
Caracterización de Espectros de Aire, Ar y Mezcla Aire-Argón Mediante la Técnica de Espectroscopía de Plasma Producido por Laser, LPPS

P. Pacheco^a, F. Racedo^b, R. Sarmiento^b, E. Mejía^c, R. Cabanzo^c

^a *Estudiante programa de Maestría en Ciencias-Física, SUE-Caribe, GEOEL.*

^b *Grupo de Espectroscopía Óptica de Emisión y Laser, GEOEL,*

Universidad del Atlántico, Km 7 Vía a Puerto Colombia, A.A. 1890, Barranquilla, (Colombia)

^c *Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular, LEAM,*

Universidad Industrial de Santander, A.A. 678, Bucaramanga, (Colombia)

RESUMEN

En este trabajo presentamos la implementación de la técnica Laser-Produced Plasma Spectroscopy, LPPS, y métodos de la Espectroscopía Óptica de Emisión Atómica (OES) para la caracterización de plasmas de aire, argón y mezcla aire-argón. Los plasmas-laser fueron generados enfocando la radiación de un laser pulsado de Nd:YAG configurado para operar en el segundo armónico a 532 nm, con ancho de pulso de 3 ns y una energía de salida de 100 mJ. La radiación emitida por los plasmas fue enfocada sobre el extremo de una fibra óptica y conducida a la rendija de entrada de un espectrógrafo óptico equipado con dos redes de difracción de 600 y 1200 ranuras/mm y un detector de arreglo lineal CCD de 2048 pixeles. Los plasmas en aire fueron producidos a presión y temperatura ambiente con una humedad relativa alrededor del 50%. Los plasmas de argón y de la mezcla aire-argón fueron generados dentro de una cámara de vidrio conectada a una línea de vacío. La medida de las líneas espectrales de los espectros de plasmas en aire revelan básicamente la presencia de nitrógeno neutro y una vez ionizado N I, N II, así como líneas de oxígeno neutro, O I. Los espectros de argón muestran líneas de Ar I y Ar II, mientras que los espectros de mezcla aire-argón muestran líneas de N I, N II, O I, Ar I y Ar II. Para la caracterización de los plasmas-laser en argón, esto es, determinación de la temperatura y densidad electrónica T_e y N_e , se tuvo en cuenta un cálculo de parámetros energéticos tipo Hartree Fock no relativista (HF) de configuraciones electrónicas de Ar I y consideración de condiciones de Equilibrio Termodinámico Local (LTE) en los plasmas. Aplicando el método del Plot de Boltzmann se obtuvo una temperatura electrónica de $T_e \approx 10\,400$ K. Con el valor de esta temperatura se estimó un valor de la densidad electrónica de $5.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ empleando la teoría de Griem y el ensanchamiento Stark de la línea 697.543 nm de Ar I. Para el plasma-laser en la mezcla aire-argón se estimaron valores de 4.5×10^4 K y $8.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Palabras Clave: Plasma-producido por laser, LPPS, espectroscopía óptica, argón, plot de Boltzmann, Ensanchamiento Stark.

ABSTRACT

In this work we present the implementation of the technique Laser-Produced Plasma Spectroscopy, LPPS, and methods of the Atomic Emission Optics Spectroscopy (OES) for the characterization of plasmas of air, argon, and a mixture of air-argon. The plasmas-laser was generated by focusing the radiation from a pulsed laser of Nd: YAG configured to operate in the second harmonic at 532 nm with a pulse width of 3 ns and an energy output of 100 mJ. The radiation emitted by plasmas was focused on the extreme of an optical fiber and conducted to the entrance slit of a spectrometer equipped with two optical grating diffractions of 600 and 1200 grooves/mm and a linear array detector CCD of 2048 pixels. The plasmas in air were produced to pressure and room-temperature with a relative humidity around 50%. The plasmas in argon and mixture of air-argon were generated inside a glass chamber connected to a line of vacuum. The measurements of spectral lines in the spectra of plasmas in air basically reveal the presence of nitrogen neutral and are singly ionized, NI, N II, as well as lines of neutral oxygen, O I. The spectra of argon show lines of Ar I and Ar II, while the spectra of mixture air-argon show lines of NI, N II, OI, Ar I and Ar II. To characterize the plasmas-laser of argon, that is, determining the temperature and electron density and T_e , N_e , we have taken into account a calculus of energy parameters type Hartree Fock (HF) non relativistic of electronic configurations of Ar I and considerations of conditions for the Local Thermodynamic Equilibrium (LTE) in the plasmas. Applying the method of the Boltzmann Plot we obtained an electronic temperature of $T_e \approx 10\,400$ K. With the value of this temperature the value of the electron density of $5.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ was estimated using the theory of Griem and the broadening Stark of the line 697,543 nm of Ar

I. For the plasma- laser in the mixture air-argon were estimated with the value of 4.5×10^4 K and 8.9×10^{14} cm⁻³.
Keywords: Laser-produced plasma, LPPS, Optical spectroscopy, Argon, Boltzmann plot, Broadening Stark.

1. INTRODUCCIÓN

La técnica de la Espectroscopía de Plasma Producido por Laser (Laser-Produced Plasma Spectroscopy, LPPS) ha evolucionado rápidamente como una técnica analítica de gran versatilidad a partir del desarrollo de lasers de mediana y alta potencia. Mediante estos es posible generar plasmas en muestras sólidas, líquidas y gaseosas¹⁻³. El diagnóstico de los plasmas mediante métodos de la Espectroscopía Óptica de Emisión (OES)^{4,7}, permite la identificación de los elementos presentes en la muestra, así como, una determinación de las concentraciones relativas de sus componentes, con base en una calibración adecuada.

En este trabajo se han medido y analizado los espectros ópticos de plasmas-laser generados en aire, aire-argón y argón, cuyo resultados revelan la presencia de diferentes especies en cada uno de ellos. Para la caracterización de los plasmas se consideró la condición de Equilibrio Termodinámico Local (LTE) en el plasma, así como los métodos relación de línea-línea, plot de Boltzmann y el ensanchamiento Stark^{4,6}. Como soporte teórico para el análisis espectral atómico se determinaron distintos parámetros energéticos tipo Hartree-Fock no relativista (HF) utilizando el programa de cálculo de R. D. Cowan⁷.

Para la determinación de la temperatura electrónica, en mezcla aire-argón, argón se utilizó la relación de intensidad relativa de líneas de emisión como consecuencia del proceso de de-excitación de los niveles de energía de partida de las transiciones. La población de los niveles de energía sigue la distribución de Boltzmann.

$$\frac{I_{mn}}{I_{pn}} = \frac{A_{mn} g_m \lambda_{pn}}{A_{pn} g_p \lambda_{mn}} \exp\left(\frac{E_m - E_p}{kT}\right) \quad (1)$$

donde I es la intensidad (integrado sobre el perfil), λ la longitud de onda, de cada línea, g peso estadístico y E la energía de los niveles superiores de la transición, A la probabilidad de transición espontánea⁵.

Una vez determinada la temperatura electrónica, se realizó una estimación de la densidad electrónica de los plasma-laser a partir de la medición del ensanchamiento Stark mediante la relación.

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2W \left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) + 3.5 A \left(\frac{N_e}{10^{16}}\right)^{5/4} \left[1 - \frac{3}{4} N_D^{-1/3}\right] W \quad (2)$$

En esta expresión $\Delta\lambda_{1/2}$ es el ensanchamiento Stark total a la mitad de la altura del perfil de la línea considerada (FWHM). El primer término y más significativo contiene la contribución electrónica, donde W representa el ancho del parámetro de impacto del electrón, el cual se encuentra tabulado para algunos elementos a determinadas temperaturas. Para los cálculos realizados no se tuvo en cuenta el segundo término que representa la contribución al ensanchamiento Stark debido al impacto iónico⁴.

Diversos estudios de plasmas-laser en aire y otros gases (helio, argón, nitrógeno) dan cuenta de la determinación de temperatura y densidad electrónica⁸⁻¹¹. Algunos autores reportan también estudios temporales y espaciales del comportamiento de plasmas bajo diferentes condiciones que incluye energía de excitación del laser, variación de la presión, enfoque¹¹⁻¹⁷. En este trabajo reportamos estimación de la temperatura y densidad electrónica para plasma-laser en mezcla aire-argón y argón, utilizando los métodos descritos anteriormente, obteniéndose valores de 4.5×10^4 K y 8.9×10^{14} cm⁻³ para el plasma-laser aire-argón, 10 400 K y 5.2×10^{14} cm⁻³ para el argón. Los resultados del cálculo de parámetros atómicos para el argón neutro, Ar I fueron comparados con los reportados en la base de dato del NIST¹⁸.

2. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

Los espectros de los plasmas fueron adquiridos y procesados con técnicas de Espectroscopía Óptica de Emisión (OES). Los plasmas fueron generados por un laser de Nd:YAG configurado para operar en 532 nm, con una energía máxima de salida del haz de ~100 mJ y un ancho temporal del pulso entre 3-5 ns, cuyo haz fue enfocado sobre la muestra con una lente plano convexa de 10 cm de distancia focal. La radiación producida por los plasmas fue enfocada con una lente convergente de 10 cm de distancia focal sobre el extremo de una fibra óptica (QP400-2 grado UV/VIS) y conducida a la rendija de entrada de un espectrógrafo óptico MS260i, montaje Czerny-Turner (resolución espectral 0.30 nm, precisión en longitud de onda 0.08 nm, para una red de difracción de 1200 ranuras/mm en primer orden de difracción), equipado con redes de difracción de 600 y 1200 ranuras/mm y con un arreglo lineal CCD de 2048 pixeles (respuesta espectral 200-1100 nm). Para la adquisición y procesamiento de los espectros se utilizó el software SpectraArray instalado en una PC. Los plasmas en aire fueron producidos a presión y temperatura ambiente con una humedad relativa alrededor del 50%. Los plasmas de argón y de la mezcla aire-argón fueron producidos entre 200 mTorr y 1 Torr dentro de una cámara de vidrio conectada a una línea de vacío. La cámara cuenta con 3 ventanas de vidrio y la ventana de observación del plasma es de sílice fundida grado UV. En la Figura 1 se muestra el esquema del montaje experimental utilizado. Los espectros fueron registrados entre 250 y 950 nm con una rendija de entrada de 15 μm de ancho, para un tiempo de integración de 200 ms. Para la calibración espectral se utilizó una lámpara de Hg/Ar, que emite líneas de mercurio y argón neutro entre 253 y 922 nm.

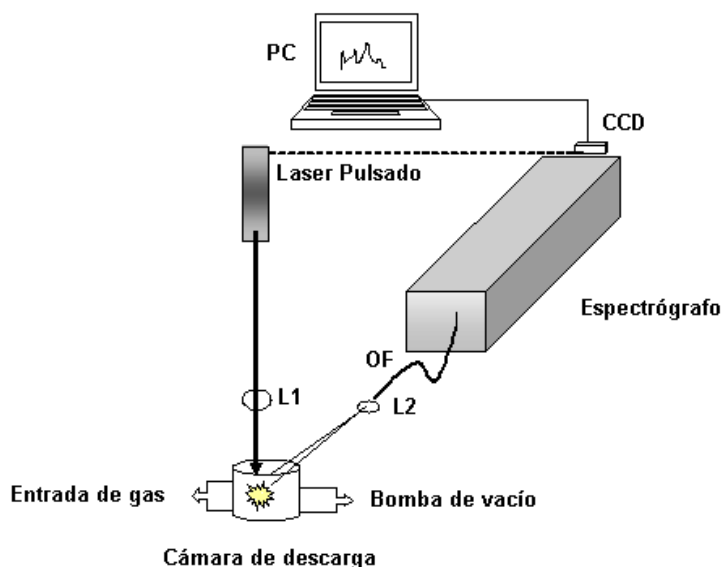


Figura 1. Esquema del montaje experimental para producción de plasmas por laser. La cámara tiene tres ventanas de vidrio para excitación y una ventana de observación de sílice fundida grado UV, conexión a un cilindro de gas y al sistema de evacuación. L1 y L2 son lentes de enfoque y OF es la fibra óptica.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

Los espectros de los plasmas-laser en aire, argón y mezcla de argón-aire fueron registrados en la región espectral de 200 a 950 nm. En la Figura 2 se muestran tres espectros correspondientes a los diferentes plasmas en la región centrada en 770.002 nm. En los espectros de plasma-laser de aire se identificaron líneas pertenecientes tanto a nitrógeno neutro, N I, como a nitrógeno una vez ionizado, N II, como consecuencia del alto porcentaje de nitrógeno presente en el aire (78%). También, se identificaron líneas pertenecientes al oxígeno neutro, O I.

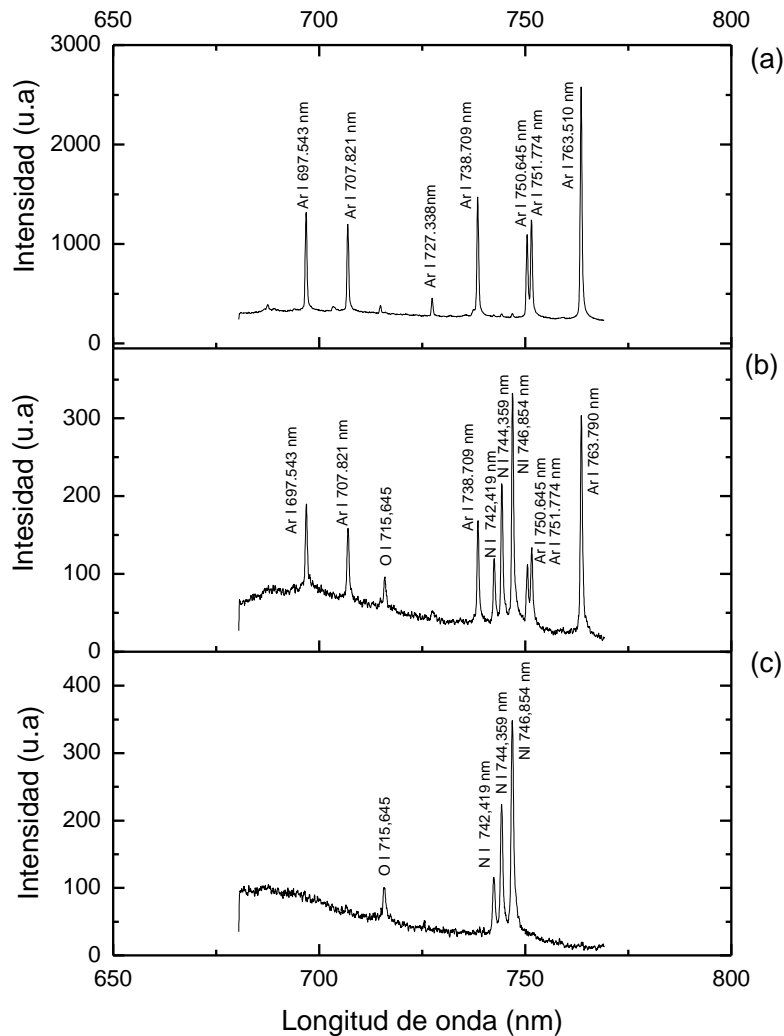


Figura 2. Espectros ópticos, centrados en longitud de onda 770.002 nm (a) plasma en argón. (b) plasma mezcla aire-argón. (c) plasma en aire.

La observación del espectro total del plasma-laser en aire muestra un continuo superpuesto al espectro discreto que se levanta entre 400 nm y 700 nm. Sin embargo, las líneas atómicas e iónicas son perfectamente observables. Algunas líneas de las transiciones en 500.435 nm, 567.849 nm, 777.365 nm, 819.107 nm no fueron resueltas en los espectros registrados y no tenidas en cuenta en los cálculos. Para la mayoría de las líneas de los espectros se observó que están corridas hacia el rojo con respecto a las líneas reportadas en el NIST¹⁸. Suponemos que éste corrimiento de las líneas es debido a efecto Stark (Shift Stark) producido por la alta intensidad del campo eléctrico del haz laser.

Para el cálculo de la temperatura electrónica del plasma-laser en mezcla aire-argón se utilizó la relación de intensidades relativas de las líneas medidas en 697.543 nm y 707.821 nm en Ar I, y los datos espectrales reportados en la base de datos del NIST¹⁸, como se muestra en la Tabla 1. Con estos parámetros y utilizando la ecuación (1) se obtuvo un valor estimado de la temperatura electrónica del plasma de 4.5×10^4 K. Teniendo en cuenta este valor de la temperatura y

los datos reportados⁴ se utilizó la ecuación (2) para la determinación aproximada de la densidad electrónica para la línea 697.543 nm. Estos resultados concuerdan con los datos reportados en otros trabajos^{9,10}.

Tabla 1. Datos de parámetros atómicos reportados por la base de datos del NIST, para las líneas medidas de Ar I, utilizados en el cálculo de la temperatura electrónica del plasma-laser mezcla aire-argón.

$\lambda_{\text{obs}}(\text{nm})$	Transición	$A_{ki}(\times 10^8 \text{s}^{-1})$	g_k	Energía nivel superior $E_k (\text{cm}^{-1})$	Ne (cm^{-3})
697.543	$3s^2 3p^5 ({}^2P_{3/2}^0) 4s^2 [3/2]_2^0 - 3s^2 3p^5 ({}^2P_{1/2}^0) 4p^2 [1/2]_1$	0.0639	5	107 496.417	$\sim 8.9 \times 10^{14}$
707.821	$3s^2 3p^5 ({}^2P_{3/2}^0) 4s^2 [3/2]_2^0 - 3s^2 3p^5 ({}^2P_{1/2}^0) 4p^2 [3/2]_2$	0.0380	5	107 289.700	-

En los espectros de plasmas-laser de argón, se identificaron líneas pertenecientes tanto de argón neutro, Ar I, como de argón una vez ionizado, Ar II. Con la medida de las líneas 763.543, 801.621, 800.748, 840.877, 912.394 nm y con el resultado de los cálculos (HF) de $A_{ki}g_k (\times 10^8 \text{s}^{-1})$, energía de los niveles superiores de las transiciones $E_k (\text{cm}^{-1})$ con el programa R. D. Cowan⁷, se realizó el plot de Boltzmann que se muestra en la Figura 3. Con el valor de la temperatura se estimó una densidad electrónica de $\sim 5.2 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ empleando la teoría de Griem y el ensanchamiento Stark de la línea 697.543 nm de Ar I, resultados que concuerda con los valores reportados por otros autores^{11,8}.

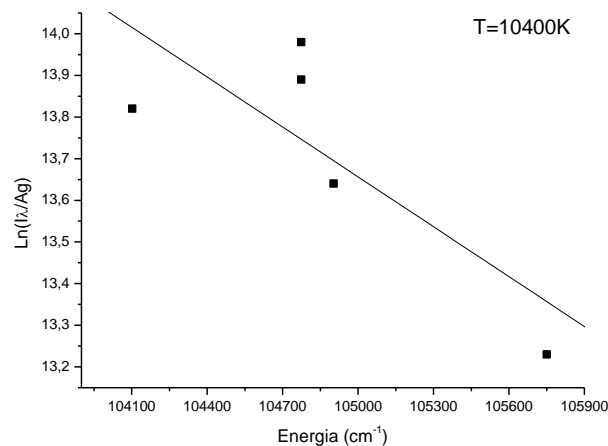


Figura 3. Plot de Boltzmann para el cálculo de la temperatura electrónica en el plasma-laser de argón.

4. CONCLUSIONES

Se hizo un estudio comparativo y analítico de plasmas-laser en aire, mezcla aire-argón y argón, donde se identificaron líneas atómicas e iónicas de nitrógeno y oxígeno neutro para los espectros de plasmas en aire, así como en plasmas de mezcla aire-argón. En los espectros de los plasmas de argón se observaron y midieron líneas correspondientes a transiciones atómicas e iónicas de argón Ar I, Ar II. Con los parámetros obtenidos se estimó la temperatura y densidad electrónica de los plasmas bajo consideraciones de Equilibrio Termodinámico local (LTE), los resultados obtenidos concuerdan con los reportados por algunos autores dentro de un margen de error aceptable. En los espectros de aire y mezcla aire-argón también se estimaron valores de temperatura y densidad electrónica utilizando las líneas 697.543 nm y 707.821 nm de Ar I.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigaciones, Extensión y Proyección Social, al Departamento de Postgrado de la Universidad del Atlántico; la Junta Ciudadela Universitaria del Atlántico por el apoyo brindado en el desarrollo de esta investigación, y al grupo del Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular LEAM, de la Universidad Industrial de Santander, para la toma de algunas medidas.

REFERENCIAS

1. L. Radziemski and D. Cremers, *Laser-Induced Plasma and Application*, Dekker, 1989.
2. A. Miziolek, V. Palleschi and I. Schechter, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, Cambridge, 2006
3. L. Radziemski and D. Cremers, *Handbook Laser-Induced Breakdown*, John Wiley & Sons, 2006.
4. Hans R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, Mc Graw-Hill, N.Y, 1965.
5. Hans R. Griem, *Spectral Line Broadening by Plasmas*, Academic Press, 1974.
6. A. Thorne, U. Litzén, S. Johansson, *Spectrophysics: Principles and Applications*, Springer, 1999
7. Robert D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, University of California Press, USA, 1981.
8. M. Hanafi, M.M. Omar, Y.E.E-D. Gamal, "Study of laser-induced breakdown spectroscopy of gases", *Radiation Physics and Chemistry*; **57**, pp. 11-20, 2000.
9. Phuoc X. Tran, "An experimental and numerical study of laser-induced spark in air". *Optics and Laser in Engineering*; **43**, pp.113-129, 2004
10. Ş. Yalçın, et-al, "Influence of ambient conditions on the laser air spark", *Applied Physics B: Laser and Optics*. **68**, pp. 121-130, pp. 122-130, 1999.
11. L.Cadwell, L.Hüwel, "Time-resolved emission spectroscopy in laser-generated argon plasma-determination of Stark broadening parameters", *J. of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **83**, pp. 579-589, 2004.
12. Y.-L. Chen, et-al, "Spatial and temporal profiles of pulsed laser-induced air plasma emissions", *J. of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **67**, pp. 92-103, 2000
13. C. Aragón and J.A. Aguilera, "Two-Dimensional Spatial Distribution of the Time-Integrate Emission from Laser-Produced Plasma in Air at Atmospheric Pressure", *Appl. Spectrosc*, **51**, 11, 1997.
14. J. A. Aguilera, et-al, "Spatial of laser induced plasma obtained in air and argon whit different laser focusing distances", *Spectrochimica Acta B*, **59**, pp.461-469, 2004.
15. A. De Giacomo, O. De Pascale, "Laser induced plasma spectroscopy by air spark ablation", *Thin Solid Films* **453-454**, pp. 328-333, 2004.
16. .L.M. Franco, J.A. Pérez, H. Riascos, Estudio Espectroscópico de plasmas del Aire, Cobre y Aluminio Producido por Laser Pulsado, *RCF*, **40**, pp. 176-179, 2008.
17. Rafael Sarmiento, Rafael Cabanzo and Enrique Majia, "Intensity Distribution of laser Induced Plasma Generated at Different Ambient Gas Preassure", *AIP Confernce Proceedings*, **992**, pp. 1221-1225, 2008.
18. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>