



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Trabajo de Tesis Doctoral:

Análisis temporal de plasmas generados por pulsos laser sobre blancos metálicos para la generación de nanopartículas. Cambios morfológicos de nanopartículas Ag mediante radiación lumínica.

Tesista: Ivan Alexander Urbina Medina

Director/a: Fausto Bredice

Codirector/a: Daniel Schinca

Año: 2023

Resumen

El objetivo general de esta tesis se basa en los estudios de los fenómenos de interacción radiación materia. Uno de los métodos utilizados fue la aplicación de la técnica LIBS (por sus siglas en inglés *laser induced breakdown spectroscopy*) la cual se basa en la excitación e ionización de la materia a través de la interacción con un haz laser concentrado en el tiempo y el espacio. El estado alcanzado en estas condiciones se denomina plasma y el espectro de la luz emitida por el mismo, se recoge y analiza para el estudio del material. Los estudios realizados mediante esta técnica fue la implementación de diversos métodos para la determinación de probabilidades de transición, análisis espectral y determinaciones analíticas teniendo en consideración correcciones por auto-absorción.

Los materiales estudiados por la técnica de LIBS fueron Tungsteno (W), plata (Ag) y aleaciones metálicas de plomo-estaño (Pb-Sn) en distintas concentraciones. Estos estudios fueron llevados a cabo en los laboratorios de la universidad Federal de Roraima (Brasil) y en el Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnológicas de la Universidad Nacional de México (UNAM).

El estudio de la interacción de radiación coherente y no coherente sobre suspensiones coloidales de nanopartículas metálicas, específicamente de plata (Ag), fue realizado en el Centro de Investigaciones Ópticas de la Plata (CIOp) en cooperación con el Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba (INFIQC).

La síntesis de las nanopartículas por fue por vía química mediante la reducción controlada de iones plata (AgNO_3) con borohidruro de sodio (NaBH_4). Posteriormente las mismas fueron modificadas para obtener una geometría triangular mediante un crecimiento controlado de las nanopartículas esféricas con polivinilpirrolidona (PVP) y ácido ascórbico. Amabas nanopartículas (esferas y prismas) fueron irradiadas mediante radiación lumínica para estudiar los efectos de la misma sobre la forma de las nanopartículas, como así también los posibles mecanismos y efectos para la producción de nanopartículas de geometría diversa.

Palabras claves: ablación laser, plasma, LIBS, distribución de Boltzmann, nanopartículas, LED, nanoprismas, anisotropía, resonancia plasmónica.

Abstract

The general objective of this thesis is based on studies of the phenomena of interaction radiation matter. One of the methods used was the application of the LIBS technique (laser induced breakdown spectroscopy) which is based on the excitation and ionization of matter through interaction with a laser beam concentrated in time and space. The state reached in these conditions is called plasma and the spectrum of light emitted by it, is collected and analyzed for the study of the material. The studies carried out using this technique were the implementation of various methods for the determination of transition probabilities, spectral analysis and analytical determinations taking into account corrections by self-absorption.

The materials studied by the LIBS technique were Tungsten (W), silver (Ag) and lead-tin metal alloys (Pb-Sn) in different concentrations. These studies were carried out in the laboratories of the Federal University of Roraima (Brazil) and at the Institute of Applied and Technological Sciences of the National University of Mexico (UNAM).

The study of the interaction of coherent and non-coherent radiation on colloidal suspensions of metallic nanoparticles, specifically silver (Ag), was carried out at the Centro de Investigaciones Ópticas de la Plata (CIOp) in cooperation with the Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba (INFIQC).

The synthesis of nanoparticles by was chemically by controlled reduction of silver ions (AgNO_3) with sodium borohydride (NaBH_4). Subsequently, they were modified to obtain a triangular geometry through a controlled growth of spherical nanoparticles with polyvinylpyrrolidone (PVP) and ascorbic acid. Both nanoparticles (spheres and prisms) were irradiated by light radiation to study its effects on the shape of the nanoparticles, as well as the possible mechanisms and effects for the production of nanoparticles of diverse geometry.

Key words: laser ablation, plasma, LIBS, Boltzmann distribution, nanoparticles, nanoprisms, anisotropy, plasmonic resonance.

Contenido

Resumen	ii
Abstract	iii
Capítulo 1: Introducción.....	1
1.1. Espectroscopía de Plasma Inducida por Laser (LIBS).....	1
1.2. Modificación morfológica de Nanopartículas metálicas.....	5
Capítulo 2: Proceso de formación de plasmas inducidos por laser.....	12
Capítulo 3: Análisis de Plasmas en LIBS.	17
3.1. Perfil de las líneas espectrales.	17
3.2. Equilibrio térmico en plasmas.....	19
3.3. Plasma ópticamente delgado.....	20
3.4. Equilibrio Termodinámico Local (ETL).	22
3.4.1 Determinación de la Temperatura en un plasma ópticamente delgado en ETL.....	23
3.5. Auto-Absorción de Líneas Espectrales y efecto matriz.	24
Capítulo 4: 3D Boltzmann Plot.....	28
4.1. Principio teórico del Método.	29
4.2 Evaluación de ETL y Temperatura.....	32
Capitulo. 5: Determinación de Probabilidades de Transición.	34
5.1. Corrección por auto-absorción.	35
5.2. Arreglo experimental para el análisis espectral de Tungsteno mediante LIBS.	37
5.3. Cálculo de las probabilidades de transición.	38
Capitulo. 6: CF-LIBS en determinaciones cuantitativas de aleaciones.....	44
6.1. 3D Calibración Libre resuelta en tiempo (3D CF-LIBS).....	45
Capítulo 7: Evaluación de condición ópticamente delgado en plasmas LIBS.	55
Capítulo 8: Auto-Inversión de líneas espectrales de Ag.....	62
Capítulo 9 Formación de Nanopartículas anisotrópicas.....	75

9.1. Métodos de Síntesis de nanopartículas anisotrópicas.....	75
9.2. Formación de la anisotropía	75
9.3. Espectroscopía de Extinción Óptica en NPs anisotrópicas.....	77
9.4. Interacción radiación-Nanopartícula.	78
Capítulo. 10: Estudio de la interacción Radiación-Nanopartícula mediante luz. ..	80
10.1. Síntesis de Nanoprismas de Ag.....	80
10.2. Interacción de nanoprismas y nanoesferas de Ag con láseres pulsados.....	81
10.3. Deformación de nanoprismas de Ag mediante luz LED.	86
10.4. Formación de nanoprismas de Ag con luz.	94
Capítulo. 11: Conclusiones	110
Tareas Futuras.....	115
Bibliografía.....	116
Parte de esta tesis ha dado lugar a las siguientes publicaciones y presentaciones a congresos:	128
Agradecimientos	130

Capítulo 1: Introducción.

1.1. Espectroscopía de Plasma Inducida por Laser (LIBS).

La espectroscopía es la rama de la física que tiene como objetivo el estudio de la interacción radiación-materia [1-3]. En particular es de especial interés el análisis de la radiación tanto emitida o absorbida por la materia porque, entre otras cosas, permite obtener información acerca de la estructura atómica o molecular de la materia [1-4]. Se denomina espectro de emisión al conjunto de las ondas electromagnéticas emitidas por la materia como resultado de un proceso de excitación [1-5]. Cuando la excitación es lo suficientemente alta como para desprender electrones de los átomos que constituyen la materia, el estado que adopta esta se denomina plasma. El mismo puede comprenderse como un estado de agregación de la materia compuesto por átomos, iones y electrones, es decir, como un gas ionizado. Es considerado un plasma débilmente ionizado cuando la relación entre los electrones y las otras especies es menor al 10% [1-5]. Por el contrario, en uno fuertemente ionizado puede existir un porcentaje alto de átomo que han perdido varios electrones ocasionando así especies con altos grados de ionización [1-5]. El análisis espectral de los plasmas permite el estudio de parámetros atómicos tales como: densidades electrónicas, análisis de temperaturas, niveles de energía, degeneración de estados y clasificación de líneas espectrales en general.

Inicialmente los plasmas de mayor interés fueron el sol, llamas y posteriormente descargas en gases. Sin embargo no fue hasta la década del 1960 que pudieron ser analizados y utilizados de forma competitiva para implementaciones en análisis fisicoquímico [1-3].

Con la idea de generar plasmas en laboratorios, y gracias al advenimiento de láseres de alta potencia, Brech y Cross generan en 1962 el primer plasma inducido por láser sobre una superficie sólida, utilizando un láser de cristal de rubi [6]. Mediante la focalización de la radiación láser sobre un blanco permitió generar plasmas de tamaño muy reducido (del orden de los milímetros) ablacionando pequeñas cantidades de material. Sin embargo para el periodo comprendido entre 1960 hasta 1980, las aplicaciones analíticas para los plasmas producidos por láser eran deficientes, principalmente porque los

medios para su generación estaban en una etapa muy temprana de optimización y desarrollo [2].

Cuando la tecnología láser fue desarrollada lo suficiente, en especial en los láseres pulsados, logrando potencias superiores a 10^6 vatios por pulso, los plasmas producidos por los mismos tuvieron un auge en la comunidad científica, empezando a utilizarse para múltiples aplicaciones ya que no estaba limitado solo a sólidos sino que fue posible generar plasma en líquidos y gases. A partir de 1990 el uso espectroscópico de estos plasmas producidos por láser marcó un paso importante en la historia de la espectroscopía óptica de emisión, ya que la tecnología láser permitió generar plasmas reproducibles y sumado a esto el desarrollo de mejores dispersores y detectores de la radiación dieron origen a lo que se conoce como *Espectroscopía de Plasma Inducida por Laser* (LIBS), (conocida por sus siglas en inglés Laser Induced Breakdown Spectroscopy) [1,2]. Cabe destacar que los plasmas utilizados en la tecnología LIBS, son normalmente considerados como plasmas débilmente ionizados.

Un arreglo típico de un equipo LIBS puede observarse en la Figura. 1.

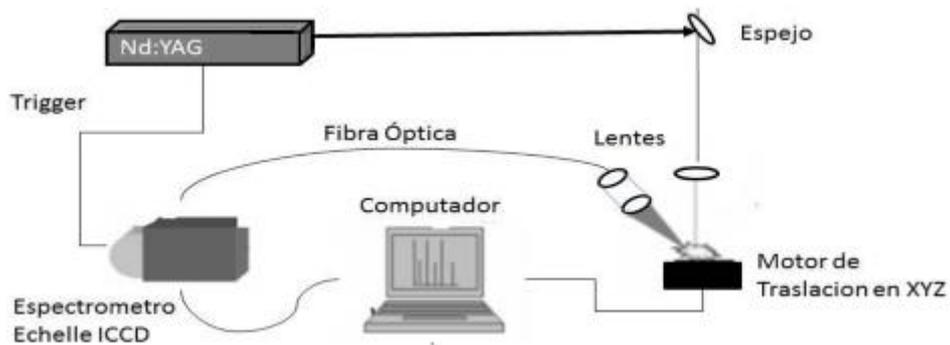


Figura. 1 – Arreglo experimental de la técnica LIBS, para la generación y análisis del plasma generado por pulso laser.

La evolución en los espectrómetros ha permitido realizar análisis de plasmas de maneras más selectivas y precisas, conllevando a mejores interpretaciones de los fenómenos electrónicos de los átomos [2,3]. Los montajes más utilizados son el Czerny-turner, Ebert-Fastie, Echelle, entre otros. El montaje Czerny-turner es probablemente el más utilizado en la actualidad, principalmente por su sencillez en su fabricación y manejo, un esquema de este montaje puede apreciarse en la Figura. 2.

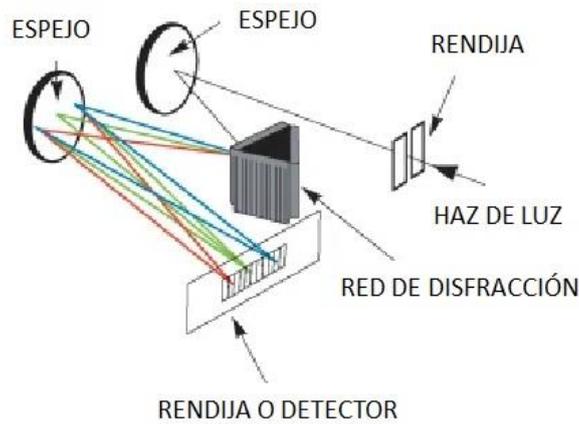


Figura. 2 – esquema del arreglo experimental del espectrómetro Czerny-Turner.

En los espectrómetros que utilizan configuración Czerny-Turner, la luz que ingresa por la ranura de entrada la cual es colimada por un primer espejo, después incide sobre una red de difracción la cual descompone la luz y la difracta en sus distintas longitudes de onda. La luz difractada incide sobre un segundo espejo que enfoca en la ranura de salida la longitud de onda de interés. En la actualidad estos montajes permiten el uso de distintas redes de difracción acorde a las necesidades experimentales.

Todos estos análisis por espectroscopía emisión óptica tuvieron un auge importante cuando se acoplaron a los espectrógrafos sistemas de detección más sofisticados. En particular fueron empleadas cámaras de adquisición ultrarrápida, hasta llegar a la actualidad con las conocidas como cámaras de arreglo de diodos intensificadas (ICCD por sus siglas en inglés) [2]. Estas cámaras permiten intensificar la radiación incidente y a su vez seleccionar la ventana temporal (del orden de nanosegundos) de observación permitiendo así analizar la evolución temporal del plasma [2-4]

El procesamiento de los datos espectrales es un reto en la técnica de LIBS, esto es debido a la complejidad que puede presentar el mismo causado, por ejemplo, por la superposición de señales ajenas a la muestra. La eliminación de señales no provenientes de la misma conlleva a la determinación precisa de los parámetros del plasma analizados.

En la actualidad el desarrollo de métodos computacionales para el procesamiento de los datos espectrales obtenido mediante LIBS, ha contribuido en gran medida a la interpretación de dichos resultados. Un ejemplo de ello es el uso del *Machine Learning* (ML) que se basa en la aplicación de redes neuronales artificiales (ANN), esto abrió la

posibilidad de llevar a cabo análisis robustos sin la necesidad de pruebas y programas de hipótesis extensas lo cual transformó muchos aspectos del análisis espectroscópico. La primera aplicación de ANN a la clasificación de los espectros de LIBS se remonta a 1998 por Sattman y colaboradores los cuales clasificaron 21 muestras de plásticos en 5 grupos [7]. Debido a la gran eficiencia en tiempo de los análisis por ANN, la comunidad científica ha ido dedicando esfuerzos en desarrollar ampliamente su aplicación, observándose en la actualidad clasificaciones más extensas, como el caso reportado por Chen y colaboradores en 2019 donde clasificaron 119 rocas en 5 grupos [8].

Otros métodos para análisis de datos es el proceso de fusión de datos que permite combinar o integrar datos observados, que se originan en dos o más sensores, para producir un conjunto de datos más específico, amplio y unificado de la muestra en estudio, logrando así inferencias que no son factibles utilizando un solo sensor. Recientemente, los beneficios de las estrategias de fusión de datos se han explotado en una amplia gama de campos de aplicación por ejemplo en las técnicas de LIBS y Raman [9-15].

Uno de los métodos más destacables es la calibración libre de patrones, comúnmente conocida como “*Calibration Free*” (CF -LIBS). Es un método analítico, propuesto en 1999 por el grupo PISA [16] para el análisis de materiales sin la necesidad de recurrir a sus espectros patrones [17-19]. En el capítulo 6 será presentado este método conjuntamente con una nueva versión del mismo la cual forma parte de los trabajos de investigación de esta tesis.

Otro de los parámetros de interés que puede ser determinado a través de la técnica LIBS son las probabilidades de transición de las líneas espectrales [20]. En el capítulo 5 se detalla este proceso y se muestra una versión novedosa del mismo desarrollada como parte de esta tesis. Otro método para la determinación de probabilidades de transición es el conocido como “*Branching Ratio*”. La aplicación de este método es discutida en el capítulo 7 conjuntamente con una profundización del mismo desarrollado como parte de los trabajos de investigación de esta tesis.

Cabe destacar que los plasmas LIBS son afectados por las propiedades del medio circundante tales como presión y composición. Esto ocasiona que las características de las líneas espectrales tales como intensidad, ancho y forma se vean modificadas. Un

análisis detallado de este fenómeno es discutido en el capítulo 8 y el mismo fue desarrollado como parte de los trabajos que sustentan esta tesis.

En el año 2000 se inicia la primera conferencia internacional de LIBS en Pisa, Italia, y a partir de allí, se repite cada dos años en diferentes ciudades del mundo, incentivando así la interacción entre los investigadores y aumentando el interés de la comunidad científica en el análisis de plasma y sus aplicaciones [2].

1.2. Modificación morfológica de Nanopartículas metálicas.

Infinidad de elementos químicos puros han sido estudiados por LIBS, para distintas aplicaciones. Su uso se ha vuelto competitivo en la actualidad e inclusive se ha utilizado para el entendimiento de otro tipo de fenómenos adicionales a los plasmas, cómo lo es el estudio del material desprendido en la explosión generada por el láser, que por la interacción del medio circundante, tiende a la formación de nanomateriales. Entre los metales puros más utilizados en este tipo de síntesis se encuentran el oro (Au) y la plata (Ag), que presentan propiedades a escalas nanométricas de mucho interés actual [21-23]. Las características de las nanopartículas fabricadas por este método dependen principalmente de la energía del pulso laser, la duración del mismo y longitud de onda.

La formación de nanopartículas por ablación laser es producida una vez que el pulso laser impacta sobre la muestra (en la mayoría de los casos sólida), formándose el plasma y posteriormente una onda de choque que desplaza fuera del mismo todo el material ablacionado. En este intervalo de tiempo, el plasma disminuye su temperatura y el material ablacionado, al interactuar con el medio circundante, tiende a condensarse (nucleación) produciendo así material con dimensiones nanométricas [21-23]. La generación de nanopartículas por este método es conocido como síntesis *top-down* [21-23].

Otro método utilizado en la actualidad para la fabricación de nanopartículas han sido los métodos químicos donde se utilizan agentes reductores para realizar reducciones controladas de la especie iónica en disolución e inducir un proceso de nucleación que genere así la partícula a escala nanométrica. Este método es conocido como síntesis *botton-up* [23-27].

Ambos métodos permiten también la síntesis de distintos tipos de nanopartículas como las semiconductoras, de carbono, miscelas proteicas, metálicas, entre otras. Todas las partículas poseen interés específico en ciencia y tecnología, ya que sus aplicaciones son muy variadas. Las nanopartículas metálicas son algunas de las más conocidas y cuyas rutas sintéticas han sido mayormente estudiadas, especialmente las fabricadas con Au o Ag (AuNPs ó AgNPs). Ambas partículas poseen cierta facilidad tanto en su síntesis como su estabilización en el tiempo y sus aplicaciones, por lo que son de gran interés al momento de realizar cualquier estudio fenomenológico.

Es bien conocido que la interacción de la radiación lumínica en las nanopartículas metálicas puede conducir a distintos fenómenos, entre ellos la generación de la resonancia plasmónica superficial. Los plasmones superficiales son ondas superficiales que involucran movimiento colectivo de electrones acoplados al campo eléctrico de la onda y se propagan sobre superficies metálicas planas o localizadas en (nano) estructuras metálicas (por ejemplo, nanopartículas) [28].

Los estudios realizados en esta tesis y por otros investigadores, indican que los efectos de la luz no se limitan a los fenómenos de dispersión en suspensiones coloidales ampliamente conocidos, sino también a cambios estructurales de la partícula en sí misma. Estos efectos pueden depender en gran medida de las características de la radiación incidente y del entorno químico al cual está sometido la nanopartícula [29,30].

Aunque existe gran variedad de nanopartículas en cuanto a composición se refiere, la fabricación y control selectivo de tamaños y formas sigue siendo un reto en la actualidad. Normalmente la fabricación de nanoesferas es lo más común. Sin embargo, existen otras morfologías distintas a la esférica para una nanopartícula, conocidas como anisotrópicas. La anisotropía se define como la dependencia de un comportamiento o propiedad con la dirección de observación o medición. En el contexto de una nanopartícula, puede manifestarse de tres maneras diferentes: anisotropía química (por ejemplo, el arreglo de los grupos químicos tanto en la superficie como en el seno de la nanopartícula no es homogéneo), anisotropía morfológica (por ejemplo, las dimensiones de la nanopartícula varían según la dirección de medida) y anisotropía física (las propiedades físicas varían según los ejes, como en el caso de dominios magnéticos).

Las nanopartículas anisotrópicas son de especial interés en distintas ramas de la ciencia y la tecnología debido a sus propiedades ópticas específicas para en aplicaciones como biosensores, fotocatalisis, espectroscopía Raman amplificada por superficie (SERS), marcadores, entre otras. [29-32].

La síntesis de nanopartículas esféricas es bien conocida y realizada por distintos métodos, bien sea por reducción química o por ablación láser [20, 30, 32]. Sin embargo la síntesis de nanopartículas anisotrópicas ha sido objeto de estudio durante muchos años y su principal dificultad es realizarla de forma controlada, ya que sus propiedades físicas son aún objeto de estudio y por lo tanto los mecanismos de formación de las mismas aún no se conoce con total certeza.

Una de las ventajas de la síntesis de nanopartículas anisotrópicas es el poder obtener tamaños relativamente grandes del nanomaterial con geometrías regulares no esféricas, en especial cuando de nanopartículas metálicas se trata.

Varios estudios han sido llevados a cabo en la fabricación de nanopartículas anisotrópicas metálicas, en especial de plata. Se ha reportado la formación de distintas geometrías como triángulos, cubos, varas, hexágonos, entre otros [30-32]. Los artículos indican que estas distintas formas pueden ser obtenidas mediante síntesis química, en la cual se crean nanopartículas esféricas para posteriormente ser utilizadas como semillas. Sobre estas semillas se realiza un crecimiento controlado mediante reducción química y el uso de otros agentes para la formación de la geometría de interés.

Otro método conocido es mediante la interacción con radiación lumínica, la cual fotoinduce la reducción del metal y promueve un proceso de coalescencia entre las partículas para generar la geometría de interés. Este último método aún no ha sido perfeccionado debido a la dificultad que existe al momento de controlar el crecimiento de las partículas y la geometría de interés.

Para la determinación experimental de la geometría de las nanopartículas existen diversas técnicas que pueden ser empleadas. Tradicionalmente los métodos más utilizados son los basados en técnicas ópticas o de microscopía electrónica.

Las técnicas ópticas tienen la ventaja que la preparación de la muestra es sencilla y en algunos escenarios innecesaria, la adquisición de los datos es rápida y provee de una estadística amplia. La espectroscopía de extinción óptica es la más aplicada dentro del

grupo de técnicas espectroscópicas y puede ser utilizada para NPs dieléctricas o metálicas mientras permanezcan en una suspensión coloidal. A través de esta técnica es posible la determinación indirecta de la distribución de tamaños y estructura que presentan las NPs presentes en la suspensión. La aplicación de la misma ocurre *in situ* utilizando un espectrofotómetro.

Un espectrofotómetro mide la extinción de luz, que es la fracción de la luz removida por la muestra respecto a un haz incidente. Operativamente, la extinción puede ser derivada de la relación dada por la ley de Lambert-Beer[33]:

$$I_t = I_i(e^{-A_{ext}l}) \quad (1)$$

Donde I_i e I_t son las intensidades incidente y transmitida, respectivamente. A_{ext} es el coeficiente de atenuación o extinción y l es la longitud del camino óptico que recorre el haz dentro de la muestra. Normalmente en los espectrofotómetros comerciales el camino óptico es definido por la longitud del recipiente que contiene la muestra, en este caso una celda espectroscópica es de 1cm de lado aproximadamente. En la Figura. 3 se muestra un esquema sencillo de los procesos que ocurren cuando la luz interactúa con la muestra.

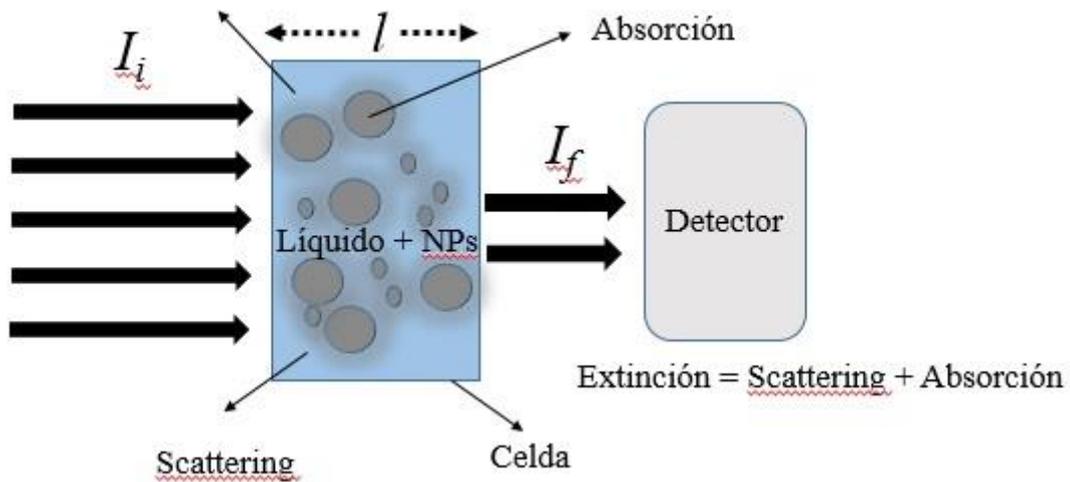


Figura. 3 – Esquema de los procesos de interacción de la luz - NPs.

Si la dilución de la muestra es tal que la distancia promedio entre partículas en el medio es lo suficientemente grande como para que se pueda considerar la dispersión incoherente [33], entonces es posible relacionar el coeficiente de atenuación de una

muestra de N partículas por unidad de volumen, con la sección eficaz de partícula aislada C_{ext} mediante:

$$A_{ext} = NC_{ext} \quad (2)$$

La ecuación 2 permite relacionar el coeficiente de extinción con la concentración de la muestra si es conocida la sección eficaz, esta puede ser determinada mediante cálculos teóricos utilizando la teoría de Mie o utilizando los datos que han sido tabulados para el tamaño y la composición química de la NPs.

El espectro de extinción obtenido experimentalmente es la suma de los procesos de absorción y el esparcimiento que generan las NPs. Un ejemplo de ello es el mostrado en la Figura. 4 [23].

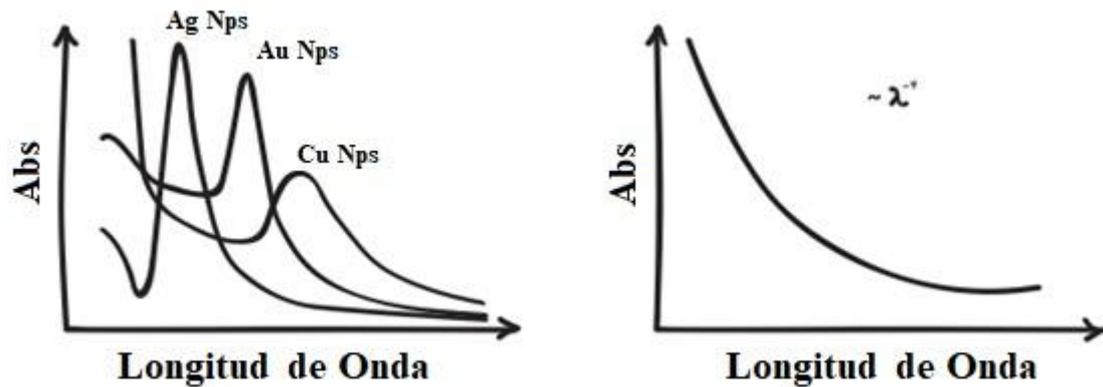


Figura. 4 – Espectro de absorción (izquierda) y esparcimiento de una disolución de NPs (derecha).

Debido a las propiedades electrostáticas de las nanopartículas metálicas, el espectro de absorbancia vendrá asociado a la longitud de onda que produce la resonancia plasmónica para una nanopartícula de tamaño y forma definida. En el caso de NPs esféricas la resonancia plasmónica es independiente de la orientación de la misma con respecto a la onda incidente. Sin embargo, cuando las NPs son anisotrópicas existirá una longitud de onda de resonancia plasmónica dependiente de la posición espacial al momento de la interacción [28]. Este fenómeno ha sido reportado en varias geometrías, pudiéndose apreciar espectros de absorción muy diversos para cada especie [28]. En el trabajo de Kevin. G y colaboradores [28] reportan los espectros de extinción para varias geometrías de AgNPs, pudiéndose observar múltiples plasmones, en algunos casos característicos de ciertas geometrías. Esto indica que la espectroscopía de extinción óptica permite determinar concentración de partículas y, a su vez, estimar la existencia de especies anisotrópicas.

Otra de las técnicas más utilizadas para la caracterización de tamaño y forma de las NPs son las técnicas de microscopía electrónica [34]. Estos usan electrones en lugar de fotones para formar imágenes de objetos en escala micrométrica o nanométrica según sea el caso. Una característica relevante de los microscopios electrónicos es la amplificación que pueden alcanzar debido a que la longitud de onda asociada a los electrones es menor que la de los fotones, logrando así imágenes con mayor resolución con respecto a los microscopios ópticos [34].

Entre las distintas técnicas microscópicas existe la conocida como microscopía de transmisión electrónica (por sus siglas en inglés TEM). En esta técnica se produce un haz de electrones el cual es transmitido a través de la muestra. Los electrones son dispersados (algunos absorbidos) por las NPs, con una eficiencia que depende del cuadrado del número atómico (Z) del elemento que compone la NPs, y a su vez de la red cristalina. Debido a que los átomos desvían a los electrones incidente por la interacción de la nube electrónica, la imagen generada se basa en el contraste entre las regiones donde hay densidad electrónica y las regiones donde no la hay. La resolución espacial depende de la longitud de onda de los electrones incidentes, la cual es determinada por su energía cinética de acuerdo a la ecuación de De Broglie corregida por los efectos relativistas por la alta velocidad de los electrones:

$$\lambda_e \approx \frac{h}{\sqrt{2m_0E\left(1+\frac{E}{2m_0c^2}\right)}} \quad (3)$$

donde h es la constante de Planck, m_0 la masa del electrón en reposo, c la velocidad de la luz y E la energía cinética del electrón acelerado. Por lo tanto la resolución del sistema dependerá del voltaje aplicado en el cañón de electrones para acelerar los electrones emitidos.

A diferencia de la espectroscopía de extinción óptica el tratamiento de la muestra requerido en TEM es más riguroso. Debido a la naturaleza de la técnica las cantidades de muestras que deben ser atravesadas por el haz de electrones debe ser muy poca, ya que los electrones dispersados dan información de un número muy limitado de partículas. Por lo tanto, es utilizado gotas de la dispersión coloidal y la misma es depositada sobre grillas que sean transparente al haz de electrones e inertes a la muestra, por lo que el disolvente en el que las nanopartículas han sido suspendidas definirá el tipo de grilla a utilizar. Algunas de las grillas conocidas son las películas de carbono o

las membranas de Si_3N_4 . La gota es secada en aire sobre la grilla. En caso en que el disolvente no es volátil, se utiliza un plasma para el secado y limpieza de la muestra. Las dos técnicas, TEM y espectroscopía de extinción, son complementarias y en muchos casos necesarias para la caracterización de la nanopartícula de interés.

Uno de los objetivos de esta tesis es estudiar con mayor detalle la formación de nanopartículas anisotrópicas mediante radiación lumínica. Este estudio fue hecho mediante dos metodologías. La primera fue irradiando una disolución de nanopartículas anisotrópicas, constituidas principalmente de nanoprismas de Ag sintetizados mediante reducción química mediante luz emitida por diodos (LED) y láseres pulsados en distintas longitudes de onda. La segunda fue irradiando nanoesferas de Ag mediante síntesis química utilizando LED a distintas longitudes de onda.

En ambas metodologías la disolución resultante fue analizada mediante microscopia de transmisión electrónica (TEM) y espectroscopía UV-visible para evaluar las distintas especies que fueron generándose durante la irradiación, y proponer los mecanismos de modificación de las nanopartículas anisotrópicas. Los resultados obtenidos serán discutidos en los capítulos 9 y 10.

Capítulo 2: Proceso de formación de plasmas inducidos por laser.

Los plasmas producidos en LIBS son generados a partir de la interacción de un pulso laser enfocado sobre un material. El mismo puede ser sólido, líquido o gaseoso. El proceso en el cual un pulso laser logra desprender material de una muestra sólida es conocido como *ablación* [2-5, 35-38].

Cuanto un pulso laser es enfocado sobre un material, la intensidad en el punto focal produce un rápido calentamiento local y una intensa evaporación seguida de la formación de plasma [23-25]. Varios factores afectan la ablación del material, que incluye el ancho del pulso láser, su longitud de onda, sus fluctuaciones espaciales y temporales, así como sus fluctuaciones de potencia.

El material ablacionado comprime la atmósfera circundante y conduce a la formación de una onda de choque. Luego, el material evaporado se expande (pluma de plasma) sobre la superficie de la muestra. La velocidad de expansión del plasma es supersónica en los primeros instantes de la ablación dependiendo la misma de las características del medio circundante del plasma generado.

Los eventos que tienen lugar durante y posteriormente a la interacción del pulso láser sobre la materia pueden enlistarse de la siguiente manera: (1) Cuando la densidad de potencia en la superficie del material es lo suficientemente alta, esta se calienta más allá de su punto de fusión [35-38]. (2) La temperatura de evaporación de la superficie es alcanzada en apenas una fracción de la duración del pulso de láser; en contraste con la disipación de energía a través de la vaporización del material presente en la superficie, la cual transcurre en tiempos mayores al ancho del pulso láser. Antes que la capa de superficie puede evaporarse, el material subyacente alcanza temperatura y presión por encima de sus valores críticos, produciendo así el desprendimiento descontrolado del material [2,23]. La evaporización y la ionización del material tienen lugar durante la fracción inicial de la duración del pulso láser. Durante la ablación, se inicia un plasma sobre la muestra como el que puede observarse en la Figura 5.

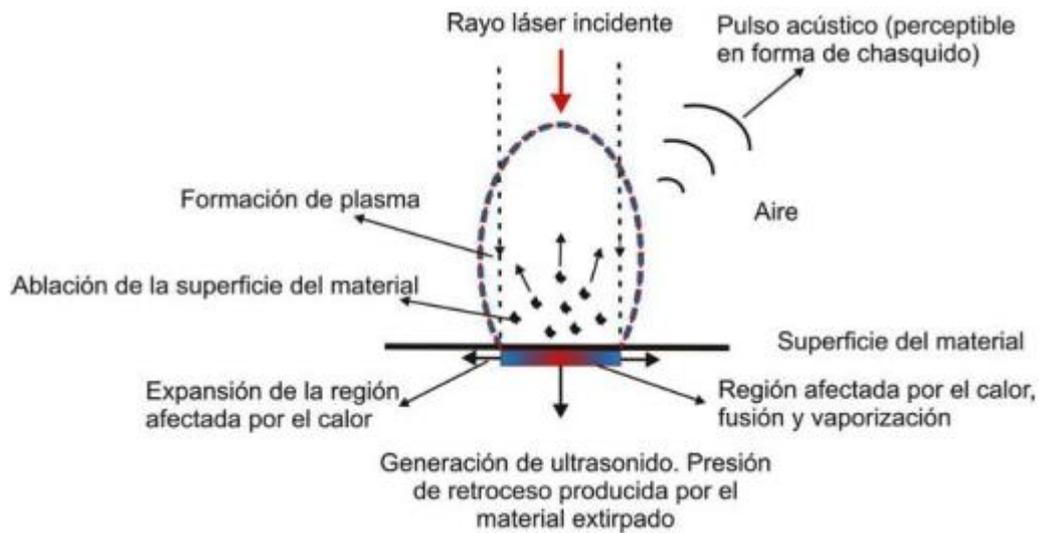


Figura. 5 – Representación esquemática de ablación de un láser pulsado sobre una superficie sólida.

Como resultado de la evaporación del material y la formación del plasma, la erosión resultante en la superficie del sólido aparece en forma de cráteres. Por otra parte, el plasma generado en la ablación puede alcanzar temperaturas del orden de 50.000 K durante el tiempo de interacción del pulso laser con la muestra, durante un lapso de tiempo del orden de los microsegundos [39]. En general el proceso experimental para la adquisición de la señal de un plasma como el mostrado en la Figura 5, generado por un pulso laser de nanosegundos puede representarse en un esquema similar al de la Figura 6.

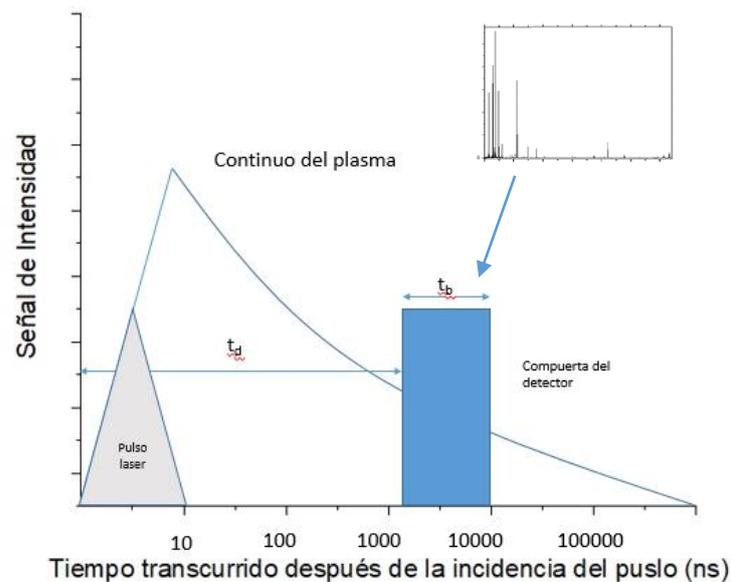


Figura. 6 – Esquema temporal de un plasma producido por un pulso laser. Donde t_d es el tiempo de retraso y t_b es el tiempo de apertura de la cámara ICCD.

En los primeros instantes de formación del plasma la ionización es alta, luego la recombinación de electrones e iones, forman átomos neutros y moléculas. A lo largo de este proceso se genera un fondo continuo que decae en el tiempo de forma más rápida que las líneas espectrales [39-41]. El continuo se debe principalmente al efecto Bremsstrahlung en el cual los fotones son emitidos por los electrones acelerados o desacelerados en las colisiones [35-43]. A su vez, los iones y átomos contenidos en el plasma emiten fotones que producen las líneas espectrales encontradas, por lo tanto, estas emisiones son propias de las especies y son consideradas una huella digital de los elementos que las generan, esto permite realizar análisis cualitativos de las especies presentes en la muestra. La intensidad de las líneas espectrales detectadas depende del instante de tiempo en el cual el plasma es observado, este tiempo de retraso es el denotado en la Figura. 6 como t_d y define experimentalmente el momento a partir de la llegada del pulso laser en el cual el plasma es observado para la adquisición de los espectros. El instante de tiempo en el cual es observado un espectro LIBS puede cambiar radicalmente tanto en la intensidad de las líneas como en la presencia de las mismas, un ejemplo de ello puede apreciarse en la Figura. 7.

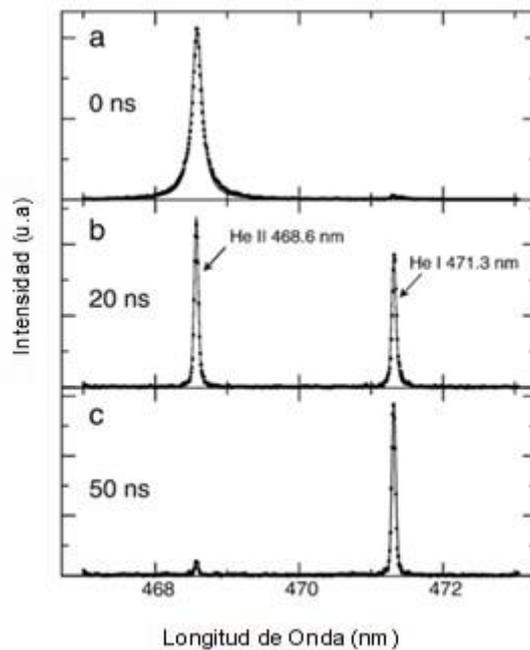


Figura. 7 – Emisión espectral a diferentes t_d de un plasma generado por pulso laser de He a presión de 1×10^4 Pa [39].

A su vez t_b define la duración que tiene el detector para la adquisición de los fotones. Si se utiliza un detector ICCD, este permite la elección de valores de t_d y t_b . Valores típicos de t_b suelen ser de decenas de nanosegundos mientras que t_d pueden ser del orden de microsegundos.

La interacción de un pulso laser sobre una superficie sólida es un proceso interesante debido a que la misma puede generar el plasma bajo mecanismos diferentes dependiendo del pulso que lo haya generado. Si un pulso posee una duración temporal del orden de los nanosegundos o superiores, los efectos térmicos dominan el proceso de ablación. La energía del láser derrite, vaporiza e ioniza la muestra. Si la duración del pulso es del orden de los picosegundos, los efectos no térmicos también se inducirán y contribuirán conjuntamente con los térmicos a la ionización de la muestra. Sin embargo al reducir aún más el ancho del pulso, el proceso de ablación cambia notablemente, la fundición y vaporización disminuyen considerablemente y la interacción del pulso es de carácter electrostático. El campo eléctrico de la onda incidente tiene la intensidad suficiente como para desprender electrones. Los procesos no térmicos tales como: absorción, ionización multifotónica, entre otros; dominarán la ionización dado que el pulso es demasiado corto para inducir efectos térmicos. En consecuencia, esto creará iones altamente cargados produciendo un proceso llamado explosión Coulombica. La ausencia de efectos térmicos crea un cráter con bordes altamente definidos sin materiales derretidos o depositados. Estas diferencias en la topología de los cráteres puede observarse en la Figura 8.

En caso contrario si el pulso es lo suficientemente largo e intenso, los iones y electrones libres generados al inicio de la formación del plasma, transforman al mismo en opaco absorbiendo o reflejando el resto del pulso laser. Este efecto es conocido como “*plasma shielding*” y depende en gran medida de la energía del pulso láser, su longitud de onda y de las características del material. Este fenómeno reduce la tasa de ablación porque la radiación no alcanza la superficie de la muestra.

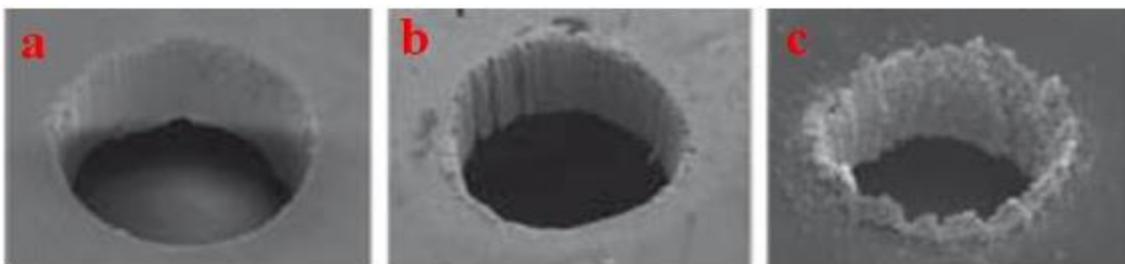


Figura. 8 – cráteres formados a diferentes anchos de pulsos. a) pulso de femtosegundos, b) pulso de pico segundos y c) pulso de nanosegundos [44].

La diferencia principal entre los cráteres formados es el cambio químico ocurrido sobre la superficie. Cuando un pulso de nanosegundos o superior en tiempo interacciona con la superficie, la fundición sobre el material puede generar especies químicas nuevas, principalmente de óxidos (si la ablación fue hecha en aire) y demás re combinaciones con los átomos existentes en la muestra y sus alrededores, además la red cristalina es modificada por el cambio de temperatura que experimenta la muestra observándose rastros de fundición del material y anormalidades en la composición de los bordes del cráter que no suelen ser representativas de la muestra. Si el ancho de pulso disminuye el cráter suele ser más homogéneo, disminuye la presencia de material fundido. El desprendimiento del material es más homogéneo y representativo de la muestra, sin embargo los plasmas generados, en general, presentan disminución en su tamaño [41-44]

Capítulo 3: Análisis de Plasmas en LIBS.

El objetivo de la técnica de LIBS es crear un plasma en condiciones ópticamente delgado y que se encuentre en equilibrio termodinámico local (ETL) ya que estas condiciones permiten asegurar que la composición del plasma sea estequiométrica con respecto a la muestra [45-48]. Un plasma de estas características permite relacionar la intensidad de una línea espectral con la composición relativa del plasma y por lo tanto de la muestra.

Asegurar ambas condiciones es el reto principal de la técnica, y en general, son consideradas numerosas aproximaciones y consideraciones experimentales para lograr este objetivo. Todos estos detalles serán discutidos en esta sección.

3.1. Perfil de las líneas espectrales.

El ensanchamiento natural propio de una línea está relacionada al principio de incerteza $\Delta E \Delta t > h/2\pi$ donde ΔE es la diferencia entre los niveles de energía involucrados en la transición y Δt es el tiempo de vida. Sin embargo, experimentalmente el ancho generado por esta causa es tan pequeño que comúnmente se desprecia.

El perfil de una línea espectral está determinado principalmente por los mecanismos de ensanchamientos dominantes al momento de la adquisición del espectro. Los más importantes son el Ensanchamiento por efecto Doppler, por presión y por Efecto Stark. [49-52].

El ensanchamiento Doppler conduce a un perfil de tipo Gaussiano el cual depende de las velocidades relativas entre las especies emisoras y el punto de observación. La intensidad, es descrita mediante la siguiente ecuación:

$$I(\sigma) = \left(\frac{4\ln 2}{\pi\Gamma^2}\right)^{1/2} e^{-4\ln 2 \left[\frac{(\sigma-\sigma_0)}{\Gamma}\right]^2} \quad (4)$$

Donde σ es el número de onda y Γ es el ancho completo a la mitad de la altura máxima del pico (FWHM por sus siglas en ingles), y en un perfil Gaussiano está definido como:

$$\Gamma = \left(\frac{8kT\ln 2}{Mc^2}\right)^{1/2} \sigma_0 \quad (5)$$

Donde M es la masa de las especies y σ_0 es el número de onda central de la transición.

El campo eléctrico producido por los electrones e iones del plasma modifican ligeramente los niveles de energía de los átomos, este fenómeno se denomina efecto Stark [49-53]. Las variaciones son aleatorias, resultando en un ensanchamiento de las líneas espectrales con respecto al ancho de línea natural. Además, el número de colisiones por unidad de tiempo que sufren los átomos o iones emisores (el cual es directamente proporcional a la presión) son también causantes de ensanchamiento. En ambos fenómenos, el perfil asociado es de tipo Lorentziano y el mismo puede ser descrito mediante la siguiente expresión:

$$I(\sigma) = \frac{\Gamma}{2\pi \left[(\sigma - \sigma_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 \right]} \quad (6)$$

Normalmente en un plasma de LIBS, el ensanchamiento de una línea espectral vendrá dado, en mayor o menor medida, por la contribución de ambos perfiles. El perfil resultante es conocido como perfil de Voigt el cual es obtenido de la convolución del perfil Gaussiano con el Lorentziano [49-53].

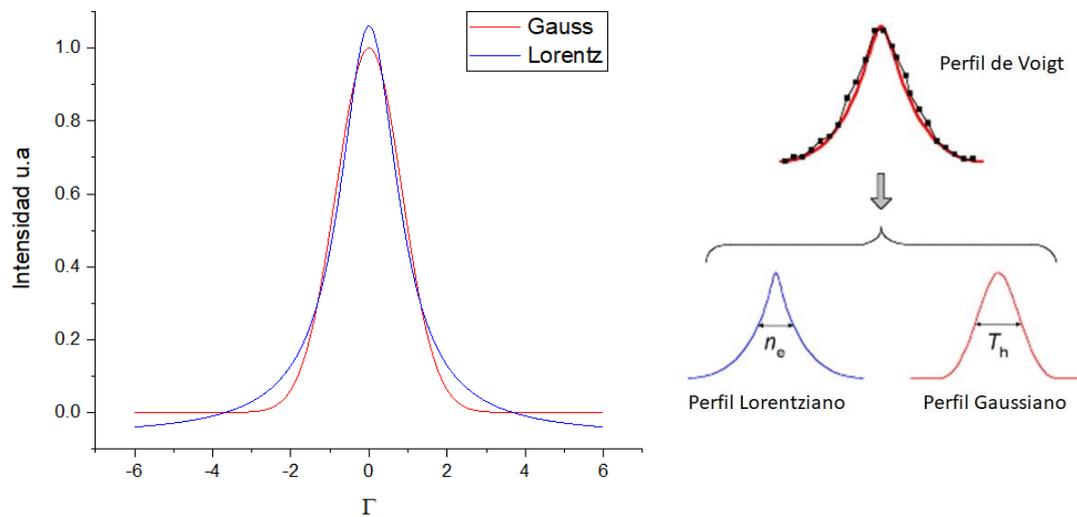


Figura 9 – Comparación entre el perfil Gaussiano y Lorentziano para un mismo valor de σ_0 .

El perfil asociado a una línea espectral da información acerca de la naturaleza del plasma, si este es un perfil de Voigt, el mismo puede ser deconvolucionado para obtener los respectivos FWHM de la contribución de los perfiles Gaussiano y Lorentziano que lo conforman [49-55].

Fue mencionado anteriormente que el ensanchamiento importante en un plasma de LIBS es dado por efecto Stark. Si esto ocurre, es posible relacionar el ancho de una línea espectral con la densidad electrónica del plasma, pudiéndose calcular con la siguiente ecuación:

$$\Delta\lambda \sim [1 + 1,75A(1 - 0,75r)]2n_e w \quad (7)$$

Donde $\Delta\lambda$ es el FWHM, n_e la densidad electrónica, A es un parámetro dado para la contribución iónica, r es el radio de Debye y w es el coeficiente Stark correspondiente a la línea espectral [49-55]. Si la contribución iónica es nula, el parámetro $A = 0$ y la expresión resultante es [52-53]:

$$\Delta\lambda \sim 2n_e w \quad (8)$$

Esta mucho más simple de resolver ya que solo es necesario conocer el coeficiente Stark para determinar la densidad electrónica ($\Delta\lambda$ es obtenida experimentalmente).

3.2. Equilibrio térmico en plasmas.

El estado de un sistema puede definirse como en equilibrio térmico si todos los parámetros que lo describen, tanto desde el punto de vista termodinámico como radiativo, están representados por ecuaciones de equilibrio gobernadas por la misma temperatura T .

En particular, en un plasma en equilibrio térmico, la distribución de energía cinética de electrones y átomos viene dada por la distribución de *Maxwell*.

$$\frac{d\bar{n}}{dv} = \frac{4\pi N m^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}}{(2\pi kT)^{3/2}} \quad (9)$$

Donde $d\bar{n}/dv$ es la distribución de velocidades de las partículas, N es el número total de partículas, m la masa de las partículas, k la constante de Boltzmann y T la temperatura.

A su vez la distribución excitación de los átomos sigue la de *Maxwell-Boltzmann*,

$$\bar{n}_i = \frac{N g_i e^{-\beta E_i}}{\sum_j g_j e^{-\beta E_j}}$$

(10)

Donde \bar{n}_i es el número de partículas en el estado i , g_i y g_j son la degeneración del nivel de energía en el estado i y j respectivamente $i > j$, E_i y E_j los niveles de energía de los estados i y j para $i > j$ y $\beta = 1/kT$.

Por otra parte, la distribución de equilibrio entre diferentes estados de ionización debe estar dada por la ecuación de *Saha- Boltzmann*.

$$\frac{n_a^{II}(T)}{n_a^I(T)} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2U_a^{II}(T)}{U_a^I(T)} e^{-\left(\frac{E^{ion}}{kT} \right)} \frac{1}{n_e} \quad (11)$$

Donde h es la constante de planck, n_a es el número de partículas de la especie a en los estados ionizados a considerar, U_a la función de partición de la especie a en los estados ionizados a considerar y n_e la densidad electrónica.

Finalmente, la distribución de energía de la radiación emitida debe cumplir con la del cuerpo negro (distribución de Planck).

$$\varepsilon(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)} \quad (12)$$

Donde ν es el número de onda.

En equilibrio térmico, cada proceso está exactamente equilibrado por su proceso inverso (excitación/desexcitación, ionización/recombinación, emisión/absorción), esto es conocido como principio de equilibrio detallado.

3.3. Plasma ópticamente delgado.

Un plasma es considerado ópticamente delgado cuando la radiación emitida atraviesa y escapa del plasma sin sufrir una absorción o dispersión significativa [55-59]. Si se considera el modelo de dos niveles para la emisión atómica, el número de fotones emitidos y absorbidos respectivamente por unidad de tiempo, volumen y longitud de

onda λ por una barra de plasma homogénea de longitud l en el equilibrio térmico se puede escribir en la forma

$$dn_p(\lambda, x) = \varepsilon'(\lambda)dx - \kappa(\lambda)n_p(\lambda, x)dx \quad (13)$$

Donde $\varepsilon'(\lambda)$ y $\kappa(\lambda)$ representan respectivamente el número de fotones emitidos y absorbidos por unidad de tiempo y por volumen a una longitud de onda dada, siendo:

$$\varepsilon'(\lambda) = \frac{1}{4\pi} A_{ji} n_j L(\lambda) \quad (14)$$

$$\kappa(\lambda) = \frac{\lambda_0^4}{8\pi c} A_{ji} g_j \frac{n_i}{g_i} \left(1 - \frac{n_j g_i}{n_i g_j} \right) L(\lambda) \quad (15)$$

Donde A_{ji} es la probabilidad de transición de la línea, n_j el número de partículas en el estado j y $L(\lambda)$ el perfil de la línea espectral. Si en los plasmas LIBS la cantidad de electrones libres es lo suficientemente alta, el campo eléctrico de los mismos modifica ligeramente los niveles de energía de los átomos e iones presentes en el plasma. En consecuencia, el perfil predominante en las líneas espectrales emitidas en este tipo de plasma es de tipo Lorentziano.

Integrando la ecuación (14) y considerando que la energía correspondiente a $\varepsilon'(\lambda)$ puede ser expresada como $\varepsilon(\lambda) = \varepsilon'(\lambda) hc/\lambda_0$, se tiene que:

$$I(\lambda) = \left(\frac{\varepsilon(\lambda)}{\kappa(\lambda)} \right) (1 - e^{-\kappa(\lambda)l}) \quad (16)$$

Siendo $I(\lambda)$ la intensidad de los fotones emitidos, $\varepsilon(\lambda)$ la energía por unidad de volumen, tiempo y a una longitud de onda dada, $\kappa(\lambda)$ el coeficiente de absorción y l la longitud del plasma en la dirección de observación de la radiación emitida.

Si se observa detenidamente la ecuación (16), el término $\kappa(\lambda)$ está asociado a la capacidad que tiene el plasma de absorber la radiación, en este caso la emitida por si mismo, mermando así la intensidad. No obstante, si se supone el caso de un valor de $\kappa(\lambda)l \ll 1$, se obtiene que $I(\lambda) \approx \varepsilon(\lambda)l$. Cuando esta condición se satisface se dice que el plasma es ópticamente delgado.

Al sustituir la expresión obtenida por la ecuación (14) y considerando que n_j sigue una distribución de Maxwell-Boltzmann (ecuación (10)) ya que se encuentra en equilibrio térmico, se obtiene que:

$$I(\lambda, l) = \frac{hc}{4\pi\lambda_0} A_{ji} n_j L(\lambda) l = \frac{hc}{4\pi\lambda_0} A_{ji} N g_j \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{U(T)} L(\lambda) l \quad (17)$$

La expresión obtenida en (17) corresponde a la intensidad en cada punto del perfil de la línea espectral de un plasma ópticamente delgado y en equilibrio térmico. Por lo tanto, la intensidad total emitida por la misma será la integral en longitud de onda a lo largo de todo su perfil.

Esta ecuación permite, de manera simple, relacionar la intensidad de una línea espectral con la temperatura.

3.4. Equilibrio Termodinámico Local (ETL).

En un plasma completamente opaco todos los fotones generados en el interior del mismo son re-absorbido, (principio de equilibrio detallado). Sin embargo, de acuerdo a las características de un plasma dado los fotones generados en el interior del mismo, pueden escapar sin ser re-absorbidos. En este caso el plasma no es completamente opaco y por lo tanto su radiación no corresponde a un cuerpo negro.

Si la energía asociada con la radiación es mucho menor que las otras involucradas, se puede suponer que las desviaciones del equilibrio térmico de la radiación no afectan en gran medida los otros equilibrios termodinámicos. El principio de equilibrio detallado requiere que en equilibrio termodinámico las tasas colisionales y radiativas deben ser balanceadas separadamente.

Si los procesos colisionales son mucho mayores que los procesos radiativos, las pérdidas de energía debidas a la radiación pueden ser despreciadas. En consecuencia no se cumple la condición de equilibrio para un Cuerpo Negro. No, obstante bajo estas condiciones, este tipo de plasma sigue obedeciendo las distribuciones de Maxwell, Boltzmann y Saha-Boltzmann. Por lo tanto, la temperatura de excitación de los átomos y los iones será determinada principalmente por las colisiones inelásticas con los electrones.

A fin de asegurar una alta tasa de colisiones para conseguir el ETL, es necesaria tener una densidad electrónica tal que las colisiones sean el proceso dominante. El criterio de McWhirter establece una condición que debe cumplir la densidad electrónica para garantizar el ETL:

$$n_e(\text{cm}^{-3}) > 1.6 \cdot 10^{12} T^{\frac{1}{2}} (\Delta E)^3 \quad (18)$$

Esta relación garantiza el ETL sólo para un plasma homogéneo, estacionario y ópticamente delgado. Un estudio extenso fue realizado por G. Cristoforetti y colaboradores [47] en el cual se establece que para los plasmas LIBS, define una condición necesaria, pero no suficiente, para que se cumplan las condiciones de ETL.

3.4.1. Determinación de la Temperatura en un plasma ópticamente delgado en ETL.

De acuerdo a la descripción hecha sobre un plasma en ETL, la intensidad integrada de una línea espectral dada por la ecuación (17) puede ser escrita de la siguiente manera:

$$I_{\lambda} (t) = F(\lambda) g_k A_{kj} N(t) \frac{\exp(-E_k/kT(t))}{U(T(t))} \quad (19)$$

Siendo $F(\lambda_n)$ es el factor de respuesta del equipo el cual que toma en cuenta la eficiencia espectral del sistema.

Experimentalmente la determinación de la temperatura del plasma puede ser realizada del siguiente modo:

$$\ln \left(\frac{I(\lambda)}{A_{kj} g_k} \right) = - \frac{E_k}{kT(t)} + \ln \left(\frac{F(\lambda) N(t)}{U(T)} \right) \quad (20)$$

Si se realiza un gráfico de $\ln(I(\lambda)/g_k A_{kj})$ en función de E_k , correspondiente a varias líneas espectrales de la misma especie se obtiene una sucesión de puntos alineados sobre una recta de pendiente $-1/kT$ tal como se muestra en la Figura. 10.

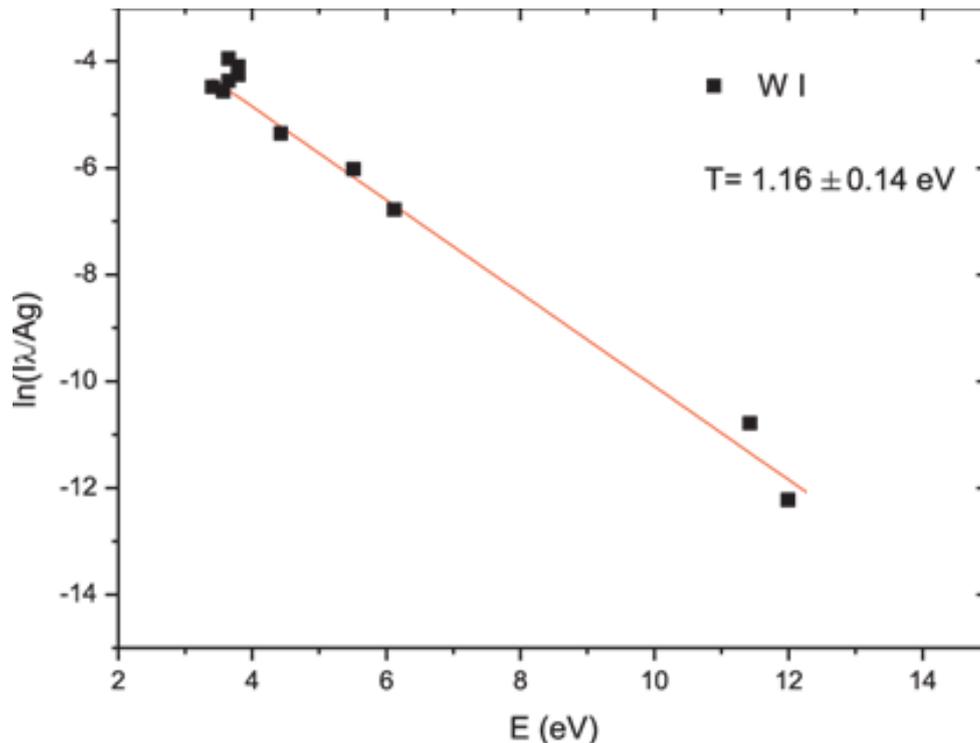


Figura. 10 – Boltzmann Plot para las líneas de W I.

A este método se le conoce como *Boltzmann Plot (Gráficas de Boltzmann)* y permite relacionar la intensidad de una serie de líneas espectrales con sus niveles de energía superiores para la obtención de la temperatura del plasma [55-62].

3.5. Auto-Absorción de Líneas Espectrales y efecto matriz.

La auto-absorción es un fenómeno que ocurre en los espectros de emisión cuando el material que emite la radiación es también el que se encuentra en el camino óptico. En otras palabras, la radiación emitida desde el interior del plasma es parcial o totalmente reabsorbida por sí mismo.

En el caso de un espectro de emisión, la auto-absorción se produce cuando la emisión se produce en una región densa del material, como en el núcleo de un plasma, lo que significa que los fotones emitidos por los átomos o iones excitados tienen una alta probabilidad de ser absorbidos por las especies en el camino hacia el detector. Como resultado, la intensidad de las líneas espectrales emitidas puede disminuir

significativamente su intensidad, en especial en aquellas cuyas probabilidades de transición sean altas (líneas resonantes).

La auto-absorción es el un problema importante en la interpretación de espectros, ya que puede llevar a una sobreestimación o subestimación de la intensidad de las líneas espectrales, lo que puede conducir a errores en la determinación de la concentración, la temperatura y la densidad electrónica. Por lo tanto, es importante tener en cuenta la posibilidad de auto-absorción en la interpretación de los espectros.

El cociente de la intensidad integrada de una línea espectral observada con respecto a la misma línea en condiciones ópticamente delgada, teniendo en cuenta la ecuación (16) resulta:

$$\frac{I^\lambda}{I_0^\lambda} = \frac{1 - e^{-\kappa_\lambda l}}{\kappa_\lambda l} \quad (21)$$

Uno de los métodos mayormente utilizado para la corrección de auto-absorción es el propuesto por A. M. El Sherbini y colaboradores [46], donde demuestran que:

$$\frac{I^\lambda}{I_0^\lambda} = SA^\beta \quad (22)$$

Con $\beta = 0,46$. SA es conocido como coeficiente de auto-absorción cuyo valor está comprendido $0 < SA < 1$, por lo tanto ideal de SA es 1 indicando ausencia de auto-absorción.

Experimentalmente determinar los valores de SA para un conjunto de líneas espectrales mediante la ecuación (22) suele ser prácticamente imposible en la mayoría de casos ya que, en el espectro, solo se dispone de la intensidad auto-absorbida. Sin embargo, existe la forma de relacionar el coeficiente SA con el ancho de la línea, bajo la siguiente relación [43]:

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_0} = SA^\alpha \quad (23)$$

Con, $\alpha = -0,54$.

Y teniendo en cuenta que $\Delta\lambda_0 = 2W_s n_e$ donde W_s es el coeficiente Stark y n_e la densidad electrónica, se obtiene:

$$SA = \left(\frac{\Delta\lambda}{2W_s n_e} \right)^{1/\alpha} \quad (24)$$

La ecuación (24) es interesante porque relaciona el ancho de una línea espectral obtenido experimentalmente con la densidad electrónica, por lo tanto si se conoce el coeficiente Stark de una línea espectral dada es posible determinar su coeficiente de auto-absorción. Como se deduce de dicha ecuación, el SA para una línea espectral depende de las condiciones en que fue generado el plasma.

Una de las causas que puede modificar la intensidad de una línea espectral está dado por el efecto matriz. El efecto matriz consiste en una disminución o aumento de la intensidad de las líneas espectrales de un componente debido a la presencia de otros componentes.

Por ejemplo: Los broncees son prácticamente aleaciones binarias Cu-Zn (latón). En estas aleaciones binarias, si la concentración de cobre aumenta, la de zinc debe disminuir ($\% \text{Cu} + \% \text{Zn} \sim 100\%$). Cuando la concentración de zinc disminuye, la reflectividad de la muestra a la longitud de onda del láser ($1 \mu\text{m}$) aumenta. Si aumenta la reflectividad, menos energía láser llega a la muestra, por lo tanto, la masa ablacionada disminuye. Esto puede apreciarse mejor en las gráficas de la Figura. 11.

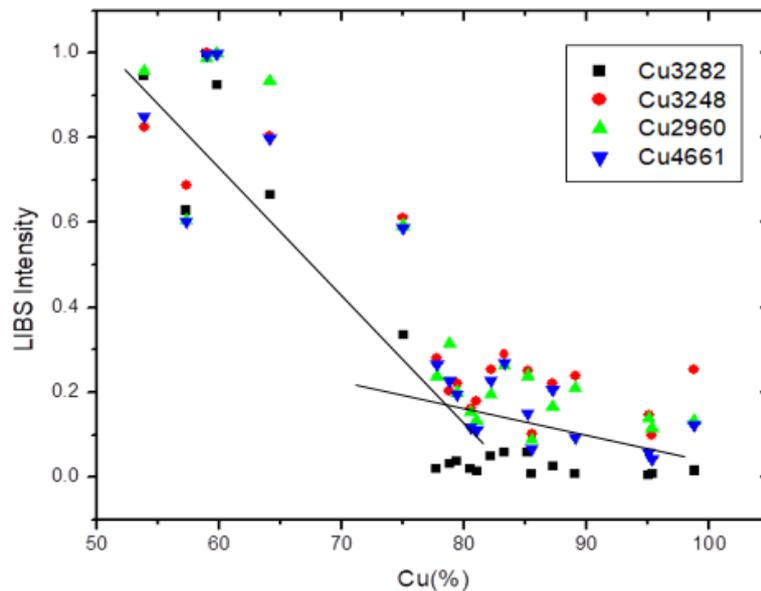


Figura. 11 – cambio en la intensidad de las líneas espectrales de Cu debido a la composición de una aleación Cu- Zn a la misma energía de pulso laser.

A medida que aumenta la concentración de cobre en la muestra, la masa ablacionada disminuye debido a que la reflectancia aumenta, esto ocurre porque que en las primeras instancias de interacción del pulso laser sobre la superficie, parte de la energía es

reflejada, al aumentar la reflectancia mayor energía se pierde en este proceso lo que termina en la formación de un plasma menos caliente, en consecuencia, disminuye la señal LIBS, que es proporcional a la masa ablacionada.

Capítulo 4: 3D Boltzmann Plot.

En el año 2015 F. Bredice y colaboradores [63] publicaron un nuevo método para el análisis de líneas espectrales de los espectros LIBS. Dicho método toma en consideración algunos aspectos la evolución temporal de la emisión del plasma.

Este método se conoce como 3D Boltzmann Plot porque el eje de tiempo se agrega al diagrama convencional del Boltzmann Plot para analizar la evolución temporal del espectro de plasma.

En el Capítulo 3 fue visto que durante el intervalo de tiempo en el que el plasma se puede considerar en condiciones LTE, su temperatura se define y se puede determinar, por ejemplo, a través de los métodos gráficos Boltzmann o Saha -Boltzmann.

En un Boltzmann Plot, la pendiente obtenida de la gráfica es generalmente determinada a partir del mejor ajuste lineal para la recta representada por $\ln(I_j/g_jA_{ji})$ en la ordenada y E_j en la abscisa, para cada línea espectral que sea ópticamente delgada (o que haya sido corregida por auto-absorción). Para el caso de plasmas transitorios en el tiempo, donde el mismo va cambiando las intensidades de las líneas espectrales hasta extinguirse (como es el caso de LIBS) agregar la variable tiempo (t) permite construir una superficie en el espacio definidas por las siguientes coordenadas rectangulares: $X=$ Energía, $Y=$ Tiempo, $Z= \ln(I_j/g_jA_{ji})$. Dicho esto, esta superficie será nombrada en los siguientes tópicos como “Superficie de Boltzmann” tal y como se muestra en la Figura. 12.

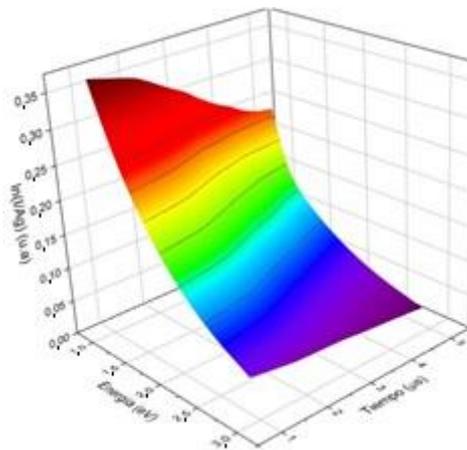


Figura. 12 - superficie de Boltzmann teórica.

Esta superficie está determinada por la evolución temporal del $\ln(I_j/g_jA_{ji})$ para cada línea espectral. En este capítulo será demostrado que la Superficie de Boltzmann puede

ser representada por un número reducido de constantes, las cuales serán llamadas B_i y δ_i . De esta forma será posible describir la evolución temporal de la temperatura del plasma como una función de las constantes [63-66]. Otra forma de definir el la superficie de Boltzmann es con el eje $Z = \ln(I/I_0)$, donde I_0 es la intensidad a $t = t_0$ (generalmente para el primer valor de tiempo obtenido experimentalmente), de esta forma, la evolución temporal relativa puede ser determinada sin conocer parámetros propios de las líneas como las probabilidades de transición y la degeneración del nivel superior de la transición

4.1. Principio teórico del Método.

El método de 3D Boltzmann Plot es una extensión del método tradicional de Gráficas de Boltzmann, por lo tanto, es necesario asumir que el plasma cumple con las condiciones de ser ópticamente delgado y en ETL para el intervalo de tiempo considerado.

Bajos estas condiciones la intensidad integrada de una línea espectral obedece a la ecuación (19) para un tiempo t determinado.

Si un plasma inducido por láser (LIP) está en estado ETL y es ópticamente delgado, la temperatura puede ser determinada por un Gráfico de Boltzmann mediante la ecuación (20). La ecuación (20) es un caso genérico aplicable a cualquier tiempo, esta puede ser reescrita mediante una serie de potencia de, obteniéndose

$$I_{\lambda_n}(t) = I_{\lambda_n}(0) e^{\sum_{i=1}^S b_i(t-t_0)^i} \quad (25)$$

Donde

$$\sum_{i=1}^S b_i(t-t_0)^i$$

Es un polinomio de grado S e I_0 es la intensidad integrada a tiempo $t = t_0$. Es comúnmente ente considerado $t_0 = 0$ y re-escalar el intervalo de tiempo a trabajar acorde a esta asunción. Obteniéndose:

$$\ln\left(\frac{I_{\lambda_n}(t)}{I_{\lambda_n}(0)}\right) = \sum_{i=1}^S b_i t^i \quad (26)$$

Asimismo, si se considera el cociente entre las intensidades integradas para cualquier valor de t entre el valor de tiempo $t = 0$, se puede encontrar:

$$\frac{\ln(I_{\lambda_n}(t))}{\ln(I_{\lambda_n}(0))} = E_n \left(\frac{1}{kT(0)} - \frac{1}{kT(t)} \right) + \ln\left(\frac{N(t)U(0)}{N(0)U(T)}\right) = \sum_{i=1}^S b_i t^i \quad (27)$$

Si se repite el procedimiento para otra línea espectral y se realiza la resta con la ecuación (27), se obtiene:

$$\sum_{i=1}^S (b_i^n - b_i^k) t^i = (E_n - E_k) \left(\frac{1}{kT(0)} - \frac{1}{kT(t)} \right) \quad (28)$$

Rescribiendo:

$$\frac{\sum_{i=1}^S (b_i^n - b_i^k) t^i}{(E_n - E_k)} = \left(\frac{1}{kT(0)} - \frac{1}{kT(t)} \right) \quad (29)$$

Si se observa detenidamente la expresión obtenida en (29), el término a la derecha de la igualdad siempre va a satisfacer la sustracción de los coeficientes correspondientes a cualquier par de líneas espectrales de la misma especie. Por lo tanto para cualesquiera pares de líneas a considerar se puede expresar lo siguiente:

$$\frac{b_1^n - b_1^k}{E_n - E_k} = B_1; \quad \frac{b_2^n - b_2^k}{E_n - E_k} = B_2 \dots \frac{b_s^n - b_s^k}{E_n - E_k} = B_s \quad (30)$$

$$\therefore \sum_{i=1}^S B_i t^i = \left(\frac{1}{kT(0)} - \frac{1}{kT(t)} \right)$$

De acuerdo a la definición dada en (30) y considerando la ecuación (27), las constantes B_i son las pendientes de las rectas generadas a partir del ajuste lineal dado para los respectivos valores de b_i en función de la energía para cada línea espectral a considerar. Por lo tanto se tiene que:

$$\frac{\ln(I_{\lambda_n}(t))}{\ln(I_{\lambda_n}(0))} = \sum_{i=1}^S b_i t^i = E_n \sum_{i=1}^S B_i t^i + \ln\left(\frac{N(t)U(0)}{N(0)U(T)}\right) \quad (31)$$

Si se considera el caso:

$$E_n \rightarrow 0 \therefore \sum_{i=1}^S b_i t^i \rightarrow \ln \left(\frac{N(t)U(0)}{N(0)U(T)} \right)$$

Se puede definir para el conjunto de valores de b_i una serie de potencias respectiva:

$$\ln \left(\frac{N(t)U(0)}{N(0)U(T)} \right) = \sum_{i=1}^S \delta_i t^i \quad (32)$$

Entonces:

$$\frac{\ln(I_{\lambda_n}(t))}{\ln(I_{\lambda_n}(0))} = \sum_{i=1}^S b_i t^i = E_n \sum_{i=1}^S B_i t^i + \sum_{i=1}^S \delta_i t^i$$

$$\frac{\ln(I_{\lambda_n}(t))}{\ln(I_{\lambda_n}(0))} = \sum_{i=1}^S b_i t^i = \sum_{i=1}^S (B_i E_n + \delta_i) t^i \quad (33)$$

La ecuación (33) permite construir la superficie de Boltzmann para las coordenadas $Z = \ln(I_{\lambda_n}(t))/\ln(I_{\lambda_n}(0))$, $Y = \text{Tiempo}$ y $X = \text{Energía}$.

A partir del conocimiento de estas constantes, es posible determinar los valores de B_i de cualquier línea si se conoce su nivel superior de energía y, por lo tanto, obtener toda la información sobre su evolución temporal.

Cabe destacar que los errores en las mediciones de las intensidades de la línea espectral en diferentes momentos debido a las incertidumbres en la respuesta espectral del detector u otros factores que son independientes del tiempo pueden considerarse como una constante multiplicativa de estas intensidades y no afectar los valores de los coeficientes b_i , en consecuencia, de las constantes B_i .

El enfoque del 3D Boltzmann Plot puede ser especialmente útil en esos casos, donde la información de la línea espectral no está completamente disponible para fines analíticos.

Este procedimiento tiene una aplicación directa para la determinación de las condiciones LTE en plasmas multielementales y en la determinación del intervalo de tiempo durante el cual ocurre esta situación. De hecho, si el plasma multielemental está en condiciones de LTE, significa que las evoluciones temporales de la $\ln(I_{\lambda_n}(t)/I_{\lambda_n}(0))$ de cada línea perteneciente a los diferentes elementos presentes en la muestra deben permanecer en la superficie de Boltzmann.

4.2 Evaluación de ETL y Temperatura.

Una de las aplicaciones más relevantes del método de 3D Boltzmann Plot, es la evaluación de condiciones de ETL y, posteriormente, determinación de la temperatura del plasma y su evolución temporal como función de las constantes B_i .

El método de 3D Boltzmann Plot, es en resumen, una evaluación temporal de los métodos de Boltzmann Plot por lo que el método puede evaluar las señales espectrales para determinar condiciones de ETL con la ventaja de no requerir las propiedades físicas de las líneas (probabilidades de transición, degeneración de estados).

En capítulos anteriores fue discutida la importancia de un plasma en ETL. Los métodos clásicos establecen que si el sistema obedece una linealidad en la gráfica $y = \ln(I/A_g)$; $x = E$; y cumple con el criterio de McWhirter, se considera, que en ese instante de tiempo, el sistema cumple con ETL. Esto debe ser evaluado individualmente en cada instante de tiempo a estudiar.

Un criterio similar es tenido en cuenta con el método de 3D Boltzmann Plot, en este caso son las constantes B_i las que establecerán la condición de ETL. Un ejemplo de esto, es el citado por F. Bredice [66] en donde aplican el método para evaluar la evolución temporal con la ecuación (33) de la emisión de Cu I en 515,32 nm. Para este caso fueron necesarias dos constantes b_1 y b_2 para obtener el ajuste más adecuado.

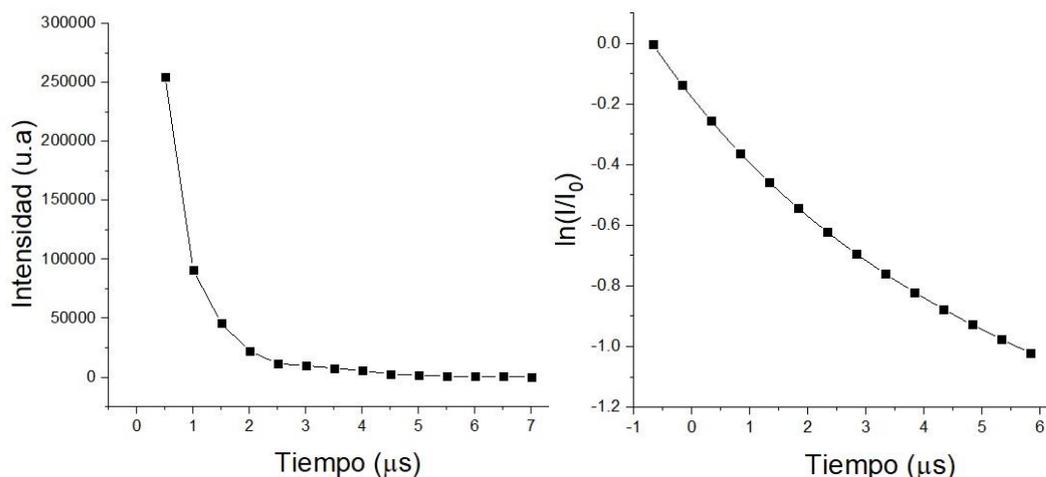


Figura 13 - Evolución temporal de la intensidad relativa (derecha) e intensidad integrada (izquierda) de la línea de Pb I en 500,54 nm.

La cantidad de constantes b_i , en principio, tienen estrecha relación con la calidad de la línea espectral, es visto, comúnmente que a mayor grado de polinomio las líneas suelen presentar problemas en las intensidades registradas por el detector, bien sea por fenómenos de auto-absorción o auto-inversión.

La representación gráfica de la evolución temporal de un plasma en ETL es fácilmente apreciable en la gráfica de la ecuación (33) de $y = b_i$; $x = E$; la cual debe obedecer un ajuste lineal. Si todos los valores de b_i puntos para cada nivel de energía E ajustan una línea recta, indica que la evolución temporal del plasma en el intervalo de tiempo considerado para el análisis se encuentra en ETL, y esto debe cumplirse para todos los valores B_i obtenidos de esta forma (la pendiente). Un gráfico teórico de este comportamiento puede observarse en la Figura 14 [63].

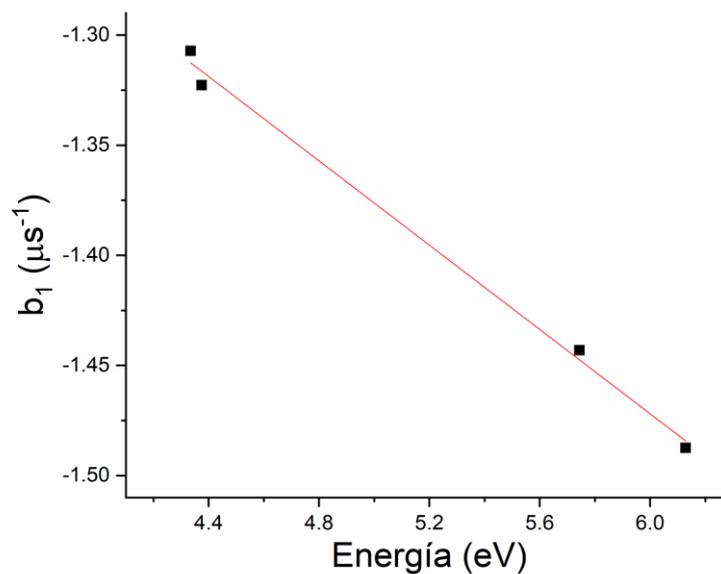


Figura 14 - Gráfico de b_1 contra energía en Pb.

Gráficos análogos son obtenidos para todos los valores de $b_2, b_3 \dots b_i$. Teniendo todos que presentar un ajuste lineal para poder considerar así un plasma en ETL.

Una vez confirmada la condición de ETL del plasma mediante la obtención de las constantes B_i , estas pueden ser utilizadas para determinar la evolución temporal de la temperatura. Tomando en cuenta la ecuación (30), esta puede ser reescrita de la siguiente forma:

$$kT(t) = \frac{kT(0)}{1 - kT(0) \sum_{i=1}^s B_i t^i} \quad (34)$$

La ecuación (34) permite determinar la temperatura del plasma en cualquier intervalo de tiempo válido para la constante B_i siempre y cuando el valor $T(0)$ sea conocido. Esto implica que siempre que sea conocida con gran precisión el valor de $T(0)$, es posible determinar todos los valores de temperatura para los cuales el plasma se encuentre en ETL, utilizando las constantes B_i sin necesidad de tener valores conocidos o precisos de los parámetros de una línea espectral.

Capítulo. 5: Determinación de Probabilidades de Transición.

En este capítulo se presenta una estrategia para la determinación de la probabilidad de transición atómica de las líneas de emisión de un elemento dado utilizando el método de 3D Boltzmann Plot.

Como ejemplo y prueba del método propuesto, fueron adquiridos varios espectros resueltos en el tiempo durante la ablación con láser de una muestra de tungsteno (W) puro a diferentes energías. Los espectros fueron adquiridos en el intervalo de tiempo comprendido entre $1\mu\text{s}$ a $4\mu\text{s}$ después del impacto laser sobre el filamento, el plasma se encontraba ETL.

La idea principal del método propuesto fue utilizar las bases teóricas del 3D Boltzmann Plot para determinar la probabilidad de transición de una línea espectral dada utilizando otra probabilidad de transición perfectamente conocida como referencia y generar una dependiente de las constantes B_i .

Para ello, considérese el cociente de intensidades integradas de dos líneas espectrales de la misma especie según la ecuación (19):

$$\frac{I_{kj}(t)}{I_{lm}(t)} = \frac{g_k A_{kj}}{g_l A_{lm}} e^{-(E_k - E_l) \left(\frac{1}{kT(t)} \right)} \quad (35)$$

Sustituyendo en la ecuación (35) la ecuación (34) en el término de $1/kT(t)$, se obtiene:

$$\frac{I_{kj}(t)}{I_{lm}(t)} = \frac{g_k A_{kj}}{g_l A_{lm}} e^{-(E_k - E_l) \left(\frac{1}{kT(0)} - \sum_{i=1}^S B_i t^i \right)} \quad (36)$$

De la ecuación (36) es posible determinar las probabilidades de transición relativa, siempre y cuando los valores de $T(0)$ y B_i hayan sido determinados previamente. Es posible observar también de la ecuación. (36) construye una matriz de $N \times M$ ecuaciones donde N sería el número de líneas a estudiar y M el número de retrasos temporales considerados en los espectros adquiridos. En este caso particular, el intervalo de tiempo reajustado fue $t_0 = 0s$ hasta $t = 3\mu s$ con tasa de crecimiento de $0,5\mu s$ (6 tiempos).

Dado que el método requiere el uso de los parámetros de una línea espectral como referencia para la determinación, la misma (y en consecuencia, todas las demás) deben ser ópticamente delgadas, por lo que es necesario realizar cualquier corrección a las intensidades de las mismas de ser necesario. En general, cuando son estudiadas muestras puras las líneas tienden a sufrir problemas de auto-absorción [67-75], por lo que es necesario realizar las correcciones correspondientes para la aplicación adecuada del método (y de cualquier otro).

5.1. Corrección por auto-absorción.

El problema de auto-absorción es esperable que ocurra cuando se analiza un plasma de LIBS en metales puros. En un experimento LIBS sobre tungsteno, el espectro resultante es abundante en líneas espectrales y ha sido ampliamente reportada una tendencia alta de auto-absorción.

En este caso, fue observado dicha tendencia en los espectros a estudiar, en consecuencia, las correcciones pertinentes fueron realizadas. Debido a que anteriormente fue planteada la evaluación del cociente de intensidades integradas, lo interesante en este experimento es determinar la evolución temporal de SA y no sus valores por separado.

Por lo tanto la evolución temporal de las intensidades relativas fue corregida calculando la evolución temporal de la auto-absorción relativa asociada a dichas intensidades, es decir:

$$\frac{\ln(I_{\lambda_n}(t))}{\ln(I_{\lambda_n}(0))} = \frac{\ln(I_{\lambda_n}^*(t))}{\ln(I_{\lambda_n}^*(0))} \left[\ln \left(\frac{SA(\lambda,t)}{SA(\lambda,0)} \right)^\beta \right] \quad (37)$$

Lo cual es lo mismo a:

$$\frac{\ln(I_{\lambda_n}(t))}{\ln(I_{\lambda_n}(0))} - \frac{\ln(I_{\lambda_n}^*(t))}{\ln(I_{\lambda_n}^*(0))} = \sum_{i=1}^S (b_i^\lambda - b_i^{\lambda^*}) t^i = \ln \left(\frac{SA(\lambda,t)}{SA(\lambda,0)} \right)^\beta \quad (38)$$

Los coeficientes $b_i^{\lambda^*}$ son los coeficientes del 3D Boltzmann Plot asociados a la evolución temporal de la auto-absorción.

Asimismo, la corrección planteada para la evolución temporal del cociente de dos líneas espectrales expresada en la ecuación (36), fue:

$$\frac{I(\lambda,t)}{I_{ref}(\lambda,t)} = \frac{I^*(\lambda,t)}{I_{ref}^*(\lambda,t)} \left[\left(\frac{SA(\lambda_{ref},t)}{SA(\lambda,t)} \right)^\beta \right] \quad (39)$$

Las ecuación (39) son las correcciones en intensidad integrada para el caso de la evolución temporal relativa de una la línea espectral dada.

Anteriormente fue explicado que los métodos comúnmente utilizado para calcular los SA es utilizando la ecuación (21) en el cual se determina primero el coeficiente de absorción (λ). Otro método es mediante la ecuación (24) en el cual es necesario conocer el coeficiente Stark (w_s). Sin embargo para el segundo caso no fue posible aplicarlo a todas las línea deseadas ya que, fue reportado, en primera instancia, solo los coeficientes Stark para las líneas W I en 426,94; 429,46 y 430,21 nm [59].

Por esta razón, ambos métodos fueron aplicados para comparar los resultados para las líneas espectrales antes mencionadas.

El cálculo de (λ) fue realizado con la ecuación (15) asumiendo un perfil de tipo Lorentziano y una densidad de partículas alrededor de 10^{-17}cm^{-3} , se hizo esta suposición ya que la densidad electrónica fue alrededor 10^{-16}cm^{-3} y si un plasma está en ETL, tanto la densidad electrónica como la densidad de partículas deben ser comparable máximo con un orden de magnitud de diferencia.

Para el segundo caso, si es considerado un valor de tiempo t , el cociente de SA de dos líneas espectrales no depende de la densidad electrónica. A su vez, si una de las líneas espectrales se usa como referencia, se tiene que:

$$\left(\frac{SA_{ref}}{SA}\right)^\beta = \left(\frac{\Delta\lambda.W_{ref}}{\Delta\lambda_{ref}.W_s}\right)^{\frac{\beta}{\alpha}} \quad (40)$$

La ecuación (40), en primera instancia, es efectiva siempre que sea conocido con muy buena exactitud el coeficiente Stark de la línea de referencia.

A pesar de todas las aproximaciones hechas, las determinaciones realizadas con respecto a las líneas conocidas no excedieron el 20% del error al ser comparadas por los otros métodos.

5.2. Arreglo experimental para el análisis espectral de Tungsteno mediante LIBS.

El sistema LIBS utilizado para las mediciones informadas consiste en un espectrómetro de cámara Libspector junto con un espectrómetro Aryelle-Butterfly (Lasertechnik Berlin-LTB) equipado con un ICCD (Istar Modelo DH334T 18F- 03 - 27a por Andor) y un láser B Nd: Yag de Quantel (Francia) con una tasa de repetición máxima de 10 Hz y una longitud de onda de 1064 nm. El equipo fue calibrado tanto en longitud de onda como radiométricamente y durante el experimento la temperatura y la humedad fueron monitoreados para garantizar las mismas condiciones ambientales a lo largo de todo el experimento. El pulso láser se centró en la punta de un cable de tungsteno puro (espiK5414ax) con un diámetro de 2 mm, utilizando una lente de enfoque de 250 mm de distancia focal. La muestra se colocó en el enfoque de la viga por un telescopio óptico. El diámetro del área de impacto del láser en la superficie de la muestra fue aproximadamente 0,6 mm. La radiación de plasma se dirigió al espectrómetro por espejos y fibra óptica.

En el experimento, la adquisición de los espectros LIBS fue a varios retrasos veces, de 1 a 5 μ s con un paso de 0,5 μ s después de la ablación. Cada espectro correspondió a la acumulación de 100 pulsos láser. Después Cada acumulación, la muestra se movió para

evitar la formación de cráteres profundos. Las mediciones fueron repetidas para energías pulso láser de 29, 125 y 162 mJ.

5.3. Cálculo de las probabilidades de transición.

En primera instancia los efectos de auto-absorción fueron evaluados con respecto a la línea de referencia W I en 429,46 nm. La Tabla. 1 muestra los valores relativos de SA con respecto a la línea, utilizando las consideraciones previamente dichas.

Tabla 1 – cocientes de los coeficientes de auto-absorción calculados con la línea $[SA(429,46,t)/SA(\lambda,t)]^\beta$ calculados de la ecuación 38 y 12 para energía de pulso 125mJ [75].

Longitud de onda (nm)	FWHM (nm) ^a	Coefficientes Stark (nm) ^b	$(SA_{ref}/SA)^\beta$ ^c	$(SA_{ref}/SA)^\beta$ ^d
426,94	0,060	0,0634	0,77	0,73
429,46	0,065	0,0513	-	-
430,21	0,054	0,0330	1,18	0,98

^a Valores correspondientes a energía de laser 125mJ y 1 μ s después de la ablación.

^b referencia [62].

^c calculados con ecuación (40).

^d calculados con ecuación (15).

En la Tabla 1 es posible observar que los valores no difieren sustancialmente entre ambos métodos, esto implica que las suposiciones realizadas en ambos casos fueron acertadas. Como era previsto, los valores indican auto-absorción de las líneas, inclusive de la referencia, y además muy diferentes entre las líneas espectrales. Por lo que sí es requerido corregir la evolución temporal.

La evolución temporal relativa de los SA para todas las líneas utilizadas puede observarse en la Figura. 15 [75].

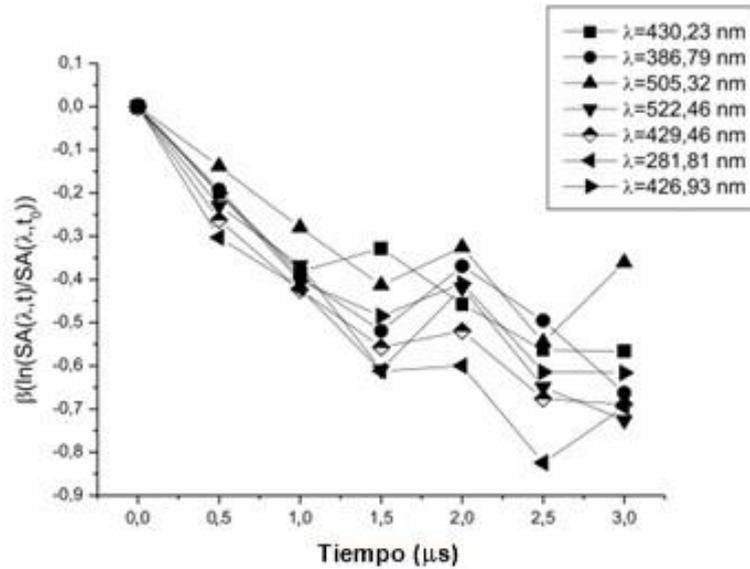


Figura 15 – evolución temporal del $\ln[SA(\lambda,t)/SA(\lambda,0)]^b$ para las líneas de W I estudiadas para la energía de pulso 125mJ [75].

Dado que anteriormente fue demostrado que la diferencia entre los métodos era poca, para la evolución temporal relativo fue empleado el cálculo de SA mediante el (λ) con las consideraciones hechas previamente y para las densidades electrónicas asociadas a los retrasos temporales. Además el cálculo fue realizado para todas las energías de pulsos utilizadas en los experimentos. En las condiciones experimentales de empleadas de la Figura 15 se observa que el valor absoluto máximo de $\ln [(SA (\lambda, T)/SA (\lambda, T_0))] \beta$ es 0,8 para la línea W I a 281.81 nm. Esto demuestra que descuidar la auto-absorción daría lugar a un error sustancial en el coeficiente de transición correspondiente.

La Figura. 16 muestra la evolución temporal de la línea W I en 429,46 nm para las tres energías de pulsos.

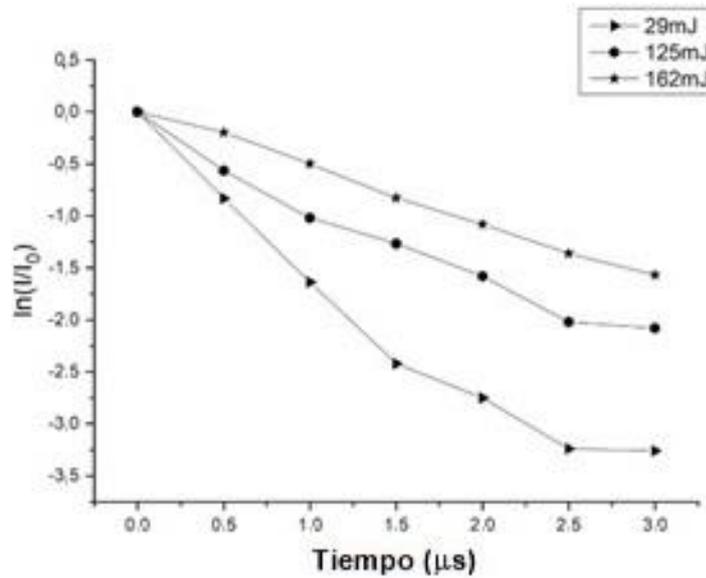


Figura. 16 – Evolución temporal $\ln(I/I_0)$ de la línea W I en 429,46nm para las energías de láser utilizadas [75].

Las intensidades integradas fueron normalizadas considerando $t_0 = 1\mu s$ después de impactado el pulso laser sobre la muestra [75]. La misma gráfica fue realizada para todas las líneas espectrales utilizadas con el fin de obtener los valores de b_i . Para este experimento, fueron obtenidos b_1 y b_2 para todas las líneas. Los valores obtenidos pueden apreciarse en la Tabla. 1.

λ (nm)	E_k (eV)	29mJ				125mJ			
		b_1 (1/ μs)	Δb_1 (1/ μs)	b_2 (1/ μs^2)	Δb_2 (1/ μs^2)	b_1 (1/ μs)	Δb_1 (1/ μs)	b_2 (1/ μs^2)	Δb_2 (1/ μs^2)
281,81	5,169439	-2,1753	0,31646	0,34731	0,10135	-2,99639	0,22909	0,54602	0,07337
386,79	3,570403	-1,42707	0,15964	0,21486	0,05113	-2,29622	0,1585	0,3494	0,05076
429,46	3,252077	-1,48649	0,14383	0,21481	0,04606	-2,37539	0,0514	0,37991	0,01646
426,93	3,269126	-1,22774	0,12838	0,14131	0,04111	-2,05875	0,18177	0,35458	0,05821
430,23	3,247047	-1,15053	0,18158	0,11682	0,05815	-2,06924	0,25732	0,33051	0,08241
505,32	2,659945	-0,9586	0,21616	0,09411	0,06923	-1,76346	0,22745	0,30871	0,07284
522,46	2,971240	-0,89787	0,15215	0,05674	0,04873	-1,87561	0,1387	0,3589	0,0442

Tabla 2– valores de b_1 y b_2 para cada línea espectral en la energía 29 y 125mJ.

Con los valores de la Tabla 2, se procedió a determinar las constantes B_1 y B_2 de las pendientes de los gráficos mostrados en la Figura. 14.

Una vez calculadas las constantes la temperatura fue determinada utilizando la ecuación (34), para ello fue necesario determinar T_0 mediante un Boltzmann Plot tradicional. Los

valores de T_0 obtenidos fueron: $0,58 \pm 0,07$; $0,70 \pm 0,1$ y $0,9 \pm 0,17$ eV, para las energías 29, 125 y 162mJ respectivamente.

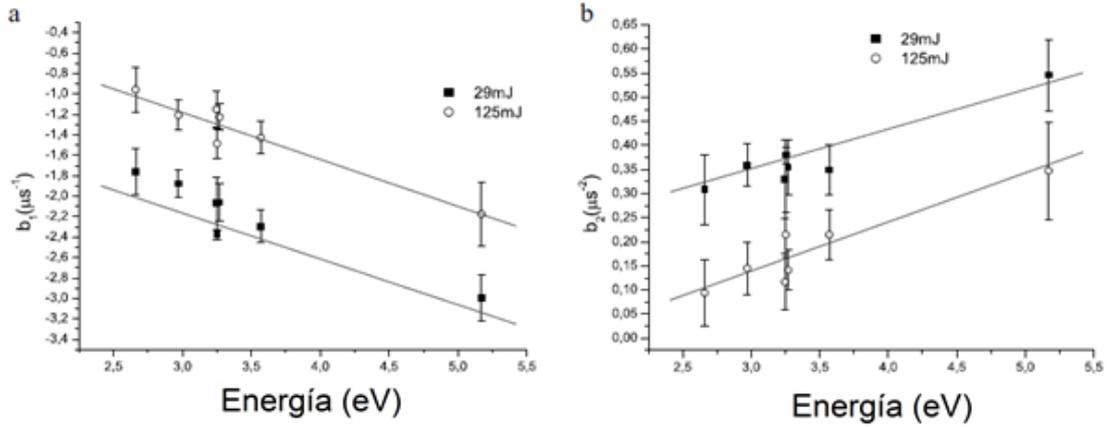


Figura. 17 – determinación de las constantes a) B_1 y b) B_2 para las energías de 29 (cuadrados) y 125mJ (círculos).

Una vez calculadas las constantes B_1 y B_2 corregidas debidamente por los coeficientes SA relativos para la evolución temporal de cada línea involucrada, se procedió a realizar las correcciones para poder determinar las probabilidades de transición. Los resultados obtenidos son mostrados en la Figura.18, 19 y 20.

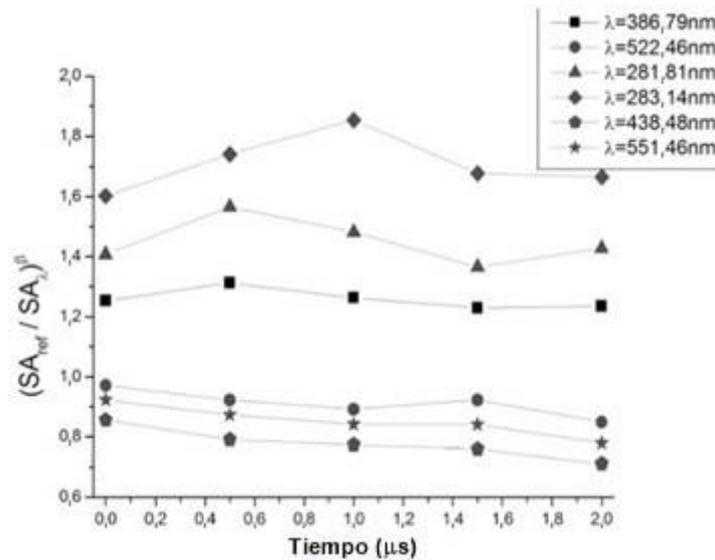


Figura 18 – Evolución temporal de los coeficientes de auto-absorción con respecto a la referencia W I en 429,46nm para la energía de pulso 125mJ.

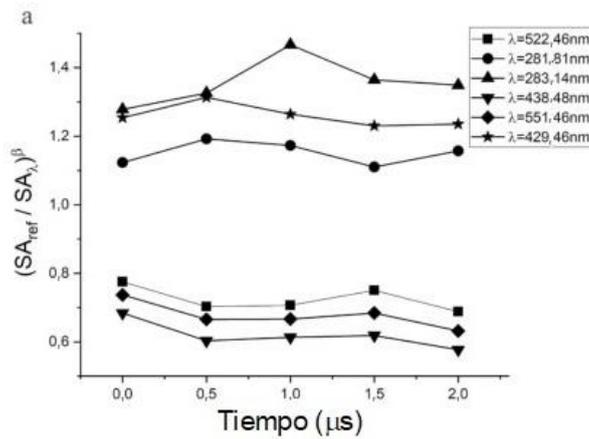


Figura. 19 – Evolución temporal de los coeficientes de auto-absorción con respecto a la referencia W I en 386,79nm para la energía de pulso 125mJ.

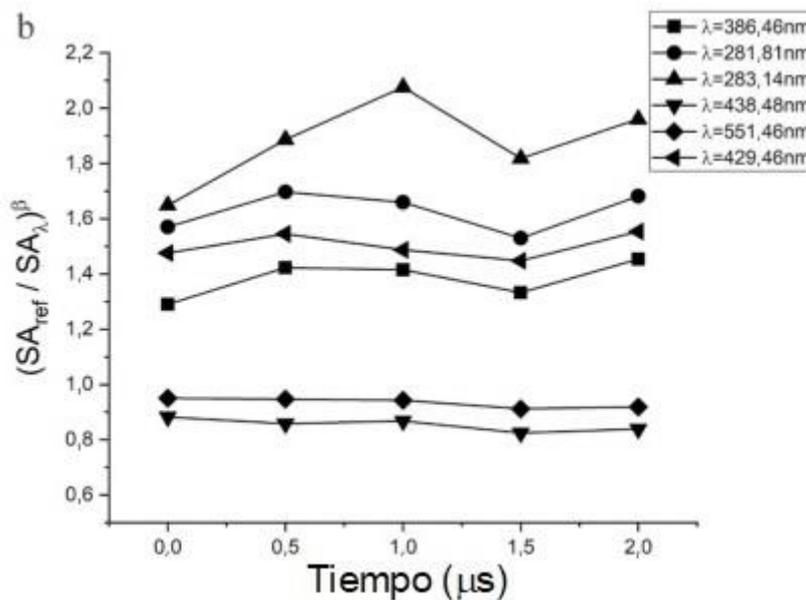


Figura. 20 – Evolución temporal de los coeficientes de auto-absorción con respecto a la referencia W I en 522,46nm para la energía de pulso 125mJ.

Las Figuras 18, 19 y 20 muestran la evolución temporal de SA para el cociente de dos líneas utilizando para distintas referencias con la finalidad de generar una estadística más completa al momento de calcular las probabilidades de transición. Cabe destacar que este procedimiento fue realizado para todas las energías de pulso laser utilizadas.

Finalmente los valores de A_{kj} fueron calculados con la ecuación (36) utilizando tres líneas de referencias W I en: 429,46; 522,46 y 386,79nm [76]. Los promedios obtenidos en base a los cálculos realizados son mostrados en la Tabla. 3.

Tabla 3 – Probabilidades de transición promedio con el método 3D Boltzmann Plot.

Línea (nm)	A_{ki} [$\times 10^7$ s $^{-1}$] (experimental)	Desviación estandar [$\times 10^7$ s $^{-1}$]	A_{ki} [$\times 10^7$ s $^{-1}$] [76]	Error %
281,81	4,75	0,3	4,3	10
386,79	0,425	0,08	0,46	10
429,46	1,56	0,08	1,24	25
283,13	6,6	0,6	4,9	35
438,48	0,36	0,09	0,31	15
551,46	0,054	0,005	0,07	25
522,46	0,11	0,01	0,12	10

Los errores obtenidos fueron entre 10-35% los cuales son aceptables considerando que muchas de las líneas utilizadas poseen errores en sus datos similares y en algunos casos superiores [75].

Los resultados obtenidos permitieron constatar que el método propuesto es aplicable para la obtención de probabilidades de transición desconocidas, sin importar la energía empleada para la generación del plasma e inclusive si las líneas espectrales sufren problemas de auto-absorción. Inclusive aunque la auto-absorción sea enorme, si la evolución temporal permanece constante el método puede ser aplicado ya que las variaciones no influirán en los valores de las constantes B_i . A su vez la línea de referencia no es un impedimento para la aplicación del método, sin embargo, es aconsejable el utilizar aquella línea cuyos valores posean el menor error posible en sus parámetros espectrales. El poder diseñar una estrategia para poder trabajar en líneas espectrales con fuertes auto-absorciones es una gran ventaja ya que este fenómeno es muy común en los plasmas estudiados por LIBS.

Capítulo. 6: CF-LIBS en determinaciones cuantitativas de aleaciones.

La calibración libre aplicada a la técnica de LIBS (CF-LIBS), se basa en la asunción de un plasma en ETL. Este método permite el análisis de muestras sin el uso de patrones de referencia y por lo tanto no es afectado por efectos matrices [77]. Debido a la gran virtud que ofrece este método para el análisis de muestras (en especial cuantitativo), variedad de estrategias han sido implementadas en los últimos años para mejorar los inconvenientes que puede presentar un plasma, por ejemplo, la auto-absorción [77-80].

La obtención de buenos resultados con este procedimiento dependerá en gran medida del correcto análisis de plasma, es decir, de un valor lo más preciso posible de la temperatura del plasma y la densidad electrónica para el intervalo de tiempo a considerar, por lo tanto, escoger líneas espectrales adecuadas es un factor importante a tener en cuenta.

Debido a que el CF-LIBS convencional toma en cuenta la temperatura del plasma, comúnmente obtenida por el Boltzmann Plot, la determinaciones analíticas obtenidas están limitadas al retraso temporal utilizado, por lo que es necesario repetir el proceso en tanto retrasos temporales haya para obtener mejor precisión. Esto es posible ya que si un plasma se encuentra en ETL la composición química del mismo es estequiométrico a la muestra. Por ende, si el CF-LIBS es aplicado correctamente los resultados deberían coincidir sin importar el retraso temporal utilizado.

Anteriormente fue discutida la ventaja del método 3D Boltzmann Plot para analizar condiciones de ETL en un intervalo temporal dado y determinar la evolución temporal de la temperatura $T(t)$. La idea en esta ocasión es aplicar estas ventajas para realizar análisis cuantitativos utilizando el CF-LIBS mediante todo el análisis espectral resultante del método 3D Boltzmann Plot, es decir, diseñar un nuevo método cuantitativo para determinar composición química de muestras multicomponentes considerando todo el intervalo temporal del plasma que se encuentre en ETL, lo cual debería conllevar a resultados más precisos.

Por esta razón se propuso un nuevo procedimiento para mejorar el CF-LIBS con la finalidad de hacer determinaciones cuantitativas de la composición de una muestra aprovechando toda la información extraída de la evolución temporal de las líneas espectrales del plasma. Para ello fue utilizado el arreglo experimental mencionado en la sección 5.2, aplicado al estudio de muestras de aleaciones bimetálicas de plomo- estaño (Pb-Sn), con las siguientes concentraciones: 85% Pb-15% Sn, 70% Pb-30% Sn, 30% Pb-70% Sn y 15% Pb-85% Sn. La Tabla 4 muestra todas las líneas utilizadas en este estudio.

Tabla 4: Líneas espectrales utilizadas y sus datos espectroscópicos [76,81].

Especie	λ (nm)	ω_s (10^{-17} nm/cm ³)	$A_{kj} \times 10^7$ (s ⁻¹)	g_i	E_i (cm ⁻¹)	g_k	E_k (cm ⁻¹)
Pb I	363,95	0,0153	3,2	3	7819,3	3	35287,2
Pb I	368,34	0,0131	13,7	3	7819,3	1	34959,9
Pb I	373,99	0,0112	7,3	5	21457,8	5	48188,6
Pb II	424,49	0,19	-	6	68964,3	8	92515,2
Pb II	438,65	0,13	14,71	4	68739,6	6	92530,7
Pb I	500,54	0,0075	2,7	1	29446,8	3	49439,6
Pb II	537,23	0,227	-	-	-	-	-
Pb II	560,89	0,14	12,45	2	59448,6	4	77272,6
Pb II	666,02	0,12	7,38	2	59448,6	2	74459,0
Sn I	380,10	0,045	3,689	5	8613,0	3	34914,3
Sn I	452,47	0,086	1,366	1	17162,5	3	39257,1
Sn II	645,35	0,29	7,0	2	56886,4	4	72377,4

En estos experimentos el intervalo temporal considerado fue de 1 a 4 μ s. El método propuesto involucra la determinación de las constantes B_i para realizar la caracterización de todos los plasmas estudiados, esto implica realizar un estudio de la influencia del efecto matriz en las constantes, anteriormente fue mostrado como el método solo consideraba las condiciones de un plasma generado sobre una muestra pura (tungsteno) por lo que no había una influencia de efecto matriz, sin embargo al tratarse de una muestra de dos componentes esto no puede ser despreciado.

6.1. 3D Calibración Libre resuelta en tiempo (3D CF-LIBS)

El CF-LIBS asume la validación de la ecuación (19), por esta razón el plasma debe cumplir condiciones de ETL y ser ópticamente delgado. Como fue discutido anteriormente, las líneas espectrales a utilizar deben ser corregidas por auto-absorción para la aplicación de cualquier método, en este caso en particular esto es crítico y de extrema importancia ya que el objetivo es realizar determinaciones analíticas con la máxima precisión posible, por lo que cualquier fuente de error debe ser eliminado o en su defecto reducido. Las correcciones de auto-absorción fueron realizadas utilizando la ecuación (40) la cual es una variante obtenida de la ecuación (22) y (23).

$$I_0 = \left(\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_0} \right)^{\beta/\alpha} I \quad (40)$$

Donde I_0 es la intensidad integrada corregida e I es la intensidad integrada obtenida experimentalmente.

Una vez corregidas las líneas, estas fueron utilizadas en el CF-LIBS. En principio el CF-LIBS convencional está basado en determinar una variable q_a (que debe estar relacionada con la concentración) la cual es el punto de intercepción entre el ajuste lineal de los puntos que conforman un Boltzmann Plot y el eje abscisa, definido como:

$$y = \ln \left(\frac{I(T)}{g_k A_{kj}} \right) = E_n \left(\frac{1}{kT(t)} \right) + \ln \left(\frac{F n_a}{U_a(T)} \right) \quad (41)$$

Siendo q_a :

$$q_a = \ln \left(\frac{F n_a}{U_a(T)} \right) \quad (42)$$

$q_a(T)$ está en función del número de átomos n_a de una especie a en el plasma, $U_a(T)$ es la función de partición de la especie a a la temperatura T .

En el CF- LIBS se debe encontrar una relación de los parámetros del plasma con la concentración de la muestra, ya que n_a es la variable relacionada a la concentración de la muestra la expresión deseada se obtiene a partir de ecuación (42), siendo:

$$n_a = \frac{e^{q_a(T)} U_a(T)}{F} \quad (43)$$

Por lo que la fracción de la especie que compone una muestra puede ser expresada como:

$$\%C_a = \frac{n_a}{\sum_i n_i} X 100 \quad (44)$$

Las ecuaciones (43) y (44) permiten determinar a partir de un Boltzmann Plot la concentración de una especie a . Es importante tener en cuenta que para calcular correctamente el valor de n_a , este debe contener la información de los átomos neutros e ionizados, ya que ambas provienen del mismo elemento químico:

$$n_{total} = \sum_i^s n_a^i \quad (45)$$

Donde n_a^i es la especie del grado de ionización existente en el plasma para cada retraso temporal considerado. En consecuencia, para el retraso temporal escogido, las especies ionizadas pueden encontrarse en mayor o menor medida, dificultando así la aplicación del CF-LIBS convencional.

Sin embargo al ser un plasma en ETL, el valor de n_{total} no varía durante la evolución temporal del plasma, Al considerarse la presencia de iones, los cambios en los equilibrios entre átomos neutros e iones dentro del plasma pueden ser descritos con la ecuación de Saha-Eggert:

$$\frac{n_a^{II}(t)}{n_a^I(t)} = \frac{2}{n_e(t)} \Lambda(t)^{-3} \frac{U^{II}(T(t))}{U^I(T(t))} e^{-E_{ion}/k_B T(t)} \quad (46)$$

Siendo Λ es la longitud de onda térmica del electrón:

$$\Lambda(t) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m_e k_B T(t)}} \quad (47)$$

Donde m_e es la masa del electrón y \hbar es la constante reducida de Planck.

Anteriormente fue discutido la complejidad del análisis al considerar todas las especies ionizadas dentro del plasma y como es su variación en el tiempo, no obstante, si se puede asegurar que una de ellas es la que existe en mayor proporción, podría asumirse que $n_a(t) \cong n_{total}$, siendo $n_a(t)$ los átomos neutros o una vez ionizada ($n_a^I(t)$ o $n_a^{II}(t)$).

Esta aproximación podría ser válida dependiendo del intervalo temporal que sea utilizado. Por lo tanto, para un tiempo t dado es posible despreciar la variación temporal del producto F_n en la ecuación (42).

Considerando esta aproximación fue realizado el análisis teniendo en cuenta como valor de T_0 el retraso temporal correspondiente a $1\mu s$ después de impactado el pulso.

Restableciendo la escala temporal, $t_0 = 0$, y sustituyendo la expresión $q_a(T)$ de la ecuación (42) en la ecuación (41), se obtiene:

$$q_a(T_0) - q_a(T) = \ln\left(\frac{U_a(T)}{U_a(T_0)}\right) \quad (48)$$

$$q_a(T_0) = \ln\left(\frac{I(T)}{g_k A_{kj}}\right) + \frac{E}{kT} + \ln\left(\frac{U_a(T)}{U_a(T_0)}\right) \quad (49)$$

Observando la ecuación (49) es posible inferir que la determinación de $q_a(T_0)$ es una matriz de ecuaciones de $N \times M$ espectros experimentales, donde N es el número de líneas usadas y M es el número de retrasos temporales a los cuales los espectros fueron adquiridos.

El método de Boltzmann 3D Plot permite determinar la evolución temporal relativa de una línea. En secciones anteriores fue discutida la aplicabilidad del método y como determinar los valores de B_i .

Por lo tanto, considerese el caso para la especie n_a^I

$$I_n(t) = n_a^I(t) \frac{\exp\left(-\frac{E_k}{T(t)}\right)}{U^I(T(t))} \quad (50)$$

Y

$$\ln(I_n(t)/I_n(0)) = \ln\left(\frac{n_a^I(t)}{n_a^I(0)}\right) + E_n \left(\frac{1}{T(0)} - \frac{1}{T(t)}\right) + \ln\left(\frac{U^I(T(0))}{U^I(T(t))}\right) \quad (51)$$

Las líneas espectrales mostradas en la Tabla 4 son para especies neutras y con primer grado de ionización, entonces $n_a = n_a^I + n_a^{II}$, considerando la ecuación (45), se puede reescribir como:

$$n_a^I = n_a \frac{1}{1+R(t)} \quad (52)$$

Con

$$R(t) = \frac{2}{n_e(t) \Lambda^3} \frac{U^{II}(T(t))}{U^I(T(t))} T(t)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{ion}}{T(t)}\right) \quad (53)$$

Si $R(t) \ll 1$, la concentración de los átomos neutros puede ser igual al total de los átomos disminuyendo los errores en el 3D-CF-LIBS. De lo contrario, debe asumirse que:

$$\frac{n_a^I(t)}{n_a^I(0)} = \frac{1+R(0)}{1+R(t)} = \frac{1 + \frac{2}{n_e(0) \Lambda^3} \frac{U^{II}(T(0))}{U^I(T(0))} T(0)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{ion}}{T(0)}\right)}{1 + \frac{2}{n_e(t) \Lambda^3} \frac{U^{II}(T(t))}{U^I(T(t))} T(t)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{ion}}{T(t)}\right)} \quad (54)$$

El caso de la ecuación (54) es muy difícil de resolver. Una posible simplificación puede ser obtenida para el caso opuesto de $R(t) \gg 1$

$$\frac{n_a^I(t)}{n_a^I(0)} \approx \frac{n_e(t)}{n_e(0)} \frac{U^{II}(T(0))}{U^{II}(T(t))} \frac{U^I(T(t))}{U^I(T(0))} \left(\frac{T(0)}{T(t)}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_{ion}}{T(0)} - \frac{E_{ion}}{T(t)}\right) \quad (55)$$

Si se considera el logaritmo de las intensidades normalizadas en la ecuación (55) se obtiene:

$$\ln\left(\frac{I_n(t)}{I_n(0)}\right) = \ln\left(\frac{n_e(t)}{n_e(0)}\right) + \ln\left(\frac{U^{II}(T(0))}{U^{II}(T(t))}\right) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{T(0)}{T(t)}\right) + (E_n + E_{ion}) \left(\frac{1}{T(0)} - \frac{1}{T(t)}\right) \quad (56)$$

Reemplazando los términos para el 3D Boltzmann Plot, obtenemos que:

$$\ln \left(\frac{n_e(t)}{n_e(0)} \frac{U^{II}(T(0))}{U^{II}(T(t))} \left(\frac{T(0)}{T(t)} \right)^{3/2} \right) = \sum_{i=1}^s \delta_i t^i \quad (57)$$

Sin embargo, $R \gg 1$ significa que $n_a^{II} \cong n_a$. Cuando esta aproximación es cumplida (como es el caso) El método de 3D Boltzmann Plot puede ser aplicado directamente sobre las líneas iónicas.

Para aplicar el método previamente descrito primero fue necesario calcular la densidad electrónica en el intervalo estudiado, esto permitió la validación para la aproximación del valor de la concentración numérica de la especie predominante con respecto a la otra. En este caso, era una aleación binaria de Pb-Sn y, en principio, la aproximación debería ser válida para ambos elementos.

La densidad electrónica fue calculada con la línea de Balmer del Hidrógeno alpha ($H\alpha$) en 656,28nm (es un cálculo comúnmente utilizado en LIBS cuando se trabaja en atmosfera de aire) [78]. Los resultados pueden ser apreciados en la Figura 21.

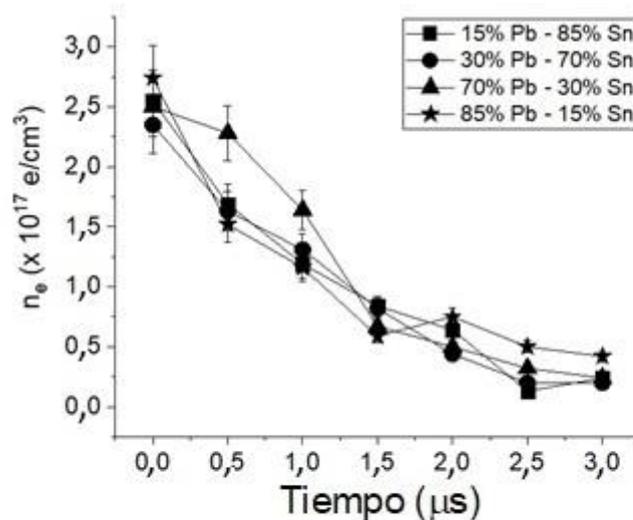


Figura. 21 – Evolución temporal de la densidad electrónica 1-4μs para todas las muestras estudiadas (recordar que la escala fue reajustada para que el menor retraso temporal fuera $t_0=0$).

En la Figura. 21 puede observarse que la densidad electrónica adquiere valores entre $0,5 \times 10^{17} \text{ e/cm}^3$ hasta $2,5 \times 10^{17} \text{ e/cm}^3$. Fue posible estimar con la ecuación 44 la relación entre los iones y los átomos neutros suponiendo una temperatura típica de plasma de

1eV para retrasos temporales menores a 2,5 μs , esto condujo a una relación de 9 para el Pb y 7 para el Sn aproximadamente. Esto permite aplicar el método para el caso $R \gg 1$.

Dicho esto, el cálculo de la temperatura fue realizado mediante la determinación de las constantes B_i como fue explicado anteriormente, con la salvedad que fueron usadas las líneas iónicas. Por lo que los parámetros b_i fue determinado utilizando las líneas mostradas en la Tabla 4. Esto supuso un caso interesante para el Sn en el cual solo fue reportada una línea iónica, sin embargo las constantes B_i son del plasma en sí mismo, así que la escases de información del Sn fue suplementada por la información obtenida del Pb, esto puede apreciarse en la Figura. 22.

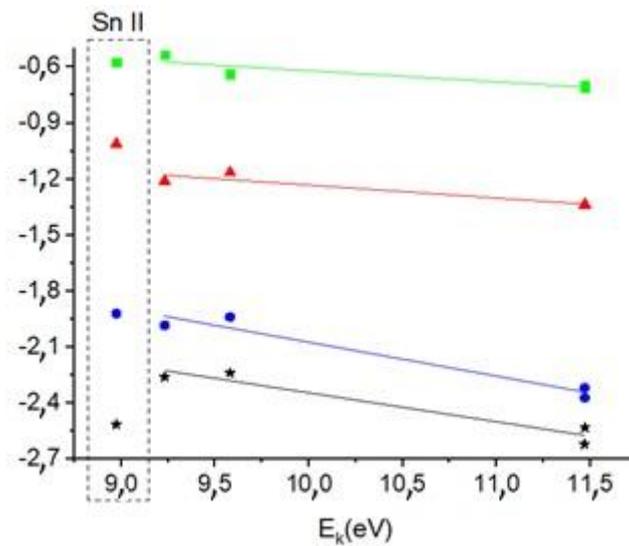


Figura. 22 – Coeficientes b_i en función del nivel de energía superior de la línea. Los puntos a 9eV corresponden al Sn II. (cuadrado) 15%Pb-85%Sn, (circulo) 30%Pb-70%Sn, (triángulo) 70%Pb-30%Sn, (estrella) 85%Pb-15%Sn.

Los valores de B_i , δ_1^{Pb} , and δ_1^{Sn} , obtenidos son reportados en la Tabla 5 junto con los valores de temperatura a tiempo cero (T_0) obtenidos convencionalmente por la Gráfica de Saha-Boltzmann y los valores de q_a calculados a partir de la ecuación 49 (los valores respectivos de $U(T)$ fueron obtenidos del NIST Data Base Spectra [75]).

Tabla 5 – Parámetros para el método de 3D BoltzmannPlot [81].

	T_0 (eV)	B_i ($\mu\text{s}^{-1}/\text{eV}$)	δ_1^{Pb} (μs^{-1})	δ_1^{Sn} (μs^{-1})	q_{PbII}	q_{SnII}
Pb85-Sn15	1,18±0,04	-0,15±0,03	-0,80±0,3	-1,17±0,3	21,77±0,07	19,25±0,04
Pb70-Sn30	1,08±0,04	-0,07±0,02	-0,54±0,2	-0,38±0,2	22,10±0,03	20,78±0,02
Pb30-Sn70	1,17±0,04	-0,18±0,03	-0,26±0,3	-0,30±0,3	21,28±0,08	21,57±0,04
Pb15-Sn85	1,18±0,04	-0,065±0,04	0,04±0,05	0,02±0,05	21,04±0,04	22,24±0,02

Nótese que solo fue reportado una constante B_I , esto tiene sentido ya que solo fue considerado líneas iónicas y estas no suelen presentar problemas de auto-absorción. La evolución temporal de la temperatura fue determinada mediante el 3D Boltzmann Plot, utilizando los datos de la Tabla 5.

Con la intención de corroborar el método tradicional con 3D Boltzmann Plot, fueron comparadas las temperaturas calculadas por ambos métodos, haciendo uso de la ecuación de Saha-Boltzmann para el caso tradicional. Las líneas neutras involucradas en el cálculo tradicional fueron corregidas por auto-absorción.

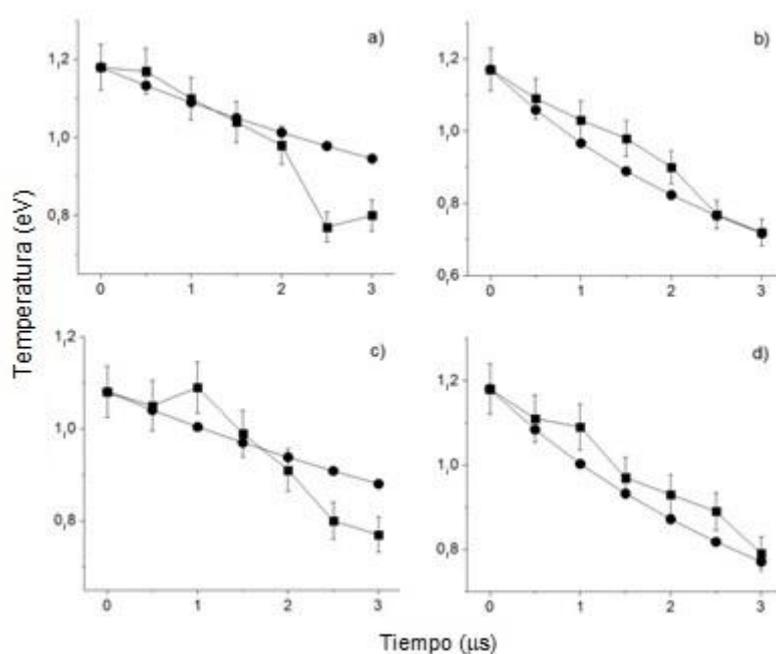


Figura 23 – Comparación de temperaturas entre las predichas por el 3D de Boltzman Plot (círculos) y el método tradicional de Saha-Boltzmann (cuadrado). a) 15%Pb-85%Sn, b) 30%Pb-70%Sn, c) 70%Pb-30%Sn, d) 85%Pb-15%Sn.

Los resultados obtenidos concuerdan entre ambos métodos lo suficientemente bien para el intervalo considerado en el 3D-CF-LIBS.

Caracterizado el plasma en su totalidad, fueron utilizados los valores de q_{pbII} y q_{snII} para la determinación de la concentración en porcentaje másico utilizando la ecuación (44). La Tabla 6 muestra los resultados obtenidos con sus errores, estos fueron determinados mediante propagación de errores [81].

Tabla. 6 – resultados del 3D-CF-LIBS.

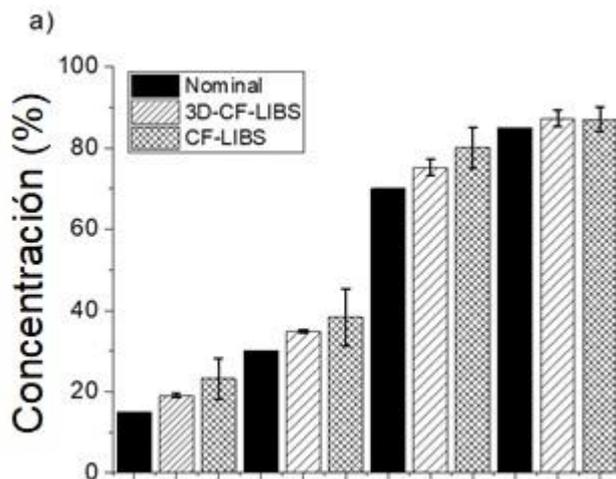
	85%Pb – 15%Sn	70%Pb – 30%Sn	30%Pb – 70%Sn	15%Pb – 85%Sn
$C_{Pb}(\%)$	87 ± 2	75 ± 2	$34,8 \pm 0,4$	$19,0 \pm 0,1$
$C_{Sn}(\%)$	13 ± 2	24 ± 2	$65,2 \pm 0,4$	$81,0 \pm 0,1$

Finalmente fue hecha una comparación estadística del método tradicional de CF-LIBS contra el 3D-CF-LIBS. Estos resultados pueden ser observados en la Tabla 7.

Tabla. 7 – comparación de resultados del 3D-CF-LIBS con respecto al CF tradicional.

	Pb %		Sn %	
	3D-CF-LIBS	CF-LIBS	3D-CF-LIBS	CF-LIBS
85%Pb-15%Sn	87 ± 2	87 ± 3	13 ± 2	13 ± 3
70%Pb-30%Sn	75 ± 2	80 ± 5	25 ± 2	20 ± 4
30%Pb-70%Sn	$34,8 \pm 0,4$	38 ± 7	$65,2 \pm 0,4$	62 ± 7
15%Pb-85%Sn	$19,0 \pm 0,5$	23 ± 5	$81,0 \pm 0,5$	77 ± 5

Y las gráficas del análisis estadístico pueden apreciarse en las Figuras 24 y 25.



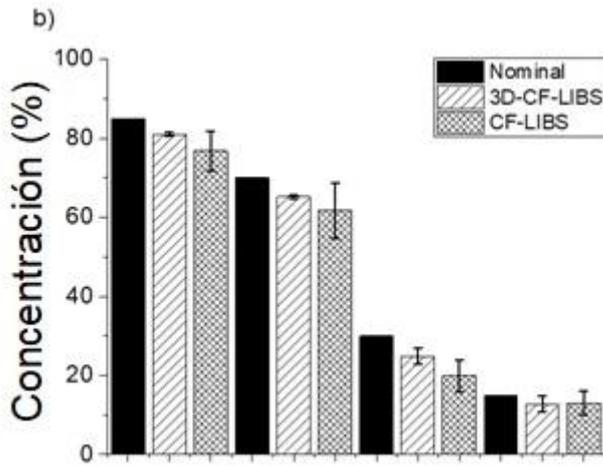


Figura. 24 – Comparación estadística ente el 3D- CF-LIBS y el CF-LIBS. a) Sn, b) Pb.

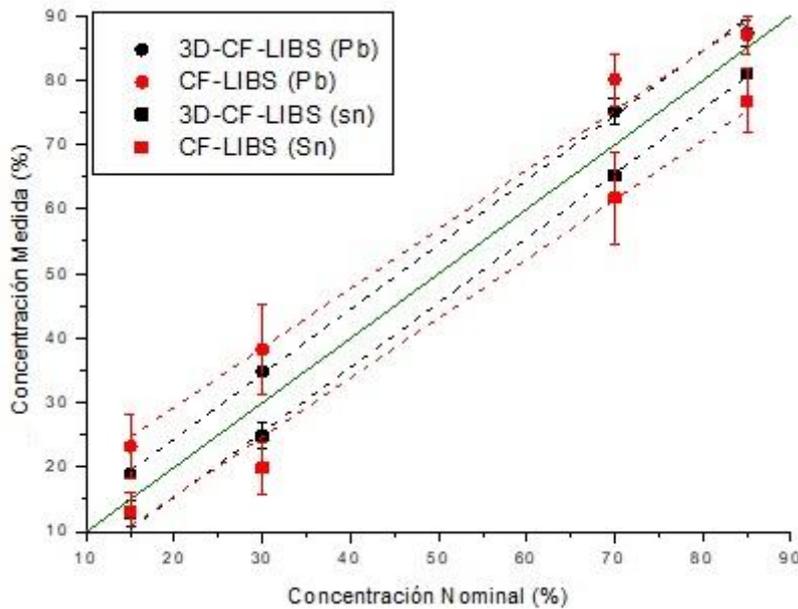


Figura. 25- Comparación de la composición estequiométrica nominal de las cuatro muestras estudiadas con la determinada por 3D-CF-LIBS (negros) y las CF-LIBS convencionales (rojo). Las mejores líneas de ajuste de los puntos están discontinuas. La línea verde corresponde a la correspondencia perfecta entre la concentración medida y nominal

Los resultados estadísticos presentados permiten apreciar que el 3D-CF-LIBS logra una mejora con respecto al método convencional, el poder utilizar toda la información temporal del plasma permite aumenta en gran medida la precisión con respecto al CF-

LIBS tradicional que solo se aplica a un retraso temporal. Los errores reportados con respecto a la concentración nominal fueron cercanos al 5% lo cual es muy bueno tratándose de un método que no requiere patrones.

Capítulo 7: Evaluación de condición ópticamente delgado en plasmas LIBS.

La importancia de un plasma ópticamente delgado ha sido discutida ampliamente y en todos los métodos que han sido mostrados siempre fue necesario trabajar en un plasma ópticamente delgado. Por lo tanto, la evaluación de esta condición siempre es necesaria llevarla a cabo antes de realizar cualquier análisis de plasma.

Existen muchos métodos para realizar esta verificación, uno de los más comúnmente utilizados es el método de “*Branching Ratio*” (cociente de intensidades) [83]. Este método es de los más simples para aplicar y consiste en realizar el cociente de intensidades de dos líneas espectrales I_1/I_2 . Si el plasma cumple con condiciones de ETL entonces:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{g_{k_2} A_{ki_2}}{g_{k_1} A_{ki_1}} e^{-\frac{E_{k_2} - E_{k_1}}{k_B T}} \quad (58)$$

La ecuación (58) es el cociente de intensidades integradas para dos líneas espectrales de una misma especie, en las cuales E_{k_1} y E_{k_2} son los niveles de energía superior para cada línea.

Si se considera el caso en el cual $E_{k_2} - E_{k_1} \ll k_B T$ entonces la ecuación (58) puede simplificarse aún más:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{g_{k_2} A_{ki_2}}{g_{k_1} A_{ki_1}} \quad (59)$$

El Branching Ratio mostrado en la ecuación (59) relaciona de forma muy sencilla las intensidades de dos líneas espectrales de niveles de energías muy cercanos con sus respectivas probabilidades de transición. Esta consideración permite obtener una relación independiente de la temperatura del plasma por lo que es un método interesante para determinar probabilidades de transición [80-84]. Ya que las probabilidades de transición y la degeneración de los niveles son constantes y no dependen de la temperatura del plasma ni del retraso temporal a considerar, el cociente de intensidades integradas de dos líneas espectrales que cumplan con la ecuación (59) debe ser igual a una constante en cualquier retraso temporal. El cumplimiento de esta ecuación, en principio, garantiza condiciones ópticamente delgadas ya que la relación de intensidades permanece constante en el tiempo indicando que la emisión de las líneas del plasma en cuestión es homogéneo. Sin embargo cuando los niveles de energía superiores son diferentes, la ecuación a considerar debe ser la ecuación (58) y por lo tanto la temperatura del plasma debe ser determinada.

Normalmente el cumplimiento de la ecuación (59) es aceptado para condiciones ópticamente delgado, no obstante, estas conclusiones pueden ser mal interpretadas si el método no considera problemas en las líneas espectrales como la auto-absorción o que la temperatura no sea lo suficientemente alta en el retraso temporal trabajado para cumplir la condición $E_{k_2} - E_{k_1} \ll K_B T$.

Es interesante estudiar el caso de líneas que sufran auto-absorción ya que, anteriormente, puede evidenciarse todas las complicaciones y consideraciones adicionales que deben tenerse en cuenta al momento de aplicar cualquier metodología, y como es lógico, el Branching Ratio no es una excepción.

Si el plasma es ópticamente delgado, la intensidad en el pico de una línea espectral sería reducida por un factor SA, la cual puede expresarse de una forma más simplificada que la ecuación (18), siendo:

$$SA = \frac{1 - e^{-\tau}}{\tau} \quad (60)$$

Donde $\tau = \kappa_0 l$ y es comúnmente llamado la profundidad óptica del pico de la línea espectral.

Para entender la influencia de la auto-absorción en un Branching Ratio, se procede a realizar el cociente de intensidades dos líneas espectrales corregidas por auto-absorción utilizando la ecuación (19):

$$\frac{I_2}{I_1} = \left(\frac{I_{02}}{I_{01}}\right) \left(\frac{SA_2}{SA_1}\right)^{0.46} = \left(\frac{g_{k_2} A_{ki_2}}{g_{k_1} A_{ki_1}} e^{-\frac{E_{k_2} - E_{k_1}}{k_B T}}\right) \left(\frac{SA_2}{SA_1}\right)^{0.46} \quad (61)$$

Y sustituyendo la expresión resultante con la ecuación (58).

$$\frac{I_2}{I_1} = \left(\frac{g_{k_2} A_{ki_2}}{g_{k_1} A_{ki_1}} e^{-\frac{E_{k_2} - E_{k_1}}{k_B T}}\right) \left[\frac{\tau_1 (1 - e^{-\tau_2})}{\tau_2 (1 - e^{-\tau_1})}\right]^{0.46} \quad (62)$$

Aunque el cálculo es perfectamente posible, la determinación de τ puede llegar a ser compleja en la mayoría de los casos, sin embargo es posible encontrar una expresión más sencilla para el cociente de SA si es utilizada la ecuación (59):

$$\Phi = \left(\frac{SA_2}{SA_1}\right)^{0.46} = \left\{ \left[\left(\frac{\Delta\lambda_2}{2\omega_{s_2} n_e}\right) / \left(\frac{\Delta\lambda_1}{2\omega_{s_1} n_e}\right) \right]^{-1/0.54} \right\}^{0.46} \quad (63)$$

Obteniendo:

$$\Phi = \left(\frac{\omega_{s_1} \Delta\lambda_2}{\omega_{s_2} \Delta\lambda_1}\right)^{-0.85} \quad (64)$$

La expresión obtenida para el cociente de SA, permite evaluar el efecto del factor Φ para un par de líneas consideradas sin la necesidad de conocer la densidad electrónica y la temperatura. Nótese que el factor Φ puede llegar a ser casi 1 (no exactamente igual) si se evalúa para una temperatura de plasma tal que los valores de auto-absorción sean muy similares entre sí, sin importar que ambas líneas estén fuertemente auto-absorbida.

En este estudio fueron consideradas líneas de Pb I y Pb II de la Tabla 4 cuyos niveles de energías superiores no eran cercanos y por ende el método recae en la ecuación (58). El caso de $E_{k_2} - E_{k_1} \ll k_B T$ también fue considerado para temperaturas de plasma $T \sim 1\text{eV}$. Ambos casos no fueron sencillos y fue discutido los errores que puede conllevar el cumplimiento de la ecuación (59) si las correcciones en la auto-absorción de las líneas son despreciadas al momento de aplicar el método.

Para ello fueron empleados los datos de las líneas espectrales mostradas en la Tabla 4 en concreto las líneas de Pb I en 363,95; 368,34; 373,99 y 500,54nm, y las líneas de Pb II en 560,89 y 666,02nm. El arreglo experimental utilizado fue el mismo descrito en la sección 5.2.

Con la finalidad de evaluar la auto-absorción con la ecuación (60) la densidad electrónica fue determinada, en este caso fue utilizado el mismo método explicado en la sección anterior, la línea de H α en 656,28nm. La evolución temporal y su error es mostrada en la Figura 26.

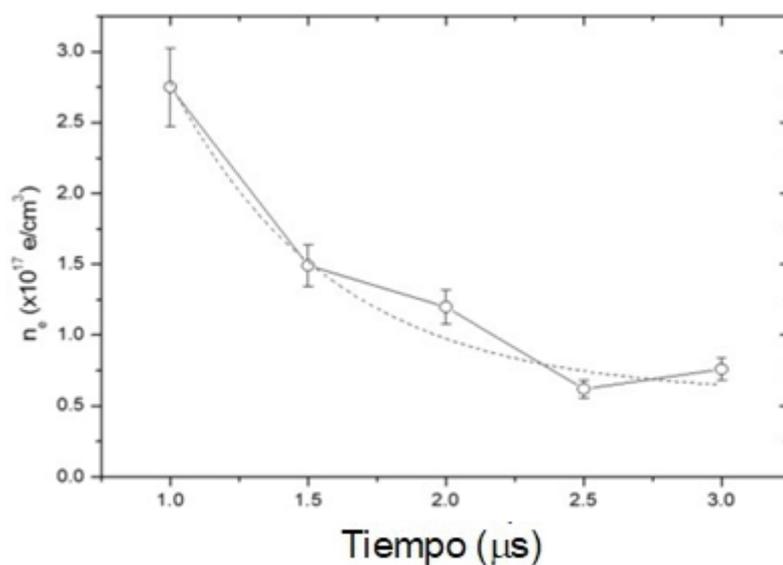


Figura. 26 – Evolución temporal de la densidad electrónica. Las líneas punteadas corresponden al ajuste exponencial de los datos experimentales [82].

El FWHM fue obtenido al realizar el ajuste a la línea espectral utilizando el perfil de Voigt.

Debido a que los niveles de energía superiores eran diferentes, fue necesario utilizar la ecuación (58) para cada retraso temporal considerado en este análisis (de 1 a 3 μs). Por lo tanto, la temperatura electrónica debía ser determinada. Para ello fue utilizado el método de Boltzmann Plot tradicional, las temperaturas obtenidas fueron 1,18eV a 1 μs y 0,9eV a 3 μs después del impacto. Nótese que indiferentemente del caso la ecuación (58) y (59) deberían coincidir para auto-absorciones despreciables, en eventualmente puede encontrarse estimaciones de temperatura de 1eV lo cual es un valor típico para un plasma.

Los resultados del Branching Ratio obtenidos son mostrados en las Figuras 27, 28 y 29.

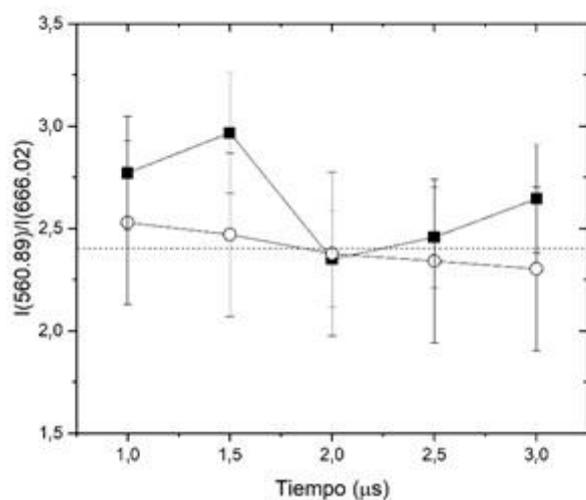


Figura. 27 – Branching Ratio de las líneas de Pb II en 560,89 y 666,02nm. Los círculos blancos representan el límite para un plasma ópticamente delgado (59). Las barras de error representan la incerteza teórica del cociente de intensidades. Las líneas punteadas corresponden al estimado obtenido de la ecuación (58) para $T=1\text{eV}$.

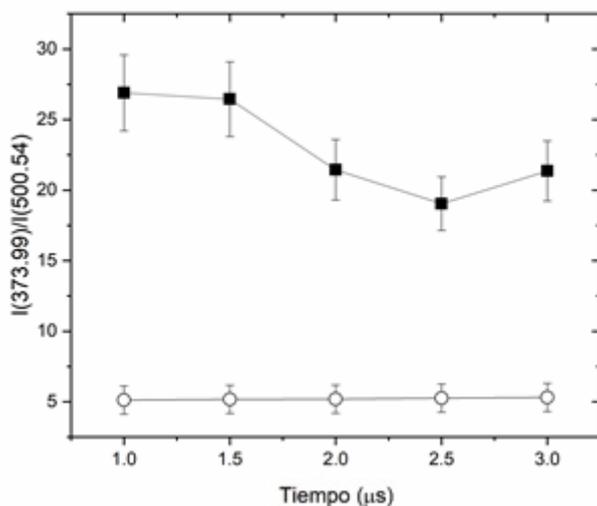


Figura. 28– Branching Ratio de las líneas de Pb I en 373,99 y 500,54nm. Los círculos blancos representan el límite para un plasma ópticamente delgado (ecuación 59). Las barras de error representan la incerteza teórica del cociente de intensidades. Las líneas punteadas corresponden al estimado obtenido de la ecuación (58) para $T=1\text{eV}$.

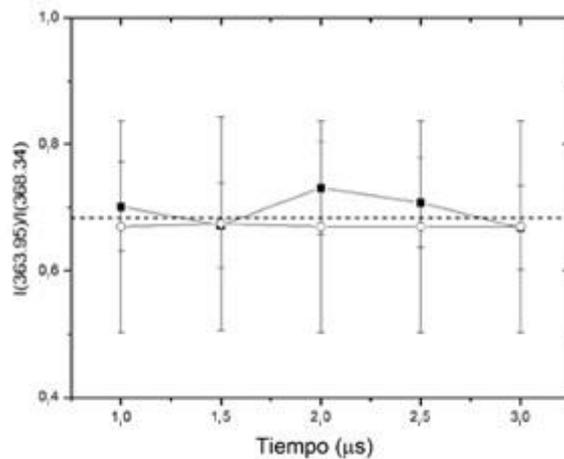


Figura. 29 – Branching Ratio de las líneas de Pb I en 363,95 y 368,34nm. Los círculos blancos representan el límite para un plasma ópticamente delgado (ecuación 59). Las barras de error representan la incerteza teórica del cociente de intensidades. Las líneas punteadas corresponden al estimado obtenido de la ecuación (58) para $T= 1\text{eV}$.

Las Figuras 27, 28 y 29 muestran el Branching Ratio calculado a partir de la ecuación (58) para el par de líneas: 560,89 nm – 666,02 nm, 373,99 nm – 500,54 nm y 363,95 nm – 368,34 nm, a diferentes retrasos temporales.

El caso de las líneas de Pb II sugiere que no fueron afectadas por auto-absorción o que su efecto es despreciable. Para las líneas mostradas en la Figura 27, las cuales tienen valores de nivel de energía superior similares sugiere que los efectos de auto-absorción influyen notoriamente pudiendo ser la causa de la gran desviación del Branching Ratio con respecto al límite ópticamente delgado.

La gráfica mostrada en la Figura 28 sugiere efectos menores y solo en este caso particular que los niveles de energía superiores son muy cercanos, es posible realizar el estudio con la ecuación (58) (en este caso el valor teórico y el nominal coinciden en el gráfico por eso no es posible apreciarlo). Es posible observar en la Figura 29 que el Branching Ratio prácticamente coincide con el límite ópticamente delgado. No obstante, ambas líneas están auto-absorbidas. De acuerdo a la ecuación (59) el cociente experimental debería ser 25% menor que el límite ópticamente delgado. Para corroborarlo fueron evaluados los coeficientes SA, el cual tuvo un valor aproximado de 0,25 que correspondería a un $\tau \approx 4$ para ambas líneas. Sin embargo el valor experimental de Φ es cercano a 1 dando el falso positivo de un plasma en condiciones ópticamente delgado.

Por último, son reportados los valores de SA para las líneas de Pb I utilizadas [83].

Tabla 8 – SA correspondientes a las líneas de Pb I.

Tiempo (μ s)	363,95 nm	368,34 nm	373,99 nm	500,54 nm
1,0	0,25 \pm 0,05	0,20 \pm 0,05	0,70 \pm 0,1	0,04 \pm 0,02
1,5	0,20 \pm 0,05	0,20 \pm 0,05	0,70 \pm 0,1	0,04 \pm 0,02
2,0	0,20 \pm 0,05	0,15 \pm 0,05	0,60 \pm 0,1	0,03 \pm 0,02
2,5	0,15 \pm 0,05	0,15 \pm 0,05	0,50 \pm 0,1	0,03 \pm 0,02
3,0	0,10 \pm 0,05	0,10 \pm 0,05	0,50 \pm 0,1	0,02 \pm 0,01

Esta información permitió concluir que el método de Branching Ratio puede utilizarse para determinaciones de plasmas ópticamente delgados e inclusive para el cálculo de probabilidades de transición. Sin embargo, es recomendable tener en consideración cualquier problema espectral que las líneas a analizar pudieran poseer, en general (como ya se ha discutido anteriormente) la auto-absorción es uno de los más frecuentes y es una fuente de error muy común al momento de aplicar cualquier método. En algunos casos puede llegar a ser una ventaja tener líneas auto-absorbidas porque con el método de Branching Ratio puede distinguirse con respecto a una línea auto-absorbida, si otras lo están.

Capítulo 8: Auto-Inversión de líneas espectrales de Ag.

Anteriormente, fue discutido ampliamente todas las complicaciones que pueden surgir cuando se realiza el análisis de un plasma generado por pulso láser. Muchas de ellas están relacionadas con la escogencia de buenas líneas espectrales, es decir, aquellas que sean ópticamente delgadas, no posean auto-absorción, buena intensidad, entre otras; todas estas consideraciones son vitales al momento de estudiar la luz emitida por un plasma y poder concluir correctamente cualquier estudio fenomenológico de la interacción radiación-materia.

Adicionalmente, existe otro fenómeno muy común al momento de analizar una línea espectral. Cuando el plasma es no-homogéneo puede presentar un gradiente térmico en las periferias del mismo, esta condición promueve un fenómeno llamado “*Auto-Inversión*”, la cual se manifiesta como un corte o hundimiento en el centro de la línea espectral [84-93].

La auto-inversión de una línea espectral es más complicada de tratar analíticamente que en una línea auto-absorbida, y en general, estas líneas son comúnmente descartadas al momento de realizar alguna aplicación en LIBS ya que pueden producir errores al momento de análisis cuantitativos y en la determinación de temperatura y densidad electrónica.

De acuerdo a investigaciones que se han realizado sobre este fenómeno, se piensa que ocurre cuando la radiación emitida por el núcleo del plasma es re-absorbida por los átomos más fríos que se encuentran en la periferia del plasma [90-93]. Por lo tanto la presencia de auto-inversión en una línea espectral vendrá dada siempre que haya un gradiente de temperatura significativo entre el núcleo del plasma y la periferia. Esto puede ser consecuencia de un gradiente en la densidad de especies generada por la reducción de la densidad electrónica en la periferia del plasma. Por lo que reajustar este desequilibrio entre el núcleo y la periferia del plasma es necesario para mejorar o eliminar el efecto de auto-inversión.

En este capítulo serán discutidos los resultados experimentales obtenidos al analizar líneas espectrales de Ag I con auto-inversión. También serán discutidas algunas observaciones al momento de estudiar este fenómeno y el reajuste experimental necesario para mejorar la calidad de las líneas espectrales.

El arreglo experimental utilizado en este trabajo es el mostrado en la Figura. 30.

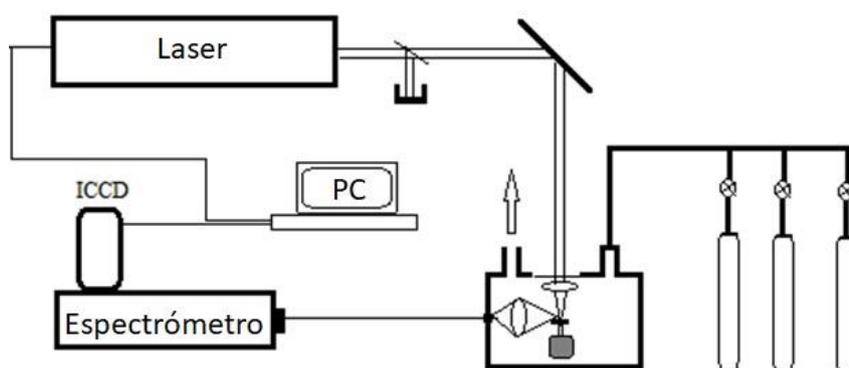


Figura. 30 – representación esquemática del arreglo experimental utilizado para este estudio [93].

El plasma se obtuvo enfocando el haz de un láser Nd: YAG (Ekspla), operado a $\lambda = 355$ nm, en un objetivo metálico de plata puro ubicado dentro de una cámara experimental. El láser ofrece pulsos de hasta 60 mJ de energía, con un ancho de pulso de 7 ns (ancho completo a la mitad del máximo - FWHM). El haz se centró en el objetivo por una lente de longitud focal de 7,5 cm con recubrimiento antirreflectante. La muestra se colocó en una base giratoria, para evitar la formación de un cráter profundo en la superficie. Se usó una lente focal de 20 cm para formar la imagen del plasma en una fibra óptica conectada a la hendidura del espectrómetro. Las líneas Ag I a 328,068 y 338,289 nm se resolvieron usando un monocromador a 50 cm (Spectra Pro 500i de Roper Scientific, rejilla de difracción de 2400 líneas/mm), con un ancho de hendidura de 30 μ m. La emisión espectral del plasma fue adquirida por una cámara ICCD (PI-Max: 1024 UV de Princeton Instruments) con una apertura de puerta de 20ns, a partir de 200ns hasta 4200ns después de la llegada del pulso láser, con escalados de 100ns. Para mejorar la relación señal / ruido, 10 mediciones de los perfiles de emisión fueron promediados.

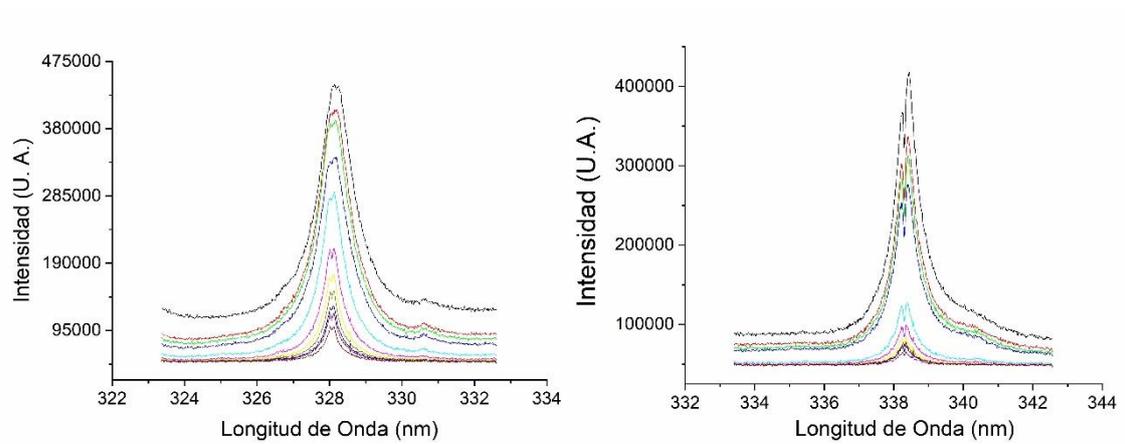
La cámara experimental se pudo operar en aire o flujo con diferentes gases (He, Ar y Xe) a presión atmosférica. La ganancia y el ancho de la puerta de la cámara ICCD se mantuvieron fijos para todos los espectros registrados en este trabajo para permitir la

comparación directa de las intensidades de las líneas obtenidas en los diferentes gases ambientales, en diferentes energías de pulso láser y tiempos de retraso.

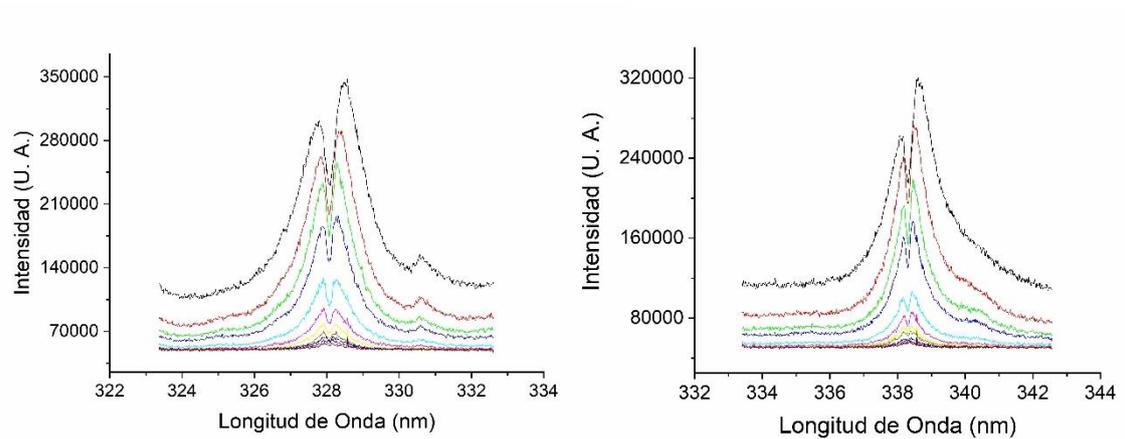
La evolución temporal del plasma fue analizada a diferentes atmosferas con la finalidad de estudiar el efecto del medio circundante y la energía del pulso laser en la emisión de las líneas resonantes de Ag I. Estos resultados pueden apreciarse en las Figuras 31-34.

Aire

60 mJ.



30 mJ



15 mJ

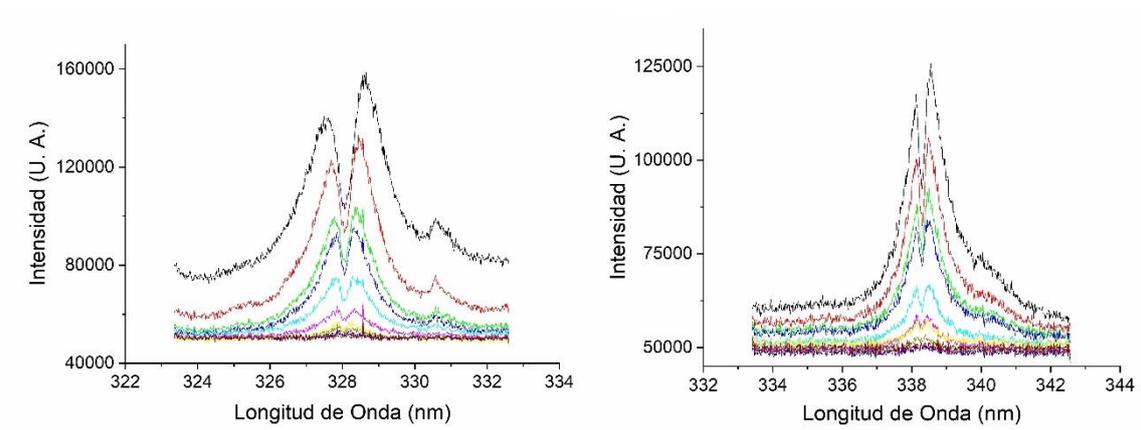
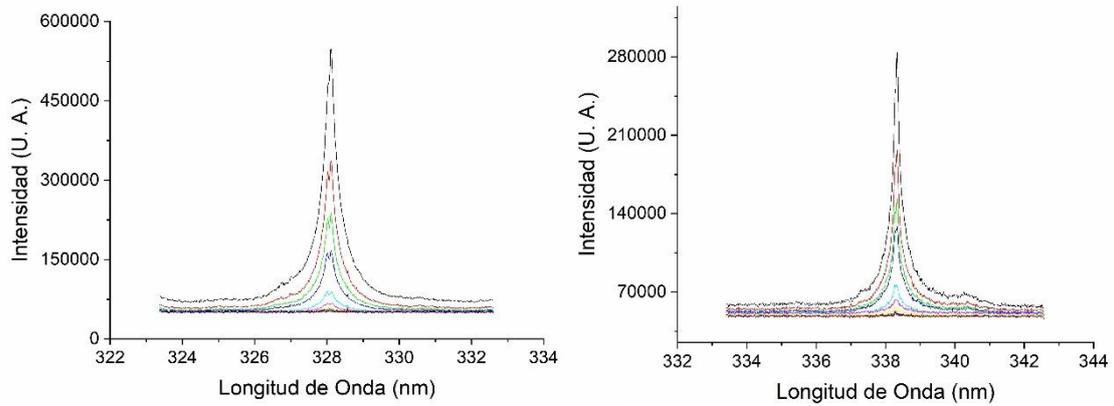


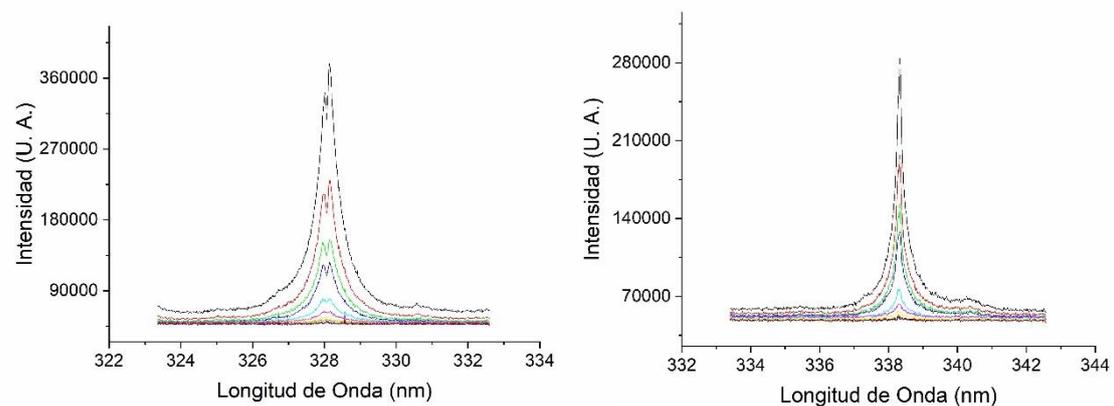
Figure. 31 – Espectro de LIBS adquirido en aire de los dos líneas resonantes de Ag I en 328,068 nm (izquierda) y 338,289 nm (derecha). Curva negra: $t=0,2 \mu\text{s}$, roja: $0,3 \mu\text{s}$, verde: $0,4 \mu\text{s}$, azul: $0,5 \mu\text{s}$, cian: $1,0 \mu\text{s}$, rosa: $1,5 \mu\text{s}$, amarillo: $2,0 \mu\text{s}$, amarillo oscuro: $2,5 \mu\text{s}$, azul-marino: $3,0 \mu\text{s}$, violeta: $3,5 \mu\text{s}$ and vinotinto: $4,0 \mu\text{s}$ después del pulso laser.

He

60 mJ



30 mJ



15 mJ

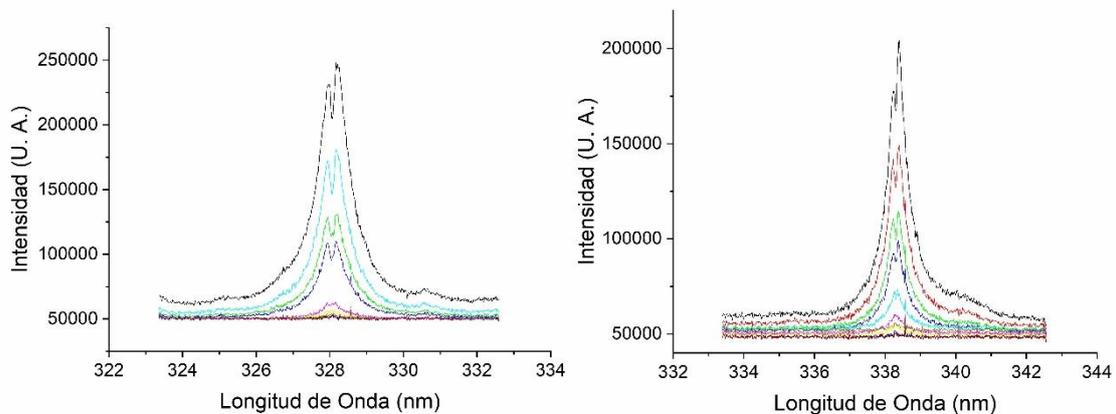
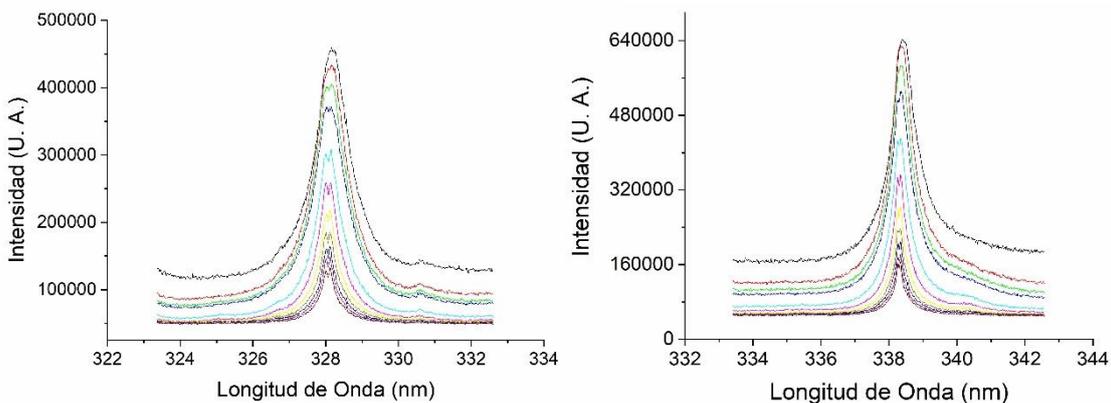


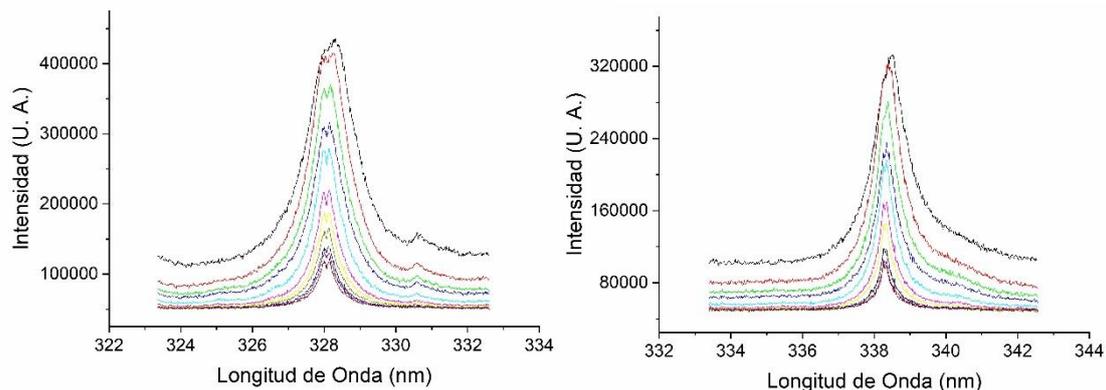
Figure. 32 – Espectro de LIBS adquirido en He de los dos líneas resonantes de Ag I en 328,068 nm (izquierda) y 338,289 nm (derecha). Curva negra: $t=0,2 \mu\text{s}$, roja: $0,3 \mu\text{s}$, verde: $0,4 \mu\text{s}$, azul: $0,5 \mu\text{s}$, cian: $1,0 \mu\text{s}$, rosa: $1,5 \mu\text{s}$, amarillo: $2,0 \mu\text{s}$, amarillo oscuro: $2,5 \mu\text{s}$, azul-marino: $3,0 \mu\text{s}$, violeta: $3,5 \mu\text{s}$ and vinotinto: $4,0 \mu\text{s}$ después del pulso laser.

Argon

60 mJ



30 mJ



15 mJ

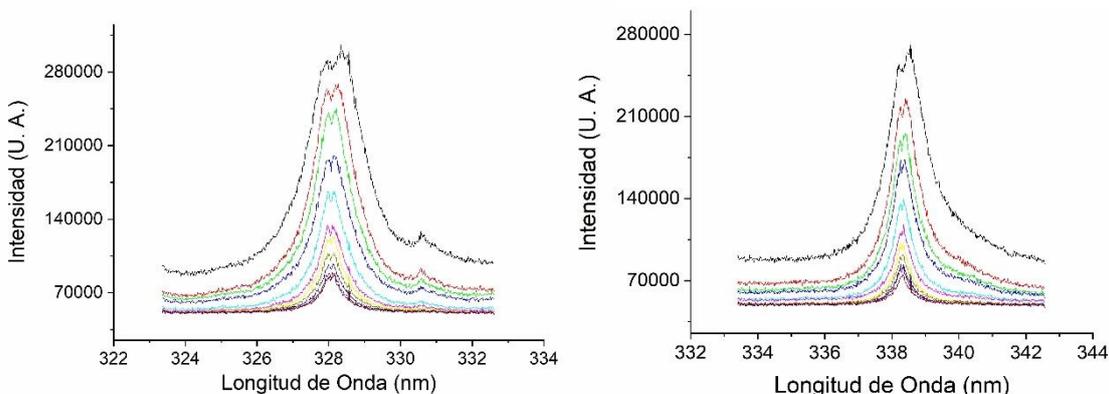
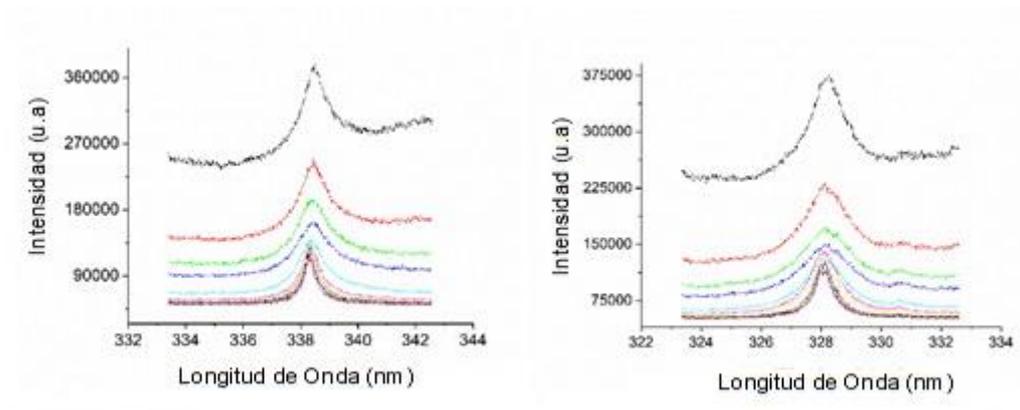


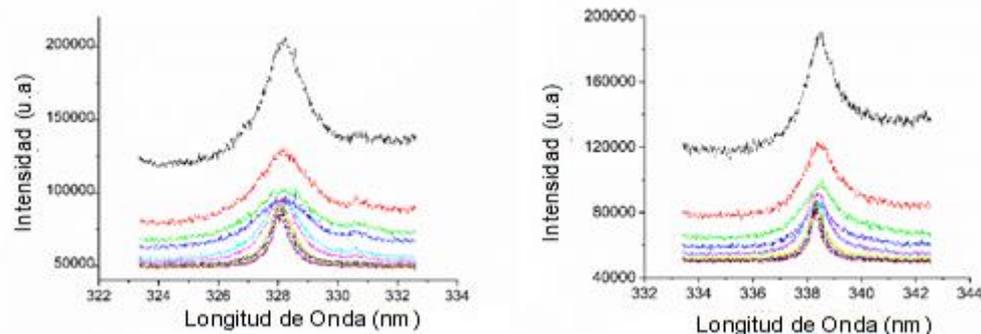
Figure. 33 – Espectro de LIBS adquirido en Ar de los dos líneas resonantes de Ag I en 328,068 nm (izquierda) y 338,289 nm (derecha). Curva negra: $t=0,2 \mu\text{s}$, roja: $0,3 \mu\text{s}$, verde: $0,4 \mu\text{s}$, azul: $0,5 \mu\text{s}$, cian: $1,0 \mu\text{s}$, rosa: $1,5 \mu\text{s}$, amarillo: $2,0 \mu\text{s}$, amarillo oscuro: $2,5 \mu\text{s}$, azul-marino: $3,0 \mu\text{s}$, violeta: $3,5 \mu\text{s}$ and vinotinto: $4,0 \mu\text{s}$ después del pulso laser.

Xenon

60 mJ



30 mJ



15 mJ

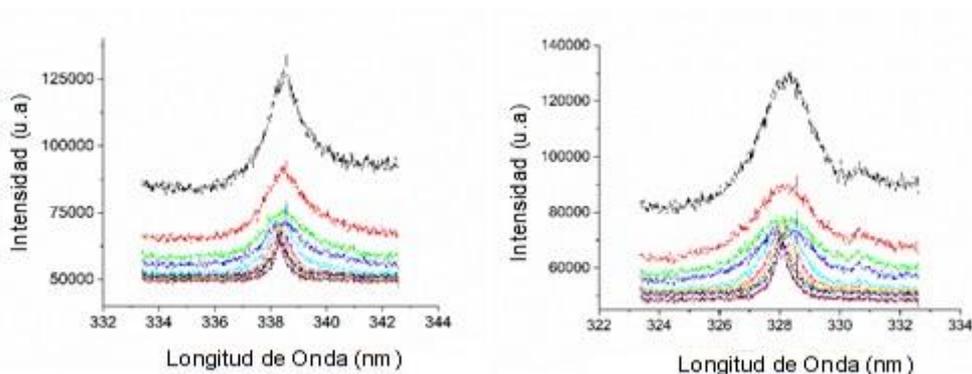


Figure 34 – Espectro de LIBS adquirido en Xe de las dos líneas resonantes de Ag I en 328,068 nm (izquierda) y 338,289 nm (derecha). Curva negra: $t=0,2 \mu\text{s}$, roja: $0,3 \mu\text{s}$, verde: $0,4 \mu\text{s}$, azul: $0,5 \mu\text{s}$, cian: $1,0 \mu\text{s}$, rosa: $1,5 \mu\text{s}$, amarillo: $2,0 \mu\text{s}$, amarillo oscuro: $2,5 \mu\text{s}$, azul-marino: $3,0 \mu\text{s}$, violeta: $3,5 \mu\text{s}$ and vinotinto: $4,0 \mu\text{s}$ después del pulso laser.

Los resultados mostrados en las Figuras 31-34 permiten observar la evolución temporal de plasma a las energías de pulso laser de 15, 30 y 60 mJ y a diferentes medios circundante de Aire, He, Ar y Xe. Se puede apreciar como la auto-inversión es visible para las energía de 15 y 30mJ en aire, mientras que en 60mJ no se evidencia el fenómeno. También puede destacarse una asimetría en el corte de la línea, esto es debido al corrimiento en el centro de emisión de la línea por el efecto Stark el cual depende de la densidad electrónica.

Al considerar las condiciones experimentales en las que fue hecho el experimento, es posible observar que independientemente del gas o la energía del pulso, la auto-inversión de las líneas es casi despreciable. Esto indica que la auto-inversión de una

línea espectral no depende de la masa del gas circundante ya que el Xe es aproximadamente 3.2 veces más pesado que el Ar y 32 veces más pesado que el He.

Sin embargo los resultados experimentales sugieren que a bajas energía y atmosfera de aire, las líneas espectrales son más propensas a sufrir auto-inversión. La diferencia principal entre el aire y los demás gases es que está constituido por moléculas diatómicas como N₂ y O₂, y a altas energías es posible que los enlaces químicos de estas moléculas sean clivados terminando en un estado similar al de un gas monoatómico. Se propuso que la presencia de moléculas en el medio circundante puede favorecer la formación de auto-inversión en las líneas espectrales.

Para poder describir este fenómeno analíticamente es necesario entender cuáles son los factores que intervienen en la emisión y la homogeneidad del plasma.

Para un plasma el número de fotones emitidos a una longitud de onda por unidad de tiempo y superficie para un plasma de longitud “l” en ETL, puede ser calculado mediante la ecuación (13) y considerando la emisión y absorción dada en las ecuaciones (14) y (15).

Si se considera $L(\lambda)$ un perfil de tipo Lorentziano puede darse como:

$$L(\lambda) = \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma}{4(\lambda - \lambda_0)^2 + \Gamma^2} \quad (65)$$

Donde Γ es el FWHM de una línea espectral. Para una T dada, (λ) puede ser reescrito como:

$$k(\lambda) = C \frac{n_I}{U_I(T)} L(\lambda) \quad (66)$$

$$C = \frac{\lambda_0^4}{8\pi c} A_{ki} g_k N_0$$

La ecuación de Saha-Eggert (46) permite la determinación de n_I . Normalmente en experimentos LIBS obtener elementos más de una vez ionizados es poco común, por lo que es posible asumir $n_I + n_{II} = N_0$ donde N_0 es la densidad numérica total de átomos, en este caso de Ag, por lo tanto:

$$n_I = \frac{N_0}{1 + \Omega(T)} \quad (67)$$

Donde $\Omega(T)$ es la ecuación (46) de Saha-Eggert.

Con esta información es posible realizar un análisis sobre el comportamiento de (λ) . Para ello fueron evaluados para una densidad electrónica fija de 10^{17}cm^{-3} la relación entre $n_l/U(T)$ con respecto a la temperatura T. Este resultado puede observarse en la Figura 35.

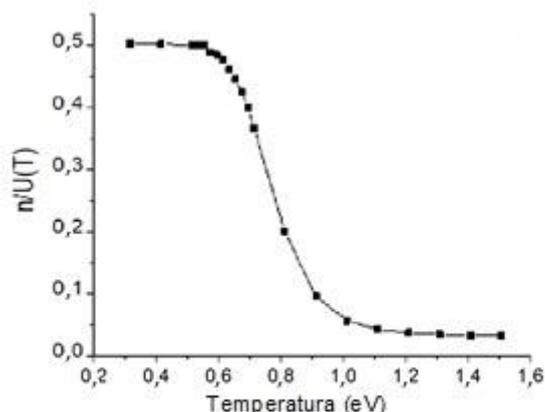


Figura. 35 – Variación de $n_l/U(T)$ para la Ag con respecto a la temperatura del plasma

n_l fue determinado utilizando la ecuación (67) para valores de T teóricos y los valores de $\Omega(T)$ y $U(T)$ fueron calculados con los datos del NIST Spectra Data Base [76].

La Figura 35 permite observar como la relación $n_l/U(T)$ disminuye al aumentar la temperatura del plasma, detallando la gráfica se puede apreciar que para $T \leq 0,5\text{eV}$, $n_l/U(T)=0,5$; mientras que para $T > 1,1\text{eV}$, $n_l/U(T) \approx 0,005$. Esto implica que el coeficiente de absorción (λ) para la línea 328,068 incrementa en dos órdenes de magnitud cuando la temperatura decrece de 1,1 a 0,5eV. Considerando los resultados experimentales obtenidos en las Figuras 31-34, y los datos mostrados en la Figura 35, fue posible establecer que es imposible obtener una auto-inversión independiente del valor de (λ) .

La auto-inversión es observada cuando la radiación cruza a través del plasma, desde el centro hasta la periferia y debe existir un gradiente de temperatura entre estas regiones. Experimentalmente estas condiciones pueden ser modeladas si se considera que la línea espectral proviene de un plasma homogéneo con forma de barra. El fenómeno físico en principio puede ser modelado con la ecuación (21) considerando un gradiente de temperaturas continuo. Sin embargo un modelo de dos regiones (núcleo caliente, y periferia fría) usualmente es suficiente para modelar la auto-inversión.

Si el plasma estudiado cumple el modelo de dos regiones, implica que la emisión a las afueras de la periferia del plasma puede ser despreciada ya que estos átomos están mucho más fríos que los del núcleo del plasma. Los resultados experimentales muestran que la auto-inversión fue más evidente para retrasos temporales mayores a 500ns en aire a energías menores de 60mJ. La relación entre la altura de los picos y la profundidad del hundimiento fue prácticamente constante, esto puede indicar que las especies que existen en la parte más externa de la periferia actúan como “absorbentes” pasivos de la radiación.

Dicho esto, para las líneas de Ag I analizadas, puede modelarse la absorción hecha por la región fría del plasma con la siguiente ecuación:

$$I'(\lambda) = I(\lambda)e^{(-k'(\lambda)l')} \quad (68)$$

Donde l' es el grosor de la capa externa e $I(\lambda)$ es la definida en la ecuación (16). El coeficiente de absorción $k'(\lambda)$ es el mismo definido anteriormente solo que será el correspondiente a la temperatura de la periferia, es decir:

$$k'(\lambda) = \frac{(\lambda_0)^4}{8\pi c} A_{ki} g_k N' \frac{L'(\lambda)}{U(T')} ; (E_i = 0) \quad (69)$$

$$L'(\lambda) = \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma'}{4(\lambda - \lambda_0)^2 + \Gamma'^2}$$

Donde Γ' es el FWHM de la línea producido en la capa externa. En el caso de las líneas estudiadas $E_i = 0$ debido a que son las resonantes de la Ag I. El análisis de la ecuación (69), pudo definir que para la aparición de la auto-inversión dos condiciones deben cumplirse: la primera es que Γ' debe ser menor a Γ . Esto en plasmas ópticamente delgados suele ser común que ocurra ya que el ensanchamiento Stark es la causa principal de ensanchamiento de una línea y considerando átomos no hidrogenoides los ensanchamientos son directamente proporcional a la densidad electrónica. Si la densidad electrónica en la periferia del plasma es más baja que en el núcleo, esta condición es cumplida. Normalmente en un plasma no homogéneo de LIBS la reducción de la densidad electrónica en la periferia del plasma puede verse influenciada por el equilibrio químico entre las especies neutras e ionizadas, sin embargo el efecto de

la densidad electrónica suele ser mucho más bajo que el ocasionado por la temperatura [93].

La segunda condición para una auto-inversión implica que la cantidad de átomos en su estado fundamental y el grosor de la capa fría sean lo suficientemente alta como para que la radiación proveniente del núcleo del plasma sea re-absorbida, en otras palabras, $k'(\lambda)l'$ debe ser del orden de l o mayor.

Los resultados mostrados en las Figuras 31-34 destacan que la auto-inversión aparece en principalmente en aire para energías bajas, para el caso de gases atómicos es prácticamente despreciable. Con la finalidad de entender el comportamiento para gases atómicos, fue realizado el análisis mediante mecánica estadística.

La energía total promedio para un átomo o una molécula está dada por:

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z_0) \quad (70)$$

Donde Z_0 es la función de partición. Para un átomo solo posee contribución traslacional (Z_{tras}) y de excitación (Z_{electr}).

$$Z_0 = Z_{tras} Z_{electr} \quad (71)$$

$$Z_{tras} = \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} V \quad (72)$$

$$Z_{electr} = \sum_{k=0}^{\infty} g_j e^{-\frac{E_j}{kT}} \quad (73)$$

En el caso de una molécula poliatómica heteronuclear, posee adicionalmente contribuciones rotacionales y vibracionales (Z_{rot} y Z_{vibr} respectivamente):

$$Z_0 = Z_{tras} Z_{rot} Z_{vibr} Z_{electr} \quad (74)$$

$$Z_{tras} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (75)$$

$$Z_{rot} = \sum_j (2j+1) e^{-\frac{hB}{kT} j(j+1)} \approx \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{hB}{kT} j(j+1)} dj = \frac{kT}{2hB} \quad (76)$$

$$Z_{vibr} = \sum_{u=0}^{\infty} e^{-\frac{uh\nu_e}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}} \quad (77)$$

$$Z_{electr} = \sum_{k=0}^{\infty} g_j e^{-\frac{E_j}{kT}} \quad (78)$$

Al observar ambos casos es posible decir que la energía total promedio $\langle E \rangle$ de una molécula con masa similar a un átomo es más grande. Esto sugiere que un gas molecular actúa al tener los modos vibracionales y rotacionales activos, tiene más formas para absorber e interactuar con la energía del medio circundante, por lo tanto actúa como un refrigerante más efectivo que un átomo el cual solo posee los traslacionales y los electrónicos activos. Esto puede apreciarse mejor en la Figura 36.

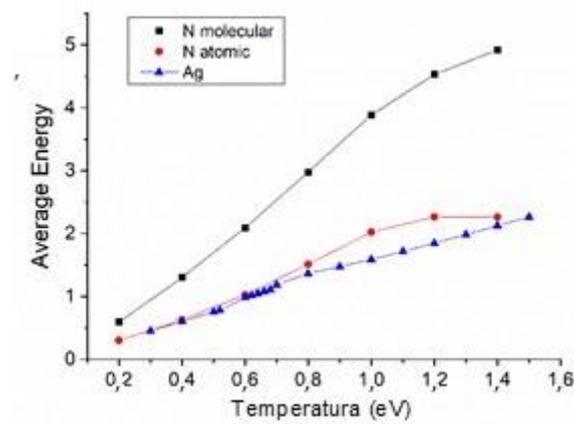


Figura. 36 – Energía total promedio teórica para una molécula de N_2 , átomo de N y Ag, en función de la temperatura [93].

Experimentalmente la Figura 37 compara las intensidades de la línea de Ag I en 328,069nm obtenida en aire y Ar para las energías de 30 y 60mJ. Dando como resultado que el plasma generado en aire a 30mJ se enfría más rápido que el generado a 60mJ.

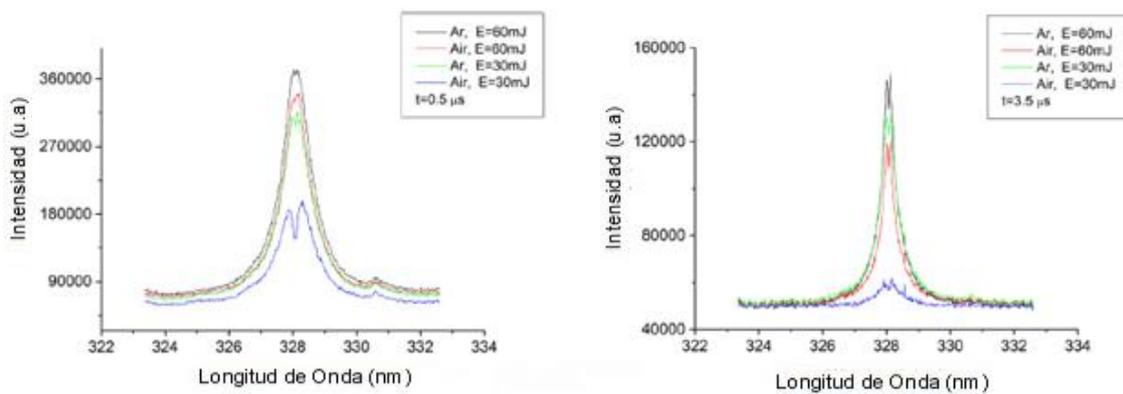


Figure 37 – Comparación de la línea de Ag I en 328,069nm entre Aire y Ar para energías de pulso laser de 30 y 60 mJ. Izquierda: retraso temporal de 0,5 μs, Derecha: Retraso temporal de 3,5 μs. Línea negra: 60 mJ en Ar, Roja: 60mJ en aire, Verde: 30mJ en Ar y Azul: 30mJ en aire [93].

Los resultados indican que el pulso láser de 60mJ tuvo energía suficiente para disociar las moléculas que conforman el aire, entre ellas el N_2 y el O_2 logrando así que el medio circundante se comportara como un gas atómico, simulando el caso de los gases como el Ar y el Xe.

En el caso del He, la auto-inversión observada pudo deberse a que experimentalmente no fue removido en su totalidad todo el aire dentro de la cámara.

Finalmente fue evaluado el efecto de la onda de choque en el incremento de la auto-inversión. La Figura 38 muestra para la línea de Ag I en 328,069nm el retraso temporal a $0,2\mu s$ en aire para la energía de pulso en 15mJ, y la misma línea para un retraso temporal en $4\mu s$ y 60mJ de energía de pulso láser.

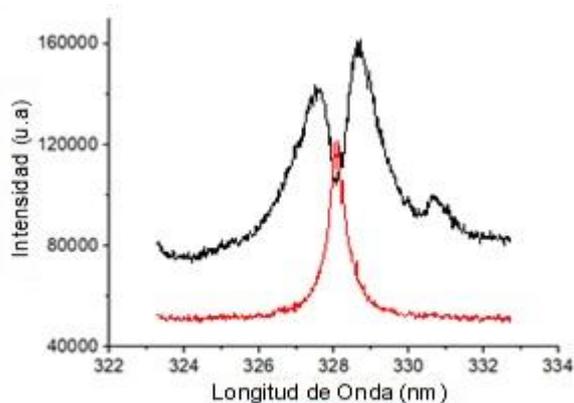


Figura. 38 – comparación de la línea de Ag I en 328,069nm observada en aire a $t=0,2\mu s$ a 15mJ (línea negra) y $t=4\mu s$ y 60mJ (línea roja).

La temperatura obtenida para el caso de $t=4\mu s$ y 60mJ es más baja que en el caso de $t=0,2\mu s$ a 15mJ, sin embargo el efecto de auto-inversión es visto para este último caso.

Esto pudo deberse a que la onda de choque producida por el láser se expande a velocidad del orden de 1000m/s, mientras que el enfriamiento térmico de los átomos de Ag para temperaturas cercanas a 1eV es alrededor de 1500m/s. La onda de choque puede actuar así como una especie de pared de retención, facilitando la disipación eficiente de la energía térmica de los átomos de Ag a través de las interacciones con el entorno de gas molecular.

Capítulo 9 Formación de Nanopartículas anisotrópicas.

9.1. Métodos de Síntesis de nanopartículas anisotrópicas.

Como se mencionó en la sección 1.2, existe una gran variedad de métodos para la formación de nanopartículas anisotrópicas. El crecimiento controlado de “semillas” es el más utilizado para la formación de varias nanoestructuras como barras, cables, triángulos, estrellas, flores, etc. Este método involucra un proceso de dos pasos [94-95]. El primero, es la síntesis de "nanopartículas semillas" por proceso de reducción simple, en el cual la sal de metal es reducida mediante el uso de agentes reductores en presencia de agentes estabilizantes. El borohidruro de sodio (NaBH_4) es el agente reductor comúnmente utilizado para ello. El segundo paso es el crecimiento de nanopartículas a partir de las semillas para la obtención de la forma deseada. La disolución de crecimiento contiene un tensioactivo o agente de configuración y un agente reductor leve. En este proceso, las sales del metal son reducidas en la superficie de las “nanopartículas semillas”. Las moléculas tensioactivas formarán plantillas adecuadas que facilitan el proceso de crecimiento para producir nanopartículas de morfología deseada. El tamaño de las nanopartículas puede ser razonablemente controlado cambiando la cantidad de nanopartículas semilla. Agentes externos tales como diferentes moléculas o iones pueden alterar el crecimiento y dirección de crecimiento de las nanopartículas y puede resultar en la formación de nanopartículas de formas diversas. En el caso de las nanoesferas de Ag, ha sido reportado que la adsorción de iones citrato parece suprimir el crecimiento del cristal a lo largo de la dirección de Ag (111), que resulta en triangular de Ag (111), es decir nanoprismas [96].

9.2. Formación de la anisotropía

La caracterización de la estructura cristalina es obligatoria para una mejor comprensión del mecanismo de crecimiento de la nanopartícula anisotrópica. La naturaleza misma de estas nanopartículas sugiere un crecimiento controlado en facetas específicas del cristal, lo que permitiría manipular la morfología. En el caso de los nanoprismas de Ag (nanoplatos triangulares) es bien sabido que las principales facetas exhibidas de tipo (111), ubicándose éstas en dirección perpendicular a la facetas donde se evidencia el crecimiento para la formación del nanoprisma. Lofton y Sigmund [97] propusieron un modelo de crecimiento que consiste en la

formación de planos paralelos (111), los cuales generan perpendicularmente dos facetas, una cóncava y otra convexa tal como se indica en la Figura. 39.

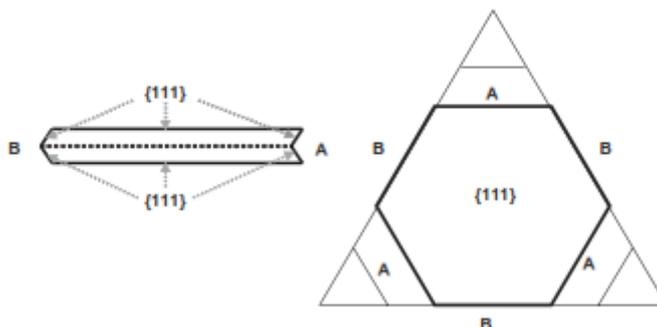


Figura. 39 – Modelo de crecimiento *Silver halide Model* para nanoprismas. Plano (111) perpendicular a la dirección de crecimiento. Faceta A cóncava y B convexa [97].

La formación de estas facetas permite explicar el desarrollo preferencial de la NP en un plano 2D. Debido al surco mostrado en la faceta A (faceta cóncava), se favorece la interacción de los átomos adsorbidos por el mayor número de vecinos cercanos, incrementando la estabilización de la energía y en consecuencia aumentando el crecimiento. Por otra parte, la faceta B (faceta convexa) genera una falla en la superficie que desestabiliza la energía del sistema, siendo esta una faceta de mayor energía superficial lo cual desfavorece la formación de agregados atómicos en esa dirección. Este modelo permite explicar la dirección de crecimiento preferencial en 2D de los agregados en la formación de nanoprismas. Si bien este modelo fue postulado en sus inicios para sistemas de haluros de Ag y Au, ha sido aplicado también para sistemas en ausencia de haluros pero con compuestos que permitan el bloqueo de las facetas paralelas (111).

En general la formación de nanopartículas anisotrópicas se verá favorecida por la estabilización de la energía superficial en cada una de las facetas del cristal. La interacción del medio circundante es esencial para ello y define en gran medida el tamaño y la forma del cristal. Por lo tanto, se deben generar condiciones tales que el cambio de energía libre se vea favorecido tanto en la nucleación como en el proceso de crecimiento para las facetas cuya energía superficial sea lo suficientemente baja para favorecer la aglomeración y producir selectivamente la especie anisotrópica de interés [97]. En este orden de ideas, agentes externos son necesarios para promover el cambio de energía libre, es decir, los planos de interés deben ser bloqueados para que el proceso de crecimiento sea selectivo, en el caso de los nanoprismas de plata uno de los más utilizados es el citrato de sodio (NaCit).

9.3. Espectroscopía de Extinción Óptica en NPs anisotrópicas.

Anteriormente fueron discutidos los fenómenos superficiales que ocurren en las nanopartículas esféricas cuando incide sobre ellas radiación lumínica, produciéndose en el caso de los metales, oscilaciones de los átomos superficiales generando así la resonancia plasmónica [98]. Esta interacción luz-materia ha sido ampliamente estudiada, y ha sido reportado en numerosos trabajos que la morfología de las nanopartículas influye significativamente en la resonancia plasmónica. En consecuencia, estos efectos se ven reflejados en el espectro de extinción obtenido experimentalmente [98]. Para nanopartículas esféricas, dicho espectro muestra una sola banda en la región visible, atribuyéndose la misma a la resonancia plasmónica. La Figura. 40 muestra un espectro típico de extinción de una suspensión coloidal de AgNPs para un radio de unos pocos nm.

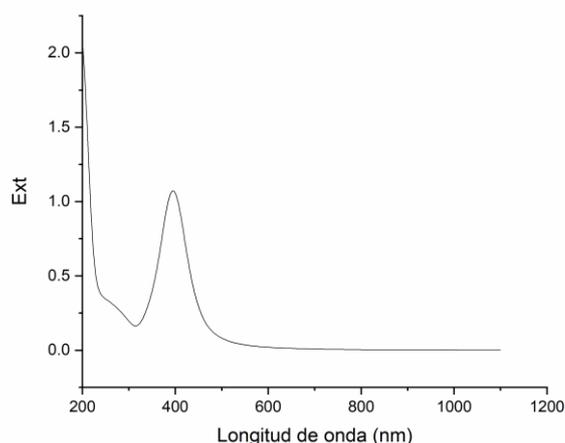


Figura. 40 – Nanopartículas de Ag de 5-10nm de diámetro.

La banda de resonancia plasmónica muestra un máximo de extinción en 395nm (relacionado con el tamaño), mientras que el ancho de la misma tiene relación con la distribución de tamaños. Las bandas señales a longitudes de onda por debajo del plasmón se atribuyen en general a los compuestos orgánicos que permanecen en disolución y fueron parte de la síntesis de la nanopartícula, en este caso el citrato de sodio (NaCitrato) fue el compuesto utilizado para la estabilización de la muestra. También están superpuestas con las transiciones interbanda del cristal de Ag.

Este comportamiento en la resonancia plasmónica es común para las nanopartículas metálicas esféricas ya que solo presentan un solo modo de resonancia plasmónica, y la longitud de onda de la resonancia plasmónica se ubicará dependiendo del tamaño y el material. Sin embargo, la anisotropía de las partículas presenta modos adicionales de resonancia plasmónica de superficie

(SPR), y las posiciones de las bandas de absorción resultantes se pueden ajustar modificando las dimensiones y la forma de la partícula[98].

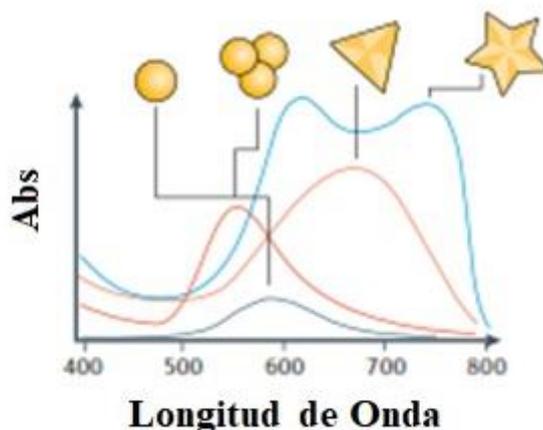


Figura. 41 – Espectro de extinción para nanopartículas anisotrópicas de Au [97].

La Figura. 41 muestra los distintos modos de resonancia plasmónica para algunas morfologías. Esto implica que mediante la técnica de espectroscopía de extinción óptica es posible deducir si la suspensión coloidal presenta nanopartículas anisotrópicas, sin embargo, esta información siempre será necesaria constatarla con otras técnicas (en general de microscopía electrónica) para verificar la identidad de las especies presentes en disolución. Esto es necesario ya que los espectros de extinción más complejos como los mostrados en la Figura 41, pueden ser obtenidos por la mezcla de nanopartículas isotrópicas pero de diferentes tamaños.

9.4. Interacción radiación-Nanopartícula.

Anteriormente fue discutida la generación de la resonancia plasmónica como respuesta de la interacción de las nanopartículas con la luz, teniendo un solo modo de resonancia cuando son esféricas y varios cuando presentan anisotropía. El principal interés en este fenómeno viene dado cuando las nanopartículas anisotrópicas presentan bordes afilados o puntas, ya que esto conduce a altos gradientes locales de campo eléctrico cuando se somete a iluminación, convirtiéndolas en compuestos atractivos para una serie de aplicaciones, como los biosensores ópticos, espectroscopía Raman mejorada por la superficie (SERS), LIBS amplificada por nanopartículas (Ne-LIBS), catálisis, entre otras [98].

Cuando las nanopartículas metálicas son excitadas por luz, hay un campo electromagnético inducido que rodea las partículas excitadas, producido por la resonancia plasmónica superficial. Si el campo resultante en las proximidades de AgNP es extremadamente alto, es probable que

esta sea la razón que favorece fotoconversión de NPs metálicas en formas anisotrópica como placas o prismas. Se presume que el campo induce la agregación, bien sea de Ag o de semillas de AgNPs resultando en la formación de especies anisotrópicas. Cuando ocurre la interacción con la luz, la fotorreducción entre el ion plata Ag^+ y el agente reductor inducen la formación de agregados, los que a su vez absorben la radiación y la convierten eficientemente en energía térmica que se presume es la causa de la coalescencia. Maillard et al [100] estudió este fenómeno y encontró que a menores longitudes de onda la tendencia es a la formación de esferas y no de nanopartículas anisotrópicas, por lo que el proceso no sólo depende de la energía térmica generada (ya que con fotones tan energéticos debería ser posible la formación de especies más complejas como el dodecaedro). En el trabajo de Maillard et al. [100] se afirma que la síntesis de nanoplatos de Ag se vuelve no lineal con alta intensidad de luz, el cual es un parámetro que puede influir en el tamaño del agregado.

En el capítulo 10 se discutirán la formación de las nanopartículas mediante la interacción de luz y serán evaluados los factores experimentales que influyeron en este proceso.

Capítulo. 10: Estudio de la interacción Radiación-Nanopartícula mediante luz.

Las nanopartículas con diferente geometría son de interés actual debido a la influencia que ejerce la forma en sus propiedades fisicoquímicas, las cuales determinan sus distintas aplicaciones en ciencia y tecnología. Por ejemplo, ha sido estudiado que las nanopartículas de Ag triangulares pueden generar mayor aumento en la amplificación por superficie de un espectro Raman (SERS) que las nanopartículas esféricas cuya amplificación es menor [99,101].

En el trabajo de Stamplecoskie y colaboradores [28] irradiaron nanopartículas esféricas de Ag para generar estructuras con formas diversas. Los experimentos mostrados por los autores fueron realizados proporcionando un ambiente químico tal que existían iones Ag^+ en el medio, promoviendo reducciones mediante luz, que en consecuencia, produjo un incremento en los tamaños de las esferas así como la formación de nanoestructuras triangulares y hexagonales, entre otras.

10.1. Síntesis de Nanoprismas de Ag.

Los nanoprismas se sintetizaron por el método químico de crecimiento controlado de semillas [102-107]. Éste consistió en dos etapas: en la primera, se formaron semillas a partir de la reacción de un precursor de iones de plata (AgNO_3), un agente reductor (NaBH_4) y sustancias que den soporte (PVP) y estabilidad (NaCitrato). Posteriormente se llevó a cabo el crecimiento controlado de las semillas previamente obtenidas, mediante el agregado de iones de plata y un agente reductor (ácido ascórbico). Para finalizar, la superficie de las NPs fue estabilizada con citrato sódico. Mediante el control de la cantidad de semillas utilizada en la segunda etapa se pudo obtener nanoprismas con la resonancia plasmónica centrada en 570, 620 y 740 nm aproximadamente. Todas las Nps fueron hechas y estabilizadas en medio acuoso.

Las nanopartículas sintetizadas fueron analizadas mediante espectroscopía UV-Visible para corroborar que la síntesis de las esferas y los prismas haya sido exitosa así como la

ubicación de la longitud de onda de resonancia plasmónica y el ancho del plasmón. Los respectivos espectros de extinción obtenidos pueden apreciarse en la Figura. 42.

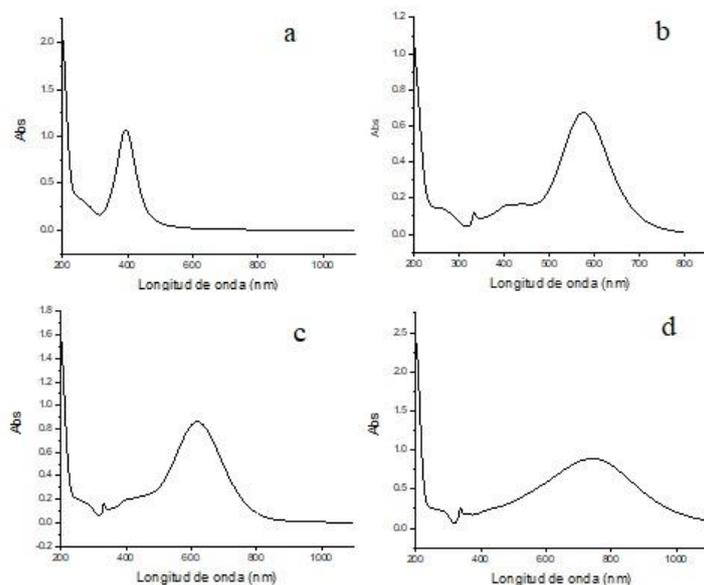


Figura. 42 – Espectro UV-Vis de las cuatro disoluciones estudiadas. a) semillas con plasmón en 395nm (nanopartículas esféricas de 5-10nm), b) nanoprismas con plasmón en 576nm, c) nanoprismas con plasmón en 620nm, d) nanoprismas con plasmón en 742nm.

Las disoluciones antes mencionadas fueron utilizadas para los estudios realizados por láser pulsados. La evaluación física del cambio de color fue un factor determinante en estos experimentos ya que dicho cambio fue lo suficientemente evidente como para ser utilizado como criterio en el análisis. El color de las disoluciones iniciales fue: para el espectro asociado a la Figura 42-a amarillo, Figura. 42-b violeta, Figura. 42-c azul oscuro y Figura. 42-d azul celeste.

10.2. Interacción de nanoprismas y nanoesferas de Ag con láseres pulsados.

Las nanopartículas sintetizadas fueron irradiadas con láser pulsado en el Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba (INFIQC). El proceso fue llevado a cabo ubicando la muestra en la línea óptica del pulso laser con fines de iluminar la disolución de nanopartículas. Los láseres pulsados empleados para los experimentos fueron:

Nd:YAG modelo LaserVision/Continuum - OPO-OPA IR/Surelite EX, irradiando con la longitud de onda fundamental en 1064nm y los armónicos en 532nm y 355nm a potencia por pulso de 2000mW, 750mW y 600mW respectivamente; el segundo laser empleado fue un láser de colorante modelo Spectra Physics / Quantel - Shirah-CSTR-G-24 / Brilliant B utilizando las longitudes de onda en 559nm y 620nm a potencia por pulso de 30mW y 56mW respectivamente. Todas las muestras fueron irradiadas en una celda de cuarzo con 3mL de disolución.

La longitud de onda plasmónica fue utilizada como parámetro para monitorear los procesos que se llevasen a cabo una vez finalizara la irradiación. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 9.

Tabla. 9 – Condiciones de irradiación mediante pulso laser.

Muestra	Resonancia plasmónica (nm)	Longitud de Onda del pulso laser (nm)	Tiempo de irradiación (min)
N1	395		5
N2	576	355	>1
N3	620		>1
N4	740		>1
N5	395		5
N6	576	532	1
N7	620		1
N8	740		1
N9	395		5
N10	576	1064	5
N11	620		5
N12	740		1
N13	395		5
N14	576	559	5
N15	620		5
N16	740		5
N17	395		5
N18	576	620	5
N19	620		5
N20	740		5

En esta serie de experimentos se pudo observar un cambio de color de las disoluciones en la zona donde el láser transitó. En general las NPs esféricas cuyo plasmón se encontraba en 395nm no presentaron cambios bajo las condiciones del experimento. Sin embargo los nanoprismas sí presentaron cambios visuales, apareciendo en la zona de

tránsito del pulso laser un cambio de color amarillo en todos los casos. La tendencia encontrada en estos resultados indica que a menor longitud de onda menor tiempo de irradiación. A longitudes de onda mayores, los cambios requirieron mayor número de pulso y tiempo de exposición y en algunos casos no ocurrieron dentro del intervalo de tiempo experimental (caso de los pulsos a 1064nm). El cambio de color observado siempre fue a amarillo oscuro, en general este color en disolución de NPs de Ag es asociado a la presencia de nanoesferas de Ag (mismo color de las semillas sintetizadas), por lo tanto, las observaciones experimentales sugieren la formación de nanoesferas de Ag.

Esto fue corroborado adquiriendo los espectros UV-Vis de dichas disoluciones, alguno de ellos son mostrados en la Figura. 43.

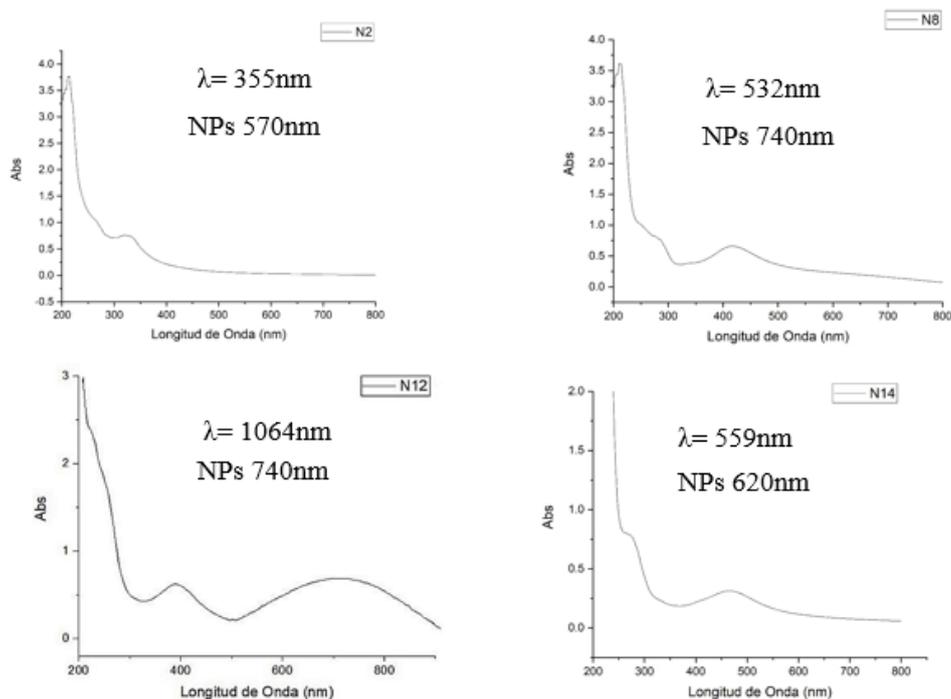


Figura. 43 – espectro UV-Vis de las NPs después de la irradiación laser.

Las gráficas mostradas en la Figura 43 permiten apreciar alguno de los espectros de absorbancia obtenidos después de haber irradiado las disoluciones de NPs mediante las condiciones experimentales descritas en la Tabla 9. En general, las disoluciones cuyo color final fue amarillo mostraron en su espectro la presencia de un plasmón en 400nm aproximadamente y reducción o desaparición de la intensidad del plasmón de las nanopartículas iniciales. Por otra parte, las disoluciones que presentaron un cambio de

color a verde o violeta presentaron en su espectro su plasmón en la longitud de onda inicial con cambios en su intensidad y ancho y un nuevo plasmón cercano a los 400nm, es decir, en el espectro se evidencian dos plasmones, uno asociado a los nanoprismas iniciales y otro a la nueva especie creada, presumiblemente nanoesferas por las características espectrales y las observaciones experimentales.

La evidencia experimental indica que la modificación estructural de las NPs era más rápido a menor tamaño de prisma (menor longitud de onda plasmónica inicial), es decir fue requerido mayor número de pulsos y tiempo de exposición para apreciar los cambios. Esto tiene sentido si se considera que las partículas tienden a la generación de nanoesferas, entonces la velocidad de deformación depende del tamaño de los nanoprismas, a más grandes el rompimiento es más lento.

Los resultados indican que la interacción con el pulso laser es demasiado fuerte, ocasionando que la deformación culmine en nanoesferas (en comparación con el color y el espectro observado antes y después de irradiar). Esto implica que la formación de otras estructuras fue muy rápida o no fue posible obtenerlas mediante este método, dificultando así la síntesis de otras especies anisotrópicas y su posible aislamiento. Es probable que un pulso laser al tener una gran cantidad de fotones por unidad de volumen con una energía alta haya generado una interacción radiación-NPs demasiado fuerte, llevándolas así a su forma más estable energéticamente. Existía también la posibilidad de que la interacción láser-NPs continuara más allá de esta forma estable y se fraccionara en arreglos de pocos átomos (clusters). Estos clusters, al ser una especie estructuralmente “intermedia” entre el material bulk (NPs) y los átomos aislados, poseen una estructura energética de bandas discretizadas (niveles HOMO-LUMO), que dan lugar a fluorescencia específica dependiendo del número de átomos agregados.

Considerando lo dicho anteriormente, fueron hechos espectros de fluorescencia de algunas de las muestras, incluyendo las semillas que no mostraron modificación alguna con el pulso laser, con el objetivo de determinar la existencia de clusters.

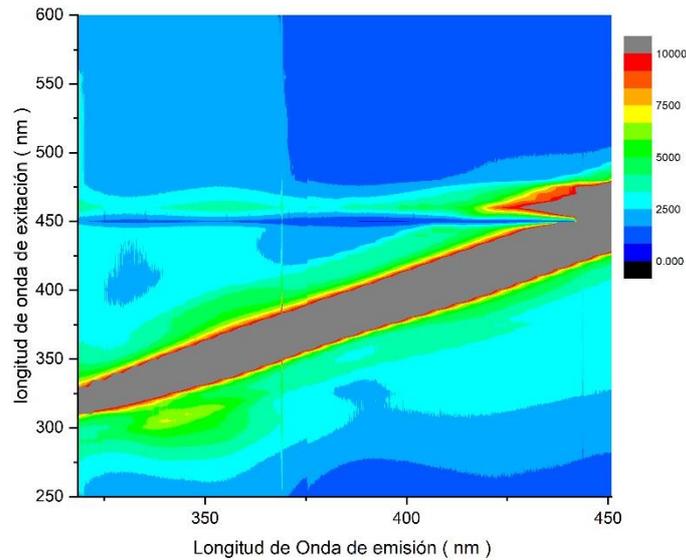


Figura. 44 – Matriz de fluorescencia muestra N17 después de irradiada por el pulso laser.

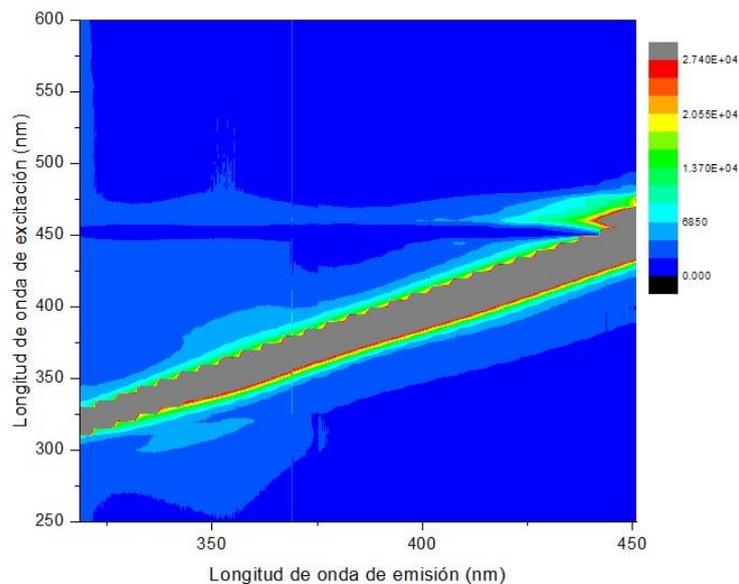


Figura. 45 – Matriz de fluorescencia muestra N20 después de irradiada por el pulso laser.

En la Figura. 44 y 45 no se observa evidencia de señal de fluorescencia, en general los clusters de Ag son reportados a longitudes de onda de emisión cortas [108-109]. Por lo tanto es posible decir que la interacción con el pulso laser modificó los nanoprismas obteniéndose solo nanoesferas. En el caso de las semillas, al ser nanoesferas, no mostraron ningún cambio ya que el sistema se encontraba en un estado energético lo suficientemente estable como para que la energía del pulso no generara ninguna modificación.

10.3. Deformación de nanoprismas de Ag mediante luz LED.

Los resultados mostrados en la sección anterior sugieren que la interacción con la luz conlleva a cambios morfológicos sobre las nanopartículas. Sin embargo, se pudo evidenciar que la interacción con un pulso laser es demasiado agresiva, en consecuencia, no fue posible aislar intermediarios en la formación de las nanoesferas.

Con la finalidad de estudiar este fenómeno con mayor detalle, fue realizado un experimento en el cual se irradiaban los nanoprismas de Ag mediante luz LED. Esto con la finalidad de inducir cambios más suaves y lentos en los nanoprismas, pudiendo así analizar un intervalo temporal más amplio. Las especies resultantes fueron analizadas después de la interacción.

Para ello fue empleado el esquema experimental mostrado en la Figura. 46.

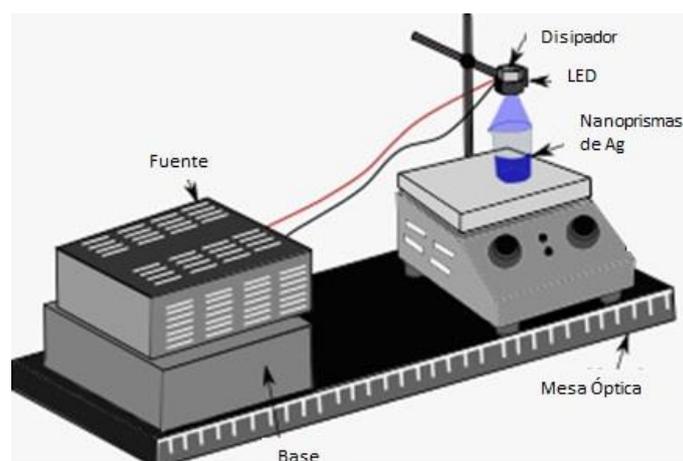


Figura. 46 – Arreglo experimental utilizado para irradiar disoluciones de nanopartículas con luz LED.

En la figura 46 se muestra el arreglo experimental empleado. La cantidad de muestra utilizada fueron 2mL de disolución de nanopartículas, específicamente nanoprismas de Ag con la longitud de onda de la resonancia de plasmónica en 570 nm. Se utilizaron diferentes LED para irradiar la muestra. La longitud de onda correspondiente a la máxima intensidad de los LEDs fueron: 440 nm, 595 nm y 625 nm. A todos ellos se les adosó una lente para enfocar la luz e irradiar toda la muestra. La distancia entre el lente y la muestra fue de 5cm. El voltaje y corriente de alimentación de cada LED fueron ajustado de manera de lograr la misma intensidad sobre la muestra. Los experimentos se hicieron a la presión atmosférica y a temperatura ambiente.

Las NPs fueron irradiadas a diferentes intervalos de tiempos. Mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectrometría UV-vis (UV-1650PC Shimatzu) se registraron los cambios morfológicos de los nanoprismas de Ag antes y después del proceso de irradiación.

El espectro UV-Vis y la imagen TEM de los nanoprismas de plata a 570nm de resonancia plasmónica (Patrón) son mostrados en la Figura. 47. El estudio mediante las imágenes TEM pudo corroborar al menos un 50% de nanoprismas con respecto al total de las partículas analizadas en las imágenes TEM, las otras partículas fueron esferas o aquellas cuyo crecimiento no pudo completarse para formar los primas. La distribución de tamaños de los nanoprismas fue muy amplia, pudiéndose observar partículas desde 40nm de lado hasta 120nm de lado.

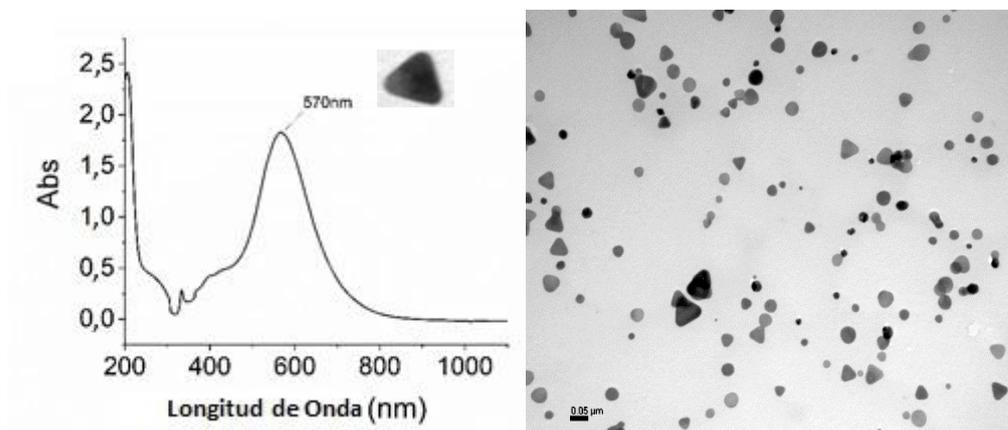


Figure. 47: a) espectro UV-Vis de los nanoprismas antes de irradiar. B) imágenes TEM de las partículas antes de irradiar.

Utilizando el arreglo experimental de la Figura. 46 se procedió a estudiar la interacción de la luz LED con los nanoprismas. Los resultados obtenidos son mostrados en la Figura. 48.

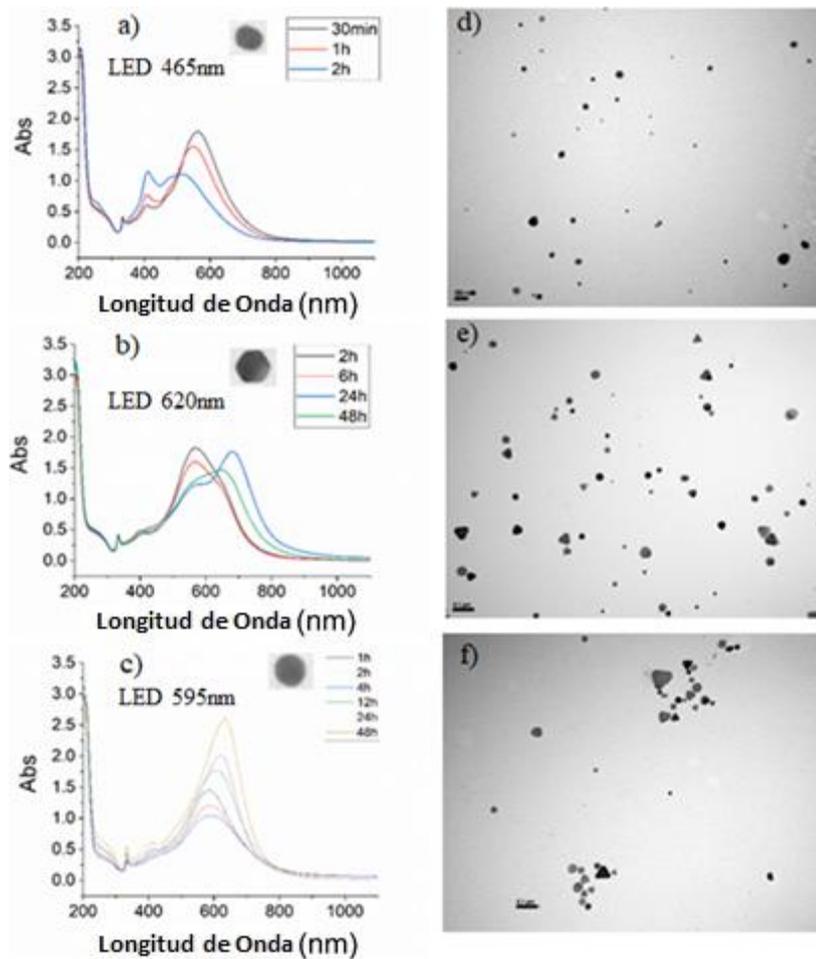


Figura. 48: evolución temporal de la resonancia plasmónica después de irradiar con LEDs de longitud de onda: a) LED 420nm, b) LED 620nm, c) LED 595nm. Imágenes TEM de las nanopartículas después de irradiar a escala de 50nm: d) LED 420nm durante 2h, e) LED 625nm duración 24h, f) LED 595nm durante 24h.

Se pueden apreciar cambios morfológicos en las nanopartículas después de irradiar. En los espectros UV-Vis se observa una modificación en la resonancia plasmónica de las nanopartículas después de realizado el experimento. Dichos corrimientos en la resonancia plasmónica sugieren modificaciones en la estructura de las nanopartículas en disolución, esto puede deberse a cambios en tamaño, composición o forma. Nótese que antes y después de la irradiación permanece un pico en 334nm, el mismo ha sido atribuido por varios autores a la resonancia plasmónica de las nanopartículas en profundidad (eje Z), indicando que el espesor de la partícula es mucho menor a la distancia media en la superficie observada en el plano X-Y ya que la longitud de onda es menor al plasmón central. Este dato sugiere que el espesor de la nanopartícula permanece constante durante todo el proceso [110-112]. El estudio TEM permitió

determinar las posibles especies a las cuales se les puede asociar los plasmones medidos. Las Figuras 48.d, 48.e, y 48.f permiten apreciar los cambios morfológicos de las nanopartículas. Los resultados indican que la modificación de los nanoprismas pudo ocurrir por etapas y éstas fueron más visibles dependiendo de la longitud de onda del LED. En primera instancia, al irradiar con longitudes de ondas cortas (420 ó 595nm) las modificaciones encontradas durante el tiempo fueron de nanoprismas a nanoplatos circulares o esferas. Sin embargo, cuando la muestra fue irradiada con longitud de onda 625nm, las nanopartículas observadas fueron triángulos con las puntas recortadas, y en algunos casos, mediante este proceso fueron obtenidos nanohexágonos. A medida que fue prolongándose la exposición, la aparición de nanoplatos circulares fue más evidente, por lo tanto, es posible que el mecanismo de deformación de las nanopartículas involucre cortes sucesivos de las puntas hasta la formación del círculo, y posteriormente este se fragmenta o degrada para la formación de nanoesferas. Cabe destacar que en los resultados obtenidos el plasmón central es el que sufre cambios por la interacción con la luz, es por ello, que se piensa que los cambios ocurren principalmente a lo largo del plano X-Y de la nanopartícula.

En el caso de los experimentos realizados con el LED de longitud de onda 595nm hubo un corrimiento en función del tiempo del pico del plasmón central, siendo en 650nm después de transcurrido 48h. Las imágenes TEM para esta experiencia muestran cambios morfológicos, obteniéndose como resultado final nanoplatos circulares principalmente. En este caso no se evidenciaron nanohexágonos. También se pudo evidenciar una reducción en el tamaño promedio de las partículas comparado a los experimentos realizados con el LED en 625nm de longitud de onda.

Resultados interesantes fueron obtenidos en los experimentos realizados con el LED de longitud de onda 420nm. Los tiempos de irradiación fueron reducidos significativamente, obteniéndose cambios importantes a 30min de haber sido irradiadas. La Figura. 38a muestra la evolución temporal del espectro UV-Vis de la muestra inicial, pudiendo verse la aparición de varios picos. La aparición de un pico alrededor de 400nm podría explicarse por la posible formación de nanoesferas de plata [112]. A medida que avanza el tiempo el plasmón central disminuye su intensidad y el nuevo plasmón en 400nm incrementa, esto sugiere que los nanoprismas se fragmentan para la formación de especies más pequeñas. Las imágenes TEM de este experimento sugieren que el mecanismo de deformación es mucho más rápido y agresivo a longitudes de onda

corta que cuando se había iluminado con longitudes de onda más largas, ya que, se puede ver en los mismos la formación de partículas más pequeñas.

Estos resultados sugieren que el proceso de deformación es dependiente de la energía incidente y de la longitud de onda de la misma, ambos parámetros controlan la velocidad de deformación, disminuyendo o aumentando los tiempos del proceso. Por esta razón, se pudieron obtener nanoesferas de plata en menos de 2h con el LED 420nm pero a longitudes de onda más largas como en el caso del LED 620nm fue necesario más de 48h para obtener una deformación similar.

Con la finalidad de realizar un análisis estadístico más exhaustivo, se creó una clasificación estadística en la cual se generaron cinco grupos en base al grado de circularidad de las partículas. El primer grupo se atribuye a las partículas más circulares (esferas) y el quinto las más triangulares.

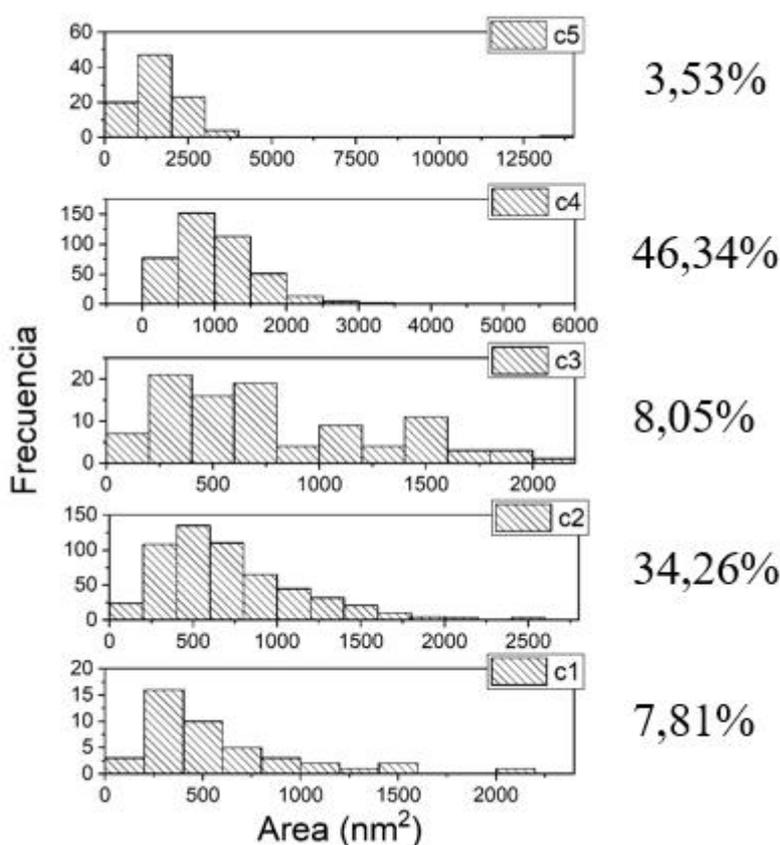


Figura. 49: Histograma en área de la distribución de las nanopartículas patrón (antes de irradiar) para 1217partículas. C1: nanopartículas esféricas, C2: nanopartículas quasi-esféricas, C3: nanopartículas en transición de cambio, C4: nanopartículas quasi-triangular, C5: nanopartículas triangulares.

La Figura 49 muestra la distribución poblacional de las nanopartículas iniciales cuya disolución tiene resonancia plasmónica en 570nm. La cantidad total de partículas medidas para este análisis fueron de 1217 partículas. En el histograma se puede ver la distribución de tamaño en área (nm^2) la cual aumenta conforme aumenta el grupo, siendo las partículas más grandes los triángulos y las más pequeñas las esferas, lo cual es de esperarse ya que estas partículas fueron sintetizadas a partir de semillas (nanoesferas) que se hicieron crecer hasta alcanzar los triángulos. Lo interesante de esta distribución es el número de partículas pertenecientes a los grupos C2 y C4 los cuales poseen el mayor número de las mismas, por lo tanto la muestra inicialmente no es completamente homogénea en cuanto a la distribución de formas.

La Figura. 50 muestra la influencia en la distribución de formas de las partículas irradiadas con el LED 559nm.

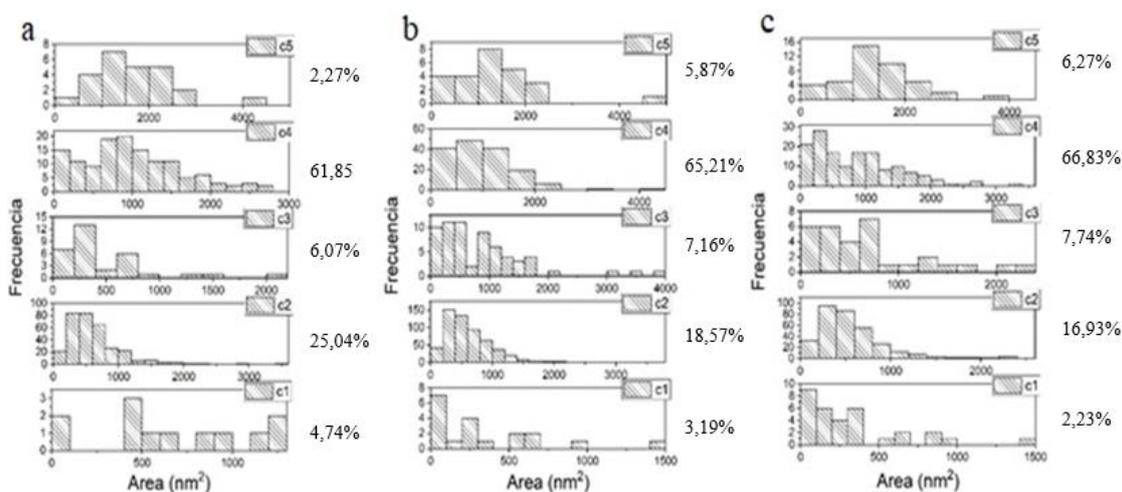


Figura. 50- histograma de las NPs obtenidas después de irradiar con el LED 559nm: a) 12h para 642 partículas, b) 24h 527 partículas, c) 48h para 615partículas.

Los resultados obtenidos muestran una clara tendencia a la formación de nanoesferas o en su defecto a la deformación de los triángulos, esto es posible apreciarlo por el crecimiento en la distribución de formas en los grupos C3, C2 y C1, siendo C1 el menos significativo, esto indica que mediante esta irradiación la formación de esferas o discos perfectos no es efectiva.

La Figura 51a y 51b muestra el histograma de distribución de formas para la muestra después de haber sido irradiada 24h y 48h por el LED 625nm respectivamente.

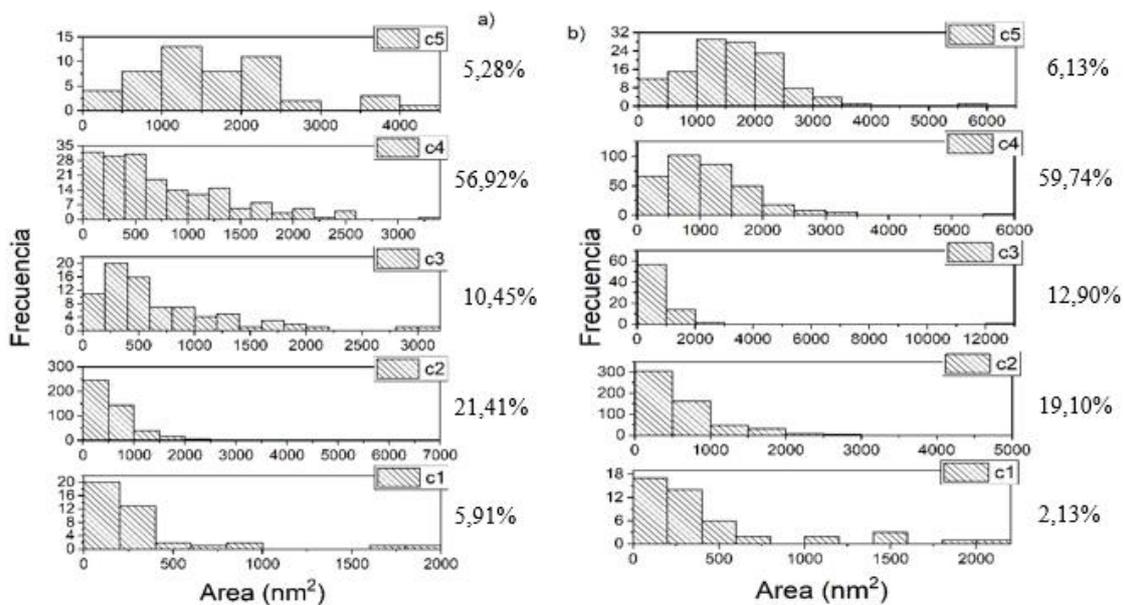


Figura. 51. a) distribución de partículas después de 24h de irradiar con LED 625nm para 794 partículas. b) distribución de partículas después de 48h de irradiar con LED 625nm para 827 partículas.

Las Figuras 51a y 51b permiten apreciar las diferencias en la distribución de partículas con respecto al tiempo cuando ocurre la deformación. En ambos casos, se puede apreciar un incremento importante en los grupos C2 y C4 con respecto a la distribución patrón. Esta tendencia implica que los triángulos se deformaron hasta alcanzar una geometría más circular. Un grupo interesante fue el C3 que en el caso de 24h aumentó y disminuye al irradiar durante 48h. Dado los criterios utilizados para la clasificación, los nanohexágonos fueron clasificados en el grupo C3 y C2 principalmente, por esta razón estos grupos cambian su distribución considerablemente al irradiar durante 24h (estos TEM fueron los que mostraron mayor número de hexágonos), al continuar hasta 48h se presume que los nanohexágonos fueron modificándose hasta alcanzar geometrías más circulares disminuyendo así la cantidad de los grupos C3. Estos resultados sugieren que al irradiar las partículas tienden a una geometría más esférica, y probablemente los triángulos sufran modificaciones en las puntas para generar los nanohexágonos y repetir este proceso a lo largo del tiempo para generar finalmente nanoestructuras con geometría más esféricas.

Un proceso similar ocurre en el caso de las partículas irradiadas con el LED 420nm. Los resultados de la distribución de partículas pueden ser apreciados en las Figuras 52.

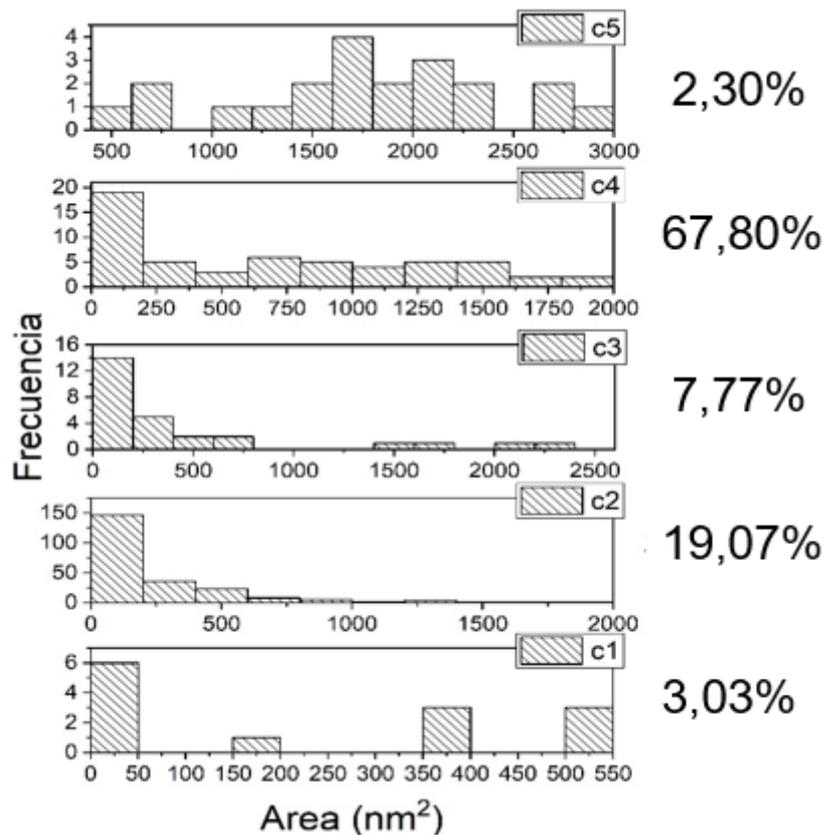


Figura. 52: distribución de partículas después de 1h de irradiar con LED 465nm para 823 partículas.

Los resultados experimentales en la Figura 52 muestran una reducción significativa en el tiempo de irradiación para la obtención de partículas más pequeñas. Aproximadamente un 68% de las partículas contabilizadas pertenecen al grupo C2, es decir, la tendencia fue la generación de formas esféricas después de irradiar. Cabe destacar que en las imágenes TEM no se pudo apreciar la formación de geometrías distintas a esféricas, esto puede deberse a que a menores longitudes de onda de irradiación y mayores energías incrementan la velocidad de deformación de las partículas formando rápidamente los nanohexágonos y posteriormente nanopartículas esféricas. Esto último se pudo evidenciar en la Figura 48a en la cual se observa la aparición de un pico cercano a los 400nm y la desaparición del pico en 334nm, esto sugiere que los nanoprismas van deformándose para formar nanoesferas de plata.

Por lo tanto, los análisis de distribución de partículas sugieren que al irradiar en las condiciones experimentales que se han utilizado, la tendencia de las partículas es encontrar un equilibrio energético con su entorno, para ello el sistema busca entrar en resonancia con el campo externo haciendo coincidir la longitud de onda de resonancia

plasmónica con la longitud de onda de irradiación (el LED). Una explicación posible es que las nanopartículas modifican su geometría de la mejor manera posible para lograr entrar en resonancia. En el caso de la radiación por encima de la longitud de onda de resonancia plasmónica (LED 625 y 595nm) al parecer el sistema intenta desplazar el plasmón mediante un cambio de forma de la partícula pudiéndose apreciar mayor deformidad en los triángulos y círculos, sin embargo cuando es irradiado por longitudes de onda menores a la longitud de onda de resonancia plasmónica el sistema intenta buscar una geometría acorde a la radiación incidente, en consecuencia, los nanoprismas se fragmentan generando las nanoesferas. En casos excesivos de tiempos de irradiación con longitudes de onda bajas el sistema no puede lograr la resonancia y las partículas terminan por fragmentarse completamente generando en disolución la Ag^+ o inclusive plata metálica. Cuando se hizo el análisis para el caso contrario, se pudo observar un límite en el desplazamiento del plasmón y eventualmente el mismo se empezó a fraccionar, posiblemente por generación de nuevas especies producto del rompimiento de los nanoprismas.

10.4. Formación de nanoprismas de Ag con luz.

Es bien conocido que al irradiar nanopartículas esféricas es posible la formación de otras especies anisotrópicas si las condiciones químicas son las adecuadas. Con la finalidad de estudiar las posibles especies anisotrópicas que puedan generarse irradiando nanoesferas, fue realizado un experimento similar al descrito en la sección anterior, pero en esta oportunidad la irradiación fue hecha mientras se medía a tiempo real el espectro de extinción mediante espectrometría UV-Vis. Esto permitió seguir a tiempo real el cambio en la longitud de onda de resonancia plasmónica a medida que se fue irradiando.

El arreglo experimental utilizado para ello es el mostrado en la Figura. 53

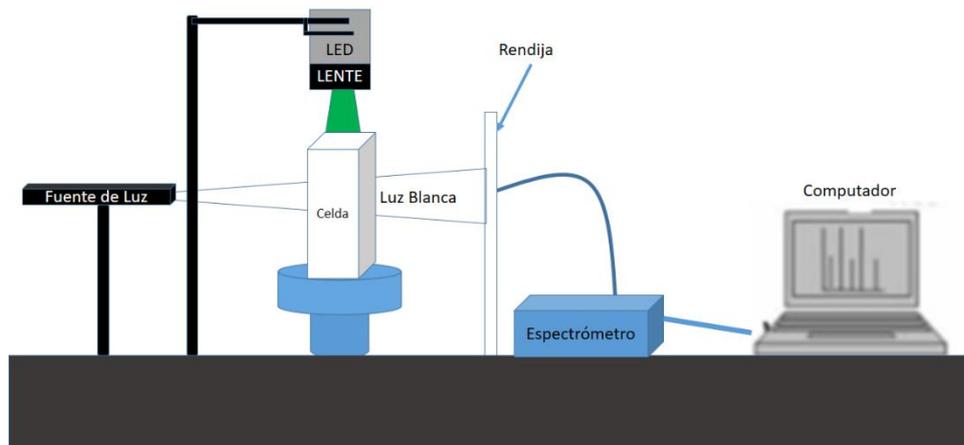


Figura. 53 – arreglo experimental para la irradiación medida en el tiempo.

En esta ocasión, el espectrofotómetro comercial usado en las experiencias anteriores fue reemplazado por un sistema “home-made”, que consistía en una fuente de luz blanca colimada, de espectro amplio y continuo en la región visible, cuyo haz atravesaba la celda (haz de prueba) mientras la muestra era iluminada a 90° por una fuente LED apropiada. Como elemento dispersor se usó un tipo de espectrómetro compacto, marca Ocean Optics. La irradiación de las nanoesferas de aproximadamente 5-10nm de diámetro fue hecha con distintos LED, siendo la longitud de onda central de estos las siguientes: 395nm, 465nm, 525nm y 622nm. Los experimentos fueron hechos a distintas potencias haciéndose en cada caso el seguimiento temporal.

La disolución inicial de nanoesferas de Ag (color amarillo) cambió de color después de la irradiación, este cambio fue diferente para cada longitud de onda de irradiación, esto se puede evidenciar en la imagen 54.

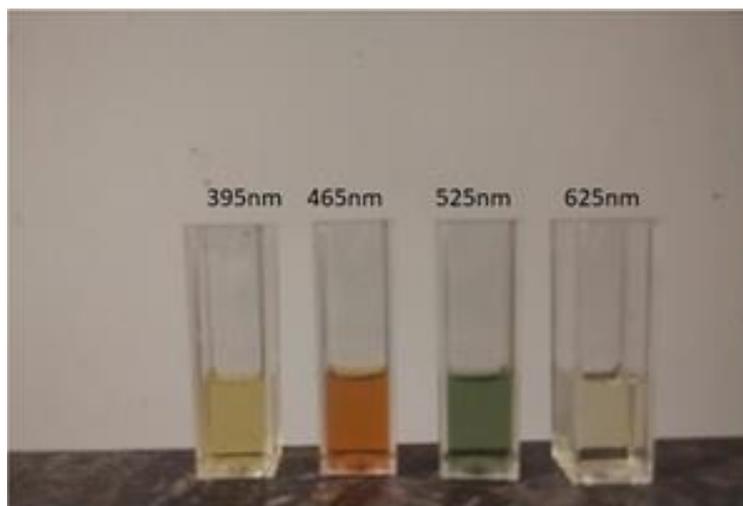


Figura. 54 – Cambio de color de las disoluciones de nanoesferas cuando son irradiadas por radiación LED.

Nótese que el cambio de color fue dependiente de la longitud de onda, obteniéndose tonalidades rojo-naranja al irradiar con 465nm y verdes al irradiar con 525nm. Sin embargo, en el caso de las longitudes de onda en 395nm y 625nm, los cambios fueron imperceptibles.

Una vez irradiadas las nanoesferas, se procedió a obtener imágenes TEM de la disolución final y el espectro UV-Vis en el tiempo. A continuación se discuten los resultados obtenidos al irradiar las nanoesferas mediante la iluminación LED.

La iluminación de nanoesferas con LED en 395nm a 1Watt (W) dió como resultado el espectro UV-Vis mostrado en la Figura 55.

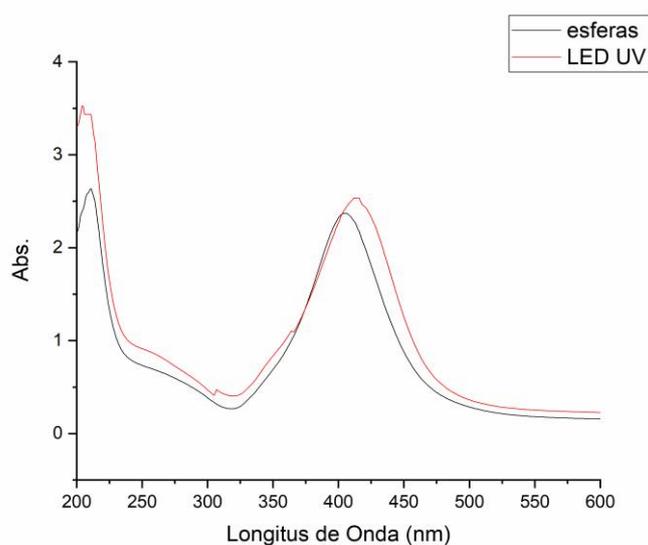


Figura. 55 - Espectro de extinción: nanoesferas sin irradiar (negro), nanoesferas irradiadas con LED UV (395nm) durante 4h a 1W (rojo).

La Figura. 55 muestra una modificación de la longitud de onda de resonancia plasmónica con respecto a las nanoesferas. Se puede evidenciar un corrimiento de al menos 10nm hacia el rojo. Las imágenes TEM de este experimento (Figura 56) permiten apreciar deformaciones sutiles de las nanoesferas, perdiendo en mayor medida la circularidad para la obtención de formas amorfas, en algunos casos triángulos pequeños.

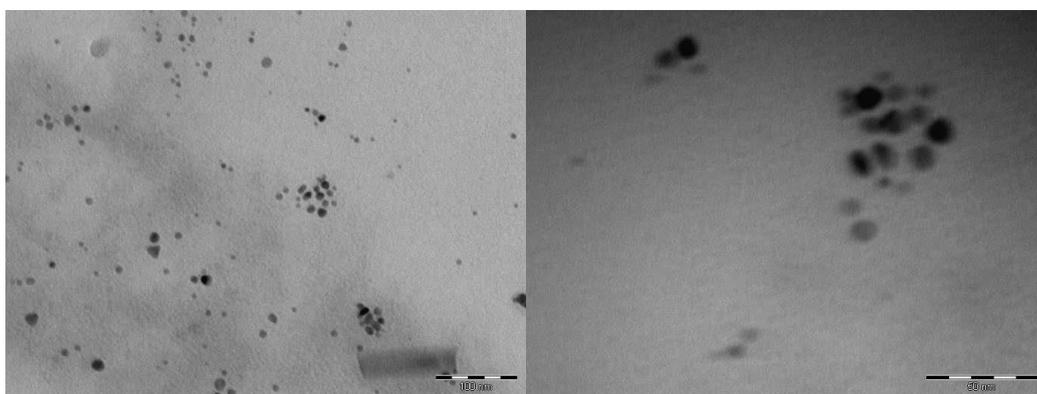


Figura. 56 – Imágenes TEM de las nanopartículas después de irradiadas 4h con el LED 395nm.

Este fenómeno pudo deberse a una deformación producto de las vibraciones generadas por la resonancia plasmónica, ya que en esta irradiación en particular, la longitud de onda del LED coincidía en mayor medida con la longitud de onda de resonancia plasmónica. Dados los resultados obtenidos la eficiencia de formación de geometrías regulares es baja, en principio, porque el sistema sufrió modificaciones muy leves. El seguimiento temporal en este caso no fue relevante ya que el corrimiento en la longitud de onda plasmónica fue muy leve y las deformaciones fueron irregulares y escasas.

Cuando el experimento fue realizado con el LED de 465nm de longitud de onda, los cambios en la resonancia plasmónicas fueron más notorios, tal como se muestra en la Figura 57.

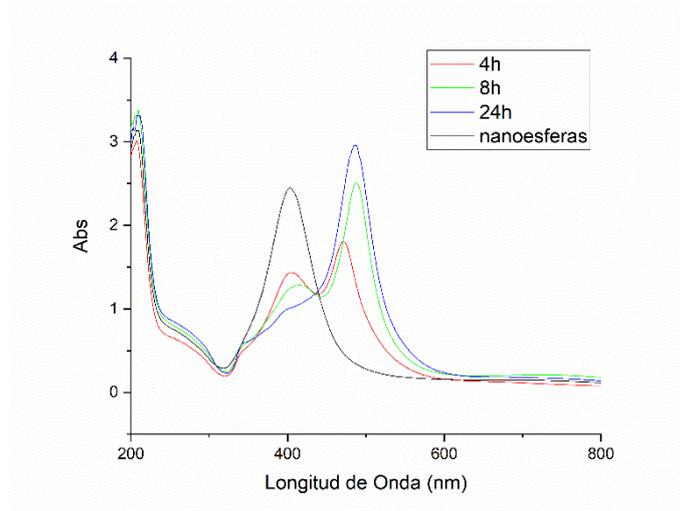


Figura 57 - Espectro de extinción: nanoesferas (negro). Después de irradiado con el LED 465nm de 1W por 4h (rojo), 8h (verde) y 24h (azul).

Aquí se muestran tres experimentos en concreto. En ella es posible apreciar la formación de una nueva especie cuya longitud de onda de resonancia plasmónica es aproximadamente 500nm. A medida que el tiempo avanzó se fue formando la nueva especie y la intensidad del plasmón de las nanoesferas disminuyó en el proceso, lo que sugiere una pérdida de nanoesferas bien sea por deformación propia de la especie o la formación de una especie nueva a partir de estas

Las imágenes TEM adquiridas a una de las muestras irradiadas bajo estas condiciones develaron la formación de especies anisotrópicas, en particular, nanoprismas. Estos resultados son visibles en la Figura 58.

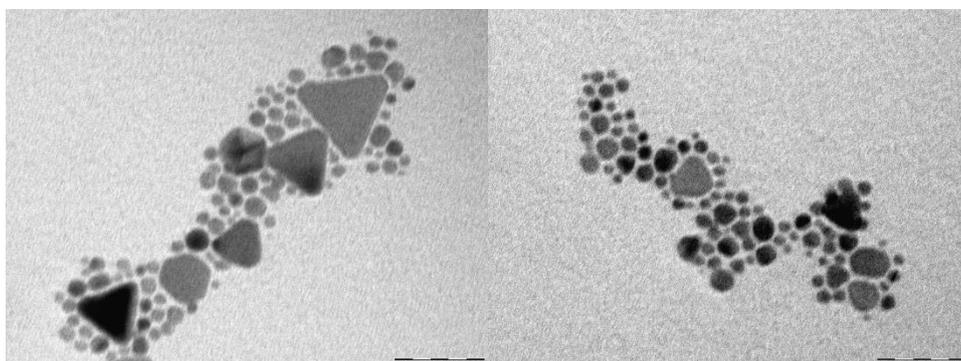


Figura. 58 – Imágenes TEM de las nanopartículas después de irradiadas 4h con el LED 465nm. La barra de escala en ambas imágenes es de 50nm.

Las imágenes mostradas en la Figura. 58 muestran en su mayoría la presencia de nanoprismas, alrededor de un 30%, alrededor de un 20% porcentaje para otras especies con geometrías irregulares y las demás nanoesferas que en principio no sufrieron modificación. Estos resultados sugieren que la formación de los nanoprismas ocurre en un proceso en el cual las nanoesferas reaccionan en conjunto para la formación de la nueva geometría debido a que el tamaño final obtenido es de al menos tres veces el diámetro de una nanoesfera, por lo tanto, una nanoesfera no puede deformarse, y por si misma, alcanzar un tamaño de prisma de esas dimensiones. Las imágenes también sugieren un proceso de coalescencia previo de nanoesferas considerando que el tamaño promedio de las partículas irregulares es al menos el doble de una nanoesfera (20-30nm). Es importante resaltar que, si bien la tendencia del sistema es a la formación de los nanoprismas (como puede verse en las imágenes TEM), una irradiación de 4h no fue suficiente para completar la reacción. Por esta razón, se evidencia aún una cantidad significativa de nanoesferas. Dado los espectros UV-Vis se estima que la reacción tendrá un rendimiento alto después de un período de irradiación de alrededor de 24h.

Asimismo, los resultados obtenidos al irradiar con longitudes de onda en 525nm y 625nm fueron similares al caso anteriormente expuesto.

La Figura. 59 muestra los espectros UV-Vis obtenidos al irradiar a varios intervalos de tiempo para el LED en 525nm

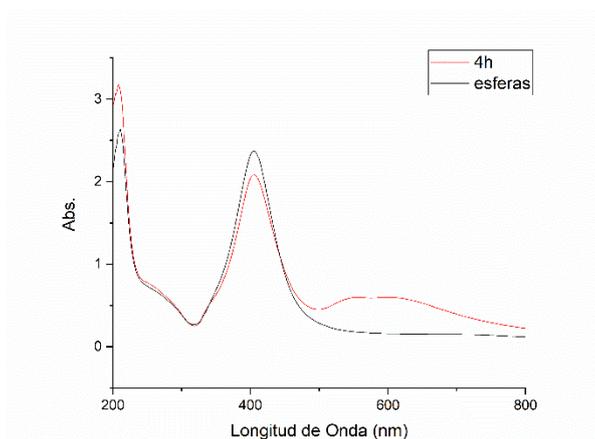


Figura. 59 - Espectro de extinción: nanoesferas (negro). Después de irradiado con el LED 525nm a 1W por 4h (rojo).

La irradiación realizada acorde a la Figura 59 indica un comportamiento similar a los mostrados en los experimentos realizados con el LED en 465nm. En este caso las

nuevas especies formadas generan una longitud de onda de resonancia plasmónica con una banda ancha cercana a los 600nm.

Las imágenes TEM fueron tomadas a la disolución resultante después de 4h de irradiadas, estas pueden ser observadas en la Figura. 60.

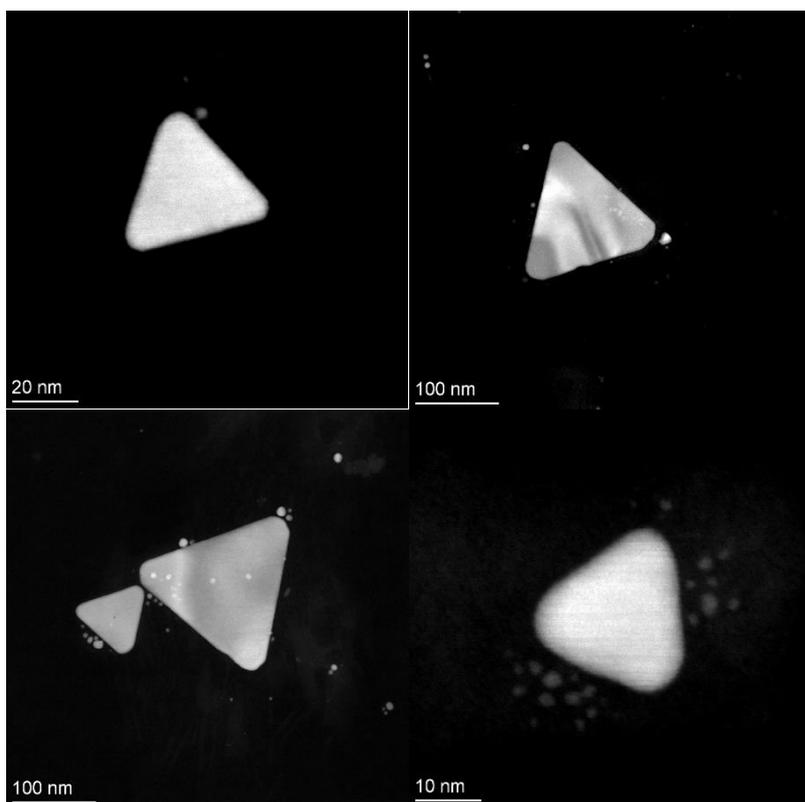


Figura. 60 – imágenes TEM después de irradiadas las nanoesferas durante 4h con el LED en 525nm a 1W.

Las imágenes TEM en la Figura. 60 muestran los nanoprismas obtenidos por este método. La distribución de tamaños fue amplia, encontrándose partículas desde 60nm hasta 200nm de lado. El cambio de color en la disolución de amarillo oscuro a verde se debió a la presencia de varias especies con morfología distinta. Cabe destacar que durante el tiempo de irradiación una fracción de nanoesferas no sufrió ningún cambio morfológico apreciable, no obstante, el resto de las mismas sí pudieron interactuar con la luz para generar los nanoprismas mostrados en la Figura. 60

Finalmente los experimentos realizados iluminando las nanoesferas con el LED de 625nm mostraron comportamientos similares a los anteriormente explicados. El espectro UV-Vis de estos resultados puede ser apreciado en la Figura. 61.

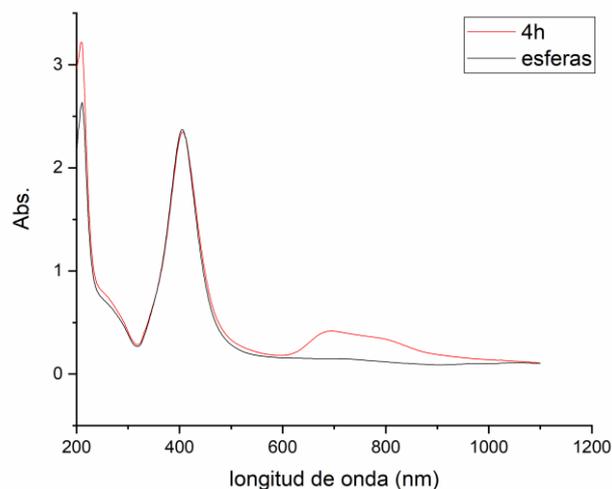


Figura 61 - Espectro de extinción: nanoesferas (negro). Después de irradiado con el LED 625nm a 1W por 4h (rojo).

La Figura. 61 muestra la aparición de una nueva señal de resonancia plasmónica cerca de los 700nm. Esto indica un comportamiento similar al obtenido en los experimentos previos, en el cual la nueva especie se forma a expensas de las nanoesferas.

Los TEM de estos experimentos son mostrados en la Figura. 62.

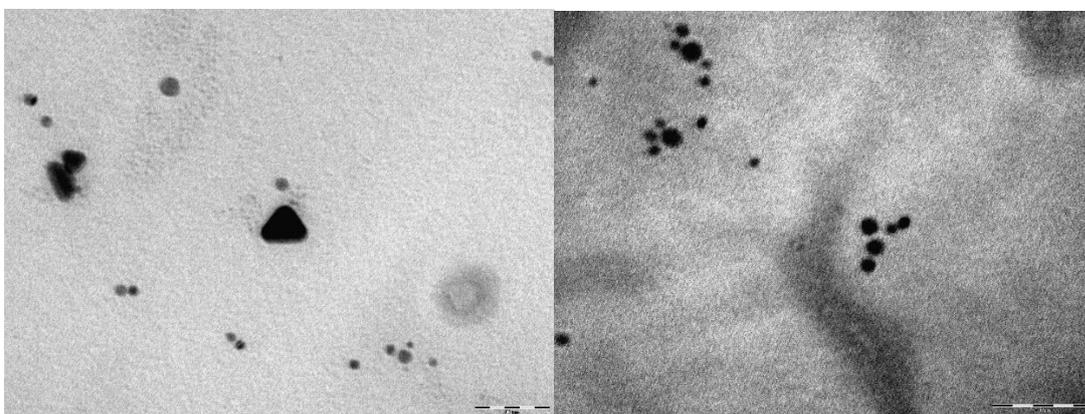


Figura. 62 - imágenes TEM después de irradiadas las nanoesferas durante 4h con el LED en 625nm a 1W. La barra de escala es de 50nm en ambas imágenes.

En esta ocasión, se evidencian especies anisotrópicas como nanoprismas y geometrías irregulares. La estadística de los nanoprismas fue baja, menor del 10% de las partículas encontradas en las imágenes, esto se debió a que la eficiencia de transformación fue mucho menor que en los casos anteriores, presumiblemente debido a que los

nanoprismas encontrados tienden a ser de mayor tamaño que en las irradiaciones anteriores, por lo tanto el proceso de formación es más lento y requiere de un mayor número de nanoesferas.

Estos resultados indican que la longitud de onda influye principalmente en el tipo y tamaño de las especies formadas. Esta hipótesis puede observarse mejor en el gráfico mostrado en la Figura. 63.

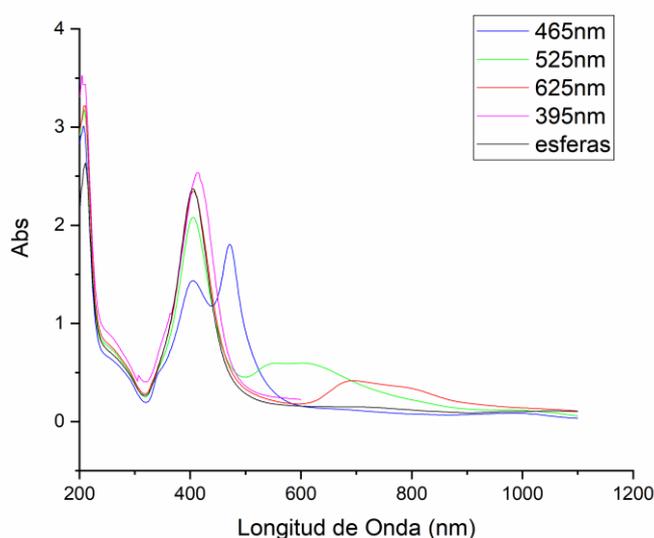


Figura. 63 - Comparación entre las semillas y las irradiaciones hechas a 1W con los LED en 395nm (violeta), 465nm (azul), 525nm (verde) y 625nm (rojo).

El gráfico de la Figura. 63 indica que la nueva longitud de onda de resonancia plasmónica obtenida después de la irradiación siempre se forma a longitudes de onda superiores a la longitud de onda de incidente este comportamiento fue recurrente para todas las irradiaciones. Por lo tanto, es posible plantear dos hipótesis:

La primera es un equilibrio termodinámico del sistema, en el cual la nueva especie formada es estable en la medida que la dispersión sea mayor, visto los resultados experimentales, la partícula nueva se forma de manera tal manera que su la longitud de onda de resonancia plasmónica no coincide con la del haz incidente. Un enfoque que puede ser utilizado para explicar este fenómeno es mediante el cambio en energía libre. Según la segunda ley de la termodinámica, para sistemas que reaccionan a temperatura y presión constante, existe una tendencia natural general a alcanzar un mínimo de la energía libre, en este caso la energía de Gibbs (ΔG). Como condición necesaria para que la reacción se produzca a temperatura y presión constantes, ΔG debe ser menor que el

trabajo (w) distinto a los cambios presión-volumen (no pV, por ejemplo, eléctrico). Por lo tanto $\Delta G = w_{\text{ext}}$, donde w_{ext} es la cantidad máxima de trabajo no pV que puede realizarse para que la reacción química ocurra para el caso de un proceso reversible. Si se considera que en el sistema de estudio el trabajo externo es el ejercido por el fotón incidente y ocurre a presión y temperatura constantes (lo cual es posible asumir ya que los experimentos fueron hechos a temperatura y presión ambiente), esto significa que el sistema tenderá a reaccionar hasta que el cambio en energía libre de Gibbs sea el mínimo, en situación de equilibrio $\Delta G = 0$, es decir, el trabajo externo deja de tener influencia sobre el sistema, finalizando la reacción, y por lo tanto este termina alcanzando el equilibrio termodinámico. Dados los resultados experimentales, la condición de equilibrio se alcanza una vez que son formadas las especies cuya resonancia plasmónica sea mayor a la de la longitud de onda incidente, es decir, el haz incidente no genera la resonancia plasmónica, por lo que el sistema no se ve afectado por el trabajo externo.

Por consiguiente, se plantea la segunda hipótesis que es la influencia de la longitud de onda con el tamaño y la forma final de la especie, como consecuencia de la estabilidad de la partícula al no resonar con el haz incidente, la nueva especie deberá tener un tamaño y forma acorde a ello en las posibilidades del entorno químico en el que el proceso es llevado a cabo. Considerando que la tendencia es a la formación de nanoprismas, las especies formadas tienden a mayores tamaños a medida que aumenta la longitud de onda incidente, en consecuencia, el proceso es más lento y la aparición de especies con geometría irregulares incrementa notoriamente, esto también explica porqué la especie nueva siempre se genera a longitudes de onda mayores al haz incidente.

Adicionalmente, se realizaron irradiaciones variando la concentración de las nanoesferas iniciales y la potencia de irradiación, por estudiar con mayor detenimiento los efectos de la radiación incidente, para ello se seleccionó el LED 465nm ya que fue aquel cuya eficiencia de transformación fue la más efectiva.

Por un lado, las nanoesferas se irradiaron a 3 W por 4h, obteniéndose los espectros uv-Vis de la Figura 64.

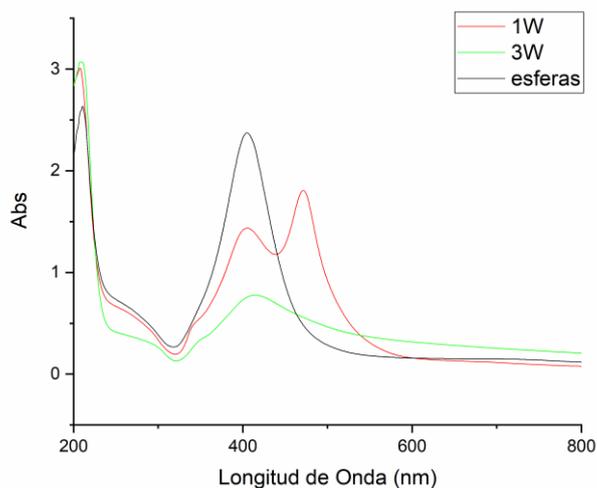


Figura 64 – Espectro UV-Vis de las nanoesferas (negro) después de irradiadas con el LED 465nm a 1W (rojo) y 3W (verde) de potencia durante 4h.

Los resultados mostrados en la Figura. 64 indican que aumentar la energía de irradiación (en este caso la potencia del LED) altera el proceso de formación de las nanopartículas anisotrópicas. Aumentar la potencia, en principio, disminuyó la formación de los nanoprismas ya que el pico asociado a estos no se formó, sin embargo la intensidad del plasmón asociado a las nanoesferas disminuye considerablemente, por la forma del espectro es posible deducir que hubo aglomeración de las nanopartículas, ya que el ensanchamiento obtenido en el espectro es un comportamiento típico de ello. Esto indica que el proceso tiene una etapa de estabilización de algún intermediario, por lo tanto, aumentar la energía implica afectar la estabilización de dicho intermediario y en consecuencia afectado el rendimiento de obtención de los nanoprismas.

Finalmente se irradiaron las nanoesferas diluyendo su concentración en agua, este experimento fue hecho utilizando el LED 465nm a 1W, los espectros obtenidos pueden ser observados en la Figura 65.

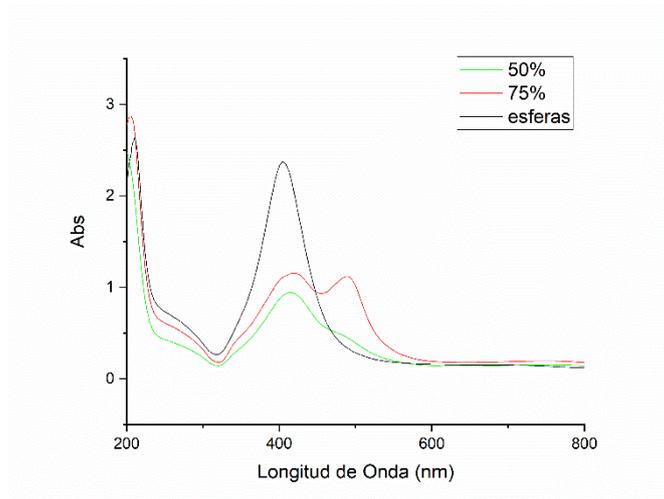
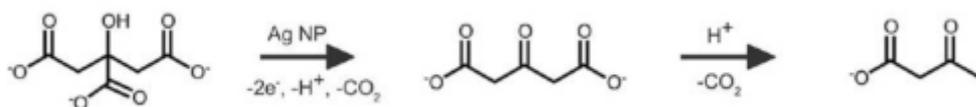


Figura. 65 - Espectro UV-Vis de las nanoesferas (negro) después de irradiadas con el LED 465nm a 1W a 75% (rojo) y 50% (verde) de la concentración original potencia durante 4h.

La Figura 65 muestra una clara tendencia a disminuir la eficiencia de transformación con la concentración, es decir, a menor concentración de nanopartículas menor es la cantidad de nanopartículas anisotrópicas formadas. Esto indica que el proceso de formación de la especie anisotrópica requiere una concentración mínima para poder llevarse a cabo, para las condiciones experimentales utilizadas muy probablemente la formación no ocurra para diluciones mayores al 50%.

Analizando todos los resultados obtenidos se puede inferir que, en primera instancia, no se encontraron estructuras que sugieran un crecimiento en profundidad para la formación de cuerpos geométricos más complejos como pirámides, en otras palabras, los resultados experimentales sugieren un crecimiento en 2D, por lo tanto se puede suponer un crecimiento exclusivo a lo largo del eje X-Y.

En general, algunos autores proponen como mecanismo la reducción de Ag^+ debido a la reacción fotoquímica por la oxidación del citrato de sodio en medio ácido, mediante la siguiente reacción:



Este mecanismo permite explicar la formación de los nanoprismas mediante un crecimiento controlado de la nanoesfera o la aglomeración de un conjunto de esferas,

esta idea es un proceso similar al empleado químicamente para la síntesis de las nanoesferas, solo que en esta ocasión el NaBH_4 fue sustituido por luz. El proceso puede ocurrir si en la disolución existe exceso de Ag^+ , en cuyo caso, la tendencia es a utilizar la nanoesferas como semilla para el crecimiento de los nanoprismas ya que el citrato de sodio protege a la partícula en el plano cristalino (1,1,1). Sin embargo, las disoluciones empleadas para estos experimentos no poseen dicho excedente ya que la formación de las nanoesferas es realizada utilizando cantidades estequiométricas de Ag^+ , por lo tanto la presencia de iones Ag^+ en disolución es escasa o casi nula. Dicho esto, la segunda opción es el proceso de oxidación en la superficie de las nanoesferas. Ya que las mismas están protegidas en los planos (1,1,1), la tendencia del sistema es a un proceso de coalescencia para la formación del nanoprisma, un esquema de este proceso es el mostrado en la Figura. 55.

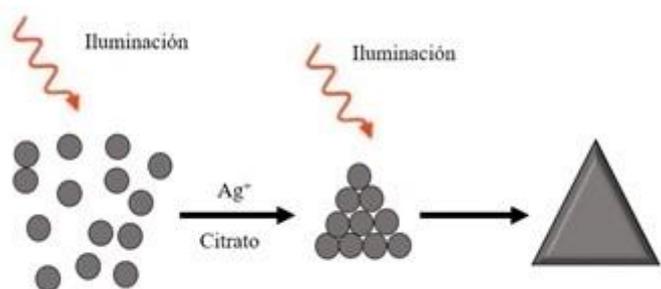


Figura. 66 – proceso de coalescencia de nanoesferas de Ag a nanoprismas.

Los resultados experimentales indican que los casos estudiados el segundo mecanismo es el más probable, esto se evidencia en las imágenes TEM de la Figura. 66.

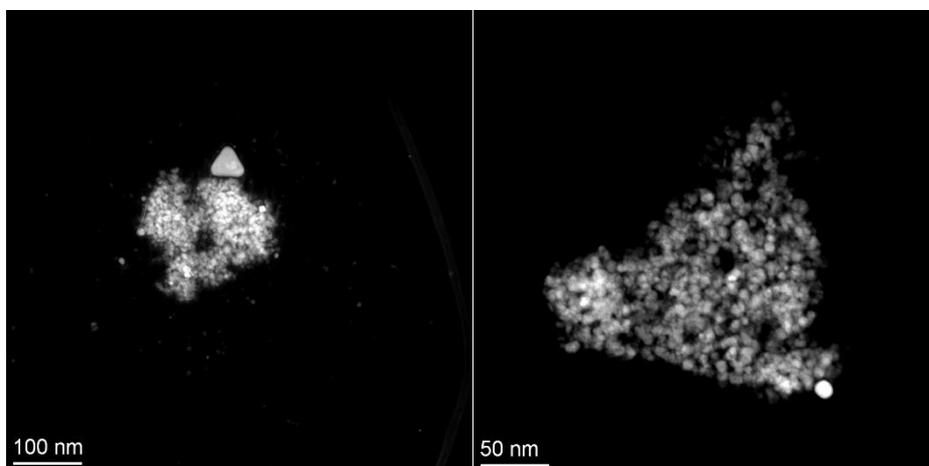


Figura. 67 – proceso de coalescencia de nanoesferas para la formación de nanoprismas.

Las imágenes mostradas en la Figura. 67 muestran el proceso de coalescencia para la formación de nanoprismas (entendiéndose este como el proceso en el cual las partículas tienden a movilizarse en un medio para adherirse entre sí y posteriormente crear una nueva partícula de mayor dimensión). Esto indica que las esferas reaccionan con la luz para lograr la reducción de la plata superficial y formar el nanoprisma de diferentes tamaños, determinado por el número de nanoesferas involucradas en el proceso. Las imágenes TEM mostradas indican que la formación de los nanoprismas sigue dos etapas. 1) La coalescencia de nanoesferas y 2) proceso de “pulido” de las nanoesferas. En principio la longitud de onda incidente determina el tamaño del triángulo a formar, sin embargo, esta hipótesis es consistente si todas las esferas fuesen del mismo tamaño, debido a que la población de esferas varían en tamaño, el nanoprisma final puede tener tamaños tales que el proceso de pulido no pueda ser dado en los intervalos de tiempo de la irradiación, es por ello que, se tienen triángulos terminados y otros cuya formación se vió estancada en el segundo paso de la formación del triángulo.

Grzelczak y colaboradores [113] propone que la formación de nanoprismas puede ocurrir por dos vías de reacción:

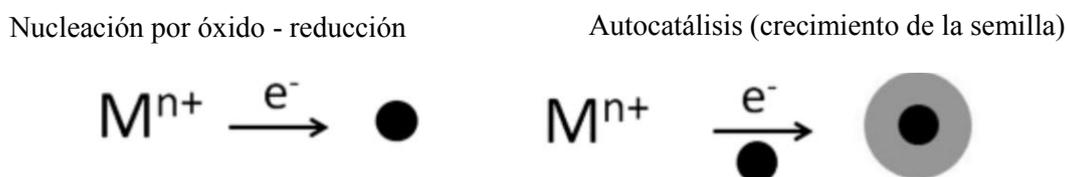


Figura 68 – dos posibles mecanismos para la generación de una nanopartícula. Nucleación por reducción del metal a valencia zero. Y crecimiento de una semilla por autocatálisis por la reducción del metal en la superficie.

Ambos mecanismos pueden ser iniciados mediante un trabajo externo sobre el sistema, por ejemplo irradiar con luz. Visto los resultados experimentales la formación de los nanoprismas puede ocurrir mediante el segundo mecanismo (autocatálisis). Las imágenes TEM mostradas en la Figura 67 sugieren una primera etapa de agrupamiento de las nanoesferas, y dada la dependencia de la concentración de nanoprismas con la concentración inicial de esferas se confirma que existe un proceso autocatalítico para la formación de las especies anisotrópicas formadas a partir de las nanoesferas. Sin embargo el mecanismo no ocurre sobre una semilla que termina en una nueva especie sino sobre el colectivo, es decir, la autocatálisis se lleva a cabo entre un grupo

determinado de nanoesferas, y el número de las mismas dependerá del trabajo externo ejercido sobre el sistema ya que la longitud de onda incidente determina la condición de estabilidad de la especie resultante, debido a las condiciones químicas del medio circundante la especie más probable son los nanoprismas. Una vez iniciado el proceso se presume ocurre la óxido-reducción sobre la superficie de cada esfera, generando el nuevo enlace químico entre los átomos ubicados en la superficie de la partícula, esto culmina con la fusión de las partículas, terminando como resultado la nueva especie.

Por lo tanto, el trabajo externo sobre el sistema inicia e interfiere con el proceso autocatalítico, que es beneficiado por la concentración inicial de nanoesferas, la longitud de onda determina el tamaño de la especie a formar y por lo tanto el número de especies necesarias para ello y finalmente la óxido – reducción sobre la superficie de la partícula genera los nuevos enlaces químicos para la fusión de las especies y formar el nanoprisma. Las posibles deformaciones en relieve son consecuencia de la distribución de tamaños inicial y esto se ve reflejado en el ancho de los espectros.

Finalmente las partículas que solo sufren una deformación o especies irregulares son aquellas que probabilísticamente no formaron parte del colectivo para el nanoprisma sino que empezaron experimentar degradación por la óxido – reducción, deformándose. Aquellas partículas irregulares pueden haberse formado porque probabilísticamente iniciaron el proceso de formación en colectivo pero con menor número de partículas, bien sea formadas por esferas siguiendo la ruta del nanoprisma o por aquellas partículas que sufrieron la óxido – reducción, esto explica porque al irradiar con longitudes de onda cercanas al plasmón pero por encima (LED 465nm) el nuevo plasmón fue angosto, porque la formación de un triángulo relativamente pequeño es más probable y reproducible, por el contrario al irradiar con longitudes de onda más largas la formación del nanoprisma es más difícil porque requiere mayor número de partículas en el proceso aumentando la probabilidad de generar nanoprismas imperfectos de menor tamaño. En el caso de irradiar directamente en el plasmón de las nanoesferas el proceso más favorecido es la primera ruta sintética propuesta por Grzelczak y colaboradores [113], en la cual solo ocurre la reacción óxido reducción deformando ligeramente el tamaño de la partícula, y en consecuencia un corrimiento leve de la longitud de onda de resonancia plasmónica, esto ocurre porque disminuye notoriamente la eficiencia de la oxidoreducción, ya que el fotón incidente puede interactuar con la nanopartícula para generar la resonancia plasmónica o para inducir la fotooxidación de los átomos superficiales de

plata. Cuando el fotón incidente difiere con la longitud de onda de resonancia plasmónica la eficiencia de la fotoxidación (y por tanto de la autocatálisis) aumenta considerablemente porque disminuyen las posibilidades de absorción del fotón por parte de la nanopartícula.

Un esquema resumen del procesos es mostrado en la Figura 69.

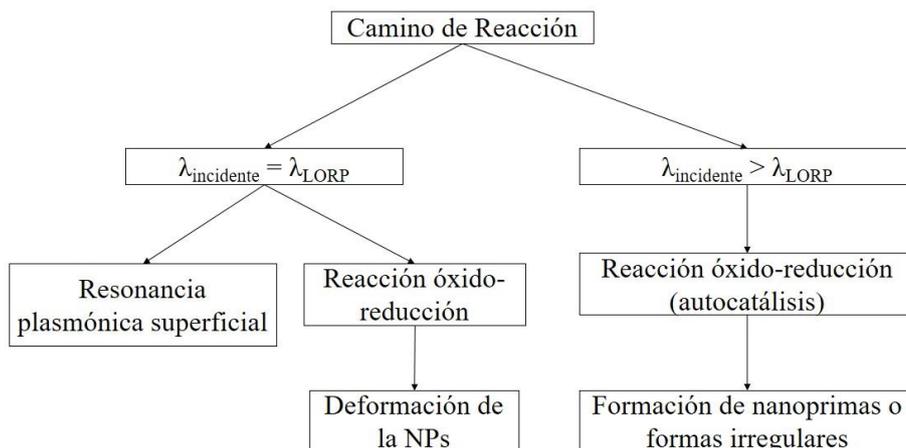


Figura 69 – Resumen esquemático de los procesos involucrados al irradiar las nanoesferas de Ag.

El esquema de la Figura 69 explica brevemente el camino de reacción de las nanopartículas cuando son irradiadas, siempre teniendo la referencia del proceso la longitud de onda de resonancia plasmónica de las nanoesferas.

Capítulo. 11: Conclusiones

En esta tesis el objetivo principal fue el estudio de la interacción radiación-materia bajo condiciones muy específicas, por un lado, fue visto mediante la técnica de LIBS, al hacer interaccionar un pulso laser de alta potencia sobre una muestra sólida y así poder analizar la radiación emitida por el plasma generado para obtener la información, tanto de la muestra como del plasma en sí mismo. Por lo tanto se puede concluir lo siguiente:

Determinación de parámetros espectrales del plasma

El 3D Boltzmann Plot fue aplicado eficientemente para la determinación de parámetros espectrales del plasma, tal como lo es, entre otros, la probabilidad de transición de una línea espectral. La aplicación del método 3D Boltzmann Plot permite analizar M líneas espectrales con un conjunto de N ecuaciones, estableciéndose una matriz de $M \times N$, con la cual fue posible determinar las probabilidades de transición con mayor eficacia que utilizando el método de Boltzmann Plot tradicional. Los resultados obtenidos en el tungsteno han evidenciado que las constantes B_i , las cuales permiten describir la evolución temporal de las líneas espectrales y la temperatura del plasma, no dependen de la energía del pulso laser. A su vez, las constantes no tienen una dependencia importante sobre un plasma con líneas espectrales auto-absorbidas siempre que la relación entre los coeficientes de auto-absorción de dos líneas espectrales dadas sea constante en el tiempo. Por lo tanto es posible decir que las constantes B_i dependen en mayor medida de las especies químicas que conforman el plasma. La determinación de estas constantes ha permitido establecer un intervalo de tiempo en el cual la condición de ETL es satisfecha. Además el análisis espectral hecho sobre las líneas de W I ha mostrado la posibilidad de aplicar el método para análisis cuantitativo. Como ha sido enfatizado anteriormente, el plasma estudiado presentó líneas espectrales con una auto-absorción que no podía ser despreciable, sin embargo, al realizar las correcciones pertinentes, fue posible determinar las probabilidades de transición de algunas líneas espectrales de W I, cuyas diferencias con respecto a los valores reportados fue de 10 al 35% de error.

Determinaciones analíticas mediante Calibración libre de patrones

En primera instancia fue presentado un procedimiento novedoso basado en el método 3D Boltzmann Plot para el análisis de aleaciones binarias mediante la calibración libre de patrones (CF-LIBS). La composición de la muestra fue determinada utilizando la evolución temporal de sus líneas espectrales. El procedimiento fue aplicado a cuatro muestras de aleaciones binarias Pb-Sn con diferentes concentraciones. El método propuesto demostró ser más preciso que el CF-LIBS convencional ya que los errores obtenidos fueron cercanos a $\pm 5\%$.

Determinación de condiciones ópticamente delgado en plasmas inducidos por láser.

La determinación de un plasma ópticamente delgado mediante el método de Branching Ratio es válido en dos casos concretos: a) Si el cociente de las intensidades de dos líneas espectrales se diferencia sustancialmente del cociente de sus probabilidades de transición, entonces es posible decir de manera segura que una o ambas líneas consideradas estén auto-absorbidas, o b) si se sabe que una de las líneas en el cociente no está auto-absorbida, el resultado de la comparación se puede usar para saber si la otra línea está auto-absorbida o no.

Por otro lado, si el cociente de dos líneas corresponde a lo que se esperaba en el límite de plasma ópticamente delgado, no se puede concluir nada sobre la opacidad del plasma, a menos que los parámetros de SA de las líneas se determinen por separado, después de medir la densidad electrónica en el plasma y conocer los coeficientes Stark de las dos líneas. Sin embargo, si la determinación de la densidad electrónica del plasma no es posible, aún se puede calcular la relación de los parámetros de auto-absorción de las dos líneas, utilizando el ancho de las líneas y los coeficientes Stark. Este método se puede utilizar para determinar la auto-absorción de una de las líneas, si se tiene certeza de que la otra no está auto-absorbida.

Caracterización de auto-inversión en una línea espectral.

La energía contenida en un plasma se distribuye entre la energía cinética de los electrones, átomos e iones, y en la energía de excitación de los átomos e iones.

Cuando un átomo o ion en el plasma choca con las moléculas de un gas circundante, las moléculas pueden absorber energía a través de excitaciones rotacionales, vibracionales o electrónicas. Por otro lado, si el gas circundante está constituido de átomos, una colisión de átomo a átomo solo excita los niveles electrónicos.

Dicho esto, es posible decir que un gas molecular es más efectivo para enfriar el plasma que un gas atómico, ya que posee más mecanismos para disipar la energía. En el caso estudiado, esto justifica la presencia de átomos de plata con baja energía cinética (baja temperatura) en una atmósfera compuesta principalmente por moléculas diatómicas.

Dado que las colisiones en un plasma pueden considerarse elásticas, la probabilidad de obtener átomos de Ag con baja energía cinética a través de colisiones con átomos de diferentes masas es extremadamente baja. Sin embargo, las colisiones con el gas molecular del medio ambiente pueden ser inelásticas dado que el mismo presenta diversas maneras de absorber energía, esto a través de excitaciones rotacionales, vibracionales o electrónicas. Por lo tanto, la probabilidad de encontrar átomos de plata con baja energía cinética es mayor. La separación energética entre los niveles de rotación de las moléculas diatómicas que componen el aire (N_2 y O_2) es muy pequeña y, según su función de partición, el número de niveles de energía accesibles es muy alto.

Esto hace que estas moléculas establezcan un alto gradiente de temperatura en la periferia del plasma. Este efecto, que es en última instancia responsable de la creación de la cubierta de absorción externa que produce la auto-inversión de las líneas de emisión de plasma, puede aumentarse aún más por la onda de choque inducida por el pulso láser. La onda de choque, especialmente en la etapa temprana de la expansión del plasma, puede actuar como un "muro de contención" que limita los átomos del plasma en una región donde pueden transferir su energía mediante colisiones inelásticas a las moléculas de gas. La fuerte reducción de la auto-inversión en el aire a 60 mJ de energía láser indica que en esa energía las moléculas en el aire se disocian, comportándose como los átomos en un gas atómico, que no son tan eficientes para enfriar los átomos del plasma y los iones en la periferia del plasma.

Interacción Radiación-NPs: deformación de nanoprismas por pulsos laser.

La incidencia de radiación lumínica sobre las nanopartículas tiene un efecto importante en la morfología de la misma, no solo al momento de la nucleación sino después de

estabilizada al culminar la síntesis. Los resultados experimentales sugieren que los factores más importantes en la deformación de los nanoprismas son la energía y la longitud de onda. Cuando los nanoprismas fueron irradiados con los láseres pulsados, la intensidad del pulso fue lo suficientemente alta para deformar los nanoprismas a nanoesferas, indistintamente de la longitud de onda utilizada. Esto indica que si el número de fotones que interactúan con la partícula es muy alto, la deformación es más agresiva y eficiente (para la formación de nanoesferas). En este caso, los efectos de la longitud de onda fueron y el tamaño de los nanoprismas influyeron en el tiempo de deformación pero no en las geometrías obtenidas.

Con la finalidad de estudiar este fenómeno con mayor detalle, los nanoprismas fueron irradiados con radiación LED. Los resultados obtenidos mostraron una dependencia importante con la longitud de onda pudiéndose obtener variedad de nanopartículas anisotrópicas. Para $\lambda_{\text{incidente}} > \lambda_{\text{RP}}$, la tendencia fue la formación de nanoplatos hexagonales y circulares. La proporción de estas especies dependió de la longitud de onda y del tiempo de irradiación, encontrándose mayor cantidad de nanoplatos hexagonales a $\lambda_{\text{incidente}} = 625\text{nm}$, por otra parte a $\lambda_{\text{incidente}} = 595\text{nm}$ las especies predominantes después de irradiar fueron los nanoplatos circulares y presumiblemente nanoesferas.

La presencia de estas especies permite inferir la naturaleza del fenómeno de deformación y el proceso que se lleva a cabo cuando los nanoprismas son iluminados. Si la cinética de deformación depende de la longitud de onda incidente para la formación de distintas especies, entonces los fotones menos energéticos podrían inducir una deformación más lenta, por lo tanto el rompimiento de las partículas es menos agresivo, pudiéndose encontrar rupturas de los triángulos en dos fases: la primera fase implica un rompimiento de las puntas para la formación de un triángulo truncado, la segunda fase es el rompimiento de este nanoprisma truncado para la formación del nanoplato hexagonal. A partir de este punto la deformación parece ser más fuerte deformando los nanoplatos hexagonales en nanoplatos circulares presumiblemente en repeticiones sucesivas del rompimiento de las puntas. El análisis hecho sobre las imágenes TEM sugiere un proceso muy rápido para esta última, en consecuencia tiempos excesivos de irradiación llevaron a una posterior reducción del tamaño del disco y en otros casos deformación del mismo. Las imágenes TEM obtenidas permiten inferir que la formación de los nanoplatos hexagonales, bajo las condiciones

experimentales utilizadas en esta investigación, fueron en aproximadamente 24h para $\lambda_{\text{incidente}} = 625\text{nm}$. Para $\lambda_{\text{incidente}} = 595\text{nm}$ los nanohexágonos fueron obtenidos en menos de 24h. Dado que la muestra inicial contenía una cantidad significativa de nanoprismas truncados estos al ser irradiados pasaron por un proceso más rápido en la deformación, siendo probablemente los que generaron las partículas amorfas cuando en disolución existían los hexágonos generados a partir de los triángulos perfectos.

En el caso contrario cuando $\lambda_{\text{incidente}} < \lambda_{\text{RP}}$ la tendencia encontrada fue la formación de nanoesferas, los tiempos de irradiación fueron considerablemente menores y mediante los espectros de extinción se pudo corroborar la pérdida de la anisotropía de las partículas. La energía del fotón incidente era considerablemente mayor por lo que la cinética fue mucho más rápida, deformando agresivamente los nanoprismas hasta esferas sin poderse evidenciar las especies intermedias como los nanohexágonos, los triángulos truncados y los discos.

Interacción Radiación-NPs: formación de nanoprismas.

La incidencia de radiación sobre nanoesferas de plata produjo la formación de nanopartículas anisotrópicas, en este caso particular nanoprismas. Los resultados experimentales sugieren la formación de los nanoprismas mediante dos etapas: en la primera etapa un proceso de coalescencia en el cual las partículas se aproximan entre sí a una distancia en la cual la tensión superficial es lo suficientemente favorable para generar la adhesión entre las partículas, en este caso mediante los planos cristalinos libres. En la segunda etapa las partículas una vez adheridas continúan con el proceso de oxidación-reducción superficial, combinándose las partículas, terminando una superficie pulida dando lugar al nanoprisma final. La condición de estabilización energética por la disminución de la energía libre de Gibbs depende del trabajo externo ejercido sobre el sistema por lo tanto la longitud de onda incidente es un parámetro que influye directamente la formación de la anisotropía, específicamente del tamaño de estos. El ambiente químico influye la forma de la nanopartícula y el tiempo de exposición influye en la calidad de la partícula, es decir, si se completa el nanoprisma o termina en un disco o triángulo truncado.

La formación del nanoprisma no ocurre mediante el crecimiento de una semilla por reducción de iones Ag^+ , sino por la coalescencia mediante la oxidación-reducción de la Ag superficial de las nanopartículas involucradas en el proceso (autocatálisis).

Adicionalmente los resultados experimentales muestran la interacción de nanoesferas de distintos tamaños, esto implica que el prisma a formar dependerá del tamaño inicial de las nanoesferas o en su defecto terminará por formarse una estructura con gradiente de profundidad por la coalescencia de esferas de distintos tamaños.

Tareas Futuras.

Está previsto profundizar en esta línea de investigación y incorporar las siguientes tareas:

1. Estudio de la onda de choque de un plasma producido por laser y su efecto en el proceso de emisión de las líneas espectrales.
2. Controlar las propiedades del medio circundante para manipular las emisiones espectrales de un plasma estudiado por LIBS.
3. Estudio termodinámico de los procesos de formación de especies anisotrópicas
4. Aplicaciones prácticas de NPs anisotrópicas en técnicas espectroscópicas como LIBS y Raman.
5. Mejorar la síntesis controladas de NPs anisotrópicas mediante interacción radiación-Nps.

Bibliografia.

1. Griem, H. *Spectral Line Broadening by Plasmas.*; Elsevier Science, 1974; ISBN 9780323150941.
2. David A. Cremers and Leon J. Radziemski. *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy.* Jhon Wiley & Son, 2006; ISBN: 13 978-0-470-09299-6.
3. J. Garcia Solé, L. E. Bausá, and D. Jaque. *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids.* Jhon Wiley & Son, 2005. ISBN: 0-470-86885-6 (HB).
4. Cremers, D. A. and A. K. Knight (2000). *Laser Induced Breakdown Spectroscopy.* In *Enciclopedia of Analitical Chemistry*, ed. R. A. Meyers, Jhon Wiley & Son, Ltd, Chichester: 9595-9613.
A. L. Shawlow and C. H. Townes, *phys. Rev*, vol. 112, p. 1940, 1958.
5. F. Brech and L. Cross. *Optical microemission stimulated by a ruby laser.* *Appl. Spectrosc.*, vol 16, p. 59, 1962.
6. R. Sattmann, I. Mönch, H. Krause, R. Noll, S. Couris, A. Hatziapostolou, A. Mavromanolakis, C. Fotakis, E. Larrauri, R. Miguel, *Laser-induced breakdown spectroscopy for polymer identification*, *Appl. Spectrosc.* 52 (1998), 456–461. <https://doi.org/10.1366/0003702981943680>.
7. J. Chen, J. Pisonero, S. Chen, X. Wang, Q. Fan, Y. Duan, *Convolutional neural network as a novel classification approach for laser-induced breakdown spectroscopy applications in lithological recognition*, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 166 (2020), 105801. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105801>.
8. E. Ercioglu, H.M. Velioglu, and I.H. Boyaci. (2018). *Chemometric evaluation of discrimination of aromatic plants by using NIRS, LIBS.* *Food Analytical Methods* 11 (6): 1656–1667. <https://doi.org/10.1007/s12161-018-1145-x>
9. I.N. Sokolik. (2002). *Remote sensing of mineral dust aerosols in the UV/visible and IR regions.* In *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 265–271. <https://doi.org/10.1117/12.466355>
10. J.R.C. von Holdt, F.D. Eckardt, M.C. Baddock, and G.F.S. Wiggs. (2019). *Assessing landscape dust emission potential using combined ground-based*

- measurements and remote sensing data. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface* 124, 5: 1080–1098. <https://doi.org/10.1029/2018JF004713>
11. R.C. Wiens, S.K. Sharma, J. Thompson, A. Misra, and P.G. Lucey. (2005). Joint analyses by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and Raman spectroscopy at stand-off distances. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61, 10: 2324–2334. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.02.031>
 12. H.G.M. Edwards, S.E.J. Villar, D. Pullan, M.D. Hargreaves, B.A. Hofmann, and F. Westall. (2007). Morphological biosignatures from relict fossilised sedimentary geological specimens: a Raman spectroscopic study. *Journal of Raman Spectroscopy* 38, 10: 1352–1361. <https://doi.org/10.1002/jrs.1775>
 13. J.I. Steinfeld, R.W. Field, M. Gardner, M. Canagaratna, S. Yang, A. Gonzalez-Casielles, S. Witonsky, P. Bhatia, B. Gibbs, B. Wilkie, S.L. Coy, and A. Kachanov. (1999). New spectroscopic methods for environmental measurement and monitoring. In *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 28–33. Retrieved from <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2s2.00033313289&partnerID=40&md5=c95dc9642b6a204728373bff70fea77b>.
 14. S.D. Christesen, A.W. Fountain, J.A. Guicheteau, T.H. Chyba, and W.F. Pearman. (2014). Laser spectroscopy for the detection of chemical, biological and explosive threats. <https://doi.org/10.1533/9780857098733.3.393>.
 15. Ciucci, A., Corsi, M., Palleschi, V., Rastelli, S., Salvetti, A., Tognoni, E. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* (1999), 53, 960–964, doi:10.1366/0003702991947612.
 16. 20 Miziolek, A.W., Palleschi, V., Schechter, I. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006, ISBN 9780511541261.
 17. Demtröder, W. *Laser Spectroscopy Vol. 1*, **1**, (2008).
 18. Kim, T. & Li, C.-T. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Adv. Asp. Spectrosc.* 1–21 (2012). doi:10.5772/48281.
 19. Messaoud Aberkane, S., Safi, A., Botto, A., Campanella, B., Legnaioli, S., Poggialini, F., Raneri, S., Rezaei, F., Palleschi, V. *Laser-induced breakdown*

- spectroscopy for determination of spectral fundamental parameters. *Appl. Sci.* (2020), 10, 4973, doi:10.3390/app10144973.
20. Schinca, D C; Scaffardi, L B; Videla, F A; Torchia, G A; Moreno, P; Roso, L (2009). Silver–silver oxide core–shell nanoparticles by femtosecond laser ablation: core and shell sizing by extinction spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(21), 215102–. doi:10.1088/0022-3727/42/21/215102.
 21. Zamiri R., Azmi B. Z., Ahangar H. A., Zamiri G., ShahrilHusin M. and Wahab Z. A., “Preparation and Characterization of Silver Nanoparticles in Natural Polymers Using Laser Ablation,” *Bulletin Materials Science*, vol. 35, pp. 727-731, 2012.
 22. S. Barcikowski, V. Amendola, G. Marzun, C. Rehbock, S. Reichenberger, D. Zhang, and G. Gökce. *Handbook of Laser Synthesis of Colloids*. 2016. DOI:10.17185/duerpublico/41087.
 23. Martin, S. T. *Chem. Rev.* 2000, 100, 3403, DOI: 10.1021/cr990034t.
 24. Jones, S. F.; Evans, G. M.; Galvin, K. P. *Adv. Colloid Interface Sci.*1999, 80, 27.
 25. Kashchiev, D. *Nucleation: basic theory with applications*; Butterworth Heinemann: Oxford, Boston, 2000.
 26. Ford, I. *Proc. Inst. Mech. Eng. C: J. Mech. Eng. Sci.* 2004, 218, 883.
 27. Hartland, G. V. (2011). Optical Studies of Dynamics in Noble Metal Nanostructures. *Chemical Reviews*, 111(6), 3858–3887. doi:10.1021/cr1002547
 28. Stampelcoskie, Kevin G.; Scaiano, Juan C. (2010). Light Emitting Diode Irradiation Can Control the Morphology and Optical Properties of Silver Nanoparticles. , 132(6), 1825–1827. doi:10.1021/ja910010b.
 29. Takeshi Tsuji; Masaharu Tsuji; Shuichi Hashimoto (2011). Utilization of laser ablation in aqueous solution for observation of photoinduced shape conversion of silver nanoparticles in citrate solutions. , 221(2-3), 224–231. doi:10.1016/j.jphotochem.2011.02.020.
 30. de Oliveira, Paulo Filho Marques; Torresi, Roberto M; Emmerling, Franziska; Camargo, Pedro (2020). Challenges and Opportunities in the Bottom-up Mechanochemical Synthesis of Noble Metal Nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry A*, 10.1039. doi:10.1039/D0TA05183G
 31. Lee, George P.; Shi, Yichao; Lavoie, Ellen; Daeneke, Torben; Reineck, Philipp; Cappel, Ute B.; Huang, David M.; Bach, Udo (2013). *Light-Driven*

- Transformation Processes of Anisotropic Silver Nanoparticles. *ACS Nano*, 7(7), 5911–5921. doi:10.1021/nn4013059.
32. Lucía B. Scaffardi, Daniel C. Schinca, Marcelo Lester, Fabián A. Videla, Jesica M. J. Santillán, and Ricardo M. Abraham Ekeröth. Chapter 5. Size-dependent optical properties of the metallic nanostructures. *UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization* pp 179–229. Springer. 2013.
 33. Henk G. Merkus. *Particle size measurements: fundamental, practice, quality*. Springer. 2008. ISBN: 978-1-4020-9015-8.
 34. Kadachi, A. N. & Al-Eshaikh, M. A. Effect of Optimum Parameters Setting on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrosc. Lett.* 48, 403–410 (2015).
 35. Ley, H. H., Yahaya, A. & Ibrahim, R. K. R. Analytical Methods in Plasma Diagnostic by Optical Emission Spectroscopy : A Tutorial Review. 49–66
 36. Takashi Fujimoto. *Plasma spectroscopy.* 35, 34–130 (2004).
 37. Griem, H. *Principles of plasma spectroscopy.* (1997). doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
 38. Aragón, C. & Aguilera, J. A. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods. *Spectrochim. Acta- Part B At. Spectrosc.* 63, 893–916 (2008).
 39. Aguilera, J. A. & Aragón, C. Multi-element Saha-Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 62, 378–385 (2007).
 40. Corsi, M., V. Palleschi and E. Togoni (Eds) (2001). Special issue. 1st International Conference on laser induced Plasma Spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B* 50: 565-1034.
 41. Hashida, M., A. F. Semerok, O. Godbert, G. Petite, Y. Izawa and J.-F. Wagner (2002). Ablation threshold dependence on duration for copper. *Appl. Surf. Sci.* 197-198: 862-867.
 42. Hauer, A. A. And H. A. Baldis (1989). Introduction to laser plasma diagnostics. Ch. 3 in *Laser- induced Plasmas and Applications*, eds L.J. Radziemski and D. A. Cremers, Marcel Dekker, New York.
 43. Semerok, A., B. Sallé, J-F. Wagner and G. Petite (2002). Femtosecond, picosecond, and nanosecond laser microablation: laser plasma and crater investigation. *Laser Part. Beams* 20: 67-72.

44. Russo, R. E., X. L. Mao, H. C. Liu, J. Gonzalez and S. S. Mao (2002b). Laser ablation in analytical chemistry - a review. *Talanta* 57: 425-451.
45. A.M. El Sherbini, T.M. El Sherbini, H. Hegazy, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, E. Tognoni, Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 60 (2005) 1573–1579, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.10.011>.
46. D.A. Cremers, L.J. Radziemski. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Chichester, UK: John Wiley and Sons, 2013.
47. G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell’Aglio, et al. “Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter Criterion”. *Spectrochim. Acta, Part B.* 2010. 65: 86–95. doi:10.1016/J.Sab.2009.11.005.
48. N. Konjevic, M. Ivkovic, S. Jovicevic. “Spectroscopic Diagnostics of Laser-Induced Plasmas”. *Spectrochim. Acta, Part B.* 2010. 65B(8): 593–602. doi: 10.1016/J.Sab.2010.03.009.
49. W.L. Wiese. “Spectroscopic Diagnostics of Low Temperature Plasmas: Techniques and Required Data”. *Spectrochim. Acta, Part B.* 1991. 46(6–7): 831–841. doi:10.1016/0584-8547(91)80084-G.
50. E. Hinnov. “Atomic Physics in Tokamak Plasmas”. *Nuclear Instrum. Methods.* 1982. 202(1–2): 381–391. doi:10.1016/01675087(82)90424-0.
51. Bekefi, G. (Ed.) (1976). *Principles of laser plasmas*, Jhon Wiley & Sons, Inc., New York.
52. J.A. Aguilera, J. Bengoechea, C. Aragón, Curves of growth of spectral lines emitted by a laser-induced plasma: influence of the temporal evolution and spatial inhomogeneity of the plasma, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* 58 (2003) 221–237. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00258-6](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00258-6).
53. Bogaerts, A., Z. Chen, R. Gijbels and A. Vertes (2003). Laser ablation for analytical sampling: what can learn from modelling? *Spectrochim. Acta part B* 58: 1867-1893.
54. V. Palleschi, Effect of plasma inhomogeneity on the determination of Stark broadening coefficients by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Journal of*

- Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 271 (2021) 107714.
<https://doi.org/10.1016/J.JQSRT.2021.107714>.
55. Aguilera, J.A. and C. Aragón (2004). Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison of local and spatially integrated measurements. *Spectrochim. Acta Part B* 59: 1861-1876.
56. H. Zwicker, Evaluation of plasma parameters in optically thick plasmas, in: W. Lochte-Holtgreven (Ed.), *Plasma Diagnostics*, AIP Press, 1995.
57. I.B. Gornushkin, C.L. Stevenson, B.W. Smith, N. Omenetto, J.D. Winefordner, Modeling an inhomogeneous optically thick laser induced plasma: a simplified.
58. C.A. D'Angelo, D.M. Díaz Pace, G. Bertuccelli, Semiempirical model for analysis of inhomogeneous optically thick laser-induced plasmas, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*. 64 (2009) 999–1008.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.07.006>.
59. Baniya, Hom Bahadur; Guragain, Rajesh Prakash; Baniya, Binod; Subedi, Deepak Prasad (2020). Experimental Study of Cold Atmospheric Pressure Plasma Jet and Its Application in the Surface Modification of Polypropylene. *Reviews of Adhesion and Adhesives*, 8(2), S1–S14. doi:10.7569/RAA.2020.097304.
60. A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*, (2006),
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511541261>.
61. D. Nishijima, R.P. Doerner, Stark width measurements and Boltzmann plots of W I in nanosecond laser-induced plasmas, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 48 (32) (2015) 325201, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/32/325201>.
62. Bredice, F.; Pacheco Martinez, P.; Sánchez-Aké, C.; Villagrán-Muniz, M. Temporal evolution of the spectral lines emission and temperatures in laser induced plasmas through characteristic parameters. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2015, 107, 25–31, doi:10.1016/J.SAB.2015.02.012.
63. F. Bredice, I. Urbina, V. Palleschi (2022). Chapter 6: Time-Dependent Spectral Analysis. V. Palleschi (ed). *Chemometrics and Numerical Methods in LIBS*. (pp 97-123). LCCN 2022030870 (print), LCCN 2022030871 (ebook), ISBN 9781119759584 (cloth). Jhon Wiley & Son.

64. F. Bredice, P. Pacheco Martinez, R. Sarmiento Mercado, C. Sánchez-Aké, M. Villagrán-Muniz, J.B. Sirven, M. El Rakwe, E. Grifoni, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, S. Pagnotta, V. Palleschi, Determination of electron temperature temporal evolution in laser-induced plasmas through independent component analysis and 3D Boltzmann plot, *Spectrochim. Acta* 135 (2017), <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.07.004>.
65. F. Bredice, F.O. Borges, H.O. Di Rocco, R.S. Mercado, M. Villagrán-Muniz, V. Palleschi, A procedure for estimating the Electron Temperature and the departure of the LTE condition in a time-dependent, spatially homogeneous, optically thin plasma, *Braz. J. Phys.* 43 (2013) 4, <https://doi.org/10.1007/s13538-013-0146-x>.
66. Monsterrat Ortiz, Jose Campos, Rafael Mayo, Kiril Blagoev, Galina Malcheva, Possibility of LIBS for Transition Probabilities Determination, vol. 226, (2005), <https://doi.org/10.1117/12.618751>.
67. M. Ortiz, R. Mayo, É. Biémont, P. Quinet, V. Fivet, G. Malcheva, K. Blagoev, Application of Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) to the Determination of Transition Probabilities of Laser Lines in Au II Spectrum, (2007), <https://doi.org/10.1117/12.726897>.
68. J. Manrique, J.A. Aguilera, C. Aragón, Determination of transition probabilities by laser-induced breakdown spectroscopy with curve-of-growth measurements, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 112 (1) (2011) 85–91, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2010.08.005>.
69. Manrique, J.A. Aguilera, C. Aragón, Experimental transition probabilities for Mn II spectral lines, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 477 (2) (2018) 1935–1939, <https://doi.org/10.1093/mnras/sty698>.
70. J.A. Aguilera, C. Aragón, J. Manrique, Method for measurement of transition probabilities by laser-induced breakdown spectroscopy based on CSigma graphs—application to Ca II spectral lines, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 160 (2015) 10–18, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2015.03.008>.
71. M.H. Stockett, M.P. Wood, E.A. Den Hartog, J.E. Lawler, Atomic transition probabilities of Nd I, *J. Phys. B Atomic Mol. Phys.* 44 (23) (2011) 235003, , <https://doi.org/10.1088/0953-4075/44/23/235003>..
72. E.A. Den Hartog, A.J. Palmer, J.E. Lawler, Radiative lifetimes and transition probabilities of neutral lanthanum, *J. Phys. B Atomic Mol. Phys.* 48 (15) (2015) 155001, , <https://doi.org/10.1088/0953-4075/48/15/155001>.

73. F. Castelli, S. Hubrig, A spectroscopic atlas of the HgMn star HD 175640 (B9 V) λ 3040–10 000 Å, *Astronomy Astrophys.* 425 (1) (2004) 263–270, <https://doi.org/10.1051/0004-6361:20041011>.
74. I. Urbina, D. Carneiro, S. Rocha, E. Farias, F. Bredice, V. Palleschi. 2019. Measurement of atomic transition probabilities with laser-induced breakdown spectroscopy using the 3D Boltzmann plot method. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 154, 91-96. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.02.008>.
75. NIST, Atomic Spectra Database Lines Form, Retrieved August 7, 2018 from, 2018. https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
76. F. Rezaei, G. Cristoforetti, E. Tognoni, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Safi, A review of the current analytical approaches for evaluating, compensating and exploiting self-absorption in Laser Induced Breakdown Spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* (2020) 105878. doi:10.1016/j.sab.2020.105878.
77. Takahashi, T., & Thornton, B. (2017). Quantitative methods for compensation of matrix effects and self-absorption in Laser Induced Breakdown Spectroscopy signals of solids. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 138, 31–42. doi:10.1016/j.sab.2017.09.010.
78. R.D. Cowan, G.H. Dieke, Self-absorption of Spectrum lines, *Rev. Mod. Phys.* 20 (1948) 418–455, <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.20.418>.
79. C.A. D'Angelo, D.M. Díaz Pace, G. Bertuccelli, D. Bertuccelli, Laser induced breakdown spectroscopy on metallic alloys: solving inhomogeneous optically thick plasmas, *Spectrochim. Acta B At. Spectrosc.* 63 (2008) 367–374, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.10.049>.
80. S. Messaoud Aberkane, A. Safi, A. Botto, B. Campanella, S. Legnaioli, F. Poggialini, S. Raneri, F. Rezaei, V. Palleschi, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Determination of Spectral Fundamental Parameters, *Applied Sciences*. 10 (2020) 4973. <https://doi.org/10.3390/app10144973>.
81. I. Urbina, D. Carneiro, S. Rocha, E. Farias, F. Bredice, V. Palleschi. (2020). Study of binary lead-tin alloys using a new procedure based on calibration-free laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 170, 105902. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105902>.
82. I. Urbina, D. Carneiro, S. Rocha, E. Farias, F. Bredice, V. Palleschi. (2021). On the Branching Ratio Method for Assessing Optically Thin Conditions in Laser

- Induced Plasmas. *Applied Spectroscopy*, Vol 75, Issue 7, page(s) 774-780. <https://doi.org/10.1177/00037028211006764>.
83. J.A. Aguilera, C. Aragón, G. Cristoforetti, E. Tognoni, Application of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy to radially resolved spectra from a copperbased alloy laser-induced plasma, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 64 (2009) 685–689, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.06.002>.
84. G. Amato, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, V. Palleschi, F. Sorrentino, E. Tognoni, Progress towards an unassisted element identification from laser induced breakdown spectra with automatic ranking techniques inspired by text retrieval, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 65 (2010) 664–670, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.04.019>.
85. L. Pardini, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, V. Palleschi, R. Gaudiuso, A. De Giacomo, D.M. Diaz Pace, F. Anabitarte Garcia, G. De Holanda Cavalcanti, C. Parigger, On the determination of plasma electron number density from Stark broadened hydrogen Balmer series lines in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy experiments, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 88 (2013) 98–103. doi:10.1016/j.sab.2013.05.030.
86. J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne, D. Hong, Diagnostics of the early phase of an ultraviolet laser induced plasma by spectral line analysis considering self-absorption, *Journal of Applied Physics.* 83 (1998) 691–696. <https://doi.org/10.1063/1.366639>.
87. Gaudiuso, N. Melikechi, Z.A.Z.A. Abdel-Salam, M.A.M.A. Harith, V. Palleschi, V. Motto-Ros, B. Busser, Laser-induced breakdown spectroscopy for human and animal health: a review, *Spectrochim. Acta Part B-Atom. Spectrosc.* 152 (2019) 123–148, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.11.006>.
88. D.A. Gonçalves, G.S. Senesi, G. Nicolodelli, Laser-induced breakdown spectroscopy applied to environmental systems and their potential contaminants. An overview of advances achieved in the last few years, *Trends Environ. Analyt. Chem.* 30 (2021), e00121, <https://doi.org/10.1016/J.TEAC.2021.E00121>.
89. Botto, B. Campanella, S. Legnaioli, M. Lezzerini, G. Lorenzetti, S. Pagnotta, F. Poggialini, V. Palleschi, Applications of laser-induced breakdown spectroscopy in cultural heritage and archaeology: a critical review, *J. Anal. At. Spectrom.* 34 (2019), <https://doi.org/10.1039/c8ja00319j>.

90. S. Le Mouelic, O. Gasnault, K.E.E. Herkenhoff, N.T.T. Bridges, Y. Langevin, N. Mangold, S. Maurice, R.C.C. Wiens, P. Pinet, H.E.E. Newsom, R.G.G. Deen, J.F. F. Bell, R.R. Johnson, W. Rapin, B. Barraclough, D.L.L. Blaney, L. Deflores, J. Maki, M.C.C. Malin, R. Perez, M. Saccoccio, The ChemCam remote micro-imager at Gale crater: review of the first year of operations on Mars, *Icarus*. 249 (2015) 93–107, <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2014.05.030>.
91. E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi, G. Cristoforetti, Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches, *Spectrochim. Acta-Part B At. Spectrosc.* 57 (2002) 1115–1130, [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00053-8](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00053-8).
92. Jana NR, Gearheart L, Murphy CJ. Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods. *J Phys Chem B* 2001; 105: 4065_7.
93. I. Urbina, F. Bredice, C. Sanchez-Aké, M. Villagrán-Muniz, V. Palleschi. (2022). Temporal analysis of self-reversed Ag I resonant lines in LIBS experiment at different laser pulse energy and in different surrounding media. *Spectrochimica Acta Part B. Atomic Spectroscopy* 195 (2022) 106489. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106489>.
94. Sajanalal, P. R., Sreeprasad, T. S., Samal, A. K., & Pradeep, T. (2011). Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions. *Nano Reviews*, 2(1), 5883. doi:10.3402/nano.v2i0.5883.
95. Grzelczak, M., Pérez-Juste, J., Mulvaney, P., & Liz-Marzán, L. M. (2008). Shape control in gold nanoparticle synthesis. *Chemical Society Reviews*, 37(9), 1783. doi:10.1039/b711490g
96. Lofton, C., & Sigmund, W. (2005). Mechanisms Controlling Crystal Habits of Gold and Silver Colloids. *Advanced Functional Materials*, 15(7), 1197–1208. doi:10.1002/adfm.200400091.
97. Pearce, A. K., Wilks, T. R., Arno, M. C., & O'Reilly, R. K. (2020). Synthesis and applications of anisotropic nanoparticles with precisely defined dimensions. *Nature Reviews Chemistry*. doi:10.1038/s41570-020-00232-7.
98. Luca Guerrini;Eduardo Garcia-Rico;Ana O'Loghlen;Vincenzo Giannini;Ramon A. Alvarez-Puebla; (2021). Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Spectroscopy for Sensing and Characterization of Exosomes in Cancer Diagnosis. doi:10.3390/cancers13092179.

99. Zong, Shenfei; Wang, Le; Chen, Chen; Lu, Ju; Zhu, Dan; Zhang, Yizhi; Wang, Zhuyuan; Cui, Yiping (2016). Facile detection of tumor-derived exosomes using magnetic nanobeads and SERS nanoprobe. *Anal. Methods*, 8(25), 5001–5008. doi:10.1039/c6ay00406g.
100. Maillard, Mathieu; Huang, Pinray; Brus, Louis (2003). Silver Nanodisk Growth by Surface Plasmon Enhanced Photoreduction of Adsorbed [Ag⁺]. *Nano Letters*, 3(11), 1611–1615. doi:10.1021/nl034666d.
101. Qian, X.-M.; Nie, S. M. (2008). Single-molecule and single-nanoparticle SERS: from fundamental mechanisms to biomedical applications. *Chem. Rev.*, 37(5), 912–0. doi:10.1039/b708839f.
102. Murphy, Catherine J.; Sau, Tapan K.; Gole, Anand M.; Orendorff, Christopher J.; Gao, Jinxin; Gou, Linfeng; Hunyadi, Simona E.; Li, Tan (2005). Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications. *Chem. Rev.*, 109(29), 13857–13870. doi:10.1021/jp0516846.
103. Ortiz-Castillo, Jose E.; Gallo-Villanueva, Roberto C.; Madou, Marc J.; Perez-Gonzalez, Victor H. (2020). Anisotropic gold nanoparticles: A survey of recent synthetic methodologies. *Coordination Chemistry Reviews*, 425(), 213489–. doi:10.1016/j.ccr.2020.213489.
104. Younan Xia, Qian Chen, and Uri Banin. Introduction: Anisotropic Nanomaterials. *Chemical Reviews* 2023 123 (7), 3325-3328. DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00092.
105. Lee, G., Cho, Y.-S., Park, S., & Yi, G.-R. (2011). Synthesis and assembly of anisotropic nanoparticles. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28(8), 1641–1650. doi:10.1007/s11814-011-0183-5
106. Paramasivam, G., Kayambu, N., Rabel, A. M., Sundramoorthy, A. K., & Sundaramurthy, A. (2017). Anisotropic noble metal nanoparticles: Synthesis, surface functionalization and applications in biosensing, bioimaging, drug delivery and theranostics. *Acta Biomaterialia*, 49, 45–65. doi:10.1016/j.actbio.2016.11.066.
107. Zhang, Libing; Wang, Erkang (2014). Metal nanoclusters: New fluorescent probes for sensors and bioimaging. *Nano Today*, 9(1), 132–157. doi:10.1016/j.nantod.2014.02.010.

108. Chen, Li-Yi; Wang, Chia-Wei; Yuan, Zhiqin; Chang, Huan-Tsung (2015). Fluorescent Gold Nanoclusters: Recent Advances in Sensing and Imaging. *Analytical Chemistry*, 87(1), 216–229. doi:10.1021/ac503636j .
109. Ferry, D. K., Goodnick, S. M. & Bird, J. *Transport in Nanostructures* (Cambridge Univ. Press, 2009).
110. Burda, C., Chen, X., Narayanan, R. & El-Sayed, M. A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Rev.* 105, 1025–1102 (2005).
111. Zhang, Q., Uchaker, E., Candelaria, S. L. & Cao, G. Nanomaterials for energy conversion and storage. *Chem. Soc. Rev.* 42, 3127–3171 (2013).
112. Dipak Kumar Bhui; Harekrishna Bar; Priyanka Sarkar; Gobinda Prasad Sahoo; Sankar Prasad De; Ajay Misra (2009). Synthesis and UV–vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous SDS solution. , 145(1), 33–37. doi:10.1016/j.molliq.2008.11.014.
113. Mareck Grzelczak and Luis M. Liz-Marzán (2013). The relevance of light in the formation of colloidal metal nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.*, 2014,43, 2089-2097. <https://doi.org/10.1039/C3CS60256G>.

Parte de esta tesis ha dado lugar a las siguientes publicaciones y presentaciones a congresos:

Publicaciones en revistas internacionales con referato:

1. I. Urbina, D. Carneiro, S. Rocha, E. Farias, F. Bredice, V. Palleschi. 2019. Measurement of atomic transition probabilities with laser-induced breakdown spectroscopy using the 3D Boltzmann plot method. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 154, 91-96. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.02.008>.
2. I. Urbina, D. Carneiro, S. Rocha, E. Farias, F. Bredice, V. Palleschi. (2020). Study of binary lead-tin alloys using a new procedure based on calibration-free laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 170, 105902. <https://doi:10.1016/j.sab.2020.105902>.
3. I. Urbina, D. Carneiro, S. Rocha, E. Farias, F. Bredice, V. Palleschi. (2021). On the Branching Ratio Method for Assessing Optically Thin Conditions in Laser Induced Plasmas. *Applied Spectroscopy*, Vol 75, Issue 7, page(s) 774-780. <https://doi.org/10.1177/00037028211006764>.
4. I. Urbina, F. Bredice, C. Sanchez-Aké, M. Villagrán-Muniz, V. Palleschi. (2022). Temporal analysis of self-reversed Ag I resonant lines in LIBS experiment at different laser pulse energy and in different surrounding media. *Spectrochimica Acta Part B. Atomic Spectroscopy* 195 (2022) 106489. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106489>.

Capítulo de Libro con referato:

F. Bredice, I. Urbina, V. Palleschi (2022). Chapter 6: Time-Dependent Spectral Analysis. V. Palleschi (ed). *Chemometrics and Numerical Methods in LIBS*. (pp 97-123). LCCN 2022030870 (print), LCCN 2022030871 (ebook), ISBN 9781119759584 (cloth). Jhon Wiley & Son.

Congresos:

1. Urbina, D. Carneiro, S. Rocha, E. Farias, F. Bredice. Análisis de las líneas de W I para la determinación de parámetros de termodinámicos del plasma estudiado por LIBS. Óptica y Fotónica (EEOF) y el XV Taller de Óptica y Fotónica

- (TOPFOT). Universidad de San Martín, Buenos Aires, Argentina. 21-24 de Mayo de 2018. Carácter de participación: Asistente y presentador de poster
2. Urbina, D. Carneiro, S. Rocha, E. Farias, F. Bredice, V. Palleschi. 15th Rio Symposium. A new procedure to determine the composition of alloys based on the technique calibration free: time resolved calibration free. Carácter de participación: Asistente y presentador de poster. Lugar: Hotel Intercontinental, Mendoza. Fecha: 06-11 de Octubre de 2019.
 3. 1st Argentina an High Power Laser Ablation (HPLA) Symposium. Universidad de San Martín, Buenos Aires, Argentina. Fecha: 26-27 de Septiembre 2019. Carácter de participación: Asistente.
 4. International Online meeting on LIBS 2020 (IOMLIBS). Carácter de participación: Asistente. Lugar: Online. Fecha: 06 de Julio de 2020.
 5. Urbina, D. Carneiro, S. Rocha, E. Farias, F. Bredice. Time interval determination of the LTE condition in pure zinc plasma generated by laser applying time resolved Boltzmann Plot Method (3D Boltzman plot). 11th international conference on laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS2020). Lugar: Japón modalidad Online. Fecha: 20-25 de Septiembre de 2020. Carácter de participación: Asistente y presentador de poster
 6. Encontro de Otono 2020 Sociedade Brasileira de Física. "Study of Pb-Sn alloys at different concentrations and confining media using Calibration Free LIBS (CF-LIBS)" Carácter de participación: presentación oral. Lugar: Online. Fecha: 23-27 de Noviembre de 2020.
 7. Urbina, Iván; Etcheverry, María Eugenia; Villa-Pérez, Cristian; Mendoza, Joaquín; Arce, Valeria B; Schinca, Daniel. Estudio de nanopartículas anisotrópicas generadas por la interacción de luz emitida por diodos. XXI Encuentro de superficies y materiales nanoestructurados. Río Cuarto, Córdoba, Argentina. Carácter de participación: Asistente y presentador de poster.
 8. Urbina, Iván; Etcheverry, María Eugenia; Villa-Pérez, Cristian; Mendoza, Joaquín; Garavaglia, Leopoldo; Arce, Valeria B; Schinca, Daniel. estudio de los cambios morfológicos de nanopartículas de plata mediante interacción de luz emitida por diodos. Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Calafate 2023. Carácter de participación: Asistente y presentador de poster.

Agradecimientos

Es muy complicado explicar en pocas palabras todo lo que conlleva el logro de convertirse en doctor. El simple hecho de obtener un título universitario ya había sido un sueño prácticamente imposible para mi, sin embargo la necesidad que tenemos los seres humanos de seguir en nuestras vidas y cumplir nuestras ambiciones es aquello que nos da la oportunidad de transitar por el sendero llamado “éxito”.

La posibilidad de obtener un doctorado es considerado un “éxito” y es algo que es imposible de lograr sin el apoyo de las personas correctas.

Quiero aprovechar este espacio para destacar y agradecer desde lo más profundo de mi ser aquellas personas que influenciaron positivamente mi deseo de transitar este sendero, y en mi caso particular, un viaje sin precedentes que marcará no solo un antes y un después en mi carrera sino en mi corazón.

El primer lugar, lo tiene mi señor Padre Ivan Antonio Urbina el cual no solo ha sido la persona que me crió sino que es el ser humano que siempre me ha apoyado incondicionalmente en toda mi vida, en mis mejores y peores momentos ha estado allí impulsándome hacia delante y teniendo fe en mi, ahora todo su esfuerzo ha cobrado sus frutos, es imposible haber llegado hasta este punto de mi vida sin él. Siguiéndolo muy de cerca, el segundo lugar lo tiene mi hermana Ivel Carolina Urbina Medina, ella y yo siempre hemos sido muy unidos y hemos enfrentado todas nuestras adversidades codo a codo, apoyándonos e impulsándonos a construir un futuro honrado y digno de admiración. Mi madre que en paz descansa, no tuvo la oportunidad de verme convertido en un hombre ni de todos los logros que he cosechado, pero siempre vivirá en mi memoria y se que si me viera ahora como el Dr. Ivan Urbina estaría muy orgullosa mi.

Mi familia paterna, siempre me ha apoyado a lo lejos no solo velando por mis éxitos sino por mi padre, en este punto la mención especial la tiene mi primo “Juancho” un artista de primera categoría que siempre ha cuidado a su gente y a su familia. Mi tía Glendis y todas mis primas (las cuales son muchas) son parte incondicional de mi vida y las quiero a todas por igual.

Es importantísimo para mi hacer mención a aquellas personas que en mis años de vida en Venezuela pude conocer, estas personas no solo me enseñaron un mundo nuevo sino

que me abrieron los ojos a un mundo que era impensable para mi y gracias a ellas mi posterior viaje a Argentina fue posible. Empezando por mi casa de estudios, la Universidad Central de Venezuela (UCV) y más específicamente la Facultad de Ciencias (también conocida como Narnia) a la cual tuve el honor de haber podido ingresar, en ella el abanico de personas es inmenso pero me voy a limitar a destacar a 5 de ellas. Las madrinas de mi graduación y sin lugar a dudas de toda la escuela de química: Mary Lorena (Trinitolorena) y María Rodríguez (Mamarodríguez) entre las dos lograron el milagro... Convertir a un desecho social en el hombre honrado que ahora es Doctor. Mi jefe, profesor y actualmente amigo Vincent Piscitelli (“El general” apodados por nosotros los superprepas), probablemente la persona más correcta que he conocido en mi vida, quien me ha estado apoyando en todo momento. Manuel Caetano (el sensei), fue mi director de tesis en la UCV y fue sin lugar a dudas mi guía y gran amigo el cual me ha estado apoyando, aconsejando y educando, fue aquel que en mi peor momento estuvo a mi lado... él me enseñó lo importante y maravilloso que es tener Fe en las personas y sin él yo no estaría aquí el día de hoy. Finalmente mi mejor amigo o mejor dicho hermano del alma, Andrés Urdaneta a quien conocí en la facultad y ha estado siendo mi compañero de batalla en la guerra que mal llamamos “vida”, él ha logrado inculcar en mi la palabra “esperanza” y juntos hemos sido ingeniosos en hallar el camino al éxito. Estas personas hicieron brillar el verdadero nombre de mi amada universidad, el nombre que todos aquellos que pudimos gozar de su gran luz recordamos siempre, el nombre por el cual será inmortalizada en la historia de mi país y más importante en nuestros corazones, su nombre real es: *“La casa que vence a la sombras”* y en definitiva venció a mis sombras.

Finalmente, de aquellas personas que conocí en Venezuela debo mencionar a dos con las que tuve el agrado de trabajar en mi época de licenciado. Marlon Plazas, quien es un gran amigo, nos reímos y batallamos juntos nuestro día a día y el cual se siente orgulloso de poderme llamar Doctor. Y finalmente mi mejor amiga del alma, Rebeca Díaz (para mi siempre Rebequita), quien no solo se convirtió en la mejor amiga que puede tener un ser humano sino que fue la persona que me dió el empujón final que necesitaba para viajar a Argentina sin miedo, con la cara en alto y como un vencedor; ella me demostró que el mundo no solo se limitaba a lo visto en Venezuela (lo cual era deprimente) sino que me convenció de que yo también tengo derecho al éxito y a la felicidad.

En Argentina, mi segundo hogar, hay varias personas a las cuales agradecer, compañeros de la facultad, amigos hechos durante el camino, sin lugar a dudas los más importante son 3 personas con una diferencia de años luz. Fausto Bredice, mi director de tesis, mi director, quien sin conocerme o haberme visto ni una sola vez, me dio la oportunidad de trabajar con él, apoyándose en todo lo necesario para mi traslado y adaptación en Argentina, sin lugar a dudas el mejor ser humano que he conocido en Argentina, una persona amable, trabajadora e inteligente, él y su familia le abrieron las puertas a un desconocido y lo convirtieron en Doctor, no hay palabras ni actos que puedan compensar o siquiera mostrar lo agradecido que estoy con él. Daniel Schinca, mi codirector, el cuál siempre me defendió y apoyó durante toda mi estadía en el CIOp, una excelente persona e investigador, sabio y honrado siempre ayudando a quien puede y con una paciencia que nunca he visto ni veré en mi vida, tampoco existen palabras para agradecer lo que ha hecho por mi. Y Finalmente una mujer que he tenido la indescriptible alegría de escucharla decir “te quiero como a mi nieto”, Antonia, ella es mi abuela sin lugar a dudas, me recibió desde el primer día que llegué a Argentina, me abrió las puertas de su casa y me permitió vivir en su propiedad, me alimento y me brindó el amor que solo una abuela podría dar, jamás podré expresar la felicidad y la calidez del amor que ella me brindó y que en muchas ocasiones me ayudó a seguir adelante cuando la vida me golpeó, ella era quien estaba allí para levantarme y quererme cuando más lo necesitaba, un gran agradecimiento a ella y a su hermosa familia por abrirme sus puertas en Argentina.

Agradezco al Centro de Investigaciones Ópticas (CIOp, CONICET – CIC – UNLP) por ser la institución que me recibió y me aportó todo lo necesario para mi formación y aprendizaje. Al Dr. Jorge Tocho por la oportunidad de realizar este trabajo de Tesis en la institución. Entre mis compañeros de trabajo hay muchas personas, el CIOp es un lugar con un capital humano invaluable, debo destacar a Alejandro Velez, Pedro Rueda y Astrid Villamizar ellos fueron y siguen siendo mis mejores amigos extranjeros, unidos y siempre atentos en apoyarnos cuando más lo hemos necesitado, no se pueden pedir mejor compañeros. Posteriormente Camilo se unió a la ecuación y entre todos forjamos una buena amistad. Agradezco también a la Dr. Valeria Arce y al Dr. Pedro Gara que no solo contribuyeron a mis conocimientos sino que son investigadores modelos, honrados y trabajadores además de que gracias a ellos la parte más hermosa de la ciencia, la química, se hizo notar en el CIOp.

Agradezco a varias personas del CIOP, la lista es grande y aunque no las mencione a todas, sepan que les estoy agradecido por participar en mi formación: Roxana (la guardiana de la información), Joaquín, Myrian (la diosa de la luz), Damian Gulich y Leopoldo fueron personas que participaron activamente en los éxitos que he cosechado en Argentina.

María Eugenia, una gran compañera de trabajo y amiga, hemos logrado aprender del uno y del otro y mejorar nuestros conocimientos no solo culturalmente sino profesionalmente, agradecido por todo su aporte profesional y más agradecido por cultivar en mí la palabra “paciencia”. Especial agradecimiento al Dr. Jorge Reyna quien fue mi primer compañero de oficina, sin duda un gran honor y gran momento de aprendizaje tuve mientras compartíamos nuestro tiempo trabajando.

Destaco a algunos de mis amigos hechos en Argentina: Anderson y Mariano de los cuales he aprendido muchas cosas y hemos podido seguir adelante en nuestras metas y proyectos. Una mención especial a Karen, mi primera amiga Argentina, a quien le agradezco mucho toda su buena vibra y palabras de apoyo y ánimo.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) de Argentina le agradezco la oportunidad de tener mi trabajo de en sueño, así como la oportunidad de presentarme a la Beca de Unidad Ejecutora que dio lugar a esta tesis doctoral, le agradezco a la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), por permitirme la inscripción al doctorado. Es un gran honor ser parte de una institución de renombre internacional.

Agradezco al Dr. Eliel de la universidad Federal de Roraima (Brasil) y a la Lic. Suellen de Brasil quienes colaboraron activamente en mis estudios y producción científica, además de ser grandes amigos y excelentes personas. Al Dr. Mayo Villagran del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnológicas de la Universidad Nacional de México (UNAM), gran investigador y excelente persona. Al Dr. Vincenzo Palleschi del laboratorio “Applied and Laser Spectroscopy” del Instituto de “Chemistry of Organometallic Compounds” quien contribuyó enormemente en mi producción científica, investigador del cual he aprendido mucho acerca de este fascinante trabajo.

Al Dr. Gustavo Pino y a Agustín del Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba (INFIQC) quienes me recibieron cálidamente y me permitieron realizar experimentos que contribuyeron a mi producción científica y mi tesis doctoral.

Reconozco que hay personas que pude no haber mencionado explícitamente que contribuyeron a este logro, a estas personas les hago llegar un cálido agradecimiento.

Finalmente hay un ser cuyo agradecimiento no podía faltar, sin lugar a dudas el ser más noble, leal y amorosa que jamás conocí, alegrándome todas las mañanas y esperándome todas las tardes, recibíendome siempre con calidez y agrado. Rosa, gracias por llegar a mi vida.

Agradecido por con todos por el resto de mi vida,

Muchas Gracias.