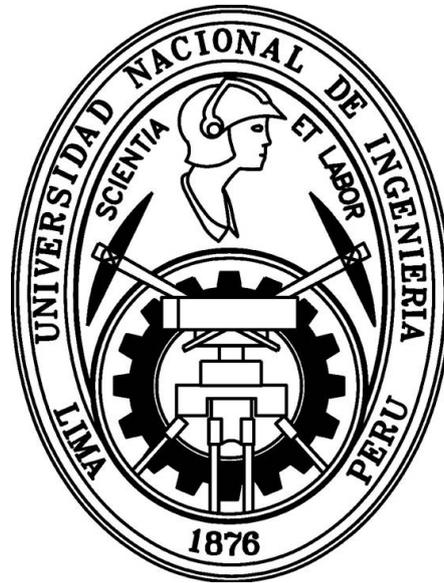


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“ESTUDIO DE UN PLASMA INDUCIDO POR LÁSER EN EL
CONTEXTO DEL ANÁLISIS MULTIELEMENTAL DE
METALES”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS CON MENCIÓN EN FÍSICA

Elaborado por:

JEAN PAÚL LOZANO PÉREZ

Asesor:

Dr. JOSÉ CARLOS DÍAZ ROSADO

Lima - Perú

2016

Dedicado a mis padres:
María Pérez
Abelardo Lozano
y a mi hermano Sandro Lozano

Agradecimientos

Quiero agradecer primero a mi asesor de tesis y amigo el Dr. José Diaz Rosado, por brindarme su apoyo incondicional en el desarrollo de este trabajo.

A CONCYTEC, por la beca que me permitió realizar los estudios de Maestría.

A todos los profesores de la Maestría en Física por haber contribuido adecuadamente en mi formación profesional.

A todos quienes me apoyaron directa o indirectamente en el desarrollo de este trabajo.

Índice

Índice de Figuras	vii
Índice de Tablas	viii
Justificación y Objetivos	ix
Resumen	xii
1 Introducción General	1
1.1 Espectroscopía Atómica	1
1.1.1 Generalidades de la espectroscopía de plasma inducido por láser	2
1.2 El Láser	5
1.2.1 Medio activo: láseres de estado sólido	6
1.2.2 Sistema de bombeo	7
1.2.3 Cavidad láser	8
1.2.4 Láseres pulsados	8
1.3 Ablación Láser	9
1.3.1 Regímenes de ablación láser	9
1.3.1.1 Régimen de baja intensidad	10
1.3.1.2 Régimen de intensidad media	10
1.3.1.3 Régimen de alta intensidad	11
1.3.2 Mecanismos de la ablación láser	12
1.3.2.1 Ablación térmica	12
1.3.2.2 Ablación no-térmica	14
2 Física de la Ablación Láser de un Metal en Régimen Nanosegundo	16
2.1 Introducción	16
2.2 Interacción Láser - Metal y Formación de Vapor	18

2.2.1	Absorción de la radiación en metales	19
2.2.1.1	El modelo de Drude - Lorentz para la absorción	20
2.2.2	Calentamiento y fusión del material	26
2.2.2.1	Modelo fototérmico unidimensional	26
2.2.3	Vaporización del material y la capa de Knudsen	28
2.2.3.1	Modelo termodinámico para la vaporización	28
2.3	Formación y expansión del plasma inducido por láser	31
2.3.1	Absorción de la radiación por la pluma de vapor y el gas comprimido	32
2.3.1.1	Absorción por bremsstrahlung inverso	32
2.3.1.2	Absorción por fotoionización	34
3	Diagnóstico del Plasma Inducido por Láser con Espectroscopía de Emisión Óptica	36
3.1	Equilibrio Termodinámico Local	36
3.1.1	Plasma en ETL y sus propiedades radiativas	36
3.1.1.1	Relaciones de equilibrio en el plasma	37
3.1.1.2	Equilibrio termodinámico local	39
3.1.1.3	Características de la emisión espectroscópica de un plasma	40
3.1.2	Criterio para evaluar la validez del ETL	43
3.1.2.1	Criterio de McWhirter	43
3.1.2.2	Condición suplementaria para validar el ETL de un plasma transitorio	43
3.2	Determinación de la densidad electrónica	45
3.2.1	Orígenes del ensanchamiento de una línea de emisión en el plasma	45
3.2.1.1	Ensanchamiento natural de una línea	45
3.2.1.2	Ensanchamiento Doppler	46
3.2.1.3	Ensanchamiento Van der Waals	46
3.2.1.4	Ensanchamiento por efecto Stark	47
3.2.1.5	Influencia de la autoabsorción	48
3.2.1.6	Determinación de la densidad electrónica con el ensanchamiento Stark	48
3.3	Determinación de la temperatura del plasma	50
3.3.1	Diagrama de Boltzmann	50

3.3.2	Diagrama de Saha - Boltzmann	51
3.4	Espectroscopía de plasma inducido por láser	52
3.4.1	Evolución temporal de plasma inducido por láser	52
3.4.1.1	Intensidad de una línea de emisión	54
3.4.2	LIBS como técnica analítica para análisis cualitativo y semi-cuantitativo	55
3.4.2.1	Las curvas de calibración	57
3.4.2.2	LIBS como una técnica de diagnóstico de Plasma	57
3.4.2.3	Métodos de cuantificación basados en parámetros del plasma	58
3.4.2.4	Límites de detección de la técnica LIBS	59
4	Montaje Experimental, Resultados y Conclusiones	60
4.1	Descripción del montaje experimental	60
4.1.1	Fuente de excitación	60
4.1.2	Colección y análisis de la emisión óptica LIBS	63
4.1.3	Dispersión de la luz policromática	64
4.1.3.1	Espectrómetro Czerny-Turner	65
4.1.3.2	Espectrómetro Echelle	66
4.1.3.3	Muestras de trabajo	67
4.2	Protocolos de medición adaptado a la espectroscopía de emisión para identi- ficación cualitativa	68
4.3	Características y análisis de un espectro LIBS	69
4.3.1	Análisis cualitativo	70
4.3.2	Curvas de calibración	76
4.3.3	Diagramas de Boltzmann para la determinación de la temperatura del plasma	79
4.4	Conclusiones	84
A	Índice de Refracción Complejo	86
B	Estudio bibliográfico: Modelamiento de la ablación láser	88
B.1	Transferencia de calor y fusión del material	89
B.2	Vaporización del material y la capa de Knudsen	92

Índice de Figuras

1.1	Ilustración esquemática de los principales procesos físicos en un experimento LIBS	3
1.2	Mecanismos de interacción entre la luz y la materia: 1) absorción estimulada, 2) emisión espontánea y 3) emisión estimulada	6
1.3	Estados de energía en un medio activo láser	7
1.4	(a) Tratamiento térmico superficial con láser de intensidad inferior al umbral de vaporización del material ($I < I_v$). (b) El régimen $I > I_v$ está caracterizado por la expulsión de la fase líquida, vaporización y la formación del plasma	11
1.5	Aplicaciones del láser en el procesamiento de materiales en función de la intensidad del láser	12
1.6	Esquema de los diferentes tipos de transición electrónica en materiales sólidos	14
1.7	Interacción Láser - Materia: a) Interacción con pulsos cortos b) Interacción con pulsos ultrarrápidos	15
2.1	Formación y expansión de un plasma inducido por laser nanosegundo	17
2.2	Reflexión, absorción y transmisión en medios transparentes y opacos	20
2.3	Absorción óptica en dieléctricos y metales. a)Absorción multifotónica interbanda. b)Transición vía impurezas. c)Absorción intrabanda en metales	21
2.4	Modelo clásico de absorción	22
2.5	Profundidad de absorción en función de la longitud de onda	26
2.6	Esquema unidimensional de la capa de Knudsen y representación de la funciones de distribución de velocidad de las partículas dentro de esta capa.	30
2.7	a) Vaporización del material b) Formación de las ondas de choque	31
2.8	Esquema del proceso bremsstrahlung inverso	33
3.1	Esquema de emisión espectroscópica de un plasma	40

3.2	Espectro típico de LIBS para una aleación de aluminio - silicio y hierro. . . .	42
3.3	Comparación de los perfiles normalizados de Gauss, Lorentz y Voigt	49
3.4	Intensidad de emisión óptica de un plasma inducido por láser respecto al tiempo	53
3.5	Espectro de emisión LIBS resuelto temporalmente	54
4.1	Diagrama de bloque de un sistema LIBS	61
4.2	Láser Quantel modelo CFR 200 de la Pontificia Universidad Católica del Perú	63
4.3	Sistema de colección por fibra óptica del equipo LIBS de la PUCP	64
4.4	Esquema del espectrógrafo Czerny - Turner	65
4.5	Esquema óptico de un espectrómetro Echelle	66
4.6	Espectro experimental LIBS de una muestra de acero	71
4.7	Líneas de emisión de Mn superpuestas al espectro experimental LIBS del acero en estudio	72
4.8	Determinación de interferencias espectrales para el manganeso (Mn)	73
4.9	Determinación de interferencias espectrales para el níquel (Ni)	74
4.10	Determinación de interferencias espectrales para el cromo (Cr)	75
4.11	Curva de calibración para el Mn (403.449 nm)	77
4.12	Curva de calibración para el Mn (476.238 nm)	77
4.13	Curva de calibración para el Si (390.552 nm)	78
4.14	Curva de calibración para el Mn (403.075 nm)	79
4.15	Diagrama de Boltzmann realizado para 8 líneas de emisión del Cr I	80
4.16	Diagrama de Boltzmann realizado para 18 líneas de emisión del Fe I	82
4.17	Diagrama de Boltzmann realizado para 6 líneas de emisión del Ni I	83

Índice de Tablas

2.1	Longitudes de onda de un láser de Nd:YAG	19
4.1	Composición de las referencias de acero utilizadas (ppm)	67
4.2	Datos para la obtención del diagrama de Boltzmann del Cr I	80
4.3	Datos para la obtención del diagrama de Boltzmann del Fe I	81
4.4	Datos para la obtención del diagrama de Boltzmann del Ni I	82
4.5	Temperatura del plasma LIBS en K y eV	83

Justificación y Objetivos

El láser se considera una de las mejores innovaciones del siglo XX. Su continuo desarrollo es un emocionante capítulo en la historia de la ciencia e ingeniería. Sus propiedades únicas (coherencia, monocromaticidad y colimación) hicieron del láser una fuente versátil de energía pura en una forma altamente concentrada y controlada convirtiéndose así en una herramienta con potencial para aplicaciones en una extraordinaria variedad de áreas científicas e industriales.

Los primeros estudios de la interacción del láser con la materia es tan antigua como su invención [1]. Sin embargo, el descubrimiento de láseres pulsados de alta potencia (algunos GW/cm^2) en años recientes abrió nuevos y emocionantes campos de investigación y una gran variedad de aplicaciones técnicas relacionado a la interacción láser - materia.

El impacto de pulsos láser de alta potencia sobre materia condensada puede inducir la formación de un plasma del material sobre la región de impacto (Ablación Láser) y en ciertos casos específicos pueden desencadenar reacciones nucleares (Fusión Nuclear) [2]. El estudio de las propiedades y dinámica de este plasma es crítico para la mayoría de aplicaciones técnicas como el procesamiento de materiales (tratamiento superficial, micromaquinado, soldadura) [3] [4], formación de nanopartículas [3] [4] [5] , espectroscopía de plasma inducido por láser [6] [7], microcirugía [4] [8], etc.

La realización del presente trabajo puede justificarse en los siguientes niveles.

Primero. Aunque sistemas de detección mejorado durante las dos últimas décadas permitieron avanzar de manera significativa en la caracterización experimental de la ablación láser. Desde el punto de vista teórico, la interacción Laser - Materia y sus consecuencias no está todavía completamente esclarecido y se proponen diversos modelos de estudio válidos en situaciones específicas de interacción.

Segundo. Cuando la densidad de potencia del láser es alta (unos cuantos $GW.cm^{-2}$) puede inducir rupturas en los enlaces atómicos de casi cualquier tipo de material, formando fi-

nalmente un plasma de alta temperatura que se expande rápidamente sobre la región de impacto. El plasma inducido sobre la superficie de un material es una fuente de emisión espectroscópica, y es la base para el desarrollo de la plataforma tecnológica conocida como LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), tecnología que permite determinar la presencia y niveles de concentración de elementos químicos (Análisis Químico Multielemental) en casi cualquier tipo de material y en tiempo real, sin la necesidad de tediosos y complejos procesos de preparación de muestras usando reactivos tóxicos. La capacidad de LIBS como técnica analítica para determinación cualitativa de la composición química de un material ya fue plenamente demostrado en muchos trabajos, siendo una ventaja respecto al resto de técnicas espectroscópicas su fácil y menos costosa implementación. Sin embargo, aún presenta algunas desventajas en el análisis cuantitativo comparado con otras técnicas basadas en espectroscopía de emisión atómica (AES). Para el análisis cuantitativo con LIBS se requiere la elaboración de curvas de calibración para muestras patrón cuya concentración (ppm) se conoce previamente mediante otras técnicas de análisis. Las curvas de calibración relacionan la concentración (ppm) con la correspondiente intensidad de emisión observada en el espectro y a partir de estas curvas es posible determinar la concentración elemental en muestras desconocidas. Sin embargo, no siempre es posible tener muestras patrón a disposición, en especial si se desea hacer el análisis in situ y en tiempo real. Para solucionar este problema se vienen desarrollando nuevas metodologías de análisis del espectro. Una de estas metodologías en desarrollo es LIBS libre de calibración (Free LIBS). Este procedimiento exige un conocimiento de las propiedades del plasma para su funcionalidad, esto exige desarrollar métodos de caracterización del plasma a partir del mismo espectro de emisión. El espectro de un plasma LIBS consiste de emisiones atómicas e iónicas y depende drásticamente de las propiedades físicas del plasma en especial de la temperatura. La optimización de la señal utilizada para el análisis químico de la muestra depende críticamente del conocimiento de la morfología, la estructura interna del plasma (temperatura, densidad de electrones, etc.) y su evolución durante la expansión dentro de un ambiente reactivo o vacío. Estas propiedades no son muy fáciles de medir experimentalmente y es necesario usar métodos semiempíricos. Otra solución atractiva sería un estudio basado en el acoplamiento de la modelización numérica con las mediciones experimentales. El modelamiento computacional ofrecería acceso a todas las propiedades del plasma, en diferentes posiciones y diferentes tiempos de expansión y esto ayudaría a determinar el vínculo entre las propiedades del

plasma con la formación de nanopartículas y con la señal emitida en el caso de análisis espectroscópico. Además la utilización de un modelo computacional tendría la ventaja de resaltar los parámetros clave que influyen en las propiedades del plasma más fácilmente que las mediciones experimentales. Por ejemplo, el modelado permitiría que el estudio del efecto del pulso láser en las propiedades del plasma sea más fácil y rápido de analizar (el cambio de una variable sería suficiente), mientras que experimentalmente requeriría cambiar toda la fuente de ablación que a menudo es imposible. De esta manera, sería posible determinar antes de las mediciones experimentales en una aplicación determinada, las condiciones óptimas para la producción de nanopartículas y para maximizar la amplitud de la señal LIBS evitando el gasto de tiempo y recursos experimentales importantes.

Los objetivos de la tesis pueden resumirse del modo siguiente.

- Desarrollar una investigación teórica - experimental del plasma inducido por láser nanosegundo como fuente de emisión espectroscópica que sirva como base para la optimización de la técnica LIBS y para la realización de estudios como el modelamiento computacional.
- Desarrollar habilidades en la implementación técnica de equipos LIBS, protocolos de medición y análisis de espectros LIBS con software especializado.
- Obtener curvas de calibración para algunos componentes atómicos del acero para la realización de análisis cuantitativo.
- Determinar la temperatura del plasma de acero inducido por láser nanosegundo mediante los diagramas de Boltzmann.

Resumen

En este trabajo se realiza un estudio teórico - experimental del plasma de acero inducido por láser nanosegundo. En el capítulo introductorio se pone en contexto el trabajo de investigación y se hace una descripción general de algunos conceptos importantes para el estudio. Se inicia con una explicación de los tipos de espectroscopía atómica poniendo énfasis luego en la espectroscopía de plasma inducido por láser. Se detalla además, las características básicas de una fuente láser y los diferentes regímenes y mecanismos físicos de ablación láser. El soporte conceptual de esta investigación es entender el plasma inducido por láser nanosegundo como fuente de emisión espectroscópica. En el capítulo 2 presentamos detalladamente el modelo de absorción de la radiación en sólidos con composición metálica, el modelo de ablación fototérmica, la expansión del plasma inducido por láser (modelo hidrodinámico) y los mecanismos de absorción y emisión de la radiación por el plasma. El diagnóstico del plasma es la base de la espectroscopía óptica de un plasma inducido por láser (LIBS) ya que toda la información que LIBS usa proviene de las líneas de emisión del plasma. En el capítulo 3, se presenta primero las propiedades espectroscópicas de un plasma en equilibrio termodinámico local (ETL) y los métodos espectroscópicos utilizados para determinar parámetros del plasma como la densidad electrónica y la temperatura electrónica. La justificación de la hipótesis del ETL es también discutido en el caso de un plasma inducido por láser aun cuando sea heterogeneo y transitorio. El plasma obtenido experimentalmente es usado como fuente de emisión espectroscópica para la caracterización multielemental de los componentes atómicos del acero. En el capítulo 4 se presenta una descripción del dispositivo experimental utilizado, se explica el protocolo de medición y la metodología seguida en el análisis de espectros para el reconocimiento cualitativo de los componentes atómicos. Basado en la información espectral (intensidades) se realizan curvas de calibración para algunos componentes atómicos del acero. Finalmente, considerando el plasma en ETL se presentan los diagramas de Boltzmann para determinar la temperatura del plasma de acero.

Capítulo 1

Introducción General

En este capítulo introductorio se hace una descripción de algunos conceptos que son importantes para el estudio de un plasma inducido por láser.

1.1 Espectroscopía Atómica

Las técnicas espectroscópicas son utilizadas para estudiar la composición elemental cualitativa y cuantitativa en muchos materiales, muestras de agricultura, químicas, metalúrgicas, medio ambiente, geología, etc. La espectroscopía atómica puede separarse en tres componentes estrechamente relacionados pero distintos: Espectroscopía de absorción atómica (AAS), espectroscopía de emisión atómica (AES) y espectroscopía de fluorescencia atómica (AFS). La espectroscopía de absorción atómica está basado en la medida de la radiación absorbida por un átomo [9]. La espectroscopía de emisión atómica (AES) por otro lado está basada en la emisión de radiación de átomos excitados. En la mayoría de las técnicas de espectroscopía de emisión atómica se requieren un procedimiento de preparación de muestras y exposición de estas a fuentes de excitación como descargas eléctricas, plasma, flama, etc. Parte del material es atomizado y excitado por la fuente, estos elementos excitados emiten luego radiación electromagnética via transiciones electrónicas. Midiendo la longitud de onda de la radiación emitida es posible determinar los niveles de energía de los átomos que componen la muestra. Si conocemos previamente las líneas de emisión característica de un átomo, su aparición en el espectro de emisión experimental establece su presencia en el material. [10]. La espectroscopía de fluorescencia está basado en la re-emisión de radiación por átomos que absorbieron luz [10].

1.1.1 Generalidades de la espectroscopía de plasma inducido por láser

Un impacto directo de la invención de los láseres en 1960 sobre la espectroscopía de emisión atómica fue el uso de estos como fuente de energía para atomizar y excitar muestras. La Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser LIBS (acrónimo de su nombre en inglés: Laser Induced Breakdown Spectroscopy) es una técnica AES que usa pulsos láser enfocados sobre un material para formar un plasma que sirva como fuente de emisión espectroscópica. En un experimento LIBS, un láser pulsado de alta intensidad es enfocado sobre la superficie del material en estudio y si la fluencia del láser excede el umbral de ablación específico del material, usualmente $10^9 - 10^{14} Wm^{-2}$ [1], entonces el material es ablatado formando un plasma sobre la superficie de impacto del láser. La temperatura del plasma inducido por láser está entre $10^3 - 10^5 K$ [1]. El análisis espectroscópico de la emisión óptica de las especies excitadas permite la identificación del material en estudio. A diferencia de los AES convencionales, el proceso de atomización y excitación puede ser realizado simultáneamente con un solo pulso láser, esto reduce considerablemente el tiempo de trabajo y la complejidad instrumental. En 1963, un equipo de Ford Inc. usó esta técnica para detectar Cr y Ni en muestras de acero [11]. Este trabajo mostró el potencial del plasma inducido por láser en el análisis elemental. Al entrar al nuevo milenio, LIBS fue atrayendo más y más atención. Esto estuvo estimulado por la gran cantidad de aplicaciones del análisis cualitativo y cuantitativo en varias áreas, como el análisis de aleaciones metálicas para la industria metalúrgica y el análisis de piedras preciosas para la joyería [12] [13], análisis de muestras de arte y patrimonio cultural [14] [15], inspección de muestras medio ambientales como suelos, rocas, sedimentos o agua [16]; medida de elementos dañinos en vegetales o cereales [17], etc. Como resultado surgió un rápido desarrollo de LIBS y se publicaron una cantidad exponencial de publicaciones científicas. En la actualidad la capacidad de LIBS para proporcionar de manera inmediata un análisis multi-elemental de una muestra sea sólida, líquida o gaseosa, en concentraciones del orden de los ppm con una mínima preparación de muestra ya está plenamente demostrado [18] [19] [20].

La simplicidad es una de las ventajas principales del sistema LIBS. Como ya mencionamos, esta técnica tiene como característica principal el hecho de emplear la energía de un láser pulsado y focalizarlo sobre el material. Así, en los primeros instantes, la radiación es absorbida por el material objetivo y la fuerte densidad de energía proporcionada por el láser

tiene el efecto de generar un calentamiento local en el material, causando transiciones de fase como la fusión y vaporación. Este material vaporizado contiene átomos neutros, iones y electrones que al interactuar con la parte final del pulso láser (en el caso de pulsos láser nanosegundo) termina formando un plasma muy caliente y denso que al enfriarse emite radiación electromagnética. La radiación emitida por el plasma se colecta mediante dispositivos ópticos apropiados (lentes, fibras ópticas) y es llevado a la rendija de entrada de un espectrómetro que permite separar las componentes espectrales del plasma y que finalmente serán detectados por una cámara CCD o ICCD y visualizados en una computadora. El espectro de emisión capturado contiene información de la composición elemental del material, la temperatura y la densidad electrónica del plasma. Una adecuada captura de los espectros de emisión de plasmas inducidos por láser permite la investigación temporal de las características del plasma y la dinámica de su expansión [21]. En la figura 1.1 se muestra un esquema general de un experimento de espectroscopía de plasma inducido por láser y los principales procesos físicos que ocurren.

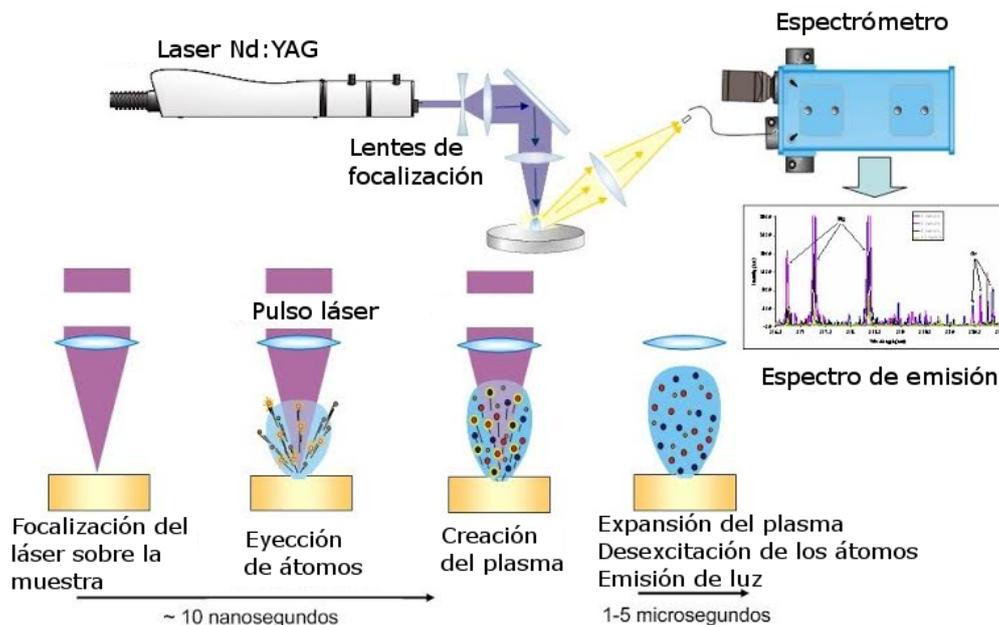


Figura 1.1: Ilustración esquemática de los principales procesos físicos en un experimento LIBS

En este trabajo restringimos nuestro estudio a la interacción láser - materia en régimen nanosegundo, teniendo en cuenta que estos láseres son los más usados para la implementación de un sistema LIBS.

A continuación se menciona algunas de las ventajas de la técnica LIBS, respecto a otras técnicas de espectroscopía de emisión atómica.

- Casi no requiere preparación de muestras
- En sensitiva, requiere de algunos nanogramos para generar un espectro LIBS
- Permite realizar análisis remoto
- Permite análisis en tiempo real, con tiempo de respuesta corto
- Los sistemas LIBS pueden ser estacionarios o portátiles
- Mínimamente destructivo
- Capacidad de análisis molecular

Usado conjuntamente con detectores de diversos rangos espectrales (UV-VIS-IR) se puede determinar la composición elemental de cualquier muestra, tomando en cuenta que todos los elementos de la tabla periódica poseen líneas de emisión atómicas en los rangos UV-VIS-IR. Para usar adecuadamente esta técnica se requiere comprender adecuadamente los procesos físicos que acontecen en un experimento de LIBS: la generación del plasma durante la interacción entre el haz láser y la muestra sólida, y la emisión luminosa del plasma, son los procesos más importantes.

Aunque se muestran muchas ventajas, LIBS presenta algunas limitaciones críticas. Los efectos matriz pueden llevar a la no-linealidad en el espectro de emisión y alterar la determinación cuantitativa de la composición del material [6]. Otro gran problema en LIBS es la reproducibilidad del plasma, esto es debido a las fluctuaciones en la energía suministrada por el láser, cambios en la temperatura y presión del ambiente, inhomogeneidad de la muestra, etc [18].

De una manera general, un láser de alta energía que incide sobre un material sólido induce diversos fenómenos que podemos clasificarlos en cuatro categorías de acuerdo a su naturaleza. En los siguientes capítulos se hará un estudio detallado de estos fenómenos.

- Térmicos: Calentamiento, fusión, vaporización del material en la región de impacto.
- Mecánicos: Presión ejercida sobre los sólidos por la expulsión de la muestra o de la puesta en movimiento de ondas hidrodinámicas mantenidas por la radiación láser.

- Electromagnéticos: Generación de campos eléctricos y magnéticos producidos por los flujos a gran velocidad de gas parcialmente o totalmente ionizados.
- Radiativos: Debido a la creación del plasma (absorción y reemisión por el plasma de una parte de la energía láser)

La existencia y la importancia de cada uno de estos fenómenos dependen esencialmente de las siguientes características.

- De las características de la radiación láser (potencia, longitud de onda, duración del pulso)
- Del material (Propiedades físicas y químicas del material, estado de la superficie, etc.)
- De la atmósfera circundante (tipo de gas, humedad, presión, etc)

Algunos de estos parámetros son interdependientes e intervienen simultáneamente durante la interacción. Esto explica la dificultad de una descripción por un modelo único, que contemple todos los fenómenos que intervienen durante este proceso. En el siguiente capítulo se aborda con detenimiento los procesos físicos que acontecen en la formación, expansión y emisión de un plasma inducido por láser nanosegundo.

1.2 El Láser

Un sistema láser esta basado en los mecanismos fundamentales que a escala atómica tiene lugar cuando interacciona la luz con un medio material. En la figura 1.2 se presenta un esquema de los mecanismos más importantes. De hecho y de acuerdo a su definición, el láser (por su acrónimo Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) es un dispositivo que amplifica luz por medio de procesos de emisión estimulada. Un láser consta esencialmente de: i) un sistema de excitación o bombeo que suministra la energía para su funcionamiento, ii) un medio material amplificador o medio activo ubicado en el interior de la cavidad y que gracias al proceso de emisión estimulada amplifica la señal luminosa y iii) una cavidad resonante que actúa como oscilador óptico para producir la emisión de luz.

La propiedad fundamental de la luz generado por emisión estimulada es la alta calidad óptica que posee, dado que en este proceso todo fotón generado es idéntico al incidente (misma frecuencia, fase, polarización y dirección) por lo que a partir de un fotón inicial se

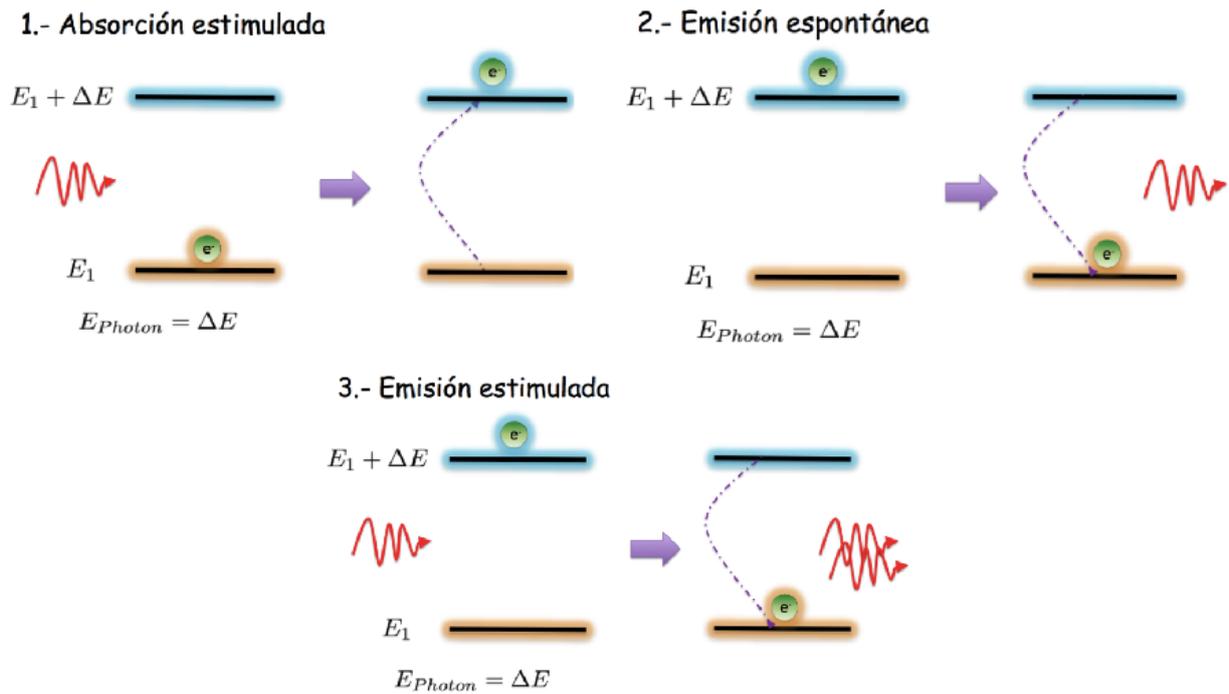


Figura 1.2: Mecanismos de interacción entre la luz y la materia: 1) absorción estimulada, 2) emisión espontánea y 3) emisión estimulada

generan procesos de copia que producen fotones idénticos.

En definitiva, y desde el punto de su aplicación práctica, las características de un láser como fuente de luz es que consigue un gran número de fotones idénticos en una dirección determinada con unas excelentes propiedades de monocromaticidad, direccionalidad y coherencia, lo que en el práctica permite concentrar grandes cantidades de energía en áreas muy pequeñas, consiguiéndose resoluciones de proceso que con otro tipo de herramientas no sería posible.

En la práctica el láser tiene infinidad de aplicaciones, entre otras razones, porque el intervalo espectral cubierto hoy día por los diferentes tipos de láser cubre un rango muy amplio desde el ultravioleta de vacío ($\lambda \approx 120nm$) hasta el infrarrojo extremo ($\lambda \approx 1mm$).

1.2.1 Medio activo: láseres de estado sólido

En los láseres de estado sólido, la luz se produce como consecuencia de la transición óptica de un ión que se encuentra embebido en un medio dieléctrico transparente que actúa de soporte. La estructura de niveles del ión en estado libre se ve modificada al situarse en la red. Existe una amplia variedad de medios dieléctricos usados como soportes láser, tanto de estructura vítrea como cristalina. También se usan muchos iones diferentes dependiendo de

las características del láser que se busca. Dentro de este tipo de láseres debemos destacar los láseres de neodimio donde en ión Nd^{3+} se usa como ión láser en varios medios cristalinos, siendo el más popular el cristal $Y_3Al_5O_{15}$ o granate de itrio aluminio. Este láser se denomina Nd:YAG del acrónimo en inglés (Yttrium Aluminium Garnet) y en él una fracción muy pequeña de iones Y^{3+} son reemplazados por iones Nd^{3+} [22].

En este contexto cabe también nombrar los láseres de estado sólido de Vanadato ($Nd : YVO_4$) que se diferencian de los precedentes en la matriz soporte. Los niveles energéticos que conforman los cristales Nd:YAG y los de $Nd : YVO_4$ emiten una línea fundamental en 1064 nm. En muchas ocasiones se incluyen en el sistema elementos que permiten doblar ($\lambda = 532nm$) y triplicar ($\lambda = 355nm$) en frecuencia para ampliar las posibilidades de proceso del sistema, los mecanismos que generan estos armónicos se describen más adelante. En la figura 1.3 se muestra un esquema del comportamiento del medio activo del láser. Los niveles energéticos y la física cuántica relacionada con estos sistemas no son objetivo de este trabajo pero se puede encontrar amplia información en las siguientes referencias [22] [23] [24].

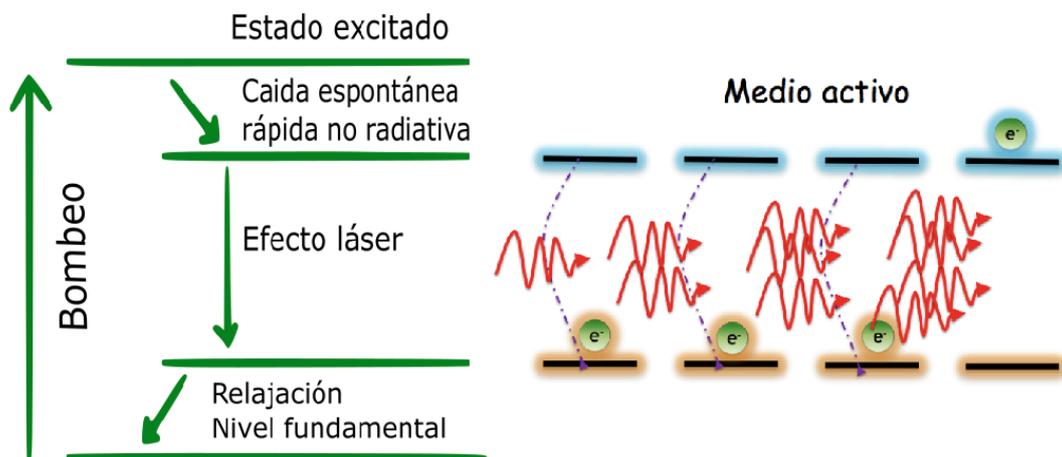


Figura 1.3: Estados de energía en un medio activo láser

1.2.2 Sistema de bombeo

El sistema de bombeo es el mecanismo de excitación del medio activo láser, es decir el modo en que se suministra energía para conseguir que funcione como amplificador y alcanzar inversión de población en el material (que corresponde al punto en el que la distribución de población en los niveles de la transición láser permite la consecución de procesos de amplificación por emisión estimulada). Son varios los métodos de bombeo usados en la

práctica: métodos eléctricos (como en la mayor parte de los láseres de gas, por ejemplo dióxido de carbono), ionización por descarga (como el láser de argón), por inyección de portadores en una unión p-n (láser semiconductor).

1.2.3 Cavity láser

La cavidad resonante del láser está formado por el espacio comprendido entre dos espejos, en dicha cavidad se encuentra el medio activo y a través de ella tiene que llegar la excitación o bombeo. Cuando un fotón incide normalmente sobre los espejos y se refleja, éste sigue la misma dirección del eje tantas veces como lo permitan las pérdidas, todos los fotones generados por estimulación del primero viajan en la misma dirección del eje lo cual lleva a una reacción en cadena que aumenta el número de fotones idénticos que se propagan en la misma dirección. Por lo tanto, el confinamiento de la luz producida por la cavidad actúa conjuntamente con la emisión estimulada para generar un haz de luz muy intenso y altamente colimado en la dirección del eje óptico de la cavidad.

1.2.4 Láseres pulsados

Una característica de las fuentes láser de estado sólido es que se pueden encontrar tanto en régimen de funcionamiento continuo como en modo pulsado. El funcionamiento de un láser pulsado se puede conseguir por diferentes métodos que se eligen en función del tipo de pulsos que se quieren obtener. Técnicas que merecen especial mención es la conmutación del factor de calidad Q de la cavidad (Q -switching) y el anclaje de modos (mode locking) [24].

El modo Q -switching se consigue aumentando mucho las pérdidas de la cavidad durante un cierto tiempo, lo que equivale a disminuir el factor Q de la cavidad. Se trata de mantener bloqueada la emisión estimulada en cadena mientras se está bombeando con la excitación para conseguir una inversión de población muy superior a la que se consigue en condiciones ordinarias. Si en estas condiciones se conmuta rápidamente a una Q grande, toda la energía almacenada se emite en un solo pulso de enorme energía. Con este mecanismo se obtienen láseres pulsados que emiten anchos de pulso del orden de decenas de nanosegundos y permite alcanzar picos de potencia de decenas de megavatios.

1.3 Ablación Láser

La ablación láser es el proceso de remover material de la superficie de una muestra en fase condensada usando radiación láser, y aunque experimentalmente el procedimiento es sencillo de realizar, el fenómeno implica muchos eventos físicos complejos y simultáneos como la absorción de la radiación en el material, difusión de calor, fusión y vaporización del material, la excitación y la ionización de los átomos del vapor (formación del plasma), la expansión del plasma, la interacción del plasma con el haz láser, la radiación del plasma, etc.

Las características del plasma inducido por láser dependen de muchos parámetros: las propiedades físicas del material (densidad, capacidad térmica, conductividad térmica, el factor de absorción de la radiación, la temperatura, el calor latente de fusión y vaporización), los parámetros del haz láser (longitud de onda, duración del impulso, la energía, la densidad de potencia) y las características del medio ambiente (la composición química de la atmosfera reactiva y presión).

1.3.1 Regímenes de ablación láser

En el procesamiento de materiales con láser se aprovecha prácticamente todas las propiedades de la luz láser. La alta densidad de energía y direccionalidad alcanzado con este sistema permite tratamientos térmicos y ópticos (fototratamiento) fuertemente localizados con una resolución espacial de casi $10nm$. Los láseres pulsados o continuos permiten un procesamiento controlado en el tiempo entre $10^{-15}s$ y la operación continua. La monocromaticidad de la luz láser permite control en la profundidad del tratamiento térmico o excitaciones selectivas no térmicas ya sea en la superficie del material y/o dentro de las moléculas del medio circundante.

El procesamiento de materiales puede clasificarse en dos grupos: procesamiento láser convencional y el procesamiento químico con láser. El primero no generará cambios en la composición química del material a ser procesado. El segundo se caracteriza por generar cambios en la composición química del material o la activación óptica de reacciones químicas en la superficie de la muestra [4].

El procesamiento convencional puede ser dividido en tres regímenes de interacción de acuerdo a la intensidad del láser usado

1.3.1.1 Régimen de baja intensidad

Si la intensidad del haz láser (I) es inferior al umbral de vaporización del material I_v (energía mínima requerida para iniciar la vaporización del material), entonces el láser se considera como una fuente de calor que solo induce un incremento de temperatura en la superficie y dentro del material [25]. La energía de excitación es disipada dentro del material en forma de calor en un intervalo de tiempo muy corto comparado al tiempo que toma cualquier otro proceso que pueda acontecer causando un incremento de la temperatura con o sin fusión de la superficie. Si hubiera fusión y se quisiera un proceso abrasivo, este puede realizarse expulsando el líquido con un chorro de gas externo. La distribución de temperatura está determinada por las propiedades ópticas y térmicas del material. En la figura 1.4.a. se muestra un esquema simplificado del proceso.

Transformaciones morfológicas y estructurales en la superficie de los materiales y en películas delgadas son de interés para la industria y pueden ser realizadas con láseres de intensidad ($I < I_v$). Las aplicaciones más comunes son recocido, endurecimiento, acristalamiento, recristalización, formación de diferentes tipos de aleaciones y endurecimiento por ondas de choque. En estas aplicaciones la temperatura inducida en la superficie tiene que ser ligeramente inferior o ligeramente superior que la temperatura de fusión del material.

Usualmente, los láseres usados para estas aplicaciones tienen una intensidad entre $10^3 - 10^6 W/cm^2$ y permiten procesamiento de unos cuantos cm^2 de área. La profundidad de procesamiento comprende desde algunos Angstroms hasta varios centímetros, dependiendo del material a ser procesado y del tipo de láser usado.

1.3.1.2 Régimen de intensidad media

Cuando la intensidad de la luz láser I alcanza el valor I_v , este causa una significativa vaporización del material y se forma una nube de vapor sobre el sustrato [4]. Esto se logra usualmente con intensidades entre $10^5 - 10^7 W/cm^2$. Esta intensidad no es suficiente para la ionización del vapor y se considera casi transparente a la radiación láser.

Con el incremento de la intensidad ($10^7 - 10^{13} W/cm^2$), el número de componentes (especies) en la nube de vapor se incrementa y la interacción entre la luz láser y el vapor se hace importante y resulta en la ionización de las especies, en este punto el vapor ionizado ya puede considerarse como un plasma (figura 1.4.b). El plasma formado absorbe fuertemente la luz y actúa como una especie de blindaje (shielding) que impide que la luz láser se acople

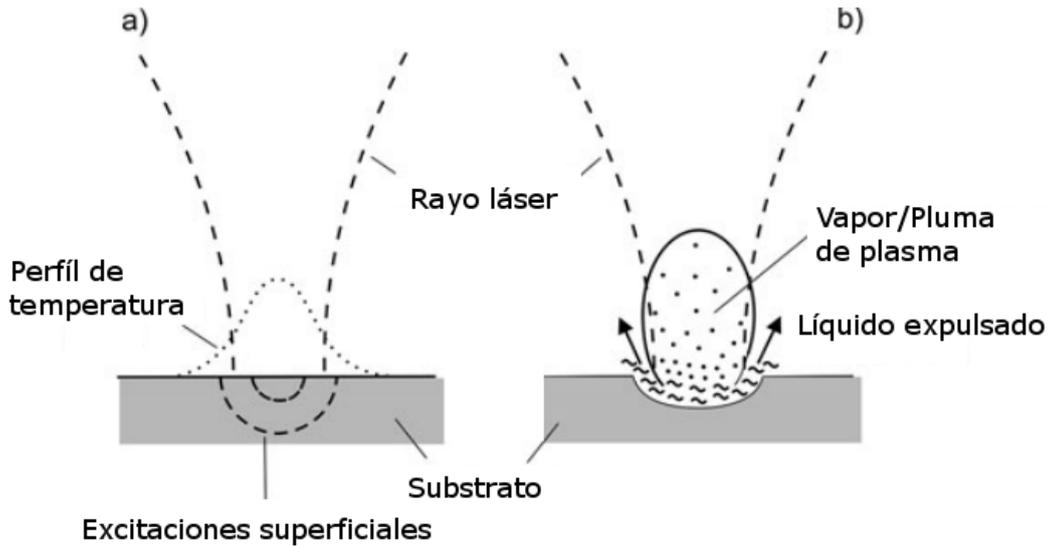


Figura 1.4: (a) Tratamiento térmico superficial con láser de intensidad inferior al umbral de vaporización del material ($I < I_v$). (b) El régimen $I > I_v$ está caracterizado por la expulsión de la fase líquida, vaporización y la formación del plasma

directamente al sustrato. Este mecanismo de interacción es aprovechado en el procesamiento abrasivo de metales y en la espectroscopía de plasma inducido por láser.

Debido a la fuerte no linealidad de este tipo de interacción, cambios pequeños en los parámetros del láser pueden causar fuertes cambios en el resultado del procesado. Las aplicaciones más comunes son perforación, marcado, corte y conformado de metales. En estos procedimientos el material es removido de la superficie del material en forma de líquido, vapor o plasma. El líquido es expulsado por la presión de retroceso del vapor o por un chorro de gas externo. Las intensidades de la luz laser usadas para estas aplicaciones están entre $10^6 - 10^{10} W/cm^2$ con tiempos de irradiación entre $10^{-7} s < \tau_l < 10^{-1} s$, láseres de CO_2 ($\lambda \approx 10.6 \mu m$) y láseres Nd:YAG ($\lambda \approx 1.064 \mu m$) son los más usados.

La figura 1.5 muestra un esquema de los tres regímenes del láser y sus diferentes aplicaciones.

1.3.1.3 Régimen de alta intensidad

Para una intensidad mayor a $10^{13} W/cm^2$ los efectos no lineales se hacen dominantes, el vapor está completamente ionizado y tiene un comportamiento relativista. La aplicación más importante en este régimen es el estudio de la fusión termonuclear controlada para la producción de energía eléctrica. La fusión es obtenida por confinamiento inercial [2].

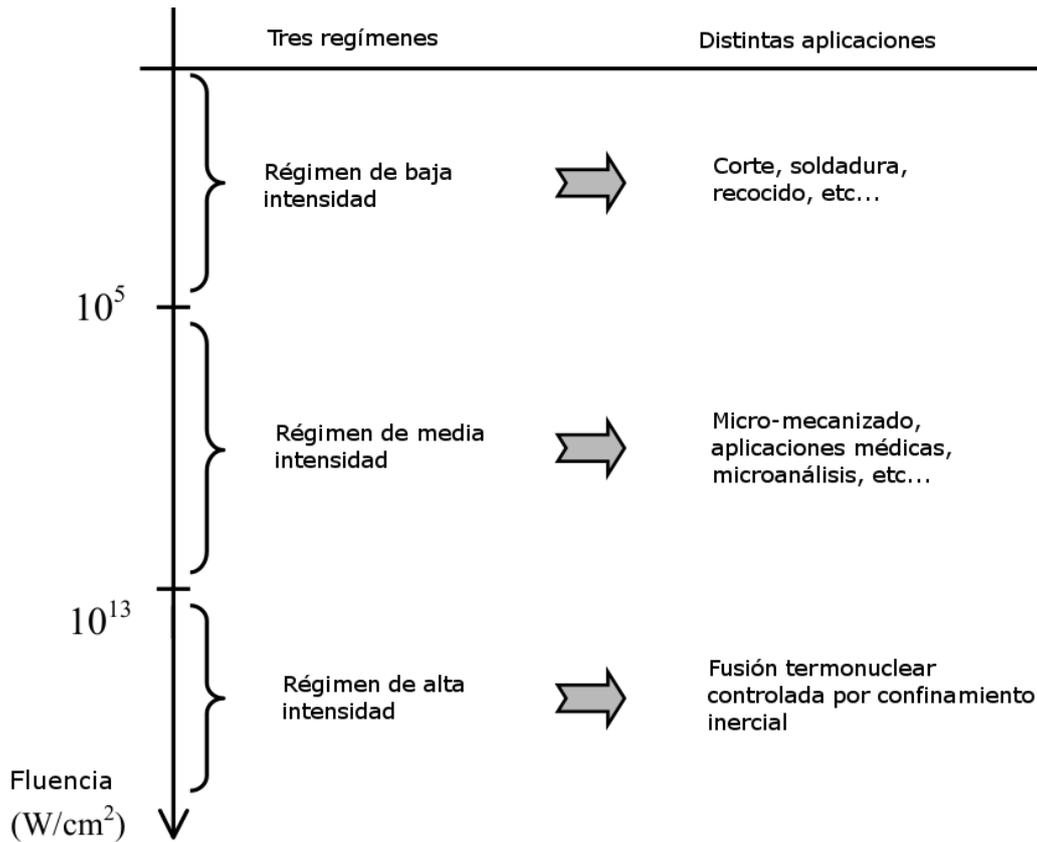


Figura 1.5: Aplicaciones del láser en el procesamiento de materiales en función de la intensidad del láser

1.3.2 Mecanismos de la ablación láser

En general se conoce que el mecanismo físico que conduce a la remoción de material inducido por láser puede ser de origen térmico (ablación fototérmica) y no-térmico (fotoablación). Estos tipos de ablación se diferencian en el mecanismo de absorción del material. En un procedimiento normal de ablación pueden ocurrir simultáneamente ambos mecanismos de remoción (térmico y no-térmico) y aunque no es posible hacer una línea de separación clara entre ambos mecanismos, la intensidad del láser y el tiempo de interacción del láser con la materia determina la preponderancia de alguno de ellos. Cuando ambos mecanismos (térmico y no-térmico) contribuyen significativamente en la ablación, entonces el proceso es llamado ablación fotofísica.

1.3.2.1 Ablación térmica

La ablación de sólidos cristalinos con láseres convencionales de longitud de onda entre el ultravioleta cercano hasta el infrarrojo cercano, continuos o pulsados de algunas decenas de

nanosegundos a más y con densidad de potencia (irradiancia) menor a $\sim 10^{10} W/cm^2$, puede considerarse un proceso predominantemente térmico [4]. En esta situación la energía de los fotones del láser es primero absorbida por los electrones dentro del material generando transiciones electrónicas interbandas y/o intrabandas induciéndose una redistribución electrónica fuera del equilibrio. La energía absorbida es rápidamente convertida en energía térmica (termalización) via la interacción electron - fonón. La temperatura de la superficie del sólido se incrementa y ocurren transiciones de fase bien definidas, de sólido a líquido, líquido a vapor y de vapor a plasma. En los materiales sólidos el tiempo de acoplamiento electrón - phonon τ_{ep} (tiempo de relajación) es del orden de picosegundos, este tiempo es mucho menor que la duración del pulso de un láser nanosegundo y se justifica que la transferencia de energía del electron excitado a la red es instantaneo y que el equilibrio térmico se establece en cada momento en el material [26].

En los metales los electrones libres absorben la radiación y la transición electrónica se realiza en la banda de conducción (intraband transitions), el mecanismo de absorción es denominado bremsstrahlung inverso. Los electrones excitados regresan a los niveles desocupados mas bajos entregando la energía acumulada a la red [25]. La ablación térmica es especialmente adecuado para describir la ablación de metales con láseres de pulso nanosegundo, debido a la disponibilidad de electrones libres y la larga duración del pulso láser. Para otro tipo de materiales (dieléctricos, polímeros, etc.), mecanismos adicionales son necesarios para la creación inicial de electrones libres.

Como ejemplo. En semiconductores y aislantes. Si la energía de los fotones ($h\nu$) es mayor que E_g (Gap de energía) la transición electrónica se realiza entre la banda de valencia (VB) y la banda de conducción (CB). Los electrones llevados a la banda de conducción son ahora electrones libres que interactúan con los fotones via bremsstrahlung inverso. Si la energía de los fotones ($h\nu$) es menor que E_g puede ocurrir excitaciones via los estados generados por los defectos y/o impurezas dentro del material [4].

En la figura 1.6 se muestra de manera esquemática algunos de los mecanismos de absorción en semiconductores, aislante y metales. Se representa la banda de valencia (VB) y la banda de conducción (CB). Las líneas rectas indican absorción o emisión de fotones con diferentes energías $h\nu$. Las líneas onduladas indican un proceso no radiativo. Las transiciones interbandas solo se realizan si $h\nu > E_g$. Defectos y/o impurezas pueden generar niveles de energía intermedios y permitir transiciones para $h\nu < E_g$. Las excitaciones interbanda se

logra en el infrarrojo cercano y el visible para semiconductores y en el ultravioleta para los aislantes. Para láseres de duración de pulso menor a algunos picosegundos y con irradiancia mayor a $10^{10}W/cm^2$, la ablación no-térmica se va haciendo predominante via excitaciones multifotónicas secuenciales y excitaciones multifotónicas coherentes.

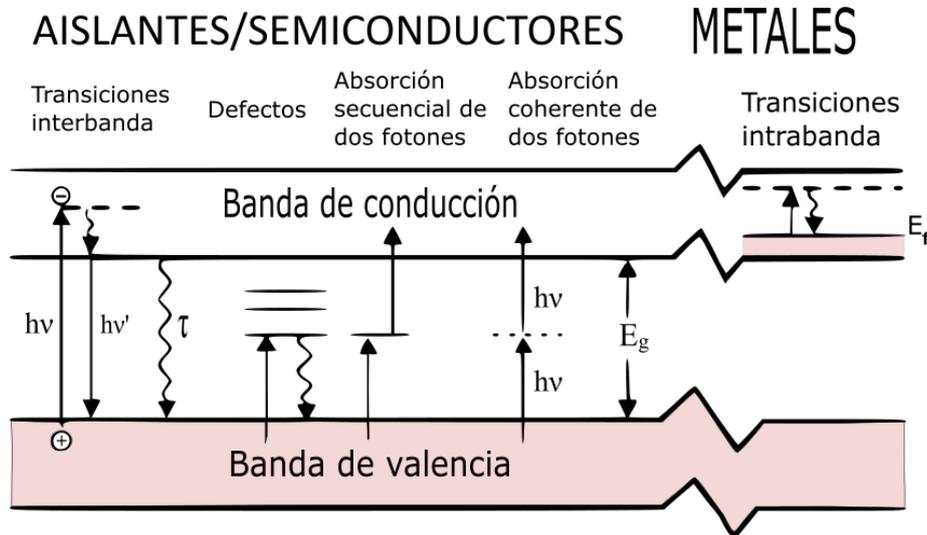


Figura 1.6: Esquema de los diferentes tipos de transición electrónica en materiales sólidos

1.3.2.2 Ablación no-térmica

La ablación no-térmica ocurre cuando la energía de los fotones del láser es muy alto y es suficiente para romper los enlaces interatómicos pasando parte del material sólido directamente a vapor (sublimación) o cuando la irradiancia es mayor a $10^{13}W/cm^2$ y la duración del pulso permite transiciones multifotónicas de manera eficiente (láseres femtosegundos por ejemplos) de modo que las excitaciones ópticas resultan en ruptura directa de los enlaces atómicos [4]. En esta última situación se incrementan los mecanismos no-lineales de absorción y la temperatura de la superficie supera la temperatura de vaporización del material en una fracción de tiempo mucho más pequeña que el tiempo de duración del pulso láser y la disipación de energía a través de la vaporización es muy lenta relativa al ancho del pulso láser. Antes que se pueda vaporizar la superficie, material que se encuentra por debajo de la superficie puede alcanzar su temperatura de vaporización y formar un líquido sobrecalentado. La temperatura y presión del material por debajo de la superficie pueden incrementarse superando los valores críticos, causando que la superficie explote [28] (phase explosion) formando una nube de vapor y gotas líquidas. Esta interacción explosiva es no-térmica y con frecuencia no se

observa restos del material fundido en el crater. Sin embargo, durante esta interacción explosiva, se inicia un plasma sobre la muestra. La figura 1.7 es una representación que permite ilustrar las diferencias entre ablación con pulsos cortos (nanosegundos o mas) y ablación con pulsos ultracortos(femtosegundos)

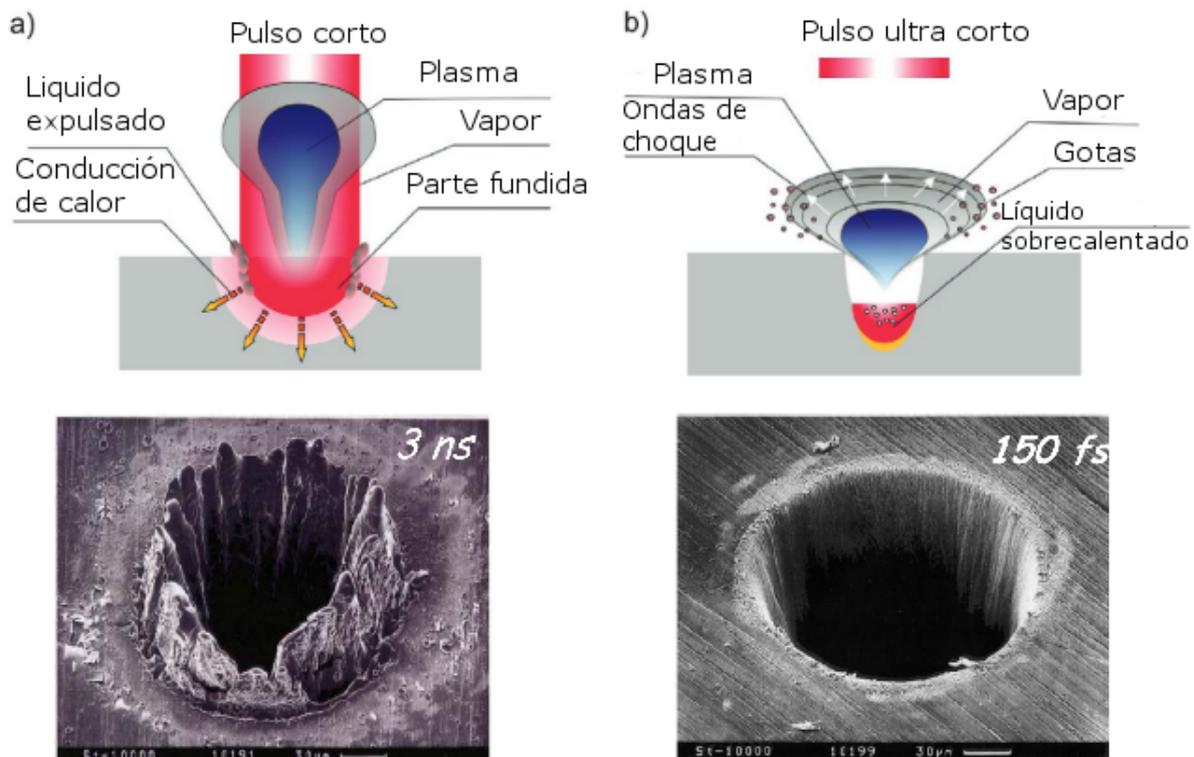


Figura 1.7: Interacción Láser - Materia: a) Interacción con pulsos cortos b) Interacción con pulsos ultrarrápidos

La duración del plasma es del orden de los microsegundos, lo cual es suficientemente largo en comparación a la duración del pulso. Vaporización diferencial puede ocurrir durante esta interacción plasma-material. Aquí un nuevo modelo térmico (modelo de dos temperaturas) es necesario y separa el gas de electrones y la red de iones como subsistemas independientes. Para pulsos picosegundo con irradiancia entre $10^{10} - 10^{13} W/cm^2$, ambos mecanismos de ablación (térmico y no-térmico) pueden ocurrir simultáneamente.

Capítulo 2

Física de la Ablación Láser de un Metal en Régimen Nanosegundo

Como el propósito de esta tesis es estudiar el plasma inducido por laser nanosegundo en un material con composición metálica. En este capítulo presentaremos detalladamente el modelo de absorción de la radiación en metales, el modelo de ablación fototérmica de un metal, la expansión del plasma inducido por láser (modelo hidrodinámico) y los mecanismos de absorción de la radiación por el plasma. Destacamos aquí también que el proceso fototérmico y hidrodinámico son hasta ahora los modelos que puede ser simulados numéricamente en una forma bastante detallada para el régimen específico de ablación por laser nanosegundo.

2.1 Introducción

De manera general, los procesos principales que intervienen en la formación y propagación de un Plasma Inducido por Láser de Pulsos Nanosegundo puede ser dividido en etapas. Como se muestra en la figura 2.1, el proceso inicia en el instante en que el pulso laser alcanza la superficie del material. La energía del pulso láser incidente es primero absorbido por el material y se inducen cambios microscópicos y macroscópicos. Si la irradiancia del láser excede el umbral de ablación del material, ocurren transiciones de fase en la región de impacto (fusión y vaporización), al final de esta etapa un vapor de alta presión es formado en la superficie con una temperatura cercana a la temperatura de vaporización del objetivo (2519 K para el aluminio). El vapor formado consiste de conglomerados (cluster), moléculas, átomos, iones y electrones. En el caso de láseres de pulsos nanosegundo, el vapor formado

interactúa fuertemente con el pulso incidente. La alta densidad, temperatura y electrones libres del vapor, permiten que absorba de manera eficiente la energía láser consiguiendo una alta ionización de los componentes. Un plasma es entonces generado sobre la superficie del material, dejando un crater en el material y evitando que la parte final del pulso láser sea depositado directamente sobre el objetivo (plasma shielding).

Generalmente el plasma no comienza en un estado de equilibrio, sino que evoluciona a este estado. Los electrones inicialmente tienen una temperatura mucho mayor y eventualmente alcanzan el equilibrio con los átomos y los iones mediante colisiones. La termalización (transición al estado de equilibrio) de las especies que salen de la superficie se da mediante colisiones en una región, cuya longitud es del orden de pocos caminos libres medios, llamada **capa de Knudsen**.

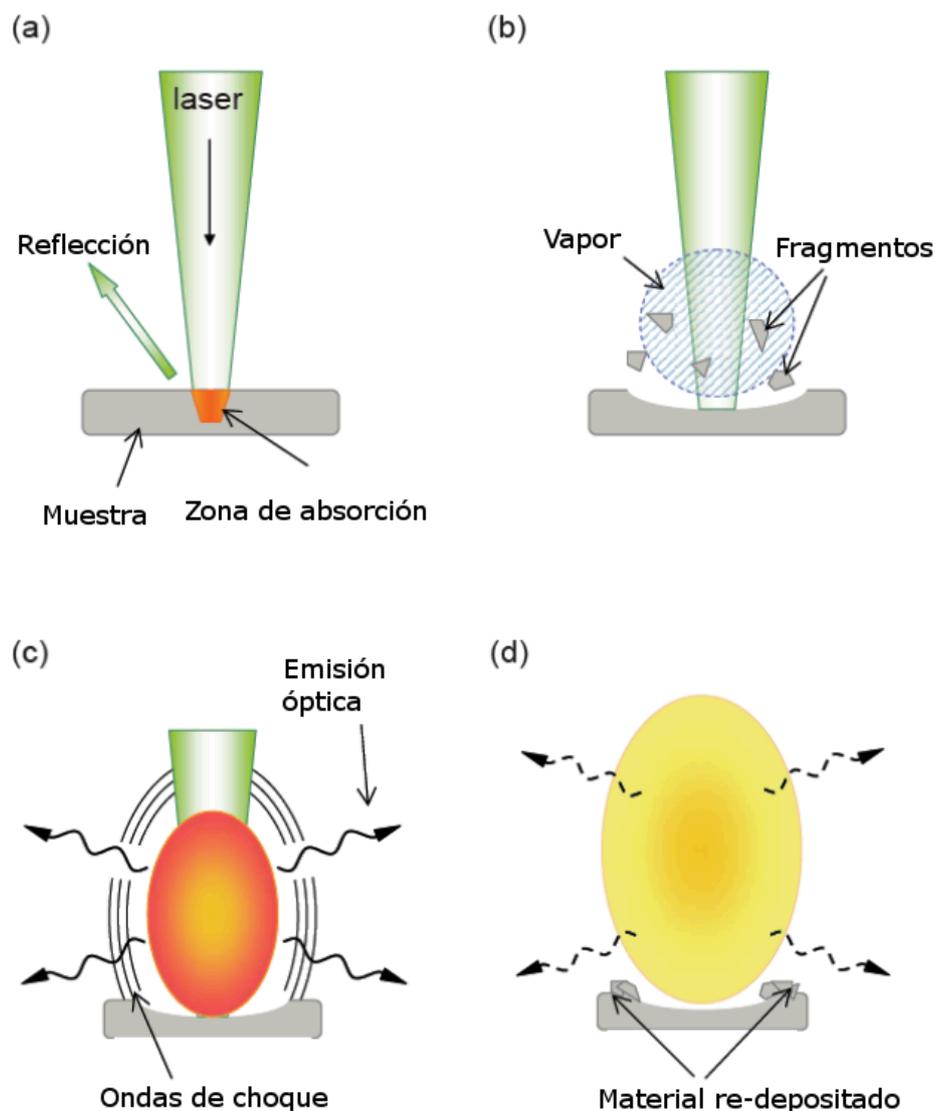


Figura 2.1: Formación y expansión de un plasma inducido por láser nanosegundo

El plasma se expande interactuando fuertemente con el gas ambiente circundante. Como el pulso láser interactúa con el plasma en la etapa inicial de su expansión, la llamada onda de absorción sostenida por láser (LSAW) domina la propagación del plasma. Luego de la finalización del pulso láser, el sistema resultante continúa expandiéndose y toman lugar procesos de relajación incluyendo la emisión espectral del plasma, que es la base para la técnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy).

2.2 Interacción Láser - Metal y Formación de Vapor

La absorción de la radiación láser por el material y la relajación de la excitación electrónica son procesos críticos en la ablación láser. Estos procesos dependen de los mecanismos de interacción microscópicos entre la radiación láser y la materia, así como de las propiedades macroscópicas del material (densidad, capacidad calorífica, conductividad térmica, temperatura y calor latente de fusión y vaporización) y los parámetros del láser (duración del pulso, longitud de onda, irradiancia).

Aunque hoy en día la ablación con láser se realiza en todo tipo de material (sólido, líquido y gaseoso), los estudios fundamentales del proceso de ablación se llevan a cabo sobre los materiales más simples como los metales, debido a que las propiedades termofísicas de los metales son bien conocidos. Esto permite además entender mejor los mecanismos que intervienen en la interacción láser - objetivo y láser - plasma.

En general, las propiedades ópticas de un material son influenciados por las características del pulso láser. Entre los parámetros más importantes tenemos: la duración del pulso, irradiancia y longitud de onda. Para LIBS (Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser), el láser de Nd:YAG es el más adecuado debido a su menor costo, confiabilidad y eficiencia para la ablación de casi cualquier material. La duración del pulso de un láser Nd:YAG es usualmente desde algunos nanosegundos hasta algunas decenas de nanosegundos. La fluencia usual para LIBS es del orden de 10 J/cm^2 , lo que corresponde a una irradiancia de $10^9 - 10^{10} \text{ W/cm}^2$. La disponibilidad de longitudes de onda fundamental y armónicas de un láser Nd:YAG junto a la energía de los fotones asociados se muestran en la tabla 4.1.

En la mayoría de los modelos de ablación láser, la interacción láser - material se describe utilizando el enfoque térmico macroscópico, que comprende la absorción de la radiación láser, la conducción térmica en el interior del material, fusión y vaporización del material. Este

Longitud de onda λ (nm)	Energía de un foton (eV)
1064	1.17
532	2.33
355	3.49
266	4.66

Tabla 2.1: Longitudes de onda de un láser de Nd:YAG

enfoque se justifica en el caso de pulsos láser nanosegundo, especialmente si la ablación se realiza en metales. En este caso, la radiación es absorbida por los electrones libres del metal y posteriormente estos electrones excitados entran en colisiones con fonones en la estructura cristalina transfiriendo la energía absorbida a la red cristalina. Como el tiempo de relajación electrónica en los metales es del orden de $10^{-13}s$ [26], se puede considerar que en el caso de pulsos nanosegundo la energía del pulso láser se transforma instantaneamente en calor. Por otro lado, en el caso de pulsos láser picosegundo o femtosegundo no se puede hacer esta aproximación y es necesario desarrollar un modelo de dos temperaturas que describe el acoplamiento entre la temperatura del gas de electrones y la estructura cristalina [30]. Por lo tanto existe una diferencia esencial entre el régimen de nanosegundos y los regímenes de pulso ultra corto (ps, fs). Dado el objetivo de nuestro estudio, nos concentraremos principalmente en describir la ablación de metales con láseres de pulsos nanosegundo.

2.2.1 Absorción de la radiación en metales

Cuando la luz láser incide en la superficie de un material, parte de ella es reflejada, otra parte es absorbida y el resto es transmitida. La intensidad de la luz reflejada, absorbida o transmitida depende del tipo de material. En materiales transparentes casi toda la luz que incide es transmitida. En materiales opacos como los metales casi toda la luz incidente es reflejada y absorbida. En la figura 2.2 se muestra de manera esquemática el comportamiento mencionado. La atenuación de la luz incidente dentro de un material puede ser explicado por la ley de Lambert - Beer (ecuación 2.1) [44].

Si el haz láser se propaga en la dirección z y $I_{(z)}$ es la irradiancia en la posición z , entonces la disminución de la intensidad para un incremento diferencial en el espesor dz esta dado

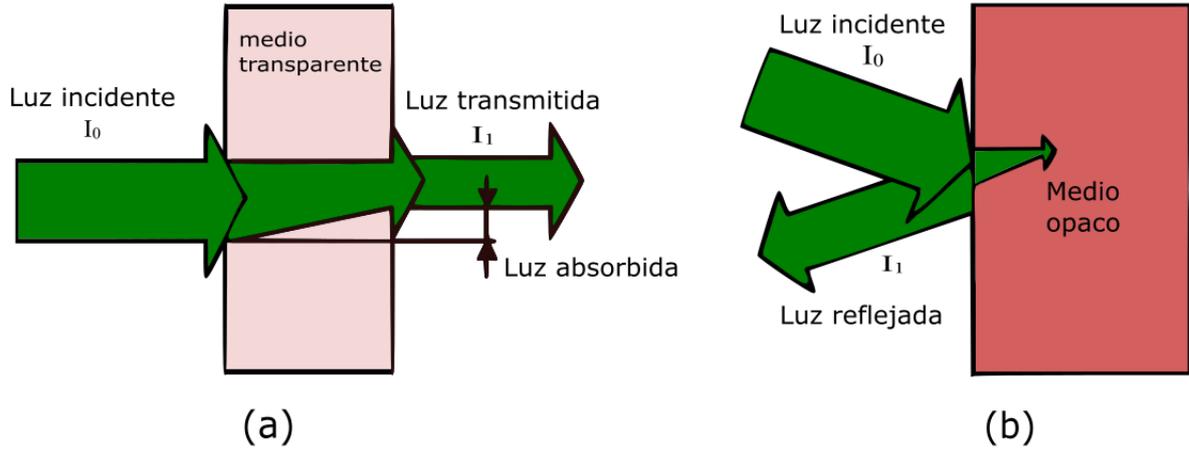


Figura 2.2: Reflexión, absorción y transmisión en medios transparentes y opacos

por:

$$\frac{dI_{(z)}}{dz} = -\alpha \times I_{(z)} \quad (2.1)$$

La ecuación anterior es una expresión general. Cuando el parámetro α se considera constante y homogéneo, la forma integral de la ley de Lambert - Beer es:

$$I_{(z)} = I_0 \times e^{(-\alpha z)} \quad (2.2)$$

Donde I_0 (W/cm^2) es la irradiancia en $z = 0$. La física de la interacción láser materia está incluida en el parámetro α que es llamado coeficiente de atenuación. En este coeficiente está considerado la contribución por absorción y scattering dentro del material. En un material homogéneo el scattering puede considerarse despreciable y el parámetro α es usualmente denominado coeficiente de absorción ($1/cm$). El coeficiente de absorción óptica es sin duda una de las propiedades ópticas más importantes de la materia, es específico para cada material y depende de los detalles de la interacción microscópica entre la radiación y la materia. Es usual separar los sólidos cristalinos de los sólidos moleculares debido a la diferencia de mecanismos dominantes en cada tipo de material al interactuar con la luz.

2.2.1.1 El modelo de Drude - Lorentz para la absorción

La estructura de bandas es un concepto muy conocido para describir la estructura electrónica en sólidos cristalinos [46]. La figura 2.3, adaptada de la referencia [44], nos permite presentar de manera ilustrativa la estructura electrónica de materiales cristalinos. Por simplicidad presentamos el caso de dieléctricos y metales.

En un dieléctrico puro a temperatura 0 K, la banda de valencia esta llena de electrones y la banda de conducción está totalmente vacía. Solamente la transición interbanda puede ser responsable de la absorción óptica induciendo la creación de un par electrón - hueco.

Un ejemplo común de dieléctrico es el diamante cuyo band gap es 5.5 eV [44]. De la tabla 4.1 podemos notar que la excitación electrónica con la absorción de un solo fotón del láser Nd:YAG no sería posible en el caso del diamante. Como se explicó en el capítulo 1, para irradiancias moderadas como las usadas en LIBS la presencia de impurezas en los dieléctricos será necesaria si se desea inducir la absorción. Como se muestra de manera esquemática en la figura 2.3a las impurezas introducen niveles de energía en el band gap y es posible generar transiciones electrónicas usando estos niveles intermedios. Si se incrementa la irradiancia (láseres femtosegundo) es posible tener absorción multifotónica sin la necesidad de impurezas. El calculo del coeficiente de absorción α es muy complicado ya que depende de la estructura específica del dieléctrico y las características del pulso láser.

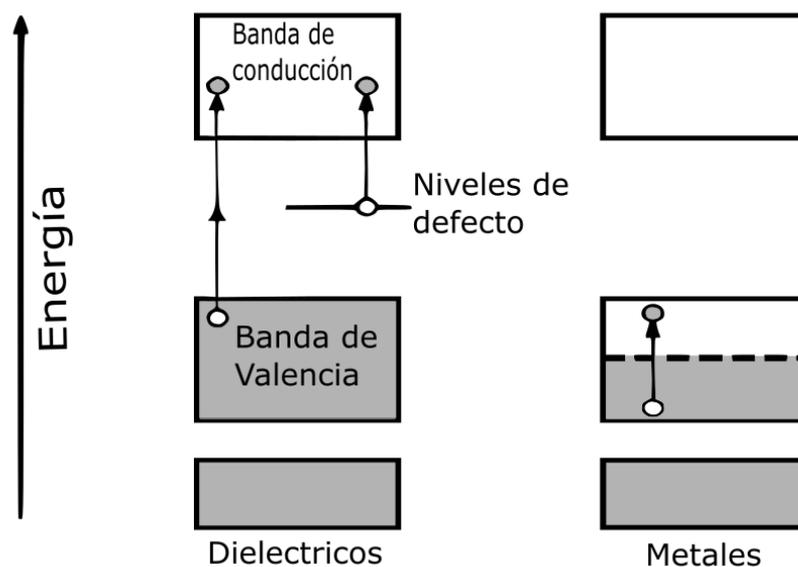


Figura 2.3: Absorción óptica en dieléctricos y metales. a) Absorción multifotónica interbanda. b) Transición vía impurezas. c) Absorción intrabanda en metales

En los metales, la teoría cuántica establece que la última banda ocupada por electrones está semivacia y el nivel de energía de Fermi está dentro de esta banda. Como se muestra de manera esquemática en la figura 2.3c, al incidir la luz en el metal la transición electrónica intrabanda por la absorción de un fotón es posible, llevando así electrones sobre el nivel de Fermi.

Con la finalidad de obtener una expresión analítica para el coeficiente de absorción α de un medio óptico en general usaremos el modelo clásico de interacción luz - materia. En 1878 Henrick Antoon Lorentz propuso considerar a los átomos como dipolos oscilantes, esto con la finalidad de explicar la emisión y absorción de luz con frecuencias discretas. El modelo oscilatorio de un átomo se muestra de manera esquemática en la figura 2.4. Se asume que el electrón se mantiene en una órbita estable respecto al núcleo y el resorte representa la fuerza restauradora para desplazamientos pequeños fuera del equilibrio. Si el sistema de Lorentz fuera puesto en presencia de un campo eléctrico, el electrón sería desplazado fuera del equilibrio. El campo eléctrico oscilante de las ondas electromagnéticas podrían poner al electrón en movimiento armónico, resultando en una compresión o estiramiento del resorte. El efecto del campo magnético es omitido porque es minúsculo comparado al del campo eléctrico.

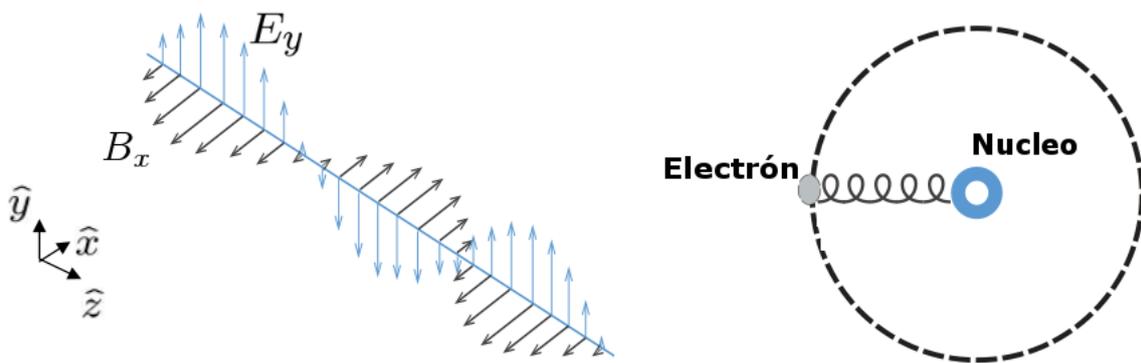


Figura 2.4: Modelo clásico de absorción

Cada átomo tiene una serie de frecuencias características de resonancia ω_0 , lo que ahora sabemos corresponde a los niveles cuantizados de energía. En nuestro modelo clásico supondremos que hay muchos resortes asociados a cada átomo, esto para tener en cuenta el hecho de que cada átomo tiene muchas frecuencias de transición posibles. Cada resorte atómico tiene una frecuencia natural de que puede ser calculado usando la ley de Hooke. Como la fuerza del resorte es una fuerza central, la masa apropiada para los cálculos es la masa reducida que está dada por:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_0} + \frac{1}{m_N} \quad (2.3)$$

Donde m_0 y m_N es la masa del electrón y del núcleo respectivamente. Como $m_N \gg m_0$, podemos considerar $\mu \approx m_0$. La fuerza restauradora se cuantifica en términos de la constante

elástica del resorte K_s , el cual puede ser elegido de modo que ω_0 coincida con una de las frecuencias naturales del átomo.

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{K_s}{\mu}} \quad (2.4)$$

Usaremos este modelo para entender como un átomo interactúa con una onda electromagnética externa de frecuencia ω . El campo eléctrico oscilante ejerce fuerza sobre el sistema induciendo oscilaciones con frecuencia ω . Si ω coincide con una de las frecuencias fundamentales del átomo, entonces tendremos un fenómeno de resonancia. Esto induce oscilaciones de amplitudes muy largas y se transfiere energía de la onda externa al átomo. El átomo puede entonces absorber energía de la luz solo si $\omega = \omega_0$. La profundidad de absorción estará caracterizada por el coeficiente de absorción α y la intensidad de la onda decaerá exponencialmente de acuerdo a la ley de Lambert - Beer mencionado líneas arriba.

Si ω no coincide con alguna de las frecuencias de resonancia del átomo, entonces no habrá absorción de la luz y el medio se considera transparente. En esta situación la onda de luz induce oscilaciones no-resonantes a la misma frecuencia ω . Los átomos oscilantes re-emiten ondas electromagnéticas, pero el desfase adquirido en el proceso se acumula a través del medio y retarda la propagación del frente de onda. Esto implica que la velocidad de propagación de la onda es menor que en el espacio libre, esta reducción está caracterizado por el índice de refracción del material.

La reducción de la velocidad de propagación debido a la interacción no resonante puede ser entendido como un proceso de scattering repetitivo. El scattering es coherente y elástico, cada átomo se comporta como una fuente puntual de Huygens. La luz dispersada interfiere constructivamente en la dirección de avance de la onda y destructivamente en todas las demás direcciones, de modo que la dirección del haz permanece sin cambios. Cada evento de scattering introduce un desfase en la onda que se propaga causando el retardo en la propagación del frente de onda en el medio [44].

Por simplicidad consideraremos la interacción de una onda de luz con un átomo cuya frecuencia de resonancia fundamental ω_0 es única. La generalización es inmediata.

Asumimos que $m_N \gg m_0$, de modo que el núcleo casi no se mueve y el movimiento de la masa reducida correspondería al movimiento del electrón. Se modela el desplazamiento de la masa reducida (electrón) como un oscilador armónico amortiguado. El amortiguamiento es porque además de la fuerza restauradora provocada por el núcleo y los electrones de coraza, el electrón en su proceso de desplazamiento pueden perder energía debido a colisiones con

otros electrones o iones. El amortiguamiento será modelado como una fuerza de fricción que es proporcional a la velocidad y se opone a la dirección de movimiento. Finalmente, la ecuación dinámica de movimiento del electrón estaría dado por:

$$m_e^* \frac{d^2 y}{dt^2} + m_e^* \gamma \frac{dy}{dt} + m_e^* \omega_0^2 y = -e E_y \quad (2.5)$$

Donde m_e^* es la masa efectiva del electrón, γ es el coeficiente de fricción que es considerado como $1/\tau$, donde τ es el tiempo medio entre dos colisiones consecutivas entre un electrón y un ion, E_y es la componente del campo asociado a la radiación electromagnética. Los términos a la izquierda representan la aceleración, el amortiguamiento y la fuerza restauradora del núcleo respectivamente. En el apéndice A se hace un análisis detallado de la solución de la ecuación 2.5 y el cálculo de la constante dieléctrica o permitividad relativa ϵ_r compleja y su relación con el coeficiente de absorción α para un medio óptico en general.

Un medio óptico particular es el metal. La principal característica óptica de los metales es que son opacos y esta apariencia es consecuencia de su alta reflectividad lo que se cuantifica en un alto coeficiente de reflexión. Este comportamiento es causado por la interacción de la luz con los electrones libres.

Los metales y semiconductores pueden ser tratados como plasmas ya que que pueden ser considerados como un gas neutro de iones pesados y electrones que se mueven muy rápido. En la mayoría de metales hay una fuerte reflexión debajo de una frecuencia característica, llamado frecuencia de plasma. Esta frecuencia corresponde a la región ultravioleta del espectro, los metales entonces reflejan fuertemente en la región infrarroja y visible y transmiten en el ultravioleta. Este efecto es llamado transmisión ultravioleta de metales.

El modelo de Lorentz fue propuesto para electrones ligados al núcleo del átomo. Los metales y semiconductores dopados por otro lado tienen un número significativo de electrones libres. Drude [46] [47] en su tratamiento clásico de la respuesta óptica de los metales, consideró que los electrones de valencia son como electrones libres que interactúan con el campo electromagnético sin ninguna fuerza restauradora de parte de los iones que forman la red cristalina. Los electrones solo interactúan con la red a través de colisiones con los iones positivos relativamente inmóviles. Teniendo esto en consideración y lo explicado anteriormente se plantea el modelo de **Drude - Lorentz** para metales, en este caso al no existir fuerza restauradora se considera $\omega_0 = 0$ en la ecuación 2.5 y se obtiene:

$$m_e^* \frac{d^2 y}{dt^2} + m_e^* \gamma \frac{dy}{dt} = -e E_0 e^{-i\omega t} \quad (2.6)$$

Donde E_0 es la amplitud del campo eléctrico AC asociado a la radiación láser. Del apéndice A notamos que la solución de la ecuación 2.6 nos permite determinar la constante dielectrica relativa del medio $\epsilon_r(\omega)$.

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\gamma \omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (2.7)$$

Donde ω_p es un parámetro que permite describir la respuesta óptica de un metal, se denomina frecuencia de plasma y está definido por:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e^*}} \quad (2.8)$$

donde ϵ_0 es la permitividad o constante dieléctrica del vacío, n_e representa el número promedio de electrones libres por unidad de volumen, que en el caso de los metales es del orden de $10^{22} - 10^{23} \text{cm}^{-3}$. La frecuencia del plasma es un parámetro clave para entender el comportamiento óptico de un metal. La radiación con $\omega < \omega_p$ es reflejado por la superficie del metal con una reflectividad \mathbf{R} cercana a 1.

En el apéndice A se obtiene una expresión para el coeficiente de absorción α en función de la frecuencia de la radiación ω que es válida cuando $\frac{\omega}{2\pi} \ll \frac{1}{\tau}$. En metales usualmente IR y visible ya que el tiempo de relajación de los metales es $\tau \approx 10^{-14} \text{s}$.

$$\alpha = \sqrt{\frac{2\omega_p^2 \tau \omega}{c^2}} \quad (2.9)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío. De la ecuación 2.9 se define la profundidad de penetración δ (skin depth), que representa la distancia dentro del conductor donde la magnitud del campo eléctrico se redujo a e^{-1} veces la magnitud incidente.

$$\delta = \frac{2}{\alpha} = \sqrt{\frac{2c^2}{\omega_p^2 \tau \omega}} \quad (2.10)$$

Debido a la gran cantidad de electrones libres en el metal (10^{23}cm^{-3} para el aluminio), α es muy grande, del orden de 10^8m^{-1} , lo que resulta en un skin depth del orden de 10nm . La energía láser es entonces completamente absorbida en un espesor de aproximadamente 10nm por debajo de la superficie. En un metal real, el tratamiento simple de electrones libres es modificado por una serie de efectos adicionales, como la transición interbandas [26].

En la figura 2.5 adaptada de la referencia [48] se muestra la profundidad de absorción en función de la longitud de onda para una variedad de metales y semiconductores.

Datos de la reflectividad \mathbf{R} y α para diferentes materiales se pueden encontrar en la referencia [26]. Es importante remarcar que las propiedades ópticas de un metal son muy sensibles

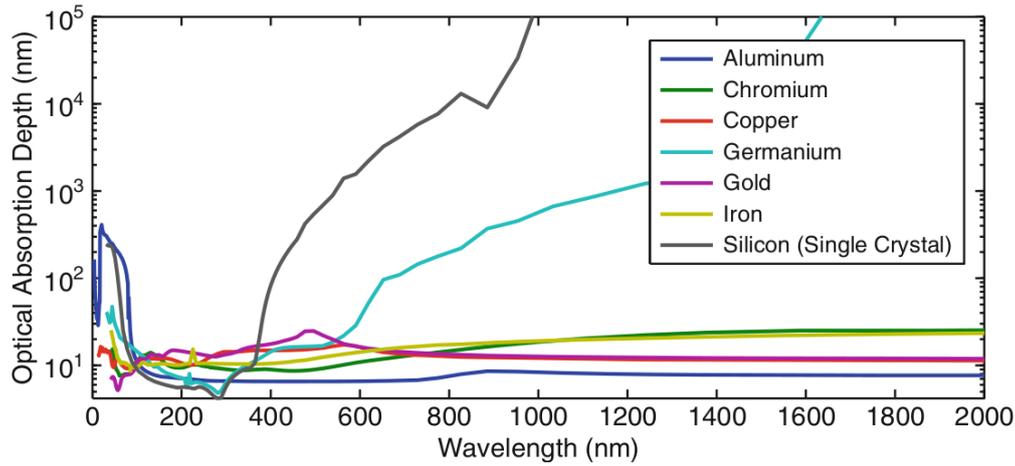


Figura 2.5: Profundidad de absorción en función de la longitud de onda

a los cambios de temperatura. En particular, la reflectividad decrece drásticamente con el incremento de temperatura debido al incremento de colisiones electrón - fonón. Un tratamiento detallado de la ablación láser necesitaría tener en cuenta estos procesos dinámicos no-lineales.

2.2.2 Calentamiento y fusión del material

En el apéndice B se presenta un resumen de los modelos propuestos en la bibliografía para el proceso de absorción de la radiación, calentamiento y fusión del material.

2.2.2.1 Modelo fototérmico unidimensional

En esta sección estudiaremos la ablación en régimen nanosegundo de un material metálico y se presentará una descripción basada en el proceso fototérmico [25], [27].

Un electrón excitado ópticamente puede perder energía en diferentes formas debido a la interacción con otras partículas dentro del metal (iones que forman la red cristalina, electrones y huecos). Una pérdida de energía radiativa corresponde a una recombinación electrón - hueco y es el proceso inverso a la absorción óptica. El tiempo de vida de un electrón antes de la recombinación es del orden de los nanosegundos y es muy grande comparado con las escalas de tiempo donde pueden ocurrir procesos no radiativos como la colisión electrón - electrón y electrón - fonón [44]. El tiempo promedio de colisión electrón - electrón en un metal sólido es muy corto (del orden de $10^{-14}s$) debido a la alta densidad de cargas libres y el acoplamiento electrón - fonón ocurre en escalas de tiempo del orden de $10^{-12}s$ [26], en estos procesos la energía óptica absorbida por los electrones se transfiere a la red en forma de energía térmica.

Evaluando las diferentes escalas de tiempo se puede determinar que la principal forma de relajación de un electrón excitado por un láser de duración de pulso de algunos nanosegundos es mediante procesos no radiativos como la colisión electrón - electrón y electrón - fonón. Estos procesos de relajación ocurren muy rápido comparado con la duración del pulso y se justifica la suposición de que la transferencia de energía es instantaneo y que el equilibrio térmico se establece a cada instante dentro del metal. El pulso láser actúa entonces como una fuente de calor que induce un incremento de temperatura en la red durante su propagación en el sólido cristalino. La consecuencia puede ser la fusión y vaporización del material si la irradiancia alcanza el umbral de ablación del material.

En el modelo fototérmico se asume que la energía del láser absorbida por el material es totalmente transformada en calor, de modo que la distribución de temperatura dentro del material puede ser calculado con la ecuación de conducción de calor. En sentido estricto, la ecuación de calor en tres dimensiones tiene que ser resuelto para determinar la distribución de temperatura en el material objetivo. Sin embargo, es razonable suponer que la difusión de calor es unidimensional cuando el diametro del haz láser que incide en el material es muy grande comparado con la profundidad de penetración térmica $\delta_{th} \approx \sqrt{2\chi\tau}$, donde χ y τ son la difusividad del metal y la duración del pulso láser respectivamente [45]. Para nuestras condiciones experimentales ($\tau = 6ns$) obtenemos $\delta_{th} \approx 1\mu m$, mientras que el diametro del haz láser en el lugar de impacto es $\phi = 1.3mm$. La resolución de la ecuación de calor unidimensional es entonces suficiente para modelar la difusión de calor dentro del material. Esta ecuación es:

$$\rho(T)C_p(T)\frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\kappa(T)\frac{\partial T(z,t)}{\partial z} \right] + \alpha(T,z)(1-R)I(z,t) \quad (2.11)$$

Donde T representa la distribución de temperatura en el objetivo (K), z es la distancia medida en el objetivo desde la superficie de impacto (m), t es el tiempo (s), κ es la conductividad térmica ($W.m^{-1}.K^{-1}$), C_p es la capacidad térmica ($J.kg^{-1}.K^{-1}$), ρ es la densidad de masa ($kg.m^{-3}$), α es el coeficiente de absorción (m^{-1}) y R es la reflectividad. El segundo término de la derecha representa en conjunto la fuente de energía dentro del material producto de la absorción láser donde $I(z,t)$ representa la intensidad láser en la profundidad z y en el tiempo t y puede ser calculado de la ley de Lambert - Beer, ecuación 2.1.

$$I(z,t) = I_0(t).exp\left(-\int_0^z \alpha(T,z)dz\right) \quad (2.12)$$

$I_0(t)$ es la irradiancia en la superficie de la muestra después de interactuar con el plasma. Tengamos en cuenta que casi el 90% de la energía láser es absorbida en una distancia $\delta = \frac{2}{\alpha}$ denominada profundidad de penetración óptica.

En la ecuación 2.11 no hemos considerado el movimiento de la interfaz vapor-líquido debido a la evaporación del material, porque la velocidad de recesión de la frontera es muy bajo comparado con la velocidad de difusión de calor en el material [27]. La ecuación solo describe la distribución de temperatura en la fase sólida y en la fase líquida.

2.2.3 Vaporización del material y la capa de Knudsen

2.2.3.1 Modelo termodinámico para la vaporización

Dos son los procesos que pueden ocurrir en la superficie de la muestra en un procedimiento de ablación láser: la evaporación y la condensación. La evaporación es una transición progresiva del estado líquido al estado de vapor y la condensación es el proceso inverso.

Cuando tenemos un líquido confinado en un recipiente cerrado ocurre el proceso de evaporación normal donde algunas moléculas pueden dejar el estado líquido y pasar al estado gaseoso. A medida que más y más moléculas pasan al estado de vapor, la presión dentro del espacio cerrado sobre el líquido aumenta, este proceso no es indefinido, y hay un valor de presión para el cual por cada molécula que logra escapar del líquido necesariamente regresa una de las gaseosas a él, por lo que se establece un equilibrio de fase y la presión no sigue subiendo. Esta presión se conoce como **presión de vapor saturado**.

Puesto que la energía cinética molecular es mayor a más alta temperatura, más moléculas pueden escapar de la superficie y consiguientemente la presión de vapor saturado es mayor. Si el líquido está abierto al aire, entonces la presión de vapor se estima como una presión parcial junto con los otros constituyentes del aire. La temperatura a la cual la presión de vapor es igual a la presión atmosférica, se le llama temperatura de vaporización o ebullición. La ecuación de Clausius - Clapeyron (que es una aproximación) es importante para entender la forma de los diagramas de fase, de manera particular para determinar la forma funcional de las fronteras de equilibrio vapor - líquido y sólido - vapor [49]. Esta ecuación nos permite predecir como varia la presión de vapor con la temperatura y como la temperatura de vaporización varia con la presión.

La presión de vapor metálico saturado está determinado por la temperatura de la superficie

del metal T_s segun la relación de Clausius - Clapeyron:

$$P_s(T_s) = P_0 \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_{lv}(T_s - T_b)}{RT_s T_b} \right] \quad (2.13)$$

donde $P_0 = 10^5 \text{Pa}$ es la presión atmosférica, ΔH_{lv} es el calor latente de vaporización, T_s y T_b son la temperatura de la superficie y la temperatura de ebullición respectivamente. La condición de saturación se traduce en el equilibrio entre la fase gaseosa y la fase líquida: el flujo de partículas evaporadas es igual al flujo de partículas condensadas en la superficie del material.

Para que exista ablación del metal el flujo de partículas evaporadas debe ser mayor que las partículas condensadas. Dada las condiciones experimentales de nuestro estudio. Este desequilibrio se hace presente ya que la absorción de la energía láser por el metal induce un incremento violento de la temperatura en la superficie y en consecuencia un incremento de la presión de saturación. En este proceso la evaporación continuará hasta que la condición de saturación no se cumple más. Este fenómeno se denomina vaporización rápida y es detalladamente estudiado en la referencia [50] donde se muestra que es posible obtener relación entre los parámetros de la vaporización normal y la vaporización rápida.

Cuando la presión de vapor es igual a la presión del medio ambiente (condición de saturación), la función de distribución de la fase gaseosa es una semi-Maxwelliana para las partículas que salen vaporizadas y lo mismo para las partículas que se condensan. En conjunto tendremos una distribución Maxwelliana y el gas estará en equilibrio traslacional. Cuando la presión de vapor supera rápidamente la presión del medio ambiente, la función de distribución para las partículas que salen vaporizadas se mantiene semi-Maxwelliana pero la cantidad de partículas que retornan se hace casi nula. En otras palabras, el gas cerca de la interfase ya no está en equilibrio traslacional cuando la razón de vaporización es grande como en el caso de la ablación láser en régimen nanosegundo. Esta zona de no-equilibrio se extiende hasta unos cuantos camino libre medio y es conocida como **capa de Knudsen**, aquí la cantidad de colisiones que acontecen entre las partículas evaporadas hacen que la distribución de velocidad de las partículas vaporizadas evolucione a una forma Maxwelliana [50]. Esta situación se ilustra en la figura 2.6.

En el modelo de vaporización rápida de Knight [50], la capa de Knudsen representa una discontinuidad en las variables hidrodinámicas (e , v , ρ , P) energía, velocidad, densidad y presión respectivamente. Un tratamiento cinético de la conservación de la masa, momentum y la energía en la capa de Knudsen permite relacionar las propiedades de la superficie del

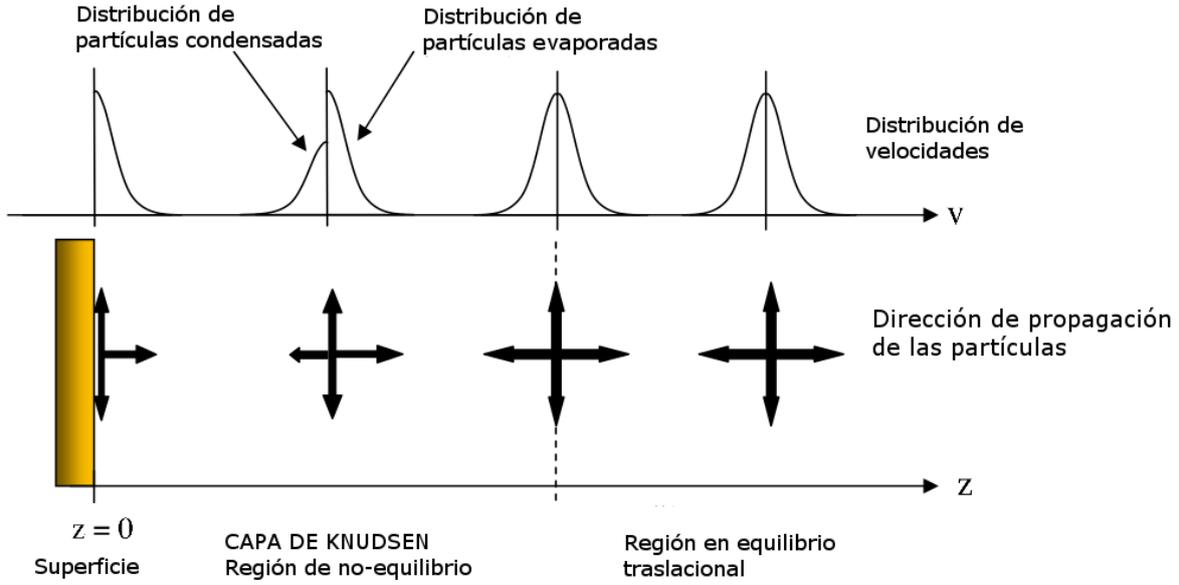


Figura 2.6: Esquema unidimensional de la capa de Knudsen y representación de las funciones de distribución de velocidad de las partículas dentro de esta capa.

material (etiquetados con el subíndice "s") con las propiedades del fluido en el borde exterior de la capa de Knudsen (etiquetados con el subíndice "K") [50] [51] [52] en la forma de un sistema de ecuaciones denominadas **relaciones de salto de la capa de Knudsen**. Suponiendo que el vapor es un gas monoatómico ideal, estas relaciones se escriben de la siguiente manera [50].

$$m = M \cdot \frac{\gamma}{2} = v_K \cdot \left(\frac{2k_B T_K}{m_v} \right)^{-1} \quad (2.14)$$

$$\frac{T_K}{T_s} = \left[\sqrt{1 + \pi \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \frac{m}{2} \right)^2} - \sqrt{\pi} \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \frac{m}{2} \right]^2 \quad (2.15)$$

$$\frac{\rho_K}{\rho_s} = \sqrt{\frac{T_s}{T_K}} \left[(m^2 + 1/2) e^{m^2} \operatorname{erfc}(m) - \frac{m}{\sqrt{\pi}} \right] + \frac{1}{2} \frac{T_s}{T_K} \left[1 - \sqrt{\pi} e^{m^2} \operatorname{erfc}(m) \right] \quad (2.16)$$

$$\rho_K v_K \left(e_k + \frac{P_K}{\rho_K} \right) = \rho_s \frac{2k_B T_s}{m_v} \sqrt{\frac{k_B T_s}{2\pi m_v}} + \beta \rho_K \frac{k_B T_K}{m_v} \sqrt{\frac{k_B T_K}{2\pi m_v}} \times \left[m(m^2 + \frac{5}{2}) \sqrt{\pi} \operatorname{erfc}(m) - (m^2 + 2) \exp(-m^2) \right] \quad (2.17)$$

$$\beta = \left[(2m^2 + 1) - m \sqrt{\frac{\pi T_s}{T_k}} \right] e^{m^2} \frac{\rho_s}{\rho_K} \sqrt{\frac{T_s}{T_k}} \quad (2.18)$$

T_K , v_K y e_K representan respectivamente la temperatura, la velocidad y la energía total del fluido, $\rho_K e_K$ es la densidad de energía interna local del fluido, m_v representa la masa atómica de la muestra. γ es la constante de capacidad térmica a presión y volumen constante: en el caso de un gas ideal monoatómico $\gamma = 5/3$. k_B es la constante de Boltzmann. El parámetro m es asociado al número de Mach en la parte externa de la capa de Knudsen mediante la ecuación 2.14. La función error complementaria está definida por:

$$erfc(m) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_m^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi \quad (2.19)$$

La densidad de vapor saturado ρ_s está dado por la ley de los gases ideales.

$$\rho_s = \frac{P_{sat}}{k_B T_s} m_v \quad (2.20)$$

2.3 Formación y expansión del plasma inducido por láser

En la mayoría de casos, las medidas de LIBS se realizan en un ambiente con un gas a presión atmosférica que puede ser aire, argón o helio. Las propiedades del plasma como fuente espectroscópica dependen directamente de su comportamiento en el proceso de expansión dentro del medio ambiente. Después de la fusión y vaporización, un vapor inicia su expansión dentro del ambiente gaseoso y se forma una onda de choque que se propaga dentro del ambiente gaseoso. Como resultado, el vapor ablatado está rodeado del gas comprimido, ver figura 2.7. Las líneas verdes representan la zona de absorción de la energía láser.

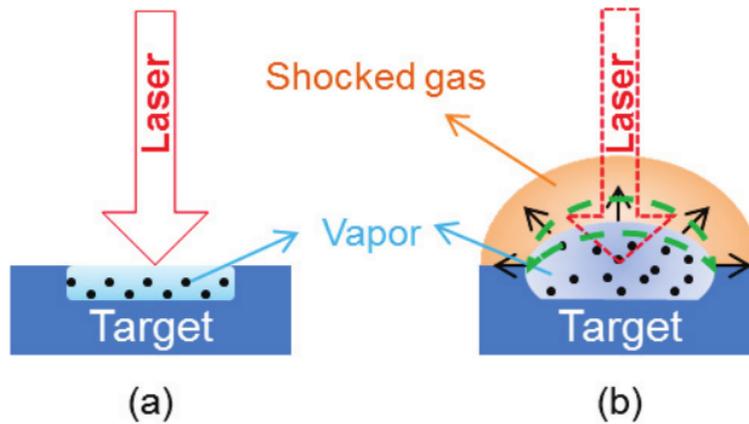


Figura 2.7: a) Vaporización del material b) Formación de las ondas de choque

En ablación con láser nanosegundo, la duración del pulso es significativamente mayor al tiempo necesario para iniciar la vaporización del material. El vapor debilmente ionizado que se expande y el gas comprimido pueden absorber energía del pulso láser evitando que toda la energía incida directamente sobre el material, esto corresponde a un apantallamiento (plasma shielding) del pulso láser. De esta manera, la energía láser es directamente convertida en energía térmica en el vapor o en el gas comprimido. El apantallamiento se hace más eficiente dentro de un ambiente gaseoso a presión atmosférica, ya que confina al vapor y ralentiza fuertemente su expansión, aumentando la frecuencia de colisión entre las partículas, manteniendo así una alta densidad de partículas en el vapor.

2.3.1 Absorción de la radiación por la pluma de vapor y el gas comprimido

El vapor generado y el gas ambiente comprimido pueden considerarse calientes y parcialmente ionizados. En la ablación con láser nanosegundo, la energía del fotón es pequeña comparado con el potencial de ionización de los elementos implicados, y la irradiancia láser es muy pequeña para que pueda ocurrir absorción multifotónica de manera significativa. Los principales mecanismos implicados en la absorción de radiación láser por el vapor o el gas ambiente corresponden al bremsstrahlung inverso (IB) (transiciones libre - libre) y la fotoionización (PI) (transición ligado - libre) [53]. El coeficiente total de absorción α_{tot} del gas estará dado entonces por la contribución de la fotoionización simple de estados excitados (α_{PI}) y el bremsstrahlung inverso (α_{IB}).

$$\alpha_{tot} = \alpha_{PI} + \alpha_{IB} \quad (2.21)$$

2.3.1.1 Absorción por bremsstrahlung inverso

El bremsstrahlung corresponde a la absorción por un electrón libre cuando su trayectoria es modificada al pasar cerca de una partícula pesada como un átomo o ión. De manera general, dos procesos contribuyen a la absorción por bremsstrahlung inverso. El primero está relacionado a la interacción electrón - átomo y el otro a la interacción electrón - ión. El principio del proceso está ilustrado en la figura 4.2 donde un electrón de energía cinética E_i pasa cerca de un ión. La influencia del campo eléctrico intenso creado por el ión hace que el electrón desacelere absorbiendo un fotón de energía $h\nu$. En la electrodinámica clásica,

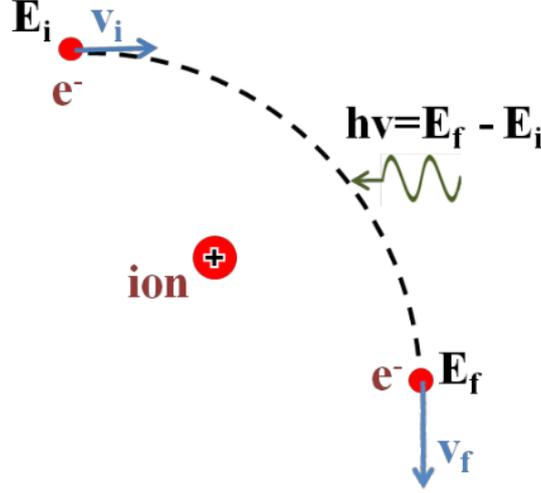


Figura 2.8: Esquema del proceso bremsstrahlung inverso

la sección eficaz para el bremsstrahlung es calculado de manera separada para los átomos neutros, σ_{e0}^{IB} , y para los átomos ionizados Z veces σ_{eZ}^{IB} , debido a los diferentes tipos de interacción entre los dos tipos de sistemas (átomos e iones) y los electrones. El coeficiente de absorción puede entonces escribirse en la forma siguiente [54].

$$\alpha_{IB} = \alpha_{IB,e0} + \sum_{Z=1} \alpha_{IB,eZ} = n_0 \sigma_{e0}^{IB} + \sum_{Z=1} n_Z \sigma_{eZ}^{IB} \quad (2.22)$$

$$\alpha_{IB,e0}(\lambda) = A_1 \lambda^3 n_0 n_e T_e^{1.5} \sigma_{dif} \overline{G_{e0}^{IB}} \quad (2.23)$$

$$\alpha_{IB,eZ}(\lambda) = A_2 \lambda^3 \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T_e}\right) \right] \sum_{Z=1} \frac{Z^2 n_Z n_e \overline{G_{eZ}^{IB}}}{\sqrt{T_e}} \quad (2.24)$$

Aquí A_1 y A_2 son dos constante cuyos valores pueden encontrarse en la referencia [54]. T_e es la temperatura electrónica. n_e , n_0 y n_Z representan respectivamente al número de densidad de electrones, átomos y átomos ionizados Z veces. σ_{dif} representa la sección eficaz del scattering del electron por un átomos neutral, el cual es del orden de $10^{-20} m^2$ [50]. $\overline{G_{e0}^{IB}}$ y $\overline{G_{eZ}^{IB}}$ son los factores de Gaunt y pueden ser expresados como [55]:

$$\overline{G_{e0}^{IB}} = \left[1 + \left(1 + \frac{hc}{\lambda k_B T_e} \right)^2 \right] \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T_e}\right) \quad (2.25)$$

$$\overline{G_{eZ}^{IB}} = 1 + 0.1728 \left(\frac{hc}{\lambda E_H Z^2} \right)^{1/3} \left(1 + \frac{2k_B T_e \lambda}{hc} \right) \quad (2.26)$$

Estos dos factores tienen en cuenta las correcciones por los efectos cuanticos al cálculo clásico de la sección transversal. Estos valores están cerca de la unidad en la mayoría de los casos encontrados por un plasma inducido por láser en condiciones típicas de LIBS.

2.3.1.2 Absorción por fotoionización

Otro mecanismo importante para describir la absorción del plasma es la absorción por fotoionización (PI) o ionización multifotónica (MPI).

La condición para la una ionización fotónica simple (fotoionización) de un estado excitado esta dado por $h\nu > E_{ion}^k$, donde E_{ion}^k representa la energía necesaria para ionizar un átomo en su estado excitado etiquetado por el número cuántico principal k. Esta energía es igual a la diferencia entre el potencial de ionización del átomo, E_{ion} , y la energía de excitación del estado k: $E_{ion}^k = E_{ion} - E_k$. La absorción total debido a la fotoionización puede expresarse como:

$$\alpha_{PI} = \sum_Z \sum_k^{\infty} n_Z^k \sigma_{k,Z}^{PI} \quad (2.27)$$

Aquí n_Z^k es el número de densidad de población en el estado excitado k de los átomos Z veces ionizados y $\sigma_{k,Z}^{PI}$ es la sección eficaz de la ionización fotónica simple (single photon) de un átomo Z veces ionizado desde su estado excitado k.

Sabemos en general que para un nivel de excitación k grande, la diferencia energética entre niveles vecinos a k es muy pequeña. Si k es muy grande, estos niveles se hacen casi continuos y la sumatoria de la ecuación 2.27 sobre k puede convertirse en una integral. A partir de esta observación Menzel [56] calculó el coeficiente de absorción para átomos hidrogenoides.

$$\alpha_{PI}(\lambda) = A_2 \lambda^3 \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T_e}\right) \right] \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T_e}\right) - 1 \right] \sum_{Z=1} \frac{Z^2 n_Z n_e \overline{G_Z^{PI}}}{\sqrt{T_e}} \quad (2.28)$$

$$\begin{aligned} \overline{G_Z^{PI}} = & 1 - 0.1728 \left(\frac{hc}{\lambda E_H Z^2} \right)^{1/3} \left(1 - \frac{2k_B T_e \lambda}{hc} \right) \\ & - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T_e}\right) \left[1 + 0.1728 \left(\frac{hc}{\lambda E_H Z^2} \right)^{1/3} \left(1 + \frac{2k_B T_e \lambda}{hc} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.29)$$

Donde A_2 es el mismo factor mencionado anteriormene, T_e es la temperatura electrónica, n_z y n_e es el número de densidad de átomos ionizados Z veces y la densidad electrónica. $\overline{G_Z^{PI}}$ es el factor de Gaunt y E_H es el potencial de ionización del hidrógeno. La ecuación 2.29 puede ser generalizado para átomos no hidrogenoides reemplazando el factor de Gaunt por el factor de Biberman [57].

Combinando las ecuaciones 2.23, 2.24 y 2.28 el coeficiente de absorción total puede ser

expresado como:

$$\begin{aligned}
\alpha_{total} = & A_1 \lambda^3 n_0 n_e T_e^{1.5} \sigma_{dif} \overline{G_{e0}^{IB}} \\
& + A_2 \lambda^3 \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T_e}\right) \right] \times \\
& \sum_{Z=1} \frac{Z^2 n_Z n_e}{\sqrt{T_e}} \left[\left[\exp\left(\frac{hc}{k_B T_e \lambda}\right) - 1 \right] \overline{G_Z^{PI}} + \overline{G_{eZ}^{IB}} \right]
\end{aligned} \tag{2.30}$$

Capítulo 3

Diagnóstico del Plasma Inducido por Láser con Espectroscopía de Emisión Óptica

El diagnóstico del plasma es la base de la espectroscopía óptica de un plasma inducido por láser (LIBS), ya que toda la información que LIBS usa proviene de las líneas de emisión del plasma. En esta sección, vamos a presentar primero las propiedades espectroscópicas de un plasma en equilibrio termodinámico local (ETL) y los métodos espectroscópicos utilizados para determinar parámetros del plasma como la densidad electrónica y la temperatura electrónica. La justificación de la hipótesis del ETL es también discutido en el caso de un plasma inducido por láser aun cuando sea inhomogeneo y transitorio.

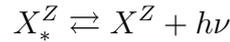
3.1 Equilibrio Termodinámico Local

3.1.1 Plasma en ETL y sus propiedades radiativas

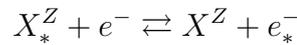
En general, el plasma inducido por un láser nanosegundo de intensidad $\sim 10 \text{ GWcm}^{-2}$ es un gas parcialmente ionizado. Este tipo de plasma está compuesto de un conjunto de electrones, iones y átomos que interactúan por colisiones y están a altas temperaturas. Durante el periodo en que el plasma se relaja (recombina y se enfria), emite radiación que puede estar compuesto de varios componentes espectrales. Un espectro discreto por desexcitaciones internas de átomos y iones, una radiación pseudo-continua debido a la recombinación electrón

- ion y un continuo por la emisión bremsstrahlung (radiación de frenado). El diagnóstico por espectroscopía de emisión depende de la comprensión de los orígenes de la radiación. Toda la radiación es originado de uno o más tipos de interacción microscópica. Citaremos aquí los cinco procesos más importantes que gobiernan las propiedades radiativas del plasma y se destaca también los procesos inversos.

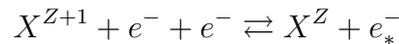
- Emisión espontanea / foto-excitación:



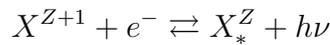
- Desexcitación / excitación por colisión electrónica:



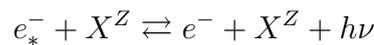
- Recombinación a 3 cuerpos / ionización por impacto electrónico:



- Recombinación radiativa / fotoionización:



- Emisión bremsstrahlung / absorción por el efecto bremsstrahlung inverso:



Donde X^Z representa una partícula ionizada Z veces, $*$ indica una partícula excitada a un nivel interno de energía más alto y e^- representa un electrón. Para caracterizar el estado de un sistema termodinámico es necesario introducir el concepto de temperatura (variable de estado del sistema). Es muy importante en un plasma porque todos los cambios microscópicos están vinculados a la variación de este parámetro macroscópico.

3.1.1.1 Relaciones de equilibrio en el plasma

La temperatura electrónica T_e , mide el grado de agitación térmica de los electrones (movimiento de traslación). Esta temperatura caracteriza los procesos de colisiones elásticas electrón -

electrón y la función de distribución de velocidad de los electrones podría ser descrito por la distribución de Maxwell si se alcanza un equilibrio entre estas partículas.

$$f(v) = \sqrt{\left(\frac{m_e}{2\pi k_B T_e}\right)^3} 4\pi v^2 e^{-m_e v^2 / 2k_B T_e} \quad (3.1)$$

dond m_e y v es la masa y la velocidad de los electrones, k_B es la constante de Boltzmann y T_e es la temperatura electrónica. La utilización de la distribución de Maxwell para la distribución de velocidades de los electrones es válido en condiciones típicas del plasma inducido por láser [59].

La temperatura de excitación T_{exc} , determina la población de un nivel electrónico dentro de un ensamble de partículas de la misma especie (por ejemplo un átomo o un ion). Esta temperatura caracteriza los procesos de excitación y desexcitación que son iniciados por las colisiones inelásticas con los electrones y los procesos radiativos. Luego que los proceso de excitación y desexcitación alcanzan el equilibrio la población de las partículas en un nivel electrónico puede establecerse con la ley de Boltzmann a la temperatura de excitación T_{exc} [60].

$$n_Z^i = \frac{n_Z g_i}{U_Z} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T_{exc}}\right) \quad (3.2)$$

donde n_Z^i , g_i y E_i representa respectivamente la densidad de población de la partículas ionizadas Z veces y se encuentran en el nivel excitado i , el grado de degeneración y la energía del nivel excitado i . U_Z es la función de partición de la especie.

La temperatura de ionización T_{ion} , caracteriza el equilibrio entre los procesos de ionización y la recombinación y puede estar descrito por la ecuación de Saha - Eggert [61].

$$\frac{n_{Z+1} n_e}{n_Z} = 2 \frac{U_{Z+1}}{U_Z} \left(\frac{m_e k_B T_{ion}}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{ion,Z} - \delta E_{ion,Z}}{k_B T_{ion}}\right) \quad (3.3)$$

donde n_{Z+1} es la densidad de población total de partículas ionizadas $Z + 1$ veces, n_Z densidad de población de partículas ionizadas Z veces, n_e es la densidad electrónica en el plasma, \hbar es la constante de Planck reducida, $E_{ion,Z}$ y $\delta E_{ion,Z}$ son el potencial de ionización para el sistema aislado y la corrección a esta cantidad debido a interacciones en el plasma. Finalmente, la temperatura de radiación T_{Planck} , caracteriza la distribución espectral de la radiación emitida por el plasma. Esta distribución esta gobernado por los procesos de fotoabsorción y fotoemisión y en el equilibrio es descrito por la distribución de Planck [61].

$$\varepsilon(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3 (e^{h\nu/k_B T} - 1)} \quad (3.4)$$

o

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{2hc^2}{\lambda^5(e^{hc/\lambda k_B T} - 1)} \quad (3.5)$$

donde c , ν , λ es la velocidad de la luz, frecuencia y longitud de onda respectivamente.

En general notamos que varias temperaturas se pueden definir en base a los diferentes balances microscópicos (de radiación o de colisión). La ley de Plank describe la distribución espectral de la radiación de cuerpo negro. Sin embargo, en el caso de LIBS, en el intervalo temporal escogido, el plasma emite un espectro de líneas y no una radiación de cuerpo negro. Por tanto, la ley de Plack que se aplica a un plasma en equilibrio termodinámico no se puede aplicar en un plasma LIBS.

3.1.1.2 Equilibrio termodinámico local

Si en los procesos microscópicos descritos anteriormente se hace dominante las colisiones electrónicas sobre los procesos radiativos, es posible que el plasma alcance un estado de equilibrio general llamado "Equilibrio Termodinámico Local (ETL)". En este estado todas las temperaturas son iguales excepto T_{Planck} ($T_e = T_{exc} = T_{ion} \neq T_{Planck}$), lo que significa que la distribución de velocidades de las diferentes especies (átomos, iones, electrones) es Maxwelliana, la distribución de los niveles electrónicos de los átomos y iones sigue la distribución de Boltzmann, la distribución de especies con diferentes grados de ionización sigue la ley de Saha y la temperatura definida por estas distribuciones son iguales (T).

En un plasma colisional el equilibrio dinámico del sistema se logra mediante colisiones electrónica frecuentes [62] y en este equilibrio termodinámico todo el sistema que está compuesto por electrones, átomos, iones y radiación puede ser adecuadamente descrito por la mecánica estadística, donde la distribución de equilibrio está caracterizada por una misma temperatura T. Esta propiedad es consecuencia del hecho de que existen procesos reversibles, es decir, cada proceso es balanceado por su proceso inverso y esto es conocido como el principio de balance detallado [63].

Para un plasma con un gradiente espacial y comportamiento transitorio, las variaciones espaciales y temporales tienen que ser necesariamente pequeñas para que sea válido el ETL. En este caso el plasma es llamado cuasi-estacionario y es caracterizado por valores de temperatura y densidad electrónica locales [61].

Es importante mencionar que el ETL es un estado ideal en el que el plasma puede ser completamente descrito por una única temperatura T y la densidad electrónica n_e . Esta

idealización nos permite estudiar las propiedades del plasma ignorando todos los procesos microscópicos implicados. El conocimiento de estos parámetros T y n_e son esenciales en el diagnóstico del plasma y el análisis cuantitativo por LIBS. Mostraremos mas adelante el procedimiento que permite determinar estos parámetros por espectroscopía de emisión de un plasma en ETL.

3.1.1.3 Características de la emisión espectroscópica de un plasma

El plasma inducido por láser es un plasma transitorio cuyo tiempo de duración depende de las condiciones iniciales (Longitud de onda, duración del pulso láser, irradiancia, naturaleza de la muestra, naturaleza del gas ambiente). Este plasma disipa su energía a través de pérdidas radiativas, intercambios térmicos y colisiones con su medio circundante. La densidad electrónica y la temperatura de este plasma disminuyen en el tiempo conforme los iones y electrones se recombinan. De esta forma, los átomos y los iones presentes en el plasma en un estado excitado o ionizado pierden su exceso de energía emitiendo fotones cuyas energías son características de las transiciones atómicas y moleculares involucradas.

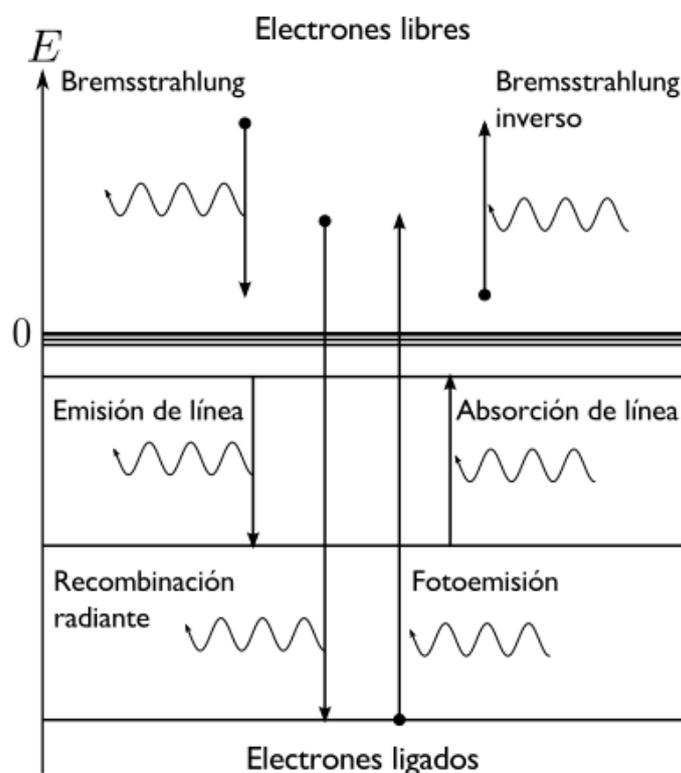


Figura 3.1: Esquema de emisión espectroscópica de un plasma

La emisión radiativa es un aspecto importante del plasma. Ahora podemos establecer las

relaciones que caracterizan las propiedades de emisión de un plasma en ETL. La radiación de un plasma puede provenir de tres procesos: 1) emisión bremsstrahlung (transición libre - libre), 2) emisión debido a las recombinaciones radiativas (transición libre - ligada), 3) emisión por transiciones atómicas o iónicas discretas (transición ligado - ligado). Estas transiciones están representadas esquemáticamente en la figura 3.1, donde el nivel de energía cero separa los estados ligados (energía negativa) de los electrones libres (energía positiva). En los estados ligados, la energía del electrón sólo toma valores discretos. En un estado libre, la energía del electrón puede tomar cualquier valor, es decir, el espectro de energía es continuo. En las transiciones ligado - libre, un fotón es emitido cuando un electrón libre es capturado por un ión en el proceso llamado fotorecombinación, mientras que en el proceso inverso, llamado fotoionización, un electrón ligado absorbe un fotón con la energía suficiente para liberarse del potencial del átomo. El excedente de energía por encima de la energía de ionización del electrón, se transforma en energía cinética del electrón libre. Dado que la energía de un electrón libre puede tener cualquier valor positivo, estas transiciones producen espectros continuos de emisión y absorción. En las transiciones libre - libre, un electrón libre que colisiona con un ion puede emitir un fotón sin perder toda su energía cinética, de manera que permanece libre, o bien puede absorber un fotón y adquirir una mayor energía cinética. Estas transiciones se denominan Bremsstrahlung (radiación de frenado) y Bremsstrahlung inverso. Durante los primeros instantes de la relajación del plasma, su intensidad luminosa es dominada por una radiación continua debida principalmente a los dos primeros procesos (Bremsstrahlung, o radiación de frenado y las recombinaciones radiativas).

Como se mencionó el Bremsstrahlung proviene de los electrones libres en el plasma que pierden una parte de su energía cinéticas a causa de un frenado generado cuando pasan por un campo coulombiano intenso de algún ion o átomo neutro. Esta pérdida de energía se hace bajo la forma de un fotón pero sin conllevar a una recombinación (transition libre - libre). La longitud de onda de esos fotones no corresponde a alguna transición energética entre dos niveles cuánticos, es por esa razón que esta radiación es espectralmente continua.

Las recombinaciones radiativas corresponden a los procesos en que el electrón es capturado por un ión (transición libre - ligada). Esta radiación continua es predominante en los primeros instantes luego de la formación del plasma, mientras que la densidad electrónica es apreciable, luego va decreciendo según la disminución de la densidad y la temperatura electrónica del plasma. Conforme el plasma se expande lejos del blanco, se enfria y superpuesto a este

fonto continuo se tiene un espectro discreto de líneas cuya duración de vida es más larga y que es emitido por el plasma. Este espectro corresponde a las transiciones electrónicas características de los átomos neutros y ionizados cuyas longitudes de onda asociadas a estas líneas de emisión son discretas. Este último espectro de líneas de emisión es el que permite realizar un análisis LIBS permitiendo determinar de manera cualitativa y cuantitativa la composición elemental del plasma y cuya composición atómica es la de la muestra original (estequiométrica con la muestra). A razón de la naturaleza transitoria del plasma inducido por láser, la detección espectral debe ser de preferencia resuelta en el tiempo (un corrimiento temporal del inicio de las mediciones a partir de la impulsión láser), y con el objetivo de no ser perturbados por la radiación continua del inicio se optimizan las condiciones de medición por la relación señal - ruido (Signal Noise Ratio).

Se asume que el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico local ETL en el intervalo de tiempo definido para la adquisición, con el fin de describirla a partir de las relaciones conocidas ya mencionadas.

Un ejemplo de espectro de emisión de un plasma LIBS se muestra en la figura 3.2 [64]. Este espectro presentará una superposición de emisión continua y de transiciones discretas. El espectro LIBS mostrado es de una aleación de aluminio - silicio y fierro. La señal fue registrada entre 390 ns y 490 ns después de la impulsión láser.

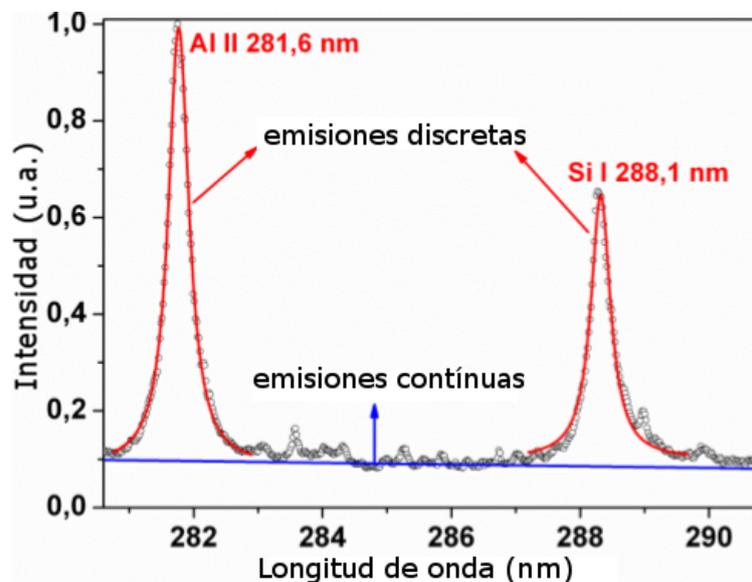


Figura 3.2: Espectro típico de LIBS para una aleación de aluminio - silicio y fierro.

3.1.2 Criterio para evaluar la validez del ETL

La validez y justificación del estado de ETL para un plasma inducido por laser es un punto crucial en el diagnóstico óptico del mismo. Como ya se mencionó, un plasma en ETL puede en efecto estar descrito por una sola temperatura y la intensidad de una transición está simplemente determinada por la distribución de Boltzmann. Este modelo sencillo es base para la implementación de del análisis cuantitativo de los elementos por el procedimiento CF-LIBS

3.1.2.1 Criterio de McWhirter

El criterio propuesto por McWhirter es usualmente utilizado para juzgar si un plasma homogéneo es estacionario y está en equilibrio termodinámico local [65]

$$n_e(\text{cm}^{-3}) > 1.6 \times 10^{12} T_e^{0.5} \Delta E_{ki}^3 \quad (3.6)$$

donde ΔE_{ki} es el gap de niveles adyacentes de un átomo (o ion) y T_e es la temperatura electrónica en Kelvin. Para la validación del ETL, la densidad electrónica tiene que cumplir con la ecuación 3.6 para el valor más grande de ΔE_{ki} presente en el sistema. Esto usualmente corresponde a la diferencia de energías entre el estado fundamental y el primer estado excitado de un átomo o ion. Típicamente para un plasma LIBS obtenido sobre una muestra sólida, la temperatura es del orden de $\sim 10000K$ y el ETL es alcanzado si $n_e > 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Se aprecia que este criterio es una condición necesaria para que un plasma esté en ETL pero no suficiente. Del mismo modo que para n_e , es necesario un criterio sobre la temperatura para describir de manera más rigurosa un plasma en ETL.

3.1.2.2 Condición suplementaria para validar el ETL de un plasma transitorio

Como ya habíamos mencionado, el plasma inducido por láser es un plasma transitorio e inhomogéneo y el criterio de McWhirter no es suficiente para garantizar que el plasma está en ETL.

El primer requerimiento adicional es que el tiempo de relajación τ_{rel} del plasma para el establecimiento del equilibrio termodinámico debe ser pequeño comparado con el tiempo de variación de los parámetros termodinámicos del plasma, como la temperatura o la densidad electrónica [63]

$$\frac{T(t + \tau_{rel}) - T(t)}{T(t)} \ll 1 ; \frac{n_e(t + \tau_{rel}) - n_e(t)}{n_e(t)} \ll 1 \quad (3.7)$$

Con el fin de comprobar el criterio expresado en la ecuación 3.7, el tiempo de relajación termodinámica τ_{rel} tiene que ser estimado. Si la ecuación 3.7 es siempre válido durante la evolución del plasma, este puede pasar a través de diferentes estado termodinámicos en ETL con diferentes temperaturas. Dentro de estos diferentes estados de equilibrio, el τ_{rel} entre el estado fundamental y el primer estado excitado es en general largo y puede ser estimado por [60]:

$$\tau_{rel} \approx \frac{1}{n_e \langle \sigma_{12} \nu \rangle} = \frac{6.3 \times 10^4}{n_e f_{12} \langle \bar{G} \rangle} \Delta E_{21} T_e^{0.5} \exp\left(\frac{\Delta E_{21}}{T_e}\right) \quad (3.8)$$

donde $\langle \bar{G} \rangle$ es el factor de Gaunt y f_{12} es la longitud de oscilación espectroscópica.

El segundo requerimiento adicional es que la longitud de difusión de las partículas (distancia recorrida por una partícula durante el tiempo de relajación τ_{rel}), L_{dif} durante el establecimiento del equilibrio sea mucho menor que la variación espacial de los parámetros termodinámicos del sistema como la temperatura y la densidad electrónica. La longitud de difusión puede ser estimada por la ecuación 3.9 [66]

$$L_{dif} \approx \sqrt{D_{dif} \times \tau_{rel}} = 1.4 \times 10^{12} \frac{T_e^{0.75}}{n_e} \left(\frac{\Delta E_{21}}{M_{mol} f_{12} \langle \bar{G} \rangle} \right)^{0.5} \exp\left(\frac{\Delta E_{21}}{2T_e}\right) \quad (3.9)$$

Para validar las condiciones del ETL, las relaciones para la temperatura y la densidad electrónica tienen que ser establecidos:

$$\frac{T(x + L_{dif}) - T(x)}{T(x)} \ll 1 ; \frac{n_e(x + L_{dif}) - n_e(x)}{n_e(x)} \ll 1 \quad (3.10)$$

Las relaciones 3.8 y 3.9 son deducidos para un plasma completamente ionizado. Como el plasma LIBS es usualmente parcialmente ionizado, ese necesario usar un factor de corrección para estas expresiones.

$$\tau_{rel}^{ionizadoPar.} = \frac{n_{ion}}{n_{ion} + n_{atm}} \tau_{rel} \quad y \quad L_{dif}^{ionizadoPar.} = \sqrt{\frac{n_{ion}}{n_{ion} + n_{atm}}} L_{dif} \quad (3.11)$$

donde n_{ion} y n_{atm} es la densidad de iones y átomos respectivamente.

En general, para la ecuación 3.10, la variación espacial de la temperatura y la densidad electrónica tiene que ser al menos 10 veces más grande que la distancia viajada por un partícula con longitud de difusión de L_{dif} .

$$\frac{T(x)}{dT(x)/dx} > 10L_{dif} \quad (3.12)$$

Usando el criterio de McWhirter y los dos requerimientos discutidos anteriormente, podemos verificar la existencia del ETL en un plasma inducido por láser.

3.2 Determinación de la densidad electrónica

Los diferentes mecanismos de ensanchamiento de las líneas espectrales tienen que ser bien entendido para obtener correctamente la información de la densidad electrónica a partir del ensanchamiento espectral. El estudio profundo de los procesos físicos responsables del ensanchamiento de una línea permite determinar la densidad electrónica del Plasma. Cada uno de estos mecanismos tiene una influencia particular en la línea espectral. Algunos pueden ser representados por un perfil Gaussiano y otros por un perfil Lorentziano. Estos detalles serán discutidos en esta sección.

3.2.1 Orígenes del ensanchamiento de una línea de emisión en el plasma

El origen del ensanchamiento espectral de transiciones discretas se relaciona principalmente a los diferentes tipos de interacción entre los emisores y otras partículas. A continuación explicamos los diferentes tipos de ensanchamiento encontrados en un plasma inducido por láser.

3.2.1.1 Ensanchamiento natural de una línea

El principio de incertidumbre relaciona el tiempo de vida de un estado excitado (debido al decaimiento radiativo espontáneo) y la incertidumbre de su energía. Un tiempo de vida corto corresponde a una incertidumbre grande de la energía y una emisión amplia. Este efecto de ensanchamiento resulta en un perfil Lorentziano sin corrimiento con un ancho de línea $\Delta\lambda_N$ [60].

$$\Delta\lambda_N = 2\pi c / \left(\frac{1}{\Delta t_k} - \frac{1}{\Delta t_i} \right) \quad (3.13)$$

donde Δt_k y Δt_i corresponden al tiempo de vida del estado más alto y más bajo de una transición.

Este valor $\Delta\lambda_N$ en el rango espectral al rededor de 300 nm es del orden de $5 \times 10^{-5} nm$. Este ensanchamiento puede ser despreciado para un espectro de emisión de un plasma inducido por láser.

3.2.1.2 Ensanchamiento Doppler

El ensanchamiento Doppler es debido al efecto Doppler causado por una distribución de velocidad de átomos, iones o moléculas. Es decir, encuentra su origen en la agitación térmica de los átomos emisores. Diferentes velocidades de las partículas emisoras resultan en diferentes corrimientos o desplazamientos Doppler, el efecto acumulativo lo cual es asociativo resulta en ensanchamiento de una línea espectral [67]. Para un gas en equilibrio térmico, se considera que una partícula en movimiento tiene una distribución Maxwelliana de velocidad, esto resulta en un perfil espectral Gaussiano. En este caso, el ensanchamiento depende solamente de la frecuencia de la línea espectral, la masa de las partículas emisoras y su temperatura. El perfil de intensidad de una línea espectral ensanchada por efecto Doppler es dado por la ecuación 3.14.

$$I(\lambda) = I_0 \exp \left[\left(-\frac{mc^2}{2kT} \right) \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} \right)^2 \right] \quad (3.14)$$

donde I_0 es la intensidad máxima, m corresponde a la masa de los átomos emisores y λ_0 es la longitud de onda de la línea característica de emisión.

El tamaño a media altura (FWHM) estaría dado por:

$$\Delta\lambda_D = \frac{\lambda_0}{c} \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{m}} \quad (3.15)$$

Donde T y m son la temperatura de los emisores en Kelvin y la masa en a.m.u.

Para el rango espectral frecuentemente usado en LIBS, el ensanchamiento Doppler no es el mecanismo más importante de ensanchamiento. Si se considera un plasma de alta temperatura ($10^5 K$), el correspondiente ensanchamiento Doppler para el rango visible es solamente 0.01nm y esto puede considerarse despreciable.

3.2.1.3 Ensanchamiento Van der Waals

La duración del tiempo de vida de un nivel excitado de un átomo radiante puede también ser limitado por colisiones con las otras partículas del medio, siendo ellas neutras o cargadas, la acción de estas últimas resultan preponderantes a partir que el medio es ionizado. Las fuerzas actuando sobre el átomo emisor dependerán de la naturaleza de las partículas perturbadoras. Si las colisiones se producen con átomos neutros, la interacción pone en juego las fuerzas de Van der Waals, generando un ensanchamiento del mismo nombre.

3.2.1.4 Ensanchamiento por efecto Stark

El ensanchamiento Stark es debido a la perturbación de dos niveles de una partícula pesada (ion o átomo) que participa en una transición radiativa, durante su colisión con una partícula cargada. Por lo tanto, depende tanto de la estructura atómica y su entorno. Dentro del plasma, hay dos tipos de partículas cargadas: iones, cuyo efecto puede considerarse con la aproximación cuasi estática, y electrones, cuyo efecto puede considerarse con la aproximación de impacto de colisión [68]. En las condiciones típicas de LIBS, el ensanchamiento generado por los iones puede considerarse despreciable con respecto al ensanchamiento generado por los electrones [69]. Nosotros consideraremos entonces que el ensanchamiento Stark de una línea de emisión (atómica o iónica) puede ser determinado si la densidad electrónica del plasma es conocida.

De acuerdo a la configuración electrónica de un átomo o un ion, dos casos pueden distinguirse para establecer una relación simple entre el ensanchamiento Stark $\Delta\lambda_{Stark}$ y la densidad electrónica n_e . El primer caso corresponde al hidrógeno o átomos como el hidrógeno (hidrogenoides) donde el nivel excitado, E_n ($n \geq 2$), es degenerado con respecto al momento angular o número cuántico orbital l . El efecto Stark exhibe en este caso una dependencia lineal con la intensidad de campo eléctrico.

Considerando el efecto de todos los perturbadores al rededor, el ensanchamiento $\Delta\lambda_{Stark}$ de la línea Balmer α del hidrógeno a $656.3nm$ (H_α) está dado por la ecuación 3.16:

$$\Delta\lambda_{Stark} = w_{Stark,H} \left(\frac{n_e}{n_{ref,H}} \right)^{2/3} \quad (3.16)$$

donde $w_{Stark,H}$ es el parámetro de impacto electrónico de H_α [60], $n_{ref,H}$ es una densidad referencial que es $10^{17}cm^{-3}$ en la base de datos de Griem [60] y n_e es la densidad electrónica del plasma en cm^{-3} . Por ejemplo para la línea H_α con densidad electrónica $2 \times 10^{17}cm^{-3}$, el $\Delta\lambda_{Stark}$ es al rededor de 0.878 nm.

El segundo caso es más general y es aplicable a todos los otros tipos de átomos e iones. El ensanchamiento Stark es proporcional a F^2 (F^2 es el campo eléctrico perturbativo) y es llamado efecto Stark cuadrático. En general, este es más débil (un orden de magnitud más pequeño) que el efecto Stark lineal discutido líneas arriba. En este caso, la línea de emisión no solamente es distorsionada por el ensanchamiento Stark sino también por el corrimiento Stark D_{stark} . En consecuencia, una línea sometida al efecto cuadrático es asimétrica y su máximo es desplazado hacia una longitud de onda superior. El perfil espectral normalizado

$L_n(\nu)$ de una transición puede ser representado por un perfil Lorentziano con tamaño a media altura FWHM $\Delta\lambda_{stark}$ y centro en $\lambda_0 + D_{stark}$.

$$L_n(\nu) = \frac{\Delta\lambda_{Stark}}{2\pi} \frac{1}{(\lambda - \lambda_0 - D_{stark})^2 + (\Delta\lambda_{Stark}/2)^2} \quad (3.17)$$

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2w_e \left[1 + 1.75A \left(1 - B \times N_D^{-1/3} \right) \right] \left(\frac{n_e}{n_{ref}} \right) \quad (3.18)$$

$$D_{Stark} = w_e \left[\frac{d_e}{w_e} \pm 2A \left(1 - B \times N_D^{-1/3} \right) \right] \left(\frac{n_e}{n_{ref}} \right) \quad (3.19)$$

donde λ_0 es la longitud de onda central en el vacío, n_{ref} es la densidad electrónica referencial n_{ref} con un valor de $10^{16} cm^{-3}$ para una línea atómica y $10^{17} cm^{-3}$ para una línea iónica [60]. w_e y d_e son los parámetros del ensanchamiento de impacto electrónico y el corrimiento para una temperatura dada. Sus valores numéricos pueden encontrarse en la referencia [60] para las líneas de emisión usualmente más usadas. B es igual a 0.75 para una línea neutral y 1.2 para una ionizada. N_D es el número de partículas en la esfera de Debye [68] y A es el parámetro de ensanchamiento que puede ser despreciable debido a su valor pequeño en las condiciones experimentales de LIBS. Por lo tanto, para las condiciones típicas de LIBS, la contribución debida a los iones puede despreciarse para la mayoría de las líneas atómicas.

3.2.1.5 Influencia de la autoabsorción

La autoabsorción hace referencia a la reabsorción de fotones emitidos luego de la desexcitación de los átomos del estado n hacia el estado m, por átomos de la misma especie que se encuentran en el estado m. Seguido de esta absorción, esos átomos pueden ser excitados hacia un estado n. Los fotones reemitidos luego de su desexcitación hacia el estado m pueden tener todas direcciones y estar fuera del ángulo sólido de observación. La intensidad de emisión disminuye y el perfil de la línea se ensancha. La probabilidad que posee un fotón de salir del medio sin ser reabsorbido depende del espesor óptico del medio.

3.2.1.6 Determinación de la densidad electrónica con el ensanchamiento Stark

En las condiciones típicas de LIBS (T 1eV y n_e $10^{17} cm^{-3}$), los mecanismos de ensanchamiento mencionados anteriormente pueden considerarse despreciable comparado con el ensanchamiento Stark. La autoabsorción a menudo se puede evitar mediante el uso de líneas de elementos de trazas menores o del gas ambiente.

En este caso, el ensanchamiento de línea es fundamentalmente debido al ensanchamiento

Stark y el ensanchamiento instrumental. Esta consideración puede permitirnos determinar la densidad electrónica en el plasma.

Con el fin de determinar la densidad electrónica, podemos elegir un perfil de línea adecuada para adaptarse el espectro experimental con un perfil Lorentziano.

Para medir la densidad electrónica, debemos elegir un tipo de perfil espectral y modelar su ensanchamiento Stark con una forma Lorentziana $L(\lambda)$ y el ensanchamiento instrumental con una forma gaussiana $G(\lambda)$. En consecuencia usaremos el perfil de Voigt $V(\lambda)$ con la convolución de los perfiles Lorentziano y Gaussiano:

$$V(\lambda) = G(\lambda, \Delta\lambda_{ins}) \otimes L(\lambda, \Delta\lambda_{Stark}) \quad (3.20)$$

para ajustar las líneas espectrales experimentales y extraer el correspondiente ensanchamiento Stark. La densidad electrónica puede entonces ser determinado con la ayuda de los parámetros necesarios del ensanchamiento espectral. En la figura 3.3 mostramos un ejemplo de estos tres perfiles para un caso particular con tamaño a media altura de $0.2nm$ para los perfiles de Gauss y Lorentz. Puesto que no hay fórmula analítica para describir el perfil de Voigt, la extracción de la densidad electrónica a partir de un espectro experimental se realiza por un ajuste de perfil pseudo-Voigt, con aproximación por una función polinomial sectorial propuesta por M. Kuntz [70]. El ensanchamiento instrumental es un parámetro fijo determinado

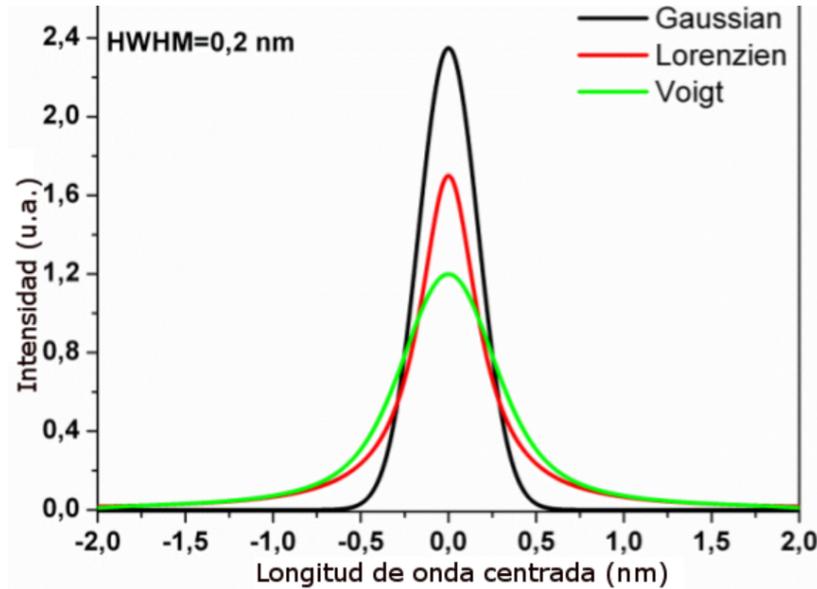


Figura 3.3: Comparación de los perfiles normalizados de Gauss, Lorentz y Voigt

antes de cualquier ajuste a partir de la posición de la línea y el espectrómetro de resolución.

3.3 Determinación de la temperatura del plasma

3.3.1 Diagrama de Boltzmann

Para un plasma en ETL, la población en diferentes niveles de energía de un átomo o un ión está dado por la distribución de Boltzmann.

$$\frac{n_j^Z}{n^Z} = \frac{g_j^Z}{U^Z(T)} \exp\left(-\frac{E_j^Z}{k_B T}\right) \quad (3.21)$$

donde Z corresponde al grado de ionización de las especies ($Z = 0$ y 1 se refiere al átomo neutral y al simplemente ionizado respectivamente), n_j^Z , E_j^Z y g_j^Z son la población, energía y degeneración del nivel de energía superior j respectivamente, n^Z es el número de densidad de átomos o iones y $U^Z(T)$ es la función de partición de las especies en el estado de ionización Z a la temperatura T.

$$U^Z(T) = \sum_j g_j e^{-E_j/k_B T} \quad (3.22)$$

k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura del plasma. La intensidad I^Z de una línea de emisión debido a una transición entre el nivel de energía superior j y el nivel de energía inferior i de las especies en el estado de ionización Z es dado por.

$$I^Z = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ij}^Z} A_{ij}^Z n_j^Z L \quad (3.23)$$

donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, L es la longitud de la curva de integración (length of the integrated path), $A_{ij,Z}$ es la probabilidad de transición y λ_{ij}^Z es la longitud de onda de la transición. Usando la ecuación 3.21 podemos obtener.

$$I^Z = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ij}^Z} A_{ij}^Z L \frac{n^Z}{U^Z(T)} g_j^Z \exp\left(-\frac{E_j^Z}{k_B T}\right) \quad (3.24)$$

Tomando el logaritmo natural, tendremos

$$\ln\left(\frac{I^Z \lambda_{ij}^Z}{g_j^Z A_{ij}^Z}\right) = -\frac{1}{k_B T} E_j^Z + \ln\left[\frac{hcLn^Z}{4\pi U^Z(T)}\right] \quad (3.25)$$

Esta ecuación da lugar a la llamada gráfica de Boltzmann, cuando para muchas líneas de emisión, la cantidad a la izquierda de la ecuación es graficado en función de la energía del nivel de transición más alto. El valor de la temperatura electrónica T puede obtenerse de la pendiente de esta recta.

3.3.2 Diagrama de Saha - Boltzmann

Para un plasma en equilibrio termodinámico local, la temperatura de excitación es la misma que la temperatura de ionización. El primero determina la población en los niveles de energía atómico y iónico (ecuación de Boltzmann) y el segundo determina la distribución de población del mismo elemento en los diferentes estados de ionización (ecuación de Saha). En el caso neutral y de ionización simple del mismo elemento, la ecuación de Saha se escribe como:

$$n_e \frac{n^{II}}{n^I} = \frac{2\pi m_e k_B T^{3/2}}{h^3} \frac{2U^{II}}{U^I} e^{-E_{ion}/k_B T} \quad (3.26)$$

donde n_e es la densidad electrónica del plasma, n^I y n^{II} es el número de densidad de las especies atómicas neutras y especies simplemente ionizadas respectivamente, E_{ion} es el potencial de ionización de las especies neutras en su estado fundamental y m_e es la masa del electron.

Considerando dos líneas λ_{ij} y λ_{mn} de la misma especie, caracterizado por diferentes valores de nivel superior de energía ($E_j \neq E_n$), debido a que líneas de emisión de diferentes estados de ionización están usualmente presentes en el plasma inducido por láser, una combinación de la ionización Saha y la distribución de Boltzmann para excitaciones puede usarse para medir la temperatura electrónica.

La forma más común del acoplamiento Saha - Boltzmann toma la forma de relación entre las intensidades de emisión iónico y atómico [71].

$$\frac{I_{ij}^{II}}{I_{mn}^I} = \left(\frac{A_{ij}^{II} g_j^{II} \lambda_{mn}^I}{A_{mn}^I g_n^I \lambda_{ij}^{II}} \right) \left(\frac{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{n_e h^3} \right) e^{-\frac{(E_{ion} - \Delta E_{ion} + E_j^{II} - E_n^I)}{k_B T}} \quad (3.27)$$

En la ecuación anterior, los superscripts I y II indican especies atómicas y iónicas respectivamente. E_{ion} es el primer potencial de ionización y ΔE_{ion} es el parámetro de corrección debido al hecho de que en el plasma la presencia de partículas cargadas reduce el potencial de ionización. Tomando el logaritmo natural a la ecuación anterior, se obtiene.

$$\ln \left(\frac{I_{ij}^{II} \lambda_{ij}^{II} A_{mn}^I g_n^I}{I_{mn}^I \lambda_{mn}^I A_{ij}^{II} g_j^{II}} \right) = \ln \left(\frac{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{n_e h^3} \right) - \frac{(E_{ion} - \Delta E_{ion} + E_j^{II} - E_n^I)}{k_B T} \quad (3.28)$$

Cabe mencionar que a diferencia del diagrama de Boltzmann, aquí se requiere que la densidad electrónica sea medido de manera independiente para determinar la temperatura con el diagrama de Saha - Boltzmann.

3.4 Espectroscopía de plasma inducido por láser

El éxito de LIBS radica en la generación de un plasma en equilibrio termodinámico local que composicionalmente representa a la muestra en estudio.

El análisis de materiales con LIBS requiere los siguientes pasos:

- Ablación láser de la muestra y la formación del plasma
- Colección de la emisión óptica del plasma inducido por láser
- Dispersión de la emisión policromática del plasma
- Detección del espectro de emisión dispersado

En los capítulos anteriores se realizó un estudio del proceso de ablación y formación del plasma. Las ecuaciones y procesos físicos mencionados están basados en modelos propuestos en la bibliografía. Es necesario entender sin embargo, que debido a la complejidad de la interacción láser - material y las escalas de tiempo muy cortas en que ocurre la formación y expansión del plasma, no existe aún un modelo definido que describa completamente la formación y dinámica del plasma. Por este motivo el estudio teórico - experimental del plasma inducido por láser sigue captando el interés de la comunidad científica con el afán de optimizar su aplicabilidad como técnica de análisis cualitativo y cuantitativo.

3.4.1 Evolución temporal de plasma inducido por láser

El comportamiento de un plasma inducido por láser es muy complejo; la temperatura, densidad, ionización fraccional y la intensidad de la señal de emisión varía conforme el plasma se expande. En la figura 3.4 se muestra esquemáticamente la variación de la intensidad de emisión de un plasma inducido por láser nanosegundo típico con respecto al tiempo. Podemos notar que la intensidad va aumentando rápidamente durante y luego del impacto del pulso láser, alcanzando un máximo a aproximadamente 100ns después de la formación del plasma. La intensidad de la señal en la etapa inicial del plasma está dominado por una emisión continua; conforme el plasma se expande y se enfria, las líneas de emisión se van haciendo dominantes en la señal óptica.

La emisión de las especies iónicas son las que tienen contribución predominante en la intensidad de la señal en la etapa inicial de la evolución del plasma; conforme se van recombinando

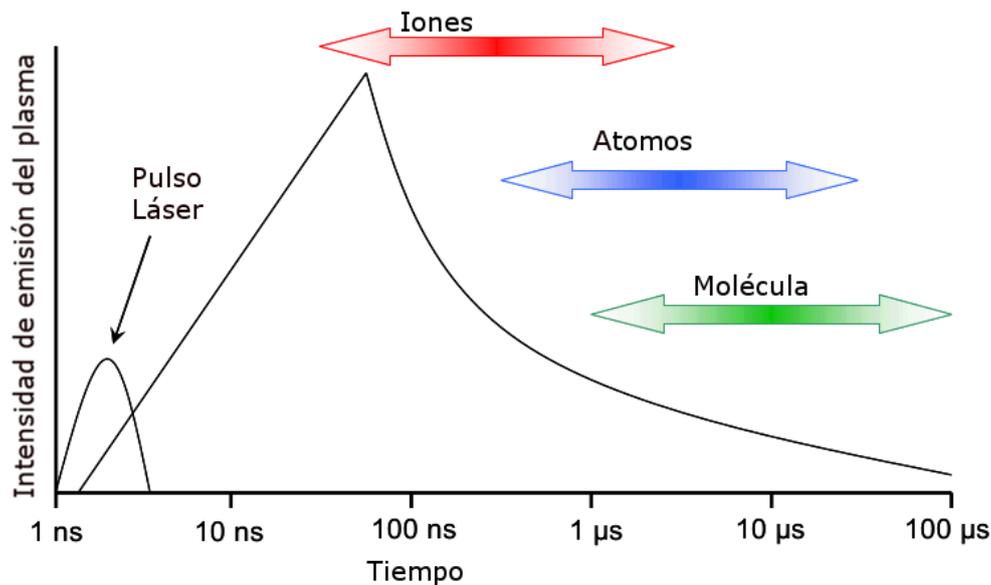


Figura 3.4: Intensidad de emisión óptica de un plasma inducido por láser respecto al tiempo

las especies iónicas con los electrones libres las emisiones de las especies atómicas neutras se van haciendo predominantes y disminuye la emisión de las especies iónicas. En la parte final de la expansión del plasma hay una contribución a la intensidad de la señal de las transiciones moleculares debido a la aglomeración de átomos. Estos tres regímenes están marcados claramente en la figura 3.4, donde la superposición es evidente ; en cierto tiempo los tres estados coexisten en el plasma, y su relación es función de la temperatura [73]. Las escalas de tiempo indicadas en la figura 3.4 pueden cambiar dependiendo de la longitud de onda del láser, duración del pulso, composición de la muestra, presión y composición del gas ambiente; pero todos los plasmas inducidos por láser muestran un perfil de emisión similar [74].

En la figura 3.5 [75] se muestra la evolución temporal de la emisión óptica de un plasma de silicio típico [75]. En la etapa inicial de la expansión del plasma (indicado en la figura para $t=0\text{ns}$) el espectro de emisión es dominado por un perfil de radiación continua, que es generado por el brehmstrahlung y eventos de recombinación en el plasma rico en electrones libres. Algunas líneas de emisión neutrales e iónicas pueden resolverse sobre el fondo continuo; el ensanchamiento Stark debido a la abundancia de electrones libres iniciales en el desarrollo del plasma es evidente en el perfil de las líneas. En estados posteriores de la evolución del plasma (400-1000ns) el fondo continuo disminuye considerablemente, y las líneas de emisión Si(I) y (II) aparecen agrandadas y pueden ser resueltas claramente; el pico de la intensidad

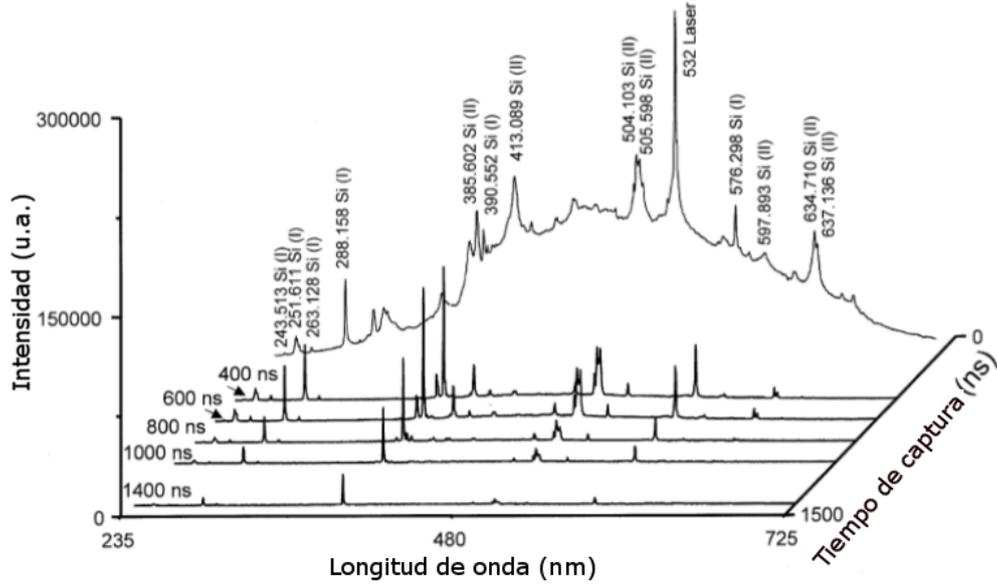


Figura 3.5: Espectro de emisión LIBS resuelto temporalmente

de emisión disminuye conforme el plasma se expande y se enfría. El espectro de emisión para todos los elementos muestran un comportamiento similar al mostrado por el silicio en la figura 3.5, con la escala de tiempo agrandada o contraída de acuerdo a cambios en la longitud de onda, energía, duración del pulso, umbral de ablación del material, etc. El tiempo de vida de la emisión óptica de un plasma LIBS puede tener un tiempo de vida de 300ns hasta $40\mu s$

3.4.1.1 Intensidad de una línea de emisión

Para un volumen de plasma pequeño se puede considerar al plasma homogéneo y estacionario durante un tiempo corto, con una temperatura local uniforme que satisface las distribuciones de Boltzmann, Saha y Maxwell. En estas condiciones, la hipótesis de ETL es verificada y la población de los átomos y de iones en los diferentes estados excitados siguen la estadística Boltzmann. Luego de una transición de un estado electrónico de un nivel alto i hacia un nivel bajo j , la intensidad medida de la línea de una especie atómica en un cierto estado de ionización x es dado por la siguiente ecuación:

$$I_{i>j} = F(\lambda_{ij})C_x N_0 \frac{g_j A_{ij}}{Z_x(T_{exc})} e^{(-E_j/kT_{exc})} \quad (3.29)$$

donde $F(\lambda_{ij})$ es un factor experimental que toma en cuenta la eficacia espacial y espectral del sistema de colección a la longitud de onda λ_{ij} de la línea, C_x es la concentración de la especie en su estado de ionización, N_0 es la densidad de átomos en el plasma, g_i es el peso estadístico

del nivel de energía de partida i de la línea de emisión, A_{ij} es la probabilidad de la transición de la línea considerada, $Z_x(T_{exc})$ es la función de partición del átomo, E_i la energía del nivel excitado a partir del cual la transición a dado lugar y T_{exc} la temperatura de excitación. Entonces para un plasma considerado en ETL, la medida de la intensidad de una línea de emisión es proporcional a la densidad de una especie presente en el plasma y por tanto de la muestra. Esto corresponde a la hipótesis de congruencia, el cual hace referencia al hecho que, durante la ablación todas las especies químicas son vaporizadas simultáneamente. Esta hipótesis de congruencia es válida en LIBS para irradiancias elevadas del orden de $GW.cm^{-2}$.

3.4.2 LIBS como técnica analítica para análisis cualitativo y semi-cuantitativo

Lo que hace tan amplio la gama de aplicación de LIBS es principalmente sus únicas y atractivas características. LIBS, como el resto de técnicas analíticas basadas en espectroscopía de emisión atómica (AES), presenta algunas ventajas respecto a otro tipo de técnicas, como la capacidad de detectar casi todos los elementos y la capacidad de hacer un análisis y detección multielemental de manera simultánea. Adicionalmente, entre las técnicas basadas en AES, LIBS tiene la ventaja de usar una instrumentación liviana (laser) para la generación de la fuente de emisión espectroscópica (plasma). Cualquier tipo de sustancia (gas, líquido, sólido) puede ser analizado con esta técnica con una preparación simple o casi sin preparación previa de la muestra. Otra ventaja es que los pulsos láser generan un daño localizado y muy pequeño en la muestra, removiendo una pequeña cantidad de material del orden de algunas decenas de nanogramos. Esta propiedad es apropiada para el análisis de trabajos de arte y restos culturales para su conservación y renovación. Finalmente LIBS puede ser fácilmente acoplado con otro tipo de técnicas espectroscópicas como la espectroscopía Raman y la Fluorescencia inducida por láser.

Aunque LIBS tiene demostrado versatilidad y características atractivas desde el punto de vista de técnica analítica, su performance como técnica cuantitativa es considerado aun como su talón de Aquiles [76]. El mayor problema que afecta el adecuado performance de LIBS es el efecto matriz. Obviamente, este efecto también existe para otras fuentes de plasma de espectroscopía atómica como el ICP, pero es más severo en LIBS debido a alta densidad del material dentro de plasma muy pequeño.

Para realizar mediante LIBS la identificación cualitativa de un material desconocido se debe

contar con un espectro de emisión adquirido con un instrumento que brinde un amplio rango espectral, con la mejor resolución posible. Los equipos normalmente empleados con estos fines son espectrómetros miniatura con una óptica tipo Czerny - Turner cruzada o espectrómetros tipo Echelle. En la siguiente sección detallaremos estos instrumentos.

Además de las informaciones cualitativas obtenidas indicando las posiciones espectrales de las líneas de emisión, las mediciones de la intensidad de una línea permiten determinar la concentración de este elemento en la muestra. Diversas aproximaciones son usualmente usadas en el análisis por LIBS y generalmente para casi la totalidad de los métodos de análisis espectroscópicos. Una de las aproximaciones consiste en establecer experimentalmente una curva de calibración $I_{LIBS} = f(C)$ que relacione intensidad LIBS medida I_{LIBS} a la concentración del elemento analizado C . Esta curva de calibración experimental permite calcular la concentración de un elemento en una muestra usando la intensidad LIBS medida sobre la curva. Uno de los problemas que usualmente se presenta a la hora de realizar ensayos cuantitativos y que es común a gran parte de las técnicas analíticas, es el denominado efecto matriz. En LIBS, este efecto, se manifiesta por ejemplo cuando la intensidad de las líneas de emisión de un grupo de elementos que se observa en el espectro no guarda proporción con la relación estequiométrica que tienen esos elementos en la muestra. También cuando una pequeña variación de la concentración de un elemento dado en la muestra provoca una variación desproporcionada en la intensidad de las líneas de emisión de ese elemento en el espectro. Esto lleva a que no siempre sea posible establecer una relación directa entre la intensidad de emisión de un elemento dado y su concentración, lo cual representa una importante limitación para la técnica. La principal causa de este comportamiento es atribuida a la ablación selectiva. La ablación selectiva significa que la vaporización y extracción de cada uno de los constituyentes del material que compone la muestra depende de sus propiedades y características. Por tanto el plasma generado no respeta en su composición las proporciones originales que los elementos tienen en la muestra. Para solucionar este problema se propone otro método de análisis cuantitativo llamado calibración libre (calibration free) [77] el cual permite determinar directamente las concentraciones sin calibración externa, calculando la temperatura de excitación del plasma y la densidad electrónica a partir de los cálculos basados en la ETL. En general, los métodos matemáticos y estadísticos de tratamiento de datos son utilizados a fin de extraer información de los espectros sea esta cualitativa (clasificación de muestras) o cuantitativa.

En espectroscopía de emisión, el ancho de una línea puede ser uno de los factores limitantes de la técnica, sobre todo cuando el análisis es hecho en matrices complejas. Si existen en el espectro dos líneas muy próximas, diversos casos son posibles:

- Las líneas no se interfieren y el sistema de medición posee una resolución suficiente.
- Las líneas no se interfieren pero el sistema de detección no posee una resolución suficiente. La instrumentación en este caso es el factor limitante y la explotación analítica de dos líneas resulta delicada.
- Las líneas son ensanchadas por uno o más efectos, citados anteriormente y ellas se interfieren. Los perfiles de intensidad se superponen parcialmente, lo que complica la determinación de su intensidad real. La explotación analítica resulta difícil.

A fin de minimizar estos problemas de interferencias espectrales, es preferible obtener líneas lo más angostas posibles. Y obligándonos a trabajar a presión atmosférica, nuestras condiciones no son favorables para la obtención de líneas angostas. Numerosos autores muestran experimentalmente que el ancho de las líneas disminuye mientras aumenta el tiempo entre la observación y la creación del plasma. Esta consideración significa entonces que los efectos de ensanchamiento de las líneas desaparecen a medida que el plasma se enfria.

3.4.2.1 Las curvas de calibración

En una muestra, para un elemento dado se representa la intensidad de una línea de emisión en función de la concentración de este elemento en la muestra. Esta curva es trazada a partir de muestras de referencia cuya composición es perfectamente conocida. Sin embargo, ciertos efectos indeseables son susceptibles de hacer variar la intensidad de una línea de emisión. Así, las fluctuaciones de la señal pueden ser provocadas por variaciones de la energía, el modo espacial del láser, a la rugosidad de la muestra o su in-homogeneidad. Para superar estos impases de variabilidad de las señales es común promediar la señal para un determinado número de pulsos láser.

3.4.2.2 LIBS como una técnica de diagnóstico de Plasma

Aparte del análisis de materiales, la técnica LIBS se puede usar como una herramienta de diagnóstico del plasma. Del análisis espectroscópico del plasma inducido por láser es posible

determinar el número de densidad electrónica a partir del ensanchamiento Stark del perfil de las líneas de emisión [75] y la temperatura del plasma puede ser determinado usando el método de la gráfica de Boltzmann [78]. Milan y Laserna [75] realizaron un diagnóstico de una plasma de silicio producido por un láser nanosegundo de Nd:YAG de 532nm en aire a presión atmosférica. La temperatura del plasma obtenida se encuentra en el rango de 6000-9000K. Se menciona que hay dificultades en encontrar las líneas de silicio que cumplan con el requerimiento del método de la gráfica de Boltzmann. La densidad electrónica del orden de 10^{18}cm^{-3} fue determinado a partir del ensanchamiento Stark de la línea Si(I) 250.65nm. La densidad electrónica y la temperatura del plasma reportado en [75] para el plasma de silicio es compatible al calculado para otras muestras sólidas en aire a presión atmosférica. Le Drogoff y su grupo [78] reportan una densidad electrónica del orden de $10^{16} - 10^{18} \text{cm}^{-3}$ y una temperatura electrónica en el rango de 5500-11000K en un plasma de aluminio inducido por un láser Nd:YAG nanosegundo de 1064nm.

3.4.2.3 Métodos de cuantificación basados en parámetros del plasma

El método más desarrollado para determinar concentraciones absolutas de un elemento dado es el denominado "Calibration Free" [77]. Permite determinar la concentración de un elemento en la muestra utilizando información de los parámetros del plasma como la temperatura y la densidad electrónica. Fue diseñado específicamente para LIBS y tiene como principal fortaleza el hecho de que no utiliza referencias para realizar la cuantificación de los elementos presentes [77].

Se puede emplear cuando es posible despreciar los efectos de ablación selectiva; cuando todo el material ablacionado se encuentra en estado neutro o una vez ionizado; cuando el plasma se encuentra en condiciones de equilibrio termodinámico local y cuando el plasma es "ópticamente delgado" [60]. Midiendo la intensidad de emisión de las líneas características de cada elemento que componen la muestra y conociendo ciertos parámetros del plasma, es posible determinar por este método la concentración de todos los elementos presentes. El aspecto negativo de esta metodología reside en que no todos los parámetros del plasma que se necesitan son conocidos para las distintas transiciones de los elementos de la tabla periódica.

3.4.2.4 Límites de detección de la técnica LIBS

Como se mencionó anteriormente LIBS es una técnica analítica que presenta excelentes posibilidades para la realización de análisis cualitativos, pero la cuantificación no solo no es sencilla, si no que los límites de detección (LD) que suele presentar esta técnica no están entre los más bajos que se reporten en la literatura analítica. Por ejemplo, el LD que presenta la técnica de ICP con detección de masas (del orden de las ppb para prácticamente todo tipo de matrices) son a la fecha inalcanzables con experimentos LIBS.

A pesar de esta desventaja, la facilidad de implementación de LIBS, el reducido costo instrumental (un equipo LIBS típico compuesto de un láser portátil y un semiespectrómetro con detector CCD cuesta alrededor de 20000 dolares americanos con un costo operativo muy bajo, en tanto que un equipo de ICP-MS cuesta aproximadamente 100000 dolares americanos y tiene un alto costo operativo), sumado a la posibilidad de realizar análisis en campo, compensan la desventaja de los límites de detección de la técnica. La demostración de esto es que con el correr del tiempo cada vez más empresas de instrumentación analítica se vuelcan a desarrollar sus propios equipos LIBS portátiles o de laboratorio y son ofrecidos para resolver un problema particular en un determinado tipo de aplicación.

Existen diversas técnicas para analizar cuantitativa y cualitativamente la composición de la superficie de un material. La gran mayoría de ellas requieren ser implementadas en laboratorio, en atmósferas controladas o ultra vacío, lo que implica además la presencia de personal entrenado y calificado. Una consecuencia adicional de estos requerimientos es que estas técnicas son muy difíciles de adaptar para realizar análisis en líneas de producción en ambientes industriales, en trabajo de campo o en instrumentos portátiles.

Algunas de las técnicas más comunmente usadas para el análisis de muestras en la industria y la producción, que es uno de los ambientes donde la técnica LIBS tiene mayores posibilidades de expandirse y consolidarse son: La espectroscopía XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), EDXS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), Espectroscopía Raman, GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy)

Capítulo 4

Montaje Experimental, Resultados y Conclusiones

En este capítulo se presenta una descripción del dispositivo experimental utilizado, la metodología seguida para el análisis de espectros, la realización de curvas de calibración para un estudio cuantitativo de los componentes atómicos y la realización de diagramas de Boltzmann para la caracterización espectroscópica del plasma inducido por láser (temperatura). Las mediciones experimentales fueron realizadas sobre dos montajes LIBS con características diferentes. Un equipo LIBS del laboratorio (Laboratoire des Reactivites des Surfaces et Interfaces, CEA, Paris) que usa un espectrómetro Echelle de alta resolución y un equipo LIBS del laboratorio de óptica de de la Pontifica Universidad Católica del Perú que usa un espectrómetro Czerny-Turner.

4.1 Descripción del montaje experimental

4.1.1 Fuente de excitación

Como se mencionó en capitulos anteriores las propiedades del plasma dependen de muchos factores, entre ellos las propiedades del láser. Es difícil estudiar la influencia de la longitud de onda del láser en la formación del plasma, dado que el diámetro de un haz gaussiano depende justamente de la longitud de onda. Así, cuando la longitud de onda varía, las condiciones de focalización cambian y por consiguiente la intensidad de las señales detectadas se alteran.

O. Barthelemy y su grupo de investigación [79] han estudiado la influencia de las longitudes de onda del láser sobre la temperatura y la densidad electrónica de un plasma de aluminio.

El estudio fue desarrollado para diferentes longitudes de onda (1064, 532, 266 nm) y concluye que la densidad electrónica no varía con las diferentes longitudes del láser, pero que la temperatura de excitación tiende a disminuir con la longitud de onda. Además ellos observaron una fuerte influencia de la longitud de onda del láser en la velocidad de expansión del plasma: cuando se incrementa la longitud de onda, mayor es la velocidad de expansión del plasma con una duración de algunos microsegundos.

En la figura 4.1 se presenta un diagrama de bloque de la instrumentación que normalmente se emplea en LIBS. En lo que sigue se describirá en detalle cada uno de estos bloques y los dispositivos que lo conforman.

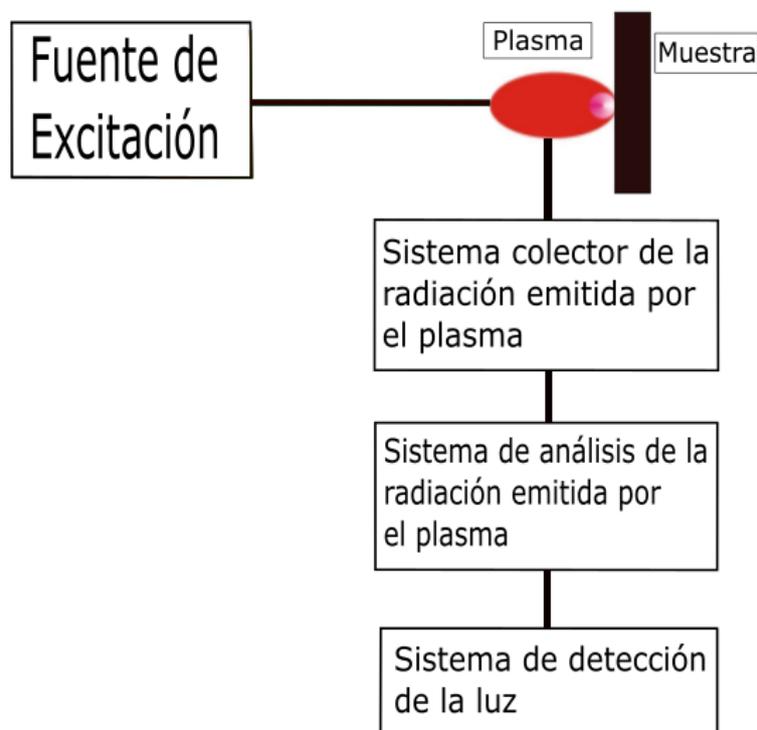


Figura 4.1: Diagrama de bloque de un sistema LIBS

Las fuentes de excitación más empleados en experimentos LIBS son los láseres de pulsos cortos cuya duración es del orden de algunos nanosegundos. Sin embargo, en los últimos años ha habido un gran incremento en las publicaciones que emplean láseres femtosegundos, particularmente de Ti:safiro. Dentro de los láseres nanosegundo, los más utilizados son los de estado sólido de Nd:YAG (yttrium aluminium garnet doped neodyme). En la presente discusión nos restringiremos a describir los láseres de Nd:YAG de pulsos cortos. Los láseres de estado sólido de Nd:YAG emiten pulsos que pueden tener una duración entre 5 - 20 ns y potencias de emisión que pueden ir de los 10MW hasta 1 GW. El láser de Nd:YAG emite a

una longitud de onda de 1064 nm y mediante la adición de cristales no lineales, es posible obtener emisión en 532, 355 y 266 nm. Estos láseres pueden emitir un tren de pulsos largos (μs) en lo que se llama régimen libre (free running) o pulsos cortos de algunos nanosegundos (Q-switch).

Dado que la técnica LIBS implica la manipulación de láseres que por su potencia pueden causar daños importantes de carácter permanente, fundamentalmente en los ojos, el tópico de seguridad láser debe ser necesariamente tenido en cuenta en el trabajo experimental. En el caso de LIBS todas las normas internacionales coinciden en que estos pertenecen a la clase 4 y una medida de seguridad imprescindible es el uso obligatorio de lentes de seguridad que bloqueen totalmente la longitud de onda a la que emite el láser.

Para este trabajo se tomaron medidas sobre dos montajes experimentales diferentes. Una de las mediciones fue realizada sobre un montaje LIBS del Laboratoire des Reactivités des Surfaces et Interfaces (CEA - París) y en este equipo los pulsos son generados por un láser Q-switch Nd:YAG. Este láser tiene una energía por pulso de 15mJ, emite a una longitud de onda de 532nm, tiene una duración de pulso de 4ns y es focalizada sobre la muestra a través de juego de lentes, produciendo un haz de 150 μm de diámetro en el plano focal de la lente de focalización.

La otra medición fue realizada en el equipo implementado en la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP). Este equipo usa un láser (Quantel modelo CFR 200) Q-switch Nd:YAG. Este láser tiene una energía por pulso de 15mJ, emite a una longitud de onda de 532nm, tiene una duración de pulso de 6ns y es focalizada sobre la muestra a través de juego de lentes, produciendo un haz de alrededor 150 μm en el plano focal de la lente de focalización, el haz que sale de la apertura del láser incide sobre un dicróico que permite separar la radiación de 1024 nm y 532 nm, el haz de 532 nm incide sobre otro dicróico que direcciona el haz perpendicularmente hacia un arreglo de lentes Kepleriano (un lente divergente y otro convergente). El haz incide luego sobre un espejo que redirecciona el haz hacia la muestra pasando previamente por un lente convergente. La muestra se coloca a la distancia focal del último lente. En la figura 4.2 mostramos el sistema de potencia y el láser del equipo implementado en la PUCP.



Figura 4.2: Láser Quantel modelo CFR 200 de la Pontificia Universidad Católica del Perú

4.1.2 Colección y análisis de la emisión óptica LIBS

Antes del análisis espectroscópico, la emisión óptica policromática del plasma inducido por láser necesita ser colectado de la manera más eficiente posible. Esta recolección generalmente se realiza empleando alguno de los siguientes sistemas: 1) un sistema con lentes que enfocan la radiación directamente en la rendija de entrada del monocromador, 2) utilizando una fibra óptica que recoge directamente la luz del plasma y la conduce al monocromador. De lejos el sistema de colección más común es el que usa uno o más lentes para llevar la imagen del plasma a la ranura de entrada del espectrómetro. Los lentes son dispositivos baratos y se puede implementar un sistema versátil que solo necesita que seamos cuidadosos al elegir las lentes que transmitan la luz en el rango de longitudes de onda de nuestro interés.

Sin embargo, para lograr flexibilidad en el posicionamiento de la muestra, se opta por coleccionar la emisión del plasma via cables de fibra óptica o una combinación de lentes colimadoras y fibra óptica. El uso de fibra óptica permite un reemplazo rápido de la muestra, pero introduce cierta complejidad al sistema de colección óptica. Como en el caso de lentes, se tiene que estar seguros que la fibra óptica transmite eficientemente la luz en el rango de longitud de onda requerido. La fibra óptica presenta la desventaja de disminuir la resolución espectral del sistema de detección. Esto se debe a que al utilizar una fibra para llevar la luz hasta el monocromador, no es posible utilizar la rendija de entrada del monocromador, con lo cual la resolución del instrumento de detección en general será menor si se compara con el caso de enfocar la luz con un sistema de lentes y emplear el menor tamaño posible de

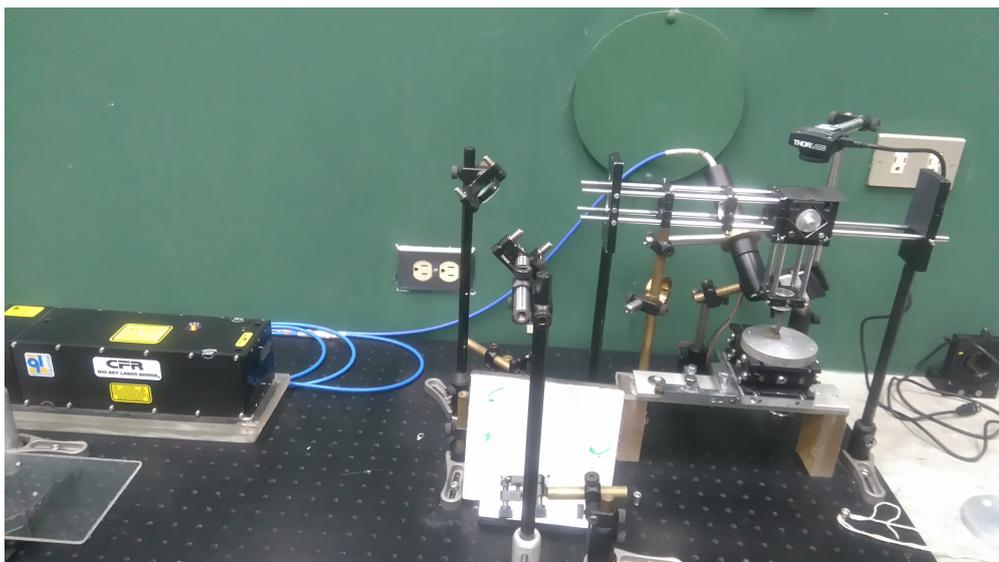


Figura 4.3: Sistema de colección por fibra óptica del equipo LIBS de la PUCP

rendija del monocromador. Por lo tanto, si se desea realizar experimentos donde se deban determinar constantes espectroscópicas de los parámetros del plasma, y por lo tanto se requiere de la mayor resolución posible que presente el instrumento de detección, el sistema de recolección más adecuado en este caso son los sistemas compuestos por lentes. Por otro lado, si se está realizando un experimento con el objetivo de determinar la composición cualitativa o cuantitativa de un determinado material, sería más adecuado utilizar una fibra óptica. En este caso la resolución no es un factor determinante, debido a que el objetivo es poder identificar líneas de emisión espectral, lo que puede ser realizado sin mayores inconvenientes mediante el empleo de fibra óptica.

4.1.3 Dispersión de la luz policromática

Para extraer la información analítica de la emisión del plasma, la luz policromática colectada tiene que ser dispersado en sus componentes de longitud de onda, cada longitud de onda está asociado a una transición elemental de un estado particular excitado. La luz policromática puede ser dispersada por un prisma o una rejilla de difracción, o por la combinación de ambos como en el caso de un espectrómetro Echelle [1]. El dispositivo dispersor más común encontrado en los análisis LIBS es el espectrómetro Czerny-Turner, el cual está generalmente equipado con uno o más rejillas de difracción reflectivas [71].

4.1.3.1 Espectrómetro Czerny-Turner

Existen muchos tipos de espectrómetros, cada uno definido por una configuración particular de entrada y apertura de salida, rejillas de difracción y espejos, pero todos ellos tienen un principio común de operación [1]. El ancho de banda de la radiación policromática es dispersado en longitudes de onda discretas por una rejilla de difracción; el ángulo de la rejilla relativo a la luz incidente determina el rango de longitud de onda que se propaga a través de la apertura de salida. La figura 4.4 muestra un esquema general de un espectrómetro Czerny-Turner con la rejilla de difracción orientado de tal manera que la luz verde es la que puede salir por la apertura. La emisión óptica del plasma es colectada por la ranura

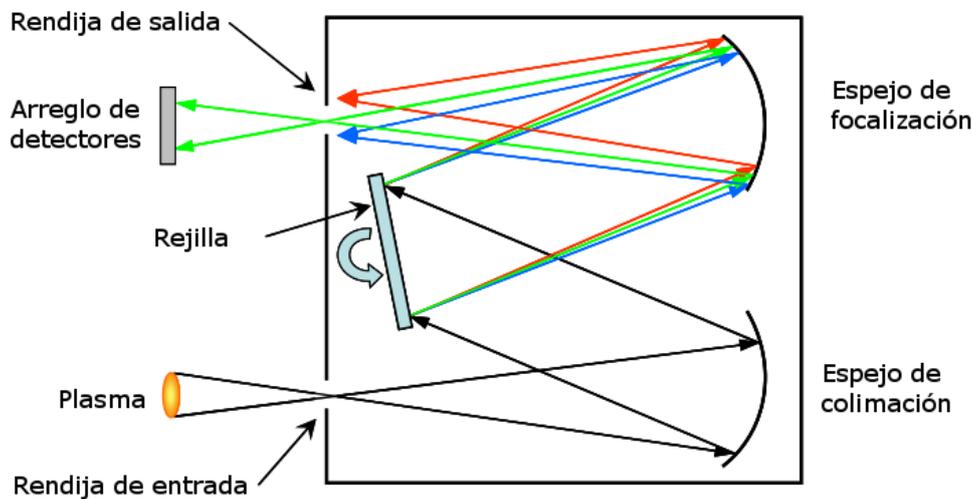


Figura 4.4: Esquema del espectrógrafo Czerny - Turner

de entrada del espectrómetro, colimada por un espejo curvo, y direccionada sobre la rejilla de difracción; la rejilla de difracción es montada de tal modo que este puede rotar sobre su centro en un eje perpendicular a la página. La luz incidente es reflejada de la rejilla de difracción, dispersado de acuerdo a su longitud de onda, y enfocado hacia la apertura de salida del espectrógrafo formando una serie de longitudes de onda dispersadas de la señal de entrada. La posición lateral de cada longitud de onda dispersada depende del ángulo a través del cual la rejilla de difracción dispersa cada longitud de onda de luz. Un detector situado en la apertura de salida del espectrómetro registra la intensidad relativa de cada longitud de onda componente, generando un espectro de emisión del plasma [6]. Un arreglo de detectores como es una cámara CCD (Charge-Couple Device), una cámara ICCD (Intensified-Charge-Coupled Device) o un arreglo de fotodiodos (PDA) pueden capturar un

rango de longitudes de onda simultáneamente.

Los espectrómetros modernos tienen la posibilidad de ser equipados con varias redes de difracción de diferentes características. De esta manera se dota al equipo de una cierta versatilidad ya que una sola red puede tener un gran número de líneas por mm y presentar una buena resolución espectral, pero con ella se tiene solo un rango limitado del espectro. Por el contrario, una red con pocas líneas por mm presentará una resolución menor pero un rango más amplio que en el caso anterior. En la realización de experimentos LIBS, la aplicación específica que se requiera decidirá qué tipo de red de difracción resulta la más adecuada para el experimento en cuestión.

4.1.3.2 Espectrómetro Echelle

Estos espectrómetros son equipos que presentan gran versatilidad debido a su amplio rango espectral (normalmente de 200 a 1100 nm) con una resolución que suele ser del orden de 0.3 nm. Los espectrómetros Echelle difieren del tipo Czerny-Turner, en que no presentan partes móviles lo cual les otorga no solo una gran robustez, sino también la posibilidad de ser empleados en campo y en ambientes industriales. Estos equipos resultan ideales para ser empleados en experimentos LIBS, cuando se está tratando con muestras desconocidas y de las que se requiere obtener la mayor cantidad de información posible. En este caso concreto, resulta de gran utilidad el amplio rango espectral que presentan estos equipos.

En la figura 4.5 muestra un esquema del funcionamiento de un espectrómetro Echelle.

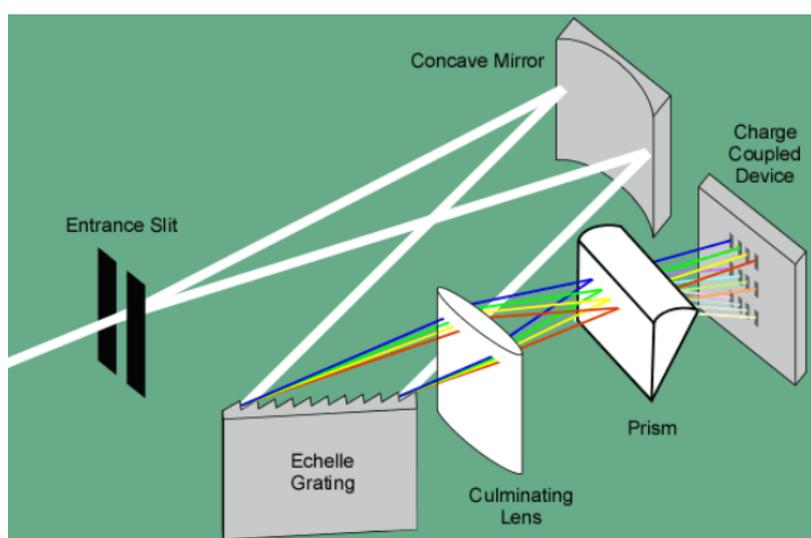


Figura 4.5: Esquema óptico de un espectrómetro Echelle

La rejilla Echelle separa la radiación policromática en longitudes de onda y produce superposiciones de múltiples órdenes espectrales. Y el segundo elemento dispersivo (comunemente un prisma) separa los órdenes espectrales superpuestos en un arreglo bidimensional, que está constituido por las longitudes de onda en una dirección y el orden espectral en otra dirección (denominada echelograma).

Estos monocromadores presentan 2 desventajas. Por un lado son más caros y por otro lado el software de control del equipo es de elevada complejidad respecto de los equipos tipo Czerny-Turner. Esto último se debe a que la información espectral se obtiene a partir de los distintos órdenes de difracción, los que tienen intensidades diferentes entre sí. Por otro lado es necesario ponderar esas diferentes intensidades, mediante un algoritmo matemático que dé cuenta de esa diferencia de intensidades.

4.1.3.3 Muestras de trabajo

Para el presente trabajo se han utilizado materiales de referencia certificadas, con aceros de composición conocida las cuales se muestran en la tabla 4.1

Referencia	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Co
C1	0.092	0.46	0.74	12.35	12.55	-	-
C2	0.0103	0.374	0.686	14.727	6.124	0.0133	-
C3	0.0345	0.463	0.722	11.888	12.85	0.0304	-
C4	0.019	0.270	1.400	18.46	10.20	0.265	0.116
C5	0.086	0.57	0.791	25.39	20.05	-	0.054
C6	0.066	0.405	1.380	17.31	9.24	0.092	0.053
C7	0.0141	0.480	1.311	17.84	10.20	2.776	0.0184
C8	0.143	1.41	1.70	17.96	8.90	-	0.018
C9	0.050	0.21	0.89	14.14	5.66	1.59	0.22
C10	0.0201	0.537	1.745	16.811	10.72	2.111	0.0525

Tabla 4.1: Composición de las referencias de acero utilizadas (ppm)

4.2 Protocolos de medición adaptado a la espectroscopía de emisión para identificación cualitativa

Para realizar mediante LIBS la identificación cualitativa y cuantitativa de un material desconocido se debe contar con un espectro de emisión adquirido con un instrumento que brinde amplio rango espectral, con la mejor resolución posible.

Los principales aspectos a tener en cuenta para un experimento LIBS y realizar la identificación cualitativa de la composición de un material son:

- Contar con una base de datos de las líneas de emisión de los elementos. Existen disponibles bases de datos de este tipo prácticamente para la totalidad de los elementos de la tabla periódica. Particularmente completa es la del National Institute of Standard and Technology, USA (NIST). Estas bases de datos informan, además de las líneas de emisión, las intensidades relativas medidas por distintos métodos de excitación y algunas constantes espectroscópicas.
- Se coloca la muestra a estudiar en la región de focalización final del pulso láser, teniendo cuidado de que se encuentre a la distancia focal del último lente. En un equipo LIBS se tiene un soporte especial para la colocación de muestras.
- Se enciende la fuente de alimentación y el sistema de refrigeración del láser, se sugiere esperar un tiempo prudente para la termalización del sistema.
- Encender la computadora donde será tomado el espectro. Iniciar el software ANALIBS u otro y configurarlo para la toma y análisis de datos.
- Configurar el sistema de control del tiempo: Este sistema se encarga de abrir la apertura del espectrómetro y cerrarla en un tiempo configurado por el usuario a partir de la salida del pulso láser que se considera como tiempo cero. Esto debido a que existe un intervalo óptimo para la colección de la luz emitida por el plasma donde se puedan distinguir las líneas espectrales, fuera de este tiempo podría registrarse radiación continua o ruido espectroscópico de poca utilidad para un estudio LIBS.
- La mayoría de software para el análisis de espectros LIBS vienen con una base de datos teórico y experimental de las líneas de emisión de cada elemento. Esto facilita el proceso de reconocimiento de las líneas de emisión en una muestra incógnita.

- Identificar múltiples líneas de emisión de un elemento dado: Es importante a la hora de caracterizar un material incógnita, asegurarse que en el espectro obtenido aparezcan al menos varias líneas (4 a más) de emisión características de cada elemento. Cuanto mayor sea el número de líneas de emisión que pueda asignarse a un mismo elemento, mayor será la certeza que se tenga sobre su identificación.
- El grado de ionización del elemento: Cuando en el espectro aparecen líneas que pueden ser asignadas a elementos diferentes, se debe observar el grado de ionización al que podría corresponder cada una de ellas. En las condiciones experimentales en las que habitualmente se desarrollan los experimentos de LIBS, y particularmente los realizados en esta tesis, la emisión suele corresponder a elementos neutros y una vez ionizados. Es extremadamente raro encontrar líneas de emisión correspondientes a transiciones que provengan del elemento con grados de ionización mayor que 1.

Teniendo en cuenta que el objetivo de esta tesis es desarrollar una metodología de análisis del espectro LIBS del acero para la identificación cualitativa de componentes atómicos, la realización de curvas de calibración para el análisis cuantitativo y la realización de diagramas de Boltzmann para la caracterización del plasma es necesario disponer de un equipo LIBS con características adecuadas. En este sentido, los espectros analizados en este trabajo corresponden al obtenido con el equipo experimental LIBS del Laboratoire des Reactivités des Surfaces et Interfaces (CEA - París) el cual usa un espectrómetro Echelle de alta resolución y amplio rango espectral. El equipo implementado en la PUCP usa un espectrómetro Czerny-Turner de baja resolución y bajo rango espectral (100 nm). Con este equipo experimental había que ajustar el espectrómetro después de cada toma de 100 nm y volver a generar el plasma si se deseaba obtener un espectro completo entre 200 y 800 nm. El espectro total obtenido al juntar los espectros medidos en cada ventana de detección no resultó adecuado para el análisis por la falta de continuidad en la señal, además cada espectro tomado con este equipo ya corresponde a un plasma diferente, en este sentido no podría juntarse las señales para hacer una caracterización espectroscópica del plasma.

4.3 Características y análisis de un espectro LIBS

El espectro LIBS obtenido por un espectrómetro Echelle, que posee una alta resolución espacial, está caracterizado por proveer de mucha información, ya que contiene una gran

cantidad de líneas de emisión características de los elementos que constituyen la muestra. Si ingresamos, por ejemplo, a la base de datos de líneas de emisión disponible en la página web de National Institute of Standards and Technology (NIST), se pueden contar hasta 6000 líneas de emisión características para el Fe I en el rango de 200 nm a 800 nm. Para realizar una identificación adecuada de los elementos presentes en la muestra es necesario utilizar programas especializados que permita el análisis de las líneas espectrales. El software que usamos para el análisis espectral es AnaLIBS y fue desarrollado por la empresa IVEA. En la figura 4.6 podemos observar el espectro LIBS obtenido para una muestra de acero usando el equipo del Laboratoire des Reactivités des Surfaces et Interfaces (CEA - París) y cargado en el software AnaLIBS.

4.3.1 Análisis cualitativo

Para la identificación de líneas de emisión atómicas el software permite cargar una base de datos teórica y experimental de las líneas de emisión de cada elemento. Es posible configurar el sistema para que las líneas de emisión de la base de datos aparezcan superpuestas sobre el espectro de emisión de la muestra en estudio, facilitando un poco el reconocimiento de manera cualitativa. Es necesario hacer una búsqueda exhaustiva en la base de datos del NIST para confirmar el reconocimiento. Para estar seguro de la existencia de un átomo particular en la muestra es necesario encontrar al menos 4 líneas de emisión del elemento en estudio dentro del espectro total de la muestra. En la figura 4.7 se muestra la superposición de las líneas de emisión del manganeso (base de datos - color rojo) y el espectro total del acero en estudio (color azul).

Como se mencionó líneas arriba, la existencia de los picos más intensos de un determinado elemento dentro del espectro obtenido experimentalmente es un buen indicador de la presencia del elemento en la muestra. Como ejemplo, en las figuras 4.8, 4.9 y 4.10 se muestra la interferencia de las líneas de emisión obtenidas experimentalmente (color azul) con las líneas de emisión de la base de datos NIST (color rojo) para el manganeso, níquel y cromo respectivamente. Se puede notar que la mayor presencia de líneas de emisión se corresponde con la alta concentración de níquel y cromo en nuestras muestras.

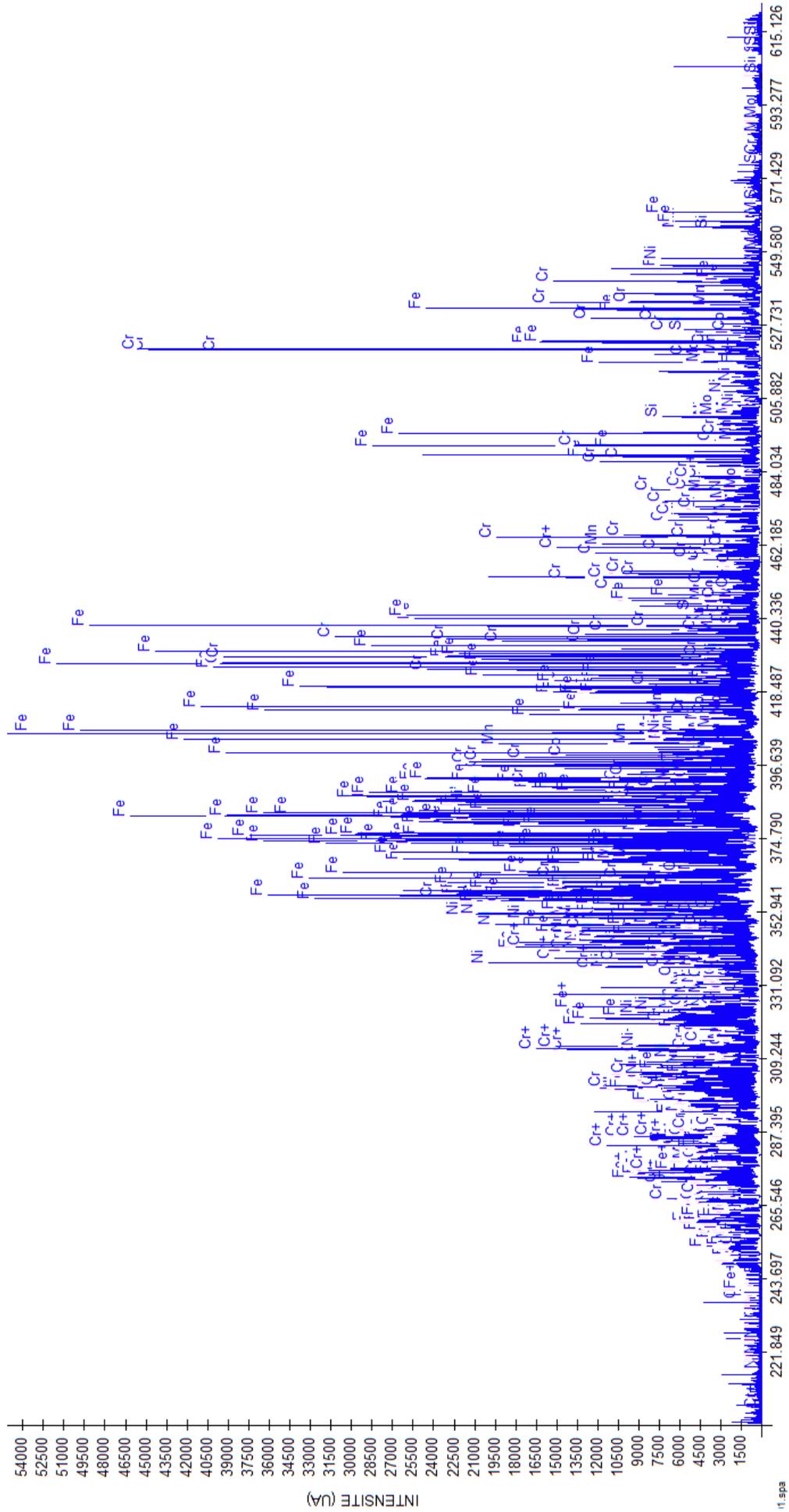


Figura 4.6: Espectro experimental LIBS de una muestra de acero

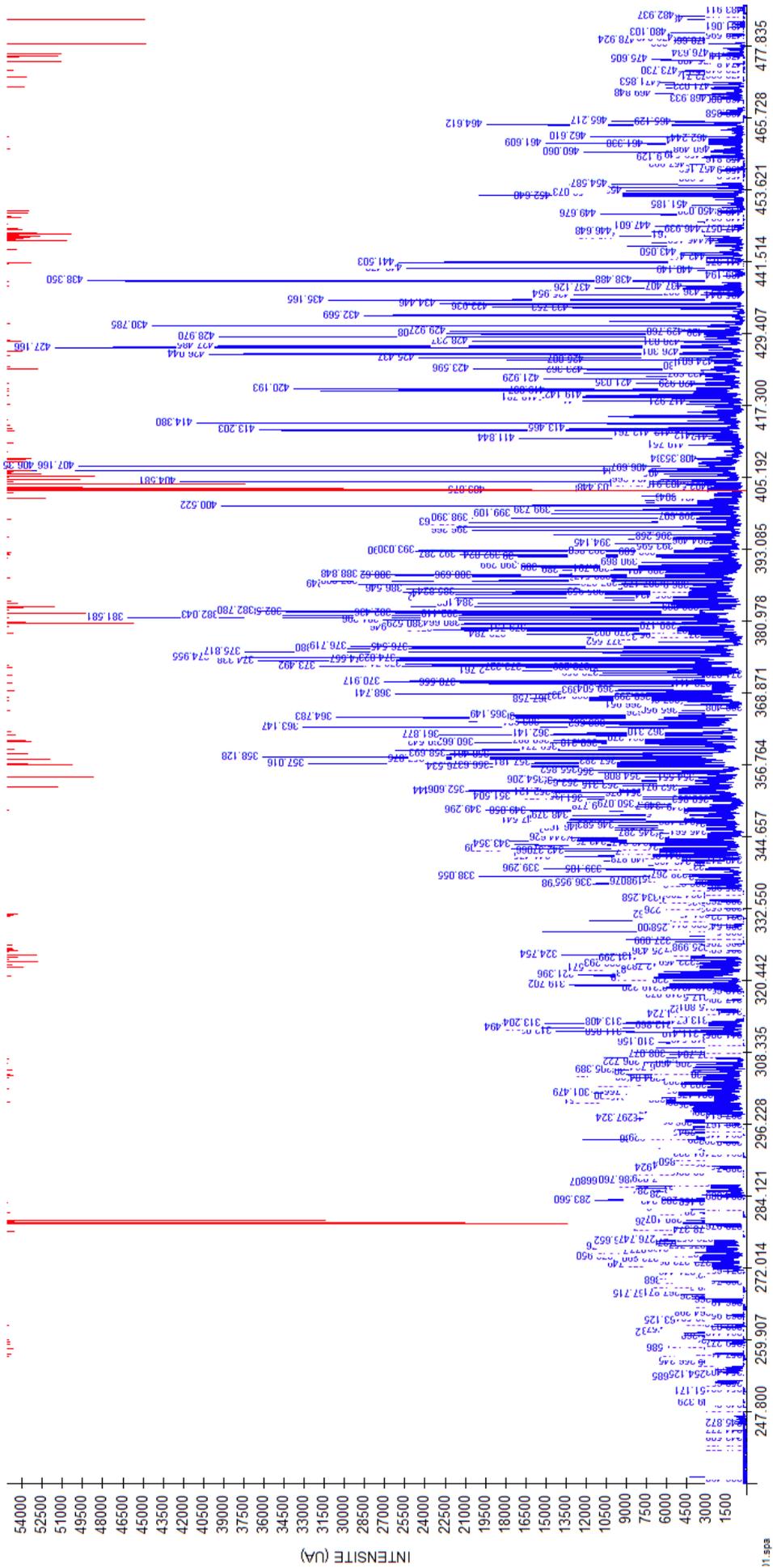


Figura 4.7: Líneas de emisión de Mn superpuestas al espectro experimental LIBS del acero en estudio

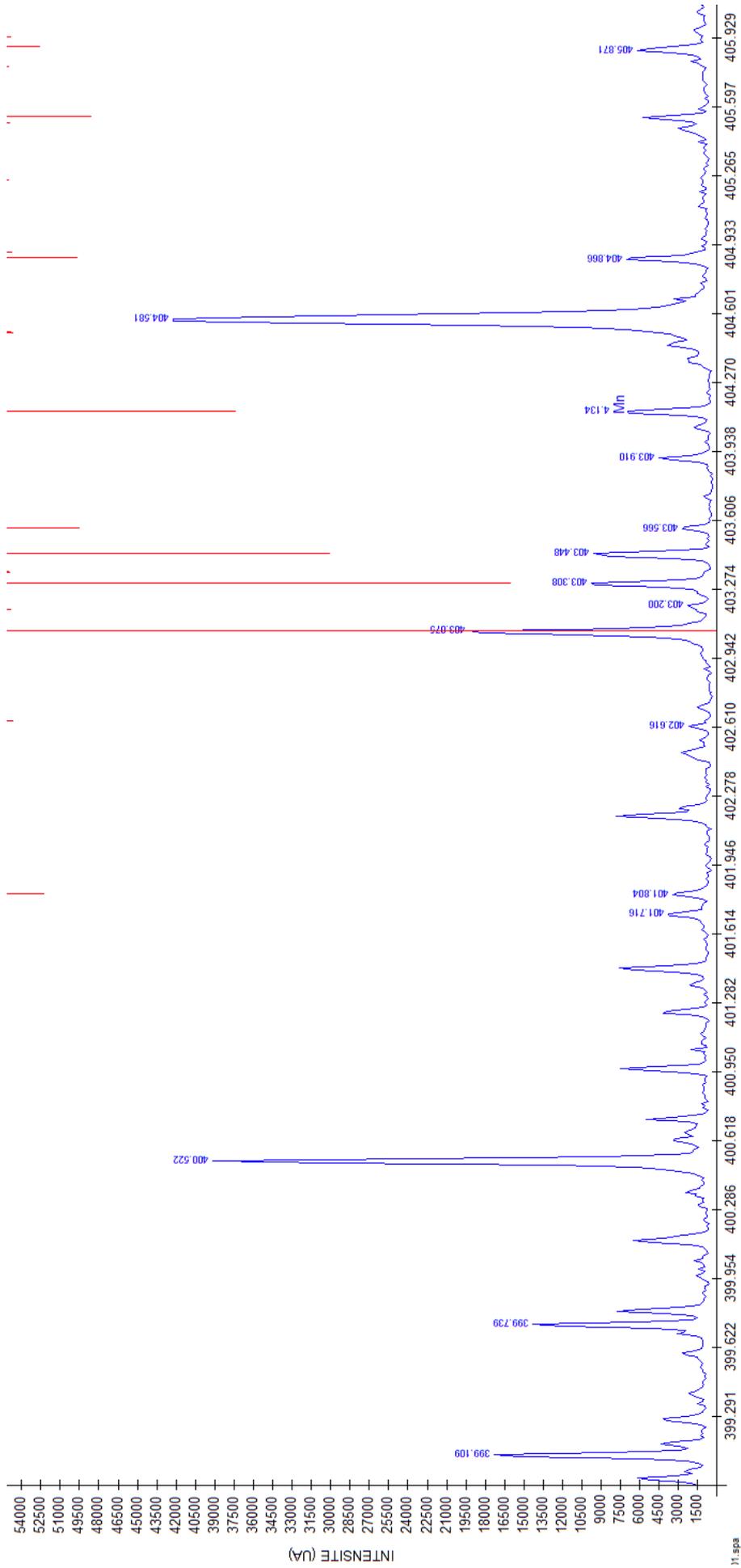


Figura 4.8: Determinación de interferencias espectrales para el manganeso (Mn)

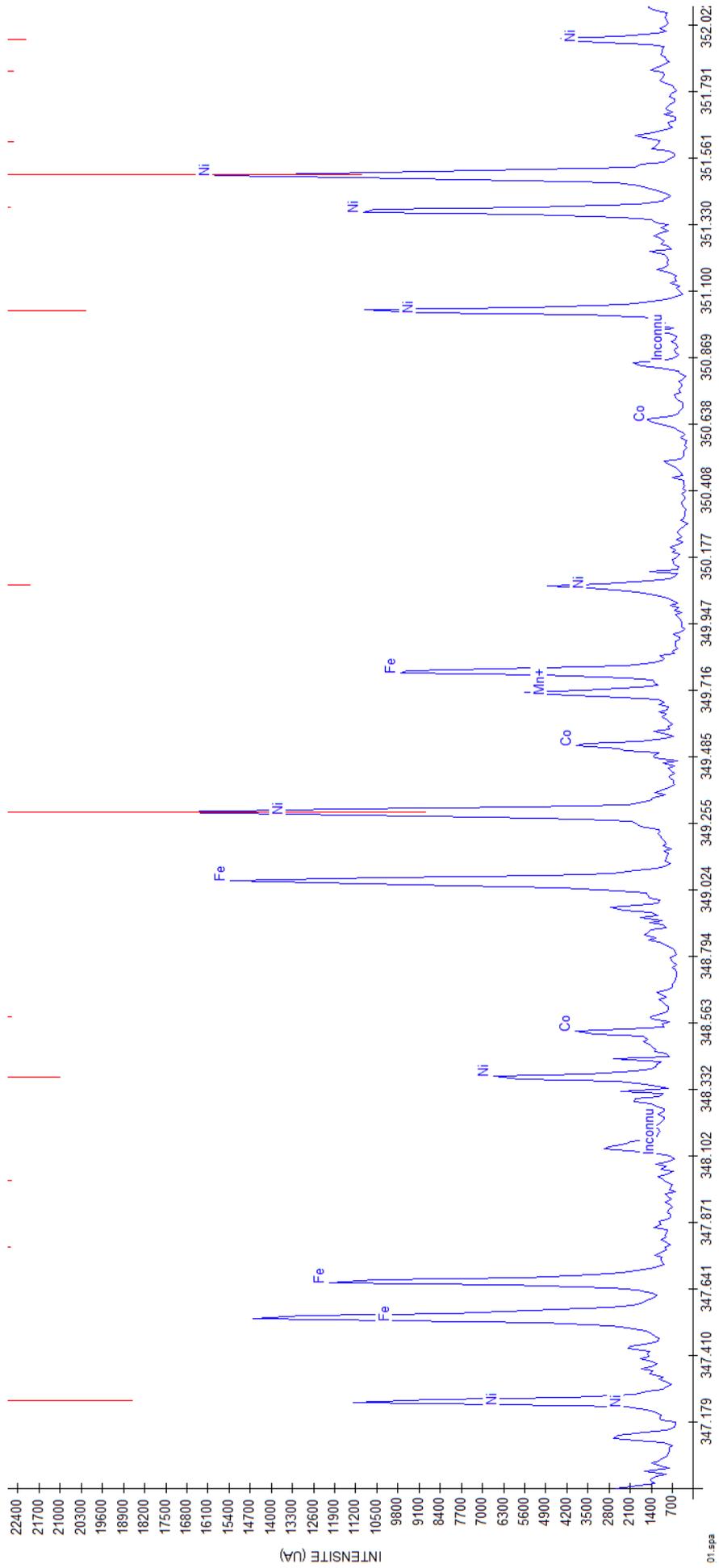


Figura 4.9: Determinación de interferencias espectrales para el níquel (Ni)

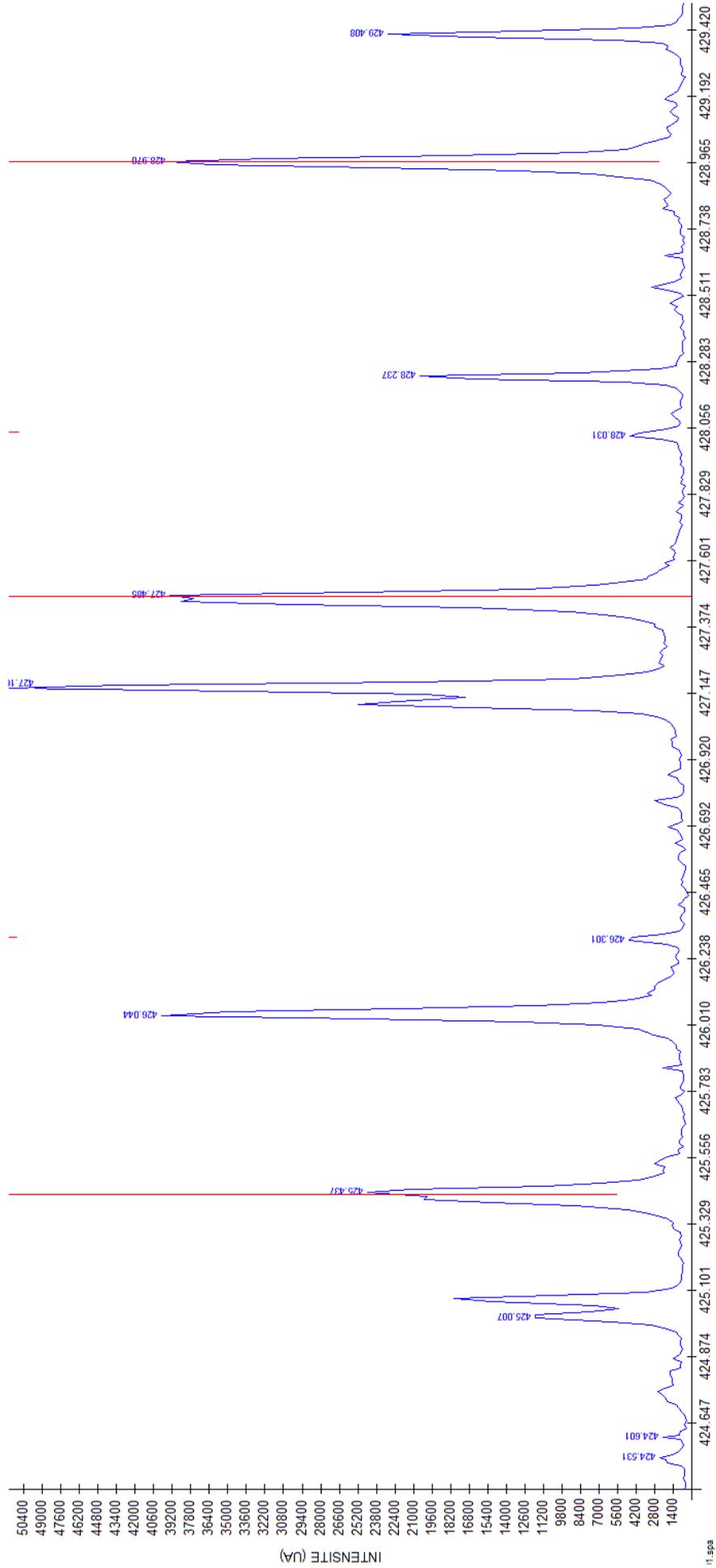


Figura 4.10: Determinación de interferencias espectrales para el cromo (Cr)

4.3.2 Curvas de calibración

Cada espectro obtenido en el trabajo es el resultado de la acumulación de señales luminosas de 10 pulsos láser. El hecho de acumular un cierto número de pulsos láser es un procedimiento habitual con el objetivo de disminuir la dispersión de las medidas y por ende aumentar el denominado factor señal ruido (SNR). En cada muestra se tomaron 48 espectros para diferentes posiciones, esto para hacer la realización de buenos cálculos estadísticos en el análisis de datos. Luego del procedimiento de reconocimiento de elementos presentes en la muestra (análisis cualitativo) se procedió a realizar un análisis mas detallado de los espectros adquiridos para cada una de las muestras. Del gran número de líneas de emisión de cada uno de los elementos que pueden estar presentes en el espectro, se seleccionan las líneas con mayor intensidad y menos interferidas para obtener las curvas de calibración. Para cada línea se toma nota de la intensidad de emisión obtenida experimentalmente en cada espectro (información obtenida del espectro LIBS). Se hace esto para los 48 espectros y se obtiene finalmente 48 valores de intensidad de emisión para la línea seleccionada los cuales se pueden promediar y obtener la respectiva desviación estandar. Como ya es conocida previamente la concentración del elemento en estudio en la muestra, se obtiene un par ordenado (concentración, intensidad promedio). Se repite el procedimiento para la misma línea de emisión en cada una de las muestras y esto permite obtener una colección de puntos en un plano concentración vs intensidad los cuales deberían tener un comportamiento lineal. Habiendo obtenido la curva de calibración para un determinado elemento usando las muestras patrón ya es posible determinar la concentración del mismo elemento en una muestra desconocida. Es suficiente obtener la intensidad de emisión experimental de la muestra desconocida para la línea de emisión seleccionada y trazar una recta horizontal que intercepte a la curva de calibración y desde el punto de intersección trazar una línea vertical el cual intercepta al eje de concentraciones, determinando así la concentración del elemento en estudio en la muestra desconocida [72].

Para evaluar el contenido de Mn en muestras de acero con diferentes concentraciones se escogieron líneas de emisión intensas. Para la realización de una buena curva de calibración es necesario evitar líneas interferidas (dos líneas de emisión superpuestas). Como se había mencionado, cada punto en la curva corresponde al promedio de 48 espectros. Se realizaron dos curvas de calibración asociadas a las longitudes de onda 403.449nm y 476.238nm. Las figuras 4.11 y 4.12 muestran los resultados de este análisis.

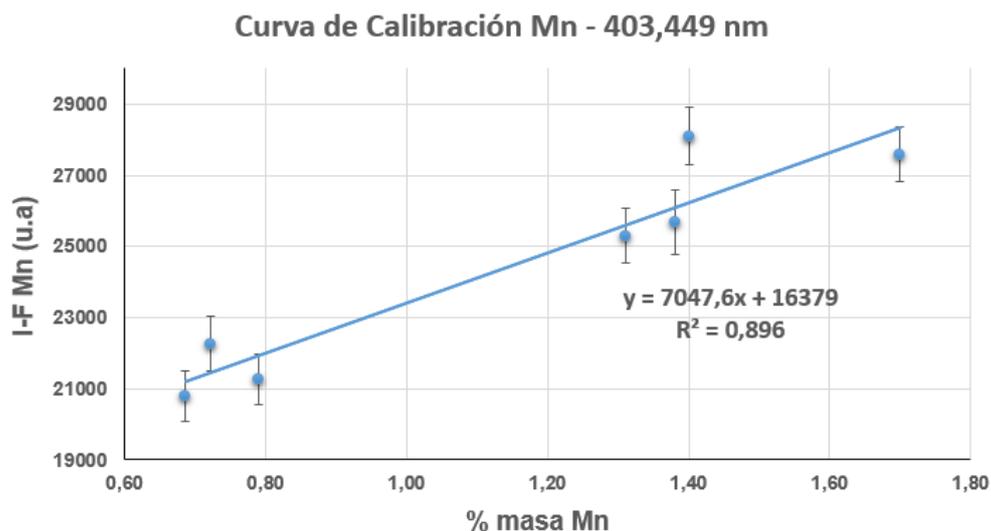


Figura 4.11: Curva de calibración para el Mn (403.449 nm)

A partir del análisis de los datos experimentales obtenemos una tendencia lineal. Como se mencionó, el análisis estadístico de los 48 espectros inserta automáticamente una dispersión en cada uno de los datos. Una alta dispersión puede deberse a una señal débil y a las fluctuaciones del fondo. De las curvas de calibración obtenidas podemos estimar el porcentaje en masa del Mn para una muestra incógnita dada y con una matriz de composición similar a la del acero.

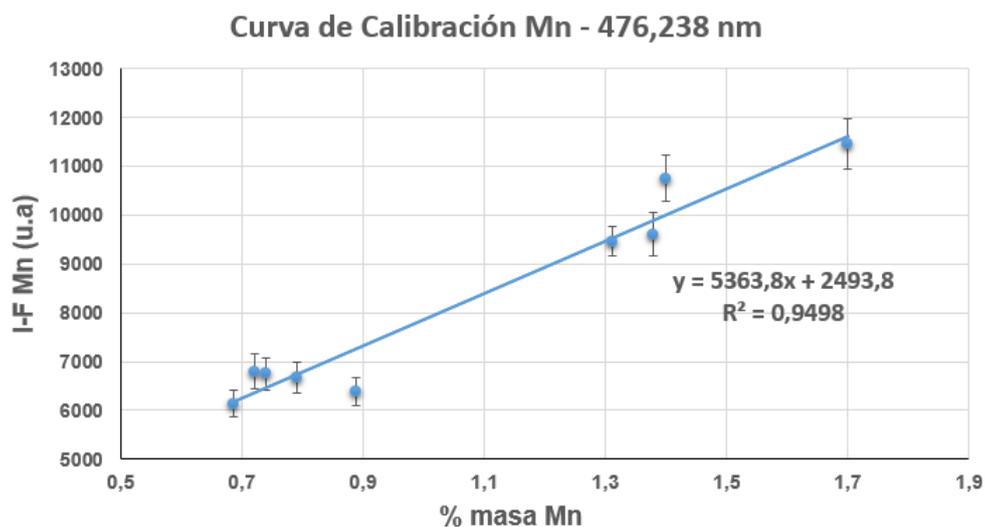


Figura 4.12: Curva de calibración para el Mn (476.238 nm)

Para el caso del silicio (Si) la línea escogida para el análisis corresponde a 390.552nm. Es una línea sin interferencia y permite obtener una curva de calibración adecuada como se

muestra en la figura 4.13.

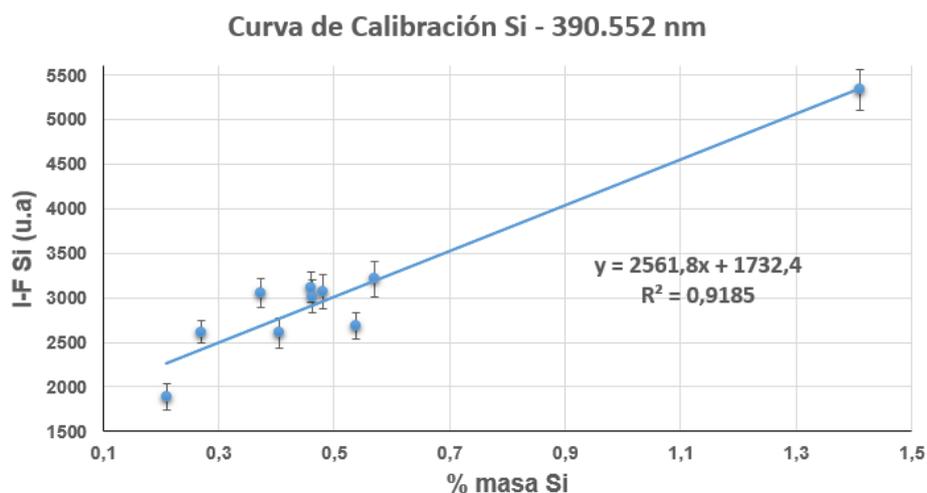


Figura 4.13: Curva de calibración para el Si (390.552 nm)

Tener un comportamiento lineal en los datos intensidad vs concentración es muy importante ya que es la única colección de datos que tendrá un ajuste único (una recta) que nos permita determinar la concentración en muestras desconocidas. Es decir, si obtenemos una colección de datos cuyo comportamiento no se ajusta a una recta, existen muchas maneras de realizar el ajuste de los datos a una forma funcional y esto no es adecuado para un análisis cuantitativo ya que no tendríamos la certeza de que el ajuste considerado es el correcto. No todas las líneas de emisión de un elemento nos darán una curva de calibración lineal. Como ejemplo, en la figura 4.14 mostramos la colección de datos intensidad vs concentración de la línea de emisión del manganeso correspondiente a 403.075 nm.

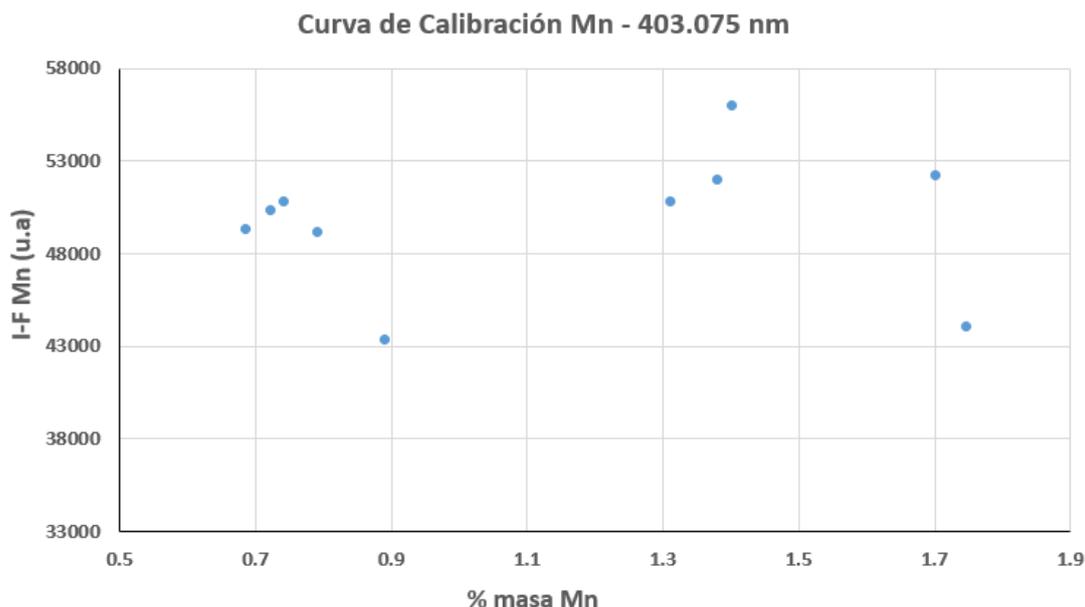


Figura 4.14: Curva de calibración para el Mn (403.075 nm)

4.3.3 Diagramas de Boltzmann para la determinación de la temperatura del plasma

Las características del plasma dependen críticamente de la irradiancia láser, la longitud de onda, la duración del pulso, propiedades del material y las condiciones atmosféricas. El espectro de emisión óptica de un plasma LIBS consiste de líneas atómicas e iónicas y como se explicó en el capítulo 3, la emisión del plasma depende drásticamente de su temperatura. Esta dependencia es lo que permite hacer un diagnóstico del plasma para hallar la densidad electrónica y la temperatura. La caracterización de un plasma LIBS es esencial y despertó un considerable interés en años recientes por el entendimiento y explotación de esta fuente espectroscópica compleja y versátil. Para el análisis elemental LIBS, es importante que el plasma inducido por el láser sea ópticamente transparente y esté en equilibrio termodinámico local. El método más usado para determinar la temperatura de un plasma en equilibrio termodinámico es usar los gráficos de Boltzmann el cual permite analizar simultáneamente varias líneas de emisión [60].

La ecuación 3.25 junto a datos que serán obtenidos del espectro de emisión experimental y la base de datos del NIST nos permite obtener una colección de puntos que muestran un comportamiento lineal. La regresión lineal de los datos permite obtener experimentalmente

el valor de la pendiente y este valor puede compararse con la expresión teórica de la pendiente que se muestra en la ecuación 3.25 y así determinar la temperatura.

Se seleccionaron 8 líneas de emisión bien resueltas y libres de interferencia del Cr I. Estas líneas y sus parámetros espectroscópicos tomados de la base de datos del NIST [80] se muestran en la tabla 4.2.

Longitud de onda (nm)	Nivel superior de energía (eV)	Nivel inferior de energía(eV)	Degen. del nivel superior	Probabilidad de transición (s^{-1})	Intensidad (u.a)
399.111	5.64946437	2.54383612	7	1.07E+08	48127.2708
403.908	6.9181963	3.84945605	15	6.70E+07	10933.9375
428.042	6.7453513	3.84961206	15	4.70E+07	14058.375
435.962	3.82599755	0.98287741	5	5.40E+06	32346.1875
437.126	3.83921777	1.00367492	7	4.10E+06	30811.2917
449.684	3.69779036	0.94143041	7	3.30E+06	26114.625
451.191	5.8340649	3.08689203	9	1.65E+07	9446.64583
534.831	3.32122222	1.00367492	7	1.70E+06	24067.8958

Tabla 4.2: Datos para la obtención del diagrama de Boltzmann del Cr I

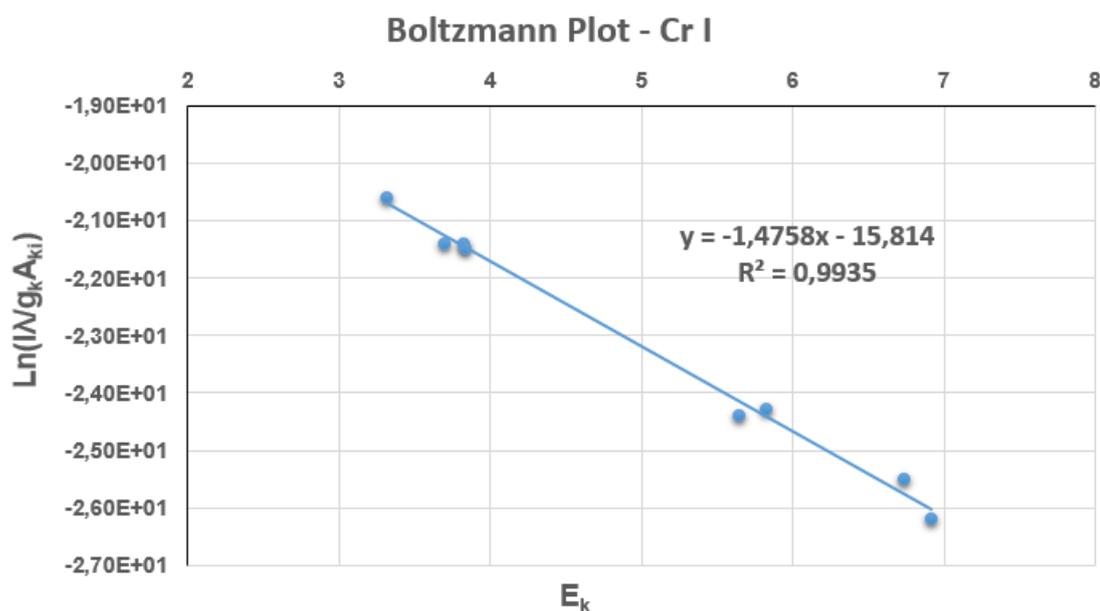


Figura 4.15: Diagrama de Boltzmann realizado para 8 líneas de emisión del Cr I

El diagrama de Boltzmann realizado con el análisis de las 8 líneas seleccionadas para el Cr I se muestra en la figura 4.15. I , λ son la intensidad y la longitud de onda de la transición

desde el nivel superior k con energía E_k y peso estadístico (degeneración g_k) hacia el nivel inferior i donde A_{ki} es la correspondiente probabilidad de transición.

Para el caso de Fe I se seleccionaron 18 líneas de emisión bien resueltas y libres de interferencia. Las longitudes de onda y sus parámetros espectroscópicos se muestran en la tabla 4.3. La base datos del NIST contiene información de líneas de emisión teóricas y experimentales. Fuimos muy cuidadosos al seleccionar las líneas para la realización de los diagramas de Boltzmann, considerando solamente aquellas que tengan referencia experimental. En el caso del hierro se tiene una abundante cantidad de líneas de emisión teórica y experimental y esto permite obtener más datos para la realización de su diagrama de Boltzmann.

Longitud de onda (nm)	Nivel superior de energía (eV)	Nivel inferior de energía(eV)	Degen. del nivel superior	Probabilidad de transición (s^{-1})	Intensidad (u.a)
273.358	5.3932512	0.8589957	9	7.10E+07	17686.0625
295.736	4.3012781	0.1101143	3	1.77E+07	12993.5
299.951	4.9912708	0.8589957	11	1.70E+07	26009.1875
306.724	4.9556301	0.9146022	7	3.12E+07	22716.3125
347.67	3.6863894	0.1212657	3	5.72E+06	30401.1042
349.057	3.602525	0.0515691	7	6.14E+06	40440.0625
355.493	6.3192056	2.8325267	13	1.40E+08	31640.6875
367.991	3.3682564	0	9	1.38E+06	38518.8125
376.379	4.2833082	0.9901111	5	5.44E+07	86201.8958
376.719	4.3012781	1.0110557	3	6.39E+07	83060.5208
378.788	4.2833082	1.0110557	5	1.29E+07	45746.75
379.5	4.2562228	0.9901111	7	1.15E+07	60336.5208
381.296	4.2088832	0.9581573	5	7.91E+06	73172.6875
382.782	4.7954656	1.5573573	5	1.05E+08	105393.104
387.25	4.1908608	0.9901111	5	1.05E+07	74465.2083
398.971	3.2657061	0.0872857	5	2.58E+06	41037
430.79	4.4346127	1.5573573	9	3.38E+07	124886.313
440.475	4.371351	1.5573573	9	2.75E+07	72472.6875

Tabla 4.3: Datos para la obtención del diagrama de Boltzmann del Fe I

El diagrama de Boltzmann obtenido con el análisis de las 18 líneas de emisión del Fe I

se muestra en la figura 4.16.

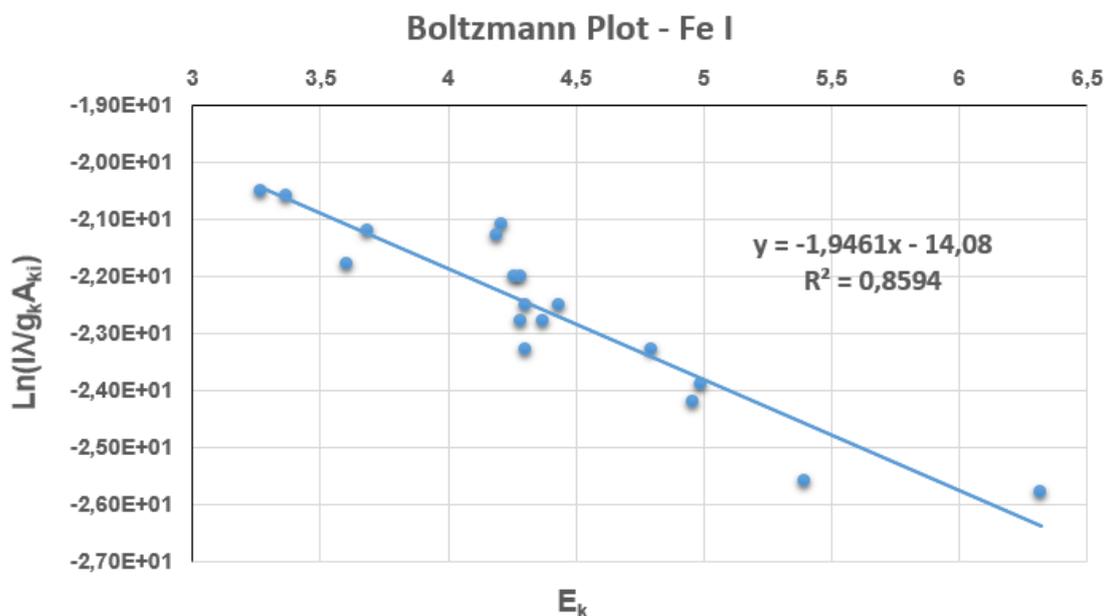


Figura 4.16: Diagrama de Boltzmann realizado para 18 líneas de emisión del Fe I

Para el caso del Ni I se seleccionaron 6 líneas de emisión bien resueltas y libres de interferencia. Las longitudes de onda seleccionadas y sus respectivos parámetros espectroscópicos se muestran en la tabla 4.4. El diagrama de Boltzmann obtenido para el análisis de estas 6 líneas se muestra en la figura 4.17

Longitud de onda (nm)	Nivel superior de energía (eV)	Nivel inferior de energía(eV)	Degen. del nivel superior	Probabilidad de transición (s^{-1})	Intensidad (u.a)
301.2	4.5379197	0.4227783	5	1.30E+08	20909.0208
313.41	4.1672192	0.2123957	5	7.30E+07	21068.4375
331.566	3.8473561	0.1090833	7	5.30E+06	7804.02083
336.956	3.678477	0	7	1.80E+07	25468.8958
345.846	3.7963235	0.2123957	5	6.10E+07	26761.4792
347.254	3.678477	0.1090833	7	1.20E+07	26966.2708

Tabla 4.4: Datos para la obtención del diagrama de Boltzmann del Ni I

Para el cálculo de la temperatura se usará la ecuación 3.25, el cual muestra un comportamiento lineal con pendiente $-\frac{1}{k_B T}$. Esta pendiente teórica será comparada con las pendientes experimentales de cada uno de los gráficos de Boltzmann obtenidos. Como la

constante k_B es conocida ($k_B = 8.617324 \times 10^{-5} eVK^{-1}$) es posible despejar la temperatura T y obtener su valor numérico para cada uno de los casos.

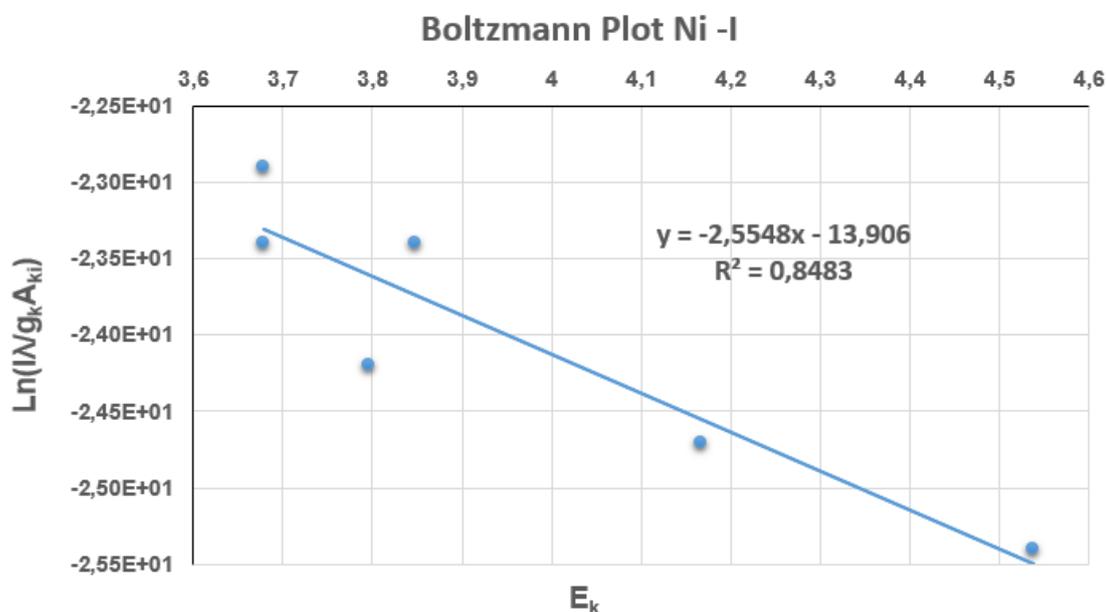


Figura 4.17: Diagrama de Boltzmann realizado para 6 líneas de emisión del Ni I

Usando los diagramas de Boltzmann para el Cr I, Fe I y Ni I obtenemos el valor de la temperatura para cada uno de los elementos y se muestra en la tabla 4.5

Átomo	Temperatura (K)	Temperatura (eV)
Cr I	7863	0.68
Fe I	5962	0.51
Ni I	4542	0.39
Promedio	6122	0.53

Tabla 4.5: Temperatura del plasma LIBS en K y eV

Para nuestro trabajo podemos considerar como valor de la temperatura del plasma al promedio de los valores obtenidos para el Cr I, Fe I y Ni I.

Como se mencionó antes, para el análisis elemental usando LIBS es crítico que el plasma inducido por láser sea ópticamente transparente y esté en equilibrio termodinámico local (LTE). La condición LTE en un plasma establece que la temperatura de excitación que gobierna la distribución de los niveles de energía excitados a través de la ecuación de Boltzmann y la temperatura de ionización que gobierna el equilibrio de ionización a través de la ecuación

de Saha - Boltzmann sean iguales a la temperatura electrónica descrito por una distribución Maxwelliana para sus velocidades. Esto significa que se describe el plasma en LTE con único valor de temperatura T que en nuestro caso sería el promedio mencionado.

Debemos notar que el cálculo de la temperatura para cada elemento muestra resultados diferentes y tomar el promedio no nos salva de esta discusión. Una justificación adecuada sería que en el intervalo de tiempo en el que se tomaron los espectros, el plasma aún no había alcanzado el Equilibrio Termodinámico Local. Y por esta razón el valor de la temperatura obtenido para cada elemento considerado en el análisis nos dan valores diferentes. Es importante mencionar que al no disponer de un equipo LIBS en la UNI no fue posible tomar medidas en diferentes ventanas de detección (intervalos de tiempo) para establecer el ETL.

4.4 Conclusiones

El plasma inducido por láser nanosegundo es una fuente de emisión espectroscópica versátil y fácil de obtener. Sin embargo, la optimización de la técnica de espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS) para el análisis elemental de materiales depende críticamente del conocimiento de los diferentes fenómenos físicos involucrados en la formación, expansión y emisión del plasma. Cambios pequeños en los parámetros de experimentación (propiedades del láser, propiedades del material, propiedades del medio ambiente) desencadenan cambios importantes en las propiedades y el comportamiento del plasma. Por este motivo no existe un modelo físico único que permita entender el fenómeno en las diferentes circunstancias y es necesario seguir realizando investigaciones al respecto.

El espectro de emisión óptica de un plasma LIBS consiste de líneas atómicas e iónicas. Las características de este espectro dependen drásticamente de la temperatura del plasma. Esta dependencia es lo que permite hacer un diagnóstico de la temperatura del plasma a partir del espectro de emisión experimental. El concepto de equilibrio termodinámico local (ETL) es fundamental para la técnica LIBS ya que en esta situación se considera que los procesos de excitación y desexcitación son compensados por su efecto inverso y el plasma puede ser descrito localmente por parámetros macroscópicos como la temperatura. Para un análisis LIBS se asume que el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico local en el tiempo definido para la adquisición, con el fin de describirla a partir de principios conocidos como la Ley de Maxwell, la ley de Boltzmann y la ley de Saha - Boltzmann.

Se desarrolló un protocolo para la implementación y medición de experimentos LIBS, además de una metodología de análisis de espectros LIBS para la identificación elemental de los componentes del acero y la realización de curvas de calibración. Se realizaron curvas de calibración para el Mn (403.449 nm, 476.238 nm) y Si (390.552 nm) dando lugar a su generalización para otros elementos. Las curvas de calibración obtenidas muestran un comportamiento lineal como era lo esperado. Las curvas mencionadas permiten obtener la concentración elemental de muestras desconocidas a partir de muestras patrón con composición y concentración elemental conocida. En este sentido, se ha mostrado la potencialidad de la técnica LIBS para proporcionar de manera inmediata un análisis multi-elemental de una muestra sólida como el acero. La simplicidad en obtener la fuente de emisión espectroscópica es una de las ventajas principales del sistema LIBS. La implementación de equipos LIBS en líneas de producción metálicas puede mejorar el control de calidad, reduciendo significativamente los costos. Tomando como ejemplo el estudio de aceros realizado en esta tesis, se podría determinar en línea la composición de los aceros además de tener la posibilidad de controlar la posible presencia de impurezas y contaminantes.

Además del análisis elemental de materiales, el espectro obtenido por la técnica LIBS puede usarse para hacer un diagnóstico de la temperatura del plasma. El método más conocido para el cálculo de la temperatura de plasmas en equilibrio termodinámico local (ETL) son los diagramas de Boltzmann. Asumiendo que el plasma usado para la obtención de nuestros espectros se encuentra en equilibrio termodinámico local fue posible la realización de diagramas de Boltzmann para el Cr I, Fe I y Ni I obteniendo una temperatura promedio del plasma de 6122K (0.53eV) lo cual concuerda con temperaturas de plasmas LIBS obtenidos por otros autores para materiales con composición metálica [75] [78].

Aunque en este trabajo no se muestra un estudio computacional. El estudio bibliográfico realizado nos muestra que en el caso de usar láser nanosegundo es posible describir la formación y expansión del plasma en base a los modelos fototérmico e hidrodinámico respectivamente. Las ecuaciones usadas en estos modelos pueden ser resueltas numericamente por métodos convencionales como elementos finitos o volúmenes finitos. El estudio computacional nos permitiría calcular algunas propiedades del plasma de manera más sencilla que los procedimientos experimentales y podríamos evaluar diferentes circunstancias experimentales de manera más rápida.

Apéndice A

Índice de Refracción Complejo

Para hacer una descripción microscópica de la constante dieléctrica, iniciaremos con el modelo propuesto por Lorentz para el movimiento del electrón.

$$m_e^* \frac{d^2 y}{dt^2} + m_e^* \gamma \frac{dy}{dt} + m_e^* \omega_0^2 y = -e E_y \quad (\text{A.1})$$

Considerando $E_y(t) = E_0 e^{-i\omega t}$ $y(t) = y_0 e^{-i\omega t}$, donde la fase está incorporada en E_0 y y_0 haciendo estos parámetros números complejos. Reemplazando en la ecuación A.1 obtenemos:

$$y_0 = \frac{-e E_0 / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (\text{A.2})$$

Durante las oscilaciones del dipolo atómico, el núcleo se mantiene casi estacionario debido a su alta masa, mientras que el electrón oscila avanzando y retrocediendo a una frecuencia ω_0 . Las oscilaciones producen un dipolo que varía en el tiempo adicionalmente a cualquier dipolo permanente en el átomo. La magnitud del dipolo que varía en el tiempo está dado por $p_y(t) = -ey(t)$, donde $y(t)$ es el desplazamiento dependiente del tiempo desde la posición de equilibrio. Este dipolo formado es una contribución adicional a la polarización macroscópica (dipolos por unidad de volumen) del medio.

Si N es el número de átomos por unidad de volumen, la polarización resonante estaría dado por.

$$P_{resonante} = Np = -Ney(t) = \frac{Ne^2}{m} \frac{E_y(t)}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (\text{A.3})$$

$$\text{Sabemos que } \bar{D} = \epsilon_0 \bar{E} + \bar{P}$$

Estamos interesados en la respuesta óptica a frecuencias cercanas a ω_0 , entonces separaremos la polarización en la parte no resonante y resonante, quedando finalmente:

$$\bar{D} = \epsilon_0 \bar{E} + \epsilon_0 \chi \bar{E} + \bar{P}_{resonante} \quad (\text{A.4})$$

Por simplicidad consideraremos que el material es isotrópico $\bar{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \bar{E}$. Reemplazando la expresión A.3 obtenemos:

$$\epsilon_r(w) = 1 + \chi + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{(w_0^2 - w^2 - i\gamma w)} \quad (\text{A.5})$$

Por otro lado la solución a la ecuación de Maxwell para el campo eléctrico se expresa como:

$$\bar{E}(z, t) = \bar{E}_0 e^{i(kz - wt)} \quad (\text{A.6})$$

Se define el índice de refracción complejo $n' = n + ik'$, el vector de onda estará entonces definido como $k = \frac{w}{c} n' = (n + ik') \frac{w}{c}$. Reemplazando en la ecuación A.6 obtenemos:

$$\bar{E}(z, t) = \bar{E}_0 e^{i(wzn'/c - wt)} = \bar{E}_0 e^{-wzk'/c} e^{i(wnz/c - wt)} \quad (\text{A.7})$$

En esta ecuación notamos que hay un factor de atenuación resultando un decaimiento exponencial de la onda dentro del medio. La intensidad de la luz estaría dado por:

$$I(z) = EE^* = E_0^2 e^{(-2wzk'/c)} \quad (\text{A.8})$$

Comparando esta ecuación con la ecuación 2.2 (Ecuación de Lambert-Beer) se obtiene el coeficiente de absorción α

$$\alpha = \frac{2wk'}{c} \quad (\text{A.9})$$

En el caso de los metales podemos considerar $\chi = 0$ (no hay contribución de este tipo de polarización) y como no hay fuerza restauradora se considera que $w_0 = 0$. En la ecuación A.5 tendremos.

$$\epsilon_r(w) = 1 - \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{(w^2 + i\gamma w)} \quad (\text{A.10})$$

Se define la frecuencia del plasma como $w_p = \left(\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m}\right)^{1/2}$. En el caso de los metales γ es el valor inverso del tiempo de relajación τ . La ecuación A.10 puede separarse en una parte real y otra compleja, quedando finalmente.

$$\epsilon_r(w) = 1 - \frac{w_p^2}{w^2 + \gamma^2} + i \frac{\gamma w_p^2}{w(w^2 + \gamma^2)} \quad (\text{A.11})$$

Como $\gamma = 1/\tau$ y $\epsilon_r(w) = \sqrt{n'} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$. Comparando con la ecuación A.11 se obtiene que $\epsilon_1 = 1 - \frac{w_p^2 \tau^2}{1 + w^2 \tau^2}$ y $\epsilon_2 = \frac{w_p^2 \tau}{w(1 + w^2 \tau^2)}$.

Para frecuencias que satisfacen $w\tau \ll 1$ (visible, infrarojo) se obtiene que $k' = \left(\frac{\epsilon_2}{2}\right)^2 = \left(\frac{w_p^2 \tau}{2w}\right)^{1/2}$. Reemplazando en la ecuación A.9 obtenemos una expresión mas apropiada para el coeficiente de absorción α .

$$\alpha = \left(\frac{2\tau w_p^2 w}{c}\right)^{1/2} \quad (\text{A.12})$$

Apéndice B

Estudio bibliográfico: Modelamiento de la ablación láser

Durante más de dos décadas, los investigadores han hecho grandes esfuerzos para modelar el proceso de ablación láser. Numerosos autores han trabajado en el modelado de la interacción láser - objetivo y en la expansión del plasma formado durante el proceso. En la literatura hay una variedad de modelos de ablación láser propuestas para diferentes regímenes de ablación en función de la duración del pulso láser (ns, ps, fs), de la longitud de onda (UV, visible, IR), la irradiancia del haz láser ($10^4 - 10^{10} W/cm^2$), del material objetivo (metales, cerámicos, polímeros, material biológico, etc.) y del ambiente atmosférico (vacío o gas a baja presión). Una de las primeras síntesis bibliográficas de la modelización de la ablación láser fue presentado por *Amoruso et al.* [21]. Ellos presentan una retrospectiva de los modelos desarrollados hasta finales de los 90 y un resumen de las técnicas experimentales utilizadas para caracterizar plasmas inducidos por láser. Unos años después *Capitelli et al.* [29] también dan un resumen de enfoques teóricos y numéricos utilizados para modelar diversas etapas del proceso de ablación láser. En estos modelos, el enfoque térmico a menudo se ha utilizado para simular la transferencia de calor en el objetivo, la fusión y la vaporización del material. Esto permitió a los autores estimar la distribución de temperatura en el objetivo, la profundidad de ablación, la tasa de evaporación del material, etc. Para describir la expansión del plasma en un ambiente gaseoso, se desarrollaron diferentes modelos analítico, hidrodinámico y Monte Carlo. Estos modelos tienen en cuenta la absorción de la radiación láser por el plasma, la cinética del plasma (excitación y ionización de átomos/iones por impacto de electrones, el proceso de recombinación), así como la difusión y la interacción de

las partículas del material ablatado con el gas ambiente. Los resultados de estos modelos, tales como la evolución temporal, la velocidad, la presión de la pluma de ablación láser y la distribución de los parámetros del plasma (la temperatura y la densidad) se comparan luego con los resultados experimentales.

B.1 Transferencia de calor y fusión del material

Peterlongo et al. desarrollaron un modelo para describir la ablación del aluminio por láser pulsado de 30 ns y fluencia de 3 - 4 J/cm^2 en presencia de un gas a presión atmosférica [31]. Ellos proponen un modelo térmico unidimensional para describir la transferencia de calor en el material tomando en cuenta la atenuación exponencial (Ley de Lambert - Beer) de la radiación láser debido a la absorción dentro del material. Es decir, consideraron al láser como una fuente volumétrica en el material. Para describir la transición de fase sólido - líquido usan el método denominado límite de Stefan. Desde el momento en que la vaporización inicia, introducen un término más en la ecuación de transferencia de calor en el material objetivo, esto para tener en cuenta el movimiento de recesión de la interfase líquido - vapor, mientras que la pérdida de energía gastada para la transformación de líquido a vapor se introduce como una condición de contorno. Para calcular la presión de vapor sobre la superficie del material utilizan la ecuación de Clausius - Clapeyron. En términos de resultados, dan la evolución temporal de la temperatura en la superficie del objetivo y la velocidad de recesión de la interface líquido - vapor.

Vertes et al. estudiaron la ablación de cobre (Cu) por un láser excimer de longitud de onda de 351nm, de duración de pulso 10 ns y irradiancia de 0.1 - 1.1 GW/cm^2 [32]. Desarrollaron un modelo térmico 1D con una fuente de calor volumétrica. Debido a los diferentes valores de las propiedades termofísicas del material en estado sólido y líquido, tratan por separado la transferencia de calor en ambos casos. La vaporización es tratada como una vaporización normal. A nivel de resultados, ellos presentan la evolución temporal de la temperatura en la superficie de la muestra.

Jeong et al. desarrollan un modelo 1D para simular la ablación de aluminio con un láser de 30 ns de duración de pulso en un ambiente de aire [33]. Ellos consideraron en su estudio irradiancias láser para las que no hay formación de plasma, es decir, el vapor y gas ambiente se consideran transparentes a la radiación láser, esto es válido para láseres de baja densidad

de potencia. Los autores consideran el láser como una fuente de calor superficial y se introduce en las ecuaciones como un término en la condición de frontera en la superficie de la muestra. Este modelo permite simular la transferencia de calor en la muestra, la fusión y la vaporización del aluminio, así como la formación de la capa de Knudsen y la dinámica del vapor de aluminio y el aire circundante. Los autores estudian la variación de la fluencia láser para alcanzar el umbral de vaporización del aluminio con la reflectividad de la superficie del objetivo. Examinan también la influencia de la presión del ambiente ($P = 0.1 - 1 \text{ atm}$) y de la fluencia del láser ($F = 1 - 9 \text{ J/cm}^2$) sobre el valor del número de Mach, que determina la velocidad del vapor en el límite de la capa de Knudsen.

Gusarov et al. desarrollaron un modelo para describir la ablación láser nanosegundo (duración de pulso de pulso 10 ns, fluencia de algunos J/cm^2 y longitudes de onda: 248 nm, 532 nm, 1064 nm) de una muestra de grafito y oro en vacío o helio a baja presión [34] [35]. En este trabajo los autores consideran la fuente de calor como una fuente superficial, teniendo en cuenta que la profundidad de absorción de la radiación láser en un metal es muy pequeña. La ecuación de conducción de calor propuesta describe el problema de Stefan para describir la transición de fase sólido - líquido y el movimiento de la interfase. Como resultado presentan la evolución temporal de la temperatura de la superficie. Años más tarde, mejoraron el modelo térmico teniendo en cuenta la cinética de evaporación superficial [36]. La ecuación de transferencia de calor en el objetivo y las ecuaciones de dinámica de fluidos se acoplaron por el balance de masa y energía en la superficie de la muestra y las condiciones de la capa de Knudsen. Tomaron en cuenta la radiación térmica emitida por el objetivo, la pérdida de energía durante la vaporización del material y el intercambio de calor entre la fase líquida y gaseosa. Usando este modelo los autores simulaban la ablación de aluminio y oro para dos haces láser ($\lambda_1 = 193 \text{ nm}$, $\tau_1 = 12 \text{ ns}$, $F_1 = 5.3 \text{ J/cm}^2$ y $\lambda_1 = 266 \text{ nm}$, $\tau_1 = 6 \text{ ns}$, $F_1 = 3.5 \text{ J/cm}^2$) en presencia de argón a presión atmosférica. Consideraron que bajo estas condiciones no se produce la ruptura óptica del vapor y la consecuente formación del plasma.

Bogaerts et al. desarrollaron un modelo 1D para simular la ablación de Cu con un láser de longitud de onda 266 nm, duración de pulso 10 ns, irradiancia 0.01 - 10 GW/cm^2 en vacío y en presencia de Helio a presión atmosférica [37] [38]. En el modelo el láser se considera como una fuente volumétrica de calor y la transferencia de calor en el metal es tratado separadamente, en la fase sólida y en la fase líquida. En su modelo tienen en cuenta la absorción de la radiación láser por el plasma (por el proceso de bremsstrahlung inverso y fotoionización [38]).

Como resultado ellos muestran la distribución de temperatura en el material, la evolución temporal de la temperatura en la superficie del material objetivo, la velocidad de retroceso de la interfaz líquido - vapor y la profundidad de fusión y vaporización. Además estudiaron la influencia de la reflectividad del objetivo así como la duración del pulso y la irradiancia láser.

Fang et al. presentan un modelo térmico que tiene en cuenta la absorción láser por el plasma así como la dependencia del coeficiente de absorción del material en función de la temperatura [39]. Usan el modelo para simular la ablación de muestras de Hierro (Fe) con un láser UV (266 nm) de duración de pulso 60 ns y fluencia de 1-6 J/cm². En el modelo, la transferencia de calor en la muestra se trata de manera separada para el metal sólido y líquido. Desde el momento en que la temperatura en la superficie del objetivo se hace mayor que la temperatura de fusión del metal, la vaporización comienza y se forma el plasma sobre la superficie del objetivo, por lo que se hace necesario tener en cuenta el apantallamiento plasma (plasma shielding). En el caso de longitud de onda UV, la fotoionización se considera dominante en el proceso de absorción por el plasma, por este motivo solo tomaron en cuenta este efecto. En términos de resultados presentan la distribución espacial y evolución temporal de la temperatura en el material objetivo teniendo en cuenta el efecto de apantallamiento y la dependencia de la profundidad de ablación con la fluencia del láser.

Aghaei et al. desarrollaron un modelo 1D para simular la ablación de Cu con un láser de 10 ns, longitud de onda de 266 nm, y irradiancia 0.1 - 1GW/cm² en presencia de Helio a presión atmosférica [40]. En su modelo tienen en cuenta el efecto del apantallamiento plasma (plasma shielding) debido a la absorción de la radiación láser por el plasma mediante procesos de bremsstrahlung inverso y fotoionización. Como resultado presentan la distribución espacial y la evolución temporal de la temperatura en la muestra.

En síntesis: En la interacción de un láser nanosegundo con un material metálico, una parte de la energía del láser es reflejada por la superficie de la muestra y la otra parte es absorbida hasta cierta profundidad denominada profundidad de penetración del material. Este efecto es tomado en cuenta en casi todos los modelos mencionados previamente. La energía láser absorbida es rápidamente convertida en calor y se transfiere por conducción térmica dentro del material hasta una profundidad llamada profundidad de difusión térmica. Esta magnitud, así como la velocidad de transferencia de calor en el material objetivo depende de la difusividad térmica del material. En la mayoría de los modelos, la transferencia de calor se

describe por la ecuación unidimensional de transferencia de calor por conducción, donde se representa la fuente de calor (la energía láser absorbida por el material) como una fuente volumétrica [31] [32] [37] [38] [40] o como una fuente superficial [33] [34] [35] [36] teniendo en cuenta que la profundidad de absorción de la radiación láser en un metal es muy pequeña (10^{-8} m). Seguido a la absorción de la energía láser y la transferencia de calor en el material, la temperatura de la superficie de la muestra aumenta hasta que alcanza la temperatura de fusión. En esta etapa, una parte de la energía del láser se utiliza para fundir el material. Después de la transición de fase, las propiedades físicas del material cambian. Con el fin de tener en cuenta este efecto, algunos autores han tratado por separado la transferencia de calor en el material sólido y líquido [32] [39]. Otros autores utilizaron la condición de límite de Stefan (o problema de Stefan) [31] [34] [35] [36]. Algunos autores (Bogaerts y Aghaei) [38] [40] no especifican este detalle en su artículo.

B.2 Vaporización del material y la capa de Knudsen

Con el continuo incremento de temperatura la superficie del material alcanza la temperatura de vaporización y comienza la vaporización de la superficie del metal líquido. En el caso de vaporización normal, la tasa de vaporización está dado por la ecuación de Hertz - Knudsen [31] [32] [33] y la presión del vapor metálico formado sobre la superficie puede ser calculado usando la ecuación de Clausius - Clapeyron [31] [32] [33] [38] [39] [40]. Aquí estamos suponiendo que el metal líquido está en equilibrio termodinámico con el vapor metálico saturado. La gran mayoría de autores consideran por simplicidad que la vaporización del material en régimen nanosegundo se realiza por el mecanismo de vaporización normal [31] [32] [33] [38] [39] [40]

En el caso de muy alta radiación láser, esta suposición no es correcta. Diferentes mecanismos de vaporización en el caso de ablación láser nanosegundo fueron estudiados por Kelly y Miotello [41]. Ellos muestran que para irradiancias láser muy altas, además de la vaporización normal otro mecanismo de vaporización llamado vaporización explosiva puede presentarse. En este caso, una capa de líquido sobrecalentado en la superficie de la muestra se transforma rápidamente en una mezcla de vapor y gotas de metal líquido.

Para tener en cuenta la energía gastada en la vaporización del material luego de alcanzar la temperatura de vaporización, algunos autores introducen un término en la expresión de la

condición de frontera correspondiente a la interfase líquido - vapor [31] [33] [35] [39]. Adicionalmente varios autores también tuvieron en cuenta la recesión de la interface líquido - vapor debido a la vaporización, introduciendo para ello un término adicional en la ecuación de transferencia de calor en la muestra [31] [33] [38] [39] [40].

Para describir la transición de la fase líquida a la fase gaseosa del material, un tipo de discontinuidad denominada "Capa de Knudsen" forma parte de varios modelos de ablación láser [31] [33] [35] [38] [40]. La capa de Knudsen representa una capa muy fina de vapor contigua a la interfase líquido - vapor que aparece después de una vaporización rápida del material durante el impacto láser. En esta capa la distribución de velocidades de los átomos del vapor inicialmente de tipo semi-Maxwelliano se transforma en una distribución de velocidades Maxwelliana. Es decir, se establece una distribución de equilibrio. La capa de Knudsen se caracteriza por un cambio discontinuo de los parámetros del vapor como la temperatura, la densidad y la presión del vapor.

Efecto de apantallamiento (Plasma Shielding): Cuando la irradiancia láser supera los 0.3 GW/cm^2 una pluma de plasma se forma sobre la superficie del material [42]. Este plasma es opaco a la radiación láser y se absorbe significativamente la energía de la parte final del pulso debido al proceso de bremsstrahlung inverso y/o fotoionización. Así, la energía del haz láser que llega a la superficie del material objetivo se reduce significativamente y este efecto denominado "plasma shielding" tiene que ser incluido en los modelos que permitan estudiar adecuadamente la formación y expansión del plasma. La mayor parte de los modelos viejos [31] [32] [33] [35] no toman en cuenta este efecto de mucha importancia debido al hecho de que la irradiación láser utilizados en estos modelos son relativamente bajos ($I < 1 \text{ GW/cm}^2$) y casi no hay formación de plasma. Los modelos recientes [38] [39] [40] [43] sí tienen en cuenta este efecto.

Para poder calcular el coeficiente de absorción de radiación del plasma es necesario conocer los parámetros del plasma formado (densidad de electrones, densidad de iones, densidad de átomos neutros, temperatura) y para conocer la distribución espacial y temporal de estos parámetros es necesario modelar la formación y expansión del plasma teniendo en cuenta todos los procesos físicos que tienen lugar en él. Esto conduce a un acoplamiento inevitable entre los procesos de interacción láser - material, interacción láser-plasma y la expansión del plasma. Lo cual implica que las diferentes ecuaciones del modelo tienen que ser resueltas de manera simultánea en el tiempo, lo que evidentemente es muy complicado de realizar.

Bibliografía

- [1] L. J. RADZIEMSKY, D.A. CREMERS, *Laser Induced Plasmas and Applications*. Marcel Dekker.Inc., 1989.
- [2] S. ATZENI, J. MEYER-TER-VEHN, *The Physics of Inertial Fusion: Beam Plasma Interaction, Hydrodynamics, Hot Dense Matter*. Oxford Science Publications.2009.
- [3] PETER SCHAAF, *Laser Processing of Materials: Fundamentals, Applications and Developments*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.2010.
- [4] DIETER BAUERLE, *Laser Processing and Chemistry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.2011.
- [5] GUOWEI YANG, *Laser ablation in liquids: Principles and Applications in the preparation of nanomaterials*. Pan Stanford Publishing Pte.Ltd, 2012.
- [6] CREMERS D.A, RADZIEMSKY L.J, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Jhon Wiley and Sons. Ltd, 2013.
- [7] MIZIOLEK A., PALLESCHI V., SCHECHTER I., *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. Cambridge University Press, Cambridge, UK.2010.
- [8] H. LUBASTSCHOWSKI, A. HEISTERKAMP, F. WILL, A. SINGH, J. SERBIN, A. OSTERDORF, O. KERMANI, R. HEERMANN, R. WELLING, AND W. ERTMER, *Medical applications for ultrafast laser pulses*. RIKEN Review, 50,2003.
- [9] J. W. ROBINSON, *Atomic Spectroscopy*. 2nd ed. rev. and expanded, Marcel Dekker, Inc., New York 1996.
- [10] E. H. EVANS, *An introduction to Analytical Spectrometry*. John Wiley and Sons, Chichester, 1998.

- [11] E. RUNGE, *Spectrochemical analysis using a pulsed laser source*. Spectrochimica Acta, 20 (1964) 733-736.
- [12] L. E. GARCÍA, J. AMADOR-HERNANDEZ, J. M. FERNANDEZ-ROMERO, *Characterization of jewelry products by laser-induced breakdown spectroscopy*. Anal Chim Acta 457(2002) 247-256.
- [13] A. DE GIACOMO, M. DELL'AGLIO, O. DE PASCALE, R. GAUDIUSO, R. TEGHIL, A. SANTAGATA, G. P. PARISI, *ns- and fs-LIBS of copper-based-alloys: A different approach*, Appl SurfSci 253(2007) 7677-7681.
- [14] L. BURGIO, K. MELESSANAKI, M. DOULGERIDIS, D. ANGLOS, *Pigment identification in paintings employing laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy*. Spectrochimica Acta B 56(2001) 905-913.
- [15] A. DE GIACOMO, M. DELL'AGLIO, O. DE PASCALE, R. GAUDIUSO, A. SANTAGATA, R. TEGHIL, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy methodology for the analysis of copper-based-alloys used in ancient artworks*. Spectrochim Acta B 63(2008) 585
- [16] G. S. SENESI, M. DELL'AGLIO, R. GAUDIUSO, A. DE GIACOMO, C. ZACCONE, O. DE PASCALE, T. M. MIANO, M. CAPITELLI, *Heavy metal concentrations in soils as determined by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), with special emphasis on chromium*. Environ Res 109(2009)413-420.
- [17] V. JUVÉ, R. PORTELLI, M. BOUERI, M. BAUDELET, J. YU, *Space-resolved analysis of trace elements in fresh vegetables using ultraviolet nanosecond laser induced breakdown spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 63(2008)1047-1053.
- [18] D. A. RUSAK, B. C. CASTLE, B. W. SMITH, J. D. WINEFORDNER, *Fundamentals and Applications of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Crit. Rev. Anal. Chem. 1997, 27(4), 257-290.
- [19] D. A. RUSAK, B. C. CASTLE, B. W. SMITH, J. D. WINEFORDNER, *Recent Trends and the Future of Laser Induced Plasma Espectroscopy*. TrAC 1998, 17 (8/9), 453-461
- [20] K. SONG, Y. I. LEE, J. SNEDDON, *Applications of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Appl. Spectrosc. Rev. 1997, 32(3), 183-235.

- [21] S. AMORUSO, R. BRUZZESE, N. SPINELLI, R. VELOTTA, *Characterisation of laser-ablation plasmas*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Opticas Physics 32 (1999) R131-R171.
- [22] O. SVELTO, *Principles of Lasers*. Plenum Press, Fourth edition, New York.
- [23] C. COHEN - TANNOUJJI , *Quantum Mechanics*, Wiley Interscience.
- [24] J. M. CABRERA, F. AGULLÓ Y F. J. LÓPEZ, *Óptica electromagnética II: Materiales y aplicaciones*, Addison-Wesley/Universidad Autónoma de Madrid.
- [25] A. M. PROKHOROV, *Laser Heating of Metals*. Taylor Francis, Inc., 1990.
- [26] M. VON ALLMEN, A. BLATTER, *Laser-Beam Interactions with Materials*. Springer, Berlin.1998.
- [27] J. F. READY, *Effects of high-power laser radiation*. Academic Press, 1971.
- [28] N. M. BULGAKOVA, A. V. BULGAKOV, *Pulsed laser ablation of solids: transition from normal vaportization to phase explosion*, Appl. Phys. A 73, 199-208 (2001)
- [29] M. CAPITELLI, A. CASAVOLA, G. COLONNA, A. DE GIACOMO, *Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects*. Spectrochimica Acta Part B 59(2004) 271-298.
- [30] S. S. WELLERSHOFF, J. HOHLFELD, J. GUDDE, E. MATTHIAS, *The role of electron-phonon coupling in femtosecond laser damage of metals*. Applied Physics A 69(1999) S99-S107.
- [31] A. PETERLONGO, A. MIOTELLO AND R. KELLY, *Laser-pulse sputtering of aluminium: Vaportization, boiling, superheating and gas-dynamic effects*. Physical Review E 50(6), (1994) 4716-4727.
- [32] A. VERTES, R. W. DREYFUS, D. E. PLATT, *Modelling the thermal-to-plasma transitions for Cu photoablation*. IBM Journal of Research and Development 38(1), (1994) 3 -10.
- [33] S. H. JEONG, R. GREIF, R. E. RUSSO, *Numerical modeling of pulsed evaporation of aluminium targets*. Applied Surface Science 127-129, (1998) 177-183.

- [34] A. V. GUSAROV, A. G. GNEDOVETS, I. SMUROV, *Two-dimensional gas-dynamic of laser ablation in an ambient gas*. Applied Surface Science 154-155, (2000) 66-72.
- [35] A. V. GUSAROV, A. G. GNEDOVETS, I. SMUROV, *Gas dynamics of laser ablation: influence of ambient atmosphere*. Journal of Applied Physics 88(7), (2000) 4352-4364.
- [36] A. V. GUSAROV, I. SMUROV, *Thermal model of nanosecond pulsed laser ablation: Analysis of energy and mass transfer*. Journal of Applied Physics 97,(2005) 014307.
- [37] A. BOGAERTS, Z. CHEN, R. GIJBELS, A. VERTES, *Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modelling?*. Spectrochimica Acta Part B 58, (2003) 1867-1893.
- [38] A. BOGAERTS, Z. CHEN, *Effects of laser parameters on laser ablation and laser-induced plasma formation: A numerical modelling investigation*. Spectrochimica Acta Part B 60,(2005) 1280 -1307.
- [39] R. FANG, D. ZHANG, Z. LI, F. YANG, L. LI, X. TAN, M. SUN, *Improved thermal model and its application in UV high-power laser ablation of metal target*. Solid State Communications 145,(2008) 556-560.
- [40] M. AGHAEI, S. MEHRABIAN, S. H. TAVASSOLI, *Simulation of nanosecond pulsed laser ablation of copper samples: A focus on laser induced plasma radiation*. Journal of Applied Physics 104, (2008) 053303
- [41] R. KELLY, A. MIOTELLO, *Comments on explosive mechanism of laser sputtering*. Applied Surface Science 96-98 (1996) 205-215.
- [42] X. MAO, R. E. RUSSO, *Observation of plasma shielding by measuring transmitted and reflected laser pulse temporal profiles*. Applied Physics A: Materials Science and Processing 64(1997) 1-6.
- [43] G. CLAIR, D. L'HERMITE, *1D modelling of nanosecond laser ablation of copper samples in argon at 1atm with a wavelength of 532 nm*. J. Appl. Physics. 110(2011)
- [44] M. FOX, *Optical Properties of Solids*. Oxford: Oxford University Press, 2010.
- [45] G. CLAIR, *Etudes Théorique et Experimentale Des Plasmas Produits Par Laser en Vue de Leur Application a L'analyse Chimique Des Materiaux en Environnement Complexe*.

Thèse présentée en vue d'obtenir le grade de Docteur. Université D'aix - Marseille II - CEA 2011.

- [46] N. W. ASHCROFT AND N. D. MERMIN, *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Philadelphia, 1976.
- [47] P. DRUDE, *Annalen der Physik*. 1900, 1: 566, 3:396.
- [48] D. R. LIDE, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 82nd edn: CRC, Boca Raton, 2010.
- [49] P. ATKINS, J. DE PAULA, *Physical Chemistry*. Night Edition, W. H. Freeman and Company, New York - 2010
- [50] C. J. KNIGHT, *Theoretical Modeling of Rapid Surface Vaporization with Back Pressure*. AIAA J. 17, 519 (1979).
- [51] S. I. ANISIMOV, *Vaporization of metal absorbing laser radiation*. Soviet Physics Jettussr, 27(1), 1968.
- [52] C. J. KNIGHT, *Evaporation from a cylindrical surface into vacuum*. Journal of Fluid Mechanics, 75 :469 - 486, 1976.
- [53] R. G. ROOT, *Ch. 2: Modeling of Post-Breakdown Phenomena in Laser Induced Plasmas and Applications*. ed. L. J. Radziemski and D. A. Cremers, New York: Dekker 1989.
- [54] L. D. LANDAU, E. M. LIFSHITZ, *The classical theory of fields*. Addison - Wesley, 1962.
- [55] S. WEN, X. MAO, R. GREIF, E. RUSO, *Radiative cooling of laser ablated vapor plumes: Análisis experimental y teórico*. J. Appl. Phy. 100(2006) 053104.
- [56] D. H. MENZEL AND C. L. PEKERIS, *Absorption coefficients and hydrogen line intensities*. Mon. Not. R. Astron. Soc. 96(1935) 77-96.
- [57] L. M. BIBERMAN, G. E. NORMAN AND K. N. ULYANOV, *On the calculation of Photoionization Absorption in Atomic Gases*, Opt. Spectrosc. 10(1961) 297.
- [58] Y. S. TOULOUKIAN, *Thermophysical Properties of Matter*. IFI/Plenum, New York, 1970.

- [59] T. FUJIMOTO, R. W. P. MCWHIRTER, *Validity criteria for local thermodynamic equilibrium in plasma spectroscopy*, Phys. Rev. A 42, 6588 - 6601 (1990)
- [60] H. R. GRIEM, *Plasma Spectroscopy*, Cambridge University Press, 1997.
- [61] T. FUJIMOTO, *Plasma Spectroscopy*, Clarendon Press, Oxford, 2004.
- [62] J.A. M. VAN DER MULLEN, *On the atomic state distribution function in inductively coupled plasmas, I. Thermodynamic equilibrium considered on the elementary level*. Spectrochim. Acta Part B 44(1989) 1067-1080.
- [63] G. CRISTOFORETTI, A. DE GIACOMO, M. DELL'AGLIO, S. LEGNAIOLI, E. TOGNONI, V. PALLESCHI, N. OMENETTO, *Local thermodynamic equilibrium in laser-induced breakdown spectroscopy: beyond the McWhirter criterion*. Spectrochim. Acta Part B 65(2010) 86-95.
- [64] MA QIANLI, *Structure et dynamique du plasma induit par laser en propagation dans un gaz ambiant d'argon*, Ph.D. thesis, Université De Lyon, 2012.
- [65] R. W. P. MCWHIRTER, R. H. HUDDLESTONE, S. L. LEONARD, *Plasma Diagnostic Techniques*, Chapitre 5, Academic Press, New York, 201 - 264 (1965).
- [66] H. W. DRAWIN, *Validity conditions for Local Thermodynamic Equilibrium*, Z. Phys. 228(1969) 99-119.
- [67] W. DEMTRODER, *Laser Spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin.
- [68] N. KONJEVIC, M. IVKOVIC AND S. JOVICEVIC, *Spectroscopic diagnostics of laser induced plasmas*, Spectrochim. Acta Part B 65(2010) 593 - 602.
- [69] C. ARAGON, J. A. AGUILERA, *Characterization of laser induced plasma by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods*, Spectrochim. Acta Part B 63(2008) 893-916.
- [70] M. KUNTZ, *A new implementation of the Humlicek algorithm for the calculation of the Voigt profile function*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 57,819-824(1997).
- [71] E. TOGNONI, V. PALLESCHI, M. CORSI, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*, Cambridge, University Press, 2006.

- [72] J. C. DIAZ ROSADO, *Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Inducido por Láser*, Tesis para optar el grado de Maestro en Ciencias con Mención en Física - Universidad Nacional de Ingeniería 2011.
- [73] H. C. LIU, X. L. MAO, J. H. YOO, R. E. RUSSO, *Early phase laser induced plasma diagnostic and mass removal during single-pulse laser ablation of silicon*, *Spectrochimica Acta Part B* (1999) 54, 1607-1624.
- [74] Y. LEE, K. SONG, J. SNEDDON, *Laser Induced Plasmas for Analytical Spectroscopy*, *Laser in Analytical Atomic Spectroscopy*, VHC publisher Inc., New York, 1997, pp. 197-236.
- [75] M. MILAN, J. J. LASERNA, *Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation*. *Spectrochimica Acta Part B* (2001)56,275-288.
- [76] D. W. HAHN, N. OMENETTO, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma-Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community*, *Appl. Spectrosc.* 64(2010) 335A-366A.
- [77] A. CIUCCI, M. CORSI, V. PALLESCHI, S. SALVETTI, E. TOGNONI, *New procedure for quantitative elemental analysis by laser induced plasma spectroscopy*, *Appl. Spectroscopy* 53 (1999) 960-964.
- [78] B. LE DROGOFF, J. MARGOT, M. CHAKER, M. SABSABI, O. BARTHELEMY, T. JOHNSTON, S. LAVILLE, F. VIDAL, Y. VON KAENEL, *Temporal characterization of femtosecond laser pulses induced plasma for spectrochemical analysis of aluminum alloys*. *Spectrochimica Acta Part B* (2001) 56,987-1002.
- [79] O. BARTHÉLEMY, . *Spectrochimica Acta Part B*, 60(2005) 905-914.
- [80] ATOMIC SPECTRA DATABASE, <http://physics.nist.gov>