ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

EFECTOS DE LA APLICACIÓN DE UN CAMPO ELÉCTRICO ESTÁTICO SOBRE LA DINÁMICA Y PARÁMETROS FÍSICOS DEL PLASMA INDUCIDO POR UN PULSO LÁSER EN UNA SUPERFICIE METÁLICA

TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICO

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

CRISTIAN ANDRÉS ROSERO LANCHE
cristianrosero24@gmail.com

Director: CÉSAR AUGUSTO COSTA VERA, PH.D.
cesar.costa@epn.edu.ec

QUITO, DICIEMBRE 2017

DECLARACIÓN

Yo CRISTIAN ANDRÉS ROSERO LANCHE, declaro bajo juramento que el trabajo aquí escrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual, correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normatividad institucional vigente.

Cristian Andrés Rosero Lanche

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por CRISTIAN ANDRÉS ROSERO LANCHE, bajo mi supervisión.

César Augusto Costa Vera, Ph.D.
Director del Proyecto

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a mis padres, por su amor y su apoyo hacia mí, por haber confiado en mi capacidad intelectual y por haber sabido guiarme por el camino correcto. A mi hermana que me extendió su mano cuando lo necesité, que con su risa alegraba mis días difíciles y sobre todo por ser un soporte fundamental en mi familia. A mi Jessy por su amor y apoyo incondicional durante todos estos años, sin ella me hubiese derrumbado mucho antes de lograr esta meta.

A mi director de tesis, César Costa Ph.D., que más que mi profesor, ha sido un gran amigo, que supo guiarme con paciencia, dedicación y sabiduría durante toda mi carrera y en el desarrollo de este proyecto. A todos mis profesores de la Facultad de Ciencias, que me han brindado sus conocimientos para mi formación académica y personal.

A mis amigos de la Facultad de Ciencias por su amistad y ayuda en todo momento.

DEDICATORIA

A mis Padres, quienes me lo han dado todo.

A mi Hermana, quien con sus locuras y risas me ha brindado alegría.

A mi Sobrino, que en los momentos difíciles me regaló un abrazo.

A mi Negrita por el aliento de cada día.

A Mí, que logré vencer el temor a la aventura de ser científico.

A mi Luci.

Índice general

Índice de Figuras **VI**

Índice de Tablas **VIII**

Resumen **X**

Abstract **XI**

1. Introducción **1**
1.1. Motivación y planteamiento del problema 1
1.2. Estado del arte 2
1.3. Planteamiento de una solución y enfoque de este trabajo 3
1.4. Organización del documento 4

2. Fundamentos físicos del Plasma Generado por un Pulso Láser (PGPL) **5**
2.1. Ciclo de vida de un PGPL 5
2.2. Caracterización de un PGPL 6
2.2.1. Ensanchamiento de las líneas espectrales 7
2.2.2. Autoabsorción y autoinversión en las líneas espectrales 8
2.3. Estimación de la densidad electrónica de un PGPL 9
2.4. Determinación de la temperatura de un PGPL 10
2.4.1. Método del diagrama de Boltzmann 10
2.4.2. Método del diagrama de Saha-Boltzmann 12
2.4.3. Método de la temperatura iónica 13
2.5. Consideraciones para el análisis de un PGPL 14
2.5.1. Ablación estequiométrica 14
2.5.2. Equilibrio termodinámico local (LTE) 15

3. La técnica LIBS como herramienta de diagnóstico del PGPL **18**
3.1. Introducción 18
3.2. Características del análisis LIBS 19
3.2.1. Ventajas del análisis LIBS 20

3.2.2. Propiedades del láser pulsado utilizado en el experimento 21
3.3. Propiedades de las líneas espectrales y su relación con las características físicas de un PGPL 22
3.4. Efecto Stark en LIBS y su influencia en la forma y desplazamiento de las líneas espectrales 22
3.5. Modelo cualitativo de la intensidad del plasma en función del tiempo y voltaje 24

4. Metodología **26**
4.1. Equipos e instrumentación 26
4.2. Diseño del dispositivo para el campo eléctrico 26
4.3. Obtención de datos 27
4.4. Comparación de los resultados con el modelo cualitativo del PGPL . . 28

5. Resultados y Discusión **29**
5.1. Influencia del campo eléctrico en el espectro de emisión de la muestra . 30
5.2. Influencia del campo eléctrico en las líneas espectrales del aluminio . . 33
5.3. Determinación de los parámetros del PGPL 37
5.3.1. Densidad electrónica del PGPL 37
5.3.2. Temperatura del PGPL 40
5.3.3. Condición de equilibrio termodinámico local 42
5.4. Resultados del modelo cualitativo del plasma en función del tiempo y voltaje 42

6. Conclusiones **50**

Bibliografía **51**

A. Especificaciones técnicas de los equipos utilizados **57**
A.1. Equipo LIBS 2000+ 57
A.2. Equipo Applied KiloVolts HP30R 58

B. Código del modelo de expansión temporal del plasma usando MatLab® y Wolfram Mathematica 11® **59**

Índice de figuras

2.1. Ciclo de vida del plasma generado por un pulso láser 5
2.2. Deformaciones de los picos espectrales debidas a la autoabsorción y autoinversión. 8
2.3. Población de niveles de energía electrónicos según la ley de Boltzmann. 11
2.4. Diagrama esquemático de algunos niveles de energía del oxígeno 16

3.1. Configuración experimental para un análisis mediante LIBS. 19
3.2. Períodos importantes de tiempo después de la formación del plasma . . 20
3.3. Temperatura del plasma en el aire en función del tiempo después de la formación del mismo 21
3.4. Densidad de electrones de un plasma en el aire en función del tiempo después de la formación del mismo 22
3.5. Diagrama de los niveles de energéticos que muestra el efecto Stark del estado duplete del sodio $3^2P_{3/2,1/2} - 3^2S_{1/2}$ y el corrimiento de las líneas D 23
3.6. Resultados obtenidos en el trabajo descrito por Jijón D. y Costa C. en [6] del plasma para diferentes presiones. 24
3.7. Representación de la función utilizada en el modelo de intensidad del plasma. 25

4.1. Dispositivo para generar el campo en las inmediaciones del plasma. . . 27

5.1. Representación de la medición en promedio de la intensidad en función del tiempo de la pluma del plasma utilizada en el experimento. 29
5.2. Espectro de emisión de la muestra de Aluminio. Energía por pulso de 160 mJ para un tiempo de retraso de $-2.5\,\mu s$ 30
5.3. Espectro de emisión en función del campo eléctrico aplicado 31
5.4. Ampliación del espectro en las líneas del aluminio 31
5.5. Área de los picos espectrales en función de la intensidad de campo eléctrico 32
5.6. Efectos del campo eléctrico en la intensidad de las líneas de emisión del Al (I) con diferentes tiempos de retraso 33
5.7. Dependencia de la intensidad de la señal de las líneas atómicas del aluminio en función del tiempo de retraso 35

5.8. Dependencia del voltaje de polarización en la intensidad de las líneas atómicas del aluminio normalizadas con el ruido de fondo. 36
5.9. Ajuste con curvas de Gauss, Lorentz y Voigt para un tiempo de retraso de $-2.5\,\mu s$ y voltaje de 3000 V en polarización directa. 38
5.10. Dependencia del voltaje de polarización en la densidad electrónica N_e de las líneas atómicas del aluminio normalizadas con el ruido de fondo. . . 39
5.11. Diagramas de Boltzmann de las líneas espectrales del Si(II) de las diferentes polaridades e intensidades del campo eléctrico 40
5.12. Diagramas de Saha-Boltzmann de las líneas espectrales del Mn (II) y del Si (II) 41
5.13. Análisis de las imágenes del plasma para diferentes presiones realizadas con los programas ImageJ® y Wolfram Mathematica 11®. 43
5.14. Representación de la forma de la intensidad de la pluma del plasma en función del tiempo para un voltaje de polarización de 0 V 45
5.15. Representación de la forma de la intensidad de la pluma del plasma en función del tiempo para un voltaje de polarización de 9000 V 46
5.16. Representación de la forma de la intensidad de la pluma del plasma en función del tiempo para un voltaje de polarización de -9000 V 47
5.17. Resultados simulados en el trabajo descrito por Itina T. *et. al.* en [4]. Se muestran las líneas de contorno de las medidas experimentales de la densidad en función del tiempo para diferentes condiciones experimentales. 49

A.1. Instrumentación LIBS 2000+ de Ocean Optics 57
A.2. Instrumentación HP30R de Applied KiloVolts. 58

Índice de tablas

5.1. Área de los picos espectrales del aluminio dependientes del voltaje de polarización 32
5.2. Densidad electrónica del plasma en función de los diferentes valores del voltaje 37
5.3. Coeficiente de correlación para diferentes ajustes del perfil espectral bajo diferentes intensidades de campo eléctrico 38
5.4. Resultados del ajuste usando el método de Saha-Boltzmann para el cálculo de la temperatura del plasma. Ajuste realizado con diferentes intensidades del campo eléctrico 41
5.5. Resultados del ajuste usando el método de Saha-Boltzmann para demostrar LTE. Análisis con intensidad de campo eléctrico de 0 V para el Si(II) y Mn(II) 42
5.6. Valores simulados del alto y ancho de la intensidad del plasma en función del tiempo y del voltaje aplicado. 48

Resumen

El presente trabajo de investigación fue realizado en el Laboratorio de Espectroscopia del Departamento de Física de la Escuela Politécnica Nacional, el cual tuvo como motivación el estudio de las propiedades de un plasma generado por un pulso láser de alta energía, cuando está presente un campo eléctrico externo. Para esto fue necesario el diseño y construcción de un dispositivo que se acople con el equipo, capaz de generar el campo eléctrico mediante el uso de una fuente de alto voltaje. De esta forma se pudo registrar el espectro de emisión atómica que tiene la muestra cuando el campo eléctrico este presente, y así estudiar su efecto en las líneas espectrales, lo cual no ha sido previamente reportado en la literatura. Con esto se busca incrementar y mejorar la intensidad de la señal de algún elemento con baja concentración en la muestra y así ampliar el análisis de la técnica LIBS.

En el trabajo se utilizó una muestra de aluminio, y se estudiaron de forma particular dos líneas de emisión del mismo elemento: $\lambda_1 = 308.3\,\text{nm}$ y $\lambda_2 = 309.4\,\text{nm}$ con campos eléctricos entre $\pm 9000\,\text{V}$.

Adicionalmente, se realizó un estudio cualitativo del plasma generado con el objetivo de comprender mejor la forma en que éste se propaga en el espacio y su evolución temporal cuando está presente un campo eléctrico. De esta forma se puede predecir la influencia que tienen estos parámetros en el espectro de emisión y en la intensidad del elemento registrada por el espectrómetro. Este modelo se programó en MatLab® y Wolfram Mathematica 11®. Esto permitió evaluar y corroborar los resultados obtenidos experimentalmente en este trabajo y otros reportados en la bibliografía.

Finalmente, en función de los experimentos, análisis y modelo computacional, se logró estudiar de manera satisfactoria el plasma producto de un pulso láser, así como el efecto que induce un campo eléctrico en sus parámetros más representativos como en la temperatura, densidad electrónica e intensidad de la señal registrada, pudiendo así ampliar la técnica de espectroscopia de disociación inducida por láser LIBS.

Abstract

The present work was carried out in the Laboratorio de Espectrocopia of the Departamento de Física of the Escuela Politécnica Nacional, which had as motivation the study of the properties of a plasma generated by a high energy laser pulse when an external electric field is present. For this it was necessary the design and construction of a device that is coupled with the equipment, capable of generating the electric field through the use of a high voltage source. In this way, it was possible to record the atomic emission spectrum of the sample when the electric field is present, and thus to study its effect on the spectral lines, which has not previously been reported in the literature. This is to increase and improve the signal strength of some element with low concentration in the sample and thus to extend the analysis of the LIBS technique.

In the work, an aluminum sample was used, and two emission lines of the same element were studied: $\lambda_1 = 308.3\,\text{nm}$ y $\lambda_2 = 309.4\,\text{nm}$ with electric fields between $\pm 9000\,\text{V}$.

Additionally, a qualitative study of the generated plasma was carried out in order to better understand the way it propagates in space and its temporal evolution when an electric field is present. In this way, the influence of these parameters on the emission spectrum and on the intensity of the element recorded by the spectrometer can be predicted. This template was programmed in MatLab® and Wolfram Mathematica 11®. This allowed to evaluate and corroborate the results obtained experimentally in this work and others reported in the bibliography.

Finally, based on the experiments, analysis and computational model, it was possible to study satisfactorily the plasma product of a laser pulse, as well as the effect that induces an electric field in its most representative parameters such as temperature, electronic density and intensity of the registred signal, thus being able to extend the technique of laser-induced breakdown spectroscopy LIBS.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación y planteamiento del problema

En física se denomina plasma al cuarto estado de agregación de la materia, el cual está compuesto por electrones, iones y átomos, los cuales pueden moverse libremente [1]. En los plasmas, un número significativo de electrones no están enlazados a un átomo o molécula y producen fuertes interacciones electromagnéticas entre las partículas dando lugar a nuevas propiedades que no se ven en los demás estados de la materia [2]. Algunos ejemplos de plasmas son los rayos de las tormentas eléctricas, la atmósfera de las estrellas, el gas dentro de un letrero de neón o tubo fluorescente. Los plasmas también se pueden generar enfocando un rayo láser intenso sobre una muestra, que puede ser gaseosa, líquida o sólida. Éste estudio espectroscópico de la luz emitida por dichos plasmas se llama espectroscopia de disociación inducida por láser LIBS (*Laser-induced Breakdown Spectroscopy*) [3].

Cuando se enfoca un pulso láser de alta potencia en una muestra, éste provoca que el material se disocie formando una descarga eléctrica, es decir, un plasma parcialmente ionizado que emite luz. Esta luz se recoge y analiza para estudiar sus características, y así determinar el material del que se formó inicialmente.

Debido a los constituyentes del plasma, estos son buenos conductores eléctricos y responden fuertemente a las interacciones electromagnéticas [1]. Este hecho es el que ha motivado el desarrollo de este proyecto, que es el estudiar las características dinámicas más importantes del plasma como son su temperatura y densidad electrónica cuando está presente un campo eléctrico externo. De esta forma se podría controlar la variabilidad de la pluma y por lo tanto tratar de mejorar las capacidades de análisis elemental que proporciona la técnica LIBS de forma general.

1.2. Estado del arte

Los trabajos previos a esta investigación han desarrollado el estudio de la dinámica del plasma generado por un pulso láser en diferentes condiciones experimentales. Por ejemplo Itina T. y Moulton D. *et. al.* estudian el plasma generado por un pulso láser en ambientes gaseosos o en el vacío respectivamente, mediante simulaciones computacionales, las cuales toman en cuenta la difusión masiva y el intercambio de energía entre las especies ablacionadas y las partículas de gas de fondo. A presiones bajas las compresiones son débiles y el proceso de recombinación se rige por mezcla difusiva y a presiones altas el frente de la pluma se comprime y su centro exhibe oscilaciones [4, 5].

Jijón D. *et. al.*, investigaron la dinámica del plasma LIBS en una muestra metálica bajo diferentes presiones entre 1 y 8 Torr utilizando una cámara de vacío [6]. Estos resultados también fueron simulados mediante un modelo de expansión semi esférica del plasma en función de la presión con una ecuación que principalmente depende del $\sin(\theta)^2$ que describe la expansión de la pluma, donde al igual que en el trabajo mencionado anteriormente, a presiones grandes el plasma se comprime, dando lugar a que la función de probabilidad de recombinación se incremente. En este trabajo se capturaron imágenes de la pluma del plasma mediante dos cámaras fotográficas.

Por otro lado, Capitelli M. *et. al.*, realizaron simulaciones utilizando ecuaciones de un fluido dinámico que describan la expansión del plasma inducido por láser. Se presta especial atención a la comparación entre los perfiles espectrales de tiempo de vuelo experimental y teórico TOF (*Time of Flight* por sus siglas en inglés). Los resultados teóricos obtenidos mediante la inserción de la cinética de las partículas en el código unidimensional fluido-dinámico muestran que los procesos químicos influyen fuertemente en la expansión del plasma. Además, en este trabajo se discute el código de dinámica de fluidos basados en los modelos de Navier-Stokes, que incluye la posibilidad de modelar con diferentes temperaturas de los electrones y partículas pesadas ($1 - 4$ amu) [7].

Por otro lado, se han investigado las formas que tiene el plasma utilizando la espectroscopia de emisión resuelta en el tiempo utilizando cámaras de alta velocidad como lo reporta Herilal S. *et. al.* [8]. En este trabajo se utiliza argón para el análisis con la intención de desacelerar varias especies expulsadas por ablación de una muestra de estaño y se utiliza un dispositivo cargado electricamente para comprender la hidrodinámica de la expansión del plasma. Aquí se concluye que la termalización, desaceleración de las especies del plasma y formación de picos dobles en el espectro registrado depende del gas ambiente.

Elhassan A. *et. al.*, estudiaron las ondas de choque del plasma para monitorizar los cambios en la diámica de la pluma plasmática debido a la aplicación de un campo eléctrico. El estudio mostró una mejora pronunciada en la relación señal-ruido de diferentes líneas del aluminio en polarización directa (objetivo negativo y electrodo positivo), pero se observó un deterioro en las intensidades de la línea de emisión con polaridad inversa [9].

En el trabajo realizado por Aragón C. *et. al.*, se realiza un estudio muy importante sobre el corrimiento y ensanchamiento por efecto Stark que tienen las líneas del hierro y níquel utilizando el campo eléctrico producido por el propio plasma [10]. En este se trabajo se encontró que muestras de vidrio proporcionan espectros mucho más nítidos que los que resultan de muestras con aleaciones. La influencia del fenómeno de autoabsorción sobre el ancho de la línea se estudia en función de las concentraciones del elemento emisor en la muestra y del tiempo de evolución del plasma.

Kandel Y. se realiza un estudio experimental del corrimiento que tienen las líneas del hidrógeno en la serie de Balmer debido al mismo efecto [2]. En todos estos trabajos se hace un marcado énfasis en la determinación de la densidad, temperatura y forma, cuando parámetros físicos externos como presión, gas del ambiente e incluso el tipo de muestra cambian. La determinación de estos parámetros pueden caracterizar al plasma que genera un pulso láser en una muestra.

1.3. Planteamiento de una solución y enfoque de este trabajo

El desarrollo e interés de este proyecto ha sido fundamentando en los resultados que se han encontrado en las referencias mencionadas anteriormente, las cuales tienen como principal objetivo el estudio de las propiedades que tiene el plasma generado por un pulso láser. Este proyecto no es la excepción, sin embargo se ha utilizado un método diferente al colocar el plasma en un campo eléctrico externo. Para esto fue necesario el diseño y construcción de un dispositivo que se acople con el equipo de análisis LIBS, capaz de generar el campo mediante el uso de una fuente de alto voltaje. De esta forma se puede registrar el espectro de emisión atómica que tiene la muestra, y así estudiar el efecto que tiene el campo en las líneas espectrales, lo cual no ha sido previamente reportado en la literatura.

Adicionalmente se desarrolló un ajuste en Wolfram Mathematica 11®, de los resultados obtenidos por Jijón D. en [11]. En éste, se estudia la forma que tiene el plasma

generado por el pulso láser bajo diferentes presiones entre 1 y 8 Torr. De estos datos se han sacado los perfiles del plasma con la misma intensidad mediante el programa ImageJ®. El ajuste de estos datos permitió saber la forma en el que estos se ajustaba y pudimos desarrollar un modelo cualitativo de la forma que adopta el plasma cuando parámetros como el tiempo de medición o el valor de voltaje cambian.

Finalmente, en función de los experimentos y análisis, se estudió el proceso de evolución temporal y propiedades dinámicas del plasma producto de un pulso láser de forma cualitativa y cuantitativa, así como el efecto que induce un campo eléctrico en sus parámetros físicos como temperatura, densidad electrónica e intensidad de la señal registrada, pudiendo así mejorar la técnica de espectroscopia de disociación inducida por láser LIBS debido al incremento en intensidad de los picos espectrales. Para la temperatura del plasma no se nota una variación cuando el campo está presente, sin embargo en la densidad electrónica el campo tiene una influencia bastante significativa.

1.4. Organización del documento

El primer paso en este proyecto es comprender la física que hay detrás de un plasma generado por un pulso láser presentada en la literatura, y posteriormente determinar la forma en que se pueden calcular las propiedades físicas que lo caracterizan. En este trabajo, los parámetros fueron determinados para diferentes intensidades de campo eléctrico. En el Capítulo 2 se describe el desarrollo general de este proyecto, así como los fundamentos y modelos físicos involucradas en el estudio del plasma y en el Capítulo 3 se explican los puntos más relevantes de la técnica de análisis LIBS. El Capítulo 4 se detalla la metodología del trabajo, es decir los equipos utilizados, el diseño y construcción del dispositivo para generar el campo eléctrico y la forma en la que se obtienen los datos para su análisis. En el Capítulo 5 se discuten los resultados obtenidos experimentalmente para un plasma frío dinámico, generado por un pulso láser de alta energía. Así como el estudio cualitativo de la forma de la intensidad del plasma en función del campo eléctrico. Finalmente en el Capítulo 6, se escriben las conclusiones y recomendaciones para un trabajo futuro. Posteriormente se encuentran las referencias bibliográficas que sustentan este trabajo y en los Anexos se pueden encontrar las características de todos los equipos y también el código de programación utilizado.

Capítulo 2

Fundamentos físicos del Plasma Generado por un Pulso Láser (PGPL)

2.1. Ciclo de vida de un PGPL

Un diagrama esquemático del ciclo de vida para un plasma inducido por láser sobre una superficie se muestra en la Figura 2.1.

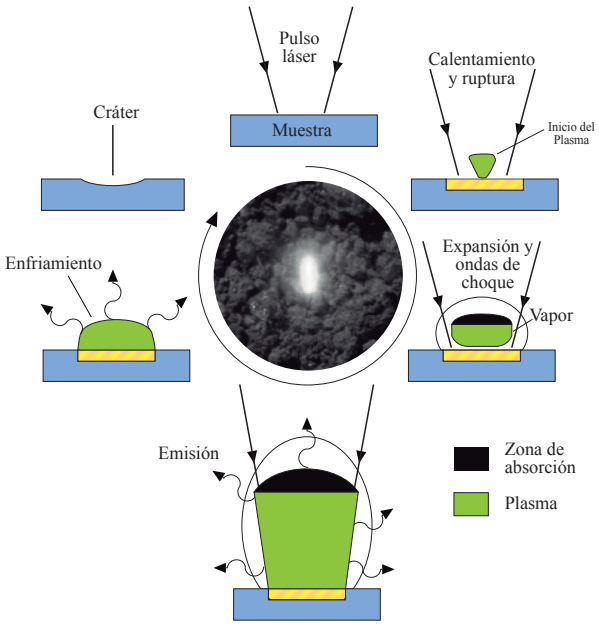


Figura 2.1: Ciclo de vida del plasma generado por un pulso láser. Imagen adaptada de [3].

En 1989, Weyl desarrolló un modelo físico sobre la fase de disociación[1] [12], en la cual existen dos pasos importantes que conducen a dicha disociación debido a la excitación óptica [13]. El primero consiste en generar unos pocos electrones libres que sirvan

[1]La **disociación** es un proceso general en el cual moléculas y/o elementos se separan en moléculas más pequeñas, iones o radicales, usualmente de manera reversible. Disociación es lo opuesto de la asociación, síntesis química o a la recombinación [3].

como receptores iniciales de energía mediante colisiones con fotones y átomos neutros y el segundo es la ionización de avalancha en la región focal. Clásicamente, los electrones libres son acelerados en campos eléctricos generados por el pulso óptico en el tiempo que existe entre colisiones, los cuales termalizan[2] la distribución en energía de los electrones. A medida que las energías de los electrones crece, las colisiones son responsables de ionización, creación de otros electrones, más absorción de energía y la producción de la avalancha. En el caso de fotones, la absorción se produce por Bremsstrahlung inverso. El umbral de disociación por lo general se define como la irradiación mínima necesaria para generar un plasma visible [3].

En la siguiente disociación, el plasma se expande en todas las direcciones desde el volumen focal. Sin embargo, la tasa de expansión es mayor en la dirección de enfoque del láser y causa una expansión anisotrópica. La velocidad inicial de expansión del plasma es del orden de $10^5\,\mathrm{m\,s^{-1}}$ [3]. El fuerte sonido que se oye es causado por la onda de choque procedente del volumen focal [14].

Se debe tomar en cuenta que en este caso de estudio, se considera un plasma frío[3]. No se toma en cuenta el movimiento de los iones pesados dentro del mismo. En consecuencia no existen fuerzas de presión internas y la fuerza magnética puede ser despreciada. De este modo se puede considerar solamente la fuerza eléctrica que actúa en los constituyentes del plasma [15].

En la fase de expansión, el plasma se enfría y se descompone expulsando energía de diferente forma; una parte se expulsa a través de radiación y la otra para recombinar algunos iones y electrones para formar átomos neutros o moléculas.

2.2. Caracterización de un PGPL

Para determinar los parámetros del plasma de forma correcta como su densidad electrónica y temperatura, es necesario entender los diferentes mecanismos de ensanchamiento de las líneas espectrales, así como los fenómenos de autoabsorción y autoinversión que sirven como elementos referentes del estado del plasma. Estos mecanismos se explican a continuación [16, 17].

[2]Se denomina **termalización** al proceso físico por el que las partículas en un sistema alcanzan el equilibrio térmico mediante la interacción entre ellas. Entre los ejemplos de este proceso se puede mencionar la termalización de neutrones o el estado de equilibrio de un plasma estacionario [18].

[3]Se denomina **plasma frío** a un plasma sin equilibrio térmico en el que la temperatura electrónica (media) es superior a la temperatura de las partículas pesadas, provocando que no exista equilibrio térmico [15].

2.2.1. Ensanchamiento de las líneas espectrales

Ensanchamiento natural

El ensanchamiento natural de una línea de emisión se da por el tiempo en que un átomo permanece en un estado excitado E_i, cuyo espectro resulta en un perfil de Voigt, que en este caso es el que mejor se ajusta a una medida experimental [19]. Si el tiempo promedio en el estado E_i es Δt_i, entonces el principio de incertidumbre de Heisenberg establece que:

$$\Delta E_i \, \Delta t_i \geq \frac{h}{4\pi} \tag{2.1}$$

donde h es la constante de Planck, y según el modelo atómico de Bohr, la frecuencia ν_{ij} en una transición entre los estados E_i y E_j es:

$$\nu_{ij} = \frac{E_j - E_i}{h}, \tag{2.2}$$

por lo que el ancho de línea natural se puede expresar como:

$$\Delta\nu_{\text{Natural}} = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{1}{\Delta t_j} - \frac{1}{\Delta t_i}\right) \tag{2.3}$$

donde Δt_i y Δt_j son los períodos de tiempo en los cuales un átomo permanece en los dos estados de excitación i y j respectivamente [19, 20].

Ensanchamiento Doppler

El ensanchamiento Doppler es la modificación en las líneas espectrales debido al movimiento de átomos, iones y moléculas dentro del plasma, ya sea porque estos se acercan o se alejan del detector. Mientras mayor sea la temperatura o presión dentro del plasma, más rápido se moverán las partículas. Se considera que las partículas en movimiento obedecen la ley de distribución de velocidades de Maxwell representadas por un perfil gaussiano [21]. El ancho del pico a media altura (FWHM) depende de la longitud de onda de la línea espectral λ[Å], el peso atómico de la partícula que se emite m[a.m.u.] y de su temperatura T[K], las cuales están relacionadas de la siguiente manera [22]:

$$\Delta\lambda_{\text{Doppler}} = 7{,}16 \times 10^{-17} \, \lambda \left(\frac{T}{m}\right)^{1/2} \tag{2.4}$$

Ensanchamiento Instrumental

Las líneas de emisión experimentan un ensanchamiento debido a la resolución instrumental. Esto depende, principalmente del sistema de dispersión y del detector. Este tipo de ensanchamiento se ajusta de forma óptima con una función de Voigt. [22].

2.2.2. Autoabsorción y autoinversión en las líneas espectrales

Si un átomo emite un fotón y es absorbido por otro átomo cercano del mismo elemento con la misma temperatura y rodeado por la misma densidad electrónica, se dice que la línea espectral ha sido autoabsorbida. Las transiciones que involucran el nivel fundamental son más afectadas por este tipo de perturbación [6]. El fenómeno de autoinversión se produce cuando un fotón es emitido desde un núcleo caliente del plasma y es absorbido por un átomo del mismo elemento en el exterior, donde la temperatura es más baja y la densidad electrónica es diferente [11]. Ambos fenómenos producen líneas espectrales distorsionadas como se aprecia en la Figura 2.2. La autoinversión provoca ensanchamiento en el pico y la autoabsorción ensancha el pico y provoca una hendidura en el mismo, haciéndolo difícil de distinguir de otros picos no distorsionados [11].

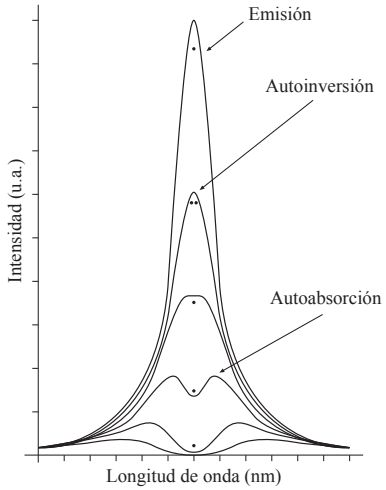


Figura 2.2: Deformaciones de los picos espectrales debidas a la autoabsorción y autoinversión. Imagen adaptada de [6].

Para evitar estos efectos, las líneas espectrales escogidas para el análisis deben cumplir las siguientes propiedades [23]:

- Gran intensidad en el rango espectral de trabajo
- Superposición mínima con otras líneas
- Autoabsorción mínima
- Saturación nula del detector

En la práctica, estas líneas ideales son muy difíciles de lograr. Cuando se sabe que una línea ha sido autoabsorbida, su intensidad debe ser corregida antes de ser usada o excluida de los cálculos [24].

Debe tomarse en cuenta que para este trabajo, los efectos de autoabsorción y autoinversión no son considerados en el análisis, dado no se han reportado estos efectos en las líneas del aluminio registradas. Sin embargo es importante describir dicho fenómeno para futuras investigaciones.

2.3. Estimación de la densidad electrónica de un PGPL

La densidad electrónica es un parámetro fundamental para describir el plasma y es crucial para establecer su estado de equilibrio. La densidad electrónica se puede estimar a partir del perfil espectral, que es el resultado de muchos efectos, principalmente del ensanchamiento de Stark, ensanchamiento Doppler y efectos de ensanchamiento debido a la presión [9].

El corrimiento de las líneas espectrales por efecto Stark se describe utilizando una función de Voigt para ajustar el pico espectral [3]. A partir de este ajuste se obtiene el ancho total del pico a media altura (FWHM). El ensanchamiento instrumental de la línea posee anchos del orden de 0.1 nm [25]. Por lo que el ancho de la línea por ensanchamiento Stark $\Delta\lambda$ se puede calcular restando el ancho de la línea medida $\Delta\lambda_{\text{obs.}}$ con el ancho de la línea instrumental $\Delta\lambda_{\text{inst.}}$ [9]:

$$\Delta\lambda = \Delta\lambda_{\text{obs.}} - \Delta\lambda_{\text{inst.}} \tag{2.5}$$

El ancho de la línea espectral por corrimiento Stark depende de la densidad electrónica N_e. Para el efecto Stark lineal, la densidad electrónica y el ancho de línea están relacionados por [9]:

$$N_e = C(N_e, T_e)\, \Delta\lambda^{3/2} \tag{2.6}$$

Donde el parámetro $C(N_e, T_e)$ determina la contribución relativa de la colisión de electrones en el campo electrostático, dependiendo de N_e y T_e. Para líneas espectrales diferentes a las del hidrógeno, la densidad electrónica (en cm^{-3}) se puede determinar a partir del ancho de línea como [9]:

$$N_e \approx \left[\frac{\Delta\lambda}{2\omega}\right] \cdot 10^6 \tag{2.7}$$

El parámetro ω es el valor de impacto electrónico, que se encuentra en tablas en la referencia [26].

2.4. Determinación de la temperatura de un PGPL

La temperatura se puede determinar mediante métodos espectroscópicos o sondas. Inicialmente los electrones tienen una energía cinética mucho más alta, y eventualmente se puede asumir un equilibrio térmico con el de los átomos e iones más pesados mediante colisiones [27].

Durante 1980, gran parte del esfuerzo en el análisis de los plasmas generados por un pulso láser se centró en la medición de la temperatura y densidad de electrones. A partir de 1990 los investigadores han intentado modelar el plasma con más detalle mediante el uso de códigos y ecuaciones hidrodinámicas. Entre los resultados se incluye el cálculo de la densidad en función del tiempo y otros parámetros, la comprensión de los mecanismos de excitación y un mejor entendimiento de cuando el sistema se puede encontrar en equilibrio termodinámico local (LTE), y si éste puede o no ser aplicado [3].

El estado de no equilibrio del plasma parcialmente ionizado se caracteriza por las colisiones coulómbicas. Macroscópicamente, este estado depende del potencial de ionización, del estado inicial de excitacíon de los átomos y de la temperatura del material ablacionado [3].

Para el cálculo de la temperatura se toma en cuenta la intensidad de las líneas en lugar de su ensanchamiento. Se han reportado algunos métodos diferentes para realizar este cálculo, los cuales son [28]:

1. Diagrama de Boltzmann
2. Diagrama de Saha-Boltzmann
3. Temperatura iónica

2.4.1. Método del diagrama de Boltzmann

Existe una relación entre la emisión de un fotón en una transición y la ecuación de Boltzmann. A 0 K, todos los átomos están en su configuración electrónica elemental. Además, a esta temperatura, se considera que los átomos no tienen movimiento y no tienen energía cinética, dentro de los límites cuánticos establecidos por el principio de incertidumbre. A medida que la temperatura aumenta, estos empiezan a moverse y ganan más energía para acceder a diferentes configuraciones (Figura 2.3). A una temperatura lo suficientemente alta, las colisiones entre electrones y átomos pueden ser suficientes para excitar internamente a otros átomos. La distribución de la población entre los diferentes niveles de energía obedece la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann [29, 30]:

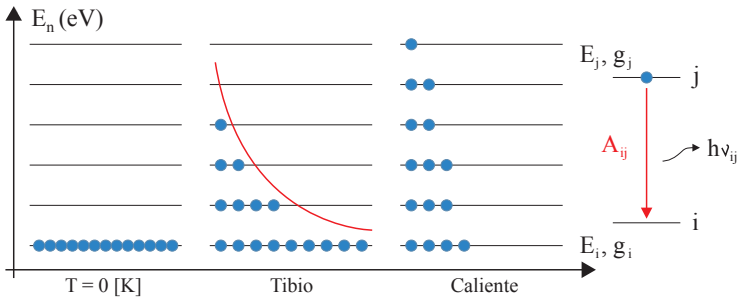


Figura 2.3: Población de niveles de energía electrónicos según la ley de Boltzmann. Imagen adaptada de [29].

$$N_i^Z = N^Z \frac{g_i \exp\left(-\frac{E_i^Z}{k_B\,T}\right)}{U^Z(T)} \tag{2.8}$$

donde: $N[\mathrm{cm}^{-1}]$ es el número total de partículas, $N_i^Z[\mathrm{cm}^{-1}]$ es el número de partículas en el estado i, $E_i^Z[\mathrm{eV}]$ es la energía del i-ésimo estado, g_i es la degeneración del nivel de energía i, $T[\mathrm{K}]$ es la temperatura y Z es 1 para átomos ionizados una vez y 0 para átomos neutros. El denominador $U^Z(T)$ se conoce como función de partición estadística y puede ser calculado mediante la Ecuación [31]:

$$U^Z(T) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i^Z}{k_B\,T}\right) \tag{2.9}$$

Los átomos excitados pueden regresar a sus estados base de energía emitiendo fotones y las líneas espectrales registradas corresponden a las transiciones que existen entre estos niveles [31]. Cada fotón tiene una longitud de onda específica que es única para cada transición. La intensidad de la línea se relaciona con el número de átomos que realizaron dicha transición radiativa, y se puede hallar con la Ecuación (2.10), la cual calcula la intensidad emitida por un cierto número de partículas en una determinada longitud de onda [23].

$$I_{ij}^Z = \frac{h\,c}{4\pi\,\lambda_{ij}} N_i^Z A_{ij} \tag{2.10}$$

Donde I_{ij}^Z es la intensidad de la línea, h y c son la constante de Planck y la velocidad de la luz respectivamente, $\lambda_{ij}[\mathrm{nm}]$ es la longitud de onda de la transición y $A_{ij}[\mathrm{s}^{-1}]$ es la probabilidad de transición.

Si reemplazamos la Ecuación (2.8) en (2.10), la intensidad puede ser expresada como:

$$I_{iz}^Z = \frac{h\,c\,N_i^Z\,g_i\,A_{ij}}{4\pi\,\lambda_{ij}\,U^Z(T)} \exp\left(-\frac{E_i^Z}{k_B\,T}\right) \tag{2.11}$$

Si se conoce la energía de los niveles superiores para cada transición, junto con su degeneración, probabilidad de transición y longitud de onda, entonces se puede calcular la temperatura de excitación. Las transiciones entre niveles ampliamente separados pro-

duce resultados más precisos [3, 32].

Típicamente, se conoce el valor de A_{ij} con una precisión del 10 al 30 % [30]. Algunos autores creen que en la práctica, la linealidad del diagrama es una indicación de que el LTE si se satisface [32, 33], mientras que otros investigadores piensan que la línea recta puede ser obtenida incluso fuera del LTE [30]. En ambos casos, se concluye que la temperatura de excitación del plasma es inversamente proporcional a la pendiente de un diagrama de Boltzmann [30].

2.4.2. Método del diagrama de Saha-Boltzmann

El esquema de Bolztmann es relativamente simple pero no es muy preciso. La distancia energética entre los niveles superiores e inferiores en una transición, es en general pequeña para el mismo estado de ionización. Una forma de hacer el análisis más preciso es incrementar el rango de energías en el que se trabaja. Esto se puede hacer usando la información tanto de las especies neutras como las iónicas en un diagrama combinando la ley de distribución de Bolztmann y la ecuación de Saha [34, 35]:

$$\frac{N_e\, N^Z}{N^{Z-1}} = \frac{2U^Z(T)}{U^{Z-1}(T)} \left(-\frac{2\pi\, m_e\, k_B\, T}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_\infty^Z - E_\infty^{Z-1}}{k_B\, T}\right) \tag{2.12}$$

Donde E_∞^Z es la energía requerida para extraer $Z-1$ electrones de una especie, N_e es la densidad electrónica y N^Z es la densidad de iones en el estado de ionización Z.

La ecuación de Saha calcula la cantidad de especies a partir de la densidad, temperatura y composición química de un plasma. Utiliza la suposición de equilibrio termodinámico y toma en cuenta las interacciones fotón-partícula, es decir, calcula la cantidad de electrones libres en el plasma [36]. Este método permite trabajar sobre un mayor rango de energías, resultando en un diagrama más preciso.

Para los siguientes cálculos, se considera que el plasma se encuentra en LTE, es decir que la temperatura de excitación y la iónica son iguales. Por esta razón la ecuación de Saha-Boltzmann se define por una sola temperatura:

$$\ln\left(\frac{I_{ij}^Z\, \lambda_{ij}}{g_i\, A_{ij}}\right)^* = -\frac{E_i^{Z^*}}{k_B\, T} + \ln\left(\frac{hc\, N^0}{4\pi\, U^0(T)}\right) \tag{2.13}$$

Donde N^0 es el número de átomos neutros, $U^0[T]$ es la función de partición de átomos neutrales y $(^*)$ representan a los datos de los iones y átomos neutros.

Se puede interpretar la Ecuación (2.13) en la forma:

$$y = mx + y_0$$

donde: $y = \ln\left(\frac{I_{ij}^{Z}\,\lambda_{ij}}{g_i\,A_{ij}}\right)^{*}$, $m = -\frac{E_i^{Z^*}}{k_B}$, $x = \frac{1}{T}$ y $y_0 = \ln\left(\frac{hc\,N^0}{4\pi\,U^0(T)}\right)$.

La Ecuación (2.13) es válida para iones y átomos neutros y para representarla en un mismo diagrama se necesitan hacer algunos ajustes. Es importante tomar en cuenta que para las expresiones marcadas con (*) existen energías de transición (E_i^Z) y también la energía para extraer $Z-1$ electrones del átomo (E_∞^Z). Por lo tanto se tiene para la abscisa x:

$$E_i^{Z^*} = E_i^Z + E_\infty^Z, \tag{2.14}$$

y para la ordenada y:

$$\ln\left(\frac{I_{ij}^{Z}\,\lambda_{ij}}{g_i\,A_{ij}}\right)^{*} = \ln\left(\frac{I_{ij}^{Z}\,\lambda_{ij}}{g_i\,A_{ij}}\right) + Z\ln\left(2\,\frac{(2\pi\,m_e\,k_B\,T)^{3/2}}{h^3\,N_e}\right) \tag{2.15}$$

Para especies ionizadas, el término multiplicado por Z en la Ecuación (2.15) depende de la temperatura, y por lo tanto se necesita de un proceso iterativo para determinarla. Por lo general se necesitan de unas pocas iteraciones para que el proceso converja.

2.4.3. Método de la temperatura iónica

La temperatura iónica, es decir, la temperatura a la que se encuentran los iones dentro del plasma, también usa la combinación de la ecuación de Saha-Boltzmann. En este caso, se puede encontrar la temperatura de las especies ionizadas de una determinada especie. El uso de las condiciones del LTE junto con la información de cada transición entre dos estados diferentes de ionización, proporcionan la siguiente relación de intensidades de líneas de emisión entre iones y átomos neutros [37, 6].

$$\frac{I_{\text{ión}}}{I_{\text{átomo}}} = \frac{4{,}85\times10^{15}}{N_e}\left(\frac{g_i\,A_{ij}}{\lambda_{ij}}\right)_{\text{ion}}\left(\frac{g_i\,A_{ij}}{\lambda_{ij}}\right)_{\text{átomo}} T^{3/2}\exp\left(-\frac{E_{\text{ión}}^Z - E_{\text{átomo}}^Z}{k_B\,T_{\text{ión}}}\right) \tag{2.16}$$

A partir de (2.16), se puede calcular la temperatura iónica si se conocen las energías de transición junto con la densidad electrónica y los parámetros espectroscópicos de cada transición.

En este trabajo se utilizará la Ecuación (2.13) para determinar la temperatura del plasma porque proporciona los resultados más exactos debido a que a que la ecuación de Saha utiliza un rango de energías mucho mas grande que la ecuación de Boltzmann, resultando en un análisis más exacto, como se explica en la sección 2.4.2 [3].

2.5. Consideraciones para el análisis de un PGPL

El análisis mediante LIBS de una muestra se lleva a cabo considerando dos procesos importantes; el primero es la **ablación láser** ($I \sim 10^8$ W m^{-2}), el cual consiste en remover el material de la superficie de una muestra sólida irradiándola con un láser pulsado [3]. Cuando el flujo de energía es lo suficientemente alto, la superficie del material absorbe esta energía y se calienta, dando paso al segundo proceso de formación o **ignición del plasma** ($I \sim 10^8$ W m^{-2}) [3].

La identificación y medición de las líneas espectrales proporcionan la información necesaria para la caracterización del plasma. Dichas propiedades no dependen solamente de la concentración del elemento en la muestra, sino también de factores tales como la fuente de excitación (energía, potencia, longitud de onda), estado físico de la muestra y el gas presente en la cámara del equipo LIBS. Además, el proceso de ablación influye en la cantidad y composición de la masa ablacionada y debe ser entendido y controlado con el fin de lograr un análisis preciso y sensible [38].

En un intento de simplificar un fenómeno muy complejo, la mayoría de los métodos desarrollados para el análisis LIBS asumen los siguientes puntos:

1. La composición del volumen plasmático observado representa la composición de la muestra (ablación estequiométrica).
2. El plasma observado está en Equilibrio Termodinámico Local (LTE).

Cada uno de ellos se explican a continuación.

2.5.1. Ablación estequiométrica

La ablación estequiométrica significa que la composición de la masa ablacionada por el láser es representativa de toda la muestra y se puede observar aun con irradiancias superiores a 10^9 W cm^{-2} en materiales en estado sólido [35]. Sin embargo, los autores de [35, 38, 39] han demostrado que el grado de ablación estequiométrica se reduce mientras la profundidad del cráter aumenta. Para este hecho se proponen dos hipótesis; la primera es que los factores geométricos pueden reducir sustancialmente la irradiancia efectiva que ablaciona el cráter, y la segunda es que una reducción de intensidad efectiva

de ablación se da por apantallamiento del plasma y variación térmica dentro del cráter.

Para el caso de éste experimento, se evitó tener reducción en el grado de ablación cambiando la posición del impacto del pulso láser en la muestra. De este modo se pudo reducir el error en las mediciones debido al apantallamiento y variación térmica debido al cráter formado.

2.5.2. Equilibrio termodinámico local (LTE)

Como se explicó anteriormente, se considera el LTE en lugar del equilibrio termodinámico completo (CTE), porque aunque los parámetros del plasma varíen, lo hacen tan lentamente que pueden en algún instante establecer un equilibrio termodinámico. Existen dos criterios para considerar un plasma en LTE: el de densidad electrónica y temperatura.

Criterio de densidad electrónica para considerar LTE. Para que la población de estados excitados de los elementos en el plasma sea provocada de forma mayoritaria por colisiones con electrones y no por procesos radiativos, el plasma requiere una mínima densidad electrónica para asegurar estas colisiones. Esta densidad electrónica mínima se conoce como criterio de *McWhirter* y se define como [28]:

$$N_e \geq 1{,}6 \times 10^{12}\, T^{1/2}\, (\Delta E)^3 \tag{2.17}$$

donde ΔE[eV] es la mayor distancia entre dos niveles energéticos adyacentes y T[K] es la temperatura del plasma. Esta condición se deduce a partir del átomo de hidrógeno y de átomos hidrogenoides para un plasma en estado estacionario [28]. La máxima separación de los niveles de energía entre el estado base y el primer estado excitado para este tipo de átomos corresponde a 4 eV [28]. Para el caso del oxígeno por ejemplo, (Figura 2.4) se muestra que la mayor distancia entre niveles de energía no incluye el estado base, en cuyo caso se debe usar la diferencia energética más grande.

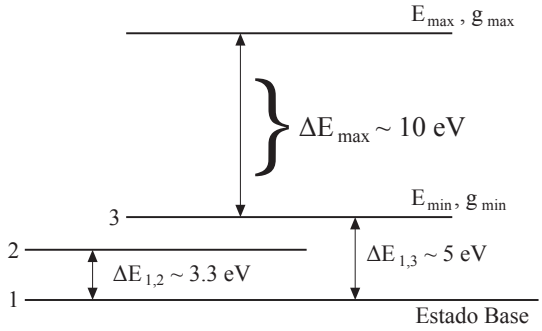


Figura 2.4: Diagrama esquemático de algunos niveles de energía del oxígeno. $E_{\max}$ y $E_{\min}$ representan los niveles que acotan la separación más grande en energía, que en este caso es de alrededor de 10 eV, este valor es el que se utiliza en la Ecuación (2.17), g indica la degeneración y los números el nivel energético respectivamente.

Considerando un plasma a 7000 K, la densidad electrónica mínima requerida es [28]:

$$N_e = 8.6 \times 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-3}. \tag{2.18}$$

Esta condición necesaria pero no suficiente para que exista LTE, se logra en los primeros instantes de vida del plasma. Debido a que ΔE a menudo se asocia con niveles de energía bajos, esta condición puede ser difícil de satisfacer. Una solución puede ser utilizar niveles de excitación más altos donde ΔE sea suficiente para que el plasma se encuentre en LTE [28].

Criterio de temperatura para considerar LTE. Debido a la variedad de partículas existentes dentro del plasma (electrones, átomos, iones, moléculas, etc.) y procesos energéticos, no existe una temperatura única del plasma, por lo que se pueden definir 4 tipos para caracterizarla [28]:

1. **Temperatura electrónica.** Esta temperatura se asocia al movimiento de los electrones. En el caso del plasma, esta temperatura se define con la distribución de Maxwell-Boltzmann. No se consideran las interacciones entre electrones y otras partículas, sino sólo su movimiento entre colisiones.
2. **Temperatura de excitación.** Los átomos, iones y moléculas dentro del plasma pueden alcanzar configuraciones energéticas altas a medida que la temperatura aumenta debido al intercambio de energía en los procesos de interacción hacia a estados más excitados para algunas partículas del plasma. Para un tipo de átomo o ion, la población de estos niveles energéticos obedecen la ley de Boltzmann que está definida completamente por la temperatura de excitación.
3. **Temperatura iónica.** La ley de Saha-Boltzmann se utiliza para describir la distribución ocupacional de una determinada especie iónica o neutral en el plasma

a través de sucesivos grados de ionización, es decir, la distribución del mismo elemento en diferentes estados iónicos.

4. **Temperatura de radiación.** La ley de Planck describe la distribución espectral de la intensidad de radiación electromagnética emitida por un cuerpo negro, en nuestro caso un plasma ópticamente tenue [40]. Para el caso de estudio, la temperatura se puede asociar con la intensidad de las líneas de emisión detectadas.

En un instante dado, cada una de estas temperaturas puede tener un valor diferente condicionado por un equilibrio individual, sin la necesidad de estar en equilibrio con el resto del plasma. Sin embargo, el equilibrio térmico completo (CTE) se define cuando todas las temperaturas son simultáneamente iguales, resultando en una única temperatura del plasma [28]:

$$T_{e^-} \equiv T_{exc} \equiv T_{ion} \equiv T_{rad} \tag{2.19}$$

Donde T_{e^-}, T_{exc}, T_{ion} y T_{rad} son las temperaturas: electrónica, excitación, iónica y de radiación respectivamente.

Un PGPL está en permanente expansión, consecuentemente no puede alcanzar CTE, lo cual impide su termalización [3]. Por otro lado, el tiempo de emisión de las especies y la duración del pulso láser son más pequeños que el tiempo de vida del plasma y la emisión debida a las colisiones de los electrones es predominante en los momentos tempranos de su evolución. Esto explica porqué a menudo la temperatura de irradiación se puede desacoplar de las demás temperaturas, lo que permite a su vez definir una temperatura característica que satisfaga las leyes de Maxwell y de Saha-Boltzmann. En este caso y bajo estas condiciones no podemos hablar de CTE pero si de equilibrio local LTE [3, 28, 41].

Capítulo 3

La técnica LIBS como herramienta de diagnóstico del PGPL

El estudio del plasma en este proyecto está relacionado con la espectroscopía de disociación inducida por láser debido a que se necesitan los datos de las líneas espectrales registradas por el espectrómetro. Por esta razón, las líneas de emisión atómica a estudiarse requieren de la técnica de análisis LIBS, de sus características y principales componentes como el tipo de láser y la forma en que se registra una señal, lo cual se describe en este capítulo.

3.1. Introducción

LIBS es un método de análisis elemental que se da cuando un pulso láser de alta energía incide en una muestra, ocasionando que se produzca un plasma. Este al enfriarse, es susceptible de una medición espectroscópica [42]. Esta medición espectroscópica, permite a su vez identificar los elementos que estan presentes en la muestra y cuantificar su concentración [3].

El inicio de esta técnica se remonta hacia 1860 con los experimentos de Bunsen y Kirchhoff en los cuales la atomización y excitación se generaron mediante una simple llama [3, 43]. Tiempo después se mejoró el método utilizando corrientes eléctricas, microondas y cátodos para generar el plasma [44, 45].

El propósito de un análisis LIBS, al ser un método de espectroscopia de emisión atómica AES (*Atomic Emission Spectroscopy* por sus siglas en inglés), es determinar la composición elemental de una muestra sólida, líquida o gaseosa de forma más eficiente. Los pasos básicos de esta técnica son: [3]

- Atomización/vaporización de la muestra para producir especies atómicas libres

(átomos neutros o ionizadas).

- Excitación de los átomos. En LIBS, este proceso ocurre simultáneamente con la atomización.
- Detección de la luz emitida.

Cuando se examina la luz del plasma, se pueden encontrar los elementos que constituyen la muestra debido a que cada uno tiene un espectro de emisión único. Para ello existe una amplia compilación de las líneas de emisión [46, 47, 48]. Cuando la calibración del equipo es correcta, la intensidad y posición de las líneas de emisión identifican y cuantifican a cada elemento presente en la muestra [3].

3.2. Características del análisis LIBS

Una configuración típica para un análisis LIBS se muestra en la Figura 3.1. Los pulsos láser se enfocan en la muestra usando una lente y la luz del plasma generado se recoge con un cable de fibra óptica. Esta luz se transporta a un espectrómetro y luego es analizada. Cada disparo láser produce una sola medición LIBS. Típicamente se añaden o promedian las señales procedentes de muchos pulsos láser para aumentar la exactitud, precisión y rectificar la falta de uniformidad en la composición de la muestra. Dependiendo de la aplicación, el tiempo en que se mida el espectro del plasma puede mejorar la relación señal-ruido o discriminar líneas o bandas de especies moleculares. A menudo el crecimiento del plasma está dirigido hacia la lente de enfoque y acompañando a la luz, se escucha un fuerte chasquido debido a la onda de choque generada durante la ruptura óptica [3].

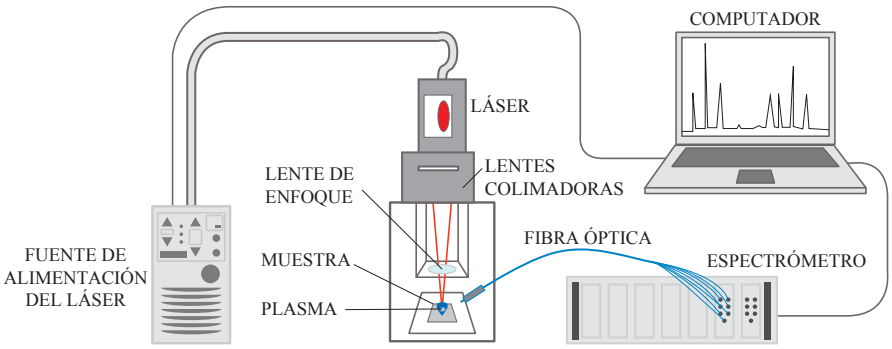


Figura 3.1: Configuración experimental para un análisis mediante LIBS.

Inicialmente, la luz del plasma es en su mayoría, "luz blanca" que tiene poca variación de la intensidad en función de la longitud de onda. Esta luz se genera por Bremsstrahlung y por recombinación de la radiación como electrones libres o iones del plasma [3]. La luz de las especies atómicas y moleculares aparece tiempo después, por

lo tanto es necesario esperar un tiempo del orden de los μs luego del impacto del pulso (tiempo entre la formación e inicio de observación de la luz del plasma t_d), antes de medir. Generalmente la luz se recibe en un detector sobre un tiempo de integración mínimo t_b, que permite colectar suficiente luz para hacer un espectro conveniente [3].

Debido a que el plasma se forma mediante un pulso láser, éste evoluciona rápidamente en el tiempo, lo cual se ilustra esquemáticamente en la Figura 3.2. Se ve que la señal se incrementa a lo largo del pulso láser. Luego el pulso se termina alrededor de 1.5 μs y el plasma sigue intensificando la intensidad de la señal óptica un poco más debido a los procesos de Bremsstrahlung y recombinación. Luego se empieza a enfriar alrededor de 1 μs, que es en donde se toma la medida t_d [3].

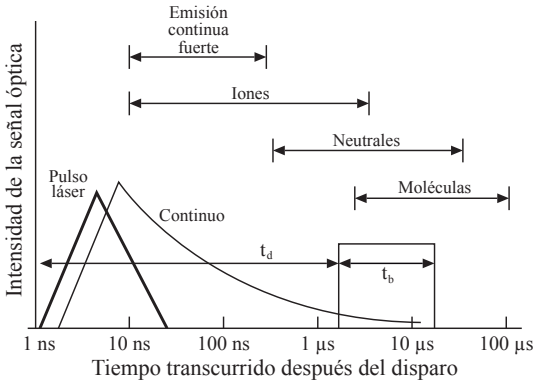


Figura 3.2: Períodos importantes de tiempo después de la formación de plasma. El recuadro representa el tiempo durante el cual se monitorea la luz de plasma usando el detector (t_b) y t_d es el tiempo entre la formación del plasma y la medida. Imagen adaptada de [3].

3.2.1. Ventajas del análisis LIBS

LIBS tiene varias ventajas respecto a otros métodos de análisis elemental, quizá la más importante es la posibilidad de detectar simultáneamente todos los elementos [3]. Adicionalmente, debido a que el pulso láser usa radiación óptica para formar el plasma, LIBS presenta las siguientes ventajas en comparación con otros métodos basados en AES. Estos son [3]:

- Simplicidad.
- Análisis en tiempo real.
- No es necesario preparar la muestra mediante métodos químicos.
- Permite el análisis *in situ* requiriendo solamente acceso óptico a la muestra, ya que existen equipos portátiles y operables de forma remota.
- Capacidad de analizar muestras sólidas, líquidas o gaseosas.

- Buena sensibilidad para detectar algunos elementos (e.g. Cl, F) que difícilmente se podrían detectar con otros métodos.
- Adaptabilidad de medición para diferentes escenarios o bajo diferentes parámetros físicos. Por ejemplo se pueden hacer mediciones de forma remota [3].
- Plasma robusto que puede formarse bajo condiciones que no son posibles con medios convencionales.

Por otro lado se pueden obtener muchas ventajas realizando varios disparos para el análisis de una muestra. La fuerte dependencia de la precisión en el número promedio de pulsos láser demuestra la ventaja en hacer mediciones repetitivas [49]. Las mediciones LIBS hechas usando metales indican que 100 disparos de láser producen una precisión en las medidas entre 5 % y 10 % de RSD [3].

3.2.2. Propiedades del láser pulsado utilizado en el experimento

La temperatura del plasma depende de la potencia del pulso láser utilizado en el experimento, por este motivo es importante mencionar éste parámetro en nuestro experimento. Las temperaturas típicas del plasma oscilan entre las decenas hasta los miles de grados y se consiguen poco después de la formación de plasma. Para energías del pulso láser entre 10 a 100 mJ, y distancias focales de la lente entre 5 a 20 cm las irradiancias están entre 10^9 a 10^{11} W cm^{-2}. La Figura 3.3 representa la temperatura del plasma en el aire en función del tiempo [16]. Esta dependencia temporal conduce a la estrategia experimental del uso de un retraso de tiempo para hacer una medición LIBS. Debido a que el espectro inicial contiene mucho ruido, generalmente no se recogen sino hasta después de un microsegundo del tiempo de vida del plasma (Figura 3.2). En ese momento la señal de fondo mejora dramáticamente, y el espectro de emisión atómica se vuelve mucho más nítido. Es por esta razón que es tan importante el tiempo de retraso t_d en la medida.

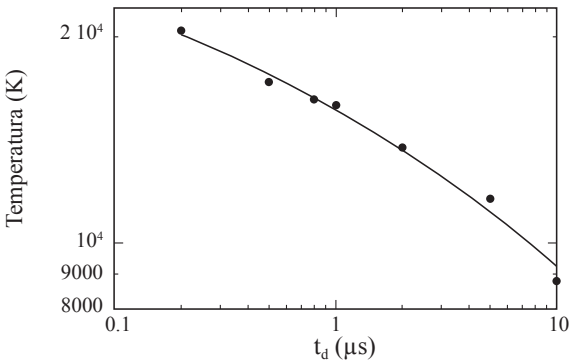


Figura 3.3: Temperatura del plasma en el aire en función del tiempo después de la formación del mismo utilizando datos de Saha y Boltzmann de las líneas del carbono y berilio. Imagen adaptada de [16].

3.3. Propiedades de las líneas espectrales y su relación con las características físicas de un PGPL

En los primeros instantes de formación del plasma, el ensanchamiento de las líneas espectrales se debe al efecto Stark formado por la alta densidad inicial de iones y electrones libres [3]. Éste depende fuertemente de cada especie, siendo mayor para la línea H_α del hidrógeno en 656 nm [50]. La teoría del efecto Stark para átomos, incluyendo la dependencia en los niveles de energía del átomo en particular ha sido desarrollada por Griem *et. al.* en [19]. La Figura 3.4 muestra la densidad de electrones en función del tiempo de un plasma en el aire para diferentes tiempos de retraso. A medida que el plasma evoluciona, se produce recombinación, la densidad de electrones disminuye y el aumento de presión (efecto Stark debido a colisiones cercanas con átomos neutros) es a menudo, la causa principal del ensanchamiento de la línea.

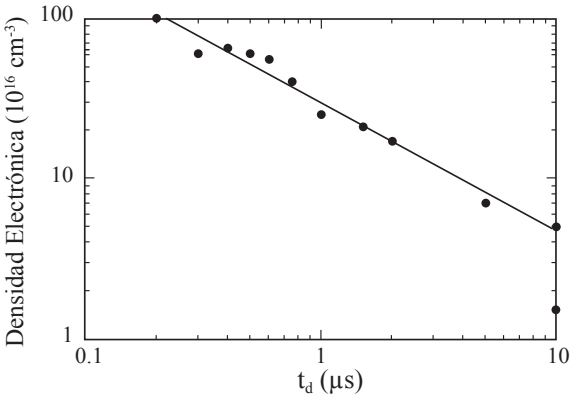


Figura 3.4: Densidad de electrones de un plasma en el aire en función del tiempo después de la formación del mismo. Datos extraídos de [16] con ensanchamientos Stark del F, Ar, N y Cl. Imagen adaptada de [16].

3.4. Efecto Stark en LIBS y su influencia en la forma y desplazamiento de las líneas espectrales

Debido a que los plasmas fríos, (como el plasma LIBS), están mayoritariamente formados por partículas cargadas eléctricamente como electrones e iones, no es de interés investigar el comportamiento de éste en presencia de un campo magnético como el efecto Zeeman[4] [3]. La mayor influencia en este caso la tiene el campo eléctrico, y por este motivo es de interés su investigación.

[4]Descubierto por el físico holandés Pieter Zeeman, es descrito como la división de una línea espectral en varias componentes cuando el elemento se coloca en presencia de un campo magnético. [50]

En 1913, Johannes Stark (1874-1957) observó un desdoblamiento de las líneas espectrales en la serie de Balmer para el hidrógeno en un campo eléctrico. Él estaba estudiando la emisión de luz de los átomos de hidrógeno en el campo generado por un condensador. Desde entonces, los cambios en la frecuencia de los espectros ópticos en presencia de campos eléctricos han sido llamados efecto Stark. En condiciones normales el efecto es experimentalmente más difícil de observar que el efecto Zeeman, debido a que es más difícil generar campos eléctricos fuertes sin provocar descargas en el medio dieléctrico, sin embargo, en LIBS es prevalente.

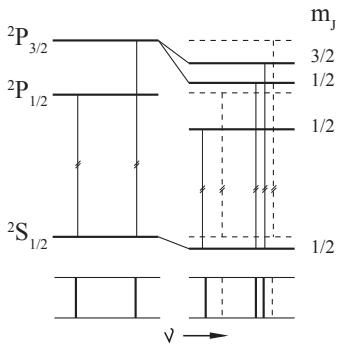


Figura 3.5: Diagrama de los niveles de energéticos que muestra el efecto Stark del estado duplete del sodio $3^2P_{3/2,1/2} - 3^2S_{1/2}$ y el corrimiento de las líneas D. Imagen adaptada de [51].

Un ejemplo del corrimineto por efecto Stark se observa en las líneas D del sodio, que es de aproximadamente 0.05 Å en campos eléctricos de $\sim 10^5$ V cm^{-1} (Figura 3.5) [51, 52]. El efecto se incrementa con el número cuántico principal n debido a que las órbitas con un número cuántico principal grande tienen mayor polarizabilidad [52]. Por lo tanto el efecto Stark es muy importante para la investigación en átomos de Rydberg[5] y para comprender los espectros moleculares que resultan de la unión química entre los átomos [51].

Existe una relación entre el ensanchamiento Stark y la densidad electrónica. Para el hidrógeno y átomos hidrogenoides, esta relación es lineal y la densidad electrónica puede ser calculada usando la siguiente ecuación [22]:

$$N_e = 8{,}02 \times 10^{12} \left(\frac{\Delta \lambda_s}{\alpha_{1/2}} \right) \tag{3.1}$$

Donde $\Delta \lambda_s$[Å] es el FWHM de la línea y $\alpha_{1/2}$[Å] es la mitad del ancho del perfil. Los valores de $\alpha_{1/2}$ pueden ser encontrados en [54] con una precisión del 10 %.

[5]Un átomo de Rydberg es un átomo excitado con uno o varios electrones en estados con un número cuántico principal alto. [53]

El efecto Stark lineal se evidencia de manera más pronunciada en la línea H_α del hidrógeno la cual se encuentra ubicada en los 656 nm. La determinación de la densidad electrónica mediante el ensanchamiento Stark de la línea H_α obedece a la Ecuación (3.2), [22]:

$$\mathrm{FWHM}_{H_\alpha} = 0{,}549\ [\mathrm{nm}] \left(\frac{N_e}{10^{23}\ [\mathrm{m}^{-3}]} \right)^{0{,}67965} \tag{3.2}$$

Este trabajo involucra la aplicación de un campo eléctrico externo al creado por los electrones e iones propios del plasma, y existe la posibilidad de que esto se evidencie en el desplazamiento o ensanchamiento de los picos espectrales.

3.5. Modelo cualitativo de la intensidad del plasma en función del tiempo y voltaje

Este modelo computacional, se desarrolló de forma empírica con la intensión de conocer la forma que tiene el plasma de forma cualitativa mientras transcurre su tiempo de vida y la acción que tiene el campo eléctrico externo en la intensidad de la señal registrada. Tiene como objetivo diferenciar y comprender la forma en que la fibra óptica se dispone para registrar la luz debida a la desexcitación del plasma. Gracias al modelo, se observará en función del tiempo, en que instante de tiempo la intensidad de la señal medida es la mayor o menor dependiendo también del campo aplicado, y al menos de forma cualitativa conocer el desarrollo del PGPL.

Para ello se encontró una ecuación simple ajustando los datos correspondientes a pixeles con intensidades iguales obtenidos de las fotografías del plasma (Figura 3.6) para diferentes presiones en el trabajo de Jijón D. en [6], utilizando el programa ImageJ®. Con estos se puede encontrar la forma que tiene el crecimiento del plasma en intensidad en un plano $x - z$, tomando a la altura del plasma en z y ensanchamiento en x.

Figura 3.6: Resultados obtenidos en el trabajo descrito por Jijón D. y Costa C. en [6]. Las imagenes obtenidas mediante la cámara CCD fueron porcesadas con Adobe Pothoshop CS3® (Adobe Systems Incorporated., USA) para facilitar la detección y las medidas. Se muestran diferentes medidas de la pluma del plasma para diferentes presiones. Imagen tomada de [6].

La ecuación que mejor se ajustó a dichos datos en coordenadas polares después del ajuste en Wolfram Mathematica 11® mediante el algoritmo no lineal de mínimos

cuadrados tiene la forma:

$$r(\theta) = a + b\sin(\theta)^2 \tag{3.3}$$

donde a y b son constantes numéricas, a las cuales se les asignó el desarrollo temporal del plasma que se obtiene de los datos para un láser pulsado de Nd:YAG de la Figura 3.2 en [3], y del campo eléctrico presente en el proceso de formación del PGPL.

Matemáticamente los parámetros a y b, describen la Ecuación (3.3) en su ensanchamiento y altura respectivamente. Esta cualidad se ilustra en la figura 3.7 y permite asociar los parámetros de tiempo e intensidad del campo cualitativamente, lo que nos permite comprender su desarrollo temporal en presencia del campo. Esta suposición se sustenta en los resultados obtenidos en el trabajo de Jijón D. en [11] en el que se simula al plasma bajo diferentes presiones y en los encontrados experimentalmente en este proyecto, los cuales se muestran en el siguiente capítulo.

Debido a que esta ecuación se encuentra mediante un ajuste de los datos obtenidos para diferentes presiones, se utiliza el coeficiente de correlación R^2 entre la altura de la pluma del plasma y su ensanchamiento en el eje horizontal para asegurar la función de mejor ajuste de este modelo cualitativo.

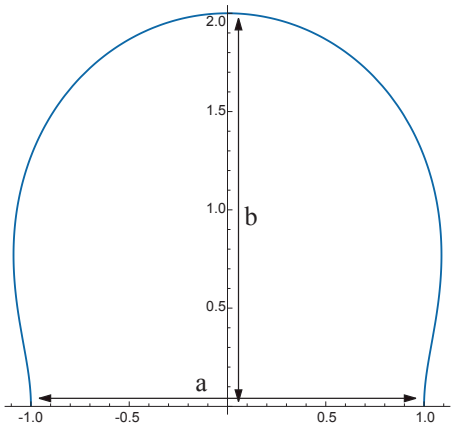


Figura 3.7: Representación de la función utilizada en el modelo de intensidad del plasma. Se observa cómo cambiaría la función si varían los parámetros a y b.

Posteriormente, para la visualización de estas superficies se dibujó un sólido de revolución en Wolfram Mathematica 11® (Anexo B). Esta representación se observa en las Figuras 5.14a, 5.15a y 5.16a, y ayuda a comprender cómo están distribuidas las superficies con la misma intensidad dentro del plasma para diferentes tiempos. Estos resultados se pueden comparar con los obtenidos en la simulación realizada por Itina, T. *et. al.* [4], donde no se ha tomado el efecto del campo eléctrico, pero se han tomado en cuenta efectos como la presión y el tipo de gas de la cámara del equipo LIBS.

Capítulo 4

Metodología

En este capítulo se describen los equipos utilizados para las medidas experimentales, la muestra utilizada y también el proceso de diseño y construcción de un dispositivo capaz de acoplarse con el equipo LIBS. También el modelo matemático que representa la intensidad del plasma de forma cualitativa en función del campo eléctrico y del tiempo de evolución.

4.1. Equipos e instrumentación

El principal equipo utilizado fue un espectrómetro de disociación inducido por láser LIBS2000+ de Ocean Optics (Dunedin, FL, USA), que es un sistema de detección que permite medir cualitativamente los elementos presentes en sólidos, soluciones y gases en tiempo real. Además se incluye un láser pulsado de Nd:YAG, una cámara, lentes para el enfoque del láser y un sistema de posicionamiento espacial para la muestra. Las especificaciones del equipo se presentan en el Anexo A.1 [25].

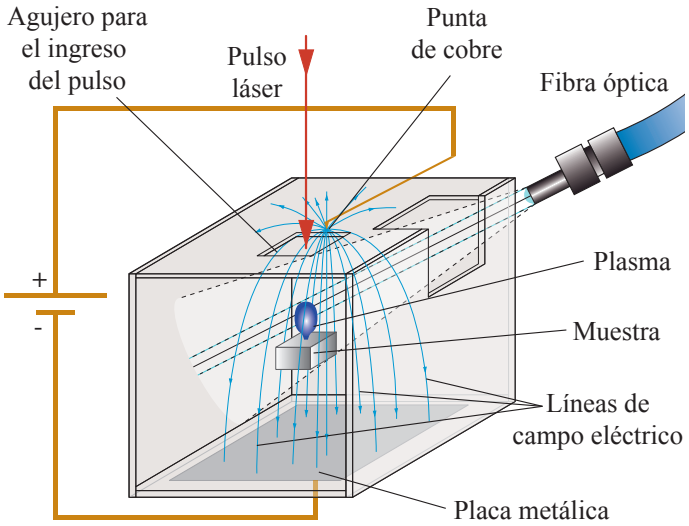
Además del equipo LIBS2000+, se diseñó un dispositivo para generar el campo eléctrico proporcionado por la fuente variable de alto voltaje HP30R de Applied KiloVolts (Jersey City, NJ, USA). Sus especificaciones se describen en el Anexo A.2 [55].

4.2. Diseño del dispositivo para el campo eléctrico

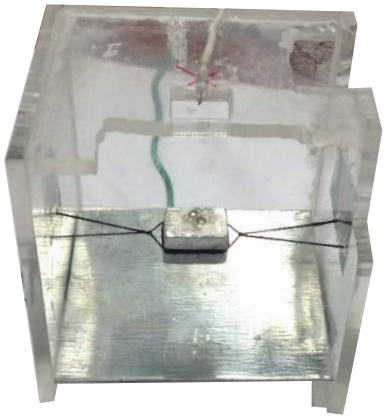
El dispositivo que se usa para el experimento es básicamente un capacitor (Figura 4.1), cuyo dieléctrico es el medio gaseoso de la cámara del LIBS, el cual permite generar un campo eléctrico mediante un ánodo y un cátodo, constituidos por una placa metálica y una punta de cobre respectivamente. Este dispositivo se acopla de forma que el campo eléctrico se dispone paralelamente respecto al haz de incidencia del pulso láser, como se observa en la Figura 4.1a. Este diseño permite el movimiento de la muestra en los

tres ejes para facilitar el enfoque del pulso y posteriormente el análisis.

En este caso, la muestra estuvo suspendida en el dispositivo mediante dos soportes no conductores, con la intención de que cuando se de la formación del plasma, este se encuentre aproximadamente en la mitad del campo eléctrico.



(a) Representación del diseño del dispositivo para generar el campo eléctrico mediante una placa metálica rectangular y una punta de cobre enfrentadas.



(b) Fotografía del dispositivo con la muestra de aluminio utilizados en el experimento.

Figura 4.1: Dispositivo para generar el campo en las inmediaciones del plasma. Se observa la disposición de las líneas de campo eléctrico, la colocación de la muestra y el plasma.

Se utilizó como muestra un cubo de aluminio de aproximadamente 5 mm de lado como se observa en la Figura 4.1b, debido a que el análisis se centró en dos de las líneas de emisión de este elemento. Las mediciones se realizaron con varios voltajes entre $\pm 9000\,\mathrm{V}$, y diferentes tiempos de retraso en la toma del espectro. Estos permitieron observar los efectos del campo eléctrico sobre los parámetros del plasma.

4.3. Obtención de datos

En primer lugar, se acopló el dispositivo en la cámara LIBS, y se fijó el valor de campo eléctrico mediante la fuente de voltaje externa. Antes de cada disparo se espera un tiempo prudencial hasta que la fuente de voltaje se estabilice, de esta forma se evitan medidas erróneas y se puede considerar un campo eléctrico estacionario.

Cada espectro tomado, es el promedio de 25 pulsos láser sobre la muestra, para reducir el porcentaje de error en las desviaciones estándar relativas (% RSD) como lo

demostró Wachter *et. al.* [49]. Una vez obtenidos los espectros de emisión en presencia del campo eléctrico, se fijó el interés en dos líneas atómicas del aluminio $\lambda_1 = 308.3\,\text{nm}$ y $\lambda_2 = 309.4\,\text{nm}$, sobre las cuales se desarrolló todo el análisis. El error en la toma del espectro fue de $7.85\,\%$ y la precisión de cada línea es de $\sim 0.1\,\text{nm}$.

4.4. Comparación de los resultados con el modelo cualitativo del PGPL

Una vez recolectados los picos espectrales, es de importancia conocer la forma en que el plasma se desarrolla temporalmente cuando está presente un campo eléctrico. Para ello se utiliza la Ecuación (3.3) que se obtiene del ajuste de la forma en intensidad que tiene el plasma. Posteriormente se realizarán las curvas y superficies que muestren cualitativamente la forma que tiene la intensidad del plasma en función del tiempo en que se toma la medida e intensidad del campo eléctrico. Como se verá más adelante, éste análisis es muy importante dado que permite evaluar y diferenciar entre la forma en que el espectrómetro registra una medida y lo que ocurre internamente en el plasma.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

En este capítulo se muestra el análisis y los cálculos realizados para obtener los parámetros del plasma generado por un pulso láser descritos en los objetivos del proyecto y se detalla también el procedimiento para analizar una muestra bajo la influencia de un campo eléctrico externo. La toma de datos se realizó bajo el esquema de la Figura 5.1, donde se nota el plasma, el campo eléctrico y la ubicación de la fibra óptica para la toma del espectro.

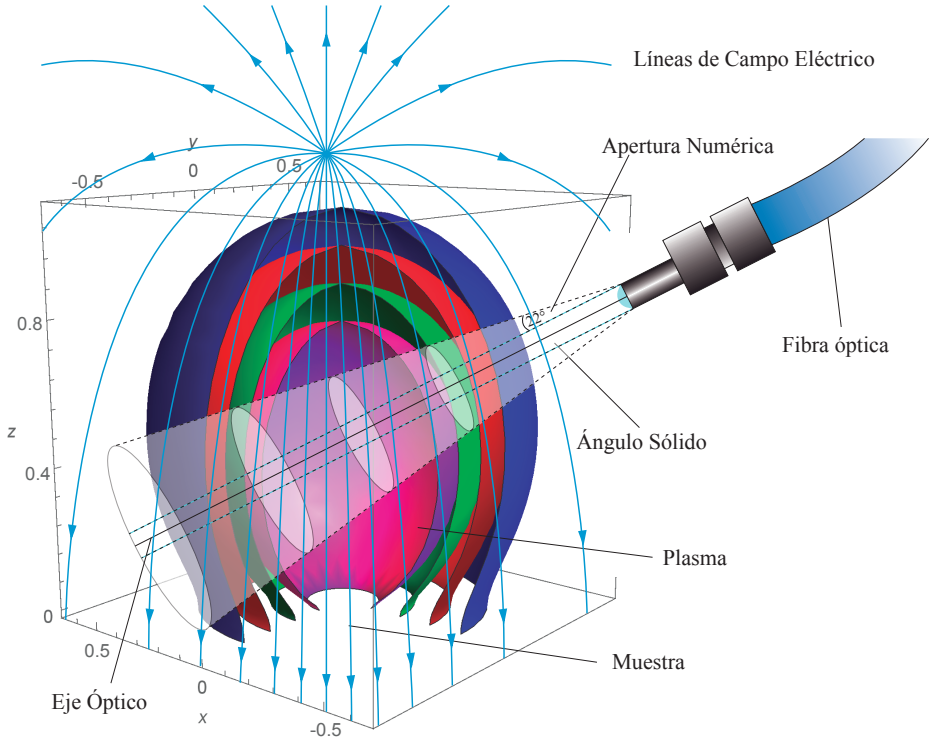


Figura 5.1: Representación de la medición en promedio de la intensidad en función del tiempo de la pluma del plasma utilizada en el experimento con la presencia del campo eléctrico. Esta representación no está a escala. La altura del plasma realmente tiene una longitud de aproximadamente 0.6 cm, la distancia entre los electrodos es de 3.5 cm y el tamaño de la muestra es de 0.5 cm. Las líneas de campo eléctrico por otro lado muestran la no homogeneidad del mismo. Las capas representan la intensidad en diferentes tiempos.

5.1. Influencia del campo eléctrico en el espectro de emisión de la muestra

En la Figura 5.2 se observa el espectro LIBS de la muestra de aluminio sin ninguna influencia del campo eléctrico externo. Este espectro es el resultado de 25 disparos consecutivos promediados, lo que reduce el error que existe en la obtención del espectro de emisión de las diferentes especies atómicas presentes en la muestra [49].

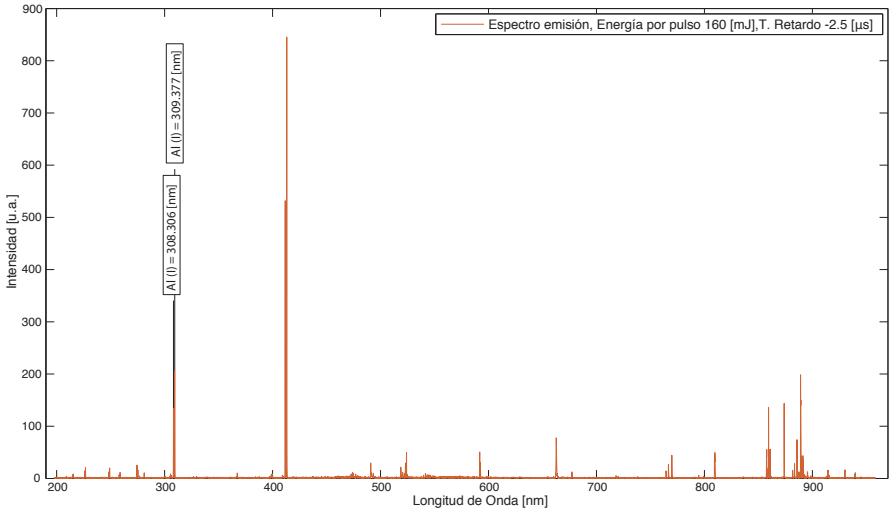


Figura 5.2: Espectro de emisión de la muestra de aluminio. Energía por pulso de 160 mJ para un tiempo de retraso de $-2.5\,\mu s$.

La Figura 5.3 muestra el espectro LIBS tridimensional de la muestra de aluminio con diferente polarización e intensidades del campo eléctrico. La energía del pulso láser es de 160 mJ con un tiempo de retraso de 2.5 µs. Las intensidades en cada uno de los espectros se modifican debido a la polarización e intensidad del campo eléctrico. La configuración del dispositivo en polarización directa (valores positivos de voltaje) tiene una dirección contraria respecto al desarrollo temporal de la pluma del plasma. Para aclarar este punto, se sabe que el plasma tiende a crecer en la dirección de la que provino el láser, ya que al pasar el haz de fotones, deja un "camino" de partículas y átomos ionizados, los que permiten que el desarrollo del plasma se de preferentemente en esa dirección [3]. La Figura 5.4 es una ampliación de la Figura 5.3 en la zona resaltada, para visualizar de mejor manera las líneas en estudio.

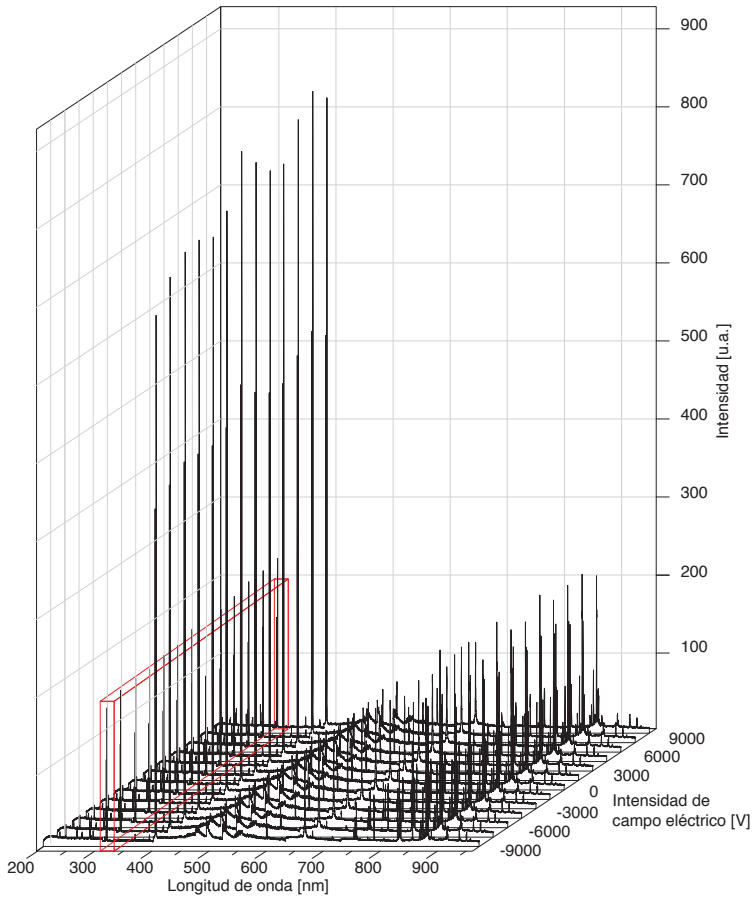


Figura 5.3: Espectro de emisión en función del campo eléctrico. Energía por pulso de 160 mJ para un tiempo de retraso de $-2.5\,\mu s$.

El área de cada uno de los picos del aluminio se incrementa mientras aumenta el voltaje de polarización, lo que se visualiza en la Tabla 5.1 y en la Figura 5.5. Esto confirma que el pico se incrementa cuando el mayor es el voltaje en polarización directa y disminuye en polarización inversa. La línea de tendencia indica la variación exponencial de los picos espectrales.

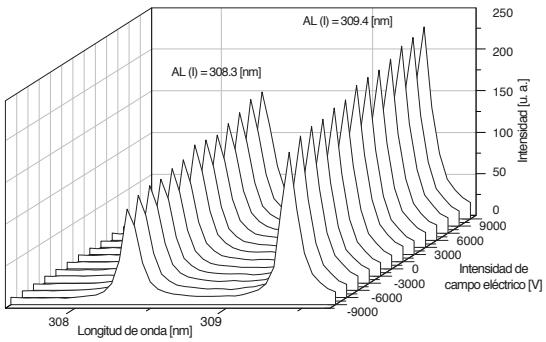


Figura 5.4: Ampliación del espectro en las líneas del aluminio. Energía por pulso de 160 mJ para un tiempo de retraso de $-2.5\,\mu s$.

Voltaje [V]	**Área Al (I)** 308.306 47 nm	**Área Al (I)** 309.377 41 nm
−9000	19.447 25	28.136 49
−7500	20.590 43	29.739 77
−6000	21.510 09	32.747 87
−4500	21.163 77	32.314 69
−3000	21.613 45	33.057 86
−1500	22.033 99	33.621 14
0	23.514 27	35.494 73
1500	22.747 34	32.714 71
3000	22.614 58	33.008 13
4500	22.351 23	33.823 23
6000	23.934 54	35.173 65
7500	24.628 78	35.330 55
9000	25.144 41	36.213 91

Tabla 5.1: Área de los picos espectrales del aluminio dependientes del voltaje de polarización. Valores calculados con la herramienta *Multiple Peaks* con el programa Origin PRO 8®tomando toda el área de los picos. Las barras de error representan los 25 disparos realizados con un solo valor de campo eléctrico.

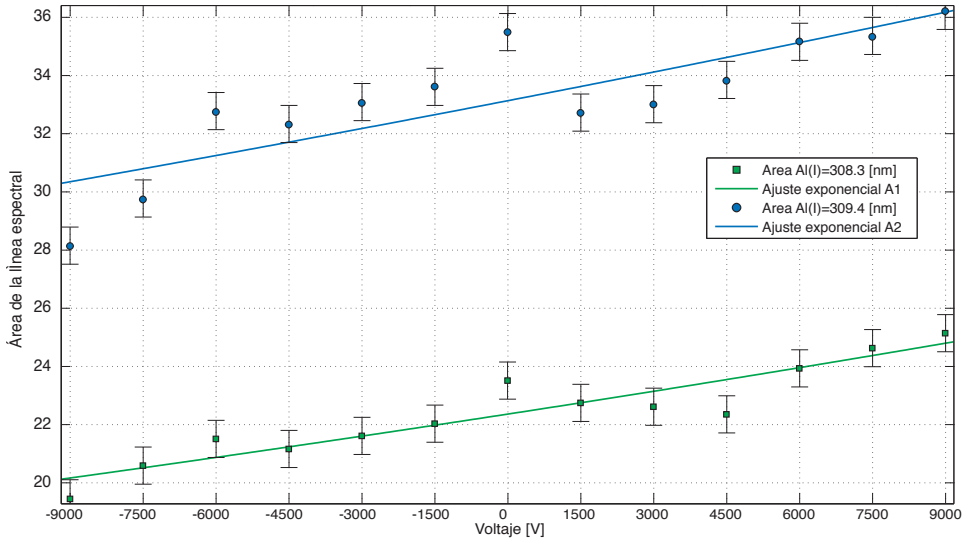


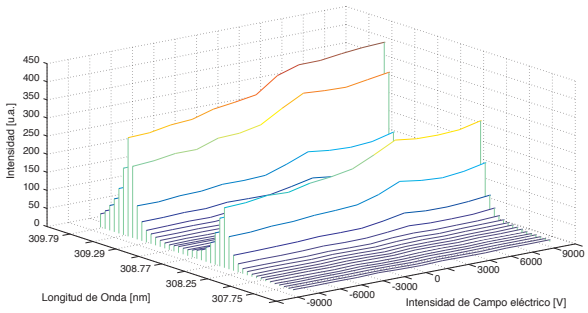
Figura 5.5: Área de los picos espectrales en función de la intensidad de campo eléctrico.

Durante estas mediciones no se movió la muestra y se realizaron 25 mediciones consecutivas con un RSD de ±7,85 % debido a que no es de interés en este punto del análisis averiguar cual es el valor óptimo para la configuración del dispositivo, sino mas bien explorar el comportamiento de la pluma del plasma. Esta investigación muestra como se modifican los perfiles espectrales de las especies atómicas debido a la presencia del campo eléctrico.

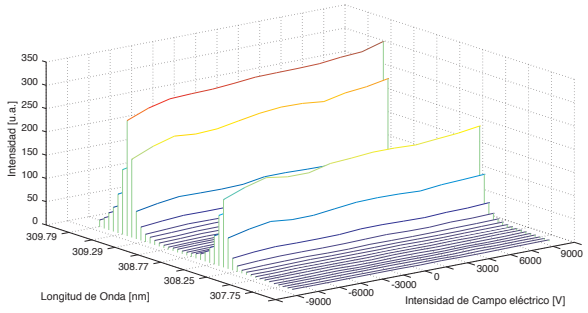
Es muy importante tomar en cuenta que el efecto que tiene el campo eléctrico en el espectro es considerable. Los ajustes en cada análisis explican la tendencia exponencial de las medidas en intensidad para las dos líneas del aluminio. La curva exponencial no se ha elegido aleatoriamente, sino que esta justificado en el estudio realizado por [4] *et. al.* y el coeficiente de correlación es más cercano a uno para los resultados encontrados experimentalmente en nuestro set-up experimental.

5.2. Influencia del campo eléctrico en las líneas espectrales del aluminio

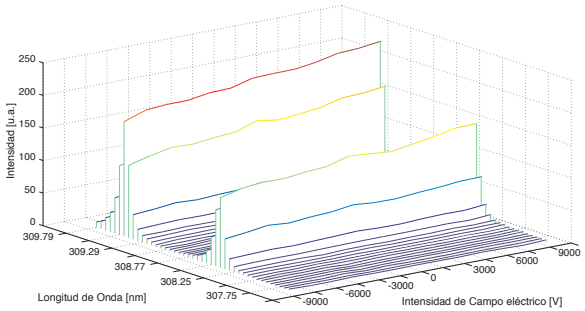
Las líneas espectrales se eligieron de tal forma que sean las más representativas de la muestra, es decir dos especies atómicas de aluminio con longitudes de onda $\lambda_1 = 308.3\,\text{nm}$ y $\lambda_2 = 309.4\,\text{nm}$. Para un análisis agilizado, se tomó un intervalo del espectro con un rango entre $307.540\,11\,\text{nm}$ y $309.682\,97\,\text{nm}$. La influencia del campo eléctrico en el espectro se muestra en la Figura 5.6, donde se ve la variación de la intensidad de las líneas de emisión para diferentes tiempos de retraso.



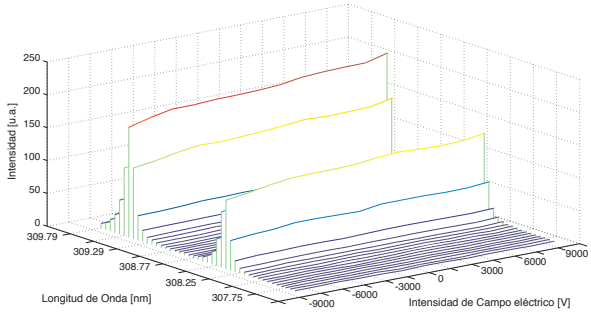
(a) Al (I), $T_{\text{retraso}} = -0.5\,\mu\text{s}$



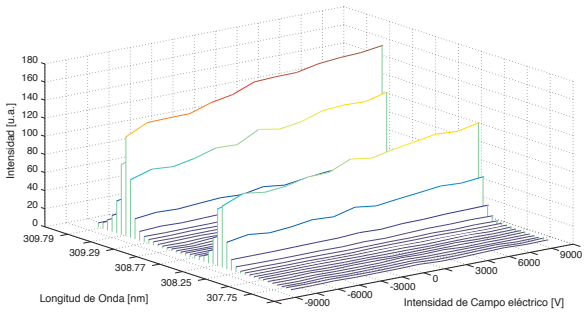
(b) Al (I), $T_{\text{retraso}} = -1.5\,\mu\text{s}$



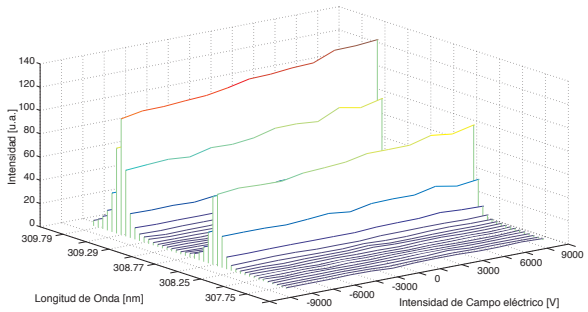
(c) Al (I), $T_{\text{retraso}} = -2.5\,\mu\text{s}$



(d) Al (I), $T_{\text{retraso}} = -3\,\mu\text{s}$



(e) Al (I), $T_{\text{retraso}} = -4\,\mu\text{s}$



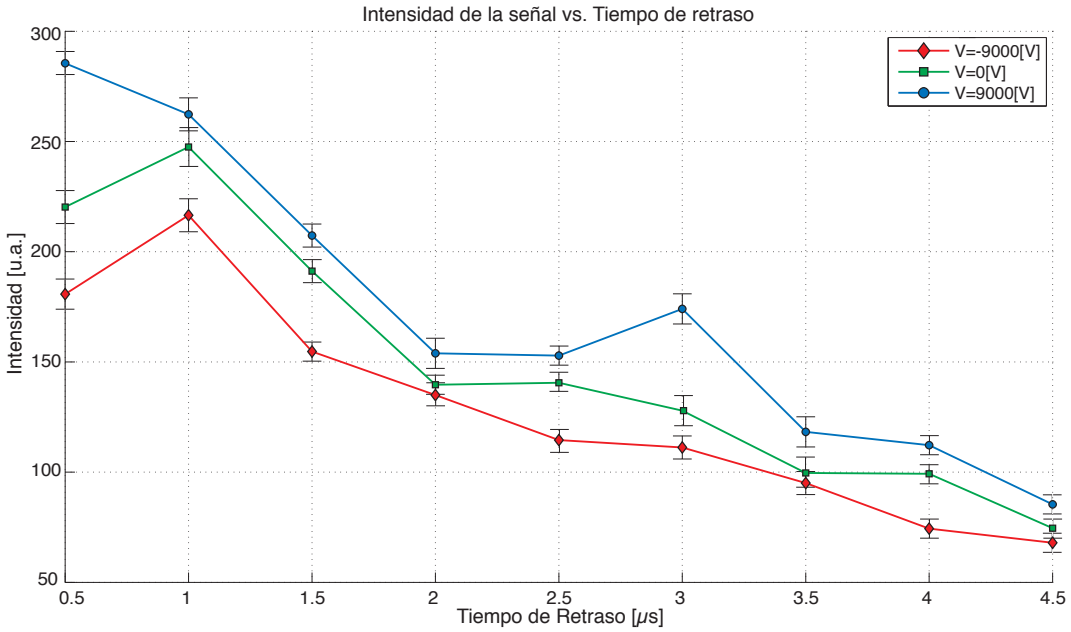
(f) Al (I), $T_{\text{retraso}} = -4.5\,\mu\text{s}$

Figura 5.6: Efectos del campo eléctrico en la intensidad de las líneas de emisión del Al (I) con diferentes tiempos de retraso.

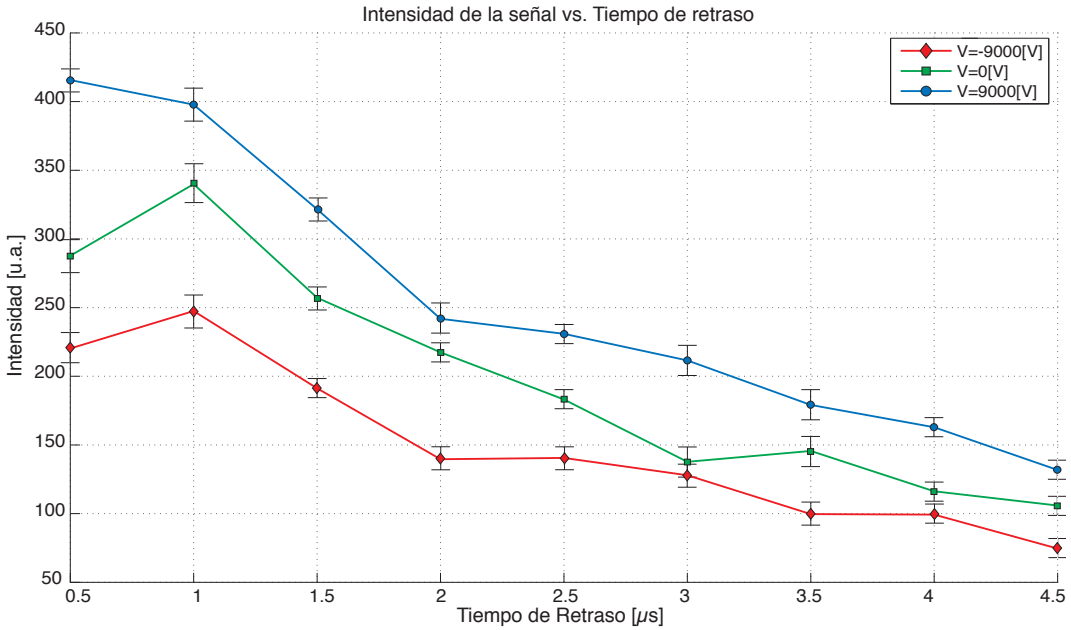
En la Figura 5.7 se observa que la intensidad de la señal disminuye mientras se incrementa el tiempo de retraso. Recuérdese que en la Figura 3.2 de la sección 3.2, la intensidad disminuye exponencialmente luego del disparo debido a que el plasma se extingue. El comportamiento del aluminio para los diferentes valores de voltaje fue el mismo, y la intensidad es mayor o menor debido a que la probabilidad de recombinación cambia en función del campo. En la Figura 5.8, se muestra la variación de la intensidad de la señal en función del voltaje de polarización para las líneas del aluminio una vez ionizado. Las barras de error representan los 25 espectros promediados de cada valor de campo para todos los tiempos de retraso.

La variación en intensidad de las líneas de emisión del plasma en la región ultravioleta, (sección del espectro donde se da el análisis) bajo polarización directa o inversa, se puede interpretar físicamente en vista de su naturaleza iónica. La presencia del campo eléctrico en polarización directa (valores positivos de voltaje), es decir con el campo eléctrico apuntando en dirección opuesta al desarrollo de la pluma del plasma, conducen al "confinamiento" del plasma. Esto aumenta la probabilidad de recombinación de los elementos del plasma y en consecuencia, la intensidad luminosa emitida (decaimiento radiativo de los átomos, iones o moléculas excitadas). Por otro lado la configuración en polarización inversa conduce a un "estiramiento" del plasma, lo cual disminuye la probabilidad de recombinación y por lo tanto la intensidad disminuye.

Por otro lado en polaridad inversa (valores negativos de voltaje), la disminución en la intensidad luminosa de emisión plasmática se debe a que el campo de atracción entre los iones positivos y el electrodo frontal negativo, baja, y por lo tanto también baja la tasa de recombinación debida al "estiramiento" de la pluma de plasma. En ambos casos de polarización, el valor máximo del campo eléctrico al que se pudo llegar experimentalmente antes de que se de la descarga eléctrica o saturación fue de $\sim 9\,\mathrm{kV}$.

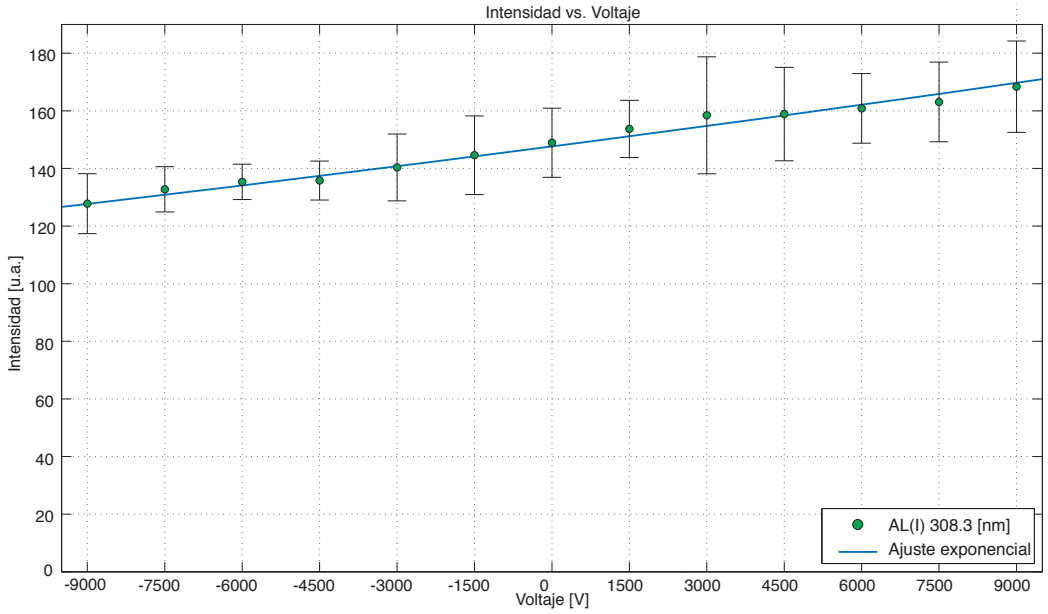


(a) Intensidad de la señal en función del tiempo de retraso en la línea Al (I) 308.3 nm para diferentes valores de voltaje.

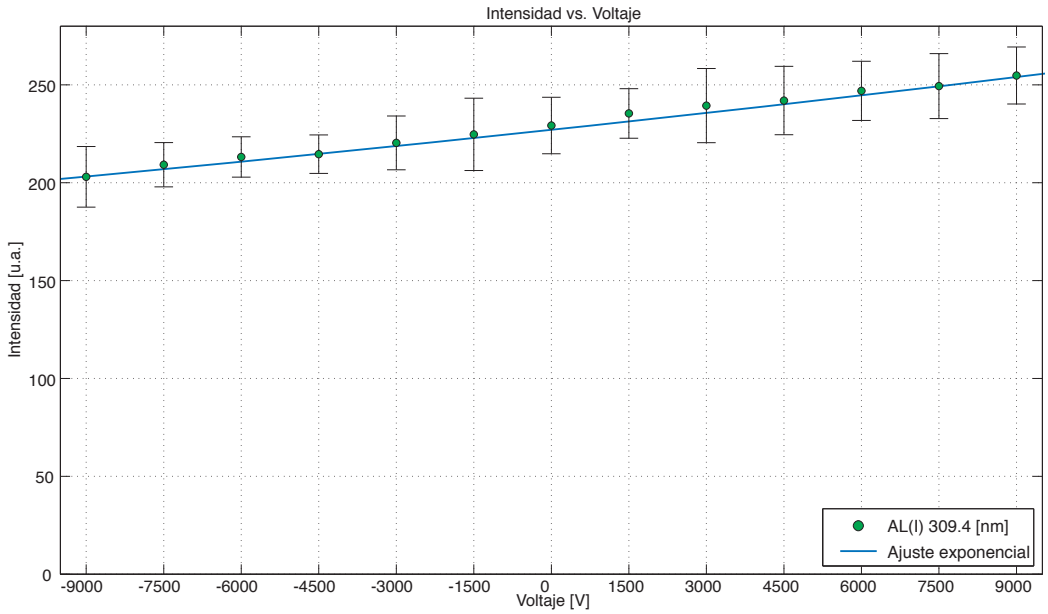


(b) Intensidad de la señal en función del tiempo de retraso en la línea Al (I) 309.4 nm para diferentes valores de voltaje.

Figura 5.7: Dependencia de la intensidad de la señal de las líneas atómicas del aluminio en función del tiempo de retraso. Cada gráfico muestra 3 valores de voltaje.



(a) Espectro del voltaje de polarización en la línea Al (I)308.3 nm



(b) Espectro del voltaje de polarización en la línea Al (I) 309.4 nm

Figura 5.8: Dependencia del voltaje de polarización en la intensidad de las líneas atómicas del aluminio normalizadas con el ruido de fondo. Cada barra es un promedio de 25 mediciones consecutivas con la integración de todos los tiempos de retraso bajo la misma intensidad de campo eléctrico. Se observa claramente que el campo eléctrico incrementa o disminuye la intensidad de la línea dependiendo de la polarización del campo eléctrico. Las líneas de tendencia muestran el comportamiento que tiene la intensidad en función del valor del campo. Se observa la aproximación al crecimiento exponencial debido a que los valores experimentales de voltaje son bajos en comparación con los de la simulación.

A simple vista se observa que el crecimiento en intensidad de la señal conforme se incrementa el valor del campo eléctrico parece ser lineal, sin embargo el crecimiento es

exponencial. Este hecho se confirma en el trabajo realizado por Capitelli M. *et. al.* [7], en el cual se describe la expansión de la pluma del plasma como un fluido dinámico utilizando las ecuaciones de Navier-Stokes. Además el ajuste es ligeramente mas exacto (valores de R^2 mas cercanos a uno). El hecho de que el ajuste lineal también puede resultar muy bueno, se debe a que el intervalo de valores del campo eléctrico al que se pudo llegar experimentalmente antes de que se de la ruptura dieléctrica del gas de la cámara, es mucho menor que el valor teórico que se utiliza en el modelo descrito en la sección 5.4 para estudiar los parámetros del plasma.

5.3. Determinación de los parámetros del PGPL

5.3.1. Densidad electrónica del PGPL

Para encontrar la densidad electrónica del plasma, se utilizó el procedimiento descrito en la sección 2.3 con la Ecuación (2.7). Como se muestra en la Figura 5.10, no se observó ningún efecto significativo en la densidad electrónica para los diferentes valores de voltaje en los casos de polarización directa o inversa. El hecho de que en realidad no se observe el efecto Stark, se puede atribuir en este caso a las siguientes razones:

- las líneas específicas no manifiestan alta sensibilidad de forma relativa.
- los campos eléctricos internos ($\sim 10^7$ V cm^{-1}) tienen intensidades más altas que las proporcionadas por la fuente ($\sim 10^3$ V cm^{-1}).
- la resolución espectral del instrumento es demasiado baja.

Voltaje [V]	N_e [cm^{-3}] (λ_1)	N_e [cm^{-3}] (λ_2)	Δ_{Stark} [nm] (H_α)
−9000	1.6489×10^{17}	2.5230×10^{17}	8.61×10^{-5}
−7500	1.7706×10^{17}	2.8095×10^{17}	9.26×10^{-5}
−6000	1.7861×10^{17}	2.4848×10^{17}	8.52×10^{-5}
−4500	1.7134×10^{17}	2.5604×10^{17}	8.69×10^{-5}
−3000	1.5936×10^{17}	2.4041×10^{17}	8.33×10^{-5}
−1500	1.7208×10^{17}	2.2854×10^{17}	8.05×10^{-5}
0	1.8218×10^{17}	2.6411×10^{17}	8.88×10^{-5}
1500	1.1026×10^{17}	1.1834×10^{17}	6.98×10^{-5}
3000	1.2559×10^{17}	1.8286×10^{17}	6.92×10^{-5}
4500	1.1859×10^{17}	1.8364×10^{17}	6.94×10^{-5}
6000	1.1482×10^{17}	1.7337×10^{17}	6.67×10^{-5}
7500	1.1148×10^{17}	1.7721×10^{17}	6.77×10^{-5}
9000	1.2245×10^{17}	1.7706×10^{17}	6.77×10^{-5}

Tabla 5.2: Densidad electrónica del plasma en función de los diferentes valores del voltaje. Se observa claramente que los órdenes de magnitud para el ensanchamiento Stark son mucho menores (con cuatro órdenes de magnitud) que la resolución del espectrómetro (~ 0.1 nm).

Los valores para el ensanchamiento Stark para la línea H_α se presenta en la Tabla 5.2 en donde se puede observar que el orden de magnitud es mucho menor que la resolución del espectrómetro en la región ultravioleta, que en este caso es de (~ 0.1 nm). Estos valores fueron calculados con la Ecuación (3.2) descrita en la sección 3.4, que utiliza la densidad electrónica para calcular el FWHM. Cabe recalcar que para encontrar los

valores óptimos del FWHM se realizaron diferentes ajustes de ambos picos espectrales con la intención de encontrar la curva con mejor ajuste; luego se compararon los coeficientes de determinación o bondad del ajuste (R^2) entre curvas de Gauss, Lorentz y Voigt. Dicho análisis se presenta en la Tabla 5.3, donde se observan los valores del coeficiente para cada valor del voltaje y su promedio. Además, el ajuste se puede evidenciar en la Figura 5.9, para un tiempo de retraso de $-2.5\,\mu s$ y voltaje de $3000\,V$ en polarización directa, donde se observan los datos junto con cada uno de los ajustes. En todos los cálculos posteriores se utilizó el ajuste de Voigt por ser el más óptimo.

Voltaje [V]	R^2 (Gauss)	R^2 (Lorentz)	R^2 (Voigt)
−9000	0.893	0.936	0.998
−7500	0.916	0.923	0.984
−6000	0.926	0.921	0.985
−4500	0.889	0.921	0.987
−3000	0.872	0.942	0.993
−1500	0.871	0.938	0.980
0	0.903	0.901	0.953
1500	0.899	0.938	0.979
3000	0.906	0.942	0.994
4500	0.873	0.925	0.995
6000	0.892	0.920	0.997
7500	0.849	0.926	0.978
9000	0.889	0.918	0.990
$\bar{R}^2$	0.891	0.924	0.986

Tabla 5.3: Coeficiente de correlación para diferentes ajustes del perfil espectral bajo diferentes intensidades de campo eléctrico.

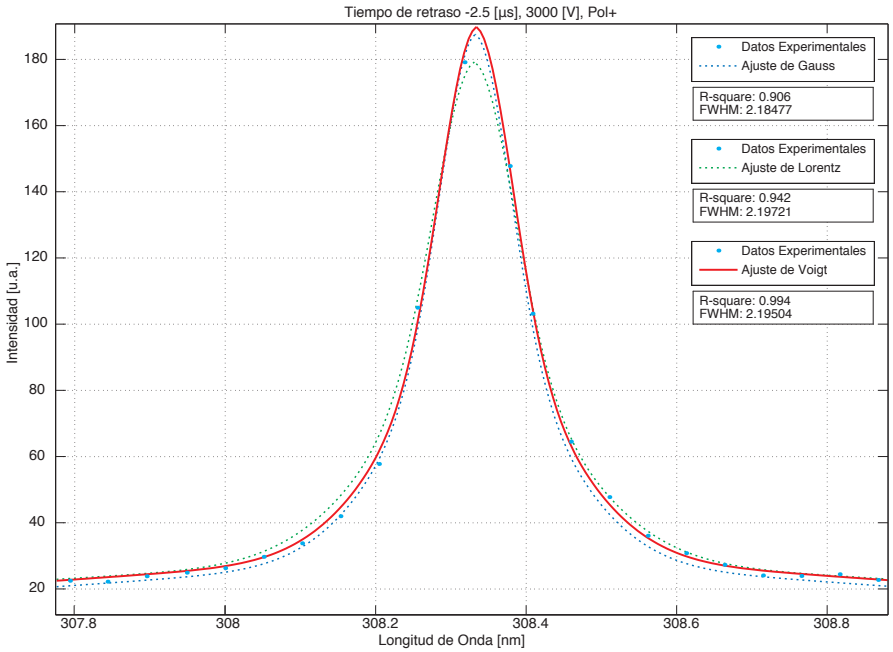
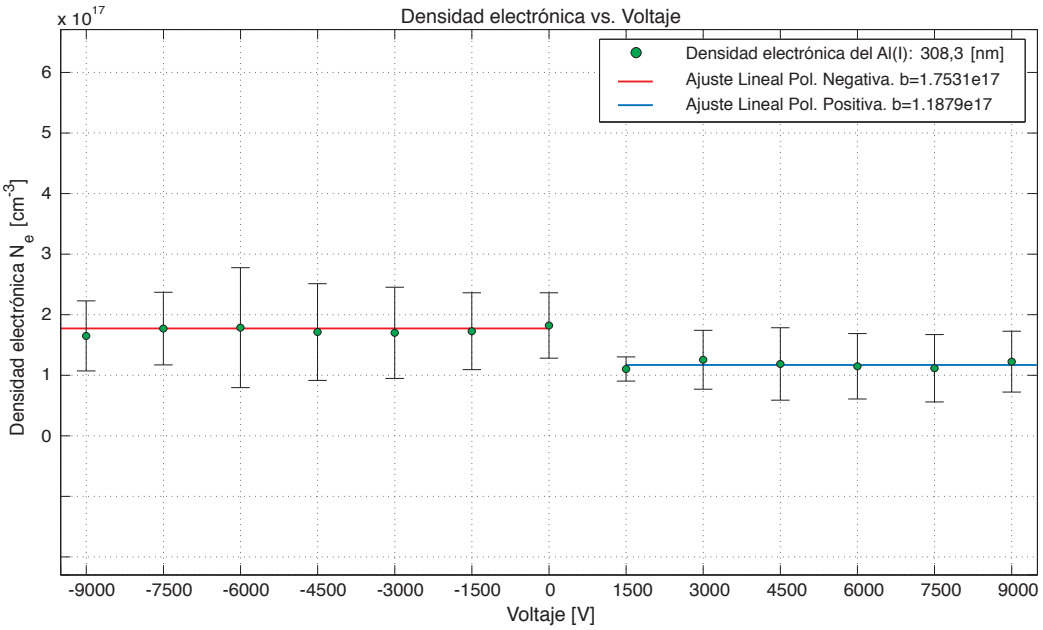


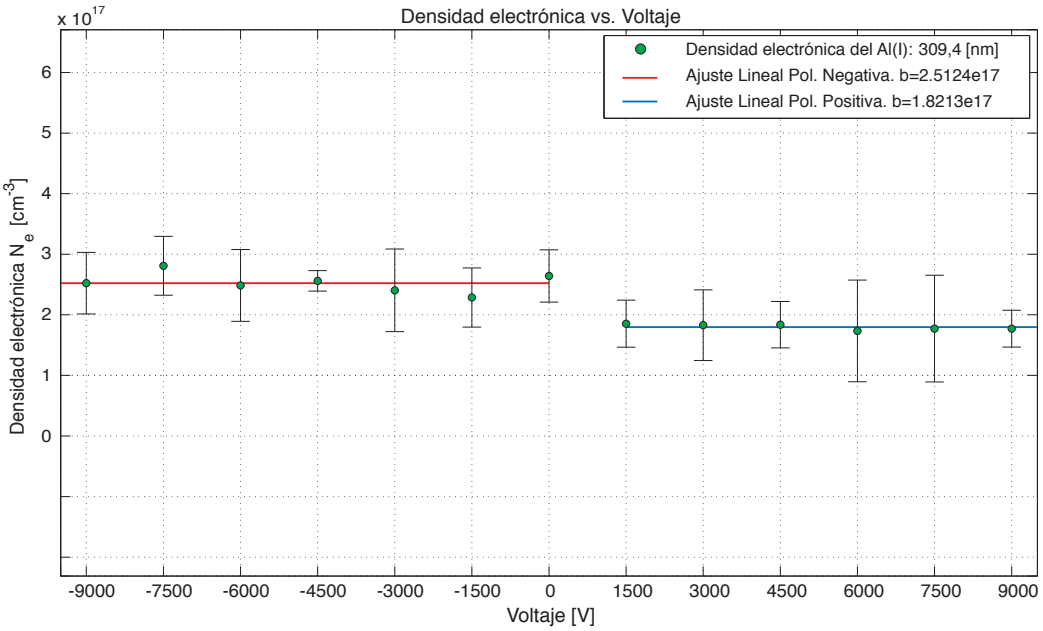
Figura 5.9: Ajuste con curvas de Gauss, Lorentz y Voigt para un tiempo de retraso de $-2.5\,\mu s$ y voltaje de $3000\,V$ en polarización directa. Se observa un ligero pero importante cambio en los valores del coeficiente de correlación y del FWHM para cada tipo de ajuste.

Para $\lambda_1 = 308.3\,nm$ (Figura 5.10a), la densidad electrónica es menor, en promedio, que para $\lambda_2 = 309.4\,nm$ (Figura 5.10b). Esto hecho era esperado, dado los resultados de la intensidad de las líneas espectrales discutidas en la sección 5.2, donde se tiene más

intensidad para la segunda línea de emisión λ_2. La densidad concuerda con la obtenida por Kandel, Y. en [2] utilizando la línea H_α del hidrógeno.



(a) Densidad electrónica N_e en función del voltaje de polarización en la línea Al(I) 308.30647 nm.



(b) Densidad electrónica N_e en función del voltaje de polarización en la línea Al(I) 309.37741 nm.

Figura 5.10: Dependencia del voltaje de polarización en la densidad electrónica N_e del aluminio normalizadas con el ruido de fondo. Cada círculo representa el promedio de 25 mediciones consecutivas con la integración de todos los tiempos de retraso bajo la misma intensidad de campo eléctrico. Las líneas de tendencia representan el promedio de dichas mediciones con cada polarización.

5.3.2. Temperatura del PGPL

Para encontrar la temperatura del plasma se utilizó el método del diagrama de **Saha-Boltzmann** descrito en la sección 2.4. La intensidad de la línea espectral emitida I_{ki} es una medida de la población del correspondiente nivel energético de este elemento en el plasma en condiciones de equilibrio termodinámico local (LTE). La población de un nivel excitado se puede relacionar con la densidad total de átomos o iones neutros del elemento a través de la ley de Boltzmann discutida en la subsección 2.4.1.

Las longitudes de onda seleccionadas para determinar la temperatura del plasma y los parámetros requeridos para el cálculo se encuentran en los datos del NIST [56]. En este caso se utilizó al silicio como elemento de estudio de este parámetro ya que los valores apropiados que proporciona el NIST coinciden con este elemento mucho mejor que con el aluminio, lo que permite un cálculo mucho más exacto de la temperatura del plasma. La idea de utilizar al silicio como elemento para el estudio de la temperatura se basa en que la línea espectral de este elemento es bastante clara y delgada, pues es un elemento que tiene una alta concentración en la muestra y es fácilmente distinguible. El target fue el mismo durante el experimento ya que el equipo LIBS registra todo el espectro al mismo tiempo. Se aclara en este punto el hecho de que ninguna línea esta asociada especialmente con la temperatura de todo el plasma, se tendría un resultado similar si se calcula con algún otro elemento presente en la muestra, sino que al contrario de otros elementos, el silicio tiene muchos mas valores que presenta el NIST, resultando así en una mejor estimación de la temperatura del plasma.

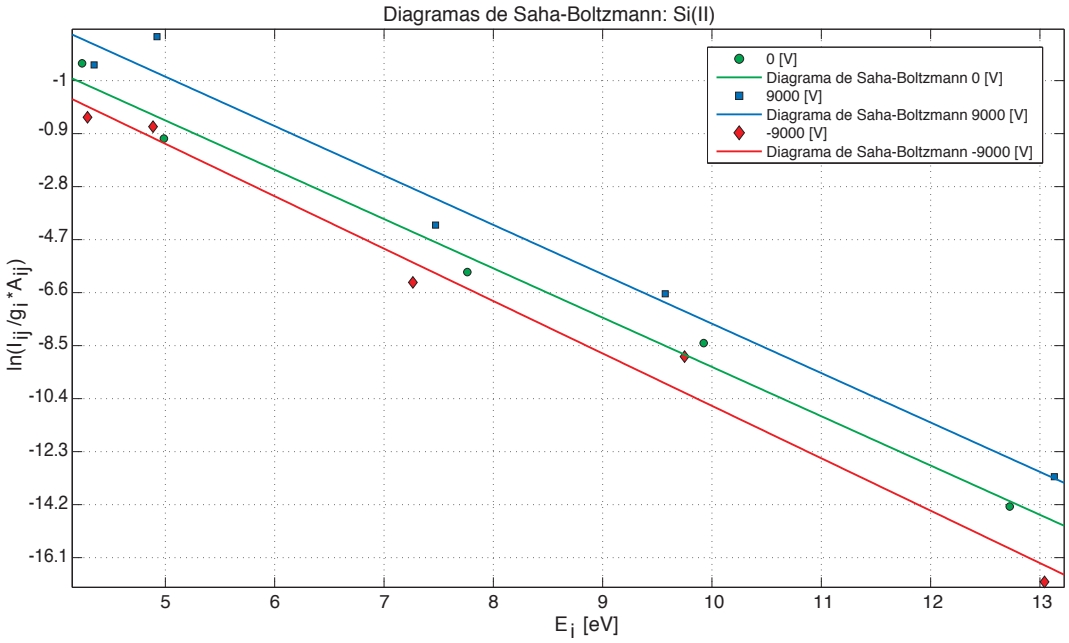


Figura 5.11: Diagramas de Boltzmann de las líneas espectrales del Si(II) de las diferentes polaridades e intensidades del campo eléctrico.

Los diagramas de Saha-Boltzmann para las diferentes intensidades de campo eléctrico se muestra en la Figura 5.11, donde se pueden observar los valores medidos y calculados experimentalmente junto a sus regresiones lineales para encontrar la temperatura del plasma. En la Tabla 5.4 se muestran los valores encontrados en las regresiones con los que se determinó la temperatura del plasma tomando en cuenta los diferentes voltajes de polarización.

Voltaje [V]	**Pendiente**	**Corte ordenada**	**Temperatura [K]**	**Criterio McWhirter [cm^{-3}]**
0	-1.9805	11.5938	5859.2887	$3.751\,03 \times 10^{15}$
9000	-1.8739	12.6493	6192.7100	$3.856\,28 \times 10^{15}$
-9000	-2.0295	12.0842	5717.9203	$3.705\,50 \times 10^{15}$

Tabla 5.4: Resultados del ajuste usando el método de Saha-Boltzmann para el cálculo de la temperatura del plasma. Cada ajuste se realizó con el Silicio con los diferentes intensidades del campo eléctrico.

Para comprobar si se puede analizar este plasma bajo las condiciones de equilibrio termodinámico local (LTE), se realizó un segundo diagrama de Saha-Boltzmann, en el cual se tomaron diferentes especies atómicas, en este caso se tomo en cuenta el Mn (II) y el Si (II). En la Figura 5.12 se muestran dichos diagramas de Saha-Bolztmann.

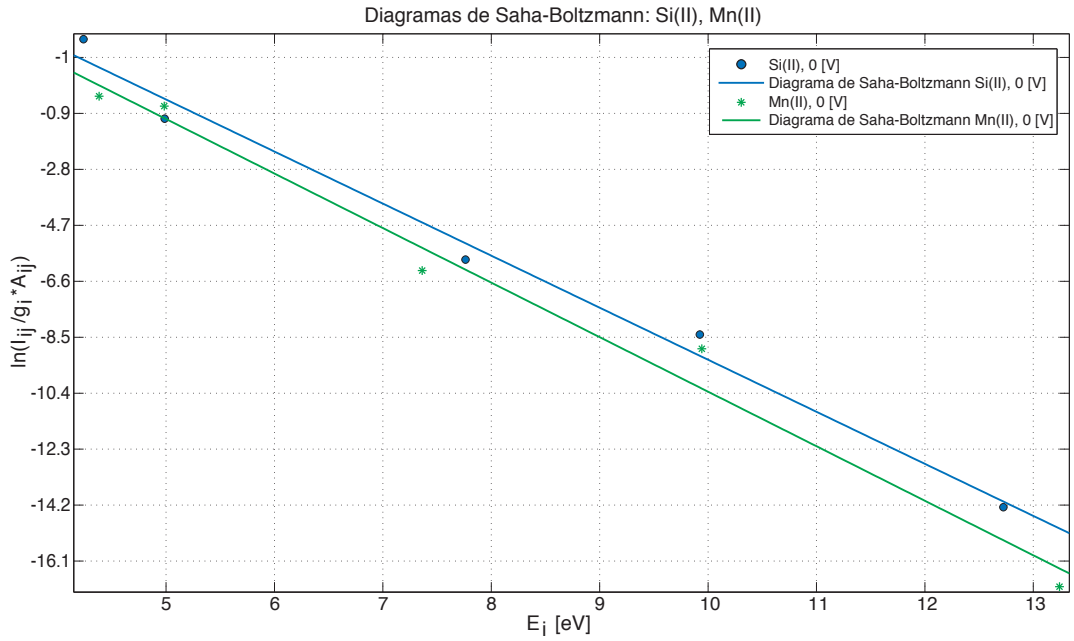


Figura 5.12: Diagramas de Saha-Boltzmann de las líneas espectrales del Mn (II) y del Si (II). Las pendientes indican el inverso del valor de la temperatura de dicha línea espectral en el plasma, y al ser similares, se confirma la hipótesis de que el plasma se encuentra en LTE.

En la Tabla 5.5, se muestran los resultados de los ajustes de Saha-Boltzmann para determinar si existe equilibrio termodinámico local.

Especie	Pendiente	Corte ordenada	Temperatura [K]	Criterio McWhirter [cm^{-3}]
Mn (II)	-2.1674	11.4761	5354.1198	$3.585\,69 \times 10^{15}$
Si (II)	-1.9805	11.5938	5859.2887	$3.751\,03 \times 10^{15}$

Tabla 5.5: Resultados del ajuste usando el método de Saha-Boltzmann para demostrar LTE. Análisis con intensidad de campo eléctrico de 0 V para el Si(II) y Mn(II). Se muestra que existe LTE.

5.3.3. Condición de equilibrio termodinámico local

Al conocer la densidad electrónica y la temperatura del plasma podemos determinar si la suposición del equilibrio termodinámico local (LTE) es válido aplicando el criterio de McWhirter [28]. En éste caso, $\Delta E = 3.128\,74\,\text{eV}$ [56]. Los valores límite de densidad electrónica dado por la Ecuación (2.17) para el plasma de aluminio, se muestran en la Tabla 5.4. Las densidades calculadas experimentalmente fueron mayores que los valores encontrados utilizando el criterio de McWhirter, lo cual es consistente con la suposición de que el LTE prevalece en el plasma LIBS.

5.4. Resultados del modelo cualitativo del plasma en función del tiempo y voltaje

En esta sección se presenta el resultado que se obtuvo modelando la expansión en intensidad de la pluma del plasma en función del tiempo de vida y del voltaje externo aplicado y sirve para diferenciar la forma en la que crece el plasma en intensidad de la registrada por el espectrómetro.

La forma de la pluma del plasma generado por LIBS se presenta en fotografías secuenciales en la Figura 3.6, las cuales fueron capturadas con dos cámaras; la DCU224C USB de Thor Labs®, a 1280×1024 pixeles con una longitud focal de 50 mm y una cámara Sony W55 de 7.2 Mpx.

Se observa que la presión modifica de forma significativa el tamaño que tiene la pluma del plasma, sin embargo la forma se mantiene casi constante en cada uno de los experimentos. Para validar este hecho, se realizó un análisis con el programa ImageJ® donde se rescató la forma del perfil que tiene la intensidad del plasma para diferentes presiones atmosféricas y luego se llevó a cabo un ajuste en Wolfram Mathematica 11® con el algoritmo de ajuste mediante mínimos cuadrados, para encontrar el valor del coeficiente de correlación para cada uno. Dicho análisis se muestra en la Figura 5.13 con la Ecuación (3.3) obtenida del ajuste, donde se presentan la presión y la bondad de ajuste R^2 para cada caso. Los parámetros a y b de la ecuación no son importantes

en cada ajuste dado que es un análisis cualitativo y solamente se requiere encontrar la forma de la función.

De este se pueden concluir dos resultados importantes. El primero de ellos es que la forma que tiene el perfil de intensidad del plasma es relativamente el mismo para las diferentes presiones, ya que los coeficientes de correlación son muy cercanos a uno para todos los casos y solamente cambian en el tamaño; y el segundo es que la forma que tienen dichos perfiles concuerdan de manera óptima con los perfiles del plasma que se obtienen con el modelo realizado en este proyecto.

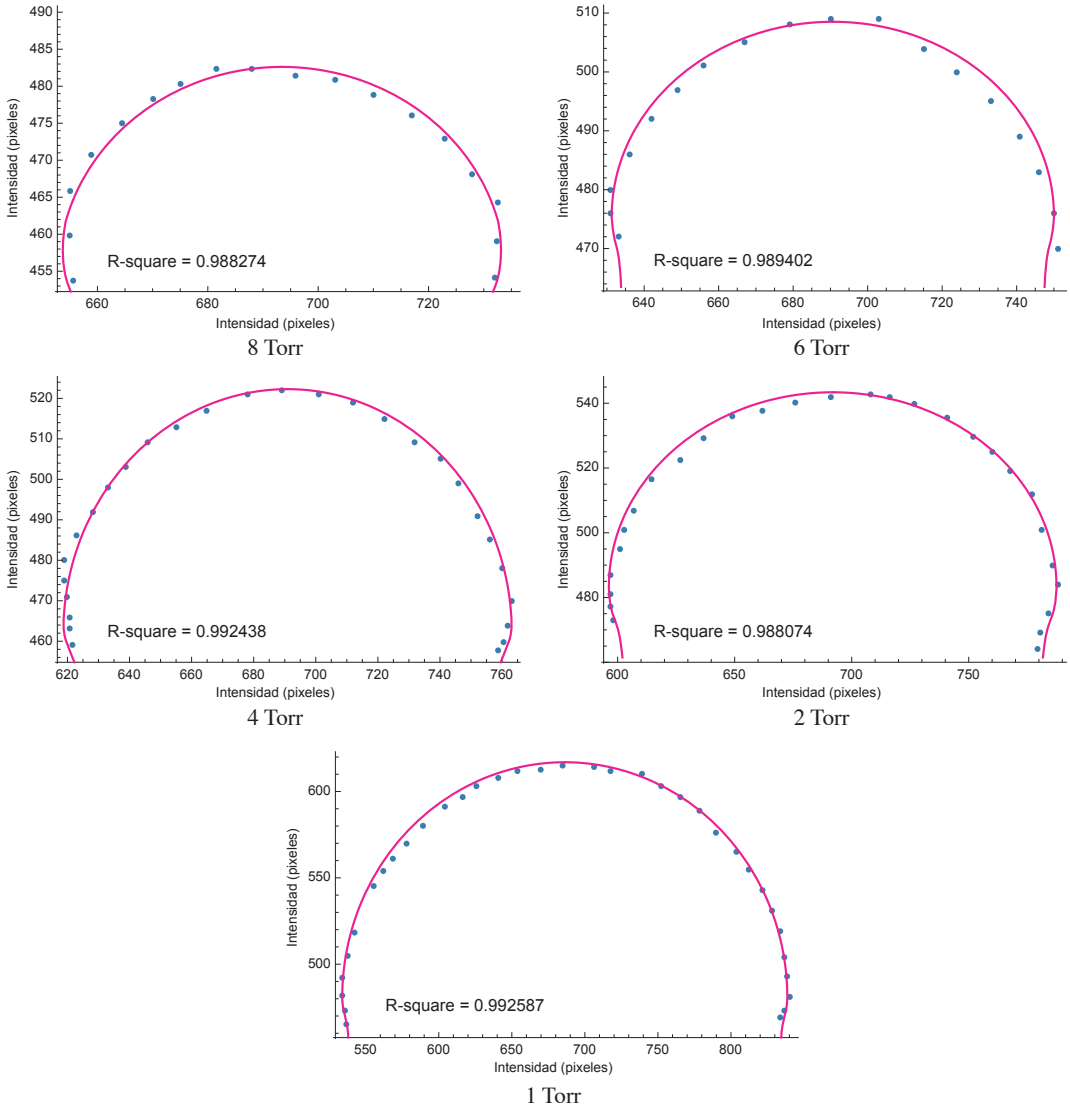
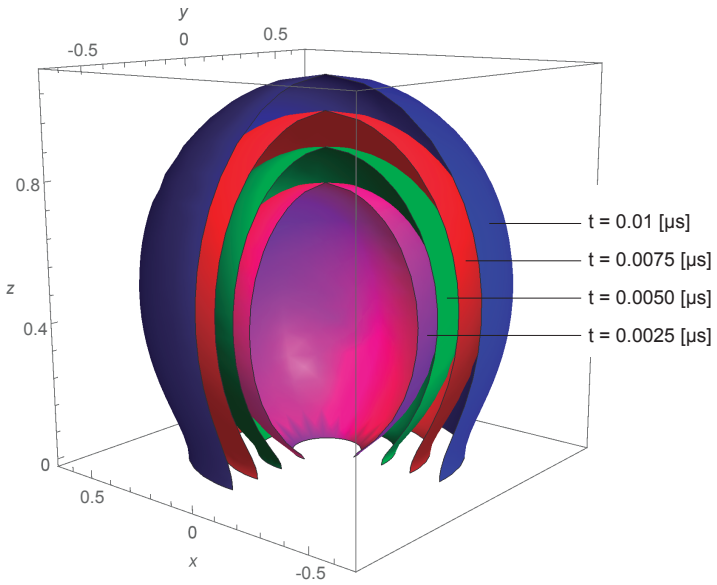


Figura 5.13: Análisis de las imágenes del plasma para diferentes presiones realizadas con los programas ImageJ® y Wolfram Mathematica 11®. Se observa que la forma que tiene la intensidad constante de la pluma del plasma es cualitativamente la misma con las diferentes presiones y solamente se da una variación en su tamaño.

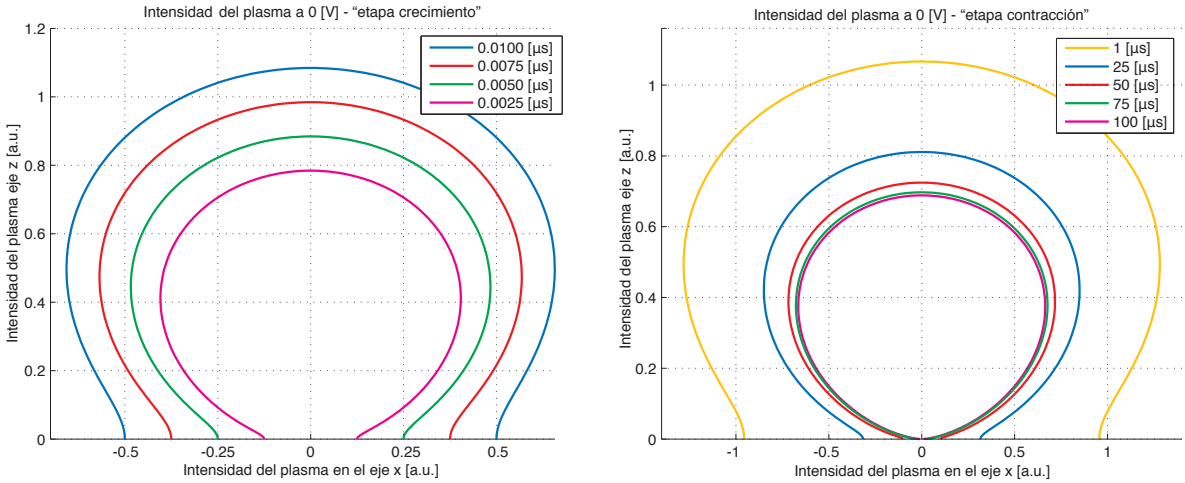
Debe recalcarse que el análisis mediante fotografías depende de varios factores, prin-

cipalmente de la configuración y calidad de la cámara utilizada en la experimentación [3]. También debe considerarse que el programa ImageJ® muestra un gráfico bidimensional de las intensidades de cada pixel a lo largo de curva con pixeles de la misma intensidad. Para el presente análisis se han tomado los puntos con intensidades iguales y se han encontrado los valores experimentales. Los ejes representan los puntos en donde la intensidad de la pluma del plasma es la misma.

Una vez realizado el análisis anterior, en la Figura 5.14 se puede observar las superficies con intensidad constante tridimensional para diferentes tiempos (Figura 5.14a) tomando como 0 al voltaje de polarización. Cabe recalcar que según [3], en los primeros instantes de vida del plasma la intensidad de la señal crece linealmente en el proceso de excitación y después decae exponencialmente en el enfriamiento del plasma (Figura 3.2, Sección 3.2). Esta representación se obtuvo generando el sólido de revolución de la Ecuación (3.3) en Wolfram Mathematica 11®, conjuntamente con MatLab® (Anexo B). En las Figuras 5.14b se ve la forma que adopta el plasma en su etapa de expansión y contracción respectivamente.



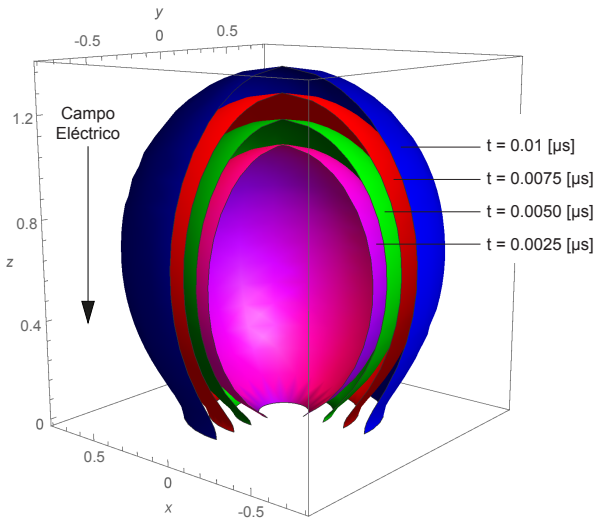
(a) Superficies de intensidad constante de la señal del plasma para diferentes valores del tiempo.



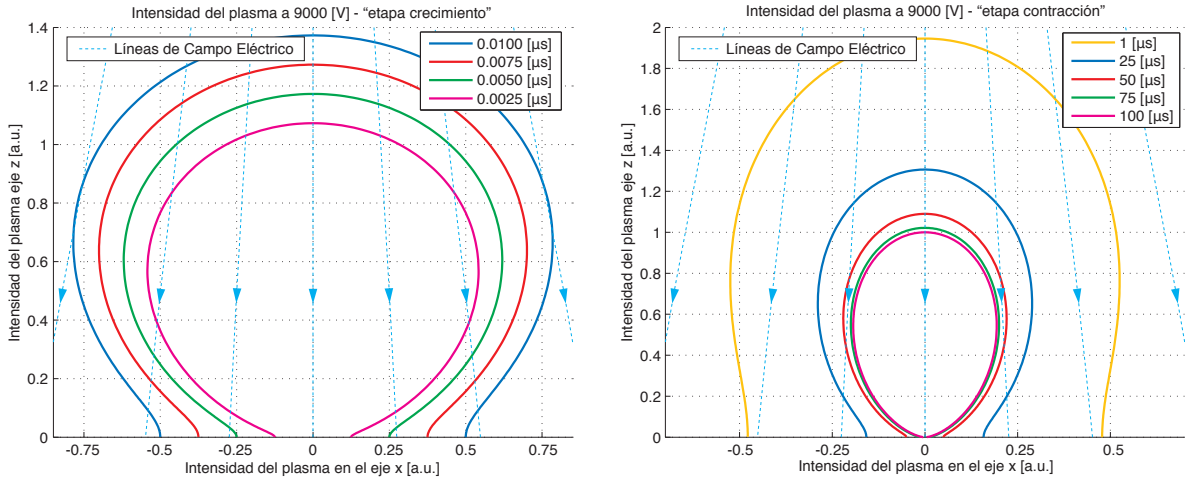
(b) Superficies de intensidad constante para las etapas de expansión y contracción del plasma en 0 [V].

Figura 5.14: Representación de la forma de la intensidad de la pluma del plasma en función del tiempo para un voltaje de polarización de 0 [V]

Estas intensidades de la luz del plasma con los valores máximos de voltaje para las dos polarizaciones se muestran en las Figuras 5.15b y 5.16b; con estos se pueden confirmar los resultados hallados experimentalmente en la Figura 5.8, pues la expansión o contracción de la pluma del plasma debido al campo eléctrico modifica la probabilidad de recombinación de de los electrones, iones y átomos, resultando en una mayor intensidad de la señal.

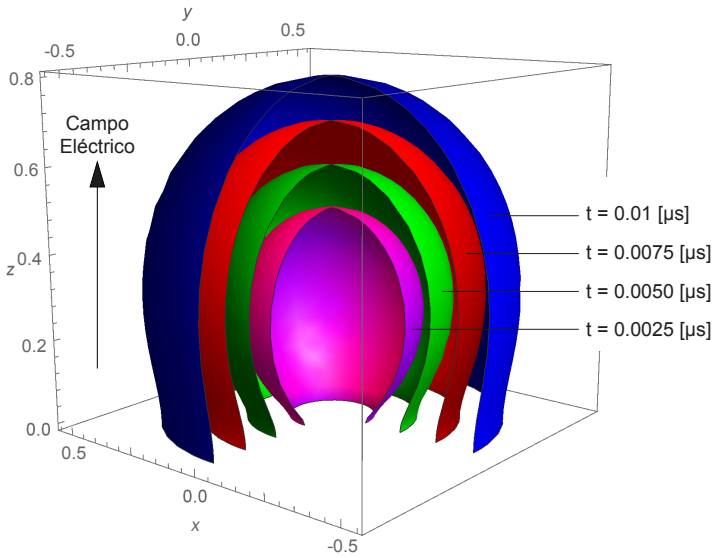


(a) Superficies de intensidad constante de la señal del plasma para diferentes valores del tiempo.

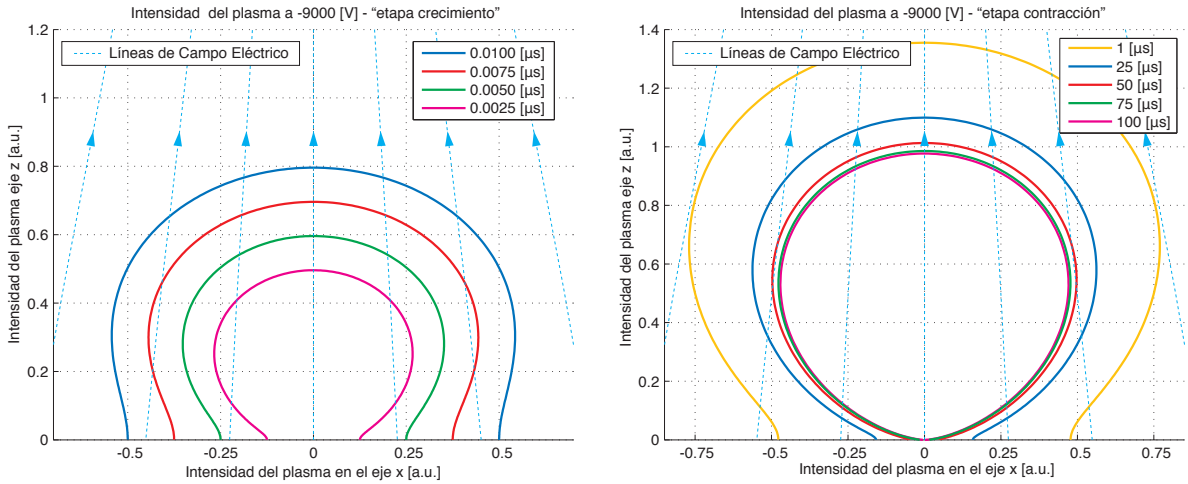


(b) Superficies de intensidad constante para las etapas de expansión y contracción del plasma en 9000 [V].

Figura 5.15: Representación de la forma de la intensidad de la pluma del plasma en función del tiempo para un voltaje de polarización de 9000 [V]



(a) Superficies de intensidad constante de la señal del plasma para diferentes valores del tiempo.



(b) Superficies de intensidad constante para las etapas de expansión y contracción del plasma en -9000 [V].

Figura 5.16: Representación de la forma de la intensidad de la pluma del plasma en función del tiempo para un voltaje de polarización de -9000 [V]

Tómese en cuenta que las Figuras 5.14, 5.15 y 5.16 presentadas sobre el desarrollo de la intensidad del plasma, toman la primera y segunda etapa de vida como se muestra en la Figura 3.2, es decir el crecimiento lineal en intensidad en función del tiempo y posteriormente su decaimiento en forma exponencial. Todos los resultados modelados se muestran en la Tabla 5.6, donde se puede ver que la altura y el ancho de la pluma del plasma en intensidad varían con los valores del voltaje en función del tiempo.

Las unidades y la escala de cada representación no son importantes dado que solamente una descripción cualitativa es necesaria para entender el desarrollo del plasma.

Por otro lado, la ecuación del modelo fue hallada de forma empírica ajustando los datos con la misma intensidad del trabajo desarrollado por Jijón D. en [11] para explorar las coordenadas en donde la intensidad del plasma es constante, por lo que llas unidades y escala no son de interés en este trabajo.

Voltaje [V]	**Tiempo** [µs]	**Intensidad en** z	**Intensidad en** x
-9000	0.0025	1.0728	1.0840
	0.0050	1.1728	1.2390
	0.0075	1.2728	1.4010
	0.0100	1.3728	1.5690
0	0.0025	0.7844	0.8080
	0.0050	0.8844	1.1010
	0.0075	0.9844	1.1360
	0.0100	1.0844	1.3130
9000	0.0025	0.4960	0.5342
	0.0050	0.5960	0.7036
	0.0075	0.6960	0.8879
	0.0100	0.7960	1.0860

Tabla 5.6: Valores simulados del alto y ancho de la intensidad del plasma en función del tiempo y del voltaje aplicado.

Para validar este modelo, se toma el experimento realizado por Itina, T. *et. al.* en [4], que se muestra en la Figura 5.17. En el experimento, se usaron muestras de aluminio y titanio, los cuales se colocaron en una cámara de vacío y posteriormente se inyectó oxígeno. Se nota claramente que las líneas en las cuales la intensidad del plasma es equivalente, concuerdan de forma muy satisfactoria con el resultado modelado del plasma en este trabajo a lo largo de su expansión para los diferentes tiempos. Nótese también que en el trabajo de Itina T. *et. al.* no es de interés el uso de unidades para describir las líneas en las cuales la densidad es constante, sino solamente se estudia sus formas. En nuestro modelo además se ha incluido la interacción que tiene el campo eléctrico con el plasma.

El hecho quizá más importante a considerar, es la forma que tiene el plasma en su base, cerca de donde impacta el pulso láser. Nótese que en el modelo encontrado en este trabajo y el encontrado por Itina T. *et. al.*, la base del plasma también se ensancha mientras transcurre el tiempo con una ligera curvatura. Esto es esperado y confirmado por el resultado encontrado por Jijón D. en [11], en donde la base del plasma crece conjuntamente con el resto del mismo bajo diferentes presiones. Esto se debe a que una vez ionizadas las partículas presentes en la muestra, éstas se disparan y expanden en todas las direcciones, sin embargo cerca de la superficie de la muestra. Este hecho se asemeja a la forma que adopta un cráter en el suelo por ejemplo cuando se deja caer algún objeto.

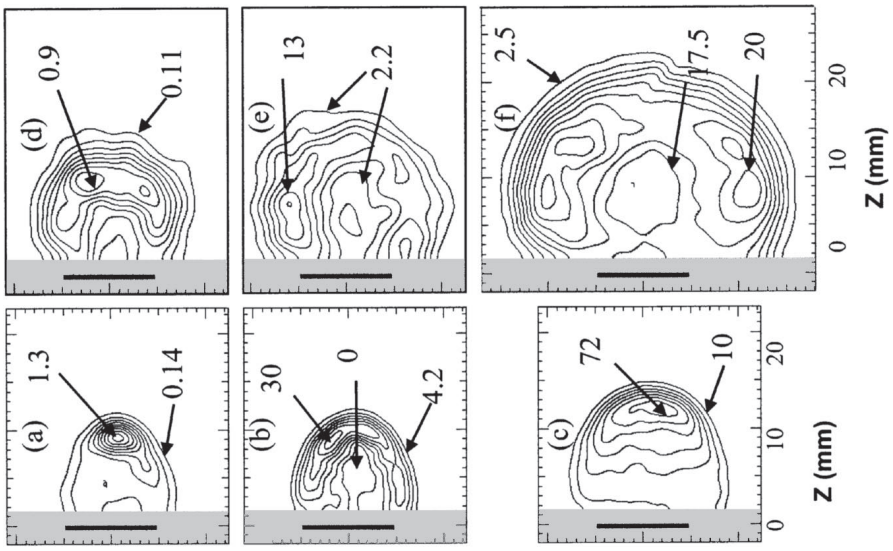


Figura 5.17: Resultados simulados en el trabajo descrito por Itina T. *et. al.* en [4]. Se muestran las líneas de contorno de las medidas experimentales de la densidad en función del tiempo para diferentes condiciones experimentales; los gráficos (a-c) corresponden a la ablación láser del aluminio en O_2, con una presión de 0,525 Torr. para tiempos de retraso de 2, 3 y 8 µs respectivamente, y los gráficos (d-f) muestran las mismas distribuciones a una presión de 0,098 Torr. Los números en cada gráfico indican los valores máximos y mínimos de la densidad en unidades arbitrarias. Imagen tomada de [4]

Capítulo 6

Conclusiones

En el presente trabajo se utilizó la espectroscopia de disociación inducida por láser para generar un plasma sobre una muestra de aluminio, suspendido entre dos electrodos que generan un campo eléctrico mediante una fuente de alto voltaje, y de esta forma determinar el efecto que tiene la aplicación del campo sobre los aspectos más importantes que caracterizan al plasma.

Los errores sistemáticos que pudieron haber originado errores en las mediciones fueron reducidos tomando varias medidas de cada espectro, en realidad, el mismo software que opera el láser informa el valor de la desviación estándar cuando se hace un promedio del espectro tomado de cada disparo. Por otro lado, se trató de que la temperatura del ambiente en donde se realizó el experimento no afecte la medición del espectro, por lo que se tomaron las medidas en las mismas horas del día. Otro factor importante es el cráter que forma la ablación del láser en la muestra, y para disminuir el error debido a este hecho, se utilizó una cantidad de energía que no genere un cráter en la muestra demasiado grande en cada disparo y además se movió un poco la muestra por cada 200 disparos.

Los resultados muestran que el campo eléctrico tuvo un efecto notable sobre la intensidad de emisión de las líneas iónicas bajo polarización directa del campo (valores positivos de voltaje). Dichas líneas aumentaron su intensidad debido a que con esta configuración experimental se produce más recombinación de los componentes del plasma y por lo tanto las líneas de emisión iónicas crecieron de forma exponencial. En el caso de polarización inversa (valores negativos de voltaje), la intensidad de las líneas disminuyó respecto al valor del campo neutro.

En cuanto a la temperatura del plasma con la presencia del campo eléctrico, tendió a fluctuar ligeramente alrededor de un valor medio constante con el campo eléctrico

creciente en ambas direcciones o polarizaciones. Por otra parte, se encontró que la densidad del número de electrones disminuía ligeramente en el caso de polarización directa para las dos líneas del aluminio.

Se ha demostrado también que la aplicación del campo eléctrico estático en el plasma inducido por el láser en la dirección hacia adelante mejora la relación señal-ruido (S/N) de los espectros obtenidos mediante LIBS. En consecuencia, es factible mejorar el límite de detección (LD) de la técnica LIBS que adopta este método. Los resultados del presente estudio pueden utilizarse para mejorar la aplicación de la técnica LIBS en el control de la producción industrial, por ejemplo en el análisis de antigüedades como arcillas o pinturas en las que la relación señal ruido es muy importante para obtener datos fiables. Para aclarar este punto, existen empresas que se dedican a la recuperación y restauración de pinturas que han estado sin el debido cuidado, y hay algunas de pintores conocidos a nivel mundial y es de interés conocer la fecha en la que fueron realizadas. El uso de la técnica se basa en que la pintura es ablacionada para conocer sus componentes y de esta forma poder relacionarla con la época o año de realización. En el caso de restauración, las pinturas se someten a un barrido que realiza el láser con energía suficiente para retirar la capa de suciedad que se forma al pasar el tiempo, de esta forma se logra recuperar la pintura sin perjudicar la obra del autor. También para mejorar la señal de algún elemento presente en la muestra con muy baja concentración.

Por otro lado se desarrolló un modelo en el que se logran representar las superficies de intensidad constante que tiene la pluma del plasma en su desarrollo temporal en función del campo eléctrico. Aunque este no arroja resultados cuantitativos, describe el crecimiento en intensidad del plasma cualitativamente, de manera que se entiende mejor la forma en que el plasma se desarrolla en el tiempo. Estos resultados concuerdan con los experimentales y además con resultados obtenidos en otros trabajos.

En un próximo estudio se podría utilizar un tipo de muestra en la que esté presente un elemento como el carbono en más concentración. Al ser un elemento más electronegativo, se podría encontrar un resultado inverso al que se halló con el aluminio. Se puede realizar un estudio con diferentes tipos de dieléctricos o medios en el que se presente el campo, por ejemplo usar gas de nitrógeno o argón, de esta forma los voltajes alcanzados se podrían incrementar. Otra forma de ampliar los resultados es realizar un estudio de polarización del plasma utilizando polarizadores colocados frente a la fibra óptica, pues de esta forma se podrían filtrar longitudes de onda no requeridas en el estudio y disminuir la relación señal ruido de alguna muestra.

Bibliografía

[1] Stern N. y Peredo M. El Plasma. 10 de noviembre de 2004 [Citado el 09 de agosto de 2016]; Disponible en: https://www-istp.gsfc.nasa.gov/Education/Mplasma.html.

[2] Kandel Y. "Investigation of Stark Broadening in LIBS of Hydrogen Balmer emission lines n = 3 to 15". Middletown. Honor Thesis - All 373, Wesleyan University. Disponible en http://wesscholar.wesleyan.edu/etd_hon_theses/373/. 2009.

[3] Miziolek W., Palleschi V. y Schechter I. "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)". Cambridge: Cambridge University Press. 2006.

[4] Itina T., Hermann J., Delaporte P. y Sentis M. Laser-generated plasma plume expansion: Combined continuous-microscopic modeling. Physical Review E. 12 de diciembre de 2002 [Citado 13 de agosto de 2016]; 66. p. 1-12. Disponible en https://journals.aps.org/pre/abstract/10.1103/PhysRevE.66.066406.

[5] Moulton D., Ghendrih Ph., Fundamenski W., Manfredi G. y Tskhakaya D. Quasineutral plasma expansion into infinite vacuum as a model for parallel ELM transport. Plasma Physics and Controlled Fusion. 21 de mayo de 2013 [Citado 23 de octubre de 2016]; 55(8), p. 085003. Disponible en https://doi.org/10.1088/0741-3335/55/8/085003.

[6] Jijón D. y Costa C. Study of the dynamical behavior of the LIBS plasma under conditions of low atmospheric pressure. 25 de octubre de 2011 [Citado 13 de julio de 2017]; Proc. of SPIE. 8011. p. 80112R-1. Disponible en http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=1267525.

[7] Capitelli M., Casavola A., Colonna G. y De Giacomo A. Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects. Spectrochimica Acta Part B. Marzo de 2004 [Citado 12 de junio de 2017]; 59. p. 271-289. Disponible en http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854704000072?via%3Dihub.

[8] Herilal S., Bindhu C., Tillack M., Najmabadi F. y Gaeris A. Journal of Applied Physics. Abril de 2006 [Citado 26 de agosto de 2016]; 93(5). p. 2380-2388. Disponible en http://dx.doi.org/10.1063/1.2188084.

[9] Elhassan A., Abd Elmoniem H., Kassem A. y Hairth M. Effect of applying static electric field on the physical parameters and dynamics of laser-induced plasma. Journal of

Advanced Research. Abril de 2010 [Citado 12 de noviembre de 2016]; 1(2). p. 129-136. Disponible en https://doi.org/10.1016/j.jare.2010.03.004.

[10] Aragón C., Aguilera J., y Manrique J. Laser-induced breakdown spectroscopy for Stark broadening and shift experiments: Measurement of Fe II and Ni II Stark shifts. Journal of Physics: Conference Series. 2014 [Citado 13 de junio de 2016]; 548. p. 012032. Disponible en https://doi.org/10.1088/1742-6596/548/1/012032.

[11] Jijón D. "Estudio de los fenómenos físicos en LIBS y su efecto en la cuantificación de cationes metálicos disueltos en agua". Quito: Proyecto de Titulación, Escuela Politécnica Nacional. 2012.

[12] Weyl G. "Laser-Induced Plasmas and Applications". New York: Marcel Dekker. 1989.

[13] Hughes T. "Plasmas and Laser Light". New York: John Wiley. 1975.

[14] Reinoso C. "Estudio e implementación de un sistema de análisis para espectroscopía optoacústica". Quito: Proyecto de Titulación, Escuela Politécnica Nacional. 2007.

[15] Boulos M., Fauchais, P. y Pfender E. "Thermal Plasmas". New York: Springer. 1994.

[16] Cremers D. y Radziemski L. "Laser Spectroscopy and its Applications". New York: MArcel Dekker. 1987.

[17] Cremers D., Radziemski L. y Loree T. Appl. Spectrosc. 1984 [Citado el 12 de noviembre de 2016]; 38. p. 721-729.

[18] Weinberg,S. "Partículas Subatómicas". Buenos Aires: Editorial Losada. 1985.

[19] Griem H. "Principles of Plasma Spectroscopy". Cambridge: Cambridge University Press. 1984.

[20] Demtröder W. "Atoms, Molecules and Photons: An Introduction to Atomic, Molecular and Quantum Physics". New York: Springer. 2010.

[21] Greiner W., Neise L. y Stöcker H. "Thermodynamics and Statistical Mechanics". New York: Springer. 1997.

[22] Griem H. "Spectral Line Broadening by Plasmas". New York: Academic Press. 1974.

[23] Aragon C., Bengoechea J. y Aguilera J. Spectrochim. Acta Part B. 29 de junio de 2001 [Citado 12 de enero de 2017]; 56. p. 619-628. Disponible en https://www.journals.elsevier.com/spectrochimica-acta-part-b-atomic-spectroscopy.

[24] Motto-Ros V., Koujelev A., Osinski G. y Dudelzak A. Quantitative multi-elemental laser-induced breakdown spectroscopy using artificial neural networks. Journal of the European Optical Society. Marzo de 2008 [Citado el 25 de octubre de 2016]; p. 142-501. Disponible en http://www.jeos.org/index.php/jeos_rp/article/view/08011.

[25] Ocean Optics, [Citado el 22 de febrero de 2017]; Disponible en http://www.speciation.net/Database/Instruments/Ocean-Optics/LIBS-2000-;i2306

[26] Griem H. "Plasma Spectroscopy". New York: McGraw Hill. 1964.

[27] Radziemski L., Cremers D. y Niemczyk T. Spectrochim. Acta. B40. 1985 [Citado 3 de enero de 2017]; p. 517-525.

[28] Cristoforetti G. Atomic Spectroscopy. Spectrochim. Acta Part B. Enero de 2010 [Citado es 27 de enero de 2017]; 65(1). p. 86-95. Disponible en http://www.sciencedirect.com/science/journal/05848547/65/1?sdc=1.

[29] Amoruso S., Armenante M., Berardi V., Bruzzese R. y Spinelli R. Appl. Phys. A. Mayo 2013 [Citado 12 de marzo de 2017]; 65. p. 265-271. Disponible en http://dx.doi.org/10.1063/1.4809639.

[30] Castle B., Visser K., Smith B. y Winefordner J. Spectrochimica Acta B. 1997 [Citado 12 de marzo de 2017]; 52. p. 1995-2009.

[31] Reif F. "Statistical Physics". New York: McGraw Hill. 1993.

[32] Throne J. "Plastics process engineering". New York: Man Dekker. 1979.

[33] Gautier C. Développement de la technique de la double impulsion laser pour améliorer les performances analytiques de l'Ablation Laser couplée à la Spectrométrie d'Emission Optique (AL/SEO) sur solides. Applications nucléaires et géologiques. Nancy: Université Henri Poincaré. 2005.

[34] Davies C., Telle H., Montgomery D. y Corbett R. Spectrochim. Acta. 1995 [Citado 18 de enero de 2017]; B50. p. 1059-1075.

[35] Chan W. y Russo R. Spectrochim. Acta Part B. 1991 [Citado 12 de marzo de 2017]; 46. p. 1471-1486.

[36] Quintero M., Rodero A., Garcia M. y Sola A. Appl. Spectrosc. 1997 [Citado 12 de marzo de 2017]; 51. p. 778-784.

[37] Harilal S., Bindhu C., Issac R., Nampoori V. y Vallabhan P. J. Appl. Phys. Julio de 2011 [Citado 13 de marzo de 2017]; 82. p. 2140. Disponible en http://dx.doi.org/10.1063/1.3631789.

[38] Russo R. Lasser ablation. Applied Spectroscopy. 1995 [Citado 23 de marzo de 2017]; 49(9). p. 14A-28A. Disponible en http://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1366/0003702953965399.

[39] Mao X., Chan W., Caetano M., Shannon M. y Russo R. Appl. Surf. Sci. 2 de abril de 1996 [Citado el 25 de marzo de 2017]; 96. p. 126-130. Disponible en http://www.sciencedirect.com/science/journal/01694332/96-98?sdc=1.

[40] Tognoni E., Palleschi V., Corsi M. y Cristoforetti G. "From Sample to signal in Laser-induced breakdown spectroscopy: a complex route to quantitive analysis". Cambridge: Cambridge University Press. 2006.

[41] Theriault G., Bodensteiner S. y Liberman S. A real-time fiber optic LIBS probe for the in-situ delineation of metals in soils. Field Anal. Chem. Tech. 7 de diciembre de 1998 [Citado el 25 de marzo de 2017]; 2. p. 117-125. Disponible en http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1520-6521(1998)2:2%3C117::AID-FACT8%3E3.0.CO;2-T/abstract.

[42] Moenke H. y Blankenburg L. "Laser Micro-Spectrochemical Analysis". New York, Crane-Russak. 1973.

[43] Gaydon A. "The Spectroscopy of Flames". New York: John Wiley. 1957.

[44] Torok T., Mika J. y Gegus E. "Emission Spectrochemical Analysis". Bristol: Adam Hilger. 1978.

[45] Razier Y. "Laser-Induced Discharge Phenomena". New York: Consultants Bureau. 1977.

[46] Reader J. y Corliss C. "Wavelengths and Transition Probabilities for Atoms and Atomic Ions Part II. Transition Probabilities'. Washington, DC: US Government Printing Office. 1980.

[47] Striganov A. y Sventitskii N. "Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms". New York: IFI/Plenum. 1968.

[48] Payling R. y Larkins P. "Optical Emission Lines of the Elements". Chichester: John Wiley. 2000.

[49] Wachter J. y Cremers D. Appl. Spectrosc. 1987 [Citado el 2 de abril de 2017]; 41. p. 1042-1048. Disponible en https://www.osapublishing.org/as/abstract.cfm?uri=as-41-6-1042.

[50] Taylor y Francis. Philosophical Magazine. 30 de septiembre de 2005 [Citado el 13 de enero de 2017]; Disponible en https://books.google.com.ec/books?id=fXpDler746QC

[51] Haken, Hermann, Wolf, y Hans C. "The physics of atoms and quanta: introduction to experiments and theory". New York: Springer. 2005.

[52] Hellwege K. "Einführung in die Physik der Atome". Taschenbücher: Springer. 1974.

[53] Gallagher y Thomas, F. "Rydberg Atoms". Cambridge: Cambridge University Press. 1994.

[54] Theriault G., Bodensteiner S. y Lieberman S. Field Anal. Chem. Technol. 4 de mayo de 1999 [Citado el 23 abril de 2017]; 2. p. 117-125. 1998. Disponible en http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac981176a?journalCode=ancham.

[55] Applied Kilovolts, [Citado el 20 de febrero de 2017]; Disponible en http://www.apace-science.com/applkv/pahpr.htm

[56] NIST electronic database. Nist. [Citado el 26 de febrero de 2017]; Disponible en http://physics.nist.gov/PhysRefData

Anexo A

Especificaciones técnicas de los equipos utilizados

A.1. Equipo LIBS 2000+

Figura A.1: Instrumentación LIBS 2000+ de *Ocean Optics*. Imagen tomada de *http://www.speciation.net/Database/Instruments/Ocean-Optics/LIBS-2000-;i2306*.

- Láser de Nd:YAG de la compañía *Big Sky Laser Technologies*, con pulsos Q-Switch con repetición variable entre 1 y 20 Hz a 1.06 µm. La estabilidad del láser está entre el 1 y 3 %.
- Longitud de onda del láser de 1064 nm. Pulsos de 8 ns y energía máxima de 250 mJ por pulso.
- La cámara CCD que incluye el programa PixeLINK basado en Microsoft Windows®, con una resolución de 1280 × 1024 pixeles, con un tamaño de 6 × 6 µm por pixel, con una velocidad de captura de 12.7 FPS.
- El rango del espectrómetro está entre los 200 y 960 nm del espectro electromagnético con una resolución de ~ 0.1 nm en la zona ultravioleta y de ~ 0.3 nm en la

infrarroja.

- Detección: CCDs con 14 336 pixeles a una velocidad de 10 Hz controlado mediante el computador.
- Tiempo de integración: 2.1 ms.
- Retraso del disparador (trigger delay): $-121\,\mu s$ a $135\,\mu s$ en pasos de 500 ns controlados mediante el computador.
- La conexión con el computador es mediante USB 1.1, que utiliza el programa OOILIBS.
- Se incluye la fuente de poder a 5 V a < 1 A
- La fibra óptica tiene una longitud de 2 m, con muestreo multimodo con conector SMA y una lente colimadora.

A.2. Equipo Applied KiloVolts HP30R

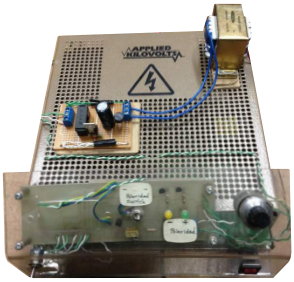


Figura A.2: Instrumentación HP30R de Applied KiloVolts.

- Entrada: 24 V D.C. de al menos 1.3 A. La punta negativa se conecta a tierra.
- Salida: 100 - 30 kV D.C a 0.25 mA.
- Control: potenciómetro externo con impedancia $> 100\,k\Omega$.
- Temperatura de operación: $-35\,°C$ a $-85\,°C$

Anexo B

Código del modelo de expansión temporal del plasma usando MatLab® y Wolfram Mathematica 11®

Líneas de intensidad constante del plasma en MatLab®

```
%%%%%%%%%%  ESCUELA POLITECNICA NACIONAL  %%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%     FACULTAD DE CIENCIAS       %%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%      CARRERA DE FISICA         %%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%    PROYECTO DE TITULACION      %%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%  LINEAS INTENSIDAD CONSTANTE   %%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%     POR: CRISTIAN ROSERO       %%%%%%%%%%

%%%%% INPUT DEL TIEMPO DE RETRASO EN LA MEDIDA  %%%%%
t='tiempo [us] = ';
time = input(t);

%%%%% INPUT DEL VOLTAJE DE POLARIZACION  %%%%%
v='voltaje [V] = ';
voltaje = input(v);

%%%%% Uso del modelo de intensidad de la figura [2.2]  %%%%%
if (time≥0) && (time≤0.01)
    tiempo = 100*time;
elseif (time>0.01)
    tiempo = exp(2*(log(2)+log(5))*(1-100*time)/9999);
else
    tiempo = 0;
```

```
23  end
24
25  %%%%% Energia del campo electrico  %%%%%
26  energia=0.5/1000*voltaje;
27
28  %%%%% Ecuacion utilizada en el modelo de la forma r=a+b*Sin[t]^2 ↩
        %%%%%
29  %%%%% Uso de la ecuacion [4.1]  %%%%%
30  rho=tiempo+(sqrt(energia)/1000).*sin(theta).^2;
31
32  %%%%% Definicion de los parametros del grafico  %%%%%
33  hold on;
34  grid on;
35
36  %%%%% Grafico en coordenadas polares de lineas con intensidad ↩
        constante  %%%%%
37  polar(theta,rho)
38  axis([-1.7 1.7 0 3.5])
39  title('Corte del plasma'),xlabel('Corte plasma eje x'),ylabel('Corte ↩
        plasma eje z');
```

Superficie 3D de la intensidad del plasma en Wolfram Mathematica 11®

```
1   (*%%%%%%%%%%  ESCUELA POLITECNICA NACIONAL    %%%%%%%%%%*)
2   (*%%%%%%%%%%     FACULTAD DE CIENCIAS         %%%%%%%%%%*)
3   (*%%%%%%%%%%      CARRERA DE FISICA           %%%%%%%%%%*)
4   (*%%%%%%%%%%    PROYECTO DE TITULACION        %%%%%%%%%%*)
5   (*%%%%%%%%%%  CAPAS INTENSIDAD CONSTANTE 3D   %%%%%%%%%%*)
6   (*%%%%%%%%%%     POR: CRISTIAN ROSERO         %%%%%%%%%%*)
7
8
9   (*%%% TRANSFORMACION DE LA FUNCION EN COORDENADAS POLARES A ↩
        RECTANGULARES %%%*)
10
11  Simplify[r == 1 + 2.432*Sin[\[Theta]]^2 /. {r -> Sqrt[x^2 + y^2], \[↩
        Theta] -> ArcTan[x/y]}]
12
13  Sqrt[x^2 + y^2] == (3.432 x^2 + 1. y^2)/(x^2 + y^2)
14
15  (*%%% FUNCION PARA ENCONTRAR Y EN FUNCION DE X %%%*)
16
17  Solve[Sqrt[x^2 + y^2] == (3.432` x^2 + 1.` y^2)/(x^2 + y^2), y]
18
```

```
19 {{y -> Root[-184041.000000000 x^4 + 15625.0000000000 x^6 + ↩
       (-107250.000000000 x^2 + 46875.0000000000 x^4) #1^2 + ↩
       (-15625.0000000000 + 46875.0000000000 x^2) #1^4 + ↩
       15625.0000000000 #1^6 &, 1]},
20 {y -> Root[-184041.000000000 x^4 + 15625.0000000000 x^6 + ↩
       (-107250.000000000 x^2 +  46875.0000000000 x^4) #1^2 + ↩
       (-15625.0000000000 +  46875.0000000000 x^2) #1^4 + ↩
       15625.0000000000 #1^6 &, 2]},
21 {y -> Root[-184041.000000000 x^4 + 15625.0000000000 x^6 + ↩
       (-107250.000000000 x^2 +  46875.0000000000 x^4) #1^2 + ↩
       (-15625.0000000000 + 46875.0000000000 x^2) #1^4 + ↩
       15625.0000000000 #1^6 &, 3]},
22 {y -> Root[-184041.000000000 x^4 + 15625.0000000000 x^6 + ↩
       (-107250.000000000 x^2 + 46875.0000000000 x^4) #1^2 + ↩
       (-15625.0000000000 + 46875.0000000000 x^2) #1^4 + ↩
       15625.0000000000 #1^6 &, 4]},
23 {y -> Root[-184041.000000000 x^4 + 15625.0000000000 x^6 + ↩
       (-107250.000000000 x^2 + 46875.0000000000 x^4) #1^2 + ↩
       (-15625.0000000000 + 46875.0000000000 x^2) #1^4 + ↩
       15625.0000000000 #1^6 &, 5]},
24 {y -> Root[-184041.000000000 x^4 + 15625.0000000000 x^6 + ↩
       (-107250.000000000 x^2 + 46875.0000000000 x^4) #1^2 + ↩
       (-15625.0000000000 + 46875.0000000000 x^2) #1^4 + ↩
       15625.0000000000 #1^6 &, 6]}}
25
26 (*%%% FUNCION PARA GRAFICAR LA SUPERFICIE DE REVOLUCION CON ↩
       INTENSIDAD CONSTANTE (1er. tiempo) %%%*)
27
28 sup1 = RevolutionPlot3D[{Root[-1.798281`14.85583028601747*^6 x^4 + ↩
       250000.`14.85583028601747 x^6 + (-335250.`14.85583028601747 x^2 +↩
        750000.`14.85583028601747 x^4) #1^2 + (-15625.`14.85583028601747↩
        + 750000.`14.85583028601747 x^2) #1^4 + ↩
       250000.`14.85583028601747 #1^6 &, 1]}, {x, 0, 3} , {y, 0, 4.725},↩
        AxesLabel -> {z, y, x}, RevolutionAxis -> {1, 0 , 0 }, BoxRatios↩
        -> Automatic, Mesh -> {30, 30, Thickness[0.002]} 0, PlotStyle ->↩
        Directive[Magenta, Specularity[White, 50]]]
29
30 (*%%% FUNCION PARA GRAFICAR LA SUPERFICIE DE REVOLUCION CON ↩
       INTENSIDAD CONSTANTE (2do. tiempo) %%%*)
31
32 sup2 = RevolutionPlot3D[{Root[-537289.`14.85583028601747 x^4 + ↩
       62500.`14.85583028601747 x^6 + (-183250.`14.85583028601747 x^2 + ↩
       187500.`14.85583028601747 x^4) #1^2 + (-15625.`14.85583028601747 ↩
       + 187500.`14.85583028601747 x^2) #1^4 + 62500.`14.85583028601747 ↩
       #1^6 &, 1]}, {x, 0, 2.94} , {y, 0, 4.725}, AxesLabel -> {z, y, x↩
       }, RevolutionAxis -> {1, 0 , 0 }, BoxRatios -> Automatic, Mesh ->↩
```

```
    {30, 30, Thickness[0.002]} 0, PlotStyle -> Directive[Green, ↩
   Specularity[White, 50]]]
33
34 (*%%% FUNCION PARA GRAFICAR LA SUPERFICIE DE REVOLUCION CON ↩
   INTENSIDAD CONSTANTE (3er. tiempo) %%%*)
35
36 sup3 = RevolutionPlot3D[{Root[-2.531281`14.85583028601747*^6 x^4 + ↩
   250000.`14.85583028601747 x^6 + (-1.19325`14.85583028601747*^6 x↩
   ^2 + 750000.`14.85583028601747 x^4) #1^2 + ↩
   (-140625.`14.85583028601747 + 750000.`14.85583028601747 x^2) #1^4↩
    + 250000.`14.85583028601747 #1^6 &, 1]}, {x, 0, 3.185} , {y, 0, ↩
   4.725}, AxesLabel -> {z, y, x}, RevolutionAxis -> {1, 0 , 0 }, ↩
   BoxRatios -> Automatic, Mesh -> {30, 30, Thickness[0.002]} 0, ↩
   PlotStyle -> Directive[Red, Specularity[White, 50]]]
37
38 (*%%% FUNCION PARA GRAFICAR LA SUPERFICIE DE REVOLUCION CON \
39 INTENSIDAD CONSTANTE (4to. tiempo) %%%*)
40
41 sup4 = RevolutionPlot3D[{Root[-184041.`14.85583028601747 x^4 +  ↩
   15625.`14.85583028601747 x^6 + (-107250.`14.85583028601747 x^2 + ↩
   46875.`14.85583028601747 x^4) #1^2 + (-15625.`14.85583028601747 +↩
    46875.`14.85583028601747 x^2) #1^4 + 15625.`14.85583028601747 ↩
   #1^6 &, 1]}, {x, 0, 3.5} , {y, 0, 4.725}, AxesLabel -> {z, y, x},↩
    RevolutionAxis -> {1, 0 , 0 }, BoxRatios -> Automatic, Mesh -> ↩
   {30, 30, Thickness[0.002]} 0, PlotStyle -> Directive[Blue, ↩
   Specularity[White, 50]]]
42
43 (*%%% FUNCION PARA GRAFICAR TODAS LAS SUPERFICIES DE REVOLUCION DE ↩
   INTENSIDAD CONSTANTE %%%*)
44
45 Show[sup4, sup3, sup2, sup1]
```