UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA Y DISEÑO
INDUSTRIAL

*Utilización de la línea $H\alpha$ del hidrógeno en la caracterización de
los plasmas generados por láser para aplicaciones industriales
(técnicas LSP) y espectroscópicas*

TESIS DOCTORAL

M^a Isabel de Andrés García
Máster en Ingeniería de Producción

2017

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA,
ELECTRÓNICA, AUTOMÁTICA Y FÍSICA APLICADA**

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA Y DISEÑO
INDUSTRIAL**

*Utilización de la línea $H\alpha$ del hidrógeno en la caracterización de
los plasmas generados por láser para aplicaciones industriales
(técnicas LSP) y espectroscópicas*

TESIS DOCTORAL

Autor:

M^a Isabel de Andrés García
Máster en Ingeniería de Producción

Director:

Cristóbal Colón Hernández
Doctor en Ciencias Físicas

2017

LECTURA DE TESIS

Tribunal aprobado por la Comisión de Doctorado de la Universidad Politécnica de Madrid el de de 2017.

Presidente:

Vocal:

Vocal:

Vocal:

Secretario:

El acto de lectura y defensa de la Tesis se realizó el día ____de _____de ____, en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería y Diseño Industrial de la Universidad Politécnica de Madrid.

El Presidente

El Secretario

Fdo.:_____

Fdo.:_____

El Vocal 1º

El Vocal 2º

El Vocal 3º

Fdo.:_____

Fdo.:_____

Fdo.:_____

Agradecimientos

La entrega de la presente tesis supone la culminación de una etapa de esfuerzo y superación personal y científica que comenzó hace casi ocho años.

Me gustaría dar las gracias a todas las personas que, de una u otra forma, han contribuido a que lo consiguiera, y en especial a aquellas que han estado apoyándome todo este tiempo.

En primer lugar, quiero dar las gracias a mi director de Tesis, Cristóbal Colón Hernández, que sin su constante apoyo y dedicación no podría haber realizado este trabajo, y gracias también por descubrirme el mundo de la ciencia.

También quiero dar las gracias a Aurelia Alonso y Cristina Moreno, compañeras del grupo de investigación en el que se enmarca la presente Tesis, y con las que he compartido muchas horas de trabajo.

Así mismo agradezco a los miembros de Centro Láser de la UPM, y en especial a José Luís Ocaña y Juan Antonio Porro, por haber facilitado los medios necesarios para llevar a cabo las experiencias recogidas en este trabajo.

Mi gratitud a Emilio Gómez, director de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería y Diseño Industrial, por la confianza depositada en mí y a mi Departamento, en su actual denominación, de Ingeniería Eléctrica, Electrónica Automática y Física Aplicada, por las facilidades y medios recibidos.

Hago extensivo este agradecimiento a mis compañeros: Marina Camarasa, por su apoyo incondicional, profesional y personal y a Pablo Quesada, siempre dispuesto a escucharme y animarme.

También quiero agradecer a Juan Mario García por alentarme a llegar hasta aquí y por aconsejarme a lo largo de todos estos años.

Por último un agradecimiento muy especial merece mi familia. A mi madre, por enseñarme a perseguir mis objetivos, a mi hermano por su generosa colaboración en los aspectos gráficos y por estar siempre dispuesto a dar sin recibir nada a cambio, y al resto de mi familia ejemplo de fortaleza y superación.

Pero sobre todo a mi marido y a mis hijos, mi mayor tesoro: gracias por estar siempre a mi lado.

A todos, gracias.

Para Mario, se nos fue demasiado pronto.

Siempre estarás en nuestros corazones.

Índice general

RESUMEN.....	1
ABSTRACT	3
1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	5
1.1 Ámbito de la tesis.....	5
1.2 Objetivos	10
1.3 Estructura de la memoria de tesis	11
2 CARACTERIZACIÓN DEL PLASMA: APLICACIONES INDUSTRIALES	13
2.1 Técnicas LIBS de diagnóstico de plasmas	13
2.1.1 Interacción del láser con un material sólido	15
2.1.2 Mecanismos de formación del plasma	17
2.1.3 Evolución temporal del plasma	18
2.1.4 Análisis del plasma LIBS.....	19
2.1.4.1 Perfil de las líneas.....	19
2.1.4.2 Convolución de los perfiles.....	22
2.1.5 Estudio cuantitativo del plasma	24
2.1.5.1 Equilibrio termodinámico.....	25
2.1.5.2 Densidad de electrones	26
2.1.5.3 Temperatura.....	28
2.1.5.4 Autoabsorción	29
2.1.6 Requerimientos experimentales y/o teóricos.....	31
2.2 Tratamiento superficial mediante Laser Shock Processing (LSP).....	35
2.2.1 Evolución y estado actual del desarrollo de la técnica.....	37
2.2.2 Aplicaciones de la tecnología LSP en la industria	39
2.2.3 LSP frente al <i>Shot Peening</i> y a otras técnicas competitivas	41
2.2.4 Modelado de procesos LSP.....	45
2.2.5 Modelo de simulación SHOCKLAS	45
2.3 Metodología experimental para la aplicación de las técnicas LIBS a la diagnosis de plasmas LSP	49
2.3.1 Equipamiento disponible en el CLUPM	50
2.3.2 Calibración	62
2.3.3 Adquisición de los espectros	69
2.3.4 Caracterización del plasma.....	71
2.4 Resultados.....	73
3 CARACTERIZACIÓN DEL PLASMA: APLICACIONES ESPECTROSCÓPICAS.....	83
3.1 Espectro de átomos multielectrónicos	84
3.1.1 Aproximación de campo central	84
3.1.2 Modelo campo autoconsistente (SCF)	86
3.1.3 Estados electrónicos.....	87
3.1.4 Correcciones a la aproximación de campo central	87
3.1.5 Transiciones entre niveles	88
3.1.6 Probabilidades de transición	89
3.2 Parámetros Stark	90
3.3 Hartree-Fock relativista: Código Cowan	92

3.4	Resultados.....	95
3.4.1	Parámetros Stark del Sn IV	95
3.4.1.1	Introducción	95
3.4.1.2	Procedimiento de cálculo	95
3.4.1.3	Resultados y discusión.....	99
3.4.2	Parámetros Stark del Mg IV	104
3.4.2.1	Introducción	104
3.4.2.2	Procedimiento de cálculo	105
3.4.2.3	Resultados y discusión.....	108
4	CONCLUSIONES FINALES Y PERSPECTIVAS DE FUTURO	113
	BIBLIOGRAFÍA	115

ANEXOS:

- Anexo I. Espectros de emisión.
- Anexo II. Documentación técnica.
- Anexo III. Artículos.

Índice de figuras

Figura 2.1-1. Espectro LIBS de una muestra de Al2024 (Fuente: Moreno-Díaz et al. 2016).....	14
Figura 2.1-2. Ciclo de vida del plasma LIBS (Fuente: Cremers y Radziemski 2006).....	16
Figura 2.1-3. a) Ionización cascada, b) Absorción multifotónica (Fuente: Dahotre y Harimkar 2008).....	17
Figura 2.1-4. Evolución temporal de un plasma LIBS (Fuente: Cremers y Radziemski 2006).....	19
Figura 2.1-5. a) Espectro de emisión de un láser de Ar ⁺ y Kr ⁺ , b) Detalle del mismo	20
Figura 2.1-6. Representación de un perfil gaussiano	23
Figura 2.1-7. Representación de un perfil lorentziano	23
Figura 2.1-8. Espectro de emisión de una muestra de Al2024 (Fuente: Moreno-Díaz et al. 2016).....	27
Figura 2.1-9. (1) Típica. (2) Autoabsorción. (3) Autoinversión. (Fuente: Pickering 1980).	30
Figura 2.1-10. Diagrama de bloques de la técnica LIBS.....	31
Figura 2.1-11. Representación esquemática del sistema LIBS	32
Figura 2.2-1. Disposición típica de los componentes de un tratamiento LSP.....	35
Figura 2.2-2. Secuencia del plasma LSP (Fuente: Dahotre y Harimkar 2008).....	35
Figura 2.2-3. Tratamiento de LSP para el álabes del turbofán F119 equipado en el caza F-22 (Fuente: www.lsptechnologies.com).	38
Figura 2.2-4. Gancho de apontaje del avión de entrenamiento T-45 (Fuente: ww.cwst.com)	39
Figura 2.2-5. Sistema para implante de rodilla (Fuente: www.lsptechnologies.com)	39
Figura 2.2-6. Distribución de tensiones inducidas en cigüeñales (Fuente: www.lsptechnologies.com).	40
Figura 2.2-7. Tratamiento SP sobre el álabes de una turbina (Fuente: Rodríguez et al. 2015).....	41
Figura 2.2-8. Sistema SHOCKLAS utilizado en el CLUPM (Fuente: Correa Guinea 2014)	45
Figura 2.3-1. Esquema del proceso LSP disponible en el CLUPM.....	49
Figura 2.3-2. Montaje experimental empleado en este trabajo.....	50
Figura 2.3-3. Láser de Nd:YAG con Q-switch incorporado (Fuente: Osorio et al. 2012).	51
Figura 2.3-4. Modos transversales de oscilación del haz láser (Fuente: Singh y Thakur 2007).....	52
Figura 2.3-5. Láser Quanta-Ray PRO 350 marca Spectra-Physics.....	52
Figura 2.3-6. Esquema del espejo y lente marca Melles Griot	52
Figura 2.3-7. Brazo robotizado IRB 120 marca ABB	53
Figura 2.3-8. Imagen del chorro de agua empleado como medio confinante: a) con el láser apagado, b) con el láser encendido	55
Figura 2.3-9. Imagen de la ventana por donde penetra el haz láser	55
Figura 2.3-10. Reflexión interna en una fibra óptica	56
Figura 2.3-11. Fibra óptica F1000-UVVis-SR marca Stellarnet Inc.	56
Figura 2.3-12. Esquema de funcionamiento de un monocromador Czerny Turner.....	57
Figura 2.3-13. Esquema de una red de difracción (Fuente: Musazzi y Perini 2014).....	58

Figura 2.3-14. Monocromador FHR1000 marca Horiba Jovin Ybon.....	59
Figura 2.3-15. Cámara CCD marca Andor utilizada en el montaje experimental	60
Figura 2.3-16. a) y b) Pantallas con los diferentes parámetros de la cámara CCD.....	60
Figura 2.3-17. Fuente de alimentación y sonda marca Oriel	61
Figura 2.3-18. Esquema de la sonda de calibración y espectro de emisión de la misma	61
Figura 2.3-19. Láser de He-Ne R-30025 marca Newport utilizado en la calibración.....	62
Figura 2.3-20. a) Emisión de H α en condiciones LSP. b) Líneas emisión lámpara de Ne	63
Figura 2.3-21. Señal de la CCD para una λ_{central} de 6513,33 Å, incluyendo ajuste tipo Voigt.....	64
Figura 2.3-22. Señal de la CCD para una λ_{central} de 6553,33 Å, incluyendo ajuste tipo Voigt	65
Figura 2.3-23. Señal de la CCD para una λ_{central} de 6553,33 Å, incluyendo calibración en eje x.....	66
Figura 2.3-24. Línea de emisión de un láser de He-Ne para una λ_{central} de 6328 Å.....	67
Figura 2.3-25. Línea de emisión de la lámpara de Ne para una λ_{central} de 6553,33 Å	68
Figura 3.3-26. Esquema de disposición de los equipos para caracterizar el plasma LSP	69
Figura 3.3-27. Imagen de la muestra utilizada después de producirse los cráteres.....	70
Figura 3.3-28. Cráter producido por la aplicación del tratamiento de LSP en una muestra de Al2024.....	71
Figura 3.3-29. Ajuste de Voigt de la línea H α para 4 μ s de retardo y distintas ventanas de medida.....	70
Figura 3.3-30. Emisión H α para una ventana de medida de 500 ns y 4 μ s de retardo.....	72
Figura 3.3-31. N $_e$ y T frente al retardo para una ventana de medición de 500 ns	75
Figura 3.3-32. a) Plasma b) Espectro de la línea H α para 300 ns de ventana de medida y diferentes retardos.....	77
Figura 3.1-1. Transición entre niveles de energía: a) emisión espontánea. b) absorción. c). emisión estimulada.....	85
Figura 3.2-1. Programa Stark. a) Entrada de datos. b) Salida de datos.....	87
Figura 3.4-1. Diagrama parcial de Gotrian de niveles de energía del Sn IV.....	92
Figura 3.4-2. Valores experimentales y teóricos de vidas medias de niveles del Sn IV.....	95
Figura 3.4-3. Parámetros Stark calculados para el Sn IV en función de la temperatura.	97
Figura 3.4-4. Parámetros Stark calculados y experimentales de varias líneas del Sn IV.....	98
Figura 3.4-5. Diagrama parcial de Gotrian de niveles de energía del Mg IV.....	101
Figura 3.4-6. Ensanchamiento Stark frente a la temperatura de la línea 1683,00 Å del Mg IV.....	106
Figura 3.4-7. Parámetros Stark calculados para el Mg IV en función de la temperatura	107

Índice de tablas

<i>Tabla 2.2-1. Descripción de los tratamientos alternativos al LSP y al SP</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 2.2-2. Códigos numéricos del sistema SHOCKLAS.</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 2.3-1. Composición, en tanto por ciento, de la muestra de Al₂O₃</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 3.3-1. Parámetros Stark experimentales de la línea Hα</i>	<i>71</i>
<i>Tabla 3.3-2. Densidades de electrones y temperaturas obtenidas en los experimentos LSP</i>	<i>73</i>
<i>Tabla 3.3-3. Comparativa de los desplazamientos de la línea Hα con trabajos publicados por otros autores.....</i>	<i>74</i>
<i>Tabla 3.3-4. Diferencia de energías experimentales de la línea Hα</i>	<i>76</i>
<i>Tabla 3.4-1. Configuraciones del Sn IV empleadas en los cálculos HFR.....</i>	<i>91</i>
<i>Tabla 3.4-2. Parámetros del Sn IV resultantes del cálculo HFR (resultados HFR ab initio).....</i>	<i>93</i>
<i>Tabla 3.4-3. Valores de vidas medias para diferentes niveles del Sn IV</i>	<i>94</i>
<i>Tabla 3.4-4. Valores de parámetros Stark para diferentes niveles del Sn IV</i>	<i>96</i>
<i>Tabla 3.4-5. Tabla de configuraciones del Mg IV empleadas en los cálculos HFR.....</i>	<i>100</i>
<i>Tabla 3.4-6. Parámetros del Mg IV resultantes del cálculo HFR (resultados HFR ab initio)</i>	<i>102</i>
<i>Tabla 3.4-7. Probabilidades de transición y vidas medias de varias líneas del Mg IV</i>	<i>103</i>
<i>Tabla 3.4-8. Valores de parámetros Stark para diferentes niveles del Mg IV.....</i>	<i>105</i>

Nomenclatura

w_G	Anchura a media altura gaussiana	Å
$w_L, \Delta\lambda_{1/2}$	Anchura a media altura lorentziana	Å
$r,$	Anchura del plasma	mm
$\alpha_{1/2}$	Anchura fraccional o anchura Stark reducida	Å
θ_i y θ_r	Ángulos de incidencia y difracción	Rad
A	Área bajo un perfil de línea espectral	cm ²
$k_{m\acute{a}x}$	Coefficiente de absorción máximo del plasma	(-)
k	Constante de Boltzman	eV·K ⁻¹
$\hbar = h/2\pi$	Constante de Planck reducida	eV·s
N_e	Densidad de electrones	cm ⁻³
N_i	Densidad de partículas en el nivel i	cm ⁻³
d (Tablas 3.4-4 y 3.4-8)	Desplazamiento Stark	pm
D	Dispersión angular de una red	Rad/ Å
d (ecuación 19)	Distancia entre escalones de una red	micras
$E(\lambda)$	Eficiencia espectral	%
E	Energía	cm ⁻¹
E_i	Energía de excitación del nivel i	cm ⁻¹
E_j	Energía de ligadura	cm ⁻¹
E_{av}	Energía del centro de gravedad	cm ⁻¹
$V(r)$	Energía potencial	(-)
ω	Ensanchamiento Stark	pm
g_{se} y g_{sh}	Factores de Gaunt	(-)
G	Frecuencia de las trazas de una red	Trazas/mm
S_{ji}	Fuerza de línea	(-)
X_μ	Función de espín	(-)
Ψ	Función de onda	(-)
$P(T)$	Función de partición	(-)
ζ_{nl}	integral de interacción spin-órbita	(-)
F^k y G^k, R^k	Integrales radiales de Coulomb	(-)
I	Intensidad de una línea espectral	(u.a.)
λ	Longitud de onda	Å
x_C	Longitud de onda del máximo del perfil	Å
y_0	Nivel de fondo de un perfil de línea espectral	(-)

$N_o(\lambda)$	Número de cuentas de cada pixel	(u.a.)
N	Número de trazas interceptados por la radiación	(-)
$\hat{H}$	Operador Hamiltoniano	(-)
$\varphi_j(r)$	Orbital electrónico individual normalizado	(-)
m	Orden de difracción de una red	(-)
g^i	Peso estadístico	(-)
R	Poder de resolución de un monocromador	nm/mm
A_{ij}	Probabilidad de transición	s^{-1}
$R(\lambda)$	Radiancia espectral	w/m ³
T	Temperatura	K
c	Velocidad de la luz	cm/s
t	Vida media	ns

Índice de acrónimos

ACOM	Análisis y Caracterización Óptica de Materiales de la UPM.
CLUPM	Centro Láser de la Universidad Politécnica de Madrid.
FWHM	Anchura a media altura.
GE	General Electric.
LTE	Equilibrio Termodinámico Local.
HFR	Hartree-Fock Relativista.
LIBS	Laser Induced Breakdown Spectroscopy.
LSP	Laser Shock Processing.
LPB	Low Plasticity Burnishing.
MHP	Machine Hammer Peening.
MIC	Metal Improvement Company.
MNRAS	Monthly Notices of the Royal Astronomical Society.
Nd:YAG	Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet.
NIST	National Institute of Standards and Technology.
SP	Shot Peening.
UNSM	Ultrasonic Nano-crystal Surface Modification.
WP	Water Peening.

Resumen

En la presente tesis se ha diseñado un procedimiento experimental que permite caracterizar de manera más precisa el plasma generado en el tratamiento industrial mediante ondas de choque generadas por láser, Laser Shock Processing (LSP).

El tratamiento de LSP consiste en aplicar pulsos láser de alta intensidad (superior a 1 GW/cm^2) sobre una pieza metálica. Esto provoca la ablación de su superficie y la generación de un plasma. Este plasma, de alta densidad y temperatura, está formado por las distintas especies iónicas de los elementos presentes tanto en la pieza como en el ambiente. El tratamiento se realiza en presencia de agua lo que limita la expansión del plasma y hace que su presión aumente hasta alcanzar varios GPa. La alta presión del plasma genera una onda de choque que, combinada con la ablación, produce un cráter microscópico. Esta deformación plástica generada produce un campo de tensiones residuales de compresión que modifican las propiedades superficiales del material.

Para estudiar las propiedades de este plasma se ha empleado la técnica espectroscópica de ruptura inducida por láser, Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), basada en el análisis de los fotones emitidos por el plasma.

Se ha aplicado un pulso láser de 10 ns de duración y 1064 nm de longitud de onda sobre una muestra de aleación de aluminio Al2024. El espectro del plasma generado se ha recogido mediante un monocromador equipado con una cámara CCD. Este módulo espectroscópico fue calibrado previamente mediante una lámpara de Ne y un láser de He-Ne.

El rango de longitud de onda de trabajo fue de 6520 a 6590 Å. En dicho rango sólo se ha observado la emisión de la línea H α de la serie de Balmer (6562,88 Å). Se verificó que esta línea no se encontraba autoabsorbida y se tomaron valores de ensanchamiento y desplazamiento para diferentes parámetros de adquisición, obteniéndose una importante colección de valores. Se variaron los tiempos de retardo, respecto al pulso láser, desde 2 hasta 5 μs , con un paso de 0,5 μs . Además para cada retardo se fueron aumentando los anchos de ventana, de medida, tomando 100, 200, 300, 500 y 1000 ns.

Se estimó la densidad de electrones N_e de todos los casos, empleando la expresión de Ashkenazy et al. (1991) y haciendo uso de los valores tabulados del coeficiente de anchura Stark reducida $\alpha_{1/2}$ para la serie de Balmer, publicados por Kepple y Griem (1968). Como este coeficiente depende a su vez de la densidad de electrones y de la temperatura T hubo que determinarlo para los rangos comprendidos entre $1,5 \times 10^{17}$ - $3,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y 10000 - 30000 K. Se compararon los valores de la densidad de electrones determinada por el parámetro $\alpha_{1/2}$ con los calculados según la citada expresión y se aceptaron aquellas condiciones cuyos resultados numéricos fueron coherentes entre sí. De esta manera el propio procedimiento determinó también el mejor valor para la temperatura electrónica.

Los datos experimentales proporcionaron valores comprendidos entre $1,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y $3,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ para la densidad de electrones y de 10000 a 30000 K para la temperatura.

Estos resultados completan los escasos datos experimentales existentes acerca de la caracterización del plasma en procesos LSP debido a que el confinamiento con agua apantalla la emisión de la mayoría de las especies iónicas presentes en el mismo, apareciendo sólo la emisión de la línea H α .

La contribución de estos valores experimentales es de gran ayuda a la hora de realizar un modelo de caracterización predictiva de los efectos que el tratamiento produce sobre diferentes materiales, ya que se podrían obtener grandes mejoras a nivel industrial.

Con este trabajo se demuestra que en un solo experimento se pueden proporcionar las condiciones óptimas para la estimación de la densidad de electrones y la temperatura a nivel industrial y estas se producen para un retardo de 4 μs y una ventana de medida de 500 ns. Estos resultados suponen una importante aportación al modelo desarrollado en el Centro Láser de la UPM (CLUPM), (Correa 2014), basado en los efectos físico-mecánicos del tratamiento LSP mediante códigos numéricos, que ha permitido predecir satisfactoriamente la intensidad de la onda de presión generada en el material, pero no de proporcionar datos precisos para la predicción de la temperatura electrónica y la densidad de electrones del plasma.

El método llevado a cabo supone una alternativa al procedimiento habitual para la diagnosis de la temperatura, basada en la medida de la intensidad de diferentes líneas espectrales en varias ventanas (experimentos diferentes y dependientes de la calibración global del equipo).

Por otro lado, si se analiza el plasma producido en un tratamiento de LSP en ausencia de agua, aparecen las emisiones iónicas de los diferentes elementos que componen la muestra objeto del análisis. El estudio de los parámetros atómicos de dichas especies es de gran interés en astrofísica, debido a que permiten determinar la presencia de dichos elementos en unas condiciones físicas como las que se dan, por ejemplo, en las atmósferas estelares.

Los resultados obtenidos suponen también una contribución importante para ampliar las bases de datos de utilidad astrofísica. Para ello se han calculado las probabilidades de transición de las especies iónicas Sn IV y Mg IV presentes en muestras industriales, utilizando el código de Cowan (Cowan 1981) modificado y considerando los parámetros Stark y la formulación de Griem (1974). Estos cálculos podrán ser empleados como herramienta para la medida de densidades electrónicas, de manera que puedan ser contrastadas experimentalmente mediante la técnica anteriormente mencionada. Esta última tarea no ha podido ser llevada a cabo aún y será objeto de un futuro trabajo de investigación.

Abstract

On the present thesis, an experimental procedure to characterize more precisely the plasma generated by the Laser Shock Processing (LSP) treatment has been designed.

The LSP treatment consists on shooting high intensity laser pulses (over 1 GW/cm^2) over a metallic sample, which causes a surface ablation and a plasma generation. This plasma, with high energy and temperature, is made up by the different ionic species of the elements present on the sample and on the environment. This generated plasma is confined by a water layer in a way that limits its expansion and makes its pressure increase up to several GPa. The high pressure generated plasma creates a shockwave that, in combination with the ablation caused, generates a microscopic crater. This plastic deformation generates a compressive residual stresses field that modifies the superficial properties of the material.

To study this plasma properties, Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) technique has been used, based on the analysis of the plasma emitted photons.

A 10 ns length and 1064nm wavelength laser pulse has been applied on an Al2024 aluminum sample. The generated plasma spectrum has been collected by a spectrometer equipped with a CCD camera. This spectroscopy module was previously calibrated using a Ne lamp and a He-Ne laser.

The working wavelength range was from 6520 to 6590 Å. On this range, only the Balmer series H α line emission is observed (6562,88 Å). It was verified that this line was not autoabsorbed and a very important collection of data was collected taking widening and shifting values. Delay times in relation to the laser pulse were modified from 2 to 5 μs in 0,5 μs steps. For every delay, the measurement window gaps were increased taking 100, 200, 300, 500 and 1000 ns.

The electron density N_e has been estimated for all cases, using the expression from Ashkenazy et al. (1991) and with the tabulated values of the $\alpha_{1/2}$ reduced Stark width coefficient for the Balmer series published by Kepple and Griem (1968). As this coefficient depends itself on the electron density and the temperature T , it had to be determined for ranges between $1,5 \times 10^{17}$ - $3,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and 10000 - 30000 K. Electron density values determined by the $\alpha_{1/2}$ parameter were compared to the ones calculated by the previous expression and the conditions with numerical results coherent between them were accepted. That way, the procedure itself determined the best value for electron temperature as well.

The experimental data provided values between $1,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and $3,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ for the electron density and between 10000 and 30000 K for the temperature.

These results complete the lack of experimental data that exists about the characterization of plasmas on LSP processes due to the shielding of the emission of many of the ionic species by the water confinement with only the line H α appearing.

These experimental values are from great help when developing a predictive characterization model of the effects that this treatment causes on different materials, because great industrial improvements could be made.

This work demonstrates that the optimal conditions for the electronic density and temperature estimation can be provided in one single experiment, and these are obtained with a 4 μ s delay and a 500 ns measurement window. These results mean a significant contribution to the model developed by Centro Laser de la UPM (CLUPM), (Correa 2014), based on the physical-mechanical studies of the treatment using numerical codes that allowed to satisfactorily predict the intensity of the pressure wave generated on the material, but on the other side it has not been able yet to provide accurate data for the prediction of the plasma electronic temperature and density.

The performed method means an alternative to the usual procedure for temperature diagnosis, based on the measurement of different spectral lines on various windows (different experiments dependent on the global calibration of the equipment).

Additionally, if in a LSP waterless treatment the generated plasma is analyzed, ionic emissions from the different elements on the sample will appear. Studying the atomic parameters of these species is of particular interest in astrophysics because they afford to determinate the presence of those elements on the same physical conditions as in, for example, the stellar atmospheres.

The obtained results mean as well an important contribution to widen astrophysical related databases. To that effect, transition probabilities of the ionic species Sn IV and Mg IV present on industrial samples have been studied using the Cowan method and the Stark parameters using the Griem formulation. It is also pretended that this data can be used as a tool to measure electronic densities, so they can be confirmed experimentally using the previously mentioned technique. This final task has not been accomplished yet and will be the object of further research.

1 Introducción y objetivos

1.1 Ámbito de la tesis

Los trabajos presentados en esta memoria se centran en la caracterización, mediante técnicas espectroscópicas, del plasma generado en el proceso industrial LSP (Laser Shock Processing) desarrollado por el Centro Láser de la Universidad Politécnica de Madrid (CLUPM), para el tratamiento superficial en aleaciones metálicas de interés estratégico.

El objetivo es doble, por un lado establecer una técnica de fácil implementación industrial para estimar la temperatura electrónica y la densidad de electrones del plasma en condiciones LSP, y por otro utilizar dicha técnica para facilitar el uso del plasma como fuente espectroscópica en la medida de diferentes parámetros atómicos de las especies presentes en el plasma, que pueden ser de interés en todos aquellos ámbitos científicos en los que se maneja o estudia el plasma, en particular en el campo de la astrofísica..

Aplicaciones industriales

El tratamiento LSP es una técnica cuyo principal objetivo es la modificación del estado tensional de las primeras micras de profundidad en materiales metálicos, que conlleva la mejora de la resistencia a la fatiga, a la corrosión y al desgaste.

El tratamiento consiste en la aplicación de uno o varios pulsos láser de elevada intensidad, superior a 1 GW/cm^2 de potencia, y con una duración del orden de los nanosegundos, sobre la superficie de una pieza metálica. La regulación de la potencia del haz, en función del material a tratar, es un elemento esencial del proceso, para evitar perforar la muestra.

El pulso láser llega a la superficie de la pieza produciendo la ablación del material y generándose el plasma. Para evitar que la energía aportada por dicho pulso láser se pierda con el plasma se recubre la pieza con un medio confinante. Como el medio tiene que ser transparente a la radiación láser se suele utilizar agua. Debido a que el plasma se encuentra confinado por la capa de agua su expansión queda limitada y su presión aumenta hasta alcanzar varios GPa. El efecto combinado de la ablación laser y de la acción mecánica de la onda de choque genera en el material un cráter microscópico produciéndose una deformación plástica y un campo de tensiones residuales de compresión.

Esta mejora de las propiedades mecánicas aportada por la tecnología del LSP se ha empleado en diferentes ámbitos industriales, desde elementos estructurales, soldaduras, componentes de aviones, hasta en implantes médicos.

Dependiendo de la aplicación que vaya a tener el componente tratado con LSP es necesario que este quede con unas u otras propiedades finales y los parámetros de aplicación del láser se deberían fijar “a priori”. Actualmente no se dispone del conocimiento suficiente como para predecir cuáles son las condiciones óptimas de aplicación del tratamiento para los distintos tipos de material, debido a los complejos procesos, de naturaleza físico-química, que intervienen. Además las modificaciones superficiales producidas dependen de la interacción del pulso láser con la propia materia. Para alcanzar dicho conocimiento sería necesario disponer de una buena caracterización predictiva, tanto del propio proceso como de las modificaciones que este produce en las propiedades de un material, en función de las diferentes configuraciones de aplicación del tratamiento LSP.

A nivel industrial disponer de una caracterización predictiva del tratamiento permitiría analizar los efectos que produce en diferentes materiales antes de su aplicación.

El Centro Láser de la Universidad Politécnica de Madrid (en adelante CLUPM) lleva realizando estudios físico-mecánicos desde los años 90 con la finalidad de determinar esas condiciones óptimas de aplicación del tratamiento para aleaciones industriales concretas (Ocaña et al. 1998, Morales et al. 2008, Ocaña et al. 2015).

Uno de los desarrollos llevados a cabo es un sistema global de simulación del proceso, denominado Shocklas, formado por diferentes códigos numéricos que se encargan de modelar los procesos implicados en la aplicación del tratamiento, (Ocaña et al. 2000, Morales 2004, Correa Guinea 2014).

En concreto el módulo encargado de simular los fenómenos hidrodinámicos que tienen lugar en el proceso de formación y expansión del plasma se denomina HELIOS®. Este software ha sido eficaz en la predicción de la intensidad de la onda de presión generada en el material durante el proceso de LSP, en cambio no proporciona valores precisos en la predicción de la temperatura electrónica y la densidad de electrones del plasma.

Para ayudar a caracterizar el proceso el grupo de investigación Análisis y Caracterización Óptica de Materiales de la UPM, (en adelante ACOM), bajo una de sus líneas de investigación, “Síntesis y caracterización de materiales”, ha estado colaborando con el CLUPM. Con el presente trabajo se pretende contribuir a la mejora del modelo HELIOS® diseñando un procedimiento experimental que pueda proporcionar valores más reales de la temperatura electrónica y la densidad de electrones del plasma.

El método experimental empleado para realizar la diagnosis se basa en la técnica conocida como Espectroscopía de ruptura inducida por láser LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy). Se pueden atribuir a ella no sólo la determinación de probabilidades de transición (Alonso-Medina 2010), sino también otras aplicaciones como, por ejemplo, la determinación de abundancia de un determinado átomo o especie iónica en una muestra.

Estos análisis cuantitativos son de especial interés en la industria, como pudiera ser el análisis en aceros de elementos como el carbono, el azufre o el níquel (Cremers y Radziemski 2006); o en astrofísica, véase como muestra el caso de la determinación de abundancias de materiales metálicos en atmósferas estelares por parte de diferentes autores (Leckrone et al. 1993, Dimitrijevic y Simic 2016, Rauser 2014, Cunha et al. 2010, Van Eck et al. 2001).

La principal ventaja del LIBS es su capacidad de analizar muestras in situ sin necesidad alguna de preparación de la muestra, además, la adquisición de datos es rápida, la cantidad de muestra necesaria es mínima así como la destrucción de la misma. Esta técnica, puede ser usada en una amplia gama de materiales y la implementación del equipo es sencilla.

La técnica consiste en la caracterización óptica de la emisión proveniente de un plasma inducido por láser en la superficie de una muestra. El análisis de los fotones emitidos por dicho plasma provee de información elemental sobre la parte de la muestra que ha sido vaporizada y excitada por el pulso láser. El haz láser puede enfocarse en una superficie muy pequeña de la muestra por ello es posible realizar barridos con diferentes disparos láser a lo largo de la superficie de la misma y conseguir información sobre la distribución elemental de su composición con alta resolución espacial.

Para llevar a cabo esta técnica es necesario asumir que la composición del plasma refleja la composición de la muestra, es decir, que contiene todas las especies que contiene la muestra. También se debe considerar que el plasma es ópticamente delgado y que se encuentra en Equilibrio Termodinámico Local (en adelante LTE), aunque estos dos aspectos pueden ser corroborados por medio de diferentes criterios.

Para el procedimiento experimental, además de la lámpara de Ne y un láser de He-Ne usados como elementos de calibración, se han empleado como fuente espectral los plasmas generados en el tratamiento LSP, demostrando así que este tipo de plasmas constituyen una fuente de emisión óptima para el estudio de especies ionizadas difícilmente excitables por otros métodos o cuya emisión espectral es muy baja.

Una de las grandes ventajas de los plasmas producidos por láser es el elevado poder emisor que presentan, pero del mismo modo, las altas temperaturas y densidades de electrones que se alcanzan garantizan en la mayoría de los casos la existencia de LTE.

El procedimiento LIBS funciona muy bien en atmósferas controladas y estables pero en este caso, se ha tenido que trabajar en condiciones industriales: a presión atmosférica y en presencia de agua. Se ha observado que en dichas condiciones el agua, utilizado como medio confinante en la aplicación del tratamiento de LSP, apantalla casi todas las líneas espectrales de las especies iónicas presentes en el plasma excepto la línea $H\alpha$ de la serie Balmer del hidrógeno.

En el presente trabajo se va a aplicar el método LIBS modificado para caracterizar el plasma producido al focalizar el láser sobre una muestra de Al2024. Nos apoyaremos en la aparición de la línea H α en la emisión del plasma, para, a partir de su ensanchamiento y desplazamiento, determinar la densidad de electrones y la temperatura del mismo.

Las líneas de la serie de Balmer son utilizadas con bastante frecuencia para la caracterización de diferentes tipos de plasma, ya que los átomos de hidrógeno suelen estar presentes en forma de traza (ya sea como hidrógeno gaseoso o a partir de la ruptura de moléculas de agua) y tiene la clara ventaja de proporcionar un resultado que no suele verse afectado por la autoabsorción.

Además, el hidrógeno tiene la cualidad de ser uno de los elementos que más se ha estudiado a lo largo de los años y por tanto se disponen de numerosos parámetros atómicos en la bibliografía, (Griem 1964, Oks 2006). Sus líneas de emisión son suficientemente intensas y presentan un buen ensanchamiento para poder utilizarlas como base para la obtención de datos experimentales.

En concreto la línea H α ya ha sido utilizada en otros trabajos para la caracterización de plasmas producidos por láser sobre materiales sólidos en un medio acuoso (Escarguel et al. 2000) y en presencia de aire (Sherbini et al. 2006, Moreno-Díaz et al. 2016).

En el presente trabajo de tesis se aborda la caracterización del plasma a partir del efecto Stark de la línea H α mediante un sistema instrumental de espectroscopia adaptado a los equipos de aplicación del tratamiento LSP.

El efecto Stark aparece debido a los campos electrostáticos producidos por las elevadas densidades de electrones del plasma y su resultado, en las líneas espectrales, produce un ensanchamiento y un desplazamiento en la longitud de onda. La densidad de electrones va disminuyendo con el tiempo y con ella sus consecuencias por eso se debe elegir una ventana de adquisición de la medida en la que por un lado este efecto no sea demasiado grande y por otro no se comprometa la intensidad de las líneas.

Este estudio ha dado lugar a un artículo que en el momento de entrega de la presente tesis se encuentra en proceso de revisión por los editores de la revista:

- De Andrés-García, I., Moreno-Díaz, C., Porro, J.A., Alonso-Medina, A., Colón, C. y Ocaña, J.L., 2017. Diagnosis of plasma generated in an experiment of Laser Shock Processing, utilizing the H α -line. Journal of Materials Processing Technology.

Aplicaciones astrofísicas

Las muestras industriales contienen una enorme cantidad de impurezas que quedan reflejadas en el plasma producido por láser. El estudio de sus emisiones se puede utilizar para la medida de un importante conjunto de parámetros atómicos, de las especies presentes en el plasma (razones de ramificación, probabilidades de transición, vidas medias, ensanchamiento y desplazamiento Stark, etc.).

La muestra de Al2024 utilizada en la industria, y base del presente trabajo, contiene gran cantidad de “impurezas” como son el cobre, el magnesio, el manganeso, etc. Estos elementos metálicos también están presentes en forma ionizada en diversas atmósferas estelares. Las líneas de emisión características de estos elementos detectadas por el Hubble y otros muchos equipos espectroscópicos astronómicos, se han utilizado en astrofísica como instrumento para diagnosticar la temperatura, la densidad y la abundancia de especies presentes en ellas.

Los parámetros de las diferentes especies iónicas que se pretenden medir, utilizando como base la caracterización del plasma realizada con la línea H α del hidrógeno, son la base de estos trabajos astrofísicos. En ocasiones estos parámetros se encuentran disponibles en la bibliografía aunque generalmente tienen que ser calculados. Son varios los autores de la comunidad científica astrofísica que han señalado la falta de datos en torno a parámetros atómicos de especies ionizadas (Zmerli et al. 2010, Dufour et. Al 2011), etc. En el artículo presentado por Rauch et al. (2007), en el que se incluye la identificación de líneas del Mg IV, los autores ponen de manifiesto la existencia de discrepancias entre los resultados teóricos y los datos experimentales motivadas por la escasez de dichos datos atómicos. Los resultados del presente estudio pretenden aportar información relevante contribuyendo a completar las bases de datos existentes.

Aunque esta tarea sobrepasa ampliamente los objetivos de la presente Tesis Doctoral sí se ha acometido en ella el primer paso, es decir, los cálculos necesarios para poder contrastar con los resultados experimentales de parámetros Stark que se puedan obtener en un futuro próximo, proporcionando así una primera e importante contribución a las bases de datos de utilidad astrofísica.

Se ha hecho uso de técnicas de cálculo basadas en la aproximación Hartree-Fock Relativista (HFR) que incluyen los efectos del acoplamiento intermedio y la interacción de configuraciones. Se ha utilizado el programa estándar “Cowan Code” (Cowan 1981) modificado semiempíricamente para poder incluir los efectos de “polarización de core” (Alonso-Medina et al. 2009, Zanón et al. 2010). También se han realizado cálculos de ensanchamiento y desplazamiento Stark, utilizando la aproximación semiempírica de la teoría de impacto, ya que estos valores son fundamentales para hacer diagnóstico de plasmas.

\

Estos trabajos han dado lugar a dos publicaciones:

- De Andrés-García, I., Alonso-Medina, A. y Colón, C., 2016a. Stark widths and shifts for spectral lines of Sn IV. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, volumen 455, pp. 1145-1155.
- De Andrés-García, I., Alonso-Medina, A. y Colón, C., 2016b. Theoretical study of the Stark broadening for Mg IV spectral lines of astrophysical interest. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, volumen 462, pp. 4220-4226.

1.2 Objetivos

Como ya se ha señalado anteriormente, el principal objetivo de la presente tesis doctoral es desarrollar una metodología de caracterización de plasmas generados en procesos industriales. Además, se pretende emplear el plasma generado en dichos procesos como fuente espectroscópica para la medida de diferentes parámetros atómicos de las especies presentes en el mismo.

En particular, se pretende realizar la diagnosis de plasmas industriales generados en un proceso de LSP, producidos al incidir un láser pulsado de Nd:YAG, cuya longitud de onda es de 1064 nm, sobre una muestra metálica de Al 2024.

Se persigue diseñar un método general que permita estimar tanto la densidad de electrones como la temperatura electrónica, en presencia de agua. La característica fundamental del método consistirá en obtener los parámetros anteriormente mencionados en un único experimento, caracterizando de este modo el plasma sin tener que recurrir a otra experiencia de contrastación de los resultados.

Para la determinación de los parámetros buscados se empleará la técnica LIBS sobre la línea $H\alpha$ de la serie de Balmer del Hidrógeno (6562.88 Å) ya que, en presencia de agua, es la única línea de emisión de las especies presentes en el plasma que aparece.

Se pretende completar los resultados de caracterización obtenidos en un experimento anterior para tiempos entre 5-8 μ s después del pulso laser cuando el plasma ya se está enfriando, realizando el estudio para tiempos más cortos entre 2-5 μ s donde la evolución, según las simulaciones teóricas, es más rápida.

Y por último, se trata de hacer extensivo el procedimiento establecido en el apartado anterior para su empleo en la determinación experimental de parámetros atómicos de importancia industrial y astrofísica en plasmas producidos por láser. Para ello es necesario conocer los parámetros de ensanchamiento y desplazamiento Stark teóricos de especies presentes en plasmas industriales y estelares. Para la estimación de estos parámetros se emplea la teoría semiempírica que requiere del cálculo previo de todos los niveles de energía y probabilidades de transición de las líneas espectrales de la especie. Entre las especies metálicas que aparecen en el plasma, se han tenido que realizar los cálculos atómicos para el Sn IV y el Mg IV.

1.3 Estructura de la memoria de tesis

El presente trabajo de tesis está organizado en cuatro capítulos:

En el Capítulo 1 se presenta una introducción con los aspectos generales que se van a desarrollar en la tesis, el ámbito de la misma, los objetivos que se persiguen y la estructura de la propia memoria de tesis.

El Capítulo 2 está dedicado a la caracterización del plasma tomando en consideración sus aplicaciones industriales. Este capítulo está dividido en cuatro apartados:

- El primero describe la técnica espectroscópica de diagnóstico de plasma LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy). Incluye los procesos que tienen lugar en la interacción del láser con un material sólido, con objeto de entender el proceso de generación del plasma láser. También se indica la evolución temporal del plasma bajo las condiciones de LIBS y se analiza el perfil de emisión del mismo, describiendo el tratamiento gráfico a emplear así como el estudio cuantitativo que se llevará cabo.
- El segundo apartado contiene una introducción del tratamiento de superficies mediante ondas de choque generadas por láser LSP (Laser Shock Processing). En él se detalla: la evolución de la técnica, su aplicación en la industria así como una comparativa con diversos tratamientos competidores. Por último se incluye una descripción del modelado del proceso LSP así como del modelo de simulación predictiva que se lleva a cabo en el CLUPM.
- El tercer apartado detalla la aplicación de la técnica LIBS en la caracterización de un plasma generado durante el proceso de LSP en las instalaciones del CLUPM. Se describen en este apartado los equipos o instrumentos con los que se lleva a cabo el procedimiento experimental, la calibración realizada a los equipos y la adquisición de los espectros.
- El cuarto apartado proporciona las medidas de ensanchamientos y desplazamientos de los perfiles obtenidos, la determinación de parámetros de densidad y temperatura electrónica, necesarios para la caracterización del plasma, y los resultados a los que dan lugar.

El Capítulo 3 se centra en la caracterización del plasma desde el punto de vista de las aplicaciones espectroscópicas. También se encuentra estructurado en cuatro apartados:

- El primer apartado comienza con una descripción teórica de los espectros de átomos polielectrónicos en la que se incluye la técnica de cálculo basada en la aproximación Hartree-Fock Relativista (HFR).
- El segundo apartado incluye la formulación empleada para la determinación de los parámetros Stark, utilizando la aproximación semiempírica de la teoría de impacto.

- El tercer apartado aporta una breve descripción de los programas de Cowan empleados en el cálculo HFR.
- El cuarto apartado presenta los resultados teóricos de los parámetros Stark obtenidos para los iones Sn IV y Mg IV.

El Capítulo 4 recoge las conclusiones finales derivadas de los resultados obtenidos en la tesis entre las que cabe destacar el diseño de un procedimiento para la caracterización del plasma industrial en un solo experimento. También se hace referencia a la continuación de la línea de investigación señalando las perspectivas e interés de los trabajos futuros previstos.

Los anexos contienen información empleada para el desarrollo de la tesis:

- El Anexo I contiene los espectros de emisión de las medidas llevadas cabo.
- El Anexo II recoge toda la documentación técnica relativa tanto al material como a los equipos empleados en el proceso experimental que se encuentran en las instalaciones del CLUPM.
- El Anexo III es una recopilación de los artículos, publicados en revistas internacionales de alto impacto, a los que ha dado lugar el desarrollo de la presente tesis.

2 Caracterización del plasma: Aplicaciones industriales

2.1 Técnicas LIBS de diagnosis de plasmas

El plasma es el cuarto estado de la materia formado por un conjunto de electrones libres, átomos, moléculas e iones. Estas cargas lo convierte en conductor eléctrico, siendo muy reactivo consigo mismo y sensible a los campos electromagnéticos. Se produce a altas temperaturas, como por ejemplo en el interior de las estrellas, aunque también pueden generarse artificialmente en el laboratorio o en la industria.

Existen diferentes técnicas para caracterizar los plasmas (sondas de Langmuir, técnicas espectroscópicas, etc.). En el caso de los plasmas producidos por láser en ambiente industrial las técnicas espectroscópicas parecen a priori las más eficientes. Mediante este tipo de técnicas se trata de obtener la intensidad radiante, absoluta o relativa, y los perfiles de las líneas espectrales de las especies presentes en el plasma. Existen técnicas espectroscópicas de emisión o absorción, atómica o molecular, discreta o continua, absoluta o relativa, para la determinación de densidad de electrones, temperatura electrónica, la densidad de especies excitadas, etc.

Las técnicas espectroscópicas se basan en la interacción de fotones, electrones o iones con la superficie del material. Como consecuencia de esta interacción se produce la emisión de radiación electromagnética que proporciona información elemental de la muestra.

En concreto una de las técnicas cuyo análisis final se centra en los fotones emitidos por la muestra, tras ser ésta bombardeada por fotones y producirse la formación de un plasma, es la denominada Espectroscopía de Ruptura Inducida por Láser (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS).

La técnica LIBS se basa en el empleo de un láser pulsado de alta intensidad focalizado sobre una muestra. Cuando el haz llega a la superficie del material funde, se vaporiza e ioniza, produciéndose la ablación y generándose un plasma. La luz emitida por el plasma forma un espectro de emisión característico que viene determinado por el tipo de átomos, moléculas e iones que lo forman, ya que estos componentes al desexcitarse emiten radiación electromagnética. A partir de este espectro se pueden realizar análisis cualitativos y cuantitativos de los elementos presentes en el material, siempre y cuando la composición del plasma sea representativa de la composición de la muestra.

Un ejemplo de esta emisión se presenta en la Figura 2.1-1:

Figura 2.1-1. Espectro LIBS de una muestra de Al2024 (Fuente: Moreno-Díaz et al. 2016)

Este método ofrece la posibilidad de analizar cualquier sustancia independientemente del estado de agregación, sólidos, líquidos o gases, ya que todos los elementos de la tabla periódica emiten luz cuando son excitados convenientemente.

No hay que olvidar que para llevar a cabo esta técnica se necesita un láser de alta potencia y, normalmente, se requiere gran sensibilidad y resolución de los analizadores espectrales y detectores empleados.

Las principales ventajas que presenta la técnica LIBS son:

- La mínima o nula preparación de la muestra: se pueden realizar medidas sin pretratamiento de la misma.
- No tiene ningún tipo de condicionamiento para la forma y tamaño de las muestras.
- Permite realizar análisis de sólidos con resolución espacial.
- La capacidad de detección de múltiples elementos de forma simultánea.
- Admite análisis in situ o remoto, donde solo es necesario acceso óptico a la muestra.
- Es fácilmente adaptable a una línea de producción.
- La compatibilidad con otras técnicas. Se puede combinar con diversas técnicas láser para complementar los resultados obtenidos, por ejemplo con la espectroscopía Raman o con la fluorescencia inducida por láser.

Estas ventajas implican, en el ámbito industrial, una mayor velocidad de análisis y un menor coste operativo, comparado con técnicas analíticas tradicionalmente empleadas como el análisis químico cuantitativo y cualitativo.

Sin embargo como cualquier técnica analítica tiene ciertas desventajas:

- El efecto matriz, dependiendo de la homogeneidad de la muestra. Es necesario que la superficie sea representativa de la composición de todo el espécimen.

- La dificultad a la hora de reproducir las mismas condiciones experimentales, debido al uso de la radiación pulsada que implica variación de la energía y, por tanto, del plasma resultante.

No obstante estos aspectos pueden solventarse realizando un número suficiente de medidas en diferentes puntos de la muestra.

En los últimos años gran parte del trabajo de investigación en relación con esta técnica se ha centrado por un lado en el desarrollo de instrumental, lo cual ha permitido que hoy pueda contarse con equipos comerciales compactos, portátiles y sistemas para uso en laboratorio con múltiples posibilidades. Por otro lado se han desarrollado muchas aplicaciones a problemas concretos en los más diversos campos. Ejemplo de estas aplicaciones son: detección de compuestos metálicos en la industria (Cremers y Radziemski 2006, Musazzi y Perini 2014), análisis de vasijas nucleares (Almaviva et al. 2012), análisis medioambiental (Haider y Khan 2012), clasificación de fármacos (Mykalwar et al. 2011), exploración espacial (Dell'Aglio et al. 2010), análisis de obras de arte (Caneve et al. 2010), etc.

En el área de la ingeniería, la caracterización de materiales sólidos, es decir, la identificación de impurezas en forma de traza, es la aplicación más directa de LIBS. En Cremers y Chinni (2009) se pone de manifiesto la capacidad de esta técnica para detectar estas impurezas en diferentes aleaciones de aluminio. También cabe destacar su aplicación en la determinación de probabilidades de transición así como de la abundancia de un determinado átomo o especie iónica en una muestra, por ejemplo, en Alonso-Medina (2010) se proporciona probabilidades de transición de Sn I a partir de la emisión de un LIBS.

En el campo de la astrofísica también tiene su importancia por ejemplo para determinar la existencia de determinados elementos químicos en plasmas estelares (Leckrone et al. 1993, Cvejić et al. 2013).

A continuación se da una visión general de los principales procesos físicos que intervienen en la creación y expansión de un plasma LIBS.

2.1.1 Interacción del láser con un material sólido

La descripción que sigue se centra en los procesos que aparecen en la inducción de plasmas LIBS con pulsos láser del orden de nanosegundos.

Al concentrar la radiación electromagnética emitida por un láser sobre la superficie de un material sólido se producen diversos fenómenos: reflexión, transmisión, dispersión o scattering y absorción. Uno de los más importantes es la absorción de la radiación, ya que puede dar lugar a diversos efectos en los materiales tales como calentamiento, fusión, vaporización, formación de plasma, etc. La aparición o no de estos fenómenos, así como su eficiencia, depende de las propiedades del material (absortividad, conductividad térmica, calor específico, densidad, calores latentes, etc.) y de las características de la radiación

electromagnética (intensidad, longitud de onda, coherencia espacial y temporal, ángulo de incidencia, polarización, tiempo de iluminación, etc.).

Cuando el proceso tiene lugar a alta irradiancia, potencia por unidad de superficie del láser (W/cm^2), se produce una pequeña ablación en el material generándose un plasma cuya pluma alcanza temperaturas entre 10000 K y 30000 K.

Para que esto suceda la irradiancia debe superar cierto valor denominado umbral de ablación que depende de los parámetros del láser, de las propiedades físicas y químicas del material y de la composición de la atmósfera circundante pero que suele encontrarse entre los 10^7 y los $10^{10} \text{ W}/\text{cm}^2$.

El proceso de ablación suele ir acompañado por la generación de luz y sonido. La emisión de luz se produce al vaporizarse violentamente el material, se rompen los enlaces de las estructuras que ligan a los átomos y éstos se excitan e ionizan formando un plasma. Tras la finalización del pulso láser el plasma continúa expandiéndose en el ambiente. El plasma formado es extremadamente caliente lo que genera un incremento de presión produciéndose una diferencia de presiones entre la zona del plasma y la atmósfera que lo rodea que induce una onda de choque que se percibe como un chasquido.

Los efectos de las interacciones láser-materia, junto con el proceso de ablación del material y formación del plasma se presentan en la Figura 2.1-2:

Figura 2.1-2. Ciclo de vida del plasma LIBS (Fuente: Cremers y Radziemski 2006)

Primero la energía del haz se focaliza sobre la superficie de una muestra y la absorbe iniciando los procesos térmicos, esto es, el material empieza a fundirse y evaporarse. En ese momento

comienza la formación del plasma y la absorción del haz láser por parte de éste. Se aceleran las colisiones y las interacciones con el ambiente que rodea al plasma. Inmediatamente se produce la emisión de la radiación, iniciándose a continuación un rápido enfriamiento: el plasma empieza a condensarse y la pluma frena su expansión. Finalmente la pluma se contrae y colapsa, desapareciendo la emisión y quedando un cráter en la superficie afectada.

2.1.2 Mecanismos de formación del plasma

El plasma inducido por láser se forma mediante la generación de electrones y el crecimiento de la densidad electrónica, lo que se consigue a través de dos mecanismos: la ionización en cascada y la absorción multifotónica.

- **La ionización en cascada** considera la presencia de electrones libres, a menudo denominados electrones "semilla", en el volumen sobre el que se focaliza el láser. Estos electrones absorben la energía láser mediante el proceso de absorción *bremssstrahlung* (radiación de frenado) inverso. Cuando la energía adquirida supera el correspondiente potencial de ionización de los átomos o de las moléculas, se produce la ionización, generando nuevos electrones libres. Estos electrones continúan absorbiendo la energía del fotón e ionizando las moléculas, produciéndose así la ionización en cascada.
- En la **absorción multifotónica** cada electrón es ionizado de forma independiente y por lo tanto no requiere de electrones "semilla". Consiste en la absorción simultánea de un número de fotones necesarios para igualar el potencial de ionización de un átomo o de una molécula.

Figura 2.1-3. a) Ionización cascada, b) Absorción multifotónica (Fuente: Dahotre y Harimkar 2008)

Bajo ciertos regímenes de irradiación, ambos mecanismos pueden ser significativos. En estos casos, el proceso de absorción multifotónica no sólo proporciona los electrones "semilla" para la ionización en cascada, sino que también contribuye y acelera el propio proceso.

En el caso de los metales la disponibilidad de electrones facilita la ionización en cascada ya que la absorción de la radiación provoca un aumento de la temperatura superficial del material produciéndose una emisión termoiónica, lo que genera grandes cantidades de electrones sobre la superficie provocando la ignición del plasma.

2.1.3 Evolución temporal del plasma

El plasma en su expansión produce una rápida evolución espacial y temporal de la radiación emitida, la cual se desplaza en la dirección de procedencia de la radiación que lo generó. Además, la variación de la densidad de electrones y de la temperatura asociada a esa expansión modifica las características de la emisión, que pasa por diferentes etapas, donde las líneas iónicas están muy ensanchadas debido a que el plasma es denso y caliente y finalmente por líneas atómicas poco ensanchadas hasta llegar a bandas moleculares al enfriarse.

En los primeros nanosegundos la luz emitida por el plasma está compuesta en su mayor parte por un continuo de luz blanca, cuya intensidad varía muy poco en función de la longitud de onda. Este ruido luminoso de fondo se origina por un *bremsstrahlung* de los electrones libres y se mantiene durante varios nanosegundos. A medida que se enfría el plasma esta luz se va reduciendo de modo que pueden apreciarse las emisiones características de las transiciones que se producen en los elementos presentes en el plasma, primero de manera más intensa en los iones y después en los átomos neutros. La emisión de estas líneas se mantiene incluso hasta varias decenas de microsegundos después del pulso laser.

El retardo entre la formación del continuo y de las emisiones suele ser del orden de 1 μ s, por eso las medidas deben realizarse mediante detección resuelta en el tiempo. De esta forma, la luz intensa blanca en etapas tempranas puede ser eliminada abriendo el detector después de que ésta haya disminuido significativamente su intensidad, pero cuando las emisiones atómicas aún están presentes.

En la Figura 2.1-4 se puede observar la evolución temporal de un plasma LIBS. En este espectro de emisión pueden diferenciarse las dos contribuciones: la debida a la radiación continua y la aportada por las líneas espectrales, representadas por los tiempos característicos de excitación y desexcitación de los iones, átomos neutros y moléculas.

Figura 2.1-4. Evolución temporal de un plasma LIBS (Fuente: Cremers y Radziemski 2006)

Para la detección con resolución temporal es importante fijar el parámetro denominado tiempo de retardo (*delay* en la literatura anglosajona), indicado en la figura como t_d . Este valor comprende el tiempo transcurrido desde el inicio del pulso láser hasta el inicio de la adquisición de la señal. Debido a la rápida evolución de estos plasmas también es importante controlar el tiempo durante el cual se adquiere la señal. Este otro parámetro denominado “ancho de ventana” (*gate* en la literatura anglosajona), indicado en la figura como t_b , corresponde al intervalo de tiempo entre el inicio y el final de la adquisición. El ancho de ventana comienza en cuanto finaliza el retardo y su duración condiciona directamente la cantidad de luz recogida por el detector y por lo tanto, la sensibilidad del análisis.

Sin embargo, es importante indicar que la evolución temporal del plasma es un proceso complicado y dinámico y en algunos casos, para un ancho de ventana determinado, algunas líneas espectrales crecen mientras que otras disminuyen. Desde un punto de vista práctico, es necesario definir un tiempo de retardo de compromiso que permita eliminar el ruido y obtener la mayor cantidad de líneas espectrales de interés.

2.1.4 Análisis del plasma LIBS

2.1.4.1 Perfil de las líneas

Cuando se observa experimentalmente una línea espectral se comprueba que no es una señal monocromática, sino que su valor central se encuentra comprendido entre un pequeño rango de longitudes de onda (ancho de banda).

A continuación se incluye en la Figura 2.1-5 un ejemplo del espectro de emisión de un láser de gas ionizado Ar^+ y Kr^+ en una longitud de onda de 350,8 nm

Figura 2.1-5. a) Espectro de emisión de un láser de Ar^+ y Kr^+ , b) Detalle del mismo

En la Figura 2.1-5 a) (baja resolución) se observa una línea muy estrecha en cambio, si se aumenta la escala del eje x (Figura 2.1-5b), se puede percibir un ensanchamiento alrededor de una longitud de onda central.

En el caso de las líneas de emisión de los plasmas este ensanchamiento tiene diferentes contribuciones por un lado las debidas a los procesos involucrados en su formación y por otro los debidos a la resolución del equipo instrumental utilizado en su medición. A través del estudio de estos ensanchamientos es posible obtener información de algunos parámetros físicos del plasma, como la composición, la temperatura y la densidad electrónica.

A continuación se indican las diferentes causas que pueden producir ensanchamiento, y el aspecto que éstos presentan:

- El **ensanchamiento natural**, se relaciona con el principio de incertidumbre y con el hecho de que los niveles energéticos excitados de los átomos, iones o moléculas tienen una determinada vida media y por tanto no tienen una energía perfectamente definida. La relación de incertidumbre entre la energía E y el tiempo t establece que:

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar/2 \quad (1)$$

donde $\hbar$ es la constante reducida de Planck ($\hbar/2\pi$). La ecuación (1) implica que la anchura, en este caso medida en energías, de un estado electrónico del átomo sea inversamente proporcional a la incertidumbre en tiempos, asociada a la vida media del estado. Si se expresa la anchura natural en longitudes de onda, λ :

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \quad (2)$$

Sustituyendo la ecuación anterior queda:

$$\Delta \lambda = \frac{\lambda}{E} \frac{\hbar}{t} \quad (3)$$

donde t es la vida media del nivel superior de la transición.

Este tipo de ensanchamientos, en la emisión de un plasma inducido por láser, suelen ser despreciables (del orden de 10^{-4} nm) frente a otros más importantes y dan lugar a perfiles tipo lorentzianos, (Thorne 1988, Konjević 1999).

- El **ensanchamiento Doppler**, se origina por el efecto del mismo nombre. Se produce por la agitación térmica de las partículas emisoras de las líneas. De esta forma la distribución de velocidades de dichas partículas da lugar a una distribución de las frecuencias emitidas debidas al ensanchamiento Doppler. Proporciona un perfil de tipo gaussiano. Este ensanchamiento está relacionado con la temperatura del plasma, la masa del átomo radiante y la longitud de onda. El efecto es del orden de la milésima de nanómetros y por tanto es despreciable en comparación con otros efectos (Griem 1964, Konjević 1999).

- El **ensanchamiento Stark**, es debido a la interacción de las partículas emisoras con partículas cargadas del plasma que producen efectos perturbativos en la dinámica de la emisión espectral, consiguiendo que las líneas espectrales puedan verse sometidas a ensanchamientos así como desplazamientos en sus longitudes de onda. Origina un perfil que puede aproximarse a una función lorentziana. Dadas las altas densidades de electrones que se alcanzan en estos plasmas, los campos que intervienen son tan elevados que éste es el tipo de ensanchamiento más importante en los plasmas inducidos por láser, variando las anchuras características en el rango de 0,01 a 0,1 nm. Suelen utilizarse para el cálculo de densidades electrónicas (Griem 1974, Konjević 1999, Oks 2006, Cirisan et al. 2014).

En cualquier caso la densidad de electrones del plasma va disminuyendo en el tiempo y de igual modo lo hacen el resto de efectos. Por ello se puede elegir una ventana de tiempos adecuada en la cual el efecto Stark sea apropiado para ciertos propósitos y, a la vez, no se comprometa la intensidad de las líneas.

- El **ensanchamiento de van der Waals**, ocurre por las interacciones del átomo radiante con otros átomos circundantes de la misma y de otras especies, dando lugar a un perfil de tipo lorentziano. Es prácticamente despreciable (del orden de 10^{-3} nm) en comparación con otros ensanchamientos, (Konjević 1999).

- El **ensanchamiento Instrumental**, es uno de los más prominentes en las líneas de emisión de un plasma inducido por láser y depende del dispositivo utilizado para la detección de la radiación. En el caso de que el dispositivo sea un monocromador éste dará lugar a un perfil con un determinado ensanchamiento, que será función de la dispersión de la red de difracción y de la anchura de las rendijas de entrada y salida. Puede estimarse teóricamente mediante el tamaño de la mancha de Airy de la difracción de la rendija de salida. Dicho perfil es triangular, pudiendo aproximarse convenientemente a un perfil gaussiano (Thorne et al. 1999).

Para determinar su valor se utiliza la emisión de una línea cuyo ensanchamiento sea previsiblemente menor que el instrumental, por ejemplo una línea proveniente de una lámpara de calibración o la radiación emitida por un láser He-Ne (632,8 nm), siendo posible así fijar la contribución experimental para otras líneas más anchas (Thorne 1988, Griem 1974).

Existen, por tanto, diferentes mecanismos involucrados en el ensanchamiento de una línea espectral que operan simultáneamente. El perfil total de las líneas espectrales estará originado por la combinación en unas proporciones dadas de una componente gaussiana y otra lorentziana que, convolucionadas, dan como resultado un perfil de tipo Voigt pudiendo utilizarse para determinar ciertos parámetros del plasma.

2.1.4.2 Convolución de los perfiles

El análisis de los perfiles de las líneas atómicas es fundamental para determinar el valor de los distintos ensanchamientos que las caracterizan.

De entre los mecanismos de ensanchamiento mencionados anteriormente el instrumental y el Stark son los más importantes en los plasmas inducidos por láser, y son los únicos que se van a considerar en este trabajo.

- El ensanchamiento instrumental produce un perfil tipo gaussiano alrededor de la longitud de onda central. Los perfiles gaussianos tienen la forma dada por la ecuación (4):

$$y = y_0 + \frac{A}{w_G \sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{\frac{-2(x-x_c)^2}{w_G^2}} \quad (4)$$

Donde y_0 es el nivel de fondo, A es el área bajo el perfil gaussiano y x_c la longitud de onda en donde se alcanza el máximo.

Para el caso de un perfil gaussiano se denota w_G al valor de la anchura a mitad de altura (denominado FWHM a partir de sus iniciales en inglés), tal y como está representado en la Figura 2.1-6:

Figura 2.1-6. Representación de un perfil gaussiano

- En cambio en el ensanchamiento Stark el perfil de línea obtenido es de tipo lorentziano cuya distribución atiende a la siguiente ecuación:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w_L}{4(x - x_c)^2 + w_L^2} \quad (5)$$

En ella y_0 es el nivel de fondo, A es el área bajo el perfil lorentziano, w_L es la anchura del perfil a mitad de altura y x_c la longitud de onda para la cual se alcanza el máximo. Se incluye en la Figura 2.1-7 una gráfica con un esquema de dichas magnitudes:

Figura 2.1-7. Representación de un perfil lorentziano

Por regla general la línea de emisión sufre ambas perturbaciones dando lugar al denominado perfil de Voigt que se define como la convolucion de un perfil gaussiano y un perfil lorentziano y cuya definición se recoge en la ecuación (6), donde $f(x)$ representa un perfil gaussiano y $g(x)$ un perfil lorentziano.

$$\begin{aligned} f(x) \otimes g(x) &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x-y)dy = \\ &= y_0 + A \frac{2 \ln 2}{\pi^{3/2}} \frac{w_L}{w_G^2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{(\sqrt{\ln 2} \frac{w_L}{w_G})^2 + (\sqrt{4 \ln 2} \frac{x-x_c}{w_G} - t)^2} dt \end{aligned} \quad (6)$$

La integral que define al perfil de Voigt no es resoluble analíticamente, aunque sí se puede tabular numéricamente.

La característica principal de un perfil de Voigt es que las alas de la línea se determinan por la componente lorentziana, mientras que la parte central alrededor del pico y la anchura FWHM lo hacen por la gaussiana.

Cuando se utilizan las técnicas LIBS las líneas de emisión obtenidas presentan un perfil de Voigt por lo que es necesario recurrir a programas informáticos para realizar una deconvolución y obtener por separado los perfiles totales gaussiano y lorentziano.

Una vez conseguido se debe averiguar los ensanchamientos debidos a cada efecto con el fin de determinar los parámetros físicos del plasma que realmente interesan como la temperatura y densidad electrónica. Por ejemplo: conocida la anchura instrumental del equipo se puede deducir la anchura Stark a partir del valor de la anchura lorentziana.

2.1.5 Estudio cuantitativo del plasma

Como ya se ha comentado la evolución del plasma pasa por varias etapas cada una con diferentes emisiones características. Inicialmente la densidad de electrones del plasma es muy alta y la emisión se corresponde con la de un cuerpo negro con temperatura muy elevada y a medida que el plasma se va expandiendo van apareciendo líneas en su emisión.

Pero las características de la emisión del plasma se ven afectadas por diversos factores:

- El plasma al expandirse lo hace en la dirección de procedencia de la radiación que lo generó y esto afecta a los resultados.
- El ambiente que rodea al plasma.
- La densidad de electrones y la temperatura existente en cada zona del plasma, siendo además cambiantes en su evolución temporal. Estos dos parámetros van disminuyendo según se expande el plasma.

Los valores más altos de temperatura y densidad de electrones se localizan en las zonas más interiores del plasma, donde se encuentran también las especies más ionizadas.

2.1.5.1 Equilibrio termodinámico

El concepto de equilibrio termodinámico es importante cuando se estudia la física de plasmas ya que algunos modelos de cálculo solo son aplicables cuando se cumple dicho equilibrio.

Para que un plasma se considere en equilibrio termodinámico total debe existir un equilibrio entre energía cinética, población de los niveles excitados, y radiación emitida. Generalmente los plasmas se encuentran lejos de esta situación pero cumplen un paso intermedio denominado equilibrio termodinámico local (LTE).

En los plasmas de laboratorio se utiliza esta aproximación debido a que los procesos de excitación-desexcitación, promovidos por el mecanismo de colisión entre partículas, son mucho más probables que los debidos a procesos radiativos y puede considerarse en equilibrio termodinámico local. Esto quiere decir que en regiones suficientemente pequeñas de la pluma del plasma se establece un equilibrio térmico entre electrones, iones y átomos neutros a una misma temperatura. Este valor común de la temperatura puede variar espacialmente de ahí que solo se considere local (Griem 1964). Para que se dé esta situación se debe tener una densidad electrónica elevada. Se considera, por tanto, que el proceso predominante son las colisiones por encima de los radiativos, por lo que las pérdidas de energía por radiación son poco importantes.

El criterio habitualmente utilizado para verificar que se trabaja en equilibrio termodinámico local se basa en que la densidad electrónica sobrepase un valor umbral. Las expresiones más utilizadas son:

- Partiendo de las ecuaciones de (McWhirter 1965), un estudio detallado de las secciones eficaces de excitación por colisiones con electrones (Thorne 1988) conduce al siguiente criterio para verificar la existencia de Equilibrio Termodinámico Local:

$$N_e \gg 1,6 \cdot 10^{12} \sqrt{T} (\Delta E)^3 \quad (7)$$

donde N_e es la densidad de electrones en el plasma, T es la temperatura expresada en kelvin y ΔE es la diferencia de energías en eV entre el estado estudiado y cualquier estado al que este pueda realizar una transición. De esta forma, se escogen los que más diferencia presenten para establecer así un límite a la existencia o no de LTE.

- Otro criterio, basado en los mismos principios pero algo más débil, es el propuesto por Griem (Griem 1964):

$$N_e \geq 9 \cdot 10^{17} \sqrt{\frac{k T}{13.6}} \left[\frac{\Delta E}{13.6} \right]^3 \quad (8)$$

éste solo exige que los procesos colisionales tengan unas frecuencias de un orden de magnitud superior a los radiativos, mientras que el anterior desarrollado por Thorne se deduce de suponer que la tasa de transiciones radiativas es mucho menor que las transiciones colisionales. Donde k es la constante de Boltzman expresada en $\text{eV}\cdot\text{K}^{-1}$.

2.1.5.2 Densidad de electrones

La densidad electrónica del plasma es un parámetro fundamental ya que los electrones son los responsables de transferir la energía del campo electromagnético aplicado a todas las partículas que componen el plasma.

El método de diagnóstico de la densidad electrónica aplicado con más frecuencia en los plasmas LIBS se basa en la relación existente entre su valor y el ensanchamiento Stark de las líneas emitidas por el plasma (Gigosos y Cardeñoso 1996, Luque et al. 2003). Como ya se ha comentado el efecto Stark se debe a la interacción de los átomos radiantes con los iones y electrones circundantes, provocando no solo el ensanchamiento de la línea, en forma de distribución lorentziana, sino también un desplazamiento en la longitud de onda central.

Es muy común, para la determinación de la densidad electrónica, utilizar el ensanchamiento Stark de las líneas de la serie Balmer del hidrogeno ($\text{H}\alpha$, $\text{H}\beta$, $\text{H}\gamma$, $\text{H}\delta$) ya que éstas han sido muy estudiadas y se dispone de gran cantidad de información. En plasmas que no son de hidrógeno, estos átomos suelen estar presentes en forma de trazas, ya sea como hidrógeno gaseoso o a partir de la ruptura de moléculas de agua.

La primera teoría que estableció la relación entre el ensanchamiento Stark de las líneas hidrogenoides con la densidad electrónica fue la desarrollada por Kepple y Griem (1968), la cual se basa en la aproximación cuasi-estática, consistente en suponer que los iones tienen movilidad despreciable debido a su elevada masa frente a la de los electrones.

Griem calculó la relación entre la densidad electrónica y el FWHM ($\Delta\lambda_{1/2}$) de distintas líneas del hidrógeno para un dominio de $5000\text{ K} \leq T \leq 40000\text{ K}$ y $10^{13}\text{ cm}^{-3} \leq N_e \leq 10^{19}\text{ cm}^{-3}$, pudiendo escribirse esa relación como:

$$N_e = 8,02 \cdot 10^{12} \left(\frac{\Delta\lambda_{1/2}}{\alpha_{1/2}} \right)^{3/2} \quad (9)$$

donde N_e es la densidad electrónica y $\alpha_{1/2}$ un parámetro denominado anchura fraccional o anchura Stark reducida a media altura, expresado en Å. Este parámetro es diferente para cada temperatura y densidad de electrones y se encuentra tabulado por Griem (Griem 1964).

El uso de este método se justifica por diversas razones:

- Se trata de un método que no requiere de medidas absolutas de las intensidades de las líneas.
- Las intensidades de las líneas del hidrógeno son lo suficientemente elevadas, aun encontrándose este en forma de impureza.
- La teoría asociada a esta técnica no establece ninguna hipótesis acerca del estado de equilibrio del plasma, por lo que puede ser aplicada independientemente del estado de equilibrio en el que se encuentre el mismo.

Una de las líneas más utilizada para la diagnosis de la densidad electrónica es la línea $H\alpha$ (6562,88 Å). Teniendo en cuenta que la muestra sobre la que se va a realizar el estudio experimental de LIBS es Al2024 además de las ventajas anteriores, presenta varias características importantes desde el punto de vista experimental:

- Su emisión se encuentra situada en un espacio libre del espectro de los elementos contenidos en la muestra de aluminio y por lo tanto no sufre interferencias producidas por las líneas de emisión de los componentes del plasma.
- Es suficientemente intensa y presenta un buen ensanchamiento.
- Su ensanchamiento Stark suele ser predominante frente a otros efectos que afectan al ensanchamiento lorentziano.
- Apenas se ve afectada por la autoabsorción.

En la Figura 2.1-8 se puede observar un ejemplo del espectro de emisión LIBS para una muestra de Al2024 en la que se puede apreciar el ensanchamiento de la línea $H\alpha$ con respecto al de una línea de emisión del Cu I.

Figura 2.1-8. Espectro de emisión de una muestra de Al2024 (Fuente: Moreno-Díaz et al. 2016)

Otro posible método para medir la densidad electrónica se basa en el uso del ensanchamiento Stark que experimentan las líneas espectrales de otras especies también presentes en el propio plasma. Existen muchas referencias en la literatura donde se encuentra la relación de los ensanchamientos de determinadas líneas con la densidad del plasma para diferentes valores de la temperatura electrónica, pudiendo ser estas utilizadas como “líneas referencia”. Por tanto, es posible medir el ensanchamiento Stark de las líneas de átomos multielectrónicos, relacionarlo con el ensanchamiento de las líneas referencia y finalmente con la densidad electrónica del plasma (Konjević 1999, Griem 1974). Este ensanchamiento se debe a los mismos fenómenos descritos antes pero al tratarse de átomos polielectrónicos el tratamiento teórico es diferente. Todo ello será objeto de un estudio más pormenorizado en el capítulo 3 de esta tesis.

2.1.5.3 Temperatura

En el caso de que el plasma se encuentre bajo la condición de Equilibrio Termodinámico Local la distribución de las poblaciones de los estados atómicos se pueden determinar mediante la ecuación de Boltzmann:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i}{P(T)} e^{\left(\frac{-E_i}{kT}\right)} \quad (10)$$

N densidad de la especie en el estado fundamental, N_i es la densidad de partículas de la especie en el nivel i , g_i y E_i son el peso estadístico y la energía de excitación del nivel superior de la transición, respectivamente, $P(T)$ es la función de partición de la especie considerada, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura que se quiere calcular.

La intensidad de una línea espectral correspondiente a la desexcitación espontánea de un átomo de un estado i hacia otro de menor energía j viene dada por la expresión:

$$I = N_i A_{ij} \frac{h\nu}{4\pi} \quad (11)$$

Donde N_i es la densidad de las partículas en el estado i de energía, ν la frecuencia de emisión, A_{ij} la probabilidad de transición y h la constante de Planck.

Sustituyendo el valor de N_i de la ecuación 3.1-10 se obtiene:

$$I = \frac{g_i}{P(T)} \frac{hc}{4\pi\lambda} A_{ij} e^{\left(\frac{-E_i}{kT}\right)} \quad (12)$$

Para el grupo de niveles que pertenecen a una misma transición se define un valor concreto de T y, de esta forma, dado que la función de partición depende de dicha temperatura, el valor de $P(T)$ para dicho grupo de niveles es constante. Por lo tanto se puede escribir como:

$$I = C \frac{g_i A_{ij}}{\lambda} e^{\left(\frac{-E_i}{kT}\right)} \quad (13)$$

Tomando logaritmos:

$$\log\left(\frac{I\lambda}{g_i A_{ij}}\right) = -\frac{\log e}{kT} E_i \log C \quad (14)$$

De esta forma la representación de $\log\left(\frac{I\lambda}{g_i A_{ij}}\right)$ frente a E_i para las distintas líneas del espectro registradas se conoce con el nombre de diagrama de Boltzman. En este diagrama los valores de $\log\left(\frac{I\lambda}{g_i A_{ij}}\right)$ para un mismo grupo de niveles se ajustarán a una recta, de cuya pendiente se obtendrá el valor de su temperatura de excitación y, por tanto, la energía puesta en juego durante el proceso de excitación-desexcitación de dichos niveles. Si varios grupos de niveles pueden ajustarse a una misma recta en el diagrama de Boltzmann la temperatura de excitación obtenida a partir de ellos es la misma, lo que indica que también lo es la energía que aparece en su proceso de excitación-desexcitación (Moreno-Díaz et al. 2016).

2.1.5.4 Autoabsorción

Debido al alta irradiancia láser empleada en las técnicas LIBS la gran cantidad de material evaporado puede producir absorción en las líneas más intensas.

La autoabsorción tiene lugar cuando la radiación emitida por un átomo es absorbida por otro de la misma especie. Esto se traduce en que un plasma con una densidad electrónica muy alta puede llegar a absorber su propia emisión.

Las consecuencias de la autoabsorción son: valores inadecuados de las intensidades y aumento de la anchura de las líneas, lo que conlleva un error en las medidas de temperatura y densidad, que están basados en dichos parámetros. Por ello es necesario comprobar que las líneas de emisión utilizadas no presentan autoabsorción.

Este fenómeno depende fundamentalmente de la densidad de partículas emisoras presentes en el plasma (a su vez relacionado con la concentración del elemento en la muestra) y de los parámetros atómicos de la línea de emisión.

Este efecto podría evitarse disminuyendo la concentración del elemento en la muestra pero en el caso concreto de esta tesis tal medida no se ha podido llevar a cabo ya que el estudio se debía realizar sobre una muestra industrial, una aleación de Al2024. Otra forma de solventarlo es seleccionando plasmas ópticamente delgados, esto es con profundidad óptica pequeña, de manera que todos los fotones pueden salir del medio sin ser absorbidos.

- Uno de los métodos que puede utilizarse para la selección de líneas que cumple la condición de plasma ópticamente delgado son las curvas de crecimiento. Consiste en medir varias muestras con diferentes concentraciones del elemento a estudiar. Así se podría determinar qué líneas y para qué concentraciones son susceptibles de ser utilizadas para el cálculo de parámetros del plasma.

- Otro de los métodos utilizados para deducir si el plasma es ópticamente delgado consiste en cuantificar cada línea que se emplea mediante el coeficiente de absorción máximo. Por ejemplo por medio de la conocida expresión de Griem cuya ecuación es:

$$k_{m\acute{a}x}(\lambda) = \frac{\lambda^4}{4\pi^2 c \Delta\lambda} \frac{N_i}{2J_i + 1} g_j A_{ij} e^{-E_i/kT} \quad (15)$$

siendo λ la longitud de onda de la línea, c la velocidad de la luz, $\Delta\lambda$ es el perfil lorentziano, N_i la densidad de población del nivel superior, J_i y g_i son los pesos estadísticos respectivamente del nivel inferior y superior, A_{ij} la probabilidad de transición, E_i la energía del nivel superior, k la constante de Boltzmann y T la temperatura.

Si el valor del coeficiente de absorción multiplicado por la anchura del plasma, r , es muy inferior a 1, equivaldría a un efecto neto de absorción de alrededor el 2%, y por lo tanto se puede asegurar que en esas condiciones el plasma es ópticamente delgado.

$$k_{m\acute{a}x}(\lambda) r \ll 1 \quad (16)$$

- Otro método que permite la evaluación del efecto de autoabsorción es directamente a partir del análisis del espectro de LIBS. Cuando el fenómeno de autoabsorción es muy intenso se puede producir una inversión en el pico máximo de la línea, esto se debe a que la diferencia de temperatura entre las capas externas y las internas del plasma es muy grande. En la Figura 2.1-9 se puede apreciar las diferentes formas de una línea espectral: forma típica, autoabsorción y autoinversión.

Figura 2.1-9. (1) Típica. (2) Autoabsorción. (3) Autoinversión. (Fuente: Pickering 1980).

Este último método es el que se empleará en el presente trabajo para confirmar la ausencia de autoabsorción en el espectro de la línea $H\alpha$ del hidrógeno ya que es la emisión sobre la que se va a apoyar la estimación de la densidad electrónica del plasma.

2.1.6 Requerimientos experimentales y/o teóricos

- **Requerimientos experimentales**

En la Figura 2.1-10 se incluye un diagrama con la instrumentación que normalmente se emplea en experimentos LIBS.

Figura 2.1-10. Diagrama de bloques de la técnica LIBS

El conjunto experimental necesario se compone de:

- **Fuente de excitación.** Las fuentes de excitación más comúnmente empleadas en experimentos LIBS son los láseres de pulsos cortos, del orden de los nanosegundos y dentro de éstos los más ampliamente utilizados son los de estado sólido de Nd:YAG.
- **Sistema colector de la radiación emitida,** generalmente se realiza empleando una fibra óptica que recoge directamente la luz del plasma.
- **Sistema de análisis de la radiación emitida,** pueden ser de diversos tipos aunque los más utilizados son los monocromadores.
- **Sistema de detección de la luz.** Se pueden emplear fotomultiplicadores, diodos, etc. Sin embargo hoy en día prácticamente casi todos los sistemas LIBS, tanto los desarrollados en laboratorio como los comerciales, utilizan dispositivos CCD (Charge Coupled Device).

La duración del plasma generado, o más bien inducido, por láser es de unas cuantas millonésimas de segundo. Se emplea un sistema de sincronización para poder detectar el plasma. La información recogida por el detector, durante el intervalo de tiempo determinado, es enviada y almacenada en un ordenador para su posterior tratamiento con la ayuda de herramientas informáticas adecuadas.

Un esquema de la disposición de los equipos se puede observar en la Figura 2.1-11:

Figura 2.1-11. Representación esquemática del sistema LIBS

- **Requerimientos teóricos**

Como ya se ha comentado las líneas espectrales provenientes de un plasma presentan una distribución de intensidades en torno a la longitud de onda central. En el caso de los plasmas producidos por láser este ensanchamiento se debe principalmente al efecto Stark.

El efecto Stark se produce por las interacciones del átomo emisor con las partículas cargadas del plasma, es decir, con iones y electrones. Los campos de estas partículas cargadas afectan a la energía de los niveles atómicos que se desdoblán en varios si son degenerados. El promedio estadístico sobre todos los niveles desdoblados produce un ensanchamiento de la línea, relacionado con la densidad electrónica del plasma.

Los primeros trabajos publicados respecto a parámetros Stark se referían a las líneas del hidrógeno, por presentar éstas ensanchamientos elevados, siendo la más grande el de la línea $H\alpha$ del hidrógeno.

La teoría del ensanchamiento Stark fue desarrollada primeramente bajo dos puntos de vista diferentes, conocidos como aproximación de impacto y aproximación cuasi-estática. Ambas teorías son acertadas para dos posiciones extremas. La aproximación de impacto es válida para los electrones que se mueven y colisionan rápidamente, mientras que la aproximación cuasi-estática lo es para los iones, pesados y lentos. En los tratamientos teóricos del ensanchamiento Stark (Griem 1964), ambos mecanismos de ensanchamiento se tienen en cuenta simultáneamente. Basadas en estas dos aproximaciones han ido surgiendo, a lo largo de los años, diferentes procedimientos de cálculos tanto para líneas hidrogenoides como para líneas no hidrogenoides (Jones et al. 1971, Griem 1974, Sahal-Bréchet 1969a y 1969b, Dimitrijević y Sahal-Bréchet 1984, Konjević 1999). De ahí, dependiendo del tipo de línea, la relación entre el ensanchamiento Stark y la densidad electrónica será diferente.

La primera teoría que modeló este tipo de ensanchamiento, para las líneas hidrogenoides, tomó como punto de partida la aproximación cuasi-estática sin considerar efectos de correlación entre partículas (los cuales se suponen pequeños), y la corrigió añadiendo términos asintóticos relevantes. Es la denominada Teoría de Kepple-Griem (Kepple y Griem 1968).

En el caso particular de esta tesis se va a utilizar dicha teoría para determinar la densidad de electrones y la temperatura del plasma, apoyándose en el ensanchamiento de la línea $H\alpha$.

2.2 Tratamiento superficial mediante Laser Shock Processing (LSP)

Una línea de investigación seguida por la ingeniería de materiales, a nivel industrial, es el estudio de los esfuerzos que soportan los elementos en su funcionamiento habitual. Se trata de buscar soluciones que los minimicen y así intentar alargar la vida útil de los mismos. Las cargas a fatiga, la corrosión y el desgaste son ejemplos cotidianos de esfuerzos que dañan los componentes. La mayor parte de estos daños se producen en la superficie de los materiales, por esta razón los tratamientos superficiales los refuerzan mejorando así sus propiedades mecánicas.

Un aspecto importante a tener en cuenta cuando se pretende modificar la superficie de un material es analizar la funcionalidad de la aplicación para la cual ha sido diseñado y si tiene sentido aumentar su valor añadido con un tratamiento superficial. Aplicar un tratamiento a elementos que son baratos y fácilmente sustituibles no parece que sea una solución óptima. En cambio existen determinados elementos estructurales que juegan un papel clave y que su debilitamiento supondría efectos muy perjudiciales para el conjunto en el que se encuentran integrados. Algunos ejemplos son: álabes de turbinas, aros de refuerzo de vasija de reactores, soldaduras en el sector aeroespacial, elementos biomecánicos, etc. y cuyo reemplazo supondría un coste más elevado y difícil de asumir para la industria.

El tratamiento superficial mediante ondas de choque generadas por láser, “Laser Shock Processing” (LSP) denominación internacional más empleada, es una tecnología que surge en los años 70 para la mejora de propiedades superficiales de materiales metálicos de interés estratégico. Consiste en dirigir pulsos láser de gran intensidad y muy corta duración (del orden de nanosegundos) sobre la superficie de una pieza metálica, en ocasiones recubierta con un material protector para evitar efectos térmicos. Cuando el pulso llega a la superficie, con una densidad de potencia del orden de los GW/cm^2 , vaporiza el material y se produce un plasma de alta temperatura y densidad que induce la propagación de una onda de choque en el material.

En la Figura 2.2-1 se muestra una disposición típica de los componentes que intervienen en el tratamiento. Se puede observar que sobre la superficie de la pieza a tratar se encuentra una capa de confinamiento, cuya función es impedir la difusión hacia el exterior de las ondas de choque que se generan en el tratamiento, con la consiguiente pérdida de eficacia del mismo. El material de esta capa suele ser agua, y cumple la condición indispensable de ser transparente a la radiación láser y además tener un buen comportamiento en la absorción de calor.

Figura 2.2-1. Disposición típica de los componentes de un tratamiento LSP

Cuando el material se vaporiza y se genera el plasma este tiende a expandirse, y al ser su presión suficientemente elevada se genera otra onda de choque. Pero inmediatamente el plasma queda limitado por la capa confinante donde se refleja hacia la pieza haciendo que la duración y la amplitud de la presión final sobre el material queden multiplicados por factores superiores a la unidad.

Figura 2.2-2. Secuencia del plasma LSP (Fuente: Dahotre y Harimkar 2008)

La onda de choque, combinada con la ablación láser, produce en el material un cráter microscópico. Debido a que la amplitud de la onda de choque alcanza un valor superior a de la tensión de fluencia por choque (límite elástico de Hugoniot) se induce una deformación plástica y en consecuencia una distribución de tensiones de compresión bajo la superficie del cráter.

Los materiales tratados con LSP no sufren un proceso de naturaleza térmica, es decir, no se producen modificaciones microestructurales, sino que solo se ven afectados por un proceso mecánico producido por la onda de choque (Morales 2004).

Hay que tener la precaución de no superar el umbral de ruptura dieléctrica del medio confinante, que en este caso es agua, ya que en ese caso el plasma producido no sería transparente a la radiación láser y absorbería la energía del láser antes de que llegase a la superficie de la pieza reduciendo así la eficiencia del proceso (Berthe et al. 1997).

El objetivo principal de este tratamiento es la introducción de un campo de tensiones residuales de compresión con el fin de mejorar de manera significativa el comportamiento de los materiales frente a la fatiga, la corrosión y el desgaste ya que este tipo de cargas provocan el inicio y la propagación de grietas superficiales. En cambio con las tensiones residuales de compresión inducidas por el tratamiento LSP se mejora significativamente las propiedades de los materiales ya que impiden que se originen dichas grietas.

2.2.1 Evolución y estado actual del desarrollo de la técnica

La tecnología LSP ha sido considerada a nivel internacional como capaz de mejorar sustancialmente las propiedades mecánicas superficiales de materiales metálicos todo en lo referido al comportamiento en fatiga y en corrosión bajo tensión.

Esta técnica se lleva estudiando desde 1960, cuando Askarýan y Moroz (1963), White (1963), Skeen y York (1968), descubrieron que un pulso láser de alta energía producía presiones de compresión en la superficie del material metálico cuando sobre él se enfocaba un láser. Estos primeros intentos de desarrollo de la técnica se topaban con la falta de fuentes láser de adecuada potencia de pico y con el desconocimiento práctico de la interacción láser-materia a dichas intensidades.

Se observaron grandes diferencias al utilizar láseres provistos de *Q-switch* (sistema de disparo de los pulsos de un láser) ya que éstos vaporizaban un mayor espesor de material, (Ready 1965), transmitiendo una menor cantidad de movimiento, (Neuman 1964). Pero las presiones que se alcanzaban no eran lo suficientemente altas y empezaron a desarrollarse configuraciones para poder obtener valores del orden de los GPa, (Anderholm 1970). Después se experimentó con elementos que pudiesen confinar el plasma pero que se mantuvieran transparentes a la radiación, como el cuarzo, (Peercy et al. 1970).

El gran salto se produjo cuando se demostró que no era necesario trabajar con atmósferas controladas y se empezó a confinar el plasma con agua lo que posibilitó aumentar la presión y duración del pulso láser, (O'Keefe et al. 1969, Yang 1974).

Otro parámetro que se estudió fue la utilización de un recubrimiento sobre el material, del tipo pintura, para evitar los efectos térmicos (Fairand y Clauer 1976).

En 1972 E.E.U.U comenzó a experimentar con esta técnica para mejorar las propiedades de resistencia a la fatiga de las uniones por apriete en aplicaciones aeronáuticas. Se investigaron muchos materiales: aleaciones de aluminio y titanio y aceros inoxidables, pero debido a la falta de láseres de elevada intensidad y frecuencia de pulsado, y a pesar de lo satisfactorio de las mejoras mecánicas introducidas por el tratamiento, no se implantó la tecnología desde un punto de vista industrial.

A medida que iban apareciendo láseres que permitían su desarrollo se iba comprobando que la citada tecnología podía constituir en la práctica un proceso para la mejora de las propiedades mecánicas superficiales de un importante número de aleaciones metálicas.

Pero no fue hasta finales de los ochenta cuando EE.UU, Japón y Francia, principalmente, investigaron el proceso para la industria aeroespacial, analizando los fenómenos que intervienen en el proceso para optimizar sus efectos. Desde entonces, se han desarrollado numerosos trabajos destinados a encontrar las mejores condiciones en las que se debe aplicar la técnica.

En 1990 (Fabbro et al. 1990) determinaron que en la evolución del plasma en un experimento LSP con geometría confinada había tres etapas. Durante un periodo de tiempo aproximadamente el doble de la duración del pulso láser, se detecta la alta presión sobre el material. Cuando el plasma se enfría adiabáticamente, la presión disminuye y es demasiado pequeña para producir deformación plástica en el material. (Berthe et al. 1997) aportan una explicación de este efecto.

En seguida se extendió el estudio a otros grupos de investigación en todo el mundo como: Reino Unido, China, Sudáfrica, Korea, República Checa, Alemania, Irán y Eslovenia, entre otros (Cincinnati 2015). Aparte de los desarrollos llevados a cabo por los anteriores países el CLUPM es uno de los equipos que ha emprendido la investigación de la tecnología LSP a nivel europeo.

En 2004, (Ocaña et al. 2004), presentaron una recopilación de los diferentes resultados experimentales obtenidos en los estudios de LSP, con algunas conclusiones sobre la evaluación de la tecnología LSP como un método rentable para la extensión de la vida a fatiga en componentes de resistencia críticos.

Algunos de los autores del citado trabajo han presentado recientemente estudios sobre el efecto del proceso de LSP. Es el caso del campo de tensiones residuales inducidas en placas de Al2024-T351 de 2 mm de espesor, comprobadas experimentalmente por Ocaña et al. (2015) o del análisis sobre la influencia de la aleatoriedad de la superposición de pulsos sobre la anisotropía final de las tensiones residuales inducidas en el material tratado, publicado por (Correa et al. 2015).

Desde el año 2010 se viene celebrando un congreso anual internacional, “International Conference on Laser Peening and Related Phenomena” cuyo objetivo es la difusión del tratamiento de LSP tanto de las investigaciones realizadas así como de sus aplicaciones en la industria.

En 2013 la cuarta edición fue organizada por el CLUPM y se celebró en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Madrid. Sus presidentes fueron: José L. Ocaña de la Universidad Politécnica de Madrid y Omar Hatamleh de la NASA-Johnson Space Center de USA (Madrid 2013).

Su sexta y última edición tuvo lugar en noviembre de 2016 en Johannesburgo, Sudáfrica.

2.2.2 Aplicaciones de la tecnología LSP en la industria

Los principales beneficiados por las ventajas tecnológicas aportadas por el LSP son los sectores: aeronáutico, aeroespacial o nuclear, donde se encuentran componentes de alto valor añadido para los que prolongar su vida útil así como asegurar su fiabilidad son factores decisivos.

Mejorar las prestaciones de elementos ya existentes, mejorar las propiedades de determinadas aleaciones ligeras o aplicar tratamientos correctores en equipos en funcionamiento, suponen grandes beneficios económicos a las empresas ya que el coste de aplicación del tratamiento sigue siendo inferior al que supondría una sustitución del propio componente.

El sector que ha liderado la aplicación industrial de los procesos de LSP es el aeronáutico. En gran parte porque este tratamiento aumenta la resistencia por fatiga de uno de los daños más comunes en aviación, el generado por el impacto de objetos extraños a alta velocidad, conocido como FOD (*Foreign Object Damage*) en los álabes de turbopropulsores.

Ejemplos de piezas tratadas mediante LSP y que ya han sido utilizadas con éxito son los álabes de los motores turbofán (tratados por las empresas *Metal Improvement Company* (MIC-, filial de *Curtiss Wright Corporation*) y *LSP Technologies*) desarrollados por las compañías *General Electric* (GE) y *Pratt&Whitney* para aviones militares, entre los que se encuentran: los turbofanes *F110-129*, *F110-100* y *F110-132* de GE para el caza *F-16* o el turbofán *F119* de *Pratt&Whitnet* para el caza *F-22*. También se ha utilizado el tratamiento LSP en álabes de aviones comerciales, siendo ejemplos el turbofán *Trent 500* producidos por *Rolls-Royce* para el Airbus 340.

En la Figura 2.2-3 se puede ver la aplicación del tratamiento al álabe de un turbofán.

Figura 2.2-3. Tratamiento de LSP para el álabe del turbofán F119 equipado en el caza F-22 (Fuente: www.lsptechnologies.com).

También se ha utilizado para aumentar la resistencia a fatiga del gancho de parada o apontaje del avión de entrenamiento *T-45* (Dane 2013) por la empresa *Metal Improvement Company* así como para el conformado del fuselaje de las alas de los Boeing 787-8.

Figura 2.2-4. Gancho de apontaje del avión de entrenamiento T-45 (Fuente: www.cwst.com)

El tratamiento superficial LSP también se ha empleado en otros sectores como el de la producción de energía eléctrica, ya que se ha aplicado el tratamiento en álabes de turbinas de gas y turbinas de vapor, en el rotor de generadores eléctricos geotérmicos (Clauer 2013) y en aros de refuerzo de las vasijas de reactores nucleares BWR, (Sano et al. 1997) para aumentar la resistencia a la corrosión.

En cuanto a las aplicaciones del LSP en el ámbito biomédico, con gran potencial y que están siendo evaluadas en la actualidad, se encuentra el tratamiento de implantes ortopédicos para la mejora de la resistencia a fatiga de las articulaciones de cadera, rodilla y también en los dispositivos de fijación espinal. (Mannava et al. 2011).

Figura 2.2-5. Sistema para implante de rodilla (Fuente: www.lsptechnologies.com)

Además se está aplicando el tratamiento a diversos componentes de la industria del automóvil, como engranajes y ejes de transmisión, cigüeñales y otros componentes de motores térmicos, etc., con vistas a formar parte de la cadena de montaje.

Figura 2.2-6. Distribución de tensiones inducidas en cigüeñales (Fuente: www.lsptechnologies.com).

Esta es sólo una pequeña muestra de las aplicaciones industriales del LSP a partir de la cual se puede intuir que existe un incremento de los componentes susceptibles de ser tratados con LSP. Esta tecnología necesita todavía de una importante contribución procedente del área de I+D+i para conocer mejor todos los aspectos del proceso y continuar su expansión e implantación.

2.2.3 LSP frente al *Shot Peening* y a otras técnicas competitivas

El tratamiento tradicional (mecánico) de conformado por impacto más extendido es el conocido como *Shot Peening* (SP) o granallado.

El Shot Peening es un tratamiento que se aplica en frío, esto es a temperatura ambiente. Consiste en hacer impactar multitud de pequeñas bolas a gran velocidad (40-100 m/s) sobre la superficie de la pieza a tratar con objeto de rebasar el límite elástico en la superficie y provocar acritud, ver Figura 2.2-7. Estas bolas o granallas se proyectan de forma controlada y pueden estar fabricadas de diferentes materiales: metales, vidrios, cerámicos, etc.

Cada granalla que impacta en el material actúa como un pequeño martilleo produciendo una huella muy pequeña en la superficie. Debajo de la superficie de la huella, el material intenta

restaurar la capa deformada a su estado original mientras que la capa superficial tiende a deformarse, el resultado es una tensión residual de compresión de fuerte amplitud.

Esta capa homogénea de compresión mejora la resistencia a la fatiga, la corrosión y el desgaste, disminuyendo por tanto la aparición de fisuras superficiales, lo que permite aumentar considerablemente la vida útil del elemento.

Figura 2.2-7. Tratamiento SP sobre el álabe de una turbina (Fuente: Rodríguez et al. 2015)

Los resultados de un proceso de SP depende de varios factores: la granalla (velocidad, tamaño y dureza), el ángulo de impacto y la cobertura del tratamiento. Es muy importante ejercer control sobre el proceso ya que de ello depende el éxito del mismo. Aunque todos estos valores no se pueden controlar simultáneamente. El procedimiento consiste en mantener constante la mayor cantidad de variables e ir corrigiendo una de ellas cada vez.

Otro factor a tener en cuenta es que este método solo afecta a profundidades de algunas décimas de milímetro, y que debido a la deformación superficial producida es necesario un proceso posterior que reduzca la rugosidad y mejore la calidad superficial.

Además la granalla no debería de reutilizarse debido a que en el impacto con el material tiende a deformarse formando aristas e incluso, llega a romperse. Sin tener en cuenta que en aplicaciones en las que las bolas entren en contacto con materiales contaminantes o radiactivos, esto supone un riesgo añadido, debido a que pueden contaminarse y suponer un residuo de alto riesgo biológico, radiológico y/o medio ambiental.

Estas desventajas fueron las que derivaron en el desarrollo de procesos alternativos al SP, siendo uno de estos procesos el Laser Shock Processing (LSP).

Los efectos que tiene tanto el tratamiento SP como el LSP sobre el material son cualitativamente similares sin embargo existen diferencias cuantitativas:

- Profundidad: dependiendo de los parámetros de aplicación y del material tratado, en un tratamiento SP es de alrededor de 0,25 mm mientras que la profundidad que se obtiene después de un tratamiento LSP puede llegar hasta los 2 mm (Porro González 2010).

- Dureza: en SP se obtienen valores superiores a la producida por LSP. Esto se debe a que en el SP la presión se ejerce durante tiempos del orden de microsegundos frente a los del LSP que son de nanosegundos, lo que permite generar y movilizar un mayor número de dislocaciones.
- Deformación: La deformación producida en el SP es del 20 al 40% comparada con el 1 al 8% producida por el LSP. Esta diferencia se manifiesta en el acabado de la superficie del elemento tratado.
- Acabado superficial: la rugosidad obtenida tras el tratamiento SP suele ser considerablemente mayor que tras aplicar LSP. De hecho, para determinadas aplicaciones, tras un tratamiento de SP es necesario realizar operaciones adicionales (pulido o electropulido), lo cual afecta al espesor de material tratado a compresión (Porro González 2010).
- Fatiga: Aunque ambos tratamientos incrementan la resistencia a fatiga en la bibliografía se encuentran varios estudios comparativos entre SP y LSP para diversas aplicaciones y materiales. En Hammersley et al.(2000), el estudio se realizó sobre álabes de turbina de aleación *Ti6Al4V* y los resultados revelaron que la resistencia a fatiga tras el LSP fue el doble que tras aplicar SP. También, en Rodopoulos et al. (2003) se estableció una comparación en *Al 2024-T351* concluyéndose que el comportamiento en fatiga era efectivamente mejor tras el tratamiento LSP que tras el SP.
- Además la distribución de tensiones residuales generada con el tratamiento LSP es más uniforme ya que es posible controlar directamente la densidad de energía depositada sobre la pieza tratada, algo bastante más difícil de realizar en el caso del tratamiento SP.
- El LSP también permite realizar tratamientos reiterativos para aumentar la profundidad afectada lo que posibilita la aplicación del mismo sobre áreas extensas de material mediante un método de superposición programada de los pulsos del láser,
- Por otro lado la naturaleza flexible del tratamiento LSP facilita la aplicación en elementos con diferentes geometrías y tamaños. Incluso puede usarse en combinación con tratamientos más tradicionales para conseguir las propiedades deseadas en la superficie del material más beneficiosas y al menor coste para cada proceso.

Existe además otro factor a tener en cuenta para elegir el tratamiento más adecuado a aplicar más allá de los efectos que tiene cada tratamiento sobre el material: el coste. El equipamiento láser necesario en el caso del LSP encarece el tratamiento en relación con el del SP. De ahí que el LSP sólo se esté utilizando en la actualidad para el tratamiento de componentes de alto valor añadido, en los cuales los beneficios en cuanto a la mejora de las propiedades del material que proporciona compensen la diferencia de coste aún existente entre ambos.

Pero el tratamiento LSP es una tecnología de tratamiento superficial mecánico que no solo compite con el tratamiento tradicional SP sino que en los últimos años se han desarrollado versiones que mejoran el comportamiento de los materiales a la fatiga, la corrosión y el desgaste. En este sentido cabe destacar los siguientes tipos de tratamientos: *Low Plasticity Burnishing o bruñido de baja plasticidad, Waterjet Peening, Ultrasonic Nanocrystal Surface*

Modification y Machine Hammer Peening. La Tabla 2.2-1 incluye la descripción de cada uno de estos tratamientos.

Tabla 2.2-1. Descripción de los tratamientos alternativos al LSP y al SP

Tratamiento		Imagen o esquema	Compañía
Low Plasticity Burnishing” (LPB)	Laminar la superficie del material mediante una herramienta en forma de bola o rodillo.		Lambda Tech.
			Delta TechOps
			PAS Technologies
		<i>Aplicación de LPB (Fuente :Lambda Technologies</i>	NAVAIR
Water Peening (WP)	Aplicar un chorro de agua a alta presión sobre la superficie del material previamente sumergido.		MNES (Mitsubishi Nuclear Energy Systems)
			AREVA Inc.
		<i>Esquema del proceso WP aplicado en AREVA Inc.(Fuente: www.us.areva.com)</i>	
Ultrasonic Nano-crystal Surface Modification (UNSM)	Generar impactos en la superficie del material mediante una pequeña esfera de carburo de tungsteno fijada a un sistema ultrasónico.		UNSM CO., LTD
		<i>Esquema del proceso UNSM. (Fuente: Ye, et al. 2016)</i>	
Machine Hammer Peening (MHP)	Generar pequeños impactos con una esfera de metal duro guiada por un vástago, que posee movimiento axial.		Engineering Company Sematek
		<i>Aplicación de MHP en Engineering Company Sematek.(Fuente: www.kuka.com)</i>	

2.2.4 Modelado de procesos LSP

Hasta hace poco menos de una década la mayor parte del conocimiento que se tenía acerca del tratamiento de LSP, a nivel internacional, se había obtenido de manera empírica. No se disponía de una metodología predictiva que permitiese determinar a priori los efectos del tratamiento, conocidos el material a tratar y sus propiedades.

Con el transcurso de los años se ha ido subsanando esta carencia adquiriendo una cierta capacidad de caracterización predictiva y estimación experimental de los efectos producidos por la interacción laser-materia para diversos materiales. Sin embargo todavía no se han podido ajustar con precisión estos modelos de predicción como para que puedan ser utilizados a nivel industrial. Esto es debido a la gran complejidad de la fenomenología física involucrada en los procesos LSP, con comportamientos no lineales tanto en la generación y la dinámica del plasma como en la propagación de las ondas de choque en el material.

La caracterización del proceso LSP se debe considerar tanto desde el punto de vista teórico como experimental. Complementándose entre sí para poder obtener unos resultados coherentes y una optimización del uso de los recursos empleados para su aplicación.

2.2.5 Modelo de simulación SHOCKLAS

La modelización de los procesos LSP ha dado un gran salto en los últimos años debido a los grandes avances producidos en el campo del cálculo computacional que ha permitido resolver problemas mediante métodos numéricos que hasta hace unos años no se podían asumir por implicar tiempos de cálculo inalcanzables. La simulación de la interacción láser-plasma mediante el uso de códigos hidrodinámicos complejos y el cálculo por elementos finitos de la propagación de la onda de choque en el material así como las tensiones y las deformaciones inducidas, se han convertido en los métodos punteros en la investigación de la física de los procesos LSP.

Su modelado, por tanto, es muy complejo ya que se encuentran presentes prácticamente todos los fenómenos que tienen lugar en la interacción laser-materia y es necesario utilizar distintos modelos físicos para estudiar el fenómeno dominante en cada una de las fases.

Estos fenómenos físicos se pueden describir esquemáticamente a través de las siguientes etapas:

- El láser incide sobre el material calentándolo hasta alcanzar temperaturas que producen vaporización.
- El vapor se calienta al interactuar con la radiación hasta ionizarse y convertirse en plasma.
- Los electrones libres presentes en el plasma absorben la radiación aumentando la presión en el mismo. Si el plasma no se encontrase confinado se expandiría alejándose de la superficie del material e impediría que esta energía se convirtiese en un pulso de presión.

- Cuando el pulso láser finaliza, el plasma comienza a enfriarse y a reducir su presión. La presencia de un medio confinante puede hacer que la presión decaiga más lentamente.
- El pulso de presión genera ondas de choque que se propagan en el interior del material, produciendo deformaciones plásticas y tensiones residuales de compresión.

En el CLUPM se ha desarrollado una metodología de simulación que tiene en cuenta los procesos físicos implicados, a pesar de ser éstos de muy distinta índole y de estar bien diferenciados espacial y temporalmente. La metodología considera los siguientes aspectos:

- (1) Análisis de la dinámica del plasma, teniendo en cuenta la posibilidad de aparición de fenómenos de ruptura dieléctrica del medio confinante.
- (2) Análisis de la interacción láser-materia, considerando los fenómenos hidrodinámicos que tienen lugar en la expansión del plasma entre la capa del medio confinante y el material base.
- (3) Análisis de la propagación del pulso de presión así como la inducción de cambios permanentes en el material debido a la evolución de la onda de choque, esto es, tensiones residuales y deformaciones plásticas.

El modelo global desarrollado en el CLUPM se denomina SHOCKLAS y trata los principales aspectos del modelado LSP de forma integrada. Las sucesivas versiones (Ocaña et al. 2000, Molpeceres et al. 2000, Morales 2004, Morales et al. 2008, Morales et al. 2009, Porro González 2010) han ido mejorando y sofisticando el modelo a lo largo de los años. Correa Guinea (2014) modificó el sistema manteniendo y/o mejorando algunos códigos, mientras que otros fueron sustituidos por códigos más avanzados.

En la Figura 2.2-8 se puede observar un esquema de esta metodología de simulación:

Figura 2.2-8. Sistema SHOCKLAS utilizado en el CLUPM (Fuente:Correa Guinea 2014)

Cada uno de los procesos anteriormente descritos se identifica con un código numérico:

Tabla 2.2-2. Códigos numéricos del sistema SHOCKLAS.

Proceso físico	Código numérico
(1)	DRUPT : Analiza la ruptura dieléctrica del agua.
(2)	HELIOS® : Simula los fenómenos hidrodinámicos que tienen lugar en el proceso de formación del plasma y su expansión entre el medio confinante y el material, permitiendo obtener el pulso de presión generado mediante LSP y los valores del resto de variables termodinámicas del plasma.
(3)	HARDSHOCK 3D : El código, programado en ABAQUS®, permite analizar la propagación de la onda de choque en el material, así como la inducción de deformaciones y tensiones residuales que cambian propiedades del material.

La conexión entre los distintos procesos se realiza a través de aquellas magnitudes físicas que se obtienen como resultado de una fase anterior y comienzo de la siguiente. Estas magnitudes vienen representadas por las variables de entrada y salida de cada uno de los códigos y que también se encuentran recogidas en la figura anterior.

El desarrollo de esta Tesis pretende contribuir a aportar información que produzca una nueva evolución en el modelo global. En concreto este trabajo se centra en tratar de resolver las carencias detectadas en el código HELIOS®.

HELIOS® es un código unidimensional cuyo objetivo es predecir el comportamiento hidrodinámico de un plasma generado en el proceso LSP tras el impacto de un pulso láser. Este código se emplea en el análisis de la dinámica de interacción del plasma durante los primeros instantes.

Hasta ahora las técnicas experimentales empleadas para el estudio de los plasmas generados en los procesos de LSP, y que se han empleado para testar el código HELIOS®, han sido:

- Estudio de la evolución del plasma mediante una cámara CCD intensificada de alta velocidad (Mukai et al. 1995) y (Berthe et al. 1997). Esta técnica permite la visualización de la expansión del plasma y obtener información de su velocidad.
- Estudio de la evolución del plasma mediante la técnica de interferometría (Ocaña et al. 1998) que permite visualizar la expansión del plasma y de las ondas de choque.

Estos experimentos confirman la eficacia del código para predecir los valores de las intensidades y de las velocidades de las ondas de presión en el plasma pero no proporcionan información veraz de las densidades electrónicas y la temperatura electrónica del plasma, y por lo tanto, del estado de ionización de las especies presentes en el mismo ni de las posibilidades de ataque químico del plasma sobre la superficie de la muestra.

Esta información podría ser obtenida mediante las técnicas LIBS explicadas anteriormente (Capítulo 2.1). Actualmente existen escasos datos experimentales acerca de la caracterización del plasma en procesos LSP. El motivo es que al confinarse el plasma con agua se produce un apantallamiento de casi todas las líneas espectrales de las especies iónicas presentes en el plasma. Por esta razón, el grupo de investigación de Análisis y Caracterización Óptica de Materiales (ACOM) de la UPM, bajo una de sus líneas de investigación, “Síntesis y caracterización de materiales”, ha estado colaborando con el CLUPM para ayudar a solventar este problema.

No se puede suplir esta carencia de datos con el código HELIOS® debido a la existencia de discrepancias entre los datos proporcionados a través de la simulación y los obtenidos para estos parámetros en los procesos experimentales incluso en condiciones más favorables (sin flujo de agua). El software HELIOS® predice temperaturas más bajas (alrededor de un orden de magnitud) que las medidas experimentalmente (Sherbini et al. 2012), mientras que para la densidad de electrones se obtienen valores mucho más altos (entre uno y dos órdenes de magnitud) que los experimentales, (Sherbini et al. 2006). En conclusión, la extrapolación del código para condiciones industriales (con flujo de agua) para obtener estos parámetros y optimizar las condiciones de trabajo cuando se utilizan muestras nuevas (diferentes al A12024) es muy arriesgada.

En un trabajo anterior (Moreno-Díaz et al. 2016) se ha desarrollado un procedimiento para la medida experimental de la densidad de electrones y la estimación de la temperatura del plasma en un proceso LSP, cuando se utiliza un flujo de agua como medio confinante. En ese caso se estimó la densidad de electrones mediante una técnica análoga a la expuesta en el presente trabajo pero se requería otro experimento (¡sin agua!) para obtener y extrapolar una temperatura. Aunque el procedimiento estaba experimentalmente justificado y los resultados obtenidos eran correctos en este trabajo se desarrolla un método para depender de un solo experimento, es decir llevándolo a cabo siempre en presencia de agua.

2.3 Metodología experimental para la aplicación de las técnicas LIBS a la diagnosis de plasmas LSP

Como ya se vio en un capítulo anterior, los sistemas LIBS en general están compuestos por un sistema de enfoque de la emisión láser en la muestra, un sistema de recogida de la luz emitida por el plasma y un sistema de análisis de dicha luz.

El sistema empleado en la presente tesis para la toma de medidas tiene como base el equipamiento utilizado en el Centro Láser de la UPM para realizar el proceso de LSP de manera industrial, con la implementación de un módulo de espectroscopía encargado de llevar a cabo la adquisición de los espectros. La configuración de este módulo ha sido diseñado conjuntamente por ACOM y el CLUPM.

En este caso la atmósfera no está controlada como suele ser habitual en la aplicación del tratamiento a nivel industrial y en algunos casos de diagnosis de plasmas fríos mediante las técnicas LIBS. Normalmente en la aplicación de las técnicas LIBS la muestra se posiciona dentro de una cámara donde se puede hacer vacío y se suele utilizar gas Argón como atmósfera ambiente. Variando las condiciones del ambiente, aumentando o disminuyendo la presión, la evolución del plasma es diferente y se puede ir modificando hasta obtener las mejores condiciones de obtención de la medida.

En las Figuras 3.3-1 y 3.3-2 se puede observar un esquema y una imagen, respectivamente, de los equipos que intervienen en el proceso de LSP, instalados en el CLUPM.

Figura 2.3-1. Esquema del proceso LSP disponible en el CLUPM

Figura 2.3-2. Montaje experimental empleado en este trabajo

El sistema completo se ubica sobre una mesa soportada por 4 cilindros neumáticos que mantienen la horizontalidad en todo momento para preservar la linealidad del eje óptico. Este mecanismo absorbe las posibles vibraciones del suelo. Cada uno de los elementos principales que componen este montaje se describe en detalle en los siguientes apartados.

El tratamiento de LSP se lleva a cabo en el CLUPM de acuerdo con el procedimiento que se indica a continuación. El proceso se inicia ajustando el láser, configurando tanto la longitud de onda de trabajo como las características del pulso: duración, frecuencia y energía por pulso. El pulso láser se redirige a través de un espejo y seguidamente se encuentra con una lente que lo enfoca hacia la muestra, ambos elementos ópticos presentan las características adecuadas para la longitud de onda de láser (1064 nm). La muestra se encuentra instalada en un brazo robótico que facilita su posicionamiento. Antes de llegar a la muestra el láser debe atravesar el medio confinante y, en algunos casos, el recubrimiento de sacrificio absorbente que se deposita sobre la superficie del elemento a tratar. En el caso del CLUPM se emplea la técnica sin recubrimiento. Como puede observarse se trata de un proceso industrial que se realiza en atmosfera ambiente no controlada.

2.3.1 Equipamiento disponible en el CLUPM

A continuación se describen los dispositivos instrumentales que se han utilizado para el estudio del proceso LSP, en el orden en el que intervienen en el mismo, así como los equipos que forma parte del módulo espectroscópico instalado.

Láser de Nd:YAG

El láser disponible es un *Quanta-Ray* PRO 350 de la marca Spectra-Physics. Este dispositivo es un láser de Nd:YAG pulsado (*Q-switch*). Un láser de Nd:YAG (acrónimo del inglés “neodymium-doped yttrium aluminium garnet”) es un láser de estado sólido en el que se dopa un cristal de óxido de itrio y aluminio con iones de neodimio.

El medio activo es el neodimio triplemente ionizado y su inversión de población se lleva a cabo mediante un sistema de bombeo de lámparas de xenón situadas en la cavidad del láser.

Este conjunto medio activo-lámpara se encuentra dentro de una cavidad con dos espejos en sus extremos, de los cuales uno es una lente colimadora. La radiación incide sobre los espejos reflejándose dentro del medio activo, aumentando así el número de fotones estimulados emitidos. Esta acumulación y posterior disparo del pulso está controlado por el *Q-Switch*. Este sistema de disparo de los pulsos no es más que un obturador electro-óptico que cambia sus propiedades de transmisión de luz de forma controlada evitando, al ser activado, que la radiación siga amplificándose entre los espejos y permite que salga en forma de un pulso. El *Q-Switch* deja pasar a los fotones acumulados en el medio activo, dando paso al pulso emitido por el láser.

Figura 2.3-3. Láser de Nd:YAG con Q-switch incorporado (Fuente: Osorio et al. 2012).

El láser de estado sólido Nd:YAG es uno de los más usados tanto en aplicaciones industriales (mecanizado, tratamientos de superficie, etc) como analíticas (generación de plasmas con fuente espectroscópica) y hasta en el campo de la cirugía (oftalmológica, estética, etc). Generalmente estas aplicaciones precisan de un pulso láser de alta potencia, del orden de GW/cm^2 y corta duración, desde los nanosegundos hasta los femtosegundos, consiguiéndose un arrancado rápido del material sin causar calentamiento o daño en las proximidades del punto de enfoque.

Este tipo de láser está refrigerado por agua y aunque puede trabajar en tres longitudes de onda diferentes (355 nm, 532 nm y 1064 nm) para este trabajo se ha utilizado la longitud de onda de 1064nm, con las siguientes características (se incluyen todos los detalles en el Anexo II. Documentación técnica):

- Longitud de onda de 1064 nm, correspondiente con el infrarrojo cercano.
- Energía máxima de los pulsos 2500 mJ.
- Duración de los pulsos de 10 ns.
- Frecuencia de los pulsos hasta 10 Hz. Aunque en el procedimiento de LIBS se ha trabajado disparo a disparo.

- Dimetro del haz de 7mm a la salida del saser con forma prcticamente gaussiana (modo del perfil de irradiancia transversal del haz saser TEM_{00} , segn se indica en la Figura 2.3-4)

Figura 2.3-4. Modos transversales de oscilacin del haz saser (Fuente: Singh y Thakur 2007)

Figura 2.3-5. saser Quanta-Ray PRO 350 marca Spectra-Physics

Sistema ptico de guiado del haz saser

En muchas de las aplicaciones industriales en las que se emplea un saser una solucin cmoda, asequible y flexible para dirigir el haz desde el resonador hasta la zona de trabajo es emplear fibra ptica. En el caso de saseres de elevada intensidad, como el *Quanta-Ray* no existen fibras pticas que transmitan tal cantidad de energa sin daarse y sufrir prdidas. Por tanto, la forma elegida para dirigir el haz a la zona de tratamiento es mediante un espejo y una lente de enfoque. Estos dispositivos pticos estn especialmente recubiertos para soportar elevadas intensidades y trabajar a la longitud de onda requerida, en este caso para 1064 nm.

El espejo refleja el haz hasta hacerlo llegar a la lente de enfoque. La lente se sita en un soporte deslizante lo que permite que pueda desplazarse para realizar el enfoque sobre el material.

Tanto el es espejo como la lente son de la marca *Melles Griot*, el modelo del espejo es Y1-1537-45-UNP y el de la lente es BICX-25.4-205.6-C, biconvexa de distancia focal 20 cm.

Figura 2.3-6. Esquema del espejo y lente marca Melles Griot

Controlador y sistema de posicionamiento de la muestra

Para la aplicación del tratamiento del LSP se requiere que el porta piezas se desplace cada vez que se realiza un pulso láser para poder cubrir toda la superficie de la pieza a tratar. El CLUPM realiza el tratamiento de LSP sobre el fuselaje de aviones lo que requiere que este equipo posea cierta capacidad de carga y versatilidad en el movimiento debida a la difícil geometría de dichas piezas. Esto se consigue situando la pieza a tratar sobre un soporte que se mueve empleando un brazo robotizado.

El robot es de la marca *ABB* modelo *IRB 120* (figura A.7). Es un robot de 6 ejes y una carga útil de 3 kg, la resolución en cada eje es de aproximadamente $0,01^\circ$ y con un alcance de 580 mm. Su estructura abierta permite la flexibilidad de tratar piezas de geometría compleja.

Este brazo robótico no solo sitúa la pieza en la posición adecuada, respecto a la distancia focal de la lente, sino que también permite programar su movimiento para la aplicación de los pulsos sobre toda la superficie de un elemento.

El robot está equipado con el controlador *IRC5C* y el software de control de robots *RobotWare*.

Figura 2.3-7. Brazo robotizado IRB 120 marca ABB

Material de la muestra

La muestra utilizada en el presente estudio es una aleación de aluminio, en concreto es una probeta de aluminio *AA 2024-T351* de dimensiones de 160 x 25 x 8 mm. Esta denominación, AA, viene dada porque las muestras están certificadas por la Aluminum Association.

Tabla 2.3-1. Composicin, en tanto por ciento, de la muestra de Al2024.

Composición	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti
Porcentaje Mín.			3,8	0,3	1,2				
Porcentaje M�x.	0,5	0,5	4,9	0,9	1,8	0,1	0,05	0,25	0,15

Este aluminio se suele utilizar en aplicaciones que requieren una relacin fuerza/peso elevada y tambin presenta una buena resistencia a la fatiga. Es muy difcil de soldar pero tiene una maquinabilidad buena y se corroe fcilmente por lo que normalmente se somete a tratamientos anticorrosin o recubrimientos.

Debido a su elevada solidez es muy utilizado para aplicaciones aeronuticas especialmente en la estructura de las alas y el fuselaje de aviones. Adems es un material con buena resistencia al calor.

La eleccin de esta aleacin no ha sido al azar ya que el Centro Lser realiza multitud de ensayos con este material para Airbus y es un material de suma importancia a nivel industrial y aeronutico.

Medio confinante.

La forma mediante la cual se confina el plasma es uno de los puntos crticos ms importantes en el proceso de LSP. El recubrimiento empleado como medio confinante debe ser transparente a la radiacin lser. Por su disponibilidad y flexibilidad el agua es ideal para confinar el plasma en expansin. Una vez que se ha decidido emplear agua como medio confinante hay que garantizar la mejor forma de suministrarla a la zona de formacin del plasma en el material.

En el Centro Lser de la UPM se lleva realizando desde hace varios aos un estudio exhaustivo de cmo implementar el confinamiento en el proceso de LSP. Analizando el problema en detalle se comprob que el mtodo ms adecuado es suministrar un fino chorro de agua justo al lado del lugar donde se produce el impacto del pulso lser. De esta manera, se genera una pelcula de agua delgada en la zona de generacin del plasma suficiente como para ejercer su funcin confinante y reducir las prdidas por absorcin del agua al mnimo.

Figura 2.3-8. Imagen del chorro de agua empleado como medio confinante: a) con el láser apagado, b) con el láser encendido

El montaje experimental existente en el Centro Láser de la UPM para la realización del proceso de LSP dispone de un caudalímetro que permite regular la cantidad de agua suministrada. Aunque el caudal no es un parámetro que modifique sustancialmente los efectos del tratamiento sobre la pieza debe mantenerse entre unos determinados márgenes de tal forma que se garantice la formación de una película suficiente de agua que confine adecuadamente el plasma generado. Un caudal demasiado grande genera salpicaduras indeseables y uno demasiado bajo produce una película de agua poco uniforme. La lámina de agua se pulveriza una vez que el pulso láser llega a la pieza. El vapor de agua generado se recoge mediante un sistema de extracción situado por encima del equipo.

Y el resto del agua se recoge en una vasija de metacrilato. Como las paredes de la vasija rebasan el eje óptico el haz láser debe entrar en la vasija por un orificio que hay que proteger para que el agua pulverizada no salga fuera del recipiente mojando la óptica que se encuentra en las inmediaciones (ver Figura 2.3-9).

Figura 2.3-9. Imagen de la ventana por donde penetra el haz láser

Recubrimiento de sacrificio.

Este recubrimiento se deposita en la superficie del material a tratar con el fin de mejorar la absorción de la radiación láser incidente y evitar deterioros en la superficie del material tratado. Su espesor suele estar comprendido entre 60–70 μm y los materiales empleados son: cobre, cinc, orgánicos, aluminio y pintura negra comercial. Pero estos recubrimientos

presentan la dificultad de que ninguno soporta más de un pulso láser sin desprenderse y en el caso de emplear la técnica de superposición de pulsos no se garantiza la uniformidad del tratamiento.

En el caso particular del CLUPM la técnica empleada es sin recubrimiento

Sistema óptico para la recogida de la luz emitida.

La luz emitida por el plasma se transfiere al monocromador mediante una fibra óptica.

Se utilizan cables de fibra óptica en LIBS por su eficiencia para transmitir información mediante señales ópticas. Están compuestos de un núcleo de silicio de elevado índice de refracción, por donde se envían los pulsos de luz, y un revestimiento de un material plástico pero con un menor índice de refracción que el núcleo.

La luz se refleja cuando incide sobre una superficie con índice de refracción menor por el fenómeno de la reflexión interna total, que produce que los pulsos de luz sean reflejados por las paredes del cable con ángulos abiertos, viajando largas distancias sin mayores pérdidas.

Figura 2.3-10. Reflexión interna en una fibra óptica

La incorporación de fibra óptica en estos equipos mejora considerablemente sus prestaciones debido a la alta eficiencia de recogida de datos por su elevada apertura numérica, su facilidad de manejo y la posibilidad de realizar análisis remotos. Los cables de fibra óptica no transmiten calor o electricidad.

La fibra utilizada es de la marca *Stellarnet Inc.* modelo *F1000-UVVis-SR* de 1000 μm de 2 m de longitud y diámetro capaz de conducir tanto la luz ultravioleta como la visible en un rango de temperaturas entre 0° y 50° C. El cable es resistente a la radiación y la fibra se encuentra situada sobre un soporte móvil lo que facilita posicionarla cerca de la muestra.

Figura 2.3-11. Fibra óptica F1000-UVVis-SR marca Stellarnet Inc.

Sistema de análisis

El sistema de análisis se compone de: monocromador, cámara CCD y sistema informático

- El primer elemento de este sistema es el **monocromador**. Este equipo es esencialmente un filtro paso-banda sintonizado mecánicamente, basado en un elemento dispersante (red de difracción).

Uno de los monocromadores más habituales es el tipo Czerny-Turner que se encuentra representado en el esquema de la siguiente figura:

Figura 2.3-12. Esquema de funcionamiento de un monocromador Czerny Turner

La luz, que pasa a través de la rendija de entrada, es colimada mediante un espejo cóncavo hacia una red de difracción Echelle que separa angularmente las diferentes longitudes de onda que componen la luz incidente. Un segundo espejo focaliza los componentes hacia la rendija de salida. El espectro completo se obtiene rotando la red, produciéndose así un cambio continuo de longitud de onda en la salida.

Los monocromadores tienen que satisfacer dos requisitos: tener un amplio rango espectral y un poder de resolución alto R . Para un sistema óptico espectroscópico el poder de resolución se define como:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (17)$$

donde $\Delta\lambda$ es la diferencia más pequeña en longitud de onda que puede resolverse a la longitud de onda λ . Aunque también hay que tener en cuenta los parámetros constructivos como: el tamaño de la rendija, la distancia focal, la red de difracción, etc.

El comportamiento óptico de una red puede describirse como:

$$m\lambda = d(\sin\theta_i - \sin\theta_r) \quad (18)$$

Donde m es el orden de difracción, λ es la longitud de onda difractada, d es la distancia entre los escalones adyacentes de la red mientras que θ_i y θ_r son respectivamente el ángulo de incidencia y el ángulo de difracción medidos desde la normal de la red (véase Figura 2.3-13. Como puede observarse, para un orden de difracción m y un ángulo de incidencia θ_i , se difractarán diferentes longitudes de onda λ en diferentes ángulos θ_r permitiendo así la separación de una radiación incidente en sus longitudes de onda constituyentes.

Figura 2.3-13. Esquema de una red de difracción (Fuente: Musazzi y Perini 2014)

El poder de resolución de una red de difracción (que es superior al poder de resolución del espectrómetro) es el producto del orden difractado m en el que se utiliza y el número de trazas N iluminadas por la radiación incidente. Por lo tanto, viene dado por la ecuación:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = Nm \quad (19)$$

La dispersión angular de una red depende de la frecuencia de la traza $G = 1/d$. Para un orden dado m el cambio D en el ángulo de difracción por unidad de longitud de onda viene dado por:

$$D = \frac{m}{d \cos r} = Gm \sec \theta_r \quad (20)$$

Por lo tanto, la dispersión angular de una red puede aumentarse aumentando la frecuencia de la traza.

El analizador utilizado en este trabajo fue un monocromador diseño Czerny- Turner modelo FHR1000 de la marca Horiba Jovin Ybon con una focal de 1 m y apertura f/9. Se encuentra provisto de dos redes de difracción móviles: 600 y 1800 trazas/mm la segunda opción proporciona mayor resolución aunque menor rango espectral de análisis por barrido. La resolución del monocromador depende de la red de difracción utilizada (posee mayor resolución si se iluminan un mayor número de líneas en la red) y de la focal (posee mayor resolución si la focal es más extensa). El rango espectral por barrido es el margen frecuencial, ya sea en nm o en cm^{-1} , que puede proporcionar el monocromador para una posición dada de la red de difracción.

frecuencial, ya sea en nm o en cm^{-1} , que puede proporcionar el monocromador para una posición dada de la red de difracción.

Para el caso concreto de la red de 1800 líneas/mm proporciona una dispersión focal de 0,8 nm/mm y una resolución espectral de 0,3 Å, en un rango de 100 nm a 700 nm para una rendija motorizada de aproximadamente 50 μm .

El movimiento de la red de difracción produce la transmisión hacia la rendija de salida de fotones pertenecientes a diferentes longitudes de onda permitiendo hacer barridos secuenciales. Es posible variar la apertura de las rendijas de entrada y salida dependiendo de la resolución requerida.

Figura 2.3-14. Monocromador FHR1000 marca Horiba Jovin Ybon

- Tras la rendija de salida del monocromador se conecta como detector una **cámara CCD** bidimensional que detecta la señal difractada por el monocromador y captura el espectro dispersado completo. La señal adquirida por la CCD es digitalizada y transferida a un ordenador. La cámara CCD realiza las siguientes funciones: convierte fotones en carga eléctrica, guarda temporalmente esta carga, y finalmente la carga es leída y convertida en cuentas por segundo. Esta magnitud es amplificada, procesada y codificada digitalmente mediante la electrónica de la unidad de interfase del detector.

La componente de ruido más importante que se da en este tipo de detectores es el ruido de lectura generado durante la lectura y digitalización de la señal. Para reducir su efecto es mejor trabajar con tiempos largos de adquisición e intensidades de señal elevadas que promediar un elevado número de lecturas.

El equipo utilizado en este caso ha sido una CCD de la marca *Andor* modelo *iStar 334T*, formada por una matriz de 1024 x 1024 píxeles con un tamaño de pixel de 26 x 26 μm^2 . La ventana temporal, esto es el retardo que se necesita en el sistema para poder obtener una resolución adecuada, no ha de ser inferior a 100 ns.

Figura 2.3-15. Cámara CCD marca Andor utilizada en el montaje experimental

- **Sistema informático.** Conectado a la salida de la CCD se encuentra un ordenador que tiene como misión controlar la adquisición de la señal, se encarga de almacenar finalmente los espectros y permite el uso de programas para el análisis y tratamiento de los mismos. Además, desde el PC se realiza también el control de los parámetros de la CCD, el monocromador y la potencia del láser, ya que el software proporcionado por el fabricante ofrece la posibilidad de enviar un conjunto de instrucciones que fijan las condiciones en las que realizar la adquisición.

- **Selección de los parámetros de medida**

El software de configuración de la adquisición de la medida instalado en el ordenador es el de la propia cámara ANDOR, que controla las características que van a regir la toma de espectros y selecciona entre otros parámetros los siguientes:

- El retardo: tiempo contenido entre el inicio del plasma y el inicio de la ventana de adquisición.
- La ventana de adquisición, tiempo durante el cual se está adquiriendo la medida.

Figura 2.3-16. a) y b) Pantallas con los diferentes parámetros de la cámara CCD

Este software además del control del equipo permite cierto grado de manipulación de los espectros como es la comparación entre varios de ellos, variar las escalas de los ejes, etc.

Instrumentación adicional

Para calibrar el sistema se han utilizado como fuentes de emisión las siguientes:

- Una lámpara de Ne para la calibración en longitudes de onda, de la marca *Oriel* modelo 6032 conectada a una fuente de alimentación de corriente continua de la misma marca modelo 6060 (ver Figuras Figura 2.3-17 y Figura 2.3-18).

Figura 2.3-17. Fuente de alimentación y sonda marca Oriel

Figura 2.3-18. Esquema de la sonda de calibración y espectro de emisión de la misma

Esta lámpara de calibración produce líneas estrechas e intensas a partir de la excitación del gas neón. Se utiliza para la calibración de la longitud de onda de instrumentos espectroscópicos tales como monocromadores, espectrógrafos, y radiómetros espectrales.

Esta lámpara se ha utilizado en el rango de los 6500 - 6600 Å.

- Un láser de He-Ne para el estudio del ensanchamiento instrumental de las líneas. El medio activo es una mezcla gaseosa de helio y neón y tiene una longitud de onda de 6532 Å. Los anchos de línea en los láseres gaseosos son mucho más bajos que en cualquier otro tipo de sistema láser. En particular, para el láser He-Ne los anchos de línea suelen ser del orden de unos cuantos picómetros. El láser utilizado fue de la marca *Newport* modelo R-30025.

Figura 2.3-19. Láser de He-Ne R-30025 marca Newport utilizado en la calibración

2.3.2 Calibración

Para poder determinar de manera precisa la posición de las líneas de emisión, en el espectro proporcionado por los dispositivos ópticos, es necesario obtener la relación que existe entre los píxeles de la imagen que toma la cámara CCD y su correspondencia en longitudes de onda con la distribución aportada por el monocromador. Esto se consigue mediante el proceso de calibración del conjunto formado por: la fibra, el monocromador y el detector.

La calibración se debe realizar sobre las dos magnitudes que conforman los espectros:

- Calibración en intensidad
- Calibración en longitud de onda

Calibración en intensidad.

Los elementos ópticos que se utilizan no son transmisores perfectos, teniendo cada dispositivo una eficiencia espectral propia en la transmisión de radiación. Dicha eficiencia depende de las propiedades del material que constituye cada dispositivo, y para evaluarla se utiliza la función de transmitancia, que es la razón entre la intensidad que entra y la que sale del dispositivo.

La transmitancia global del sistema óptico pasa por establecer la curva de eficiencia espectral del sistema. Para obtener dicha curva se mide la respuesta del sistema en el número de cuentas de cada pixel $N_0(\lambda)$ para una fuente de radiancia espectral conocida $R(\lambda)$; así, la eficiencia espectral $E(\lambda)$ será el cociente de ambas magnitudes:

$$E(\lambda) = \frac{N_0(\lambda)}{R(\lambda)} \quad (21)$$

De esta forma, la intensidad real de dicha línea se obtiene dividiendo el número de cuentas obtenido entre la eficiencia, es decir:

$$I(\lambda) = \frac{N_0(\lambda)}{E(\lambda)} \quad (22)$$

Aunque se disponen de lámparas certificadas que permitirían calibrar en conjunto todo el sistema se ha tratado de no realizar experimentos en los que sea necesario contrastar intensidades en zonas alejadas del espectro. Un conjunto de experimentos sencillos usando las lámparas patrón (*Cathodeon R54 Deuterio* de 1900 a 4000 Å y *Cathodeon 54W Tungsteno* de 3500 a 7000 Å) permitirían obtener la curva de eficiencia del sistema desde los 2000 hasta los 7000 Å. Sin embargo los experimentos de LSP no son sencillos, existen demasiados parámetros que controlar, entre ellos las posibles heterogeneidades espaciales de las muestras, de forma que correlacionar dos experimentos distintos sea algo más complicado que utilizar una curva de eficiencia. Por esta razón en estos trabajos, se ha obviado la obtención de una innecesaria curva de eficiencia ya que, como se verá en el resto de la tesis, se han realizado todas las medidas de una sola vez y sobre una sola exposición.

Calibración en longitudes de onda

Teniendo en cuenta las posibles desviaciones en longitudes de onda debido al constante movimiento de la red de difracción del monocromador, es necesario, para evitar errores, calibrar en longitudes de onda en la región espectral donde se vayan a tomar las medidas.

La región a calibrar es la de los 6500 Å, en concreto en 6562,88 Å donde se presenta la línea $H\alpha$ que es donde se van a realizar todas las medidas. Al no existir líneas de emisión de los elementos que componen la muestra (con la excepción de una línea del $Cu\ I$ en segundo orden) se ha recurrido a calibrar con una lámpara de Ne , cuyas características se han descrito en un capítulo anterior y que posee líneas de emisión en: 6506,53 Å, 6532,88 Å y 6598,95 Å del $Ne\ I$.

Figura 2.3-20. a) Emisión de $H\alpha$ en condiciones LSP. b) Líneas emisión lámpara de Ne

Mediante un procedimiento de comparación, de la línea obtenida experimentalmente con las tablas de datos de longitudes de onda reales del National Institute of Standards and Technology (en adelante NIST), se puede asegurar la longitud exacta de emisión.

El procedimiento es el siguiente: se sita la lmpara de Ne frente a la fibra, a unos pocos centmetros. Previamente la lmpara se coloca en un soporte y se conecta a la fuente de alimentacin.

Manualmente se busca el valor de aquella longitud de onda en la que se puedan visualizar dos de las emisiones de la lmpara. Se centra la adquisicin de la medida en un punto intermedio entre los valores de 6506,53 y 6532,88, por ejemplo a 6513,33 de medida nominal.

Segn las indicaciones del fabricante de la lmpara de Ne las lneas que deberan aparecer en esa zona del espectro corresponden a lneas del Ne I, se comprueba en la base de datos del NIST que efectivamente son esas lneas y se identifican en el espectro.

Se realiza un ajuste del perfil de las lneas a uno de perfil tipo Voigt para determinar el pixel exacto en el que aparecen los picos del espectro.

Figura 2.3-21. Seal de la CCD para una λ_{central} de 6513,33 , incluyendo ajuste tipo Voigt

Segn el ajuste al pixel 279,50 le corresponde la lnea de 6506,53 y al pixel 762,05 la de 6532,88

Se determina la recta de calibracin $y=ax+b$ a partir de estos dos puntos, obtenindose los siguiente valores: $a= 5,4616 \times 10^{-2}$ /pixel y $b= 6491,26$ lo que proporciona una relacin de dispersin de 0,055 /pixel.

El error estadstico obtenido para la dispersin es de un 2,3%.

A continuacin se repite el procedimiento anterior para una posicin de longitud de onda de medida nominal de 6553,33 , ya que es la ventana donde se va a realizar la adquisicin de todas las medidas.

La razón por la cual se eligió esta ventana de trabajo es porque experimentalmente es el rango más adecuado ya que aparece una línea de la lámpara de calibración y la línea $H\alpha$, y por tanto permite realizar la calibración en la propia ventana de adquisición de las medidas.

Se aplica el mismo procedimiento del caso anterior y se obtiene el pixel exacto en el que aparece el máximo de la emisión, que en este caso corresponde a la longitud de onda 6532,88 Å.

Figura 2.3-22. Señal de la CCD para una λ_{central} de 6553,33 Å, incluyendo ajuste tipo Voigt

El ajuste de Voigt indica que el valor central de la línea corresponde al pixel 28,82, como además se conoce que la dispersión es de 0,055 Å/pixel se procede a determinar cuál es el valor de la longitud de onda para el pixel nº1 de esta ventana. Utilizando la curva de calibración se obtiene el valor 6531,36 Å.

La relación entre pixel y longitud de onda viene dada entonces por la expresión:

$$\lambda_{(6553.33, \text{Å})} = 6531,36 + (i - 1) 0,055 \quad (23)$$

Donde i corresponde al número de pixel.

Aplicando esta conversión se obtiene la Figura 3.3-23 que proporciona la intensidad de la señal en función de la longitud de onda

Figura 2.3-23. Seal de la CCD para una λ_{central} de 6553,33 , incluyendo calibracin en eje x

La propia ecuacin de conversin lleva implcito el posible desplazamiento de cero que pudiese estar presente al realizar la medida, ya que se ha obtenido a partir de un valor de longitud de onda de una especie conocida *Ne I* y que se produce dentro de la propia ventana de trabajo. El error en la determinacin de las longitudes de onda viene dado por la resolucin espectral del equipo que es de 0,3 .

Anchura instrumental

El primer paso necesario para llevar acabo el estudio de ensanchamientos de diferentes lneas es fijar el ensanchamiento instrumental del equipo que ser comn a todas las lneas medidas, en el mismo rango estrecho de longitudes de onda, para con una misma red de difraccin. Una vez fijada la contribucin instrumental es posible “restarla” del ensanchamiento total de cada lnea de emisin y deducir la medida final.

Para obtener la anchura instrumental de las lneas espectrales en la zona de la lnea H_{α} se utiliz un lser de He-Ne que opera en la longitud de onda de 6328 , muy cerca de ella. Estos lseres producen potencias comprendidas entre 0,5 y 50 mW. Trabajan en rgimen de onda continua, es decir, se produce una continua generacin de fotones y tienen un nivel de ruido de salida muy bajo y estable. Adems su anchura en cualquier experimento es prcticamente la anchura instrumental.

El ensanchamiento instrumental de las lneas de emisin puede deberse a las rendijas del monocromador, a la difraccin de la red y a las aberraciones del sistema ptico. Cuando el efecto dominante en el ensanchamiento instrumental es el de la rendija, la anchura del perfil instrumental vara proporcionalmente con su apertura. En el caso de las redes de difraccin el ensanchamiento es mayor cuanto menor es su nmero de lneas y por tanto, ms baja es la resolucin.

En este caso el estudio que se ha llevado a cabo únicamente ha sido para la red de difracción de 1800 líneas/mm y para una apertura de rendija de 50 μm , ya que son las condiciones en las que se han realizado todas las medidas.

La región espectral en la que se ha calculado la anchura instrumental es la zona de emisión de dicho láser (6328 $\text{\AA}$) aunque las medidas tomadas están en la región de emisión de la línea $H\alpha$, esto es entorno a los 6532,8 $\text{\AA}$. Debido a la falta de fuentes de emisión estrechas y estables en dicha zona y que la diferencia entre ellas es solo de unos 200 $\text{\AA}$ aproximadamente, se ha asumido que la anchura instrumental obtenida en la zona proporcionada por el láser de He-Ne se encuentra en un rango cercano a la que se obtendría en la zona de dicha línea

El perfil obtenido con el láser de He-Ne se ha ajustado a un perfil de Voigt, obteniéndose una parte gaussiana y otra lorentziana. La parte lorentziana, es la que importa en la medida de la anchura ya que es la relevante en ensanchamientos por efecto Stark y se obtiene que posee un valor de 3.33 ± 0.21 pixeles.

Figura 2.3-24. Línea de emisión de un láser de He-Ne para una λ_{central} de 6328 $\text{\AA}$

Para poder asumir que el valor de la anchura instrumental obtenida mediante el láser de He-Ne en la región de los 6328 $\text{\AA}$ es aplicable a la zona de los 6532,88 $\text{\AA}$, que es la longitud de onda sobre la que se van a tomar todas las medidas, se realiza una comprobación con la lámpara de Ne. Esta presenta una línea de emisión en 6532,88 $\text{\AA}$ lo suficientemente estrecha y cercana a la región de emisión de la $H\alpha$, como para establecer si sus anchuras lorentzianas obtenidas al hacer la convolución son del mismo orden de magnitud.

La línea de emisión de dicha lámpara también se ajusta a un perfil de Voigt.

Figura 2.3-25. Línea de emisión de la lámpara de Ne para una λ_{central} de 6553,33 Å

El ajuste proporciona una anchura gaussiana de 11,1 píxeles y una anchura lorentziana de 2,6 píxeles, ambos valores son muy similares a los obtenidos a partir del láser de He-Ne.

Por lo tanto, para la adquisición y análisis de la línea de referencia $H\alpha$, con una red de difracción de 1800 líneas/mm y una apertura de rendija de 50 μm , se considera únicamente un ensanchamiento instrumental gaussiano de $0,76 \pm 0,01 \text{ Å}$, ya que, como se ha demostrado, el equipo utilizado apenas presenta anchura Stark (su valor es $0,18 \pm 0,01 \text{ Å}$).

2.3.3 Adquisición de los espectros

A continuación se explica el procedimiento llevado a cabo para determinar, experimentalmente, la densidad y la temperatura del plasma apoyándose en los parámetros Stark de la línea H α

Debido a que el proceso de LSP se debe realizar en presencia de agua como medio confinante, para aumentar la magnitud de la onda de choque, esto provoca un apantallamiento en el espectro de emisión del plasma de forma que, en condiciones industriales, solo se aprecia la línea H α del hidrógeno y es por tanto es la única información que se puede utilizar para caracterizar el plasma.

La recogida de datos y posterior análisis de los espectros medidos en las instalaciones del Centro Láser de la UPM siguieron una metodología concreta que es la que se describe a continuación.

El material utilizado en los experimentos es una muestra de aluminio Al2024 cuyas dimensiones son: 160 x 25 x 8 mm.

Al igual que se hace con el tratamiento de LSP se sitúa la muestra, con la ayuda del brazo robotizado, a la distancia adecuada con respecto a la focal de la lente, a unos 20 cm y después se posiciona la fibra óptica a unos 2 mm del borde y también de la superficie de la pieza (ver Figura 2.4-26). Se ha comprobado experimentalmente que a esa distancia se obtiene una emisión óptima con respecto a la relación señal/ ruido.

Figura 2.H26. Esquema de disposición de los equipos para caracterizar el plasma LSP

Se pone en funcionamiento el sistema de suministro de agua para que bañe la muestra, de manera que se reproduzcan exactamente las condiciones industriales.

A continuacin se eligen los parmetros de adquisicin de la medida en el programa que suministra el fabricante de la cmara CCD. Se ajusta el valor de la longitud de onda en la que posicionarse para tomar las medidas, se fijan tambin los parmetros de retardo (tiempo contenido entre el inicio del plasma y el inicio de la ventana de adquisicin) y ancho temporal de ventana (cantidad de tiempo durante el que se est adquiriendo la medida).

Despus se dispara el lser sobre la muestra, a la longitud de onda de 1064 nm, lo que genera el plasma a la vez que se produce un crter en la superficie del material. A travs de la fibra se recoge la radiacin del plasma, esta es analizada por el monocromador, equipado con la cmara CCD bidimensional, que la separa en longitudes de onda. El espectro final se visualiza en el software de adquisicin de la propia cmara. Una vez finalizada la adquisicin se desplaza la pieza para que el haz lser no incida siempre sobre el mismo crter y se repiten estos ltimos pasos para los distintos anchos de ventana objeto de estudio.

Figura 2.3-27. Imagen de la muestra utilizada despus de producirse los crteres

En la Figura 2.3-28 se presenta la imagen de uno de los crteres que se producen en la superficie de la muestra despus de ser sometida a un pulso lser. La imagen se ha obtenido mediante un microscopio confocal modelo *DCM 3D* de *Leica*. El dimetro medido del crter es de 2 mm aproximadamente y su profundidad es de unas 50 μm , siendo la potencia del lser empleada de 10 GW/cm^2 . Tambin se aprecian unas irregularidades en el borde exterior de algo ms de 10 μm producidas por la ablacin del material.

Figura 2.3-28. Crter producido por la aplicacin del tratamiento de LSP en una muestra de Al2024

Una vez finalizada la adquisicin de las diferentes ventanas para un mismo retardo se eligen de nuevo los parmetros de adquisicin de la medida, el valor de la longitud de onda se mantiene, se cambia el tiempo de retardo y se repiten las medidas para los mismos anchos de ventana que en el caso anterior.

La principal característica del espectro obtenido en las medidas adquiridas es la aparición de la emisión de la línea H α (6562,88 Å) y la desaparición del segundo orden de la línea del Cu I de 3273,9 Å que se obtenía en el espectro medido al realizar el mismo experimento pero en ausencia del medio de confinamiento (Moreno-Díaz et al. 2016). Por esta razón la línea H α ha sido la utilizada para estimar la densidad de electrones y la temperatura en estos experimentos de LSP.

Se hicieron pruebas a diferentes longitudes de onda, todas cercanas a alguna de las líneas de emisión de la lámpara de calibración de Ne, de modo que se pudieran realizar las operaciones de calibración y medida explicadas en el apartado anterior. Se comprobó que esto sucedía para una longitud de onda de 6553,33 Å obteniéndose una emisión de la línea H α donde se podía medir en las mejores condiciones tanto el ensanchamiento como el desplazamiento.

Se han realizado medidas con alta resolución en condiciones industriales, utilizando el dispositivo experimental completo instalado en el CLUPM, incluyendo el módulo espectroscópico para diferentes tiempos de retardo desde la formación del plasma que van desde 2 hasta 5 μ s en intervalos de 0,5 μ s, y para distintos tiempos de adquisición: 1000, 500, 300, 200 y 100 ns. Todas las medidas se realizaron con la red de difracción de 1800 líneas/mm y una apertura de la rendija del monocromador de 50 μ m.

El conjunto de datos que forman cada uno de los espectros adquiridos fueron almacenados en un archivo de formato ASCII. Estos ficheros se componen de una columna numérica de 1024 valores, correspondientes a los píxeles de la cámara de adquisición y de una segunda columna donde se recoge el valor de la intensidad, esto es, el número de cuentas en cada canal. Dicho archivo se puede manipular con cualquier programa de tratamiento de datos como por ejemplo Microsoft Excel.

2.3.4 Caracterización del plasma

A partir del conjunto de datos de los ensanchamientos y desplazamientos obtenidos se puede caracterizar el plasma proporcionando valores de densidad de electrones y temperatura.

Para estimar la densidad y la temperatura se utilizaran los datos experimentales de los ensanchamientos y los valores de desplazamientos se utilizaran para corroborar dichas estimaciones.

Para poder interpretar los espectros obtenidos es necesario transformar los datos de los píxeles en longitudes de onda, para ello se utilizó la ecuación (23) que relaciona ambos parámetros y que fue obtenida en el apartado 3.3:

Posteriormente, para realizar el análisis de la línea espectral, se representan los espectros con el software *OriginPro* y se ajustan los perfiles experimentalmente obtenidos a los perfiles de *Voigt* generados numéricamente. Como ya se indicó en el apartado 3.1.4.2 este tipo de ajustes se basan en la convolución de una componente gaussiana, debida al ensanchamiento instrumental, y una componente lorentziana relacionada con el ensanchamiento Stark de la línea en los plasmas inducidos por láser. Dicho ajuste proporciona también el valor de longitud de la onda al que corresponde el máximo de emisión de la línea H α .

El ensanchamiento instrumental se ha determinado en el capítulo de calibración y será común a todas las líneas medidas con la misma red de difracción en esta misma región.

Antes de trabajar con los datos adquiridos es necesario restar a las componentes gaussiana y lorentziana de cada espectro el valor de la contribución instrumental. Bajo estas condiciones y a la longitud de onda de trabajo dicha contribución es de $0,76 \pm 0,01$ Å para la anchura gaussiana y de $0,18 \pm 0,01$ Å para la anchura Stark.

2.4 Resultados

- *Ensanchamientos y desplazamientos*

La densidad electrónica del plasma varía fuertemente según evoluciona éste, reduciéndose cuasi exponencialmente a medida que avanza su vida. La evolución de éste parámetro se estudia a través de los ensanchamientos Stark, y para este caso sobre la línea H α . La línea H α se utiliza como referencia en numerosos experimentos de LIBS por ser una línea muy conocida y suficientemente ancha como para medir su componente Stark sin dificultad

A modo de ejemplo se representa en la Figura 2.4-1 cuatro perfiles adquiridos para la línea de referencia H α . Se encuentran centrados en la longitud de onda de 6553,33 Å, corresponden a un retardo de 4 μ s y los intervalos temporales son de 100, 300, 500 y 1000 ns, respectivamente.

El ensanchamiento y el desplazamiento Stark estimados para cada una de ellas aparecen en el lado izquierdo de cada espectro.

Como puede verse los perfiles de línea que mejor se ajustan son los de 300 y 500 ns. En 100 y 1000 ns hay ligeras asimetrías que se atribuyen al hecho de que los tiempos de integración de las ventanas de medida no son los más adecuados: en un caso es demasiado corto y en otro caso demasiado largo, con respecto a la evolución del plasma. Aunque se observa que a pesar de dichos inconvenientes, para dichas ventanas de medición, las anchuras y los desplazamientos Stark obtenidos son similares al del resto de las ventanas, dentro de los márgenes de error experimental.

Se realizaron ajustes similares para las diferentes ventanas temporales y los diferentes retardos a lo largo de la evolución del plasma. Se obtuvo en todos los casos un buen ajuste, con valores del coeficiente de correlación R^2 por encima de 0,98 en las desviaciones cuadráticas.

Figura 2.4-1. Ajuste de Voigt de la línea H α para 4 μ s de retardo y distintas ventanas de medida

Todos los valores de ensanchamiento Stark obtenidos para los diferentes instantes de tiempo estudiados en la adquisición de la línea referencia H α , con sus correspondientes errores asociados, se muestran en la Tabla 2.4-1.

Tabla 2.4-1. Parámetros Stark experimentales de la línea H α

Retardo (μ s)	Tiempo de adquisición									
	1000 ns		500 ns		300 ns		200 ns		100 ns	
	$\Delta\lambda_{1/2}$ (Å)	d (Å)	$\Delta\lambda_{1/2}$ (Å)	d (Å)	$\Delta\lambda_{1/2}$ (Å)	d (Å)	$\Delta\lambda_{1/2}$ (Å)	d (Å)	$\Delta\lambda_{1/2}$ (Å)	d (Å)
5,0	13,0 $\pm$ 0,5	1,0	13,8 $\pm$ 0,4	1,0	13,3 $\pm$ 0,4	1,0	11,5 $\pm$ 0,9	(1,1)	11,8 $\pm$ 3,1	(1,0)
4,5	13,0 $\pm$ 1,4	1,1	13,9 $\pm$ 0,1	1,0	14,5 $\pm$ 0,2	0,9	12,3 $\pm$ 2,7	(1,0)	13,9 $\pm$ 0,2	(1,0)
4,0	13,4 $\pm$ 2,9	1,2	14,4 $\pm$ 2,5	1,2	14,5 $\pm$ 2,2	1,1	14,7 $\pm$ 1,9	(1,2)	15,3 $\pm$ 0,7	(1,1)
3,5	14,6 $\pm$ 0,1	1,2	15,6 $\pm$ 2,4	1,4	15,9 $\pm$ 1,8	1,5	16,8 $\pm$ 1,9	(1,6)	17,1 $\pm$ 3,9	(1,7)
3,0	17,2 $\pm$ 0,6	1,5	15,7 $\pm$ 1,9	1,3	17,2 $\pm$ 0,8	1,9	17,7 $\pm$ 0,8	(2,0)	16,9 $\pm$ 1,9	(1,7)
2,5	17,5 $\pm$ 2,5	1,8	20,2 $\pm$ 1,4	2,2	19,4 $\pm$ 3,4	2,4	19,6 $\pm$ 3,0	(2,5)	20,4 $\pm$ 5,3	(2,3)
2,0	18,7 $\pm$ 2,0	2,1	22,5 $\pm$ 0,4	2,6	22,5 $\pm$ 7,4	2,8	18,7 $\pm$ 2,3	(3,0)	21,0 $\pm$ 4,5	(----)

En dicha tabla, $\Delta\lambda_{1/2}$ representa el ensanchamiento Stark, obtenido de la componente lorentziana del ajuste de Voigt, y d el desplazamiento Stark. Este desplazamiento experimental se ha obtenido restando a la longitud de onda en la que aparece el pico máximo de emisión de la línea H α la longitud de onda teórica (6562,88 Å). Ambos parámetros se repiten en las sucesivas columnas para las distintas ventanas de medida.

Los desplazamientos experimentales obtenidos en este trabajo se ven afectados por un error general de alrededor del 15%, excepto para aquellos que aparecen entre paréntesis para los cuales la estadística de los datos no es muy buena y por lo tanto el error es demasiado alto. Sin embargo se recogen también en la tabla ya que parecen indicar una cierta tendencia experimental, esto es, creciente al disminuir el retardo. Como se indicará más adelante, esta estadística baja es la razón por la que no se recomienda el uso de ventanas de 100 y 200 ns para mediciones en condiciones industriales.

También se observa que tanto el desplazamiento como el ensanchamiento de la línea disminuyen con el tiempo de retardo lo que es coherente con una disminución de la densidad de electrones, lo que se ha observado es que los parámetros de la H α tienen variaciones muy suaves con la temperatura. Otra característica es la aparición de un desplazamiento del pico de la línea H α hacia longitudes de onda crecientes en base a la misma causa.

Un ejemplo de estos resultados se puede observar en la Figura 2.4-2, donde se aprecia claramente el desplazamiento del máximo de emisión de la línea H α respecto a su valor teórico.

Figura 2.4-2. Emisión H α para una ventana de medida de 500 ns y 4 μ s de retardo

- **Densidad de electrones y temperatura**

Como ya se ha comentado existe una relación directa entre el ensanchamiento Stark y la densidad electrónica, especialmente en retardos cortos en los cuales el plasma es bastante denso (Griem 1974). Para el caso del hidrógeno y átomos hidrogenoides esta relación es lineal. Además existen en la bibliografía tablas fiables que relacionan este ensanchamiento con la densidad electrónica del plasma (Oks 2006).

Tomando como base esta relación es posible estimar el valor de las densidades electrónicas para cada caso. Para ello se ha utilizado la siguiente expresión dada por (Ashkenazy et al. 1991):

$$N_e = 8.02 \cdot 10^{12} \left(\Delta\lambda_{1/2} / \alpha_{1/2} \right)^{3/2} \quad (24)$$

donde $\Delta\lambda_{1/2}$ es la componente lorentziana de la línea (Å) y $\alpha_{1/2}$ es la anchura fraccional o anchura Stark reducida a media altura expresada en Å. Este parámetro se deduce utilizando la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo que incluye elementos de matriz en aproximación dipolar eléctrica.

En el caso de los valores de $\Delta\lambda_{1/2}$ se han utilizado los hallados experimentalmente. Para los valores de $\alpha_{1/2}$ se han tomado de los valores publicados por (Kepple and Griem 1968), los cuales dependen a su vez de la temperatura y de la densidad de electrones. Aunque como puede comprobarse en dichas referencias el parámetro $\alpha_{1/2}$ es muy poco sensible a los cambios de temperatura.

Para determinar la densidad de electrones se utiliza la ecuación (23) y se determina la densidad para todos los coeficientes de $\alpha_{1/2}$ comprendidos en un rango de temperaturas entre 10000 y 30000 K y una densidad de electrones entre $1,5 \times 10^{17}$ y $3,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Se compara la densidad de electrones determinada por el parámetro $\alpha_{1/2}$ con la calculada utilizando la ecuación (23), aceptándose aquellas situaciones que son coherentes.

A título de ejemplo, para una ventana de medición de 500 ns y un tiempo de retardo de 4 μ s, el valor del ensanchamiento experimental obtenido fue de $\Delta\lambda_{1/2} = 14,4 \pm 2,5$ Å y la densidad de electrones escogida ha sido de $(1,8 \pm 0,3) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, con el parámetro tabulado $\alpha_{1/2} = 0,018413$ correspondiente a una densidad de electrones de $1,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y una temperatura de 14000 K. En otras palabras, con un parámetro $\alpha_{1/2}$ correspondiente a cualquier otra pareja de valores de densidad y temperatura de electrones, los resultados numéricos obtenidos no serían consistentes. Es decir, si se eligen $N_e = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y $T = 10000 \text{ K}$, el valor tabulado de $\alpha_{1/2}$ sería 0,0186 lo que proporcionaría una densidad electrónica de $1,729 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ diferente del valor empleado para determinar el coeficiente de $\alpha_{1/2}$ (de 10^{17} cm^{-3})

No se puede deducir directamente la temperatura mediante el diagrama de Boltzman ya que solo se dispone de una línea de la H α pero al ser una línea del hidrógeno, que está perfectamente estudiado y hay suficiente información en la bibliografía, y comprobar que se desplaza y se ensancha, con esas dos magnitudes diferentes se pueden deducir dos parámetros, temperatura y densidad de electrones. A diferencia de trabajos anteriores (Moreno-Díaz et al. 2016), no se ha supuesto un valor de la temperatura, sino que el propio procedimiento experimental empleado ha servido para determinar también el mejor valor de esta variable.

En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos experimentalmente para la densidad electrónica y la temperatura.

Tabla 2.4-2. Densidades de electrones y temperaturas obtenidas en los experimentos LSP

Retardo (μ s)	Tiempo de adquisición									
	1000 ns		500 ns		300 ns		200 ns		100 ns	
	Ne $\times 10^{17}$ (cm^{-3})	T $\times 10^3$ (K)	Ne $\times 10^{17}$ (cm^{-3})	T $\times 10^3$ (K)	Ne $\times 10^{17}$ (cm^{-3})	T $\times 10^3$ (K)	Ne $\times 10^{17}$ (cm^{-3})	T $\times 10^3$ (K)	Ne $\times 10^{17}$ (cm^{-3})	T $\times 10^3$ (K)
5,0	1,5 $\pm$ 0,1	13 $\pm$ 2	1,6 $\pm$ 0,1	12 $\pm$ 2	1,5 $\pm$ 0,1	10 $\pm$ 2	1,2 $\pm$ 0,1	10 $\pm$ 2	1,3 $\pm$ 0,3	13 $\pm$ 2
4,5	1,5 $\pm$ 0,2	13 $\pm$ 2	1,7 $\pm$ 0,1	13 $\pm$ 2	1,8 $\pm$ 0,1	17 $\pm$ 2	1,4 $\pm$ 0,3	14 $\pm$ 2	1,7 $\pm$ 0,1	18 $\pm$ 2
4,0	1,6 $\pm$ 0,4	14 $\pm$ 2	1,8 $\pm$ 0,3	14 $\pm$ 2	1,8 $\pm$ 0,3	21 $\pm$ 2	1,8 $\pm$ 0,2	15 $\pm$ 2	2,0 $\pm$ 0,1	22 $\pm$ 2
3,5	1,8 $\pm$ 0,1	16 $\pm$ 2	2,0 $\pm$ 0,3	15 $\pm$ 2	2,1 $\pm$ 0,2	23 $\pm$ 2	2,1 $\pm$ 0,3	18 $\pm$ 2	2,4 $\pm$ 0,6	27 $\pm$ 2
3,0	2,3 $\pm$ 0,1	20 $\pm$ 2	2,0 $\pm$ 0,2	19 $\pm$ 2	2,4 $\pm$ 0,1	26 $\pm$ 2	2,4 $\pm$ 0,1	20 $\pm$ 2	2,4 $\pm$ 0,3	30 $\pm$ 2
2,5	2,4 $\pm$ 0,3	22 $\pm$ 2	2,9 $\pm$ 0,2	21 $\pm$ 2	2,8 $\pm$ 0,1	27 $\pm$ 2	2,8 $\pm$ 0,4	23 $\pm$ 2	3,1 $\pm$ 0,8	30 $\pm$ 2
2,0	2,7 $\pm$ 0,3	28 $\pm$ 2	3,4 $\pm$ 0,1	26 $\pm$ 2	3,5 $\pm$ 1,1	28 $\pm$ 2	2,7 $\pm$ 0,3	27 $\pm$ 2	3,2 $\pm$ 0,7	30 $\pm$ 2

Como era de esperar tanto la densidad de electrones como la temperatura aumentan según disminuye el tiempo de retardo.

Estos valores son coherentes con los resultados obtenidos en aire y medidos por los métodos de espectroscopía LIBS tradicionales como puede observarse en un trabajo anterior de este grupo de investigación (Moreno-Díaz et al. 2016).

- Comprobación de los desplazamientos

Para asegurar la coherencia de estos resultados se hace una comprobación comparando los valores de desplazamiento de la línea H α medidos con los valores teóricos proporcionados por diferentes autores para las densidades electrónicas y las temperaturas estimadas en este trabajo.

El procedimiento seguido para poder realizar la comparación de forma apropiada es el siguiente:

- Se busca en la bibliografía valores teóricos de desplazamiento de la línea H α , dichos valores vendrán asociados a una densidad de electrones y a una temperatura concretas.
- Se normalizan los valores de los desplazamientos para la densidad de electrones de 10^{17} cm^{-3} .
- Se representan dichos valores de desplazamientos frente a sus temperaturas correspondientes y se determina la ecuación que los relaciona.
- Con dicha ecuación se determina cuál es el desplazamiento que le correspondería a la temperatura experimental obtenida en cada retardo y en ventana.
- Finalmente se multiplica por la densidad obtenida experimentalmente y se obtiene el desplazamiento que correspondería para la temperatura y la densidad experimental.

Esta comparación se presenta en la Tabla 3.3-3. En la primera columna se indican los retardos y en las sucesivas columnas se muestran, para cada ventana de medida, el desplazamiento experimental obtenido en este trabajo frente a los valores teóricos tomados de la bibliografía, corregidos según el procedimiento indicado. Como se puede ver en dicha tabla hay valores teóricos proporcionados por Griem y Oks publicados por Flih et al. (2003). Estos valores, aunque relativamente diferentes, tienen órdenes de magnitud idénticos.

Tabla 2.4-3. Comparativa de los desplazamientos de la línea H α con trabajos publicados por otros autores

Retardo (μs)	Tiempo de adquisición														
	1000 ns			500 ns			300 ns			200 ns			100 ns		
	d ($\text{\AA}$) exp.	d ($\text{\AA}$) ^a	d ($\text{\AA}$) ^b	d ($\text{\AA}$) exp.	d ($\text{\AA}$) ^a	d ($\text{\AA}$) ^b	d ($\text{\AA}$) exp.	d ($\text{\AA}$) ^a	d ($\text{\AA}$) ^b	d ($\text{\AA}$) exp.	d ($\text{\AA}$) ^a	d ($\text{\AA}$) ^b	d ($\text{\AA}$) exp.	d ($\text{\AA}$) ^a	d ($\text{\AA}$) ^b
5,0	1,0	0,9	0,6	1,0	0,9	0,6	1,0	0,9	0,6	(1,1)	0,7	0,5	(1,0)	0,8	0,5
4,5	1,1	0,9	0,6	1,0	1,0	0,7	0,9	1,2	0,8	(1,0)	0,9	0,6	(1,0)	1,1	0,8
4,0	1,2	1,0	0,7	1,2	1,1	0,7	1,1	1,3	0,9	(1,2)	1,1	0,8	(1,0)	1,4	1,0
3,5	1,2	1,2	0,8	1,4	1,3	0,8	1,5	1,5	1,0	(1,6)	1,5	1,0	(1,0)	1,9	1,3
3,0	1,5	1,6	1,1	1,3	1,4	0,9	1,9	1,8	1,3	(2,0)	1,7	1,1	(1,0)	2,0	1,3
2,5	1,8	1,7	1,2	2,2	2,1	1,4	2,4	2,2	1,5	(2,5)	2,1	1,4	(1,0)	2,6	1,7
2,0	2,1	2,2	1,5	2,6	2,6	1,8	2,8	2,8	1,9	(3,0)	2,1	1,4	--	--	--

^a Griem (1974)

^b Oks (2006)

En la mayoría de los casos el valor experimental es muy cercano a los valores teóricos de estos autores dentro de los márgenes de error. Esto permite afirmar que los valores estimados de densidad y temperatura de electrones son consistentes con los resultados experimentales para el ensanchamiento y desplazamiento obtenidos en este trabajo.

En cuanto a la dependencia de los desplazamientos de la línea H α encontrados en función del tiempo de retardo empleado, se representan en la Figura 2.4-3, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para una ventana de medición de 500 ns. Como se puede ver, la densidad y la temperatura electrónicas disminuyen como el tiempo de retardo. Estos valores son similares a los obtenidos por otros autores (Moreno-Díaz et al. 2016) en experimentos similares de LSP pero en ausencia del agua como elemento confinante.

Figura 2.4-3. N_e y T frente al retardo para una ventana de medición de 500 ns

- Equilibrio termodinámico local

Como ya se indicó en el apartado 3.1.5.1, en los plasmas de laboratorio se considera la aproximación de equilibrio termodinámico local, asumiendo que las pérdidas de energía por radiación son poco importantes. Para que la población de estados excitados de los elementos en el plasma esté provocada, sobre todo, por colisiones con electrones y no por procesos radiativos, el plasma requiere una mínima densidad electrónica para asegurar estas colisiones.

Se pueden seguir diferentes criterios para establecer la densidad mínima de electrones que determine la existencia o no de dicho equilibrio:

- Según Thorne (1988)

$$N_e \gg 1,6, 10^{12} \sqrt{T(K)} (\Delta E)^3 \quad (25)$$

- Según Griem (1964)

$$N_e \geq 9, 10^{17} \sqrt{\frac{k \cdot T(K)}{13,6} \left[\frac{\Delta E}{13,6} \right]^3} \quad (26)$$

Utilizando los valores de densidad electrónica y temperatura que se han obtenido anteriormente, se han determinado para cada uno de los casos el valor de la diferencia de energía máxima, ΔE , que puede existir entre dos niveles cualesquiera de forma que se puedan considerar que existe equilibrio termodinámico local, aplicando los criterios anteriormente mencionados. En la Tabla 2.4-4 se recogen ambos resultados para cada valor de retardo y de tiempo de adquisición.

Tabla 2.4-4. Diferencia de energías experimentales de la línea H α

Retardo (μ s)	Tiempo de adquisición									
	1000 ns		500 ns		300 ns		200 ns		100 ns	
	ΔE (Ev) ^a	ΔE (Ev) ^b	ΔE (Ev) ^a	ΔE (Ev) ^b	ΔE (Ev) ^a	ΔE (Ev) ^b	ΔE (Ev) ^a	ΔE (Ev) ^b	ΔE (Ev) ^a	ΔE (Ev) ^b
5,0	9,4	11,3	9,7	11,7	9,8	11,9	9,1	11,0	8,9	10,8
4,5	9,4	11,3	9,8	11,8	9,5	11,5	9,0	11,0	9,3	11,2
4,0	9,5	11,4	9,8	11,9	9,2	11,1	9,7	11,8	9,4	11,4
3,5	9,6	11,6	10,1	12,2	9,5	11,5	9,9	12,0	9,7	11,7
3,0	10,1	12,2	9,7	11,7	9,8	11,8	10,2	12,3	9,5	11,5
2,5	10,0	12,2	10,8	13,0	10,2	12,4	10,5	12,7	10,4	12,6
2,0	10,0	12,1	11,0	13,3	10,9	13,2	10,1	12,2	10,5	12,7

^a Thorne (1988)

^b Griem (1964)

Como es bien sabido la serie de Balmer, a la que pertenece la línea H α , emite en el rango del visible, es decir, entre 3000-8000 Å. Para comprobar que se está trabajando en todo momento en LTE se calculan los saltos de energía máximos que puede realizar dicha línea y si estos valores se encuentran por debajo de los obtenidos en la tabla anterior se podrá afirmar que se da dicha condición de equilibrio.

La diferencia de energía máxima que podría existir en el rango del visible, se obtiene aplicando la ecuación (26):

$$\Delta E = \frac{h, c}{\lambda} \quad (27)$$

Donde ΔE corresponde a la diferencia de energía existente entre dos niveles, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz en el vacío y λ la longitud de onda de la emisión. Se obtiene que las diferencias de energía en los extremos del rango son de 1,5 a 4 eV, muy por debajo de los valores obtenidos en la Tabla 2.4-4, por tanto la hipótesis de considerar equilibrio termodinámico local es correcta.

- Autoabsorción

El uso de la línea de H α para la medición de la densidad electrónica tiene la clara ventaja de proporcionar un resultado que no se ve afectado por la autoabsorción.

En la Figura 2.4-4 se pueden observar imágenes de la traza plasmática a 2,5 μ s, 4 μ s y 5 μ s después del pulso láser, utilizando en todos los casos una ventana de medida de 300 ns, También se incluyen sus espectros correspondientes:

Figura 2.4-4. a) Plasma b) Espectro de la línea H α para 300 ns de ventana de medida y diferentes retardos

La característica principal de estos espectros es que, como puede observarse en todos los casos, la línea H α no presenta signos de autoabsorción: son simétricas y no tienen una disminución o inmersión anómala en el centro. Este hecho de la ausencia de autoabsorción en el rango de densidades electrónicas propias de este experimento, ya se había comprobado en estudios anteriores sobre experimentos similares (Sherbini et al. 2006, Sherbini et al. 2012y Moreno-Díaz et al. 2016). De forma concordante, otros autores como Ashkenazy et al. (1991) señalan que los procesos de autoabsorción comienzan para densidades de electrones superiores a $30 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Todo ello permite afirmar que la línea H α no presenta autoabsorción en el rango de trabajo del presente estudio.

Este estudio ha dado lugar a un artículo que en el momento de entrega de la presente tesis se encuentra en proceso de revisión por los editores de la revista:

- De Andrés-García, I., Moreno-Díaz, C., Porro, J.A., Alonso-Medina, A., Colón, C. y Ocaña, J.L., 2017. Diagnosis of plasma generated in an experiment of Laser Shock Processing, utilizing the H α -line. *Journal of Materials Processing Technology*.

3 Caracterización del plasma: Aplicaciones espectroscópicas

Como las líneas de emisión del hidrógeno se encuentran casi siempre presentes en los plasmas, pueden utilizarse para la caracterización de los mismos y para auxiliar las medidas de diferentes parámetros atómicos de las diferentes especies presentes en los plasmas, procedentes de elementos distintos del hidrógeno.

En la actualidad se publican trabajos en los que se estudian teórica y experimentalmente los ensanchamientos Stark de líneas de emisión tanto de átomos neutros como de iones (Colón et al. 2013), (Moreno-Díaz et al. 2014), (Blagojević y Konjević 2017). Sin embargo los datos disponibles siguen siendo escasos.

Un ejemplo se encuentra en la diagnosis de atmósferas estelares en la que varios autores de la comunidad científica astrofísica han señalado la falta de datos en torno a estos parámetros atómicos de especies ionizadas (Zmerli et al. 2010, Dufour et. Al 2011), etc. En el artículo presentado por Rauch et al. en 2007, en el que se incluye la identificación de líneas del Mg IV, los autores ponen de manifiesto la existencia de discrepancias entre los resultados teóricos y los datos experimentales motivadas por la escasez de dichos datos atómicos.

En este trabajo se trata de completar dicha información estudiando el ensanchamiento Stark de líneas iónicas del Sn IV y del Mg IV de manera que puedan ser utilizados como herramienta para la medida de densidades electrónicas.

En el presente estudio se expone la primera parte del procedimiento: la estimación teórica de estos parámetros que servirá para contrastar posteriormente con las medidas realizadas. Por imperativos de tiempo y de la disponibilidad del equipo del CLUPM (realización de trabajos para diferentes empresas industriales) la segunda parte, aunque en curso, no puede ser incluida en esta memoria y además excedería su alcance.

La teoría semiempírica estándar para estimar estos parámetros, que se describirá posteriormente, requiere del cálculo previo de todos los niveles de energía y de todas las probabilidades de transición de las líneas espectrales de la especie de cuyas líneas se quiere estimar el ensanchamiento Stark

Por lo tanto lo primero que se describirá es el proceso a seguir para la obtención de los distintos niveles de energía de átomos e iones multielectrónicos. La obtención correcta de dichos niveles de energía permitirá identificar con exactitud cada una de las líneas del espectro de los elementos correspondientes para así determinar su ensanchamiento Stark.

3.1 Espectro de átomos multielectrónicos

En Mecánica cuántica el comportamiento de un sistema microscópico se encuentra descrito por una función de onda, Ψ , que es la solución la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (28)$$

donde $\hat{H}$ es el operador Hamiltoniano, Ψ es la función de onda del sistema que depende de las coordenadas de cada partícula y del tiempo y $\hbar = h/2\pi$ es la constante de Planck reducida.

Cuando el hamiltoniano no depende del tiempo, la función de onda puede separarse en dos funciones como:

$$\Psi(q, t) = \varphi(q) \cdot \chi(t) \quad (29)$$

Que llevada a la ecuación de Schrodinger quedaría:

$$i\hbar \frac{\partial(\varphi(q) \cdot \chi(t))}{\partial t} = \hat{H}(\varphi(q) \cdot \chi(t)) \quad (30)$$

Como $\varphi(q)$ y $\hat{H}$ no dependen del tiempo

$$\varphi(q) i\hbar \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = \chi(t) \cdot \hat{H} \cdot \varphi(q) \quad (31)$$

$$i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = \frac{1}{\varphi(q)} \hat{H} \cdot \varphi(q) = E \quad (32)$$

Para que se cumpla la igualdad entre los dos primeros miembros se requiere que el valor de cada uno de ellos sea independiente de los valores de las variables q y t respectivamente. Esto sólo es posible si ambos son iguales a un valor constante E .

$$i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = E \quad (33)$$

$$\hat{H} \cdot \varphi(q) = E \varphi(q) \quad (34)$$

3.1.1 Aproximación de campo central

El punto de partida para el estudio del espectro de los átomos de muchos electrones es la aproximación de campo central. Esta aproximación consiste en suponer que los electrones se mueven en un potencial $V(r)$ esférico producido por el núcleo atómico y por demás electrones. De este modo el hamiltoniano se divide en una serie de hamiltonianos hidrogenoides para cada electrón (modelo de partículas independientes), convirtiendo el problema de multielectrónico a múltiples problemas monoeléctricos. (Sánchez del Río 1977). Por lo tanto el hamiltoniano de campo central que contiene la energía cinética y $V(r)$ la

energía potencial del electrón i en el campo producido por el núcleo y los demás electrones tendría la siguiente forma:

$$H = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(r_i) \right] \quad (35)$$

Como la ecuación de Schrodinger es

$$H\Psi(\dots r_i \dots) = E\Psi(\dots r_i \dots) \quad (36)$$

a partir del hamiltoniano aproximado de orden cero se puede escribir la ecuación de Schrodinger de la forma,

$$\sum_i \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(r_i) \right] \Psi(\dots r_i \dots) = E\Psi(\dots r_i \dots) \quad (37)$$

donde $\Psi(\dots r_i \dots)$ es la función de onda del campo central de los N electrones. Esta ecuación es separable en N ecuaciones, una para cada electrón. Una solución de ésta puede ser la siguiente, descrita como un producto de funciones de onda monoeléctricas:

$$\Psi = \varphi_a(r_1) \varphi_b(r_2) \dots \varphi_n(r_n) \quad (38)$$

$$E = E_a + E_b + \dots + E_n \quad (39)$$

donde cada una de las funciones $\varphi_j(r)$ (son los orbitales electrónicos individuales normalizados) y parámetros E_j (energías de ligadura) son soluciones de la ecuación de Schrodinger del tipo:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(r_i) \right] \varphi_j(r) = E_j \varphi_j(r) \quad (40)$$

Que describe el movimiento de un solo electrón en el campo central $V(r)$.

Estas funciones de onda se denominan orbitales y una solución típica de ellas tiene la siguiente forma., teniendo en cuenta la corrección relativista de la función de espín del electrón $X_\mu(s)$,

$$\varphi_{nlm\mu}(rs) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) X_\mu(s) \quad (41)$$

Entonces la solución depende de: n , l , m y μ . Donde n es el número cuántico principal, l el número cuántico del momento angular orbital, m es el número cuántico magnético y μ la proyección del espín. Los números cuánticos pueden tomar los siguientes valores:

$$n=1, 2, \dots$$

$$l=0, 1, \dots, n-1$$

$$m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

$$\mu=\pm 1/2$$

La determinación del potencial puede llevarse a cabo mediante las siguientes aproximaciones:

- Método de Thomas–Fermi: método semiclásico estadístico.
- Método de Hartree–Fock (HF): también llamado método de aproximación autoconsistente. Este método es más preciso que el anterior.

3.1.2 Modelo campo autoconsistente (SCF)

El método de Hartree-Fock es un procedimiento iterativo para calcular la solución de la ecuación de Schrodinger, independiente del tiempo. La base de dicho método consiste en suponer que la función de onda de muchos “cuerpos” es un determinante de Slater de orbitales de una partícula esto garantiza la antisimetría de la función de onda y considera la energía de intercambio. El método HF busca los orbitales que minimizan la energía del sistema.

El proceso explicado de manera cualitativa es el siguiente:

- Se parte de un conjunto de orbitales aproximados, las funciones hidrogenoideas.
- Para una función de onda inicial, se elige un electrón y el resto se consideran como una distribución estática de carga eléctrica que se mueve alrededor de dicho electrón.
- Para el electrón elegido se calcula la ecuación de Schrodinger para el electrón elegido obteniéndose una función de onda.
- Se repite el proceso para cada electrón.
- Con la nueva distribución electrónica se obtiene un nuevo potencial eléctrico y se repite el proceso realizando todas las iteraciones necesarias hasta alcanzar la convergencia de solución.

A partir de los orbitales de espín de un solo electrón se construye una función de onda para los N-electrones, $\Psi(\dots \mathbf{r}_i \dots)$. Cualquier combinación lineal de las funciones de onda producto permutadas seguirá siendo solución de la ecuación de Schrodinger para la misma energía. Por lo tanto si se considera la combinación lineal representada por el determinante de Slater como aproximación a la función de onda electrónica, dará lugar a una función antisimétrica:

$$\Psi(\dots \mathbf{r}_i \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_a(x_1) & \varphi_a(x_2) & \dots & \varphi_a(x_n) \\ \varphi_b(x_1) & \varphi_b(x_2) & \dots & \varphi_b(x_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(x_1) & \varphi_n(x_2) & \dots & \varphi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (42)$$

De esta forma se representa la función de ondas de las coordenadas del sistema para todos los electrones. x_i representa las tres variables espaciales $\mathbf{r}_i$ y la variable de espín s_i , y los subíndices de los orbitales indican el conjunto de los cuatro números cuánticos de cada orbital, n, l, m y μ .

Dentro de la aproximación de orden cero, en la que se describen las funciones de onda atómicas como combinación lineal de productos de orbitales, para que la función de onda no se anule es preciso que todos los orbitales difieran, por lo menos, en uno de los cuatro números cuánticos que los especifican (principio de exclusión de Pauli).

Completado el proceso iterativo se alcanza la autoconsistencia (o autocoherencia) y se obtienen unos orbitales que son consistentes con ellos mismos, motivo por el cual el método de Hartree-Fock recibe también el nombre de método autoconsistente de Hartree-Fock.

Una vez obtenidos los orbitales se pueden calcular las integrales radiales de Coulomb (F^k y G^k), la integral de interacción spin-órbita (ζ_{nl}) y determinar los niveles de energía del átomo o ión.

3.1.3 Estados electrónicos

En la aproximación del campo central todos los orbitales que corresponden a la misma energía E_{nl} se dice que forman el grupo nl o la capa nl . El número de orbitales en un grupo o capa es como máximo $2(2l+1)$ resultante de los $(2l+1)$ valores que puede tomar el número cuántico magnético m y los dos posibles de la proyección del espín μ .

La energía total de enlace del átomo queda determinada por el número total de orbitales de cada capa, la especificación de estos números recibe el nombre de configuración electrónica. El estado fundamental de un átomo es aquel que corresponde con una configuración que dé lugar a una energía mínima.

La lista de orden creciente de energía de los orbitales nl es fácil de recordar con la regla nemotécnica de Madelung: E_{nl} crece con $n+l$ y dentro de $n+l$ iguales crece con n . Hay que recordar que siempre $l < n$.

Las propiedades atómicas que dependen de la forma de la función de onda lejos del núcleo, es decir, las propiedades ópticas y químicas vienen condicionadas por los orbitales correspondientes a las energías más altas, por lo tanto, las de los últimos electrones y por eso presentan periodicidad al pasar de unos átomos a otros, porque en la construcción ideal de los diferentes átomos aparecen recurrentemente los últimos electrones ocupando orbitales de características análogas por corresponder el mismo número cuántico de momento angular.

3.1.4 Correcciones a la aproximación de campo central

Como ya se ha visto, en la aproximación de campo central, el hamiltoniano no relativista del átomo o ión de N -electrones puede ser sustituido por un hamiltoniano constituido por la suma:

$$H_c = \sum_{i=1}^N h_i \quad (43)$$

donde h_i es el hamiltoniano individual del electrón i -ésimo en el campo central $V(r_i)$. Cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger correspondiente, cálculo que podría denominarse de orden cero, obtenemos, como acabamos de comprobar, una serie de subcapas caracterizadas solamente por la pareja de números cuánticos (n, l) , donde se van situando los distintos electrones del átomo. Sin embargo este resultado no coincide con los distintos estados de energía reales que se pueden observar experimentalmente, que son, entre otras cosas, bastante más numerosos que los estados de energía degenerados que se obtienen en este cálculo que hemos denominado de orden cero.

Entonces, para obtener los niveles de energía reales del átomo se tendrán que considerar todos aquellos efectos que no se han tenido en cuenta en este primer cálculo, como pueden ser la energía electrostática (parte no simétrica del potencial repulsivo y que habíamos

despreciado), el acoplamiento espín-órbita, las interacciones espín-espín, y en el caso de la estructura hiperfina, el espín nuclear.

La primera corrección importante al Hamiltoniano de campo central H_c es el término H_1 que representa la diferencia entre las interacciones reales de Coulomb de los electrones y la repulsión electrónica media contenida en el campo central $V(r_i)$. La segunda corrección importante será aquella producida por las interacciones espín-órbita de los electrones, es decir, la interacción entre el movimiento de espín del electrón y su propio movimiento orbital, dada por H_2 .

Añadiendo las correcciones H_1 y H_2 a la aproximación de campo central obtendremos el hamiltoniano completo:

$$H = H_c + H_1 + H_2 \quad (44)$$

Para analizar los efectos de estos dos términos se utiliza la teoría de perturbaciones.

La forma en la cual se llevan a cabo los cálculos de perturbación dependerá de las magnitudes relativas de los dos términos de perturbación. H_1 y H_2 . El caso en el que ambos términos son del mismo orden de magnitud es conocido como acoplamiento intermedio. Y los dos casos extremos tales que $|H_1| \gg |H_2|$ y $|H_2| \gg |H_1|$ son denominados, respectivamente, acoplamiento $L-S$ o de Russell-Saunders y acoplamiento $j-j$. El acoplamiento $L-S$ es bastante frecuente y tiene lugar en átomos con valores de Z pequeños o intermedios ($Z < 40$), mientras que el caso del acoplamiento $j-j$ aparece cuando el átomo o ión presenta un valor muy elevado de Z , condición que nunca se verifica totalmente en la naturaleza. El resto de los átomos presentará el acoplamiento intermedio (Cowan 1981).

3.1.5 Transiciones entre niveles

Una línea espectral corresponde a una transición radiativa entre dos niveles de energía, por tanto, la obtención de la energía de dichos niveles nos permite identificar con exactitud cada una de las líneas del espectro del átomo es estudio, líneas que posteriormente serán analizadas para obtener valores de poblaciones de distintas especies.

El átomo interactúa con la radiación electromagnética que lo rodea. Considerados dos niveles energéticos que cumplen que $E_1 < E_2$, las transiciones radiativas, de primer orden, entre dos niveles de energía pueden tener lugar mediante:

- **Emisión espontánea.** Se produce cuando un electrón cae de forma espontánea desde un nivel energético excitado hasta un nivel de energía inferior emitiendo un fotón de frecuencia γ .
- **Absorción.** Se origina cuando la frecuencia del fotón está en resonancia con la de la frecuencia correspondiente al tránsito entre dos niveles energéticos. Un electrón situado en el nivel de baja energía absorbe el fotón y sube al nivel superior.
- **Emisión estimulada de radiación.** Se produce cuando un átomo en estado excitado recibe un estímulo externo que lo lleva a emitir fotones y así retornar a un estado menos excitado. El estímulo en cuestión proviene de la llegada de un fotón con energía similar a la diferencia de energía entre los dos estados.

Figura 3.1-1. Transición entre niveles de energía: a) emisión espontánea. b) absorción. c). emisión estimulada

3.1.6 Probabilidades de transición

La probabilidad de que tengan lugar uno u otro tipo de transición vendrá dada por los denominados coeficientes de Einstein. De acuerdo con el principio de balance detallado, en el equilibrio, el número de transiciones que tienen lugar desde todos los estados del nivel 1 hacia todos los estados del nivel 2 mediante absorción de radiación debe ser igual al número de emisiones desde dicho nivel 2 al nivel 1.

A partir de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, se puede expresar la probabilidad de transición de la emisión espontánea en aproximación dipolar eléctrica como

$$A_{ji} = \frac{2.026 \cdot 10^{18}}{\lambda^3 g_j} S_{ji} \quad (45)$$

donde j e i son respectivamente el estado inicial y final del electrón n , λ es la longitud de onda de la transición, g_j el peso estadístico del nivel inicial ($2J_j + 1$) y $S_{ji} = \left| \langle \Psi_j | \vec{r} | \Psi_i \rangle \right|^2$ es la fuerza de línea (que se obtiene a partir de los orbitales Ψ_j y Ψ_i resultantes del cálculo de Hartree Fock).

3.2 Parámetros Stark

El ensanchamiento de las líneas espectrales por colisión con electrones se puede calcular mediante la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo.

Los cálculos admiten la aproximación de separar el problema en dos partes: una hace referencia a los átomos o iones y otra hace referencia a los electrones. Llegados a este punto existen dos tipos de tratamientos: los semiempíricos, en los que la contribución de los electrones se estima mediante parámetros experimentales llamados factores de Gaunt (en la práctica secciones eficaces de colisión); y los semiclásicos, en los que la parte de los electrones se estima adjudicando trayectorias clásicas a los electrones en su proceso de colisión con los átomos.

Representantes del primer tipo son Griem (1968), Oks (2006) y Gigos y Cardeñoso (1996). Representante del segundo tipo es Sahal-Brechot (1969a y 1969b), Djeniže (2007) y Dimitrijevic (1988). Según las observaciones realizadas en los artículos de dichos autores los dos tratamientos proporcionan valores correctos, esto es, de los mismos órdenes de magnitud, aunque en sus aplicaciones prácticas el primer tratamiento parece sobreestimar y el segundo parece infravalorar (de Andrés-García et al. 2016a, de Andrés-García et al 2016b).

En los trabajos que acompañan a esta tesis, se han realizado los cálculos de los desplazamientos y ensanchamientos debidos al efecto Stark. Para tales cálculos se ha utilizado la formulación de Griem (1968), que es una aproximación semiempírica de la teoría de impacto basada en la formulación original de Baranger (1958), junto con la utilización de un factor efectivo de Gaunt propuesto por Seaton (1962) y Van Regemorter (1962). Las fórmulas finales son las siguientes:

$$\omega_{se} \approx 8 \left(\frac{\pi}{3} \right)^{3/2} \frac{\hbar}{m q_0} N_e \left(\frac{E_H}{kT} \right)^{1/2} \left[\sum_i \langle i | \vec{r} | i \rangle^2 g_{se} \left(\frac{E}{\Delta E_{i i}} \right) + \sum_{f'} \langle f' | \vec{r} | f \rangle^2 g_{se} \left(\frac{E}{\Delta E_{f' f}} \right) \right] \quad (46)$$

$$d \approx -8 \left(\frac{\pi}{3} \right)^{3/2} \frac{\hbar}{m q_0} N_e \left(\frac{E_H}{kT} \right)^{1/2} \left[\sum_i \left(\frac{\Delta E_{i i}}{|\Delta E_{i i}|} \right) \langle i | \vec{r} | i \rangle^2 g_{sh} \left(\frac{E}{\Delta E_{i i}} \right) - \sum_{f'} \left(\frac{\Delta E_{f' f}}{|\Delta E_{f' f}|} \right) \langle f' | \vec{r} | f \rangle^2 g_{sh} \left(\frac{E}{\Delta E_{f' f}} \right) \right] \quad (47)$$

Donde ω_{se} es el ensanchamiento y d el desplazamiento Stark, en unidades de frecuencia angular, E_H es la energía de ionización del hidrógeno, N_e es la densidad de electrones perturbantes, T la temperatura electrónica, $E = \frac{3}{2} kT$ la energía promedio del electrón perturbante, y g_{se} y g_{sh} son los respectivos factores de Gaunt. Estos factores varían lentamente en función de $x_{i i} = E / \Delta E_{i i}$, donde $\Delta E_{i i}$ es la diferencia de energías entre la del nivel perturbante i y el nivel perturbado i .

$|\langle i' | \vec{r} | i \rangle|^2$ y $|\langle f' | \vec{r} | f \rangle|^2$ son los elementos de matriz. Los índices i hacen referencia a los niveles iniciales de las transiciones y los f a los niveles finales. ω_{se} es la semianchura a media altura (HWHM) del perfil lorentziano en unidades de frecuencia y es proporcional a la anchura a media altura (FWHM) de la línea ω en unidades de longitud de onda en la fórmula $\omega = \omega_{se} \lambda^2 / (\pi c)$.

Todos los cálculos se encuentran recogidos en una secuencia de FORTRAN. El código fue creado por el Dr. Cristóbal Colón Hernández, investigador principal del grupo de investigación ACOM de la UPM, dentro del cual se encuadra la presente tesis.

El programa proporciona los resultados de ensanchamientos y desplazamientos para diferentes temperaturas de una línea. Para realizar dichos cálculos el código necesita los datos de los elementos de matriz que calcula a partir de las probabilidades de transición obtenidas del fichero OUTG11, fichero de salida del código de Cowan. Una vez hallados los almacena en la memoria interna del programa. También determina los correspondientes factores de Gaunt según la aproximación de Van Regermorter.

Al ejecutar el programa se debe introducir la longitud de onda y las energías de partida y de llegada de la línea de transición considerada. El resultado aparece en pantalla y se almacena en un archivo de texto.

```

V:\psf\Home\Documents\PFMASTER\Proyecto\PRUEBA\Stark Mg. INSTARK.exe
241 103.786 5.368 18627.868 3.162E+08
251 112.129 1.927 51902.216 3.038E+06
231 114.289 4.083 24489.782 2.962E+06
301 71.491 40.911 2450.344 1.830E+08
321 114.489 2.188 47619.025 5.311E+07
341 103.420 9.611 10405.179 7.583E+05
351 112.197 .836 119667.323 2.627E+05
331 116.878 2.474 40420.355 6.265E+06
401 112.388 2.181 47596.368 3.271E+07
421 69.885 45.892 2217.583 1.803E+05
441 114.333 .566 176740.895 1.435E+05
451 117.640 1.795 55713.379 3.359E+06
431 112.388 3.541 28244.598 4.422E+05
501 103.420 13.455 7432.815 1.244E+07
521 112.388 4.567 21893.828 3.555E+05
541 109.072 7.806 12810.657 1.760E+07
551 115.849 3.146 31788.426 6.105E+05
INTRODUCIR LA LONGITUD DE ONDA EN ANSTROMS
2770.8
INTRODUCIR EL VALOR TEORICO DE LA ENERGIA
DEL NIVEL DE LA PRIMERA PARIDAD EN CM-1 x 10^3
35.677
INTRODUCIR EL VALOR TEORICO DE LA ENERGIA
DEL NIVEL DE LA SEGUNDA PARIDAD EN CM-1 x 10^3
71.490_

```

(a)

```

V:\psf\Home\Documents\PFMASTER\Proyecto\PRUEBA\Stark Mg. INSTARK.exe
Longitud de onda
2770.80
Temperatura FWHM(Instrons) d(Ainstrons)
5000.00 .8978 -.5244
10000.00 .5639 -.3323
11000.00 .5299 -.3127
16500.00 .4091 -.2431
20000.00 .3632 -.2165
21500.00 .3475 -.2074
22600.00 .3371 -.2014
25000.00 .3172 -.1879
26000.00 .3099 -.1857
35000.00 .2603 -.1568
42000.00 .2346 -.1418
50000.00 .2129 -.1291
60000.00 .1927 -.1172
75000.00 .1710 -.1044
100000.00 .1472 -.0902
Quiere hacer otro calculo?
En caso afirmativo pulse 1 y ENTER
En caso negativo pulse 2 y ENTER

```

(b)

Figura 3.2-1. Programa Stark. a) Entrada de datos. b) Salida de datos.

Como se necesita un amplio paquete de elementos de matriz es necesario calcularlos previamente. Teóricamente se emplean todos, sin embargo es posible prescindir de aquellos elementos de matriz tan pequeños como para no proporcionar probabilidades de transición que conduzcan a líneas espectrales detectables.

Algunos autores utilizan elementos de matriz sacados de la aproximación de Coulomb como es el caso de Konjević (1999) que solo tiene en cuenta transiciones permitidas en acoplamiento L-S. En esta aproximación no se tienen en cuenta líneas muy intensas no “permitidas” en el modelo L-S con lo que los valores obtenidos para los ensanchamientos están subestimados. En el presente caso se ha utilizado el código de Cowan que calcula elementos de matriz en acoplamiento intermedio generándose valores tanto para las líneas “permitidas” como para las “no permitidas”.

3.3 Hartree-Fock relativista: Código Cowan

En la actualidad, el cálculo de parámetros atómicos requiere de métodos apropiados que partiendo de alguna aproximación permiten estimar la estructura de los átomos (o iones) en consideración. El método multiconfiguracional, acopla configuraciones de la misma paridad, y ha sido el procedimiento de cálculo utilizado en este trabajo, se basa en los programas computacionales desarrollados por Rober D. Cowan, (Cowan 1981) a los que se han incorporado modificaciones posteriores para poder incluir los efectos de “polarización de core” (Alonso-Medina et al. 2009), (Zanón et al. 2010).

Este paquete está compuesto de cuatro programas que realizan cálculos detallados de parámetros de la estructura de átomos tales como: Eav (energía del centro de gravedad), F^k y G^k (integrales radiales de Coulomb), probabilidades de transición, fuerzas de oscilador, etc. Todos los programas están escritos en código Fortran, y se les da la denominación: RCN, RCN2, RCG y RCE. Con los dos primeros se realiza todo el cálculo ab-initio de la parte radial mientras que con el RCG se realiza la diagonalización de las matrices de energía y RCE ajusta por mínimos cuadrados los datos calculados con los datos experimentales.

A continuación se incluye una breve descripción de las utilidades de tales programas:

RCN

Con este programa se calculan las funciones de onda radiales de un átomo esféricamente simétrico correspondiente a la energía del centro de gravedad o energía promedio (Eav) de cada configuración electrónica mediante un procedimiento basado en ecuaciones diferenciales de aproximación al método Hartree- Fock relativista (HFR). Estas funciones de onda u orbitales fueron determinados para este caso en el esquema de acoplamiento intermedio.

A partir de dichas funciones de onda radiales se obtienen, para cada configuración: la energía del centro de gravedad (Eav), las integrales radiales de Coulomb (F^k y G^k) y la integral de interacción spin-órbita (Z_{nl}), parámetros necesarios para calcular los niveles de energía para esa configuración.

RCN2

Este es un programa interface que usa la salida del programa RCN de funciones de onda radiales (para una o más configuraciones) para calcular las integrales de interacción de configuraciones de Coulomb R^k entre cada par de configuraciones interactuantes y las integrales radiales dipolar eléctrica (EI) y/o cuadrúpolar eléctrica (E2) entre cada par de configuraciones. El programa RCN2 prepara una salida que sirve como entrada para el programa RCG donde se realizarán los cálculos de niveles de energía y espectros.

RCG

El programa determina las matrices de energía para cada posible valor del momento angular total J, diagonaliza cada matriz para dar los autovalores (niveles de energía) y los autovectores (funciones de onda multiconfiguracionales) y, entonces computa las integrales de radiación

con longitudes de onda, fuerzas de oscilador, probabilidades de transición radiativa y tiempos de vida radiativo. El propósito básico del programa RCG es computar los factores angulares de los diferentes elementos de matriz en la teoría de la estructura atómica y diagonalizar las matrices de energía.

RCE

Por último el programa RCE se utiliza para realizar ajustes por mínimos cuadrados de los parámetros calculados: E_{av} , F^k , G^k , ζ y R^k junto con los datos experimentales disponibles y así poder realizar nuevos cálculos más precisos con RCN y RCG.

En una primera parte, se pasa de las funciones de onda, a energías y de ahí a probabilidades de transición. En la segunda parte se introducen los datos experimentales y se rehacen los cálculos por mínimos cuadrados proporcionando así los datos finales.

Los pasos que hay que seguir para realizar el proceso de cálculo son los siguientes:

- 1 Se introducen en un archivo las configuraciones de todos los niveles de la especie a analizar.
- 2 Se ejecuta el código RCN, el cual necesita ese primer archivo de entrada. Obteniéndose los archivos que sirven de entrada del siguiente paso.
- 3 A continuación se van ejecutando por orden los programas: RCN2, RCE y RCG
- 4 Finalmente se obtienen un conjunto de archivos que contienen: los niveles de energía calculados con una asignación *ab initio* de la configuración a la cual corresponde, otro que posee los parámetros atómicos y los niveles calculados y el último el que proporciona las probabilidades de transición de todos los niveles.

Según se van obteniendo los resultados, los archivos se pueden editar para introducir los datos experimentales y se rehacen los cálculos por mínimos cuadrados ajustando así los datos y alcanzando mejores soluciones.

3.4 Resultados

3.4.1 Parámetros Stark del Sn IV

3.4.1.1 Introducción

En general los parámetros de ensanchamiento Stark de las líneas espectrales son de gran interés no sólo para la investigación de la estructura atómica, sino también en astrofísica y para el diagnóstico de plasmas.

En concreto la importancia del estaño en astrofísica ha aumentado desde que determinadas especies fueron detectadas por primera vez por (Hobbs L. 1993) en los espectros adquiridos con el espectrógrafo Goddard de alta resolución, Goddard High Resolution Spectrograph (GHRS) a bordo del Telescopio Espacial Hubble. Chayer et al. en 2005 midieron, con el Far Ultraviolet Spectroscopic Explorer (FUSE), cinco líneas de Sn IV en el espectro de la estrella *HD 149499 B*.

Por lo tanto la determinación de parámetros de ensanchamiento Stark del Sn IV tiene una gran utilidad para la investigación en astrofísica sobre determinación de la densidad de electrones para los modelos de atmósferas estelares, ya que los datos disponibles hasta ahora en la bibliografía son escasos.

El estaño triplemente ionizado, Sn IV, es un miembro de la secuencia electrónica de la plata. Su configuración en el estado de energía más baja, nivel fundamental, es $4d^{10}5s^1$.

Ryabtsev et al. (2006) y Ryabtsev et al. (2007) realizaron un análisis exhaustivo de los niveles de energía de Sn IV. Los autores Andersen et al. (1972), Kernahan et al. (1985) y Pinnington et al. (1987) proporcionaron valores de vidas medias de varios niveles del Sn IV. En 2007 Djeniže realizó medidas de los parámetros de ensanchamiento Stark de 9 líneas espectrales del Sn IV. Más recientemente, (Burger 2012) midió nuevamente 5 de estas líneas.

3.4.1.2 Procedimiento de cálculo

En este trabajo se proporcionan valores, aproximados semiempíricos, de los parámetros de ensanchamiento de Stark para 66 líneas espectrales correspondientes al Sn IV.

Las anchuras y desplazamientos Stark se han obtenido utilizando los cálculos de Griem, indicados en el apartado 4.2., para una densidad de electrones de 10^{17} cm^{-3} (es el valor normalizado que más se emplea) y un rango de temperaturas $1,1 - 5,0 \times 10^4 \text{ K}$. Además se incluyen algunos valores de vidas medias, aquellas para las que hay valores experimentales en la bibliografía con los que poder comprobar la bondad de los cálculos.

Como puede observarse en las expresiones de los parámetros Stark, es necesario obtener un conjunto completo de elementos de matriz. Para obtener los elementos de matriz requeridos

en estas expresiones, se podría haber utilizado la aproximación de Coulomb, pero se ha preferido utilizar los cálculos de Hartree-Fock relativistas y la interacción de configuración en un esquema de acoplamiento intermedio (IC) que proporciona no sólo probabilidades de transición para las líneas permitidas en el acoplamiento L-S, sino también las llamadas transiciones prohibidas.

Los elementos de matriz se han obtenido empleando la interacción de configuración en un esquema de acoplamiento intermedio (IC). Se ha utilizado el código de Cowan (1981) para realizar este cálculo y se han tomado como punto de partida 34 configuraciones de Sn IV que se incluyen en la Tabla 3.4-1.

Tabla 3.4-1. Configuraciones del Sn IV empleadas en los cálculos HFR

Paridad Par	Paridad Impar
$4d^{10} 5s^1$	$4d^{10} 5p^1$
$4d^{10} 6s^1$	$4d^{10} 6p^1$
$4d^{10} 7s^1$	$4d^{10} 7p^1$
$4d^{10} 8s^1$	$4d^{10} 8p^1$
$4d^{10} 9s^1$	$4d^{10} 4f^1$
$4d^{10} 10s^1$	$4d^{10} 5f^1$
$4d^{10} 5d^1$	$4d^{10} 6f^1$
$4d^{10} 6d^1$	$4d^9 5s^1 5p^1$
$4d^{10} 7d^1$	$4d^9 5s^1 6p^1$
$4d^{10} 8d^1$	$4d^9 5s^1 7p^1$
$4d^9 5s^2$	$4d^9 5s^1 8p^1$
$4d^9 5p^2$	$4d^9 5s^2 5p^1$
$4d^9 5s^1 5d^1$	$4d^9 5s^1 4f^1$
$4d^8 5s^1 5p^2$	$4d^9 5s^1 5f^1$
$4d^{10} 5g^1$	$4d^9 5s^1 6f^1$
	$4d^9 5s^1 7f^1$
	$4d^9 5s^1 8f^1$
	$4d^9 5s^1 9f^1$
	$4d^9 5s^1 10f^1$

Para los cálculos de IC, se utilizó el método estándar de ajuste de mínimos cuadrados del paquete de programas de Cowan. También se incluyeron todos los niveles experimentales localizados en la bibliografía, Moore (1958) y Ryabtsev et al. (2006, 2007).

La Figura 3.4-1 muestra un diagrama parcial de Gotrian de los niveles atómicos estudiados para el Sn IV.

Figura 3.4-1. Diagrama parcial de Gotrian de niveles de energía del Sn IV

Para no utilizar en el ajuste un número excesivo de parámetros se han excluido algunos de ellos siguiendo las sugerencias de Cowan. Para todas las integrales de F^k , G^k y R^k no ajustadas en el procedimiento, se toman *ab initio* los valores de HFR reducidos en un factor de 0,85. Para las integrales spin-órbita, ζ_{nl} caracterizadas por valores numéricos pequeños, y que tampoco han sido ajustadas en el procedimiento, se emplean los valores *ab initio* de HFR sin escala. Como era de esperar, los valores de parámetros obtenidos son similares a los proporcionados por Ryabtsev et al. (2006 y 2007).

En la Tabla 3.4-2 se incluyen los valores de los parámetros de la estructura del átomo de Sn IV: energía del centro de gravedad (E_{av}), integral radial (F^k) e integral de interacción spin-órbita (ζ) empleados en las configuraciones seleccionadas.

Tabla 3.4-2. Parámetros del Sn IV resultantes del cálculo HFR (resultados HFR ab initio)

Configuración	Parámetros (cm ⁻¹)	
4d ¹⁰ 5s ¹	E _{av} =2,1482 (0,0000)	
4d ¹⁰ 6s ¹	E _{av} =174,2445 (169,9207)	
4d ¹⁰ 7s ¹	E _{av} =237,6818 (232,6761)	
4d ¹⁰ 8s ¹	E _{av} =268,5894 (263,2500)	
4d ¹⁰ 9s ¹	E _{av} =286,0458 (280,5429)	
4d ¹⁰ 10s ¹	E _{av} =296,8686 (291,2874)	
4d ¹⁰ 5d ¹	E _{av} =166,0070 (160,7017)	
4d ¹⁰ 6d ¹	E _{av} =235,0840 (229,8746)	
4d ¹⁰ 7d ¹	E _{av} =267,3939 (261,9702)	
4d ⁹ 5s ²	E _{av} =177,9614 (177,2404)	
4d ⁹ 5p ²	E _{av} =330,7668 (326,6364)	F ² (5p, 5p)=52,6940 (38,0343) F ² (4d, 5p)=23,2179 (24,3221)
4d ¹⁰ 5g ¹	E _{av} =258,2910 (252,4648)	
4d ¹⁰ 5p ¹	E _{av} =75,7202 (71,6605)	ζ _{5p} =4,3644 (3,8251)
4d ⁹ 5s ¹ 6p ¹	E _{av} =199,7063 (194,9653)	ζ _{6p} =1,4609 (1,3338)
4d ¹⁰ 4f ¹	E _{av} =210,5557 (205,0497)	
4d ⁹ 5s ¹ 4f ¹	E _{av} =389,6950 (389,0400)	
4d ⁹ 5s ¹ 5f ¹	E _{av} =434,4990 (433,3609)	
4d ⁹ 5s ¹ 6f ¹	E _{av} =460,2973 (457,9541)	
4d ⁹ 5s ¹ 7f ¹	E _{av} =475,9882 (472,8125)	
4d ⁹ 5s ¹ 9f ¹	E _{av} =488,4966 (488,8924)	

Siguiendo las sugerencias de (Migdalek y Baylis 1978), se han incluido en los cálculos los efectos de polarización de Core. En este caso, la introducción de estos efectos no muestra cambios significativos en las probabilidades de transición ni en los valores de las vidas medias. Por lo tanto, se ha decidido no incluirlos en los resultados finales.

3.4.1.3 Resultados y discusión

No existen valores experimentales o teóricos de probabilidades de transición con los que comparar los resultados, la única posibilidad es comparar con los valores experimentales de vidas medias.

En la Tabla 3.4-3 se presentan los resultados obtenidos en este trabajo para valores de vidas medias (τ) de 14 niveles del Sn IV y su comparación con los valores experimentales disponibles en la bibliografía.

Tabla 3.4-3. Valores de vidas medias para diferentes niveles del Sn IV

Nivel	Energía (cm ⁻¹) ^a	Vida media, τ , calculada presente trabajo (ns)	Vida media, τ , obtenida por otros autores (ns)		
4d ¹⁰ 6s ² S _{1/2}	174138,8	0,30			0,29 ± 0,04 ^d
4d ⁹ 5s ² ² D _{3/2}	177889,0	55,7			28 ± 5 ^d
4d ⁹ 5s ² ² D _{5/2}	169233,6	2,80			1,70 ± 0,25 ^d
4d ¹⁰ 5p ² P ^o _{1/2}	69563,9	1,03	0,73 ± 0,40 ^c		1,29 ± 0,20 ^d
4d ¹⁰ 5p ² P ^o _{3/2}	76072,3	0,79	1,00 ± 0,10 ^b	0,93 ± 0,23 ^c	0,81 ± 0,15 ^d
4d ¹⁰ 6p ² P ^o _{1/2}	197850,9	1,57			1,41 ± 0,15 ^d
4d ¹⁰ 6p ² P ^o _{3/2}	200030,8	1,34			1,40 ± 0,15 ^d
4d ¹⁰ 5d ² D _{3/2}	165304,7	0,23		0,35 ± 0,03 ^c	0,34 ± 0,04 ^d
4d ¹⁰ 5d ² D _{5/2}	165410,8	0,30	0,52 ± 0,08 ^b	0,41 ± 0,03 ^c	0,45 ± 0,05 ^d
4d ¹⁰ 6d ² D _{3/2}	234795,7	0,72			1,20 ± 0,25 ^d
4d ¹⁰ 6d ² D _{5/2}	235127,7	0,80			1,26 ± 0,20 ^d
4d ¹⁰ 4f ² F ^o _{5/2}	210318,2	1,04		1,05 ± 0,09 ^c	1,25 ± 0,20 ^d
4d ¹⁰ 4f ² F ^o _{7/2}	210257,7	1,07		1,06 ± 0,09 ^c	1,30 ± 0,20 ^d
4d ¹⁰ 5g ² G _{7/2}	258282,7	0,74		0,76 ± 0,12 ^c	

^a Moore (1958)

^b Andersen et al. (1972)

^c Kernahan et al. (1985)

^d Pinnington et al. (1987)

También en la Figura 3.4-2 se presenta la relación entre los valores experimentales y los valores teóricos obtenidos.

Figura 3.4-2. Valores experimentales y teóricos de vidas medias de niveles del Sn IV.

Como puede observarse, los valores obtenidos en los cálculos están en concordancia con los valores experimentales, dentro de los márgenes de error característicos, con la excepción de los dos niveles de la configuración $4d^9 5s^2$. Incluso en este caso la relación no supera un factor de aproximadamente 1,8. Esto puede ser debido a la utilización de los factores efectivo de Gaunt, g_{se} y g_{sh} propuestos por Seaton (1962) y Van Regemorter (1962). Se ha considerado que los elementos de matriz que han permitido calcular las probabilidades de transición y las vidas medias, presentados en la Tabla 3.4-3, son suficientemente precisos para calcular también los parámetros de ensanchamiento de Stark.

En la Tabla 3.4-4 se muestran los resultados obtenidos en los cálculos para el ensanchamiento y el desplazamiento Stark para una densidad de electrones de 10^{17} cm^{-3} y un rango de temperaturas $T = 1.1\text{-}5.0 \times 10^4 \text{ K}$. Las tres primeras columnas indican: la transición correspondiente, el multiplete y las longitudes de onda respectivamente. Las temperaturas T se indican en la columna cuarta. Los ensanchamientos Stark ω teóricos se muestran en la columna 5 y, en su caso, los valores experimentales hallados en la bibliografía. La columna final muestra el desplazamiento Stark d teórico. El resto de las tablas correspondientes a las configuraciones restantes pueden consultarse en el Anexo III.

En varias de ellas aparece la comparación de los valores calculados de FWHM con los experimentales medidos por Djeniže (2007) y por Burger et al. (2012), normalizados para una densidad electrónica de 10^{17} cm^{-3} .

Como puede observarse, los valores de Djeniže (2007) están sistemáticamente alrededor de un factor dos por debajo de los valores calculados en este trabajo. Como se ha mencionado anteriormente, este hecho puede ser debido a los factores Gaunt utilizados en los cálculos.

Tabla 3.4-4. Valores de parámetros Stark para diferentes niveles del Sn IV

Transición	Multiplete	Longitud de onda (Å) ^a	T(K)	ω (pm)		d (pm) este trabajo
				Este trabajo	Otros autores	
5s -5p	$^2S_{1/2} - ^2P^o_{1/2}$	1437.53	11000	6.02		-5.33
			17500	4.33		-3.83
			20000	3.94		-3.48
			30000	2.97		-2.62
			50000	2.10		-1.84
5s -5p	$^2S_{1/2} - ^2P^o_{3/2}$	1314.54	11000	6.77		-5.60
			17500	4.87		-4.02
			20000	4.44		-3.66
			30000	3.35		-2.76
			50000	2.37		-1.94
5s -6p	$^2S_{1/2} - ^2P^o_{1/2}$	505.43	11000	1.21		-0.65
			17500	0.88		-0.47
			20000	0.81		-0.43
			30000	0.62		-0.32
			50000	0.45		-0.23
5d -6p	$^2D_{3/2} - ^2P^o_{1/2}$	3072.56	11000	53.71	24.8±3.9 ^c	-21.02
			17500	39.42		-15.41
			20000	36.14		-14.12
			30000	27.93		-10.9
			50000	20.49		-8.00
6s -6p	$^2S_{1/2} - ^2P^o_{1/2}$	4217.26	11000	88.84		-42.55
			17500	65.62		-31.44
			20000	60.28		-28.89
			30000	46.91		-22.50
			50000	34.76		-16.69
5s² -6p	$^2D_{3/2} - ^2P^o_{1/2}$	5009.54	11000	128.92		-73.91
			17500	94.16		-53.38
			20000	86.17		-48.67
			30000	66.22		-36.93
			50000	48.18		-26.37
5s -6p	$^2S_{1/2} - ^2P^o_{3/2}$	499.92	11000	1.89		-0.79
			17500	1.39		-0.57
			20000	1.27		-0.52
			30000	0.98		-0.39
			50000	0.72		-0.28
5d -6p	$^2D_{3/2} - ^2P^o_{3/2}$	2879.68	11000	70.70		-23.41
			17500	51.97		-17.16
			20000	47.66		-15.72
			30000	36.90		-12.14
			50000	27.14		-8.90
5d -6p	$^2D_{5/2} - ^2P^o_{3/2}$	2888.50	11000	47.41	22.4±3.6 ^c 298.6±75.0 ^d	-10.46
			17500	34.95		-7.61
			20000	32.09		-6.96
			30000	24.92		-5.33
			50000	18.42		-3.87
5s² -6p	$^2D_{3/2} - ^2P^o_{3/2}$	4516.34	11000	162.65		-72.24
			17500	119.19		-52.30
			20000	109.21		-47.73
			30000	84.24		-36.31
			50000	61.64		-26.04
5s² -6p	$^2D_{5/2} - ^2P^o_{3/2}$	3247.05	11000	96.92		-48.54
			17500	70.93		-35.16
			20000	64.96		-32.10
			30000	50.04		-24.44
			50000	36.53		-17.54
6s -6p	$^2S_{1/2} - ^2P^o_{3/2}$	3865.20	11000	117.01		-44.65
			17500	86.37		-32.94
			20000	79.32		-30.25
			30000	61.69		-23.52
			50000	45.66		-17.40

^aMoore (1958)^cDjeniže (2007)^dBurger et al. (2012)

Con respecto a los valores aportados por Burger et al. (2012) éstos son alrededor un factor diez más altos que los valores teóricos. No hay, en este último trabajo del autor, ningún comentario que haga referencia al trabajo experimental anterior, aun cuando en ambos casos existe un autor común. Las discrepancias entre los valores proporcionados en ambas obras son notables ya que presentan valores idénticos de FWHM para densidades de electrones muy diferentes.

No se ha comparado el desplazamiento de las líneas porque no hay resultados experimentales en la bibliografía. Además, el cálculo de los desplazamientos incluye contribuciones de diferentes signos que hacen que los resultados sean muy dependientes en los elementos de matriz utilizados.

Con objeto de comparar la dependencia de los parámetros de Stark con la temperatura electrónica, la Figura 3.4-3 muestra los parámetros Stark calculados en función de la temperatura para las siguientes líneas espectrales: 956,25 Å, 1019,726 Å, 1437,53 Å, y 1314,54 Å. Como era de esperar, las tendencias encontradas coinciden con las previsiones teóricas, ya que se confirma que los valores de ambos parámetros disminuyen con el aumento de la temperatura. Estas líneas han sido elegidas por el alto interés astrofísico.

Figura 3.4-3. Parámetros Stark calculados para el Sn IV en función de la temperatura.

En la Figura 3.4-4 se presenta la dependencia de los parámetros Stark con la temperatura electrónica para las líneas: 2888,50 Å y 2221,60 Å. En esta figura también se incluyen los valores experimentales encontrados en la bibliografía donde se pueden contemplar las relaciones descritas anteriormente. Se han elegido estas líneas ya que podrían ser utilizadas en la caracterización de plasmas. Como puede observarse los valores obtenidos en este trabajo para los parámetros Stark siguen la tendencia esperada, disminuir con el aumento de la temperatura.

Figura 3.4-4. Parámetros Stark calculados y experimentales de varias líneas del Sn IV.

Como puede observarse el valor del ensanchamiento correspondiente a una temperatura de 17500 K, proporcionada por Djenize (2007), se aleja del rango de valores esperados para esa temperatura. Esto puede ser debido a una errata en el artículo de dicha fecha ya que este autor también lo es del artículo publicado por Burger et al. (2012) y los valores proporcionados por este último son de un orden de magnitud inferior.

En conclusión, utilizando el código de Cowan se han obtenido los elementos de matriz necesarios para calcular los parámetros Stark de diferentes líneas espectrales del Sn IV. Aunque existen varias maneras de realizar estos cálculos se ha preferido emplear el método semiempírico de Griem detallado en el apartado 3.2.

Todos los datos obtenidos en estos cálculos, tanto de probabilidades de transición como de parámetros Stark (ensanchamientos y desplazamientos) se encuentran recogidos en el artículo publicado en la revista Monthly Notices of the Royal Astronomical Society en enero de 2016 "Stark widths and shifts for spectral líneas of Sn IV" (de Andrés-García et al. 2016a).

Se ha realizado el estudio del Sn IV debido a que forma parte de otro de los tipos de materiales con los que también trabaja el Centro Láser, aleaciones de Ti, y en futuros trabajos podrían ser de utilidad para el análisis espectroscópico.

3.4.2 Parámetros Stark del Mg IV

3.4.2.1 Introducción

El magnesio triplemente ionizado, Mg IV, es un miembro de la secuencia electrónica del flúor. Su configuración en el estado de energía más baja, nivel fundamental, es $2s^22p^5$. Se han detectado líneas de Mg IV (140,17 Å, 140,52 Å, 146,95 Å, 171,66 Å y 180,61 Å) en los espectros solares y se han utilizado para mediciones de alta resolución espectral de plasmas astrofísicos, (Doschek and Cowan 1984). Varias líneas de Mg IV han sido detectadas por el Far Ultraviolet Spectroscopic Explorer (FUSE) y el Space Telescope Imaging Spectrograph (STIS). En 2007 (Rauch et al. 2007) con el fin de determinar los parámetros fotosféricos de la estrella *LS V + 46°21* identificaron algunas líneas de varias especies atómicas e iónicas, incluyendo el Mg IV. En sus conclusiones, estos autores indicaron que existían algunas discrepancias entre sus resultados teóricos y los datos experimentales motivados por la falta de cálculos atómicos fiables.

Este es uno de los motivos que evidencia la necesidad de proporcionar nuevos datos de las líneas espectrales de Mg IV detectadas y otras líneas que, al ser muy cercanas en longitud de onda a las líneas observadas, podrían aportar nueva información.

Johannesson et al. (1972), Johannesson y Lundström (1973), Artru y Kaufman (1972) y Artru y Kaufman (1973) realizaron una exhaustiva recopilación de longitudes de onda experimentales y niveles de energía del Mg IV. Esta colección completa las tablas presentadas por Moore (1958).

Para las probabilidades de transición y las fuerzas del oscilador, sólo se han podido encontrar valores teóricos en la bibliografía. (Gruzdev P. 1971) calcula valores de longitudes de onda, fuerzas de oscilador y niveles de energía para Mg IV utilizando la aproximación de Coulomb. Posteriormente, en 1984, (Fawcett 1984) publica longitudes de onda teóricas, intensidades de oscilador y niveles de energía usando el código de Cowan y los datos experimentales de niveles de energía de (Artru and Kaufman 1972). Un estudio similar realizó Bièmont (1985). Johnson y Kingston (1987) aportaron valores teniendo en cuenta los efectos de correlación. En 2004 Fischer y Tachiev (2004) presentaron un trabajo de probabilidades de transición *ab initio*.

Existen en la bibliografía valores experimentales de vidas medias para algunas líneas de Mg IV. Lundin et al. (1973) presentaron los valores de la vida media para la línea de 171,7 Å en un experimento de espectroscopía “beam foil” con Magnesio. Los autores indicaron que en este experimento las líneas de Mg IV podían estar mezcladas con líneas espectrales del Mg III. Más tarde, en un experimento similar llevado a cabo por Buchet (1980), se determinaron valores de vidas medias experimentales para tres niveles de Mg IV.

No se han encontrado en la bibliografía valores experimentales de ensanchamiento para las líneas de Mg IV. Sin embargo, Beigman y Ragozin (1996) observaron desplazamientos en las líneas resonantes atribuidos al efecto Stark cuadrático. Dimitrijevic (1988) publicó valores teóricos de ensanchamiento Stark para 4 multipletes del Mg IV. Estos valores se encuentran recogidos en la base de datos STARK-B (Sahal-Bréchet 2013).

El objetivo de esta parte del trabajo es cubrir esa carencia de datos de parámetros Stark, por lo que se han determinado los valores teóricos de los parámetros de ensanchamiento de Stark para 169 líneas de Mg IV que parten de las siguientes configuraciones se incluyen en la Tabla 3.4-5.

Tabla 3.4-5. Tabla de configuraciones del Mg IV empleadas en los cálculos HFR

Paridad Par	Paridad Impar
$2s^1 2p^6$	$2s^2 2p^5$
$2s^2 2p^4 3s^1$	$2s^2 2p^4 3p^1$
$2s^2 2p^4 4s^1$	$2s^2 2p^4 4p^1$
$2s^2 2p^4 5s^1$	$2s^2 2p^4 4f^1$
$2s^2 2p^4 3d^1$	$2s^2 2p^4 5f^1$
$2s^2 2p^4 4d^1$	
$2s^2 2p^4 5d^1$	
$2s^2 2p^4 5g^1$	

3.4.2.2 Procedimiento de cálculo

Estos cálculos se realizaron siguiendo el mismo procedimiento explicado en el apartado 4.4.2 para el Sn IV, utilizando los cálculos semiempíricos de Griem. Los ensanchamientos y desplazamientos Stark se han obtenido para una densidad de electrones de 10^{17} cm^{-3} y un rango de temperaturas $T = 1,0 - 10,0 \times 10^4 \text{ K}$. Además se incluyen algunas vidas medias, aquellas para las que hay valores experimentales en la bibliografía con los que poder comprobar la bondad de los cálculos.

También se utilizó el método estándar de ajuste de mínimos cuadrados de los niveles de energía experimental incluidos en los programas de (Cowan 1981). Para estos cálculos se utilizaron todos los niveles experimentales que aparecen en la tabla de Moore (1958) y los valores dados por Johannesson et al. (1972) y Artru y Kaufman (1972), datos recogidos por Kaufman y Martin (1991).

La Figura 3.4-5 se muestran cuatro imágenes correspondientes un esquema parcial de niveles de energía del Mg IV. En la figura a) se indica el diagrama parcial de Gotrian de los niveles del Mg IV considerados en el presente estudio. Y en los detalles b), c) y d) aparecen las transiciones de unas cuantas líneas de interés astrofísico.

Figura 3.4-5. Diagrama parcial de Gotrian de niveles de energía del Mg IV

Se disponen de 55 + 103 niveles experimentales y el código de Cowan tiene más de 168 parámetros. Como no todos los parámetros pueden ajustarse, se siguen las indicaciones de Cowan. Para las integrales F^k , G^k y R^k no ajustadas en el procedimiento, se toman *ab initio* los valores de HFR reducidos en un factor de 0,85. Para las integrales spin-órbita, ζ nl caracterizadas por valores numéricos pequeños, que no se han ajustado en el procedimiento, se utilizaron los valores *ab initio* HFR sin escala. Como era de esperar, los valores de los parámetros obtenidos son similares a los valores presentados por Johannesson et al. (1972) y Artru y Kaufman (1972).

En la Tabla 3.4-6 se incluyen los valores de los parámetros de la estructura del átomo de Mg IV: energía del centro de gravedad (E_{av}), integral radial (F^k) e integral de interacción spin-órbita (ζ) empleados en las configuraciones seleccionadas.

Tabla 3.4-6. Parámetros del Mg IV resultantes del cálculo HFR (resultados HFR *ab initio*)

Configuración	Parámetros (cm^{-1})	
$2s^1 2p^6$	$E_{av}=315,1879$ (331,0862)	
$2s^2 2p^4 3s^1$	$E_{av}=564,6269$ (560,0366)	$F^2(2p, 2p)=130,2400(130,6986)$ $\alpha=0,8755$ $G^1(2p, 3s)=9,7177(8,3283)$
$2s^2 2p^4 4s^1$	$E_{av}=737,1987$ (734,8819)	$F^2(2p, 2p)=128,2212(131,2882)$
$2s^2 2p^4 5s^1$	$E_{av}=805,2686$ (800,9155)	$F^2(2p, 2p)=131,3818(131,303)$
$2s^2 2p^4 3d^1$	$E_{av}=693,6769$ (688,6953)	$F^2(2p, 2p)=135,3690(131,0761)$ $\alpha=0,6461$ $F^2(2p, 3d)=17,3562(15,1166)$ $G^1(2p, 3d)=9,0582(9,3178)$
$2s^2 2p^4 4d^1$	$E_{av}=785,0576$ (780,4454)	$F^2(2p, 2p)=134,4248(131,3077)$ $\alpha=1,0869$ $F^2(2p, 4d)=9,6521(5,8534)$ $G^1(2p, 4d)=1,3867(4,2682)$
$2s^2 2p^4 5d^1$	$E_{av}=826,5646$ (822,3090)	$F^2(2p, 2p)=144,0955(131,3954)$
$2s^2 2p^4 5g^1$	$E_{av}=829,2960$ (824,8775)	$F^2(2p, 2p)=146,2028(131,4859)$
$2s^2 2p^5$	$E_{av}=2,0848(0)$	
$2s^2 2p^4 3p^1$	$E_{av}=622,9050(618,7388)$	$F^2(2p, 2p)=130,3239(130,9523)$ $\alpha=0,9351$ $F^2(2p, 3p)=24,8594(18,9854)$ $G^0(2p, 3p)=7,4772(7,9499)$ $G^2(2p, 3p)=9,1199(7,7460)$
$2s^2 2p^4 4f^1$	$E_{av}=789,3596(784,7302)$	$F^2(2p, 2p)=147,4156(131,4763)$
$2s^2 2p^4 5f^1$	$E_{av}=826,3724(824,5393)$	

No existen valores experimentales de probabilidades de transición con los que comparar los resultados y por tanto la única posibilidad es hacerlo con otros estudios teóricos. Este tipo de comparación presenta algunas dificultades, ya que pueden presentar discrepancias que en muchos casos se deben al enfoque teórico de cada autor y no siempre se disponen de los pormenores para explicarlas. El método HFR y el código de Cowan, en los cálculos *ab initio*, se optimizan para el cálculo de los niveles de energía. A veces sucede que forzando un ajuste a los niveles de energía, que produce longitudes de onda muy cercanas al experimental, hay cambios importantes en las probabilidades de transición con respecto al *ab initio* previamente calculado, especialmente en aquellas líneas, que siendo muy débiles, son muy sensibles a pequeños cambios en la composición del nivel.

Sin embargo, sí que se pueden comparar sin embargo los valores de vidas medias con los valores experimentales. Esta comparación se presenta en la Tabla 3.4-7.

3.4.2.3 Resultados y discusión

En la Tabla 3.4 7 se contrastan los valores de probabilidades de transición calculados, de varias líneas resonantes y líneas de interés astrofísico de Mg IV, con otros valores teóricos calculados por diferentes métodos y recogidos en NIST (National Institute of Standards and Technology), Como puede verse, ambos conjuntos teóricos de valores son mutuamente compatibles.

Tabla 3.4-7. Probabilidades de transición y vidas medias de varias líneas del Mg IV

Transición ^(a)			Probabilidades de transición A_{ji} ($10^8 s^{-1}$)		Vidas medias (ns)	
Nivel superior (i)	Nivel inferior (j)	Longitud de onda ^b (Å)	Este trabajo	Otros ^b	Este trabajo	Otros
$2s^2 2p^4 (^3P) 3s \ ^2P_{1/2}$	$2s^2 2p^5 \ ^2P_{3/2}^o$	180,07	112,35	85,30	0,031	0,045 ^c
	$2s^2 2p^5 \ ^2P_{1/2}^o$	180,79	213,15	163,00		
$2s^2 2p^4 (^3P) 3s \ ^2P_{3/2}$	$2s^2 2p^5 \ ^2P_{3/2}^o$	180,61	274,50	209,00	0,031	
	$2s^2 2p^5 \ ^2P_{1/2}^o$	181,34	48,62	37,20		
$2s^2 2p^4 (^1D) 3s \ ^2D_{3/2}$	$2s^2 2p^5 \ ^2P_{3/2}^o$	171,65	14,92	12,20	0,083	0,094 ^c
	$2s^2 2p^5 \ ^2P_{1/2}^o$	172,31	106,33	84,40		2,1 $\pm$ 0,3 ^d
$2s^2 2p^4 (^1D) 3s \ ^2D_{5/2}$	$2s^2 2p^5 \ ^2P_{3/2}^o$	171,66	122,32	96,60	0,082	
$2s^2 2p^4 (^3P) 4s \ ^4P_{1/2}$	$2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^4P_{3/2}^o$	800,41	6,56	6,12	0,323	
$2s^2 2p^4 (^3P) 4s \ ^4P_{3/2}$	$2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^4S_{3/2}^o$	919,03	2,43	2,60	0,247	
$2s^2 2p^4 (^3P) 4s \ ^4P_{5/2}$	$2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^4P_{5/2}^o$	811,28	8,24	7,90	0,345	
	$2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^4D_{7/2}^o$	857,29	12,59	12,00		
$2s^2 2p^4 (^3P) 4s \ ^2P_{1/2}$	$2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^2D_{3/2}^o$	865,72	12,93	12,30	0,080	
$2s^2 2p^4 (^3P) 4s \ ^2P_{3/2}$	$2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^2P_{3/2}^o$	902,81	5,60	6,18	0,088	
$2s \ 2p^6 \ ^2S_{1/2}$	$2s^2 2p^5 \ ^2P_{3/2}^o$	321,00	153,25	113,00	0,044	0,053 ^c
	$2s^2 2p^5 \ ^2P_{1/2}^o$	323,30	75,00	55,20		0,050 ^c
$2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^4D_{7/2}^o$	$2s^2 2p^4 (^3P) 3s \ ^4P_{5/2}$	1683,00	5,88	5,63	1,701	
$2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^4D_{5/2}^o$	$2s^2 2p^4 (^3P) 3s \ ^4P_{5/2}$	1658,85	1,27	1,25	1,723	
	$2s^2 2p^4 (^3P) 3s \ ^4P_{3/2}$	1698,78	4,51	4,24		
$2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^4D_{3/2}^o$	$2s^2 2p^4 (^3P) 3s \ ^4P_{3/2}$	1679,96	2,89	2,79	1,722	
	$2s^2 2p^4 (^3P) 3s \ ^4P_{1/2}$	1703,36	2,76	2,59		
$2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^4D_{1/2}^o$	$2s^2 2p^4 (^3P) 3s \ ^4P_{3/2}$	1669,56	0,78	0,78	1,720	
	$2s^2 2p^4 (^3P) 3s \ ^4P_{1/2}$	1692,67	5,03	4,78		
$2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^4S_{3/2}^o$	$2s^2 2p^4 (^3P) 3s \ ^4P_{3/2}$	1490,43	2,96	2,83	1,177	
$2s^2 2p^4 (^3P) 3d \ ^4D_{7/2}$	$2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^4P_{5/2}^o$	1346,54	11,44	10,70	0,663	
$2s^2 2p^4 (^3P) 3d \ ^4D_{5/2}$	$2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^4P_{5/2}^o$	1342,16	5,15	4,72	0,654	
	$2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^4P_{3/2}^o$	1352,03	7,03	6,59		
$2s^2 2p^4 (^3P) 3d \ ^4D_{3/2}$	$2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^4P_{5/2}^o$	1336,87	1,18	1,07	0,634	
$2s^2 2p^4 (^3P) 3d \ ^4F_{7/2}$	$2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^4D_{5/2}^o$	1387,50	13,10	11,90	0,660	
$2s^2 2p^4 (^3P) 3d \ ^2F_{7/2}$	$2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^2D_{5/2}^o$	1437,60	13,21	12,10	0,715	
$2s^2 2p^4 (^3P) 3d \ ^4P_{1/2}$	$2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^4S_{3/2}$	1520,97	6,02	5,87	0,559	

^a Johannessson et al, (1972)

^b Kramida et al, (2013)

^c Buchet et al, (1980)

^d Lundin et al, (1973)

También se incluyen los valores de vidas medias de los niveles superiores de las líneas estudiadas y, se han comparado con los tres únicos valores experimentales encontrados en la bibliografía. (Lundin et al. 1973) presentaron un valor experimental de $2,1 \pm 0,3$ ns para el nivel $2p^4 (^1D) 3s^2 D$. Los autores indicaron que este valor podría verse afectado por cascadas y por las transiciones del Mg III, ya que con la técnica experimental empleada, “beam-foil”, se pueblan también niveles no deseados. Posteriormente Buchet et al. (1980) realizaron mediciones experimentales para los niveles de Mg IV $2p^4 (^1D) 3s^2 D$, $2p^4 (^3P) 3s^2 P$ y $2s 2p^6 ^2S$. En todos los casos, los valores presentados para estos niveles están en concordancia con los cálculos teóricos obtenidos en el presente trabajo.

En la Tabla 3.4-8 se muestran los resultados obtenidos en los cálculos para el ensanchamiento (FWHM) y el desplazamiento Stark de las líneas, para una densidad electrónica de 10^{17} cm^{-3} , y un rango de temperaturas $T = 1,0\text{-}10,0 \times 10^4$ K. En la primera columna de estas tablas se presenta un número de orden. Las columnas 2-4 indican la transición correspondiente, el multiplete y las longitudes de onda, respectivamente, para cada transición estudiada. En la quinta columna se muestran las temperaturas T . Los ensanchamientos Stark ω teóricos se muestran en la sexta columna. Y la última columna muestra el desplazamiento Stark d teórico. El resto de las tablas correspondientes a las configuraciones restantes pueden consultarse en el Anexo III

En la bibliografía no hay valores experimentales, solo se han encontrado valores teóricos calculados por otros autores, (Dimitrijevic 1988). Estos valores se calcularon utilizando el Método Semiempírico Modificado (MSE) y se incluyen en la Base de Datos STARK-B (Sahal-Bréchet 2013).

En la Figura 3.4-6 se muestra una comparativa de los valores de ensanchamientos obtenidos en el presente trabajo con los valores del método semiempírico, para la línea de $1683,00 \text{ \AA}$ frente a la temperatura.

Tabla 3.4-8. Valores de parámetros Stark para diferentes niveles del Mg IV

N_0	Transición	Multiplete	Longitud de onda (Å) ^a	T (10 ⁴ K)	ω (pm)	d (pm)
2	$2s^2 2p^5 - 2s^2 2p^4(^3P)3s$	$^2P_{3/2}^o - ^2P_{1/2}$	180.07	1	0.02	-0.02
				3	0.01	-0.01
				5	0.01	-0.01
				10	0.01	-0.01
3	$2s^2 2p^5 - 2s^2 2p^4(^3P)3s$	$^2P_{1/2}^o - ^2P_{1/2}$	180.79	1	0.02	-0.02
				3	0.01	-0.01
				5	0.01	-0.01
				10	0.00	-0.00
4	$2s^2 2p^5 - 2s^2 2p^4(^3P)3s$	$^2P_{3/2}^o - ^2P_{3/2}$	180.61	1	0.03	-0.03
				3	0.02	-0.02
				5	0.01	-0.01
				10	0.01	-0.01
5	$2s^2 2p^5 - 2s^2 2p^4(^3P)3s$	$^2P_{1/2}^o - ^2P_{3/2}$	181.34	1	0.03	-0.03
				3	0.02	-0.02
				5	0.01	-0.01
				10	0.01	-0.01
6	$2s^2 2p^5 - 2s^2 2p^4(^1D)3s$	$^2P_{3/2}^o - ^2D_{3/2}$	171.65	1	0.03	-0.03
				3	0.02	-0.02
				5	0.01	-0.01
				10	0.01	-0.01
7	$2s^2 2p^5 - 2s^2 2p^4(^1D)3s$	$^2P_{1/2}^o - ^2D_{3/2}$	172.31	1	0.03	-0.03
				3	0.01	-0.01
				5	0.01	-0.01
				10	0.01	-0.01

^a Kramida et al. (2013)

Figura 3.4-6. Ensanchamiento Stark frente a la temperatura de la línea 1683,00 Å del Mg IV

Los cálculos llevados a cabo en este trabajo presentan valores más altos que los proporcionados por el método MSE. Esto es debido a que solo tienen en cuenta las transiciones permitidas en acoplamiento L-S a diferencia de este trabajo en el que se calculan los elementos de matriz en acoplamiento intermedio generándose valores tanto para las líneas “permitidas” como para las “no permitidas”.

Como ejemplo de la dependencia de los valores de ensanchamiento FWHM y desplazamiento Stark calculados frente a la temperatura se muestra en la Figura 3.4-7 cuatro líneas de interés astrofísico.

Figura 3.4-7. Parámetros Stark calculados para el Mg IV en función de la temperatura

En conclusión, se han calculado los parámetros Stark de 169 líneas del Mg IV utilizando el modelo semiempírico de Griem y el código de Cowan para obtener los elementos de matriz necesarios.,

Todos los datos obtenidos en estos cálculos, tanto de probabilidades de transición como de parámetros Stark (ensanchamientos y desplazamientos) se encuentran recogidos en el artículo publicado en la revista Monthly Notices of the Royal Astronomical Society en julio de 2016 “Theoretical study of the stark broadening for Mg IV spectral lines of astrophysical interest” (de Andrés-García et al. 2016b).

4 Conclusiones finales y perspectivas de futuro

A lo largo de la presente Tesis Doctoral se ha desarrollado un procedimiento experimental de caracterización de plasmas generados en aplicaciones industriales (LSP), basadas en las técnicas espectroscópicas (LIBS) cuyo propósito era un avance en la caracterización predictiva de los efectos de dichos plasmas.

A continuación se resumen las conclusiones y los logros más importantes alcanzados con la realización de este trabajo:

- ✓ Se ha diseñado un procedimiento para la caracterización de plasmas industriales basado en el ensanchamiento y el desplazamiento del espectro de la línea $H\alpha$ de la serie Balmer del hidrógeno (6562.88 Å).
- ✓ Se ha dispuesto un sistema experimental, a partir de los equipos utilizados en la aplicación del tratamiento Laser Shock Processing llevado a cabo en el Centro Láser de la Universidad Politécnica de Madrid, añadiendo un módulo de espectroscopía basado en la técnica Laser Induced Breakdown Spectroscopy y mediante un software de sincronización y adquisición de datos.
- ✓ Se han realizado alrededor de una centena de experimentos con un plasma industrial (láser de Nd:YAG sobre una muestra de aluminio Al 2024) para la caracterización del mismo a diferentes tiempos de retardo, desde 2 hasta 5 μ s, y para distintas ventanas de adquisición, desde 100 hasta 1000 ns..
- ✓ Se ha fijado la ventana de trabajo centrada en la longitud de onda de 65553,33 Å dado que se comprobó que a esa longitud de onda se podían realizar las operaciones de calibración y medida de la línea $H\alpha$, ya que se obtenían las mejores condiciones para medir tanto el ensanchamiento como el desplazamiento de la misma.
- ✓ Se han obtenido en todos los casos los ensanchamientos y los desplazamientos Stark de la línea $H\alpha$
- ✓ A partir de los datos anteriores se han estimado las densidades de electrones y las temperaturas del plasma por primera vez en un proceso de este tipo, obteniéndose valores que son compatibles con los datos existentes en la bibliografía (Oks 2006) y con los obtenidos en un experimento anterior (Moreno-Díaz et al. 2016).
- ✓ Se ha demostrado que en un solo experimento se pueden proporcionar las condiciones óptimas para la estimación de la densidad de electrones y la temperatura característica de un plasma industrial y que éstas se producen para un retardo de 4 μ s y una ventana de medida de 500 ns.
- ✓ Con estos valores se han calculado las diferencias máximas de niveles de energía para la línea $H\alpha$ y se ha confirmado la existencia de Equilibrio Local Termodinámico.
- ✓ Este estudio ha dado lugar a un artículo en la revista Journal of Materials Processing Technology "Diagnosis of plasma generated in an experiment of Laser Shock

Processing, utilizing the H α -line”, que en el momento de entrega de la presente tesis se encuentra en proceso de revisión por los editores de la revista.

- ✓ El método desarrollado y puesto en práctica supone una alternativa ventajosa al procedimiento habitual para la diagnosis de la temperatura, basada en la medida de la intensidad de diferentes líneas espectrales en varias ventanas (sujeto a experimentos diferentes y dependientes de la calibración global del equipo).
- ✓ El procedimiento desarrollado no solo ha permitido la caracterización del plasma sino que permitirá en un futuro realizar medidas más precisas de ensanchamientos y desplazamientos Stark para líneas espectrales de especies iónicas presentes en el plasma proporcionando una importante contribución a las bases de datos de utilidad tanto industrial como astrofísica.
- ✓ Se han calculado los elementos de matriz, o fuerzas de líneas, de varias líneas del Sn IV y Mg IV mediante el método Hartree-Fock por medio del código Cowan, modificado empíricamente para incluir los efectos de “polarización de core”.
- ✓ Se han determinado las probabilidades de transición y vidas medias de dichas líneas espectrales del Sn IV y Mg IV.
- ✓ Se han realizado los cálculos de ensanchamientos y desplazamientos Stark, mediante la formulación de Griem, del Sn IV para una densidad de electrones de 10^{17} cm^{-3} y un rango de temperaturas $T = 1,1\text{-}5,0 \times 10^4 \text{ K}$ y del Mg IV para una densidad de electrones de 10^{17} cm^{-3} y un rango de temperaturas $T = 1,0\text{-}10,0 \times 10^4 \text{ K}$.
- ✓ Esto ha dado lugar a dos publicaciones en la revista MNRAS (Monthly Notices of the Royal Astronomical Society): en enero de 2016 “Stark widths and shifts for spectral lines of Sn IV” (de Andrés-García et al. 2016a) y en julio de 2016 “Theoretical study of the Stark broadening for Mg IV spectral lines of astrophysical interest” (de Andrés-García et al. 2016b).

Como trabajos futuros conexos con la línea de investigación desarrollada en la presente tesis se plantean los siguientes:

- Resultaría de gran interés, por la importante información que aportaría sobre el plasma, reducir los tiempos de retardo de adquisición de la señal aunque bajar de 2 μs proporcionaría anchuras de la H α que exceden el rango espectral de la red de difracción y sería necesario cambiarla, lo que conlleva recalibrar el sistema completo. Sin embargo, una vez realizada esta operación se estaría en condiciones de medir ensanchamientos Stark de especies ionizadas presentes en el plasma generado por la ablación del Al2024: Cr II, Mg II y Mn II.
- Ya se ha puesto en marcha el diseño de una cámara para albergar las muestras en condiciones controladas de presión para la realización de experimentos para la medida de parámetros Stark de líneas del Mg IV (muestra Al2024) y de muestras que incluyan trazas de Sn IV.

Bibliografía

- Almaviva, S. Caneve, L., Colao, F., Fantoni, R. y Maddaluno, G., 2012. Remote-LIBS characterization of ITER-like plasma facing materials. *Journal of Nuclear Materials*, volumen 421, pp. 73-79.
- Alonso-Medina, A., Colón, C. y Zanón, A., 2011. Core-polarization effects, oscillator strengths and radiative lifetimes of levels in Pb III. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, volumen 395, pp. 567-579.
- Alonso-Medina, A., 2010. A spectroscopic study of laser- induced tin-lead plasma: Transition probabilities for spectral lines of Sn I. *Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy*, volumen 65, pp. 158-166.
- Alonso-Medina, A. y Colón, C., 2011. Stark broadening of Sn III spectral lines of astrophysical interest: predictions and regularities. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, volumen 414, pp. 713-726.
- Anderholm, N. C., 1970. Laser-generated stress waves. *Applied Physics Letters*, volumen 16, pp. 113-115.
- Andersen, T., Nielsen, A. K. y Sørensen, G., 1972. A Systematic Study of Atomic Lifetimes of Levels Belonging to the Ag I, Cd I, Au I, and Hg I Isoelectronic Sequences. *Physica Scripta*, volumen 6, pp. 122-124.
- Artru, M.-C. y Kaufman, V., 1972. Analysis of the Spectrum of Triply Ionized Magnesium (Mg IV). *Journal of the Optical Society of America*, volumen 62, pp. 949-957.
- Artru, M.-C. y Kaufman, V., 1973. Re-evaluation of parameters for even configurations of triply ionized magnesium. *Journal of the Optical Society of America*, volumen 63, pp. 449-450.
- Ashkenazy, J., Kipper, R. y Caner, M., 1991. Spectroscopic measurements of electron density of capillary plasma based on Stark broadening of hydrogen lines. *Physical Review A: Atomic, Molecular, and Optical Physics*, volumen 43, pp. 5568-5574.
- Askar`yan, G. A. y Moroz, E. M., 1963. Pressure on evaporation of matter in a radiation beam. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, volumen 16, pp. 1638-1644.
- Beĭgman, I. L., Pokrovskiĭ, Y. Y. y Ragozin, E. N., 1996. Observation of Stark shift in laser plasmas with a stigmatic, high-acceptance, high resolution X-ray spectrograph. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, volumen 83, pp. 981-987.
- Berthe, L. Fabbro, R., Peyre, P., Toller, L. y Bartnicki, E., 1997. Shock waves from a water confined laser generated plasma. *Journal of Applied Physics*, volumen 82, pp. 2826-2832.
- Bièmont, E., 1985. Theoretical Transition Probabilities in Mg IV. *Physica Scripta*, volumen 31, pp. 45-56.
- Blagojević, B. y Konjević, N., 2017. Semiclassical calculations of electron impact Stark widths and shifts of singly ionized atom lines revisited. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. En prensa.

- Buchet, J. P., Buchet-Poulizac, M. C. y Ceyzeriat, P., 1980. Beam-foil spectroscopy of Mg III-V between 100 and 450 Å. *Physics Letters A*, volumen 77, pp. 424-426.
- Burger, M., Skočić, M., Gavrilov, M., Bukvić, S. y Djeniže S., 2012. Spectral line characteristics in the Sn IV spectrum. *Publ. Astron. Obs. Belgrade*, pp. 53-56.
- Caneve, L., Diamanti, A., Grimaldi, F., Palleschi, G., Spizzichino, V. y Valentini, F., 2010. Analysis of fresco by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, volumen 65, pp. 702-706.
- Chayer, P., Vennes, S., Dupuis, J. y Kruk, J. W., 2005. Abundance of Elements beyond the Iron Group in Cool DO White Dwarfs. *The Astrophysical Journal*, volumen 630, pp. L169--L172.
- Cincinnati, University of Cincinnati, 2015. 5th Internacional conference on Laser Peening & related phenomena.
- Cirisan, M., Cvejić, M., Gavrilović, M.R., Jovičević, S., Konjević, N. y Hermann, J., 2014. Stark broadening measurement of Al II lines in a laser-induced plasma. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, volumen 133, pp. 652-662.
- Clauer, A. H., 2013. Laser Shock Processing, Past, Present and Future. 4th International Conference on Laser Peening and Related Phenomena.
- Colón, C., Moreno-Díaz, C. and Alonso-Medina, A., 2013. Theoretical Stark broadening parameters for spectral lines arising from the $2p^5ns$, $2p^5np$ and $2p^5nd$ electronic configurations of Mg III. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, volumen 435, pp. 1749-1755.
- Correa Guinea, C., 2014. Desarrollo de métodos para la caracterización predictiva acoplada de tensiones y deformaciones en procesos de tratamiento superficial mediante ondas de choque generadas por láser. PhD thesis, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Universidad Politécnica de Madrid.
- Correa, C., Peral, D., Porro, J., Díaz, M., de Lara, L. R., García-Beltrán, A. y Ocaña, J., 2015. Random-type scanning patterns in laser shock peening without absorbing coating in 2024-T351 Al alloy: A solution to reduce residual stress anisotropy. *Optics & Laser Technology*, volumen 73, pp. 179-187.
- Cowan, R. D., 1981. The theory of atomic structure and spectra. University of California Press.
- Cremers, A. D. y Chinni, R. C., 2009. Laser-induced breakdown spectroscopy capabilities and limitations applied. *Applied Spectroscopy Reviews*, volumen 44, pp. 457-506.
- Cremers, D. A. y Radziemski, L. J., 2006. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Wiley-Blackwell.
- Cunha, K., Spite, M. y Barbuy, B. 2010. Chemical Abundances in the Universe (Iau S265): Connecting First Stars to Planets. Cambridge Univ Pr.
- Cvejić, M., Gavrilović, M.R. , Jovičević, S. y Konjević, N., 2013. Stark broadening of Mg I and Mg II spectral lines and Debye shielding effect in laser induced plasma. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, volumen 85, pp. 20-33.
- Dahotre, N. B. y Harimkar, S. P., 2008. Laser Fabrication and Machining of materials. Springer.

-
- Dane, C. B., 2013. Recent Progress in Laser Technology for Industrial Laser Peening. 4th International Conference on Laser Peening and Related Phenomena.
 - De Andrés-García, I., Alonso-Medina, A. y Colón, C., 2016a. Stark widths and shifts for spectral lines of Sn IV. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, volumen 455, pp. 1145-1155.
 - De Andrés-García, I., Alonso-Medina, A. y Colón, C., 2016b. Theoretical study of the Stark broadening for Mg IV spectral lines of astrophysical interest. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, volumen 462, pp. 4220-4226.
 - De Andrés-García, I., Moreno-Díaz, C., Porro, J.A., Alonso-Medina, A., Colón, C. y Ocaña, J.L., 2017. Diagnosis of plasma generated in an experiment of Laser Shock Processing, utilizing the H α -line. *Journal of Materials Processing Technology*, (en proceso de revisión por los editores de la revista).
 - Dell'Aglio, M., Giacomo, A. D., Gaudioso, R., Pascale, O. D., Senesi, G. y Longo, S., 2010. Laser Induced Breakdown Spectroscopy applications to meteorites: Chemical analysis and composition profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, volumen 74, pp. 7329-7339.
 - Dimitrijević, M.S. y Sahal-Bréchet, S., 1984. Stark broadening of neutral helium lines. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, volumen 31, pp. 301-313.
 - Dimitrijević, M. S., 1988. Electron-impact widths of doubly and triply charged ion lines of astrophysical importance. *Astronomy and Astrophysics Supplement Series*, volumen 76, pp. 53-59.
 - Dimitrijević, M. S. y Simic, Z., 2016. Stark broadening in astrophysics. *Publ. AOB No. 94 DAS No.1 Dep.Astro.*, No.21, pp 97-107.
 - Djeniže, S., 2007. The role of the He I and He II metastables in the population of the Sn II, Sn III and Sn IV ion levels. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, volumen 62, pp. 403-409.
 - Doschek, G. A. y Cowan, R. D., 1984. A solar spectral line list between 10 and 200 Å modified for application to high spectral resolution X-ray astronomy. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, volumen 56, pp. 67-89.
 - Dufour, P., Nessib, N. B., Sahal-Bréchet, S. y Dimitrijević, M. S., 2011. Stark broadening of carbon and oxygen lines in hot DQ white dwarf stars: recent results and applications. *Baltic Astronomy*, volumen XX, pp. 1-6.
 - Escarguel, A., Ferha, B., Lesage, A. y Richou, J., 2000. A single laser spark in aqueous medium. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, volumen 64, pp. 353-361.
 - Fabbro, R. y Chouf, K., 2000. Keyhole description in deep-penetration laser welding. In Chen, X., Fujioka, T., and Matsunawa, A., editors, *High-Power Lasers in Manufacturing*, volume 3888, pages 104–112. SPIE-Intl Soc Optical Eng.
 - Fairand, B. P. y Clauer, A. H., 1976. Effect of water and paint coatings on the magnitude of laser-generated shocks. *Optics Communications*, volumen 18, pp. 588-591.

- Fawcett, B. C., 1984. Calculated wavelengths, oscillator strengths, and energy levels for $n = 2-2$ and $2-3$ transitions in F-like ions Mg IV to Ni XX and for $3-3$ and other transitions in Mg IV, Al V, and Si VI. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, volumen 31, pp. 495-549.
- Fischer, C. F. y Tachiev, G., 2004. Breit-Pauli energy levels, lifetimes, and transition probabilities for the beryllium-like to neon-like sequences. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, volumen 87, pp. 1-184.
- Flih, S. A., Oks, E. y Vitel, Y., 2003. Comparison of the Stark widths and shifts of the H-alpha line measured in a flash tube plasma with theoretical results. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, volumen 36, pp. 283-296.
- Gigosos, M. y Cardeñoso, V., 1996. New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics. *J. Phys. B: At. Mol. Opt.*, volumen 29, pp. 4795-4838.
- Griem, H. R., 1964. *Plasma spectroscopy*. New York: McGraw-Hill.
- Griem, H. R., 1974. *Spectral line broadening by plasmas*. Academic Press.
- Griem, H. T., 1968. Semiempirical formulas for the Electron-Impact widths and shifts of isolated ion lines in plasmas. *Physical Review*, volumen 165, pp. 258-266.
- Gruzdev P., F., 1971. Isoelectronic series of fluorine F I...Cu XXL. The $2p^5-2p^4\ 3s$ transition. Energy levels, wavelengths, and oscillator strengths. *Optics and Spectroscopy*, volumen 30, pp. 585-591.
- Hahn, D. W. y Omenetto, N., 2010. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma-Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community. *Applied Spectroscopy*, volumen 64, pp. 335-366.
- Haider, A. F. M. Y. y Khan, Z. H., 2012. Determination of Ca content of coral skeleton by analyte additive method using the LIBS technique. *Optics & Laser Technology*, volumen 44, pp. 1654-1659.
- Hammersley, G., Hackel, L. A. y Harris, F., 2000. Surface prestressing to improve fatigue strength of components by laser shot peening. *Optics and Lasers in Engineering*, volumen 34, pp 327-337.
- Hobbs, L., Welty, D., E., Morton, D., D., Spitzer, L. y York, D., G., 1993. The interstellar abundances of tin and four other heavy elements. *Astrophys. J.*, volumen 411, pp. 750-755.
- Johannesson, G.A. y Lundström, T., 1973. $4\ f$, $5\ f$ and $5\ g$ Energy Levels of Mg IV. *Physica Scripta*, volumen 8, pp. 53-56.
- Johannesson, G.A., Lundström, T. y Minnhagen, L., 1972. Extended Analysis of the Spectrum of Mg IV. *Physica Scripta*, volumen 6, pp. 129-137.
- Johnson, C. T. y Kingston, A. E., 1987. Radiative transitions in Ne II and Mg IV. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, volumen 20, pp. 5663-5673.
- Jones, W.W., Benett, S.M. y Griem, H.R., 1971. *Calculated Electron Impact Broadening Parameters for Isolated Spectral Lines from the Singly Charged Ions Lithium through Calcium*. University of Maryland, Tech Rep No 71-128 College Park, Maryland.

-
- Kaufman, V. y Martin, W. C., 1991. Wavelengths and Energy Level Classifications of Magnesium Spectra for All Stages of Ionization (Mg I through Mg XII). *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, volumen 20, pp. 83-152.
 - Kepple, P. y Griem, H. R., 1968. Improved Stark Profile Calculations for the Hydrogen Lines H alpha, H beta, H gamma and H delta. *Physical Review*, volumen 173, pp. 317-325.
 - Kernahan, J. A., Pinnington, E. H., Ansbacher, W. y Bahr, J. L., 1985. Experimental mean lives for levels in Sn III and Sn IV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, volumen 9, pp. 616-620.
 - Konjević, N., 1999. Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines: present status and applications. *Physics Reports*, volumen 316, pp. 339-401.
 - Kramida, A., Ralchenko, Y., Reader, J., and Team, N. A. (2015). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3). National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. Available: <http://physics.nist.gov/asd>.
 - Leckrone, D. S., Johansson, S., Wahlgren, G. M. y Adelman, S. J., 1993. High Resolution UV Stellar Spectroscopy with the HST/GHRS, Challenges and Opportunities for Atomic Physics. *Physica Scripta*, volumen T47, pp. 149-156.
 - Luque, J.M., Calzada, M.D. y Sáez, M., 2003. Experimental research into the influence of ion dynamics when measuring the electron density from the Stark broadening of the H α and H β lines. *Journal of Physics B: Atomic Molecular and Optical Physics*, volumen 36, pp. 1573-1584.
 - Lundin, L., Engman, B., Hilke, J. y Martinson, I., 1973. Lifetime Measurements in Mg I-Mg IV. *Physica Scripta*, volumen 8, pp. 274-278.
 - Madrid, Universidad Politécnica de Madrid, 2013. 4th Internacional conference on Laser Peening & related phenomena.
 - Mannava, S., Bhamare, S., Chaswal, V., Felon, L., Kirschman, D., Lahrman, D., Tenaglia, R., Qian, D., and Vasudevan, V., 2011. Application of laser shock peening for spinal implant rods. *International Journal of Structural Integrity*, volumen 2, pp. 101-113.
 - McWhirter, R., 1965. *Plasma diagnostic techniques*. Academic Press.
 - Migdalek, J. y Baylis, W. E., 1978. Influence of atomic core polarisation on oscillator strengths for 2 S 1/2 - 2 P 1/2, 3/2 and 2 P 1/2,3/2 - 2 D 3/2,5/2 transitions in Cu I, Ag I and Au I spectra. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, volumen 11, pp. L497--L501.
 - Molpeceres, C., Morales, M., Nicolás, G., Medina, P., and Ocaña, J., 2000. Caracterización de procesos hidrodinámicos Inducidos por láser de elevada intensidad en el dominio UV. In *Actas de VI Reunión Nacional de Óptica*, pp. 547-548.
 - Moore C., E., 1958. *Atomic Energy Levels as derived from Analyses of Optical Spectra*. Washington DC.
 - Morales, M., 2004. Desarrollo de un modelo para la caracterización predictiva de procesos de tratamiento superficial de materiales metálicos con ondas de choque generadas por láser. PhD thesis, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales.

- Morales, M., Ocaña, J., Molpeceres, C., Porro, J., and García-Beltrán, A., 2008. Model based optimization criteria for the generation of deep compressive residual stress fields in high elastic limit metallic alloys by ns-laser shock processing. *Surface and Coatings Technology*, volumen 202, pp. 2257-2262.
- Morales, M., Porro, J., Blasco, M., Molpeceres, C., and Ocaña, J., 2009. Numerical simulation of plasma dynamics in laser shock processing experiments. *Applied Surface Science*, volumen 255, pp. 5181-5185.
- Moreno-Díaz, C., Alonso-Medina, A. y Colón, C., 2014. Theoretical Stark widths and shifts of spectral lines of 2p5nf and 2p55g configurations of Mg III. *Physica Scripta*, volumen 89, p. 115401-115413.
- Moreno-Díaz, C., Alonso-Medina, A., Colon, C., Porro, J. y Ocaña, J., 2016. Measurement of plasma electron density generated in an experiment of Laser Shock Processing, utilizing the H α -line. *Journal of Materials Processing Technology*, volumen 232, pp. 9-18.
- Mukai, N., Aoki, N., Obata, M., Ito, A., Sano, Y., and Konagai, C., 1995. Laser processing for underwater maintenance in nuclear plants. In *ICONE-3: Proceedings of the 3rd JSME/ASME joint international conference on nuclear engineering.*, volumen 3, pp. 1489-1494.
- Musazzi, S. y Perini, U., 2014. *Laser induced breakdown spectroscopy theory and applications*. Springer-Verlag Berlin.
- Myakalwar, A. K., Sreedhar, S., Barman, I., Dingari, N. C., Rao, S. V., Kiran, P. P., Tewari, S. P. y Kumar, G. M., 2011. Laser-induced breakdown spectroscopy-based investigation and classification of pharmaceutical tablets using multivariate chemometric analysis. *Talanta*, volumen 87, pp. 53-59.
- Neuman, F., 1964. Momentum transfer and cratering effects produced by giant laser pulses. *Applied Physics Letters*, volumen 4, pp. 167-169.
- Ocaña, J., Correa, C., Porro, J. A., Díaz, M., de Lara, L. R. y Peral, D., 2015. Induction of through-thickness compressive residual stress fields in thin Al2024-T351 plates by laser shock processing. *International Journal of Structural Integrity*, volumen 6, pp. 725-736.
- Ocaña, J., Molpeceres, C., Morales, M. y García-Beltrán, A., 2000. A model for the coupled predictive assessment of plasma expansion and material compression in laser shock processing applications. In Phipps, C. R. y Niino, M., editors, *High-Power Laser Ablation II*, SPIE-Intl Soc Optical Eng, volumen 3885, pp. 252.
- Ocaña, J., Molpeceres, C., Porro, J., Gómez, G., and Morales, M., 2004. Experimental assessment of the influence of irradiation parameters on surface deformation and residual stresses in laser shock processed metallic alloys. *Applied Surface Science*, volumen 238, pp. 501-505.
- Ocaña, J. L., Nicolas, G., Autric, M. L., Garcia-Beltran, A., and Molpeceres, C., 1998. Ablation processes induced by UV lasers in metals and ceramics. In Phipps, C. R., editor, *High-Power Laser Ablation.*, SPIE-Intl Soc Optical Eng.
- O'Keefe, J. D., Krause, D. L., Skeen, C. H. y York, C. M., 1969. Dynamics of inertially confined laser induced plasmas. *Bulletin of the American Physical Society*, volumen 14, p. 839.

-
- Oks, E., 2006. Stark Broadening of Hydrogen and Hydrogenlike Spectral Lines. Alpha Science International, Ltd.
 - Osorio, L. M., Cabrera, L. P. y de Posada, E., 2012. Descubriendo la materia mediante luz láser. Editorial Academia Espanola.
 - Palmer, C. y Erwin, L., 2005. Diffraction grating handbook. Newport Corporation.
 - Peercy, P. S., Jones, E. D., Bushnell, J. C. y Gobeli, G. W., 1970. Ultrafast rise time laser-Induced stress Waves. Applied Physics Letters, volumen 16, pp. 120-122.
 - Pickering, W. F., 1980. Química analítica moderna. Editorial Reverté, S.A.
 - Pinnington, E. H., Kernahan, J. A. y Ansbacher, W., 1987. Beam-foil measurements of lifetimes of energy levels belonging to Sn III and Sn IV. Canadian Journal of Physics, volumen 65, pp. 7-12.
 - Porro González, J., 2010. Optimización de campo de tensiones residuales en procesos de tratamiento superficial de materiales metálicos mediante ondas de choque generadas por láser. PhD thesis, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales.
 - Rauch, T., Ziegler, M., Werner, K., Kruk, J. W., Oliveira, C. M., Putte, D. V., Mignani, R. P. y Kerber, F., 2007. High-resolution FUSE and HST ultraviolet spectroscopy of the white dwarf central star of Sh 2-216. Astronomy and Astrophysics, volumen 470, pp. 317-329.
 - Rauscher, T., 2014. Challenges in nucleosynthesis of trans-iron elements. AIP Advances, volumen 4, p. 041012.
 - Ready, J. F., 1965. Effects due to absorption of laser radiation. Journal of Applied Physics, volumen 36, pp. 462-468.
 - Rodopoulos, C. A., Romero, J. S., Curtis, S. A., de los Ríos, E. R. y Peyre, D. P., 2003. Effect of Controlled Shot Peening and Laser Shock Peening on the Fatigue Performance of 2024-T351 Aluminum Alloy. Journal of Materials Engineering and Performance, volumen 12, pp. 414-419.
 - Rodríguez, A., Pereira, O. y López de Lacalle, L.N., 2015. Tecnologías novedosas en el mecanizado de superaleaciones. Técnica y Tecnología. Industria Aeronáutica. volumen marzo.
 - Ryabtsev, A. N., Churilov, S. S. y Kononov, É. Y., 2006. Autoionizing and highly excited states in the spectrum of triply ionized tin Sn IV. Optics and Spectroscopy, volumen 100, pp. 652-659.
 - Ryabtsev, A. N., Churilov, S. S. y Kononov, É. Y., 2007. 4d 95p 2 configuration in the spectra of in III-Te VI. Optics and Spectroscopy, volumen 102, pp. 354-362.
 - Sahal-Brechot, S., 1969a). Impact Theory of the Broadening and Shift of Spectral Lines due to Electrons and Ions in a Plasma. Astronomy and Astrophysics, volumen 1, p. 91.
 - Sahal-Brechot, S., 1969b). Impact Theory of the Broadening and Shift of Spectral Lines due to Electrons and Ions in a Plasma (Continued). Astronomy and Astrophysics, volumen 2, p. 322.
 - Sahal-Bréchet, S., Dimitrijević, M. S. y Moreau N., 2013. STARK-B Database. Available: <https://stark-b.obspm.fr/>.

- Sánchez del Río, C., 1977. Introducción a la teoría del átomo (Spanish Edition). Alhambra.
- Sano, Y., Mukai, N., Okazaki, K. y Obata, M., 1997. Residual stress improvement in metal surface by underwater laser irradiation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, volumen 121, pp. 432-436.
- Sherbini, A. M. E., Amer, A. A. S. A., Hassan, A. T. y Sherbini, T. M. E., 2012. Measurements of plasma electron temperature utilizing magnesium lines appeared in laser produced aluminum plasma in air. Optics and Photonics Journal, volumen 2, pp. 278-285.
- Sherbini, A. M. E., Hegazy, H. y Sherbini, T. M. E., 2006. Measurement of electron density utilizing the H α -line from laser produced plasma in air. Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy, volumen 61, pp. 532-539.
- Singh, J. P. y Thakur, S. N., 2007. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Elsevier Science & Technology.
- Skeen, C. H. y York, C. M., 1968. Laser-Induced "BLOW-OFF" phenomena. Applied Physics Letters, volumen 12, pp. 369-371.
- Thorne, A., Litzén, U. y Johansson, S., 1999. Spectrophysics. Principles and Applications. Springer.
- Thorne, A. P., 1988. Spectrophysics. Springer Netherlands.
- Van Eck, S., Goriely, S., Jorissen, A. y Plez, B. 2001. Discovery of three lead-rich stars. Nature, volumen 412, pp. 793-795.
- White, R. M., 1963. Elastic wave generation by electron bombardment or electromagnetic wave absorption. Journal of Applied Physics, volumen 34, pp. 2123-2124.
- Yang, L. C., 1974. Stress waves generated in thin metallic films by a Q-switched ruby laser. Journal of Applied Physics, volumen 45, pp. 2601-2608.
- Ye, C., Zhou, X., Telang, A., Gao, H., Ren, Z., Qin, H., Suslov, S., Gill, A. S., Mannava, S., Qian, D., Doll, G. L., Martini, A., Sahai, N. y Vasudevan, V. K., 2016. Surface amorphization of NiTi alloy induced by Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification for improved mechanical properties. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, volumen 53, pp. 455-462.
- Zanón, A., Alonso-Medina, A. and Colón, C., 2011. Core-polarization effects for the stark broadening of Pb III spectral lines: predictions and regularities. International Review of Atomic and Molecular Physics, volumen 1, pp. 1-11.
- Zmerli, B., Nessib, N. B., Dimitrijević, M.S. y Sahal-Bréchet, S., 2010. Stark broadening calculations of neutral copper spectral lines and temperature dependence. Physica Scripta, volumen 82, pp. 1-9.