



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

PLASMA INDUCIDO POR PULSOS LÁSER EN AGUA:
GENERACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
Físico

P R E S E N T A :
ULISSES JESÚS GUTIÉRREZ HERNÁNDEZ

DIRECTOR DE TESIS:
DR. PEDRO ANTONIO QUINTO SU



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Plasma inducido por pulsos láser en agua: Generación y caracterización

por

Ulises Jesús Gutiérrez Hernández

Tesis presentada para obtener el título de

Físico

en la

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Ciudad Universitaria, CD. MX., 2016

Hoja de datos del jurado

1. Datos del alumno

Gutiérrez

Hernández

Ulisses Jesús

55 12 11 08 78

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

412051351

2. Datos del tutor

Dr

Pedro Antonio

Quinto

Su

3. Datos del sinodal 1

Dr

Julio Javier

Martinell

Benito

4. Datos del sinodal 2

Dra

Citlali

Sánchez

Aké

5. Datos del sinodal 3

Dr

Jesús

Garduño

Mejía

6. Datos del sinodal 4

Dr

Fernando

Ramírez

Martínez

7. Datos del trabajo escrito

Plasma inducido por pulsos láser en agua:

Generación y caracterización

74 p.

2016

A mis padres

Agradecimientos

A mi familia, infinito agradecimiento siempre. A mis padres por el cariño, la comprensión y el respaldo en cada una de las decisiones que he tomado en mi vida, por iniciar en mi el amor al conocimiento y permitirme llegar a este lugar hoy. A mi hermano por compartir los momentos, con todos sus matices, de cada etapa que hemos vivido. Sin su apoyo nada de esto sería posible.

A la UNAM, que me ha dado tanto. Más allá del conocimiento que se transmite en los salones, por aquel que es intrínseco a cada espacio de esta Universidad y que permite una formación de carácter humano. Por ser un lugar donde convergen tantos mundos. Agradezco también a todos los profesores y alumnos que continúan haciendo de ésta una Universidad pública y gratuita.

Agradezco profundamente a mi asesor de tesis, el Dr. Pedro Antonio Quinto Su, por el gran apoyo que me ha brindado, por sus consejos que van más allá de este trabajo, y por los espacios y medios necesarios para realizar esta tesis en el Laboratorio de Óptica Aplicada del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN-UNAM).

A Irma. Quien me enseña siempre que encontrarse es la mejor invitación a perderse, y viceversa; que me recuerda eso que no se debería olvidar: “... *porque uno no niega la cruz de su parroquia, aunque no tenga ni lo uno ni lo otro*”. Por este espacio-tiempo muy otro. Gracias.

A mis amigos y a todas las personas que me han acompañado en cada etapa. Porque la persona que soy es el cúmulo de todos los momentos que pasamos.

A mis sinodales por su tiempo y enriquecedores comentarios, sin los cuales esta tesis no estaría completa.

A la DGAPA- UNAM (proyecto PAPIIT IN4415) y al CONACyT (proyecto 253706) por su apoyo financiero para la realización de este trabajo.

Índice general

1. Marco teórico	1
1.1. Física de Plasmas: Fundamentos	2
1.1.1. Definición de plasma	2
1.1.2. Concepto de temperatura	2
1.1.3. Longitud de Debye	3
1.1.4. Equilibrio termodinámico	4
1.2. Plasmas inducidos por láser	5
1.2.1. Breakdown y bremsstrahlung inverso	6
1.2.2. Onda de choque y burbuja	6
1.2.3. LIBS	9
1.3. Espectro atómico	11
1.3.1. Radiación de cuerpo negro	11
1.3.2. Emisión, absorción y líneas espectrales	13
1.3.3. Intensidad de una línea espectral y perfil de línea	15
1.3.4. Serie de Balmer	18
2. Técnica experimental	20
2.1. Láser	21
2.2. Dicroico	23
2.3. Sistema de enfoque: Objetivo de microscopio	23
2.4. Detector	24
2.4.1. Generador de pulsos	26

2.4.2. Burbuja cavitante y onda de choque	28
2.5. Espectrógrafo	29
2.5.1. Respuesta espectral (Calibración <i>I</i>)	31
2.5.2. Espectro de cuerpo negro	33
2.5.3. Líneas de Balmer	34
3. Resultados y conclusiones	36
3.1. Generación de plasma y energía umbral	36
3.2. Dinámica de la burbuja cavitante y de la onda de choque	40
3.3. Espectro de cuerpo negro: Temperatura	45
3.4. Líneas de Balmer: Densidad electrónica	48
3.5. Conclusiones	52
A. Energía cinética por grado de libertad	55
B. Longitud de Debye	58
C. Dinámica de onda de choque y burbuja cavitante: Programas	61
D. Programa ajuste cuerpo negro	65
E. Programa ajuste lorentziano	68

Plasma inducido por pulsos láser en agua: Generación y caracterización

por

Ulisses Jesús Gutiérrez Hernández

Resumen

En esta tesis se genera plasma en una muestra de agua bidestilada por medio de rompimiento óptico y se analiza el espectro de emisión para estimar la temperatura y densidad electrónica del plasma, ésta técnica se conoce como LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy); Además, se mide la dinámica de la onda de choque y de la burbuja cavitante desde su formación hasta algunas decenas de nanosegundos después de la misma. La adquisición de datos no es trivial, pues la vida de los plasmas generados por esta técnica es muy corta, la intensidad de las líneas de emisión cae abruptamente después de $1 \mu s$, mientras que las mediciones después de $300 ns$ de la formación del plasma no parecen ajustarse a las condiciones de Equilibrio Termodinámico Local (ETL); las mediciones realizadas en los experimentos de esta tesis se llevan a cabo antes dicho retraso temporal, determinando si dichas condiciones se satisfacen.

En el Laboratorio de Óptica Aplicada del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, se ha montado el dispositivo experimental con equipo que permite generar y caracterizar un plasma inducido en una muestra de agua.

En el Capítulo I se abordan los fundamentos de la física de plasmas. Se explica el concepto de temperatura que nos interesa, cuyo significado es diferente al que se entiende comúnmente; se detalla el concepto de Equilibrio Termodinámico Local, las condiciones necesarias para cumplirlo y su importancia en LIBS. Se explica también la teoría que da lugar tanto a la generación como a la caracterización de los plasmas inducidos por pulsos láser, es decir, se explica el rompimiento óptico, y la generación de una onda de choque y una burbuja cavitante al producirse el rompimiento, explicando conceptos de emisión y absorción atómica, tales como la radiación de cuerpo negro, las líneas espectrales y el ensachamiento de las mismas. Dichos elementos resultan necesarios para entender la forma de caracterizar al plasma, es decir, cómo es que se puede calcular la temperatura y la densidad electrónica. En el Capítulo II se describe el dispositivo experimental, profundizando en la descripción de los elementos fundamentales para esta técnica de análisis, como lo son el láser, la cámara ICCD y el espectrógrafo. Se explica y detalla cada experimento, así como la toma y adquisición de datos. Por último, en el Capítulo III se muestran los resultados obtenidos en cada experimento, mostrando las fotografías, gráficas y tablas que esclarecen cada resultado.

Los resultados obtenidos son los siguientes: la energía umbral (50% de probabilidad de formación) es $245.5 \pm 6 \mu J$. Inicialmente la velocidad de la onda de choque es $u_S = 3378 \pm 172 m/s$, aproximadamente 2.27 veces la velocidad del sonido en el agua. Por otro lado, la velocidad inicial de la burbuja cavitante es $u_B = 2278 \pm 151 m/s$. Además, una vez que se encuentra la velocidad de la onda de choque es posible también determinar la velocidad para una pequeña fracción de fluido justo detrás del perfil de choque, teniendo una velocidad inicial $u_p = 974 \pm 94 m/s$, es decir, una velocidad subsónica. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en estudios publicados por otros grupos. Así también, se determina que la temperatura electrónica, T_e , hasta $20 ns$ después de la formación del plasma, se encuentra

cercana a $35000 K$, es decir, $\simeq 3 eV$. Además, la densidad electrónica, n_e , determinada a través del ajuste lorentizano de la línea alfa de la serie de Balmer, H_α , va de $(54.91 \pm 7.9) \times 10^{23} m^{-3}$ a $(4.98 \pm 2.79) \times 10^{23} m^{-3}$ para $35 ns$ y $70 ns$ después del rompimiento, respectivamente. Se encuentra también que la longitud de onda asociada a H_α corresponde a $655.1 \pm 1.9 nm$. Dichos valores, tanto para T_e como para n_e , concuerdan con los resultados de otros estudios. A partir de los resultados obtenidos se comprueba que se satisface la condición necesaria de Equilibrio Termodinámico Local (relación de McWhirter).

Para la línea beta de la serie de Balmer, H_β , los valores obtenidos no resultan consistentes pues el error en ajuste es muy grande.

Capítulo 1

Marco teórico

Aproximadamente un 99% de la materia en el universo visible se encuentra en estado de plasma. En las proximidades terrestres es posible encontrar algunos ejemplos de este estado de la materia, como el viento solar, los relámpagos y las auroras boreales, siendo estos los ejemplos más inmediatos por su particular belleza. En nuestra vida diaria también es posible encontrar algunos ejemplos característicos de plasmas, como los tubos fluorescentes de neón. Sin embargo, no resulta natural para nosotros pensar en materia en este estado, pues parece ser que vivimos en ese 1% del universo en el cual los plasmas no ocurren de forma natural tan frecuentemente.

Si bien, a escalas humanas, la materia en forma de plasma se encuentra difícilmente de forma natural, los plasmas se pueden generar en laboratorios especializados a través de diversos métodos, en los cuales se requiere de fuentes capaces de generar altas energías, suficientes para originar la ionización de un material, estas fuentes pueden ser láseres muy energéticos, cavidades resonantes de radiofrecuencia, o campos eléctricos intensos [1].

Debido a su complejidad, no existe una sola forma de clasificar los plasmas. Sin embargo, algunos intentos de clasificación dividen a los plasmas por la manera en que se generan, mientras que otros lo hacen por sus aplicaciones. A lo largo de este trabajo nos centramos en el estudio de los plasmas inducidos en agua por medio de rompimiento óptico y caracterizados a través de espectroscopía, con la técnica conocida como LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy), estudiando en este capítulo los conceptos fundamentales de la física de plasmas, la técnica espectroscópica y las características de los plasmas así generados.

1.1. Física de Plasmas: Fundamentos

1.1.1. Definición de plasma

Generalmente se entiende como un plasma a un gas ionizado, sin embargo esto no es siempre verdad, pues cualquier gas presenta cierto grado de ionización. Una definición usual y bastante útil es la siguiente:

Definition 1 *Un plasma es un gas cuasineutral de partículas neutras y cargadas, el cual exhibe un comportamiento colectivo. [1]*

Por *comportamiento colectivo* se entiende que los movimientos de las partículas no dependen sólo de las condiciones locales sino del estado del plasma en regiones remotas del mismo; entendiendo que el plasma es suficientemente neutro para poder tomar $n_i \simeq n_e \simeq n$, con n_i la densidad iónica, n_e la densidad electrónica y n una densidad común llamada *densidad de plasma*, pero no tan neutral como para que todas las interacciones electromagnéticas pierdan importancia; es neutro a gran escala pero tiene fluctuaciones eléctricas a pequeña escala.

1.1.2. Concepto de temperatura

Un gas en equilibrio termodinámico tiene partículas con muchas velocidades, la distribución de probabilidades de esas velocidades se conoce como distribución de Maxwell. La distribución de Maxwell en una dimensión está dada por

$$f(u) = A \exp\left(-\frac{1}{2}mu^2/Tk_B\right) \quad (1-1)$$

con $f du$ el número de partículas por m^3 , con velocidad entre u y $u + du$, siendo $\frac{1}{2}mu^2$ la energía cinética y k_B la constante de Boltzman. La densidad n , o número de partículas por m^3 , esta dada por

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} f(u) du \quad (1-2)$$

La constante A esta relacionada con la densidad n de la siguiente forma

$$A = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \quad (1-3)$$

El ancho de la distribución está caracterizado por la constante T , a la que llamamos temperatura. Para estudiar el significado exacto de T es necesario calcular la energía cinética promedio de partículas en la distribución; el resultado general de dicho proceso es que la energía cinética promedio de las partículas en ésta distribución, E_{AV} , es igual a $\frac{1}{2}k_B T$ por grado de libertad. El calculo de E_{AV} puede verse en el Anexo 1.

Dado que T y E_{AV} están tan relacionadas, es común que en física de plasmas se de la temperatura en unidades de energía. Para evitar confusiones en el numero de dimensiones involucrado, no es E_{AV} sino la energía correspondiente a $k_B T$ la que es usada para denotar la temperatura. Para $k_B T = 1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$, se tiene

$$T = \frac{1.6 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23}} = 11600 \quad (1-4)$$

Es decir, el factor de conversión es $1 \text{ eV} = 11600 \text{ K}$.

Resulta interesante que el plasma pueda tener temperaturas diferentes al mismo tiempo, una asociada a tipo de partícula. Ocurre a menudo que los iones y los electrones tengan distribuciones de Maxwell separadas con diferentes temperaturas T_i y T_e , respectivamente, esto debido a que la tasa de colisiones entre iones o entre electrones es más grande que la tasa de colisiones entre un ion y un electrón.

1.1.3. Longitud de Debye

Una característica fundamental del comportamiento de un plasma es su capacidad de “apantallamiento”, es decir, su capacidad para protegerse de potenciales eléctricos que se le apliquen. Calculando el grosor de tal protección se obtiene la cantidad llamada *Longitud de Debye* (Anexo 2)

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n e^2} \right)^{1/2} \quad (1-5)$$

con ϵ_0 la constante de permitividad y e la carga fundamental; esta expresión es una medida de la distancia de apantallamiento, es decir, del grosor del escudo. Es necesario notar que conforme la densidad aumenta, λ_D disminuye, y viceversa.

Resulta necesario notar que es la temperatura electrónica la que se usa para determinar λ_D , dado que los electrones, teniendo mayor movilidad que los iones, generalmente producen el “escudo” moviéndose y creando un exceso o un déficit de carga negativa. Sólo en casos especiales esto no resulta cierto [1].

1.1.4. Equilibrio termodinámico

La mecánica estadística emplea métodos para obtener propiedades colectivas (macroscópicas) de muchas partículas. Es prácticamente imposible, a la vez que innecesario, tener en cuenta el movimiento detallado de cada partícula para determinar sus propiedades macroscópicas, como la temperatura o la presión; entendiendo como partícula ya sea a las partículas fundamentales o a las asociaciones de estas. Lo que se hace, en lugar de estudiar individualmente a las partículas, es una estimación introduciendo el concepto de *distribución de probabilidad* que engloba la dinámica promedio de las partículas [36].

Un plasma que se encuentra en equilibrio a cierta temperatura T , se asocia con la distribución de Maxwell-Boltzman, es decir, con la distribución de probabilidad de tener una determinada energía interna, ya sea atómica o cinética.

Equilibrio termodinámico local

Cuanto más elevada es la frecuencia de colisiones en un plasma más rápidamente se alcanza el equilibrio termodinámico. En el equilibrio termodinámico se llega a una distribución de velocidades de los electrones libres, llegando a un estado estacionario, que es una distribución tipo maxwelliana. Es posible referirse al equilibrio termodinámico siempre que las temperaturas para las distintas especies de partículas sea la misma; sin embargo, difícilmente este equilibrio puede darse en plasmas de laboratorio pues la energía de los alrededores no puede ser igual a la del plasma. En lugar de estudiar esta condición se estudia la de Equilibrio Termodinámico Local (ETL), la cual, como mencionó, obedece la distribución de Maxwell-Boltzman [36].

En [34] se determina que el límite más bajo de la densidad electrónica para la cual se

satisface la condición de ETL es

$$n_e \geq 1.6 \times 10^{12} (\Delta E_{H\alpha})^3 T_e^{1/2} \quad (1-6)$$

donde ΔE es la energía de transición (eV) y T_e la temperatura electrónica (K), esta relación se conoce como criterio de McWhirter

Por otro lado, en [18] se utiliza la formula de Griem [35] para determinar la densidad mínima como condición de ETL.

$$n_e \geq 7 \times 10^{18} \frac{z^7}{n^{17/2}} \left(\frac{T}{z^2 \Delta E_{H\alpha}} \right)^{1/2} \quad (1-7)$$

con n el número cuántico principal y z la carga del ion residual. Esta última ecuación difiere de la anterior (ec. 1-6) pues aquí se usa que las transiciones en estudio están en el rango de estados altamente excitados, mientras para la ecuación 1-6 se encuentran en el rango de transiciones de resonancia. Resulta importante mencionar que el criterio de Mcwhirter, y otros semejantes, los cuales son versiones refinadas del originalmente introducido por Griem, se dedujeron para plasmas homogéneos y estacionarios, por lo que sólo determinan una condición necesaria pero no suficiente para los plasmas generados por LIBS [32].

Una vez que se determinan experimentalmente la temperatura y densidad electrónica es posible determinar si las mediciones realizadas cumplen la suposición, es decir, si se cumple el criterio de McWhirter para el ETL.

1.2. Plasmas inducidos por láser

Cuando un láser pulsado con gran energía se enfoca en una muestra, la muestra puede absorber la energía proveniente del láser. El rompimiento óptico inducido por pulsos láser es un proceso no lineal de abosorción que conlleva a la formación de un plasma en el lugar donde se supera la energía umbral de rompimiento [9]. A lo largo de esta sección se explican los fundamentos de la técnica de LIBS, así como la técnica misma.

1.2.1. Breakdown y bremsstrahlung inverso

Existen dos pasos que dan lugar al rompimiento debido a la excitación óptica con duración de nanosegundos [6]. El primero radica en tener o generar unos cuantos electrones libres que funcionan como receptores iniciales de energía a través de colisiones de tres cuerpos con protones y partículas neutras. El segundo es la avalancha de ionización en la región focal. Clásicamente, los electrones libres son acelerados por los campos eléctricos asociados al pulso óptico en el periodo entre colisiones, lo que conlleva a termalizar la distribución de energía de los electrones. Como la energía de los electrones crece, las colisiones producen ionización, otros electrones, mayor energía de absorción, y entonces una avalancha tiene lugar. Más fundamentalmente, la absorción ocurre debido al *bremsstrahlung* inverso (autoabsorción inversa), es decir, los electrones situados en la región focal ganan energía por medio de colisiones electrón-átomo, proceso que es opuesto al *bremsstrahlung* ordinario mediante el cual electrones de alta energía, al atravesar un medio material distinto del vacío, emiten radiación al frenar dentro del material.

El umbral de rompimiento es usualmente especificado como la irradiancia mínima necesaria para generar un plasma visible.

Siguiendo con el proceso de rompimiento, el plasma se expande hacia afuera en todas direcciones desde el volumen focal. Cuando el rompimiento es sobre un sólido, figura 1-1, la tasa de expansión es mayor en la dirección normal a la superficie, aún si el haz incide en un ángulo distinto; en el caso de líquidos y gases la tasa de expansión es más grande hacia la lente de enfoque pues la energía óptica entra al plasma por esa dirección. El sonido que se percibe a causa de la onda de choque proviene del volumen focal. Entre el inicio y el decaimiento, el plasma evoluciona a través de diversas fases transitorias, y crece e interacciona con los alrededores.

1.2.2. Onda de choque y burbuja

Durante el rompimiento óptico, la energía que se proporciona a la muestra es transmitida, reflejada, dispersada o bien, absorbida. Las “vías” para la división de la energía absorbida son la evaporación del volumen focal, la radiación de plasma, y los efectos mecánicos tales como la emisión de la onda de choque y la burbuja de cavitación [8]. Al enfocar un láser pulsado sobre una muestra líquida se crean burbujas de vapor de corta duración; además la formación del plasma esta acompañada por la generación de una onda de choque. Como se indica en [40],

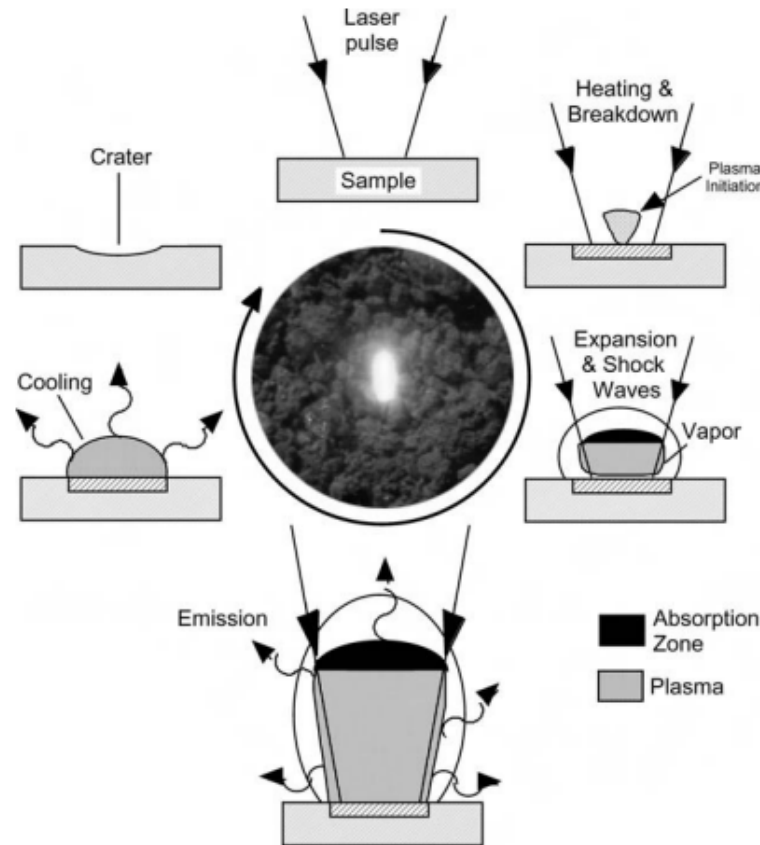


Figura 1-1: Ciclo de vida de un plasma inducido por láser en una superficie. Inicialmente se enfoca el láser en la muestra calentando la superficie y generando el rompimiento, con lo que se produce el plasma y una onda de choque, conforme avanza el tiempo ambos tienden a expandirse. La expansión es en todas direcciones, sin embargo la tasa de expansión es mayor en dirección normal a la superficie. Mientras el plasma se expande emite radiación útil para determinar propiedades como su temperatura y densidad electrónica; después se comienza a enfriar, la energía escapa en forma de radiación y conducción y se deja un pequeño cráter en la región de la muestra donde se generó el plasma. Figura tomada de [7]

se identifican dos mecanismos físicos de la creación de burbujas con láser: el calentamiento y vaporización del fluido con y sin tensión de confinamiento debido a la absorción lineal y el rompimiento óptico. En este último, el plasma se forma en el volumen focal del pulso láser enfocado, lo que da lugar a la etapa inicial de expansión de la burbuja. En general, la forma y el campo de flujo inducido de la burbuja cavitante están determinados por la distribución de energía que se usa [40]. Al enfocar el pulso láser sobre un material, la intensidad en el punto focal produce un rápido calentamiento local y una intensa evaporación que preceden a la formación

del plasma. Es decir, inmediatamente después del pulso láser, la presión y temperatura en el punto focal son muy grandes y el líquido se encuentra en un estado supercrítico. En este punto la energía mecánica y de evaporación no se pueden separar, se asume que el líquido en el punto donde se enfoca el pulso láser se evapora completamente. Después de una pequeña fracción del tiempo de vida de la burbuja, la presión decae a valores muy cercanos a la presión hidrostática, comprimiendo el líquido circundante conllevando a la formación de una burbuja cavitante y de la emisión de un onda de choque supersónica.

Por un lado, para poder caracterizar la propagación de la onda de choque se estudia el perfil de onda de choque como función de la distancia del centro de emisión; mientras que para caracterizar los efectos de la cavitación, se estudia la velocidad de expansión.

En el presente trabajo, las velocidades de la onda de choque y de la pared de la burbuja son obtenidas a través de fotografía estroboscópica, es decir, mediante la toma de fotografías con retrasos temporales respecto del rompimiento, generando el plasma con un láser e iluminándolo con otro, controlando el retraso temporal entre ambos láser y la toma de la fotografía.

A partir de la pendiente de las curvas $r(t)$ (variación del radio de la burbuja y de la onda de choque con respecto del tiempo) es posible ahora determinar $u_S(t)$ y $u_B(t)$, es decir, las velocidades de la onda de choque y de la burbuja cavitante, respectivamente, para lo cual se toma la derivada de las funciones de ajuste. Una vez que se determina $u_S(t)$, en [9] se indica que es posible también calcular la presión de choque ($p_s(r)$) a través de la relación

$$p_s = c_1 \rho_0 u_s (10^{(u_s - c_0)/c_2} - 1) + p_\infty \quad (1-8)$$

determinando también que

$$u_p = c_1 (10^{(u_s - c_0)/c_2} - 1) \quad (1-9)$$

con u_p , la velocidad de una fracción de fluido justo detrás del frente de choque, ρ_0 la densidad del agua antes de la compresión por la onda de choque, c_0 la velocidad del sonido en agua, $c_1 = 5190 \text{ m/s}$, $c_2 = 25306 \text{ m/s}$, p_∞ la presión hidrostática, $\rho_0 = 998 \text{ kg/m}^3$, $c_0 = 1483 \text{ m/s}$ y $p_\infty = 100 \text{ kPa}$. Dichas relaciones se obtienen a partir de la conservación de momento en el frente de choque.

1.2.3. LIBS

Poco después de que el láser de rubí pulsado fuese inventado en 1960, el plasma inducido por láser fue observado. El primer reporte publicado que menciona este tipo de plasma fue realizado por Breach y Cross en 1962 [2].

A simple vista, el plasma aparece como un flash de luz blanca emanando del volumen enfocado acompañado de un fuerte chasquido debido a la onda de choque producida durante el rompimiento óptico. La espectroscopia por rompimiento inducido por láser (LIBS), también llamado algunas veces espectroscopia de plasma inducido por láser (LIPS), es un tipo de espectroscopia de emisión atómica. Es decir, un método de análisis que usa la intensidad de la luz emitida por una flama, un plasma, etc., a una longitud de onda específica para determinar cuantitativa y cualitativamente las propiedades de la muestra, en el caso del plasma su T_e y n_e . Este descubrimiento se ha posicionado rápidamente como una de las principales técnicas de análisis las últimas tres décadas.

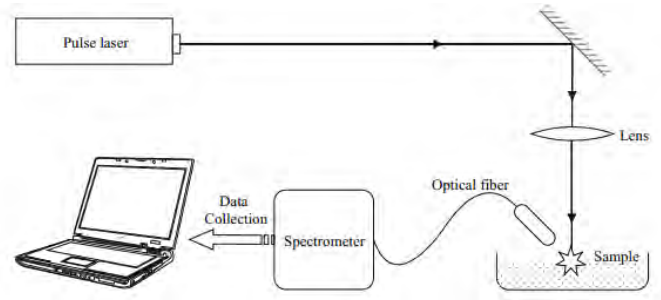


Figura 1-2: Arreglo experimental general para *LIBS*. Un pulso láser se enfoca en una muestra, induciendo un plasma. La luz emitida se colecta y dirige hacia un espectrógrafo que permite coleccionar los datos en una computadora para su análisis. Figura tomada de [27]

En su forma más general, esta técnica emplea un láser pulsado y una lente para enfocar y generar el plasma. Una porción de la luz emitida por el plasma se colecta y se redirige a un espectrómetro. El espectrómetro dispersa la luz emitida por los iones, átomos y partículas simples excitadas en el plasma, un detector acumula y guarda la señal emitida la cual se digitaliza electrónicamente, pudiendo manejar la información del espectro fácilmente [2]. Este proceso se observa esquemáticamente en la figura 1-2.

Esta técnica resulta atractiva en comparación con otros tipos de análisis de muestras, dado que montar el dispositivo para llevar a cabo una medición por LIBS es muy simple en compara-

ción con otras técnicas, pues el plasma es formado por radiación óptica enfocada sin necesidad de un dispositivo físico extra, como muchos de los métodos convencionales de espectroscopía por emisión atómica; además, la muestra en que se genere el plasma puede ser un gas, líquido o sólido, que, además, no necesitan ningún tipo de preparación especial [2].

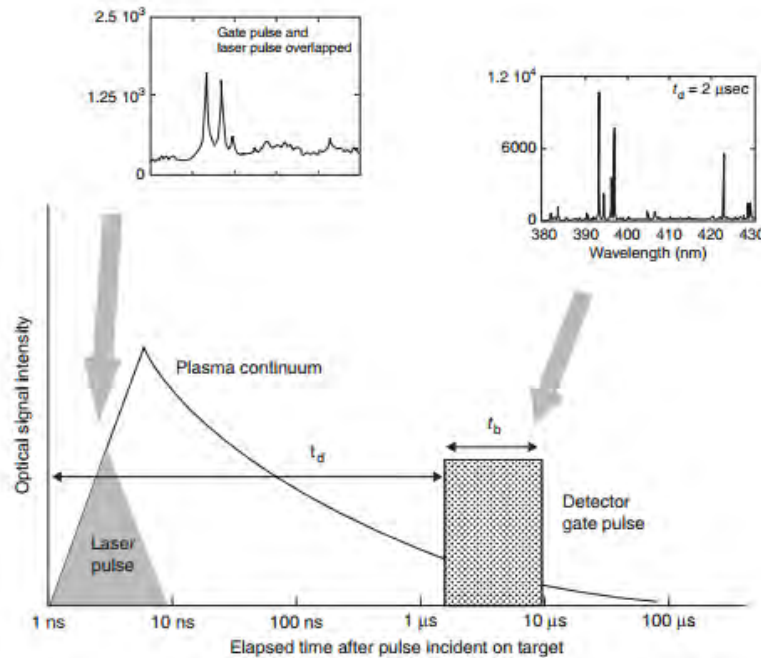


Figura 1-3: Vista esquemática de vida de LIBS. Las ventanas muestran el espectro observado con diferentes retrasos temporales respecto de la formación de plasma y la apertura del detector. En el primero se muestra un espectro temprano, observando que es continuo, en cambio en el segundo recuadro se muestran las líneas de emisión para un espectro tardío. Figura tomada de [7]

Dado que el láser que se usa para generar el plasma es una fuente pulsada, el espectro resultante evoluciona muy rápidamente temporalmente. El rango típico del ancho de los pulsos es de $5 - 20 \text{ ns}$. En la figura 1-3 se observa la evolución temporal de un plasma de este tipo, así como el espectro obtenido en dos intervalos temporales de la vida del plasma; en el primero se observa un espectro donde el pulso láser y la apertura del detector son coincidentes, mostrando un espectro continuo; mientras que en la segunda ventana se muestra el espectro de la luz para una apertura más tardía del detector, es decir, un espectro tardío que deja de ser continuo para mostrar líneas de emisión. Durante el presente trabajo se hacen dos estudios principales

del espectro, uno temprano y uno tardío. Para determinar la temperatura del plasma se hace un ajuste de cuerpo negro del espectro temprano, es decir, donde se encuentra un espectro continuo; por otro lado, para determinar la densidad electrónica se usa el espectro tardío.

Tanto cuantitativa como cualitativamente el análisis espectroscópico se lleva a cabo monitoreando la posición e intensidad de las líneas de emisión. El estudio de cada una de las líneas emitidas sustenta el análisis, dado que cada elemento tiene un único espectro de emisión.

La posición de las líneas de emisión identifica cada elemento y, una vez que se calibra apropiadamente, la intensidad permite la cuantificación. Este tema se toca a fondo en la sección siguiente.

1.3. Espectro atómico

Todos los cuerpos varían su longitud de onda de emisión dependiendo de su temperatura; un metal, por ejemplo, puede ir del rojo al amarillo y hasta al blanco mientras más se calienta. Esto ocurre siempre, incluso a frecuencias que no son visibles; todos los objetos radian energía continuamente sea cual sea su temperatura, sin embargo, la frecuencia a la cual radian sí depende de su temperatura. De la misma forma que un cuerpo radia energía, la absorbe. De hecho la emisión y la absorción están muy relacionadas. Para poder estudiar la radiación que absorben los cuerpos, es conveniente considerar un cuerpo ideal, es decir, un cuerpo que absorbe toda la radiación incidente: El cuerpo negro.

1.3.1. Radiación de cuerpo negro

La radiación de cuerpo negro es un tipo de radiación electromagnética dentro o en los alrededores de un cuerpo en equilibrio termodinámico con su entorno, o emitida por un cuerpo negro, es decir, por un cuerpo opaco y no reflejante, donde se asume temperatura uniforme. La radiación tiene un espectro específico así como una intensidad, que depende sólo de la temperatura del cuerpo. En general, los cuerpos absorben parte de la radiación electromagnética que incide sobre su superficie, un cuerpo negro absorbe toda.

La radiación térmica espontánea emitida por muchos objetos ordinarios puede aproximarse como una radiación de cuerpo negro. Como se mencionó, esta radiación tiene un espectro

característico, continuo en frecuencia y que depende sólo de su temperatura, llamado espectro de Planck o ley de Planck, quien mostró que la radiación espectral de un cuerpo a temperatura absoluta T esta dado por

$$B_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (1-10)$$

donde k_B es la constate de Boltzman, h la constante de Planck, y c la velocidad de la luz en el material. La radiación espectral puede ser también medida por unidad de longitud de onda en lugar de por unidad de frecuencia. Teniendo en este caso

$$B_\lambda(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1} \quad (1-11)$$

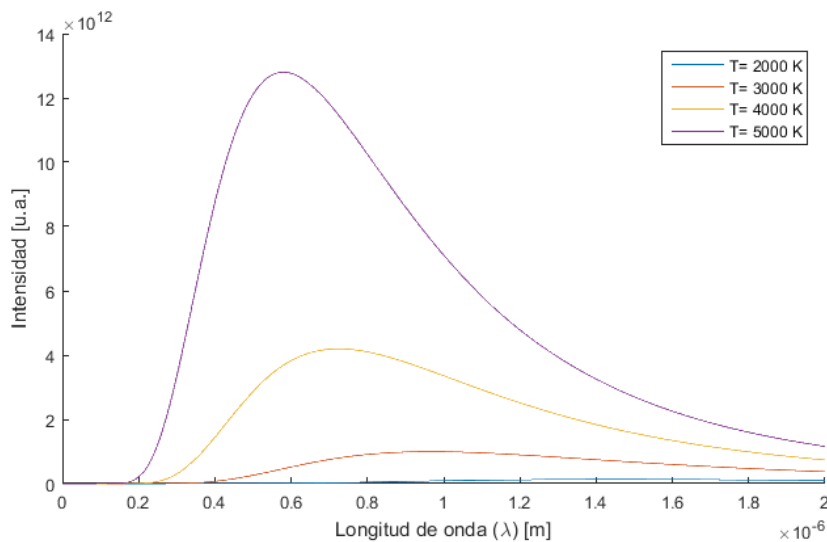


Figura 1-4: Curvas características de Ley de Planck para diferentes temperaturas.

La ley puede ser también expresada en otros términos, tales como el número de fotones emitidos en cierta longitud de onda, o la densidad de energía en un volumen de radiación. En la figura 1-4 se observan las curvas características de la Ley de Planck para diferentes temperaturas. Las unidades de B_ν en la *SI* son $W m^{-2} Hz^{-1}$ o de B_λ en $W m^{-3}$.

En el límite de frecuencias bajas (*i.e.*, longitud de onda largas), la Ley de Planck tiende a la Ley de Rayleigh-Jeans, mientras que en el límite de frecuencias altas (*i.e.*, longitudes de onda cortas) tiende a la aproximación de Wien.

Barnes y Rieckhoff [25], y Stolarski [26] encontraron que la densidad de energía espectral de la radiación del plasma inducido por láser en la longitud de onda que comprende el rango de 300 *nm* a 900 *nm* se asemeja mucho a la distribución de radiación de cuerpo negro [8]. Por lo que obteniendo un espectro de longitud de onda contra intensidad para diferentes retrasos temporales, y usando la Ley del Plack para ajustar dicho espectro se puede determinar la temperatura del plasma para los mismos retrasos, es decir, la evolución temporal de la temperatura del plasma.

1.3.2. Emisión, absorción y líneas espectrales

Como se menciona en la sección pasada, todos los cuerpos emiten radiación en la cual todas las longitudes de onda están presentes. El comportamiento de esta radiación fue descrito por Planck, y dio lugar a la confirmación de la teoría atómica de la materia, lo cual permitió dar las bases teóricas para analizar las líneas que se encuentran en espectros de emisión no continuos. Supongamos un gas rarificado en el que los átomos y moléculas están muy apartados interactuando solamente con colisiones ocasionales. La radiación emitida es característica de átomos y moléculas presentes, pasando de tener un espectro continuo a uno con picos asociados a los elementos presentes. Tanto el número, la intensidad y longitud de onda asociada a las líneas del espectro dependen de la temperatura, presión y de la presencia de campos eléctricos y magnéticos. Examinando el espectro es posible no sólo decir que elementos están presentes en una muestra, sino también determinar las propiedades de los mismos. En esta sección, y en las dos siguientes, se describen los principales procesos de emisión, absorción y las características de las líneas espectrales, así como las propiedades que, a partir de estos, se pueden determinar.

Si un electrón se encuentra en estado excitado puede regresar a un nivel más bajo de energía; si esto ocurre, pierde energía. La cantidad de energía que pierde es igual a la diferencia de energía entre los niveles en los que se mueve; dicha energía se libera en forma de fotón. Si un electrón se mueve de un nivel E_4 a E_2 la energía del fotón será: $h\nu = E_4 - E_2$. Como los niveles de energía tienen diferentes valores, cada una de las posibles transiciones de un electrón en el átomo producen fotones con diferente energía. Es decir, cada transición electrónica producirá un fotón con diferente frecuencia y entonces, con diferente color. Esto produce un espectro de líneas de emisión.

Un espectro continuo es aquel emitido por cualquier objeto que irradie calor, cuando su luz es dispersada su espectro aparece como una banda continua con radiación para toda longitud de onda; mientras que pasando a través de un gas, los fotones con la misma energía que los huecos de energía en los átomos pueden ser absorbidos, pero sólo a longitudes de onda definidas; con lo que se produce un espectro de absorción. Por otro lado, si a un gas se le aplica, por ejemplo, una diferencia de potencial, los electrones en los átomos excitados pasan a un estado de energía más bajo, con lo que la energía que se había adquirido se emite en forma de un fotón; la longitud de onda del fotón está determinada por la diferencia de energía entre los dos estados, con esto se produce un espectro de emisión. Dado que diferentes tipos de átomos tienen diferentes niveles de energía, los fotones producidos serán diferentes y la línea espectral para diferentes elementos será también diferente. Las líneas en el espectro de emisión y en el de absorción se encuentran en la misma posición, como se puede observar en el ejemplo gráfico de la figura 1-5. Estas líneas pueden ser usadas para identificar elementos.

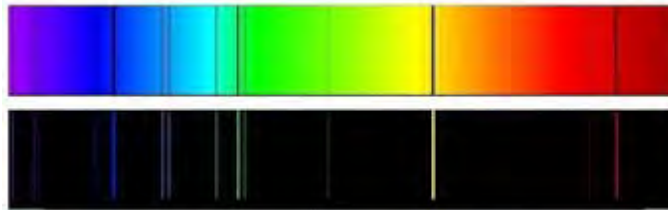


Figura 1-5: Ejemplo de espectros de absorción(arriba) y de emisión (abajo) para átomo de Helio. Figura tomada de referencia [28].

Desde los comienzos del siglo XIX, científicos notaron este tipo de fenómenos, es decir, que los elementos emiten colores específicos. Con la teoría atómica descubierta y con bases físicas y matemáticas sólidas, los espectroscopistas aprendieron que esos colores, longitudes de ondas, o frecuencias, son un “firma” de cada átomo, entonces el espectro se convierte en la huella de las especies atómicas que emiten. Ésta es la base para el análisis espectrocópico atómico. Las fuentes tempranas de estos espectros fueron el sol, las flamas y descargas de gas como las producidas en los antiguos tubos de Geissler, que fueron fuentes primitivas de plasma, con grados variables de ionización dependientes de varios factores como la cantidad de aire y la descarga aplicada.

Tan pronto como se dio el desarrollo del láser en los primeros años de la década de los 60's, los espectroscopistas comenzaron a investigar sus usos potenciales. Las observaciones más

tempranas fueron que el láser pulsado podía producir un pequeño plasma en el aire o en metales [12].

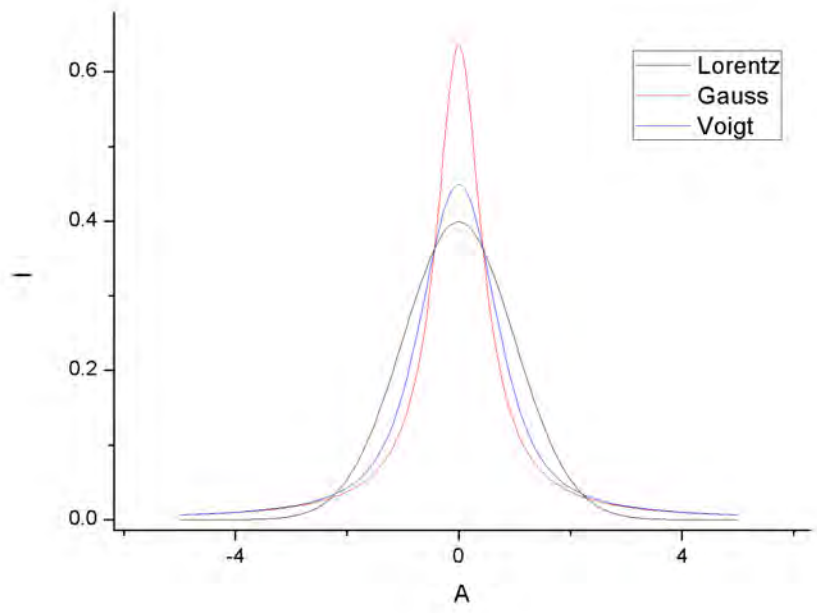
La emisión plasma inducido por láser puede ser considerada como la suma del continuo de la luz blanca del plasma y las emisiones discretas de cada especie atómica y en algunos casos de moléculas simples [2]. La emisión continua que emite un plasma es el resultado de procesos libre-libre y libre-ligado. Los procesos libre-libre (emisión Bremsstrahlung) son debidos a las interacciones de los electrones con iones positivos. El proceso inverso (Bremsstrahlung inverso) es responsable de la absorción de la radiación láser en o por debajo de la densidad crítica. Como se muestra en la figura 1-3, justo después de la formación del plasma, un espectro continuo intenso es emitido cuya emisión, como se mencionó en la subsección anterior, se asemeja a la radiación de un cuerpo negro; después, a medida que el plasma se expande, también se enfría y la emisión resulta dominada por líneas espectrales.

Importantes técnicas diagnósticas para plasmas involucran las relaciones entre las propiedades del plasma y líneas espectrales de emisión. El ancho de las líneas, el tipo de perfiles y los corrimientos se relacionan con la temperatura del plasma así como con la densidad electrónica. La forma de las líneas (perfiles) y los corrimientos pueden ser el diagnóstico para el mecanismo principal de ensanchamiento [12].

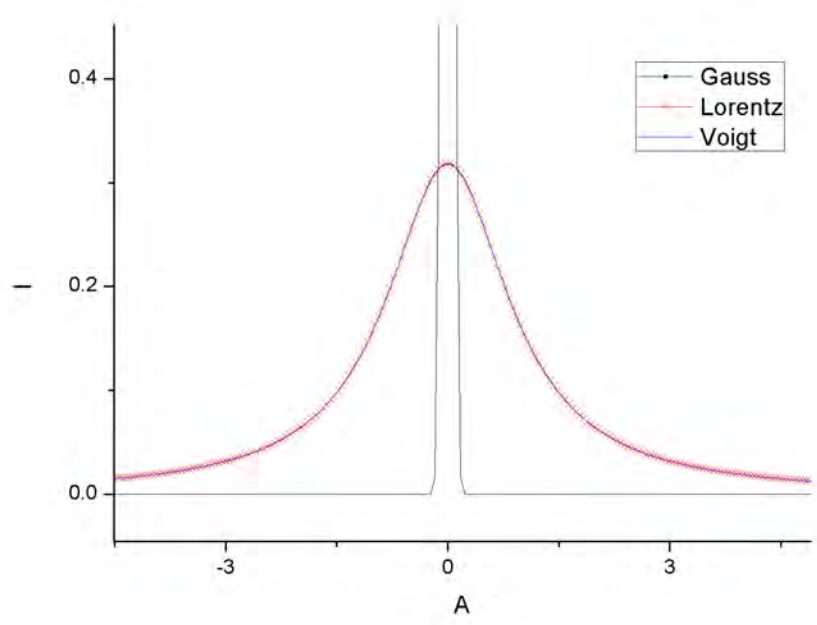
1.3.3. Intensidad de una línea espectral y perfil de línea

El perfil de una línea espectral es importante dado que contiene información concerniente al entorno del átomo o ión que emite en el plasma.

Una línea espectral posee cierto ancho, es decir, experimentalmente no se presenta nunca como una línea definida correspondiente a una sola frecuencia como en la imagen 1-5; el ancho que presentan puede deberse a varias causas, correspondiendo cada una de ellas a un perfil característico [13]. Como se menciona en [36], las líneas espectrales muestran cierta distribución de intensidad, $I(\nu)$, alrededor de una frecuencia central $\nu_0 = (E_i - E_k)/h$, teniendo una diferencia de energía entre los niveles superiores e inferiores, dada por $\Delta E = E_i - E_k$. A la función $I(\nu)$ se le llama perfil de línea. Al intervalo de frecuencias $\delta\nu = |\nu_2 - \nu_1|$, donde se define $I(\nu_1) = I(\nu_2) = I(\nu_0)/2$, se le llama ancho a la mitad de la altura máxima (FWHM).



(a) Igual FWHM



(b) FWHM L \gg FWHM G

Figura 1-6: Perfil lorentziano y gaussiano con igual FWHM en (a). Perfil lorentziano con FWHM mucho mayor que FWHM de perfil gaussiano en (b). En las dos figuras se muestra la convolucion de ambos perfiles, es decir, un perfil Voigt, notando que en (b) es esencialmente el mismo que el lorentziano.

Es posible tener un perfil de tipo Lorentziano que puede corresponder a ensanchamiento natural o a ensanchamiento Stark, así como un perfil Gaussiano correspondiente a ensanchamiento Doppler o a ensanchamiento instrumental. En general, el perfil de una línea es el la convolución de dos mecanismos de ensanchamiento (figura 1-6), uno de ellos produce un perfil Gaussiano y el otro uno Lorentziano.

$$V(x, \sigma, \gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x', \sigma) L(x - x', \gamma) dx',$$

donde x es el desplazamiento del centro, $G(x, \sigma)$ es perfil Gaussiano centrado

$$G(x, \sigma) = \frac{e^{-x^2/(2\sigma^2)}}{\sigma\sqrt{2\pi}},$$

y $L(x, \gamma)$ es perfil Lorentziano centrado:

$$L(x, \gamma) = \frac{\gamma}{\pi(x^2 + \gamma^2)}$$

El FWHM de un perfil de Voigt se puede determinar a partir de los anchos de los perfiles de Lorentz y Gauss, teniendo que una buena aproximación es [29]:

$$f_V \approx 0.5346 f_L + \sqrt{0.2166 f_L^2 + f_G^2}. \quad (1-12)$$

En LIBS, los mecanismos de ensanchamientos mas importantes son el ensanchamiento Doppler y el ensanchamiento Stark [12]. En tiempos muy cercanos al la formación del plasma la contribución mas importante es el ensanchamiento Stark, debido a la gran densidad electrónica presente. En diversos trabajos [7, 14, 15] se indica que el ensanchamiento instrumental, a tiempos muy cercanos al rompimiento, es despreciable e comparación con el ancho medido, con contribuciones de a lo más 0.14 nm. Debido a esto es que a lo largo de esta tesis se estudiará únicamente el ensanchamiento Stark, pues como se observa en la ecuación (1-12) el ancho del perfil de Voigt será en esencia el del perfil Lorentziano.

Ensanchamiento Stark

La presencia de partículas cercanas afecta la radiación emitida por una sola partícula. Existen dos casos límite por lo cuales esto ocurre: *Ensachamiento por presión de impacto* y *Ensachamiento por presión cuasiestática*.

En el primero, las colisiones con otras partículas de la partícula que emite interrumpe el proceso de emisión, y debido a que disminuye el tiempo característico del proceso, incrementa la incertidumbre en la energía emitida. La duración de la colisión es mucho mas pequeña que el tiempo de vida del proceso de emisión. Este efecto, también llamado *ensachamiento por colisiones*, depende tanto de la densidad como de la temperatura de la muestra, y se describe por un perfil de tipo Lorentziano.

Existe, sin embargo, otra forma de clasificar este tipo de ensanchamiento, que radica en la naturaleza de las fuerzas perturbativas que lo provocan. La existencia de campos eléctricos interatómicos da origen al llamado ensanchamiento Stark, el cuál se pudo observar en 1913 al notar que las líneas de la serie de Balmer se separan en varias componentes en presencia de un campo eléctrico uniforme, mediante el cual los niveles atómicos se “desdoblan”. En *LIBS*, y en este trabajo, el *Ensanchamiento Stark* (lineal, $E \sim I$) resulta fundamental, pues este es proporcional a la densidad de partículas. Un nivel de energía en un campo eléctrico se divide en subniveles de acuerdo al valor absoluto del numero cuántico m_J representando el componente z de momento angular total J . El efecto Stark en la mayoría de los átomos es cuadrático, en éste las transiciones de estructura fina entre niveles de diferente m_J no son simétricas en una posición del nivel sin perturbar, dando como resultado una línea asimétrica y corrida. Sin embargo, si la división de los niveles no es muy larga, el ensanchamiento puede parecer simétrico [2]. Para los átomos hidrogenóides, el efecto Stark es lineal y desdobla los niveles de energía de forma simétrica, dando líneas ensanchadas simétricamente.

1.3.4. Serie de Balmer

Las líneas espectrales que emite el hidrógeno resultan de vital importancia en la física moderna, se tienen bien caracterizadas y estudiadas por ser el átomo más simple. En este trabajo resultan fundamentales, pues la muestra que se utiliza tiene como uno de sus componentes principales a este elemento.

En física atómica, la serie de Balmer es el conjunto de líneas que resultan de la emisión del átomo de hidrógeno cuando un electrón transita desde un nivel $n \geq 3$ a $n = 2$ (donde n representa el número cuántico principal referente al nivel de energía del electrón). Las transiciones son denominadas secuencialmente por letras griegas: de $n = 3$ a $n = 2$ es llamada H_α , 4 a 2 es H_β , 5 a 2 es H_γ , etc. La longitud de onda, para cada línea de Balmer, se puede calcular mediante la formula de Rydberg

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{l^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (1-13)$$

donde R_H es la constante de Rydberg para el hidrógeno (aproximadamente $1.097 \times 10^7 m^{-1}$), $l = 2$ y m un entero mayor que 2.

Debido a la composición química del agua, las líneas de la serie de Balmer pueden ser observadas en la emisión del plasma inducido por láser generado en el laboratorio durante los experimentos de esta tesis. Es posible entonces caracterizar estos plasmas usando el ensanchamiento Stark de las líneas de hidrógeno, permitiéndonos medir la densidad electrónica durante el decaimiento del plasma [14].

Los elementos presentes en el aire, tales como nitrógeno y oxígeno, así como las impurezas en el agua, causan un incremento en el número de electrones en el plasma, lo que provoca que las líneas H_α y H_β surjan con un retraso temporal después del rompimiento. [21-22]

La definición de FWHM, dada en líneas anteriores, es de fundamental importancia pues la densidad electrónica para H_α resulta [24]:

$$n_{e\alpha} = 10^{23} \times (w_{SA}/1.098)^{1.47135} \quad (1-14)$$

con n_e la densidad electrónica en m^{-3} y w_{SA} la FWHM Stark [24].

Para H_β , se tiene que

$$n_{e\beta} = 10^{22} \times (w_S/4.8)^{1.46808} \quad (1-15)$$

Para H_α y H_β la forma de la curva parecen ajustarse bien a una función Lorentziana. Se puede aproximar que $w_{SA} = w_S = w_L$, con w_L la FWHM Lorentziana, la cual se infiere de los parámetros de ajuste [24].

Capítulo 2

Técnica experimental

A lo largo de este capítulo se detalla el arreglo experimental usado con el objetivo principal de determinar tanto la temperatura como la densidad electrónica del plasma inducido por pulsos láser en una muestra de agua, así como la dinámica de la burbuja cavitante y de la onda de choque. Para la descripción general de los elementos esenciales del arreglo experimental se usa mucha de la información que provee el *Manual de LIBS (Handbook of LIBS)* [4].

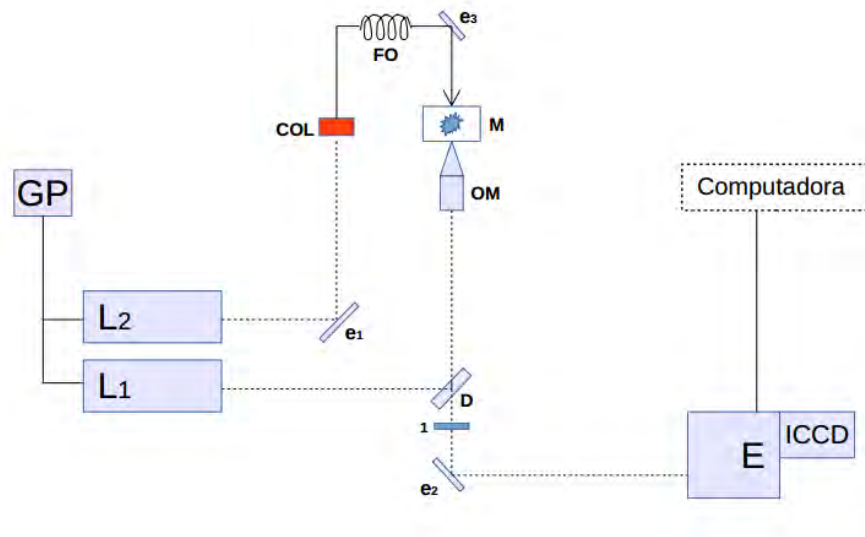


Figura 2-1: Arreglo experimental usado en esta tesis. GP-Generador de pulsos, L_1 -Láser 1, L_2 -Láser 2, e_1 -espejo 1, e_2 -espejo 2, e_3 -espejo 3, COL-Colorante, FO-Fibra óptica, M-Muestra, D-Dicroico, OM-Objetivo de microscopio, E-Espectrógrafo, 1-Lente 1

En la figura 2-1 se observa el arreglo experimental utilizado a lo largo de esta tesis. Se utilizan dos láseres (L_1 y L_2); los pulsos del primero (L_1) se dirigen hacia un espejo dicroico (D) que refleja a la longitud de onda del láser, $\sim 532 \text{ nm}$, y transmite el resto, lo que permite enfocarlo sobre la muestra (M) e inducir el plasma. Para el enfoque se usa un objetivo de microscopio (OM) que redirige la luz a un punto en la muestra. El primer experimento consiste en determinar la energía umbral de formación del plasma, lo que se hace variando y midiendo la energía del láser para realizar un ajuste a una función de probabilidad de formación como se explicó en el Capítulo I, más adelante se detallará el proceso. Determinada la energía umbral de formación del plasma, un segundo experimento consiste en la toma de fotografías estroboscópicas para estudiar la dinámica de la onda de choque y de la burbuja cavitante, para lo cual el segundo láser (L_2) se activa con cierto retraso respecto al primero, este retraso se controla mediante un generador de pulsos (GP). El pulso que sale de L_2 pasa a través de un recipiente con colorante y la luz que sale se colecta con una fibra óptica (FO) dirigiendo la salida hacia la muestra desde un punto mas alto, con el fin de iluminar el plasma generado por el pulso de L_1 ; por otro lado, la luz que emite el plasma se redirige y pasa nuevamente por D enfocándose después con una lente (1), dejando pasar la luz hacia la cámara ICCD para obtener las imágenes a distintos retrasos. El mismo arreglo experimental se utiliza para el análisis espectroscópico, es decir, para obtener los espectros y estudiar la evolución de la temperatura y densidad electrónica, tomando dichos espectros sin la iluminación de L_2 y capturando sólo la emisión del plasma generado en la muestra a diferentes retrasos con respecto de su formación.

En las secciones siguientes se describen detalladamente las partes fundamentales del equipo y la técnica usada en cada medición.

2.1. Láser

El láser que comunmente se usa en mediciones de *LIBS*, y que se usa en esta tesis, es el láser Nd:YAG (Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet), emitiendo pulsos a 532 nm . En la figura 2-2 se observa la configuración típica del láser Nd:YAG.

Las energías necesarias para formar un plasma son fácilmente alcanzadas usando un láser pulsado de tipo Q-switch. Un disparador Q-switch electro-óptico (Q en figura 2-2) controla la

emisión láser, previniendo la emisión por un instante de tiempo y por otro lado permitiendo que el medio activo absorba energía del bombeo, para posteriormente, por medio de mecanismos ópticos activos (modulador electro-óptico ó acusto-óptico), liberar la energía almacenada, abriendo la compuerta óptica del modulador, y permitiendo la salida de un pulso intenso de luz láser con un factor de calidad muy elevado. Cuando se activa el Q-switch por un pulso temporal adecuado (Q-switching), el Q-switch se vuelve transparente, permitiendo a los fotones salir de la cavidad, dando como resultado un pulso de alta potencia y de corta duración.

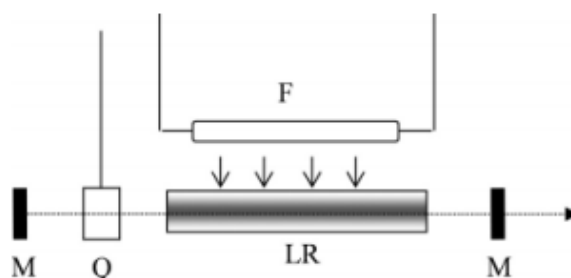


Figura 2-2: Configuración típica de láser Nd:YAG. Una lámpara (F) se activa para producir excitación en el material de emisión láser. Un pequeño porcentaje de la luz bombeada es absorbida por iones de Nd^{3+} en una matriz de cristal YAG: Ytrium Aluminum Garnet. Los fotones que pasan a través de LR (Laser Rod) con la misma frecuencia que la transición láser experimentan amplificación induciendo emisión estimulada. Si la barra está rodeada por una cavidad resonante compuesta por dos espejos (M) puede obtenerse un haz de luz altamente monocromático y dirigido. Figura tomada de [4]

El ancho de los pulsos comúnmente usado en *LIBS* está en el rango $5 - 20 \text{ ns}$ dependiendo del láser. En recientes años, surgió un amplio interés en evaluar el uso de pulsos de picosegundos y femtosegundos [4].

En el presente trabajo se utilizan dos láseres, ambos Nd:YAG. El modelo del primero, L_1 , que se enfoca en la muestra y genera el plasma es *Orion*, mientras que el segundo, L_2 , que se usa para iluminar es modelo *Solo - PIV*, ambos de *New Wave Research, esi.*, emitiendo a 1064 nm y doblados en frecuencias para obtener luz láser a 532 nm con pulsos de 6 ns .

El tamaño del punto focal en el límite de difracción es $2\omega_0 = (0.61)\lambda/N.A.$, con $N.A.$ la apertura numérica (0.8) y λ la longitud de onda del láser (532 nm), *i.e.*, $\omega_0 = 0.8\mu\text{m}$. Entonces el área del punto focal es $A_{pf} = 2.06 \times 10^{-12} \text{ m}^2$; obteniendo que se enfocan 6 kJ/cm^2 . Dado que el pulso dura 6 ns , la irradiancia máxima es 2580 GW/cm^2 .

2.2. Dicróico

Un espejo dicróico es un espejo con propiedades de reflexión o transmisión muy diferentes a dos longitudes de onda distintas. Estos espejos son caracterizados por el color de luz que reflejan.

A lo largo de este trabajo se utiliza un espejo dicróico que refleja 532 nm y su función radica en dirigir solo la longitud de onda del láser hacia la muestra y dejar pasar el resto de la luz, es decir, el espejo no deja pasar el intervalo de longitudes de onda comprendidas entre 515 nm y 575 nm , por lo que se reflejan para después ser enfocadas en la muestra. Debido a esto es que los espectros que se observarán en los capítulos siguientes presentan un “hueco” en la región donde actúa el espejo.

2.3. Sistema de enfoque: Objetivo de microscopio

En *LIBS* los pulsos láser pueden enfocarse en la muestra usando lentes o espejos (figura 2-3). Típicamente una sola lente se usa para enfocar el pulso láser a un punto suficientemente pequeño para obtener un plasma que se pueda usar con fines analíticos. Además, también lentes simples se pueden usar para coleccionar la luz proveniente del plasma y enfocarla a un detector o un espectrógrafo; así como coleccionar la luz, que en este caso se emite de L_2 , atraviesa el recipiente con colorante cambiando el color, y pasa a través de una fibra óptica para ser redirigida e iluminar al plasma.



Figura 2-3: Enfoque de pulso láser para generar plasma. Figura tomada de [4]

Para enfocar el pulso de L_1 en la muestra, agua bidestilada en este caso, se usa un objetivo de microscopio. El objetivo es el elemento óptico que permite reunir la luz del objeto que se observa y enfoca los rayos de luz para producir una imagen real. Los objetivos pueden ser lentes simples o espejos, o combinaciones de distintos elementos ópticos. En la figura 2-4 se observa el enfoque típico en un objetivo de microscopio.

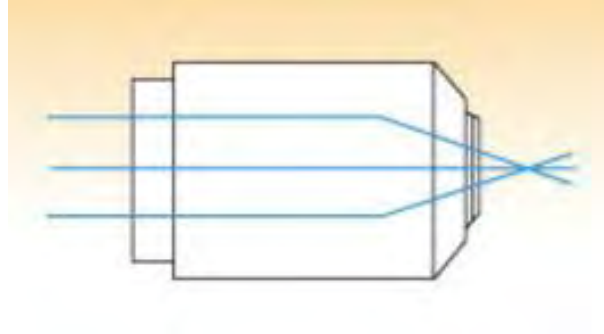


Figura 2-4: Enfoque típico en objetivo de microscopio. Figura tomada de [37]

Algunos microscopios usan lentes de inmersión en agua o aceite, que llegan a tener una magnificación mucho mayor.

A lo largo de este trabajo se usa un objetivo de microscopio de inmersión en agua con 40x, 0.8 *NA*.

2.4. Detector

El tipo de detector que se usa en *LIBS* depende de muchos factores, incluyendo el número de elementos que necesitan ser monitoreados y el tipo de método espectral usado. Ejemplos comunes son los tubos fotomultiplicadores (PMTs) o fotodiodos, especialmente fotodiodos de avalancha (APDs) [4].

En muchas aplicaciones, el arreglo de fotodiodos se sustituye por una arreglo CCD (Charge-Coupled Device). Con este es posible monitorear el espectro del plasma en un amplio rango. El CCD es un arreglo bidimensional donde la distribución espacial de la luz incidente puede ser registrada. El diseño de un CCD se muestra en la figura 2-5.

En *LIBS*, el decaimiento de las características espectrales ocurre en escala temporal de micro y nanosegundos para un plasma generado usando pulsos láser de nanosegundos [4]. Por otro lado, los tiempo típicos de lecturas de salida de arreglos CCD de 1024×1024 son del orden de milisegundos. Entonces, para poder obtener fotografías, un obturador debe usarse para capturar la imagen a un tiempo específico después de la formación del plasma. Claramente, para eventos en la escala de microsegundos los obturadores mecánicos son muy lentos. Un obturador electrónico es requerido. Los obturadores típicos usados son arreglos de detectores

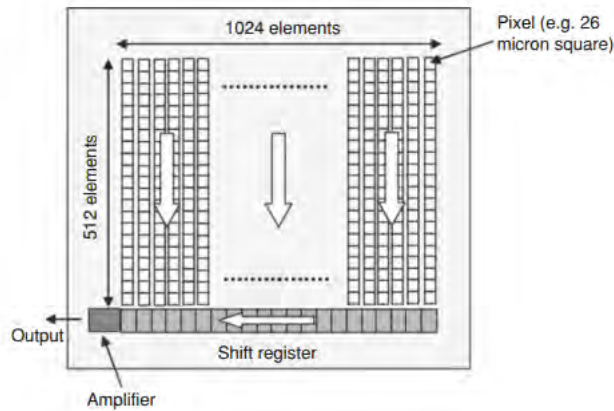


Figura 2-5: Diseño de CCD. Para un arreglo vertical de 512 pixeles, 512 desplazamientos son requeridos para leer completamente el arreglo. Con el CCD la intensidad en los 512 pixeles de cada columna se transporta hacia abajo para producir un sola intensidad a una longitud de onda especifica en el plano focal. Figura tomada de [4].

planos microcanal (microchannel plates (MCP's)) [4]. Estos son diseños bidimensionales, como los detectores CCD, que puede cerrarse o abrirse muy rápidamente (unos cuantos microsegundos e incluso más rápido, hasta 5 ns). En la imagen 2-6 se muestra el diseño de un MCP.

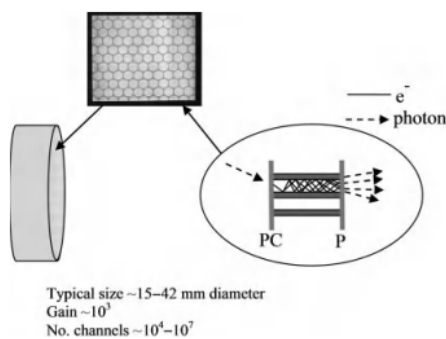


Figura 2-6: Diseño de MCP. Este dispositivo puede cerrarse o abrirse muy rápidamente (ns) para permitir o impedir el paso de luz. La apertura se permite aplicando un voltaje, cuando un fotón golpea el fotocátodo (PC) un electrón se libera y viaja a través de múltiples reflexiones por un canal estrecho liberando muchos más electrones, mismos que golpean la pantalla luminiscente de fósforo (P), produciendo una ganancia controlada de fotones. Figura tomada de [4].

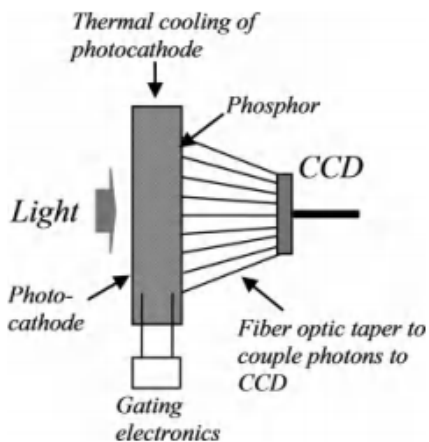


Figura 2-7: Diseño de ICCD. CCD acoplado a un MCP. Figura tomada de [4]

El detector de elección para muchas aplicaciones de *LIBS* es el CCD intensificado (ICCD). Los cuales son CCD acoplados a un MCP para proveer un tiempo de apertura que pueda ser capaz de detectar el plasma inducido por láser. En la imagen 2-7 se muestra un diagrama del ICCD

En el presente trabajo se usa el ICCD del espectrógrafo (*SR – 303i – B, Andor Istar*).

2.4.1. Generador de pulsos

Como se mencionó en los primeros párrafos de esta sección, en los experimentos de esta tesis se utilizan dos láseres: uno para generar el plasma y otro como iluminación, con la finalidad de tomar fotografías estroboscópicas que permiten estudiar la evolución de la onda de choque y de la burbuja cavitante. Además, el análisis espectroscópico se logra obteniendo el espectro, a diferentes retrasos, de la luz que emite el plasma formado por el rompimiento óptico inducido en la muestra mediante el enfoque de los pulsos del L_1 .

En la detección con retrasos temporales tanto para imágenes como para espectros, la selección de los retrasos entre el pulso láser y la apertura del detector es esencial. En la imagen 2-8 se describen los eventos temporales de interés en mediciones *LIBS*.

En el caso que se observa, la lámpara del láser y el Q-switch son activados por un generador de pulsos sincronizado con el sistema de adquisición de datos. El generador de pulsos produce un disparo externo que sincroniza la lectura de salida con el pulso láser. Un generador de

pulsos de tres canales se usa para que cada pulso (lampara, Q-switch y apertura del detector) pueda variar de forma independiente del resto. Lo cual permite, entre otras cosas, estudiar la evolución del plasma para distintos retrasos temporales de cada uno de los canales, pudiendo obtener información distinta en cada caso.

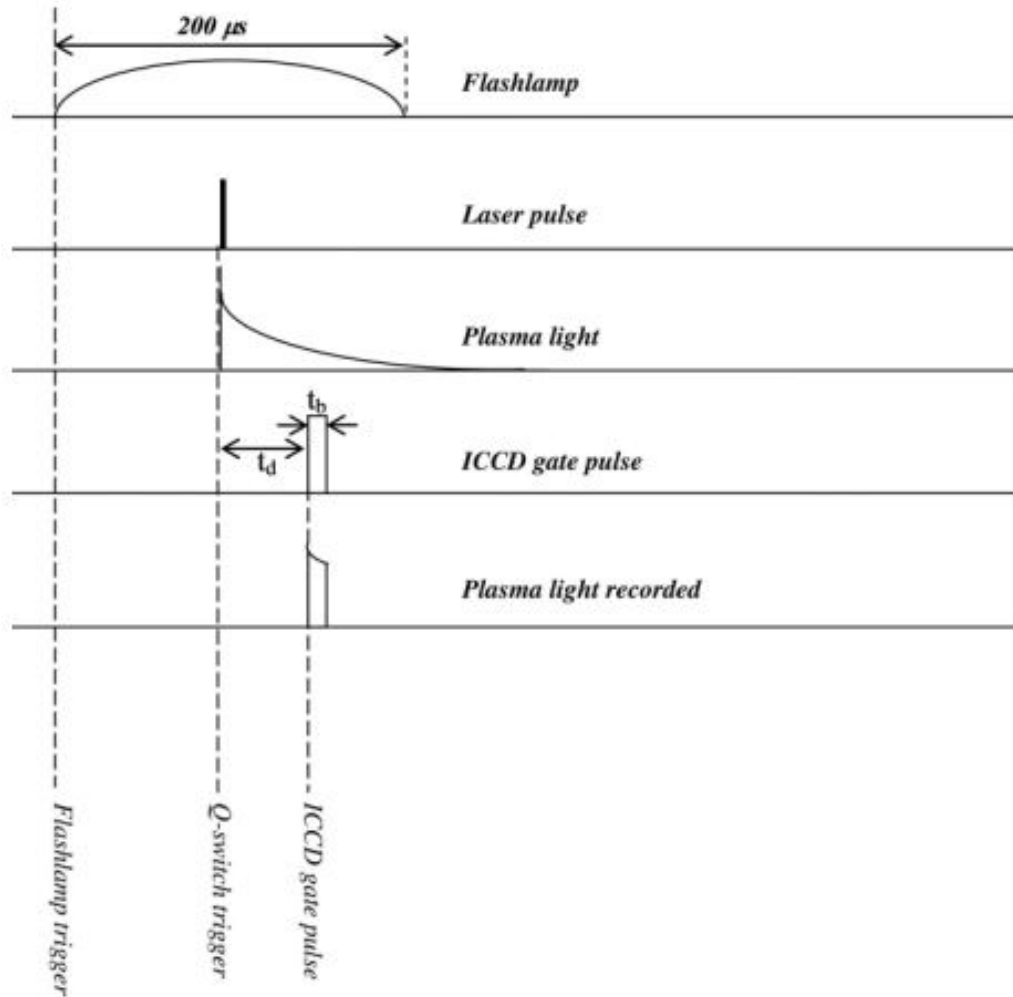


Figura 2-8: Diagrama temporal de medición de eventos en LIBS. Figura tomada de [4]

En el presente trabajo se usa una generador de pulsos Berkeley nucleonics, con resolución de 25 ps.

2.4.2. Burbuja cavitante y onda de choque

Una vez formado el plasma en la muestra, es posible estudiar la evolución temporal del mismo a través de la toma de fotografía estroboscópica. Para poder estudiar la evolución de la onda de choque y de la burbuja cavitante es necesario tomar fotografías del plasma con diferentes retrasos temporales; el intervalo temporal que se usa está comprendido entre 0 ns y 40 ns . Este intervalo se determina dado que es donde aparece la onda de choque, pudiendo estudiar su evolución, al mismo tiempo que se analiza la burbuja cavitante. En la imagen 2-9 se observa una fotografía del plasma con un retraso de 16 ns , observando la burbuja cavitante como la parte más oscura y un aro también oscuro, aunque en menor grado, que representa la onda de choque. La parte central (la más brillante) es el plasma.

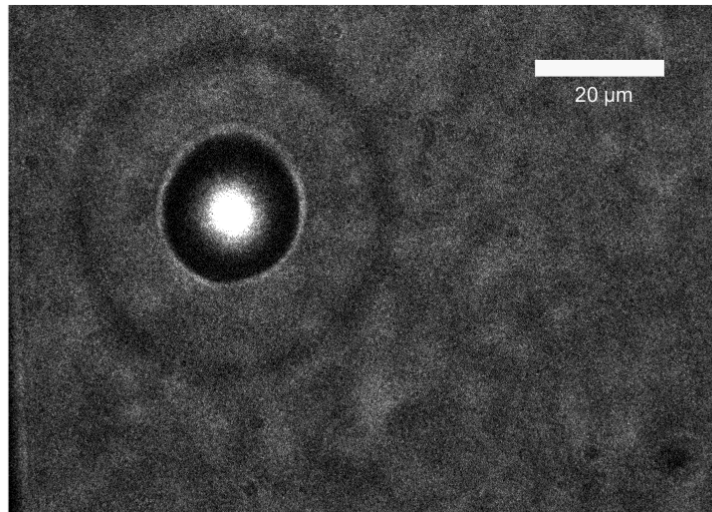


Figura 2-9: Retraso de 16 ns . La barra blanca indica la escala.

La serie de fotografías da la oportunidad de determinar la velocidad de propagación para la onda de choque, lo cual permite calcular los valores correspondientes de la presión en la onda de choque; además permiten también calcular la velocidad de expansión de la burbuja de cavitación [9].

Para poder determinar la distancia es necesario determinar la resolución del microscopio, para lo cual se usa el test de resolución USAF 1951, el cual es una prueba de resolución basada

en patrones que fue diseñado por la fuerza aérea estadounidense en 1951. El patrón consiste en grupos de tres barras ordenadas de mayor a menor. El tamaño de la barra mas grande que la imagen no pueda discernir es la limitación del poder de resolución.

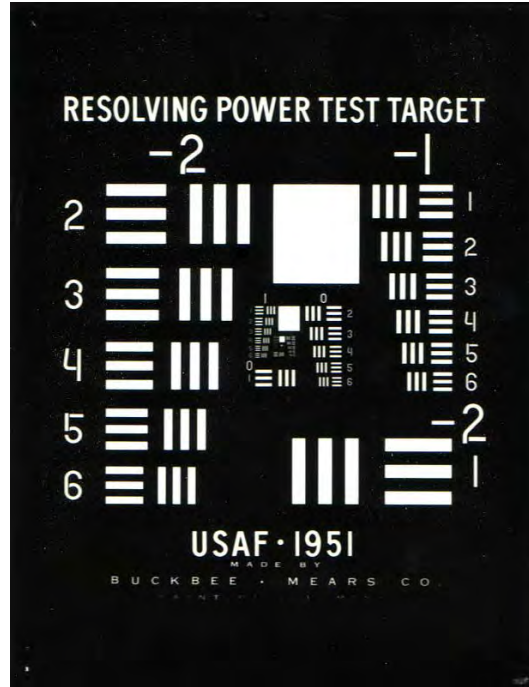


Figura 2-10: Placa de test USAF 1951. [41]

En la imagen 2-10 se observa la placa que se utiliza para la prueba de resolución, este formato consiste en grupos grandes que a su vez contienen subgrupos (elementos) numerados del 1 al 6, cada uno de 3 barras. Las escalas y dimensiones de las barras están dadas por la expresión

$$\text{Resolution (lp/mm)} = 2^{\text{Group} + (\text{element} - 1)/6} \quad (2-1)$$

con lp un par de líneas.

2.5. Espectrógrafo

La finalidad de usar un espectrógrafo es monitorear simultáneamente la región espectral completa ($\approx 200 - 1000 \text{ nm}$). Existen diferentes diseños de espectrógrafos tales como el Littrow,

Eber-Fastie, Czerny-Turner, Paschen-Runge, y crosses-Czerny-Turner [4].

El diseño se diferencia principalmente en los espejos que usa para colimar y enfocar la luz, si es uno o dos, y la posición de las ranuras respecto de la rendija. En la variante más común (Czerny-Turner, Figura 2-11), y la que se utiliza en esta tesis, la luz del plasma es la imagen en la entrada de la ranura. La luz que pasa a través de la ranura alcanza el primer espejo (M en figura 2-13) que colima la luz, dirigiéndola a la rendija (G en figura 2-13). Idealmente, la rendija se llena con la luz reflejada por el espejo para alcanzar el máximo poder de resolución. La luz se refleja fuera de la rendija a diferentes ángulos acorde a la longitud de onda. Esta luz llega a un segundo espejo (M en figura 2-11) que enfoca la luz, ahora en forma de espectro, al plano focal. Un arreglo de detectores registra la luz preservando la distribución horizontal de la luz a lo largo del plano focal. En un monocromador, un ranura posicionada en el plano focal permite que la luz en un rango espectral muy pequeño pase hasta un detector. El diseño de diferentes espectrómetros, como se ha mencionado, tiene ligeras variaciones, sin embargo la esencia es la misma.

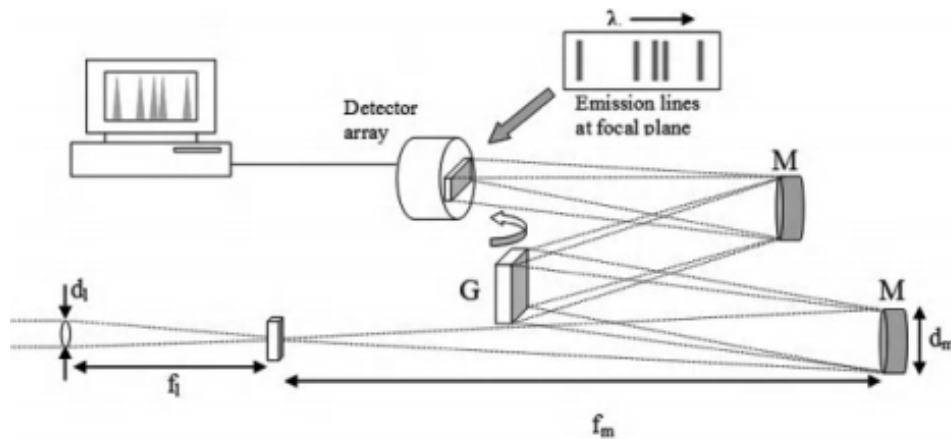


Figura 2-11: Toma de espectro LIBS en espectrómetro tipo Czerny-Turner y arreglo de detectores. Figura tomada de [4]

En los experimentos de esta tesis se usa un espectrómetro *SR – 303i – B, Andor Istar*.

2.5.1. Respuesta espectral (Calibración I)

Para poder asociar con mayor precisión el espectro de emisión a ajustes de intensidad es necesario realizar una calibración del espectrógrafo, usando una fuente de calibración cuyas líneas espectrales estén plenamente identificadas y asociadas a una longitud de onda específica. Para esto se usa una lámpara halógena de tungsteno ($SL1-Cal$, *StelarNet Inc.*) que provee un espectro de calibración en el rango de longitudes de onda usado ($\sim 200 - 1000 \text{ nm}$), teniendo entonces los datos suficientes para determinar los coeficientes de calibración adecuados para cada longitud de onda:

$$A(\lambda) = \frac{I_{\text{lampara}}}{I_{\text{espectro}}} \quad (2-2)$$

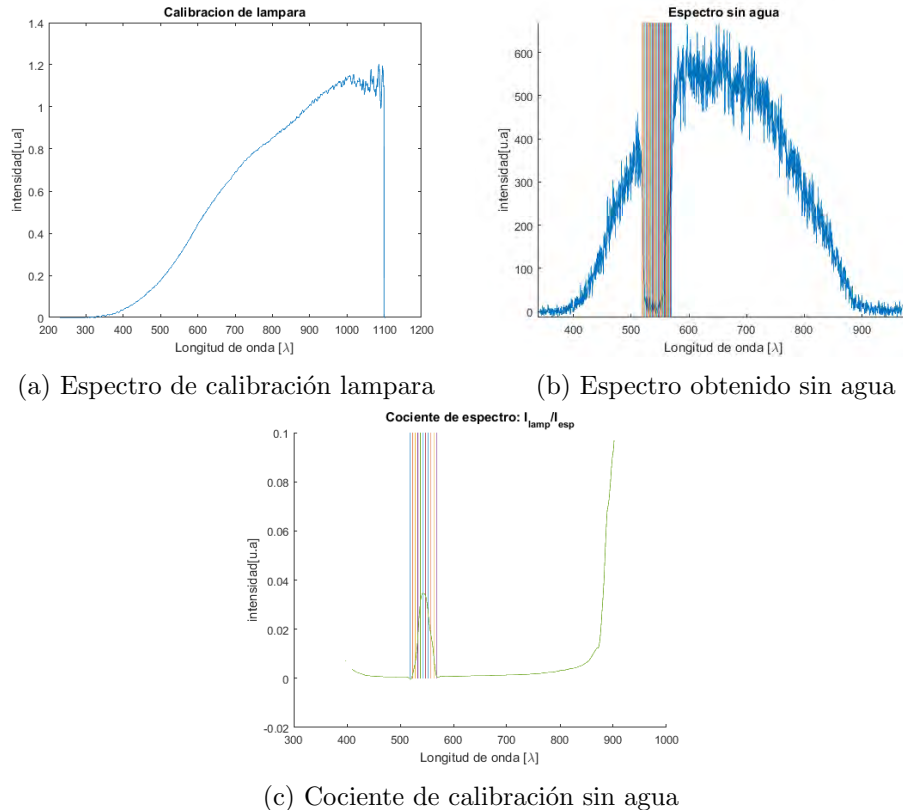


Figura 2-12: Calibración de I , en (b) y (c) se elimina el intervalo de longitudes de onda donde actúa el espejo dichroico, es decir, $515 - 575 \text{ nm}$. El espejo no transmite en esa región.

En la figura 2-12 se muestran las gráficas usadas para calibrar la intensidad del espectrógrafo;

en (a) se muestra el espectro que provee la lampara usada en el rango de longitudes de onda que va desde 200 nm hasta 1100 nm , en (b) el espectro obtenido con el espectrógrafo de la luz de la lampara pasando por agua y en (c) el cociente de las intensidades determinando I_{real} , es decir los coeficientes de calibración. En 2-12(b) y 2-12(c) se muestra una barra de colores en el intervalo $515 - 575\text{ nm}$, dado que los datos obtenidos ahí no se toman en cuenta por la acción de espejo dicróico.

Para realizar un análisis correcto de los datos obtenidos, se tiene que realizar también una calibración de la longitud de onda que mide el espectrógrafo, pues los corrimientos que existen en las longitudes de onda podrían afectar seriamente las mediciones. Para calibrar las líneas de emisión se usa una lampara de Mercurio-Argón (*HG1 Mercury Argon Calibration Source, Ocean Optics Inc.*) cuyas líneas de emisión están perfectamente determinadas y asociadas con una longitud de onda específica. Se obtiene el espectro de la lampara con el espectrógrafo y se compara la longitud de onda de las líneas de emisión obtenidas experimentalmente con las que provee el manual de la lámpara, realizando un ajuste lineal de los puntos que se obtienen graficando $\lambda_{instrumental}$ contra λ_{real} (figura 2-13) se obtienen los coeficientes que calibran el espectro.

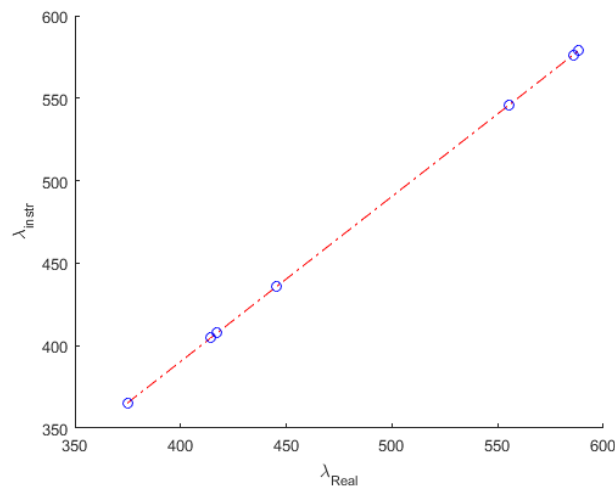


Figura 2-13: Calibración λ_{real} vs λ_{inst}

2.5.2. Espectro de cuerpo negro

Como se menciona en la sección 1.3.1, unas cuantas decenas de nanosegundos después de la formación del plasma se obtiene un espectro que es posible ajustar, mediante la ecuación 1-11, a la distribución de radiación de cuerpo negro. Usando el arreglo experimental descrito líneas arriba (Figura 2-1) se mandan pulsos de L_1 que generan el plasma en la muestra de agua, colectando la luz emitida y dirigiéndola hacia el espectrógrafo, obteniendo espectros para diferentes retrasos temporales comprendidos en el intervalo que va de 0 ns a 20 ns después del rompimiento, variando 5 ns cada vez.

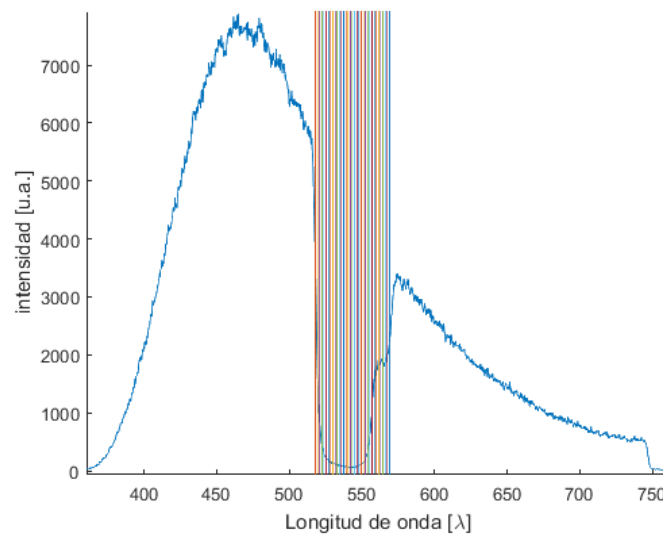


Figura 2-14: Espectro ajustable a cuerpo negro. Retraso de 10 ns . Se elimina el intervalo de longitudes de onda donde actúa el espejo dicróico, es decir, $525 - 575\text{ nm}$. El espejo no trasmite en esa región. Ancho de ventana temporal de 5 ns .

En la imagen 2-14 se observa el espectro obtenido con un retraso de 10 ns , observando nuevamente una sección donde los datos obtenidos se ignoran ($515 - 575\text{ nm}$) debido al espejo dicróico.

Para cada retraso se obtiene tanto el espectro emitido como una fotografía del plasma, realizando algunas repeticiones con fines estadísticos. El barrido se hace en un amplio intervalo de longitudes de onda $\sim 200 - 1000\text{ nm}$. Esto a través del programa *ANDOR-SOLIS*, cuya función específica es la toma de datos de naturaleza espectroscópica. Con el fin de poder analizar los datos, las fotografías obtenidas se exportan en formato *TIFF* y los espectros en un archivo

ASCII, para poder manipular ambos en el software de análisis matemático *Matlab*. Una vez que se exportan los espectros a *Matlab* es posible aplicar las calibraciones mencionadas en las subsecciones anteriores con el fin de lograr ajustes más reales.

Para ajustar los espectros se hace un programa que a su vez llama a la función de cuerpo negro (1-11) y a una función gaussiana que da un ancho σ (ecuación 2-3), para determinar con mayor precisión el parámetro de ajuste, es decir, la temperatura, T_e .

$$f(x) = ae^{-\frac{(x-T_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (2-3)$$

El programa y las funciones utilizadas se encuentran en el anexo 3.

2.5.3. Líneas de Balmer

A diferencia de la sección anterior, en un espectro más tardío (algunas decenas de nanosegundos después de la formación del plasma), la intensidad de este comienza a decaer, resultando posible observar las líneas de la serie de Balmer debido a la naturaleza de la muestra [14, 15, 23, 24].

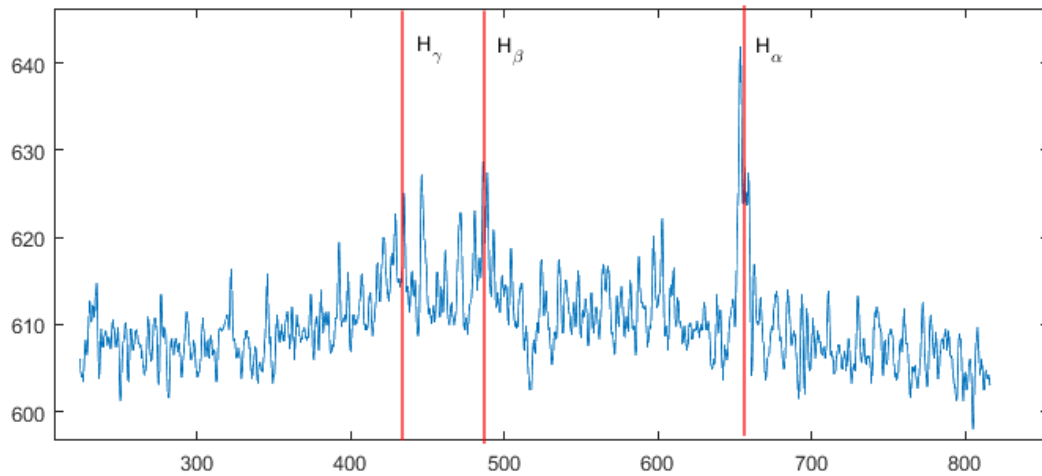


Figura 2-15: Espectro tardío del plasma. Las líneas rojas indican la longitud de onda asociada a los valores conocidos de las líneas de la serie de Balmer: $H_\alpha = 656.4 \text{ nm}$, $H_\beta = 486.1 \text{ nm}$ y $H_\gamma = 434.1 \text{ nm}$. Retraso de 70 ns . Ancho de ventana temporal 5 ns

Nuevamente el intervalo de longitudes de onda en que se hace el barrido es muy amplio

($\sim 200 - 1000 \text{ nm}$), el rango temporal va de 0 ns a 70 ns después de la formación del plasma, con variaciones de 10 ns . Para cada variación se obtiene el espectro y se exporta en formato *ASCII*, repitiendo 3 veces por cada retraso con fines estadísticos. En la imagen 2-15 se observa el espectro de la luz emitida por el plasma con un retraso de 70 ns después del rompimiento, notando la formación de picos en las longitudes de onda asociadas a las líneas de Balmer, es decir, en $\sim 650 \text{ nm}$ y en la región comprendida entre 400 y 500 nm

Para analizar los datos se exportan a *Matlab*, programando en este entorno un código capaz de seleccionar un intervalo de longitudes de onda y hacer un ajuste con la distribución de Lorentz en esa región [14, 15]. Una vez exportado, es necesario realizar nuevamente la calibración de los datos obtenidos con el espectrómetro. La distribución que se usa es la distribución de Cauchy-Lorentz, como se explica en la sección 1.3.4.

El programa de ajuste se encuentra en el anexo 5.

Capítulo 3

Resultados y conclusiones

Como se ha mencionado en los capítulos anteriores, el estudio de las características del rompimiento óptico y de la evolución de las características del plasma inducido por pulsos láser ha sido de creciente interés las últimas décadas. Se han realizado estudios, [2, 7, 12, 35], que trabajan en gases con diferentes grados de vacío, en líquidos, en sólidos y en una variedad de aerosoles. La muestra sobre la que se enfoca el pulso láser a lo largo de los experimentos realizados para esta tesis es agua bidestilada. Nos interesa analizar el plasma en agua para estimar tanto la temperatura como la densidad electrónica, así como estudiar la dinámica de la onda de choque y la burbuja cavitante.

A lo largo de este capítulo se muestran los resultados obtenidos en los experimentos descritos en el capítulo anterior, es decir, se detalla inicialmente la energía umbral de formación de plasma, así como la evolución y dinámica de la onda de choque y burbuja cavitante; estudiando después el ajuste de cuerpo negro al espectro temprano del plasma para determinar la temperatura electrónica (T_e) y, por último, se analiza el espectro tardío en la zonas de las líneas de Balmer a través del ajuste realizado con un perfil lorentziano para determinar la densidad electrónica (n_e), comparando este último con la condición de ETL de McWhirter.

3.1. Generación de plasma y energía umbral

Este experimento consiste en medir la energía umbral determinando la probabilidad de formación de plasma para diferentes energías. Tomamos $160 \mu J$ como energía inicial, *i.e.*, la

energía en la cual la probabilidad de formación del plasma es cero. Se hacen 5 variaciones en la energía en el intervalo comprendido entre $160 \mu J$ y $330 \mu J$, tomando 10 repeticiones por variación, es decir, se manda un pulso del láser a la muestra diez veces, contando cuantas veces se forma el plasma, determinando con esto la probabilidad de formación. Como se ha mencionado, la formación del plasma está acompañada de una pequeña explosión audible, misma que se utiliza para determinar si el plasma se ha formado o no. Además es posible observar en pantalla al plasma una vez se tienen sincronizados la iluminación, la ICCD y el láser.

Una vez tomados los datos es posible hacer una gráfica de la probabilidad de formación de plasma en función de la energía. Dicho ajuste se realiza con el programa de análisis de datos *Origin*.

El perfil de la función de probabilidad que mejor se ajusta al inducir el plasma en agua común es la función error, como se menciona en [38]. Se tiene que la función error esta definida como:

$$\text{erf}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-x}^x e^{-t^2} dt$$

En este caso, dado que la curva obtenida, figura 3-1, no está centrada en el origen, es necesario utilizar parámetros en el ajuste para obtener la función que se necesita. Utilizando

$$y = a + d \text{erf}(b(x + c)) \tag{3-1}$$

Donde a y d son constantes que determinan el centro de la curva (en y) y la mitad del ancho de la misma, en este caso ambos son 0.5 pues se necesita que la probabilidad se mueva entre 0 y 1; c es el centro de la curva (en x), y b una constante que es posible variar para determinar la pendiente en la parte central de la curva.

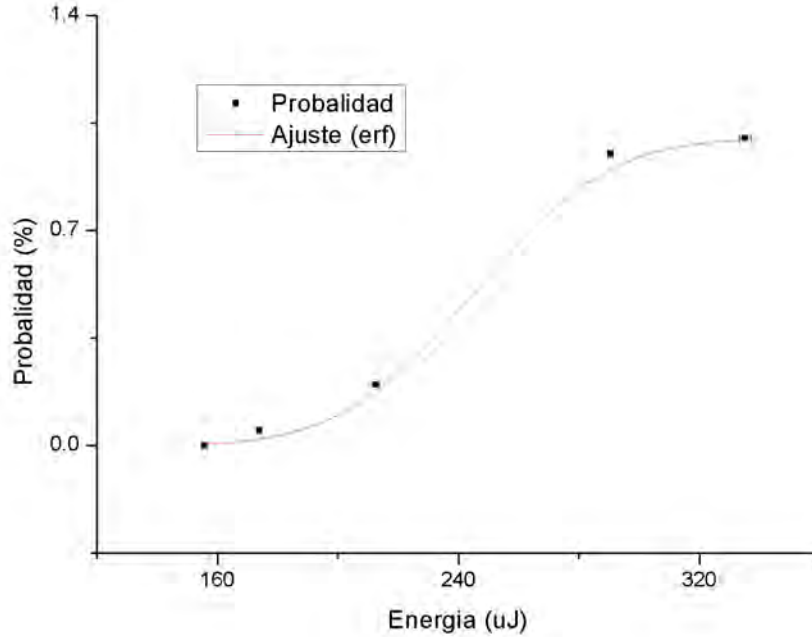


Figura 3-1: Gráfica de probabilidad de formación de plasma. Energía vs Probabilidad

En la figura 3-1 se muestra la gráfica de los datos obtenidos (puntos negros) a través del experimento descrito, teniendo la probabilidad de formación del plasma en función de la energía utilizada. Se muestra en la misma gráfica la curva de probabilidad de formación de plasma (línea roja), determinada, como se ha mencionado, por medio del ajuste con la función error; a partir de dicho ajuste se obtiene que d tiene el valor 0.02 y que la energía umbral para la formación del plasma, es decir, la energía en que se tiene 50% de probabilidad de formación (parámetro c), es de $245.5 \pm 6 \mu J$ para la duración de los pulsos usados ($6 ns$).

Se tiene entonces que la formación de plasma tiene un 100% de probabilidad para energías $\geq 335 \pm 6 \mu J$, mientras que para energías $\leq 155 \pm 6 \mu J$ la probabilidad es de 0%.

Una vez que se determina la energía umbral es posible estudiar la evolución temporal del plasma. En la figura 3-2 se muestran 4 fotografías tomadas con una cámara *CCD* con distintos retrasos temporales, el primero se toma como 0 dado que es el momento de formación del plasma, continuando con retrasos de $10 ns$. En la figura 3-3 se observa como evoluciona la intensidad de emisión en el tiempo, notando que es máxima a los $10 ns$ de formación y después comienza

a decaer. Poder obtener fotografías para estos retrasos temporales respecto del momento de la formación del plasma indica la posibilidad de obtener el espectro de la luz emitida, así como fotografías del plasma mismo, y estudiar diversas propiedades, es decir, la evolución de la onda de choque y la burbuja cavitante como se analiza en [9], así como la temperatura y densidad electrónica examinadas en [14, 15].

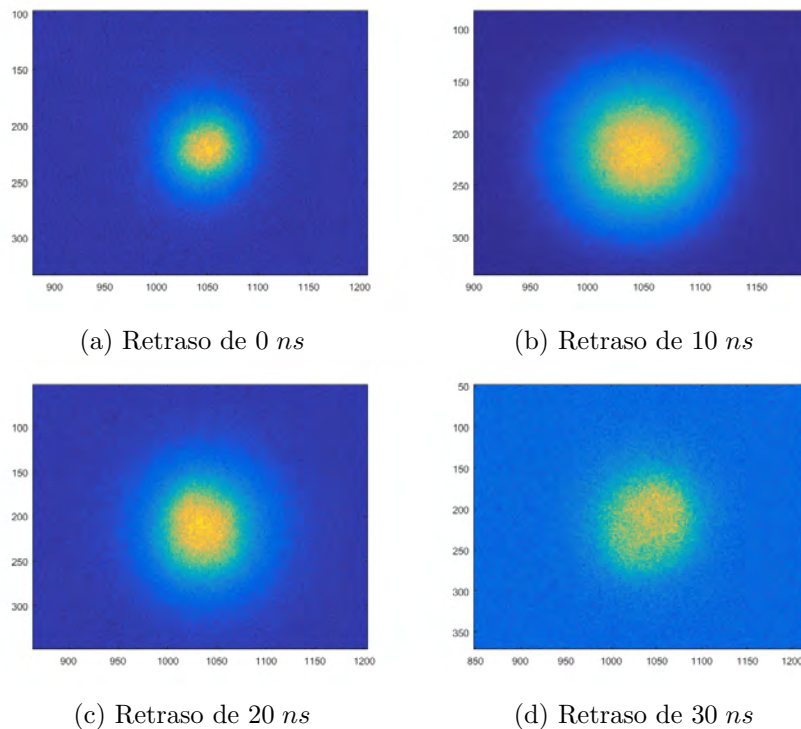


Figura 3-2: Fotografías de evolución temporal de la intensidad del plasma para retrasos entre 0 – 30 ns después del rompimiento. Estas fotografías se toman con una cámara CCD, captando la imagen que se forma sin pasar por el espectrómetro, determinando solo la intensidad de emisión del plasma para distintos retrasos temporales con respecto del momento de formación. Después esta cámara se sustituye por la ICCD, como se describe en el arreglo experimental, que permite mucho mejores mediciones.

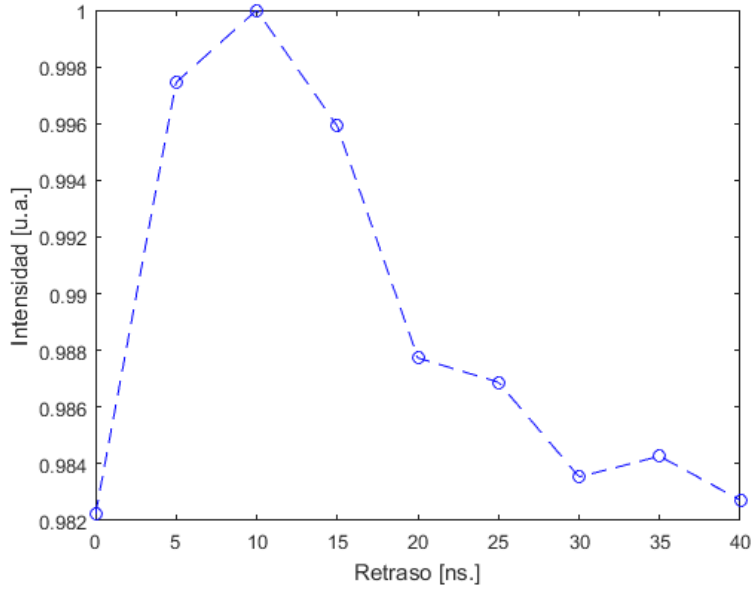
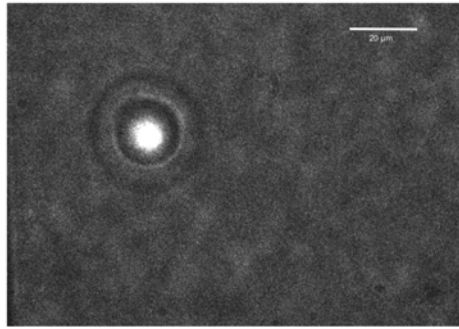


Figura 3-3: Gráfica de la evolución de la intensidad de la emisión plasma (normalizada) para retrasos temporales comprendidos en el rango 0 – 40 ns después de la formación. Esta evolución se determina a través de las fotografías que se toman con una cámara CCD, como se ejemplifica en la figura 3-2.

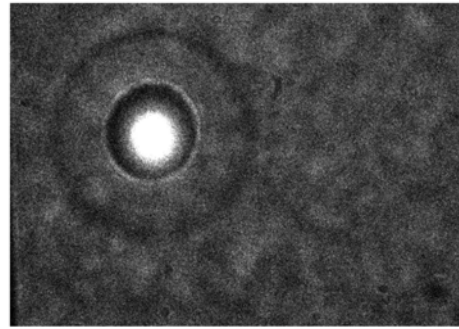
3.2. Dinámica de la burbuja cavitante y de la onda de choque

La formación de plasma se acompaña por una onda de choque y, siempre que se forme en un medio líquido, de una burbuja cavitante [9]. La expansión de ambas se analiza, como se ha mencionado, a través de la toma de fotografías con intervalos temporales crecientes tomando como cero el momento de formación del plasma.

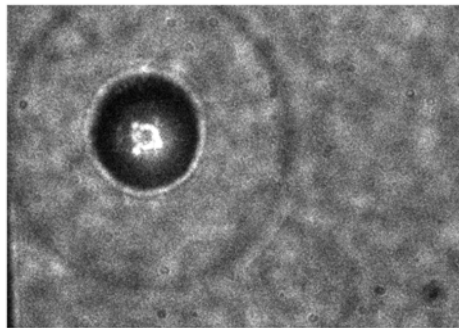
En la figura 3-4 es posible observar la evolución temporal de plasma para retrasos temporales comprendidos entre 4 ns (Fig 3-4(a)) y 37 ns (Fig. 3-4(f)), es decir, el intervalo temporal en el que es posible estudiar la evolución de la onda de choque y la burbuja; ambas son fácilmente visibles en las fotografías, la burbuja es la parte central oscura que se expande, mientras que la onda de choque parece un aro también oscuro que se comienza a ver desde la figura 3-4(a). Estos plasmas se generaron con energía de 320 μJ .



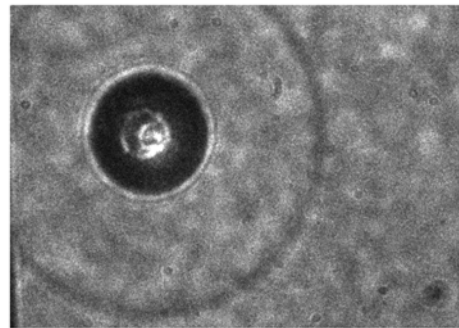
(a) Retraso de 4 ns



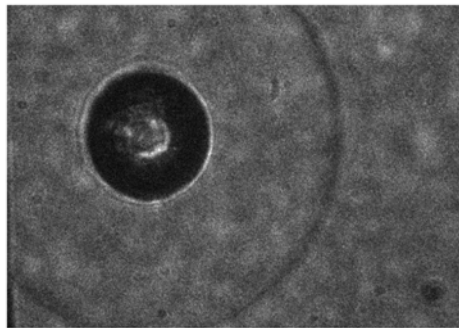
(b) Retraso de 10 ns



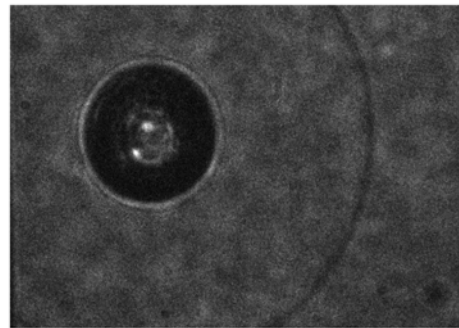
(c) Retraso de 19 ns



(d) Retraso de 25 ns



(e) Retraso de 28 ns



(f) Retraso de 37 ns

Figura 3-4: Evolución de la onda de choque y de la burbuja de cavitación

En la figura 3-4(a) se encuentra la escala (la barra blanca equivale a $20 \mu m$), determinada a partir de la calibración con la tarjeta USAF, como se menciona en la sección 2.4.2, con la que se determina que cada pixel de la fotografía equivale a $185.7 nm$. Por otro lado, es importante notar que el plasma se observa en las primera fotografías como la parte brillante central, y que

se deja de detectar en las fotografías $\sim 25 \text{ ns}$ después de su formación.

Para poder calcular las velocidades de expansión de la onda de choque (u_S) y de la burbuja cavitante (u_B) se determina el radio de ambas en cada fotografía midiendo los diámetros y dividiendo los valores entre dos (como sugiere [9]), para cada retraso temporal se promediaron los valores de tres fotografías.

En la figura 3-5 es posible observar la gráfica del radio de la onda de choque y de la burbuja cavitante en función del tiempo de retraso, así como la curva de ajuste tanto para la onda de choque como para la burbuja.

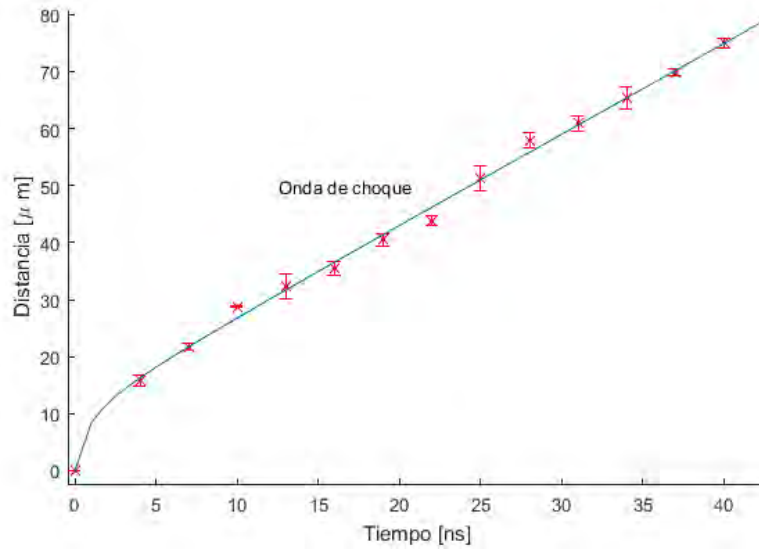
En ambos casos el ajuste para $r(t)$ es de la forma

$$y = \frac{p_1x^2 + p_2x + p_3b}{x + q_1} \quad (3-2)$$

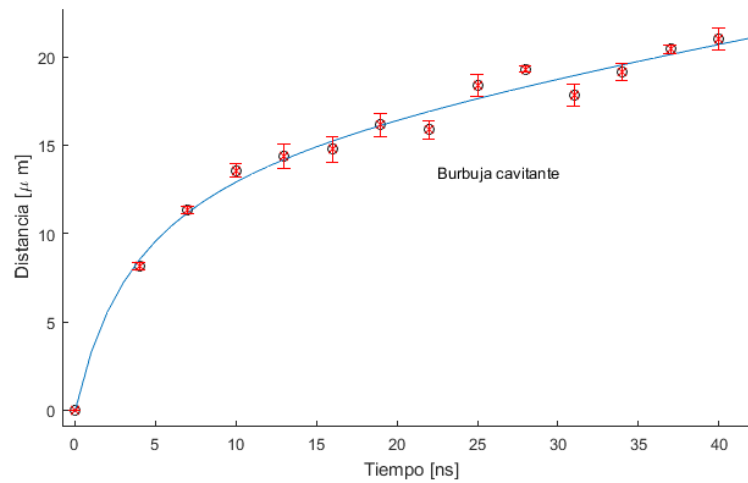
con p_1 , p_2 , p_3 y q_1 parámetros de ajuste. A partir de la pendiente de las curvas $r(t)$ es posible ahora determinar $u_S(t)$ y $u_B(t)$, para lo cual se toma la derivada de las funciones de ajuste. Una vez que se determina $u_S(t)$, en [9] se indica que, es posible también calcular la presión de choque ($p_s(r)$) a través de la relación

$$p_s = c_1\rho_0u_s(10^{(u_s-c_0)/c_2} - 1) + p_\infty \quad (3-3)$$

con ρ_0 la densidad del agua antes de la compresión por la onda de choque, c_0 la velocidad del sonido en agua, $c_1 = 5190 \text{ m/s}$, $c_2 = 25306 \text{ m/s}$ y p_∞ la presión hidrostática.



(a) Ajuste con cociente de polinomios para $r(t)$ de la onda de choque



(b) Ajuste con cociente de polinomios para $r(t)$ de la burbuja cavitante

Figura 3-5: Gráfica de la evolución temporal del radio, en función de tiempo, de la onda de choque y la burbuja de cavitación obtenida experimentalmente, así como ajustes polinomiales realizados.

Dicha relación se obtiene a partir de la conservación de momento en el frente de choque

$$p_S - p_\infty = u_S u_p \rho_0 \quad (3-4)$$

y en la información de la curva de Hugoniot determinados por Rice y Walsh [30]

$$u_p = c_1(10^{(u_s - c_0)/c_2}) - 1 \quad (3-5)$$

donde u_p es la velocidad de un fracción de fluido detrás del frente de choque.

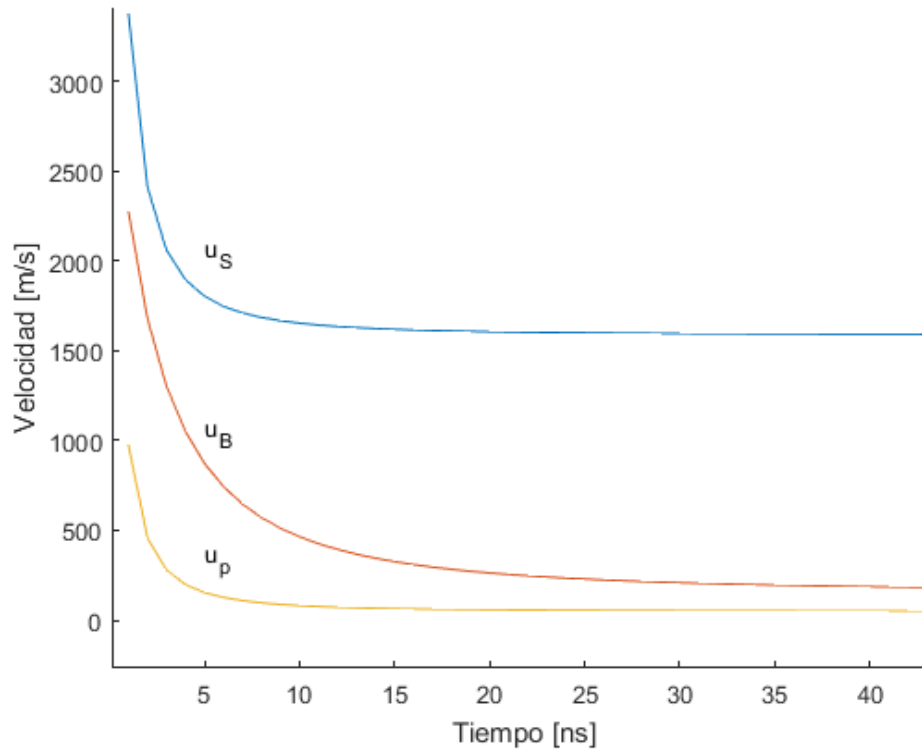


Figura 3-6: Velocidad de la onda de choque u_s , de la burbuja cavitante u_B y de la partícula detrás del frente de choque u_p determinadas experimentalmente

En la figura 3-6 se observa las curvas obtenidas a partir de derivar los polinomios de ajuste, es decir las velocidades de la onda de choque u_s y de la burbuja cavitante u_B , así como u_p , velocidad determinada mediante la ecuación 3-5. Las constantes que se usan son: $\rho_0 = 998 \text{ kg/m}^3$, $c_0 = 1483 \text{ m/s}$ y $p_\infty = 100 \text{ kPa}$.

La velocidad inicial de la onda de choque es $u_s = 3378 \pm 172 \text{ m/s}$ que es aproximadamente 2.27 veces la velocidad del sonido en el agua. Por otro lado, la velocidad inicial de la burbuja cavitante es $u_B = 2274 \pm 151 \text{ m/s}$, es decir, 1.53 veces la velocidad del sonido en agua. La velocidad que alcanza una fracción de fluido detrás de la onda de choque es $974 \pm 94 \text{ m/s}$, justo después del rompimiento óptico. Mientras que la presión de choque inicial es $p_{S\text{máx}} =$

$3279 \pm 108 \text{ MPa}$, es decir, en el momento justo después de la formación del plasma. Como puede observarse en la figura 3-7, la presión inicial es muy alta y decae rápidamente.

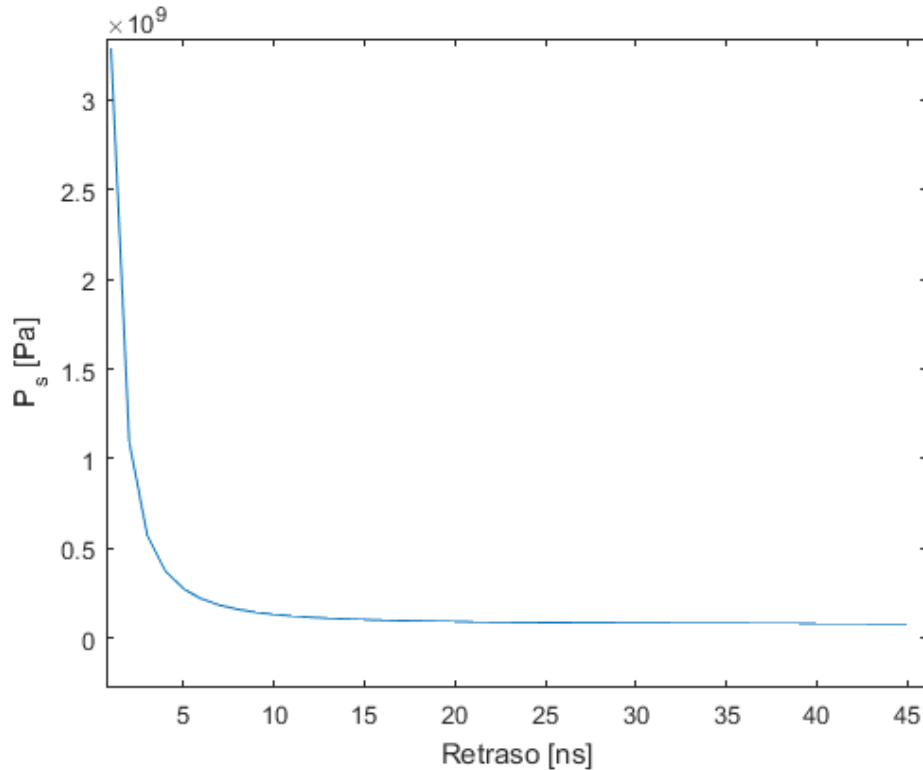


Figura 3-7: Velocidad de la onda de choque u_S , de la burbuja cavitante u_B y de la partícula detrás del frente de choque u_p determinadas experimentalmente

3.3. Espectro de cuerpo negro: Temperatura

Para poder determinar T_e es necesario analizar los espectros obtenidos durante los primeros nanosegundos de vida del plasma. En la figura 3-8 se observa la evolución temporal del espectro en el intervalo $0 - 40 \text{ ns}$. Notando cómo un espectro temprano tiene mayor intensidad y que la misma disminuye conforme el plasma evoluciona en el tiempo. Una vez que se realizan las calibraciones a los espectros se decide estudiar la evolución de la temperatura solo hasta 20 ns , pues para tiempos mayores la intensidad decae lo suficiente para que las líneas espectrales comienzan a tomar importancia, por lo que se pierde el espectro continuo. Es importante notar que los datos comprendidos en el intervalo $515 - 575 \text{ nm}$ no se toman en cuenta, y que de hecho

aparecen como un 'hoyo' en los espectros, lo cual, como se ha mencionado, es debido a que el espejo dicróico no transmite en esa región.

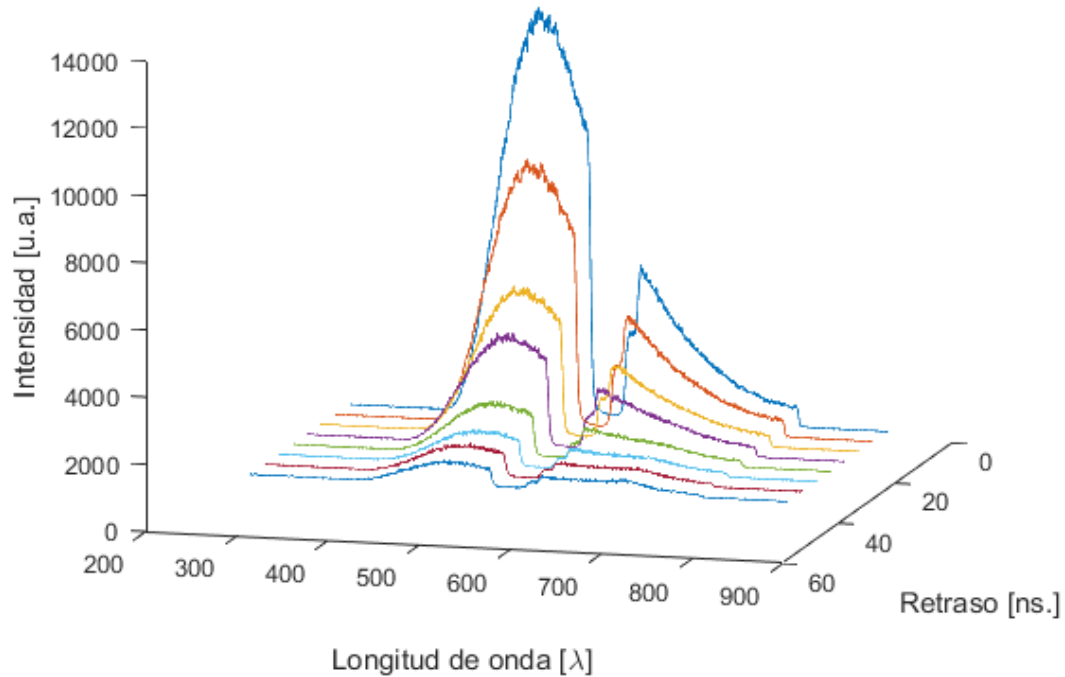


Figura 3-8: Evolución de espectro temprano (0 – 40 ns). Ancho de la ventana temporal 5 ns

Una vez que se obtienen los espectros, sección 2.5.2, y se hace la respectiva calibración, es posible realizar el ajuste a los mismos utilizando la Ley de Planck (radiación de cuerpo negro)

$$B_{\lambda}(\lambda, T) = P_1 \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{k_B \lambda T}} - 1} + P_2 \quad (3-6)$$

donde k_B la constante de Boltzman, h la constante de Planck, y c la velocidad de la luz en el material, y P_1 y P_2 parametros de ajuste.

El ajuste se realiza sobre la región comprendida entre 480 y 660 nm, eliminando los datos inservibles, es decir, la región donde actúa el espejo dicróico (515 – 575 nm), tomando el promedio sobre 3 espectros para cada retraso temporal.

En la figura 3-9 se observa el ajuste realizado a los espectros obtenidos para retraso que van de 0 ns hasta 20 ns después del rompimiento. Los parámetros obtenidos para cada ajuste se

observan en el cuadro 3-1.

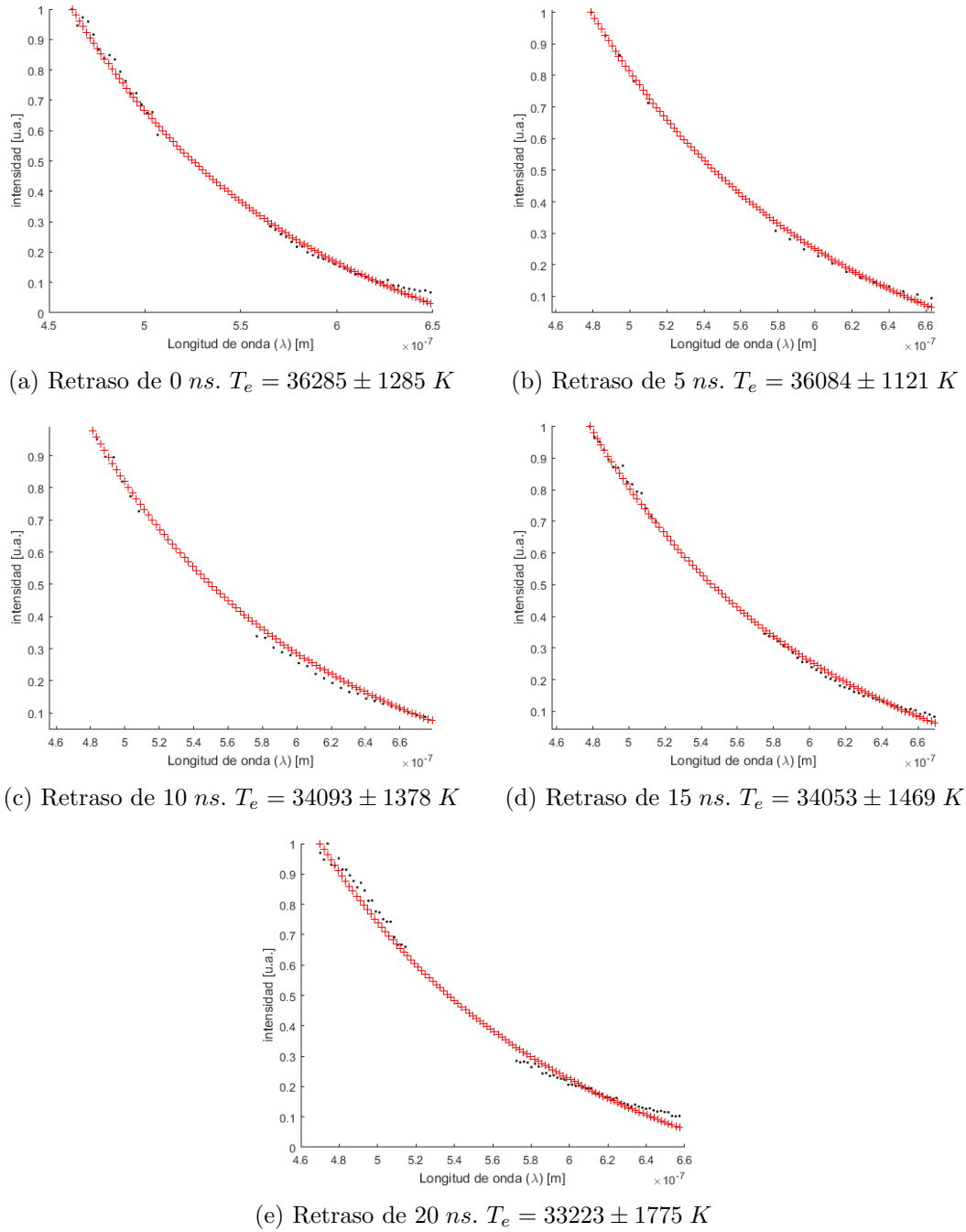


Figura 3-9: Ajustes de cuerpo negro a espectros con diferentes retrasos temporales

Retraso [ns]	P_1	P_2	T_0
0	0.95×10^{-7}	-4.52	36285
5	3.25×10^{-7}	-12.98	36084
10	2.05×10^{-7}	-6.58	34093
15	1.03×10^{-7}	-3.67	34053
20	0.74×10^{-7}	-2.71	33223

Cuadro 3-1: Parámetros para ajustes de espectros con retrasos entre 0 ns y 20 ns después del rompimiento. El parámetro T_0 es la temperatura electrónica, T_e .

El parámetro de ajuste T_0 es la temperatura que se busca, es decir la temperatura electrónica. Las temperaturas para cada retraso se pueden observar en el Cuadro 3-2.

Retraso[ns]	$T_e [K]$
0	36285 ± 1285
5	36084 ± 1121
10	34093 ± 1378
15	34053 ± 1469
20	33223 ± 1775

Cuadro 3-2: Temperatura electrónica para diferentes retrasos temporales

Pasando estas temperaturas a eV se tiene que $T_e \sim 3eV$.

3.4. Líneas de Balmer: Densidad electrónica

Para determinar la densidad electrónica es necesario estudiar el espectro tardío del plasma. En la figura 3-10 se observa la evolución del espectro del plasma para retrasos comprendidos entre 35 ns y 70 ns, notando como la intensidad decrece rápidamente y el espectro pasa de ser continuo a mostrar picos en ciertas zonas. Nuevamente, los datos comprendidos en el intervalo 515 – 575 nm no se toman en cuenta debido al espejo dicróico.

Como se mencionó en la sección 1.3.3 y 1.3.4, así como en 2.5.4, los picos en el espectro de emisión se asocian con las líneas de la serie de Balmer.

Se ha explicado también que, el ancho que presentan se debe al ensanchamiento Stark y un ajuste lorentziano [12, 23, 24] permite cuantificar ciertos parámetros tales como el centro del pico y el FWHM, el cual se utiliza para calcular n_e . La función Lorentziana de ajuste usada es

$$y(x) = \frac{P1}{(X - P2)^2 + P3} + P4 \quad (3-7)$$

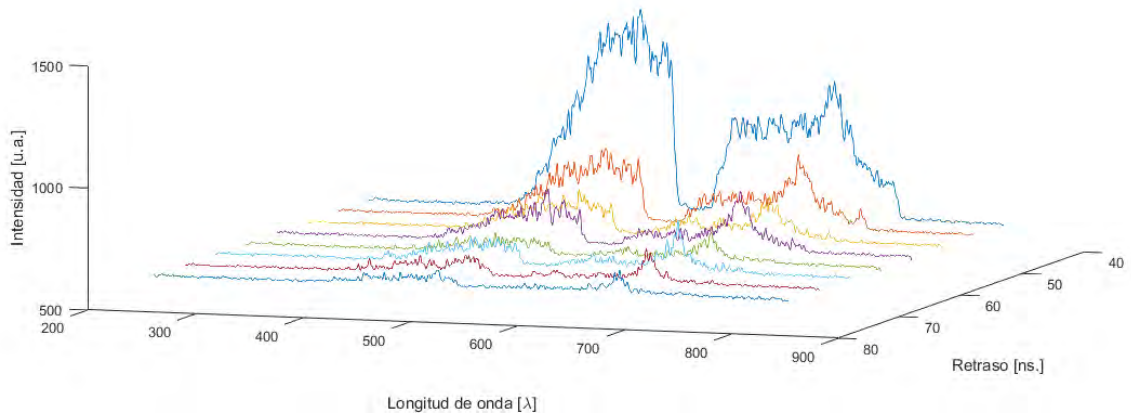
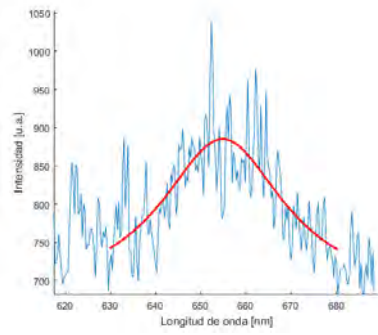
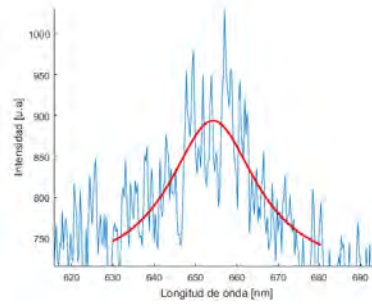


Figura 3-10: Evolución de espectro tardío. Entre 35 ns y 70 ns después del rompimiento. Ventana temporal de 5 ns

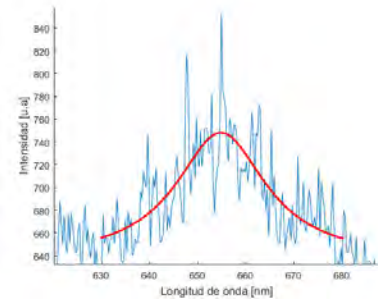
Donde $P1$, $P2$, $P3$ y $P4$ son parámetros de ajuste, siendo estos el área debajo de la curva, el centro del pico, el cuadrado de la FWHM y el desplazamiento en y , respectivamente. En la figura 3-11 se muestran espectros (azul) con retrasos que van de 35 ns hasta 70 ns en la región comprendida entre 620 nm y 680 nm, realizando el ajuste con la función lorentziana (rojo) tomando como centro el valor correspondiente al máximo del espectro en ese rango y dando 20 nm a cada lado de dicho máximo para un mejor ajuste. El programa de ajuste mediante la función lorentziana de ajuste que se proporciona en [31].



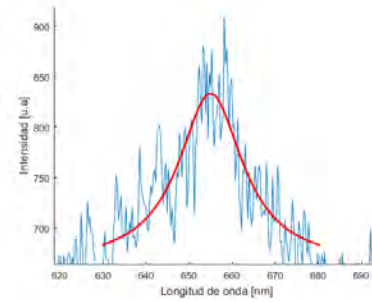
(a) Retraso de 35 ns



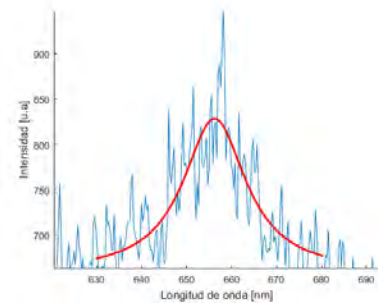
(b) Retraso de 40 ns



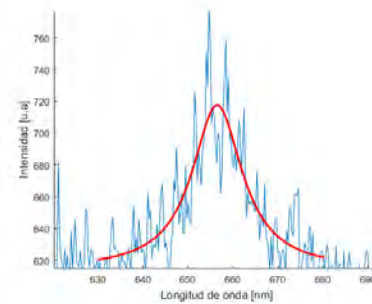
(c) Retraso de 45 ns



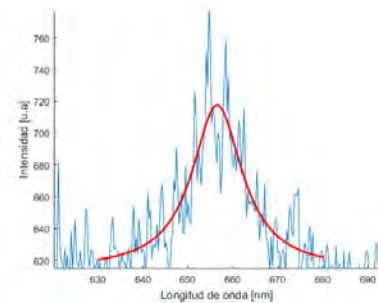
(d) Retraso de 50 ns



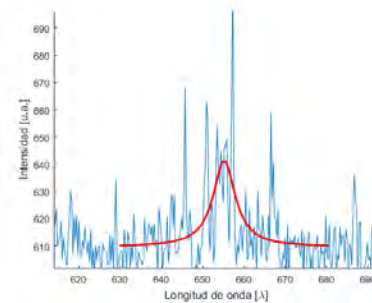
(e) Retraso de 55 ns



(f) Retraso de 60 ns



(g) Retraso de 65 ns



(h) Retraso de 70 ns

Figura 3-11: Ajuste con perfiles lorentzianos del espectro en la región de la línea H_{α} . Retrasos comprendidos entre 35 ns y 70 ns después del rompimiento.

Una vez que se realiza el ajuste para cada espectro se obtiene el promedio de los centros, determinando que el centro experimental de la línea alfa de la serie de Balmer para el plasma inducido en una muestra de agua corresponde a $655.11 \pm 1.9 \text{ nm}$. En el cuadro 3-3 se tabulan los valores de la FWHM y de la densidad electrónica obtenida para cada retraso temporal. Esto conociendo que el parámetro de ajuste $P3$ es el cuadrado de la FWHM y teniendo que para H_α

$$n_e = 10^{23} \times (w_{SA}/1.098)^{1.47135} \quad (3-8)$$

donde w_{SA} es la FWHM Lorentziana. Notamos como para cada retraso la densidad electrónica disminuye, comenzando con $n_e = (54.91 \pm 7.9) \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, y finalizando con $n_e = (10.73 \pm 2.79) \text{ m}^{-3}$ para 35 ns y 70 ns después del rompimiento, respectivamente.

Retraso[ns]	FWHM [nm]	Densidad $\times 10^{23} [\text{m}^{-3}]$
35	16.71 ± 4.49	54.9 ± 7.9
40	12.91 ± 3.24	37.5 ± 4.9
45	11.41 ± 2.63	31.3 ± 3.6
50	9.10 ± 3.12	22.4 ± 4.6
55	8.53 ± 2.54	20.4 ± 3.4
60	7.66 ± 1.68	17.4 ± 1.8
65	6.81 ± 2.46	14.6 ± 3.2
70	5.50 ± 2.21	10.73 ± 2.7

Cuadro 3-3: Línea H_α . FWHM y densidad electrónica para diferentes retrasos temporales

De forma análoga, para H_β se realizan ajustes con la misma función (ecuación 3-9), pero esta vez sobre el intervalo de longitudes de onda comprendidas entre 465 nm y 505 nm , es decir, 40 nm tomando como centro el valor correspondiente al máximo en ese rango y dando 20 nm a cada lado, esto con el fin de tener un mejor ajuste. A diferencia de los ajustes realizados para H_α , para H_β no se encuentran resultados consistentes debido a que el error en el ajuste es muy grande, el valor de los errores es de la misma magnitud que el valor medido. Por ejemplo, para un retraso de 40 ns después del rompimiento, el valor de la FWHM es de $2.11 \pm 3.09 \text{ nm}$. Esto

puede ser debido a que hay mucho ruido en la zona de los espectros analizada; mientras que la zona de H_α lo hubo mucho menos, permitiendo obtener buenos ajustes lorentzianos.

3.5. Conclusiones

La energía umbral (50% de probabilidad de formación de plasma) que se obtiene experimentalmente es de $245.5 \pm 6 \mu J$, energía que es consecuente con los resultados obtenidos en [38]. En dicha referencia se utiliza agua destilada obteniendo una energía umbral de $2.2 mJ$. La diferencia que se presenta puede ser debida a varias razones, entre ellas el nivel de pureza de la muestra, la forma de enfoque, la duración temporal del pulso láser, la longitud de onda que emite el láser, entre otras.

La velocidad máxima de la onda de choque resulta ser $u_{S_{max}} = 3378 \pm 172 m/s$, que es aproximadamente 2.27 veces la velocidad del sonido en el agua. Por otro lado, la velocidad máxima de la burbuja cavitante es $u_{B_{max}} = 2274 \pm 151 m/s$, es decir, 1.53 veces la velocidad del sonido en agua. La velocidad máxima que alcanza una fracción de fluido detrás de la onda de choque es $974 \pm 94 m/s$, y es justo después del rompimiento óptico. Mientras que $p_{s_{max}} = 3279 \pm 108 MPa$, también en ese momento y decae rápidamente hasta casi la presión hidrostática; el error de $108 MPa$ es pequeño comparado con el valor medido, sin embargo es aproximadamente 1×10^5 veces la presión atmosférica, lo cual nos habla de la magnitud de las presiones que se generan. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en [9], donde al usar pulsos de $6 ns$ con $1 mJ$ se obtiene $u_{S_{max}} = 3050 m/s$ y $u_{B_{máx}} = 1850 m/s$, mientras que $u_{S_{max}} = 2500 m/s$ y $u_{B_{máx}} = 390 m/s$ para pulsos de $300 ps$ y $50 \mu J$; determinando también que $p_{s_{max}} \simeq 2400 MP$ para los pulsos de nanosegundos y $p_{s_{max}} \simeq 1300 MP$ para los pulsos de picosegundos, refiriéndose estos valores a la locación mas cercana al plasma, es decir, justo después del rompimiento.

A través del ajuste del espectro temprano del plasma con la función de cuerpo negro se determina que la temperatura electrónica se encuentra cerca de $35000 K$, es decir, $\simeq 3 eV$. Además, la densidad electrónica, n_e , que se determina a través del ajuste lorentziano de H_α , va de $54.91 \pm 7.9 \times 10^{23} m^{-3}$ a $5.5 \pm 2.7 \times 10^{23} m^{-3}$ para $35 ns$ y $70 ns$ después del rompimiento, respectivamente.

Dichos valores, tanto para T_e como para n_e concuerdan con los resultados de [34], [18] y [14]; en el primero el plasma se induce en agua con energías $\sim mJ$ y con retrasos en el intervalo $0.2 - 20 \mu s$, obteniendo $n_e \simeq 10^{23} m^{-3}$ y $T_e \simeq 7550 K$, aunque este último por un método distinto (curva de Boltzman); en la referencia [18] el plasma se induce también en agua, pero con un láser de Ti:Sapphire y con pulsos de fs , con temperatura de $6000 K$ y $4000 K$, para retrasos de $20 ns$ y $40 ns$, respectivamente, obteniendo n_e igual a $2.3 \times 10^{21} m^{-3}$ y $9.3 \times 10^{20} m^{-3}$, para los mismos retrasos; por último, en [14], se induce el rompimiento óptico en flujo constante de metano, con energías de mJ y retrasos temporales de $0.4 \mu s$ a $2.1 \mu s$, determinando n_e entre 0.5 y $5 \times 10^{23} m^{-3}$, así como T_e del orden de 10^5 . Las temperaturas obtenidas son del mismo orden que consultadas en las referencias mencionadas, con diferencias debido, entre otras cosas, al intervalo temporal de medición y a la energía umbral de formación.

El centro $H_{\alpha \text{ teo}}$ de la serie de Balmer para el plasma inducido en una muestra de agua corresponde a $655.11 \pm 1.9 nm$, que tiene buena correspondencia con el valor teórico: $H_{\alpha \text{ teorica}} = 656.3 nm$.

Como se menciona en la sección 1.1.3, según [32, 34] el límite mas bajo de la densidad electrónica para la cual se satisface la condición de LTE es $n_e \geq 9 \times 10^{20} m^{-3}$ dada por la relación de McWhirter

$$n_e \geq 1.6 \times 10^{12} (\Delta E)^3 T^{1/2}$$

donde ΔE es la energía de la transición mas larga. ($\Delta E_{H_{\alpha}} = 12.09 eV$).

Por otro lado, en [18] la densidad electrónica necesaria para satisfacer el criterio de LTE es $9.8 \times 10^{18} m^{-3}$, donde se utiliza la formula de Griem [35] para determinar dicha densidad

$$n_e \geq 7 \times 10^{18} \frac{z^7}{n^{17/2} \left(\frac{T}{z^2 H_{\alpha}} \right)^{1/2}}$$

con n el numero cuántico principal. Esta última ecuación difiere de la anterior pues aquí se usa que las transiciones en estudio están en el rango de estados altamente excitados, mientras que la usada en [34] se encuentran en el rango de transiciones de resonancia.

Se utilizan los artículos mencionados, [18] y [34], para comparar las condiciones de LTE

pues en ambos se induce el plasma en agua con condiciones parecidas a las que se tratan en este trabajo. Los resultados aquí presentados sobrepasan mínimo por dos ordenes la condición de ETL. Utilizando la relación de McWriter con los valores de n_e y T_e obtenidos a lo largo de este trabajo se determina que la n_e mínima para satisfacer la condición de ETL es $\sim 6 \times 10^{23} m^{-3}$, notando que solo después de los 70 ns esto se deja de cumplir; sin embargo es importante notar que las mediciones que se realizan en este trabajo no son en el mismo intervalo temporal, la temperatura electrónica se obtiene en los primeros nanosegundos de vida del plasma, mientras que la densidad electrónica se calcula a partir de 40 ns después de la formación del plasma. La n_e mínima determinada por la relación de McWriter se calcula utilizando los valores de temperatura de los primeros nanosegundos, mismos que comienzan a decaer conforme pasa el tiempo, por lo que la n_e mínima es en realidad menor que la calculada.

Es posible justificar también que al medir la temperatura en los primeros nanosegundos de vida del plasma se cumple también la condición de ETL, pues la densidad electrónica es mucho mayor siempre al formarse el plasma y esta comienza a decaer conforme pasa el tiempo. Si el plasma satisface la condición de McWhirter para el plasma a los 40 ns de vida, tomando $T_e \approx 3 eV$, también lo hará para tiempos menores.

Apéndice A

Energía cinética por grado de libertad

Un gas en equilibrio térmico tiene partículas con todas las velocidades, y la distribución mas probable de esas velocidades es conocida como *distribución de Maxwell*. Por simplicidad se considera un gas en el cual las partícula se pueden mover solo en una dimensión. La distribución de Maxwell en una dimension esta dada por

$$f(u) = A \exp\left(-\frac{1}{2}mu^2/k_B T\right) \quad (\text{A-1})$$

con $f du$ es el número de partículas por m^{-3} con velocidad entre u y $u + du$, $\frac{1}{2}mu^2$ es la energía cinética, y k_B es la constante de Boltzman. La densidad n , o número de partículas por m^3 , está dado por

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} f(u) du \quad (\text{A-2})$$

La constante A está relacionada con la densidad n , y resulta claro que utilizando la propiedad de toda distribución de probabilidad, es decir, que la integral sobre todo el espacio es la unidad, se obtiene que

$$A = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \quad (\text{A-3})$$

El ancho de la distribución está caracterizado por la constante T , a la cual llamamos temperatura. Para determinar el significado exacto de T , podemos calcular la energía cinética promedio

de las partículas en esta distribución:

$$E_{AV} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m u^2 f(u) du}{\int_{-\infty}^{\infty} f(u) du} \quad (\text{A-4})$$

Definiendo

$$v_{th} = (2k_B T/m)^{1/2} \quad \text{y} \quad y = u/v_{th} \quad (\text{A-5})$$

podemos escribir la ecuación A – 1 como

$$f(u) = A \exp(-u^2/v_{th}^2)$$

y la ecuación A – 4 como

$$E_{AV} = \frac{\frac{1}{2} m A v_{th}^3 \int_{-\infty}^{\infty} (\exp(-y^2)) y^2 dy}{A v_{th} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-y^2) dy}$$

La integral en el numerador es integrable por partes

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} y [\exp(y^2)] y dy &= \left[-\frac{1}{2} [\exp(-y^2)] y \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} -\frac{1}{2} \exp(-y^2) dy \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-y^2) dy \end{aligned}$$

Teniendo entonces

$$E_{AV} = \frac{1}{2} m A v_{th}^3 \frac{1}{2} A v_{th} = \frac{1}{4} m v_{th} = \frac{1}{2} k_B T \quad (\text{A-6})$$

Entonces, la energía cinética promedio es $\frac{1}{2} k_B T$. Resulta sencillo extender este resultado a tres dimensiones. La distribución de Maxwell es entonces:

$$f(u, v, w) = A_3 \exp[-\frac{1}{2} m (u^2 + v^2 + w^2) / K_b T] \quad (\text{A-7})$$

donde

$$A_3 = m \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \quad (\text{A-8})$$

La energía cinética promedio es

$$E_{AV} = \frac{\iiint_{-\infty}^{\infty} A_3 \frac{1}{2} m (u^2 + v^2 + w^2) \exp[-\frac{1}{2}(u^2 + v^2 + w^2)/k_B T] du dv dw}{\iiint_{-\infty}^{\infty} A_3 \exp[-\frac{1}{2}(u^2 + v^2 + w^2)/k_B T] du dv dw}$$

Notando que esta expresión es simétrica en u , v y w , dado que la distribución de Maxwell es isotrópica. Consecuentemente, cada uno de los tres términos en el numerados es el mismo que los otros, por lo que necesitamos solo evaluar el primer término y multiplicar por tres:

$$E_{AV} = \frac{3A_3 \int \frac{1}{2} m u^2 \exp(-\frac{1}{2} m u^2 / k_B T) du \int \int \exp[-\frac{1}{2} m (v^2 + w^2) / k_B T] dv dw}{A_3 \int \exp(-\frac{1}{2} m u^2 / k_B T) du \int \int \exp[-\frac{1}{2} m (v^2 + w^2) / k_B T] dv dw}$$

Usando el resultado previo, tenemos que

$$E_{AV} = \frac{3}{2} k_B T \tag{A-9}$$

El resultado general es que E_{AV} es igual a $\frac{1}{2} k_B T$ por grado de libertad.

Apéndice B

Longitud de Debye

Supongamos que intentamos aplicar un campo eléctrico a un plasma insertando dos 'bolas' de prueba conectadas a una batería. Las 'bolas' atraerían partículas de la carga opuesta, y casi inmediatamente una nube de iones rodearían la bola negativa y una nube de electrones rodearía la bola positiva. Si el plasma fuese frío y no hubiese movimientos térmicos, solo podría haber tantas cargas en la nube como las hay en la 'bola'; el *escudo* sería perfecto, y ningún campo eléctrico estaría presente en el plasma fuera de las nubes. Por otro lado, si la temperatura es finita, las partículas que están en el límite frontera de la nube, donde el campo eléctrico es débil, tienen energía térmica suficiente para escapar del potencial electrostático. El 'límite' de la nube se da al radio donde la energía potencial es aproximadamente igual a la energía térmica $k_B T$ de las partículas, y el 'escudo' no es completo.

Potenciales del orden de $k_B T/e$ pueden filtrarse dentro del plasma y causar que campos eléctricos finitos existan ahí. El cálculo de la longitud de la nube de carga se basa en el desarrollo teórico de [1]. Imaginemos el potencial ϕ en el plano $x = 0$ está fijo a un valor ϕ_0 por una rejilla perfectamente transparente. Deseamos calcular $(\phi(x))$. Por simplicidad, se asume que la razón de las masas ión-electrón M/m es infinita, de tal forma que los iones no se muevan sino que formen un fondo de carga positiva. Para ser más precisos, podemos decir que M/m es lo suficientemente largo para que la inercia de los iones evita que se tengan movimientos significativo en la escala del experimento. La ecuación de Poisson en una dimensión es

$$\epsilon_0 \nabla^2 \phi = \epsilon_0 \frac{d^2 \phi}{dx^2} = -e(n_i - n_e) \quad (Z = 1) \quad (\text{B-1})$$

Si la densidad lejana es n_∞ , tenemos que

$$n_i = n_\infty \quad (\text{B-2})$$

En la presencia de una energía potencial $q\phi$, la función de distribución electrónica

$$f(u) = A \exp(-(\frac{1}{2}mu^2 + 1\phi)/k_B T_e) \quad (\text{B-3})$$

Esta última expresión indica que hay menos partículas en lugares donde el potencial es grande, dado que no todas las partículas tiene energía suficiente para estarlo. Integrando $f(u)$ sobre u , fijando $q = -e$, y notando que $n_e(\phi \rightarrow 0) = n_\infty$, encontrando que

$$n_e = n_\infty \exp(e\phi/k_B T_e) \quad (\text{B-4})$$

Sustituyendo n_i y n_e en la ecuación $B - 1$, tenemos

$$\epsilon_0 \frac{d^2\phi}{dx^2} = en_\infty \left[\exp\left(\frac{e\phi}{k_B T_e}\right) - 1 \right] \quad (\text{B-5})$$

En la región dónde $|e\phi/k_B T| \ll 1$, podemos expandir en serie de Taylor

$$\epsilon_0 \frac{d^2\phi}{dx^2} = en_\infty \left[\frac{e\phi}{k_B T_e} + \frac{1}{2} \left(\frac{e\phi}{k_B T_e} \right)^2 + \dots \right] \quad (\text{B-6})$$

Ninguna simplificaciones es posible en la región cerca de la rejilla, donde $|e\phi/k_B T|$ puede ser muy grande. Afortunadamente, esta región no contribuye mucho al grosor de la nube, dado que el potencial decae rápidamente aquí. Teniendo solo los términos lineales de la ecuación $B - 6$, tenemos:

$$\epsilon_0 \frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{e^2 n_\infty}{k_B T_e} \phi \quad (\text{B-7})$$

Definiendo

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 K_B T_e}{e^2 n} \right)^{1/2} \quad (\text{B-8})$$

donde n sustituye a n_∞ , podemos escribir la solución de la ecuación $B - 7$ como

$$\phi = \phi_0 \exp(-|x|/\lambda_D) \quad (\text{B-9})$$

La cantidad λ_D es llamada longitud de Debye, es una medida de la distancia de apantallamiento o delgadez de la nube (capa).

Apéndice C

Dinamica de onda de choque y burbuja cavitante: Programas

Para poder estudiar la dinámica de la onda de choque y de la burbuja cavitante se toman fotografías con ciertos retrasos temporales respecto de la formación del plasma y de la apertura de la CCD. Estudiando en cada una la expansión de los radios, tanto de la onda como de la burbuja. El análisis de los datos se realizó en *Matlab*.

Inicialmente se exportan los archivos que contienen las fotografías y se utiliza el comando *improfile*, el cual permite seleccionar una línea de la imagen para analizarla. A través de este comando es que resulta posible medir la expansión de los radios. Como ejemplo ilustrativo se pone el archivo con retraso de 0 ns, es decir, el momento de formación del plasma. Lo mismo se hace para 8 retrasos mas (3 fotografías en cada retraso).

```
b0= imread('0_1.jpg');  
imshow(b0)  
improfile
```

Se promedian los datos obtenidos y se colocan en arreglos, multiplicándolos después por la conversión a micrómetros

```
stds_burbuja =[0 std(brbj4) std(brbj7) std(brbj10) std(brbj13) std(brbj16) std(brbj19) std(  
std(brbj25) std(brbj28) std(brbj31) std(brbj34) std(brbj37) std(brbj40)];
```



```

burbuja = [0 median(brbj4) median(brbj7) median(brbj10) median(brbj13) median(brbj16) median(brbj19)
median(brbj22) median(brbj25) median(brbj28) median(brbj31) median(brbj34) median(brbj37) median(brbj40)];
stds_burbuja_um = stds_burbuja*.1857
burbuja_nm =burbuja*185.7;
burbuja_um =burbuja*.1857;

stds_onda = [0 std(ond4) std(ond7) std(ond10) std(ond13) std(ond16) std(ond19) std(ond22) std(ond25)
std(ond28) std(ond31) std(ond34) std(ond37) std(ond40)];
onda = [0 median(ond4) median(ond7) median(ond10) median(ond13) median(ond16) median(ond19)
median(ond22) median(ond25) median(ond28) median(ond31) median(ond34) median(ond37) median(ond40)];
stds_onda_um = stds_onda*.1857
onda_nm = onda*185.7;
onda_um = onda*.1857;

delta_t = [0 4 7 10 13 16 19 22 25 28 31 34 37 40];

```

Graficamos los valores obtenidos en función del tiempo (ΔT), a partir de dichas gráficas es posible obtener ajustes polinomiales.

```

hold on
%plot(delta_t,onda_um,'b. ');
%errorbar(delta_t,onda_um,stds_onda_um,'rx')
%plot(xs,y_choque)
%text(12.5,50.0,'Onda de choque');
%plot(delta_t,burbuja_um,'ko');
%plot(xs,y_burbuja)
%errorbar(delta_t,burbuja_um,stds_burbuja_um,'rx')
%text(22.5,13.50,'Burbuja cavitante');
%xlabel('Tiempo [ns]');

```

```
%ylabel('Distancia [\mu m]');
%hold off
```

A partir de los ajustes a cada curva se obtienen los polinomios, teniendo los datos suficientes para interpolar los datos y obtener gráficas de las velocidades a partir de las derivadas de los ajustes. Se obtienen y se grafican entonces $u_S(t)$, $u_B(t)$ y $u_p(t)$.

```
%u_S
xs=1:45;
p1 = 1.587 ; p2 = 12.8 ; p3 = -0.003082 ; q1= 0.7053 ;
y_choque = (p1.*xs.^2 + p2.*xs + p3) ./ (xs + q1)
Y= diff(y_choque)
yS= interp(Y,1);
yS(end+1)=1.590;

%u_B
p1b =0.153 ; p2b = 16.71; p3b =-0.1575 ; q1b =4.114;%parametros um
y_burbuja = (p1b.*xs.^2 + p2b.*xs + p3b) ./ (xs + q1b)
Y_B= diff(y_burbuja);
y_B= interp(Y_B,1);
y_B(end+1)=0.0180;

p_s = 5190*998.*1000.*yS.*(10.^((yS.*1000- 1483)./25306)-1)+100000;
u_p = 5190*(10.^((yS.*1000- 1483)./25306)-1);

hold on
plot(xs,yS*1000);
text(5,2050,'u_S')
plot(xs,y_B*1000);
text(5,1050,'u_B')
plot(xs,u_p)
```

```
text(5,350,'u_p')  
xlabel('Tiempo [ns]')  
ylabel('Velocidad [m/s]')  
hold off
```

Apéndice D

Programa ajuste cuerpo negro

Función de ajuste con función de cuerpo negro (Ley de Planck). El análisis de los datos se realizó en *Matlab*.

```
%cuerpo negro
function a=cuerponegrofun(T,lambda)
h= 6.6261*10^-34; %Constante de Planck
c = 2.9979*10^8; % velocidad de la luz
k = 1.3807*10^(-23); % Cte de Boltzman (J/K)
a= T(2)*(((8*pi*h*(c))./(lambda.^5)).*(1./(exp((h*c)./(k.*T(1).*lambda))-1)))+T(3);
end
```

Abrimos el archivo y se eligen las x y las y de cada uno. Cada archivo corresponde a un retraso temporal respecto de la generación del plasma. Con el fin de ejemplificar de forma simplificada se pone solo un archivo, en lugar de los 27 que se tomaron originalmente. En este caso se utiliza el archivo correspondiente al retraso de 0 ns, es decir, a la formación del plasma. Después se multiplica por los coeficientes de calibración de I que determinaron como se explica en la sección 2.5.1, interpolando los datos para que se tengan arreglos del mismo tamaño.

```
M1 = dlmread('0_1.asc.txt');
x0=M1(:,1);
```

```

y0=M1(:,2);

%% CALIBRACION
R1 = dlmread('razonx.txt');
R2 = dlmread('razony.txt');
xr= R1(210:1737);
yr= R2(210:1737);%% 125

X_spe0=x0(542:2048);
Y_spe0=y0(542:2048)-568;

xx0=linspace(min(X_spe0),max(Y_spe0),1528);
yy0=interp1(X_spe0,Y_spe0,xx0);

Y0=(yy0)'.*(yr);
X0=xx0*1e-9;

```

Se procede a eliminar los datos comprendidos en la región que va de 515 *nm* a 575 *nm*, que es donde actúa el espejo dicróico. Difícilmente se ajustaba la función al espectro en todo el visible, por lo que se seleccionan los datos solo mayores a 450 *nm*. Se hace entonces el ajuste con la función que inicia este anexo, dando valores iniciales para los parámetros y valores inferiores y superiores en que se muevan los parámetros. Se grafican por último tanto el espectro como el ajuste.

```

X0(15:22)=[];
Y0(15:22)=[];

XS0=X0(8:37);
YS0=Y0(8:37);

T_i = [38000 2e-5 40 5e-6 -1000];

```

```

T_d = [0 0 0 0 -2000];
T_u = [100000 100 10000 100 100];
fun = @(T,lambda) cuerponegrofun(T,lambda);
temp0 = lsqcurvefit(fun,T_i,XS0,YS0',T_d,T_u);
lambda0 = linspace(XS0(1),XS0(end));

hold on
plot(XS0,YS0./max(YS0),'k. ');
plot(lambda0,fun(temp0,lambda0)./max(fun(temp0,lambda0)),'r+');
hold off;
xlabel('Longitud de onda (\lambda)[m]');
ylabel('Intensidad [u.a.]');

```

Apéndice E

Programa ajuste lorentziano

Para poder obtener n_e , como se explica a lo largo de esta tesis, es necesario realizar un ajuste con perfil lorentziano sobre ciertas regiones de los espectros tardíos del plasma. El análisis de los datos se realizó en *Matlab*. Inicialmente se abren los archivos; de manera ilustrativa se ejemplifica con el espectro al retraso temporal de 0 ns, es decir, se toma el momento de la formación del plasma.

Se abre y lee el archivo correspondiente al espectro, eligiendo la zona donde se hará el ajuste (en este caso la zona de la línea β), multiplicando por los coeficientes de calibración de $I(\lambda)$, determinados como se indica en la sección 2.5.; se realiza después el ajuste con la función *lorentzfit* que llama a la función

$$y(x) = \frac{P1}{(X - P2)^2 + P3} + P4 \quad (\text{E-1})$$

como se detalla en la sección 3.4.1.

Por último se grafican el espectro en esa zona y su respectivo ajuste. Para H_β se realiza exactamente lo mismo, solo se varía el intervalo de ajuste.

```
B0_1 = dlmread('0_1.asc.txt');
```

```
hold on;
```

```
plot(B0_1(:,1)*1.0008-9.9379,smooth(smooth(smooth((B0_1(:,2))))));
```

```
X0_1=B0_1(1400:1575,1)*1.0008-9.9379;
Y0_1=B0_1(1400:1575,2);

[y0_1 params0_1 resnorm0_1 residual0_1] = lorentzfit(X0_1,Y0_1);
plot(X0_1,y0_1,'r-', 'LineWidth',2)
xlabel('Longitud de onda [\lambda]')
ylabel('Intensidad [u.a.]')
hold off
```


Bibliografía

- [1] F. F. Chen, L.J. Radziemski “*Plasma physics and controlled fusion*”, Second Edition (1984)
- [2] D. A. Cremers, “*Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*”, Second Edition, (Wiley; U.K., 2013)
- [3] J. Reader and C. H. Corliss, “*Wavelengths and Transition Probabilities for Atoms and Atomic Ions Part II. Transition Probabilities*”, NSRDS-NSB 68 (Washington, DC: US Government Printing Office, 1980)
- [4] A. R. Striganov and N. S. Sventitskii, “*Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*”, (New York: IFI/Plenum, 1968)
- [5] R. Payling and P. Larkins, “*Optical Emission Lines of the Elements*”, (Chichester: John Wiley, 2000)
- [6] T. P. Hughes, “*Plasmas and Laser Light*”, (New York: John Wiley, 1975).
- [7] A. W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, “*Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). Fundamentals and Applications*”, First Edition, Cambridge University Press; UK (2006)
- [8] A. Vogel, J. Noack, K. Nahen, D. Theisen, S. Busch, U. Parlitz, D. X. Hammer, G. D. Noojin, B. A. Rockwell, R. Birngruber, “*Energy balance of optical breakdown in water at nanosecond to femtosecond time scales*”, Appl. Phys. **B 68**, 271-280 (1999)
- [9] A. Vogel and S. Busch, U. Parlitz, “*Shock wave emission and cavitation bubble generation by picosecond and nanosecond optical breakdown in water*”, J. Acoust. Soc. Am. **100(1)**, July 1996

- [10] R. C. Weast “*CRC Handbook of Chemistry and Physics*”, CRC Press, Boca Raton (1988)
- [11] R. T. Knapp, J. W. Daily, F. G. Hammitt, “*Cavitation*”, McGraw-Hill, NewYork (1971)
- [12] J. Cooper “*Plasma spectroscopy*”, [<http://iopscience.iop.org>] de [<http://iopscience.iop.org/0034-4885/29/1/302>)]
- [13] J. Richter, “*In plasma diagnostics*”, Nort-Holland Publishing Company-Amsterdam, (1968)
- [14] C. G. Parigger, “*Diagnostic of a laser-induced optical breackdown based on half-width at a half area of H_α , H_{beta} , H_γ lines*”. International review of atomic and molecular physics **1** No. 2, pp.129-136 (2010)
- [15] C. G. Parigger, D. H. Plemmons, E. Oks, “*Balmer Series H_β Measurements in a Laser-Induced Hydrogen Plasma*”. Appl. Op. 5992-6000 (2003)
- [16] Y. Vitel, T. V. Gavrilova, L. G. D’yachkov, Y.K. Kurilenkov, “*Spectra of Dense Pure Hydrogen Plasma in Balmer Area*”, J. Quant. Spectrosc. Ra. Volume 83, Issues 3?4, 387-405 (2004)
- [17] N. Konjevic’, A. Lesage, J. R. Fuhr, W. L. Wiese, “*Experimental Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms (a Critical Review of Selected Data for the Period 1989 Through 2000)*”, J. Phys. Chem. Ref. Data. 819-927 (2002)
- [18] S. S. Golik, A. A. Ilyin, D. V. Apeximov, M. Yu. Babiy, A. V. Kolesnikov, V. V. Lisitsa, O. A. Bukin, “*Spectral and Temporal Characteristics of Hydrogen Emission during Femtosecond Optical Breakdown on a Water Surface*”, Atmospheric and Oceanic Optics, Vol. 27, No. 3, 283-285 (2014)
- [19] C. G. Parigger, M. Dackman, J. O. Hornkohl, “*Time-Resolved Spectroscopy Measurements of Hydrogen-Alpha, -Beta, and -Gamma Emissions*”, Appl Opt. 2008 Nov 1;47(31):G1-6.
- [20] L. Pardini, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, V. Palleschi, R. Gaudiuso, D. M. Diaz Pace, F. Anabitarte Garcia, G. de Holanda Cavalcanti, C. Parigger. “*On the Determination of Plasma Electron Number Density from Stark Broadened Hydrogen Balmer Series Lines in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Experiments*”, Spectrochim. Acta, Part B. 2013. 88: 98-103

- [21] S. Yalcin, D. R. Crosley, G. P. Smith, G. W. Faris. “*Influence of Ambient Conditions on the Laser Air Spark*”, Appl. Phys. B: Lasers Opt. 121-130 (1999)
- [22] H. El-Rabii, S. B. Victorov, A. P. Yalin. “*Properties of an Air Plasma Generated by Ultraviolet Nanosecond Laser Pulses*” Journal of Physics D: Applied Physics, Volume 42, Number 7
- [23] N. Konjevic, M. Ivkovic, N. Sakan. “*Hydrogen Balmer Lines for Low Electron Number Density Plasma Diagnostics*”, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Volume 76, 16-26 (2012)
- [24] L. D. Swafford, C. G. Parigger, “*Laser-Induced Plasma Spectroscopy of Hydrogen Balmer Series in Laboratory Air*”, Applied spectroscopy, Volume 68, Number 9 (2014)
- [25] P.A. Barnes, K.E. Rieckhoff, “*Laser induced under water sparks*” Appl. Phys. Lett. 13, 282 (1968)
- [26] D. J. Stolarski, J. Hardman, C. G. Bramlette, G. D. Noojin, R. J. Thomas, B. A. Rockwell, W. P. Roach, “*Laser-Tissue Interaction*” SPIE Proc.2391, 100 (1995)
- [27] Y. Xiaodong, L. Yang, G. Xiaofeng, B. Jiming, Y. Huizhong, S. L., “*Laser-induced breakdown spectroscopy application in environmental monitoring of water quality: a review*”, Environmental Monitoring and Assessment, Volume 186, Issue 12, pp 8969-8980 (2014)
- [28] Web, “*Dispersión de la Luz*”, (Fecha de consulta: 05 de Septiembre de 2016),
 Disponible en:
 <<https://www.fisicalab.com/apartado/dispersion-luz>>
- [29] J. J. Olivero, Longbothum R. L., “*Empirical fits to the Voigt line width: A brief review*”, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 233-236 (1977)
- [30] M. H. Rice and J. M. Walsh “*Equation of state of water to 250 kilobars*”, J. Chem. Phys. 26, 824-830 (1957)
- [31] W. Jered, “*LORENTZFIT fits a single- or multi-parameter Lorentzian function to data*”, [Consultado: 12 de Septiembre de 2016] MATLAB release MATLAB 8.5 (R2015a), 15 Nov

2011 (Updated 31 Jul 2015)

Disponible en:

<http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/33775-lorentzfit-x-y-varargin>

- [32] G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, S. Legnaioli, E. Tognoni, V. Palleschi, N. Omenetto, "*Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion*", *Spectrochimica Acta Part B* 65, 86-95 (2010)
- [33] R. Knopp, F. J. Scherbaum, J. I. Kim, "*Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions*", *Fresenius J. Anal. Chem.* 355 (1996)
- [34] B. Charfi, M. A. Harith, "*Panoramic laser-induced breakdown spectrometry of water*", *Spectrochimica Acta Part B* 57, 1141-1153 (2002)
- [35] G. Grim, "*Plasma Spectroscopy*", Atomizdat, Moscow, (1969)
- [36] J. Gonzalez, "*Espectroscopía de plasmas inducidos por láser*" Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM (2003)
- [37] Thor Labs, Microscope Objective lens "*Dispersión de la Luz*", [Consultado: 12 de Septiembre de 2016]
Disponible en:
<https://www.thorlabs.com/ewgrouppage9.cfmobjectgroupid=7717>
- [38] F. Docchio, A. Avigo y R. Palum, "*Characteristics of Optical Breakdown in Ultrapure Water Induced by Nanosecond Nd : YAG Laser Pulses*", *Europhys. Lett.*, 15 (1), 69-73 (1991)
- [39] F. Docchio, C. A. Sacchi, "*Shielding Properties of Laser-Induced Plasmas in Ocular media Irradiated by Single Nd:YAG Pulses of Different Durations*", *Investigative Ophthalmology Visual Science*, Vol.29, No.3 (1988)
- [40] K. Y. Lim, P. A. Quinto-Su, Evert Klaseboer, Boo Cheong Khoo, Vasan Venugopalan, y C. D. Ohl, "*Nonspherical laser-induced cavitation bubbles*", *PHYSICAL REVIEW E* 81, 016308 (2010)

[41] Wikipedia, “*1951 USAF resolution test chart*”, (Fecha de consulta: 05 de Septiembre de 2016),

Disponible en:

`<https://en.wikipedia.org/wiki/1951_USAF_resolution_test_chart>`