



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

---

---



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y TECNOLOGÍA  
AVANZADA UNIDAD LEGARIA**

---

**IMPLEMENTACION DE UN SISTEMA FOTOTERMICO AL  
VACIO PARA LA MEDICION DE PROPIEDADES  
TERMICAS EN MATERIALES EN UN RANGO DE  
TEMPERATURA DE 20 A 1000°C**

---

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

*DOCTOR EN TECNOLOGÍA AVANZADA*

PRESENTA:

**M. EN C. RICARDO ABDELARRAGUE SERRANO**

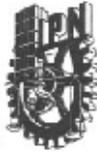
DIRECTOR:

**DR. JOSÉ ANTONIO CALDERÓN ARENAS**

**DR. HERNANI TIAGO YEE MADEIRA.**

---

**México D. F. enero del 2008**



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

SIP-14

**ACTA DE REVISIÓN DE TESIS**

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 11:00 horas del día 28 del mes de noviembre del 2007 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis de titulada: "Implementación de un sistema fototérmico al vacío para la medición de propiedades térmicas en materiales en un rango de temperatura de 20 a 1000°C"

Presentada por el alumno:

ABDELARRAGUE                      SERRANO                      RICARDO  
Apellido paterno                      materno                      nombre(s)

Con registro: 

B	0	3	0	9	0	4
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA AVANZADA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

**LA COMISIÓN REVISORA**

Directores de tesis

DR. JOSÉ ANTONIO CALDERÓN ARENAS

DR. HERNANI TIAGO DE MADEIRA

DR. ALFREDO CRUZ OREA

DR. ERNESTO MARÍN MOARES

DR. MIGUEL ÁNGEL AGUILAR FRUTIS

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. JOSÉ ANTONIO IRANZÓ GONZÁLEZ  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA  
 TECNOLOGÍA AVANZADA  
 DEL IPN



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

*CARTA CESION DE DERECHOS*

En la Ciudad de México, D.F. el día 28 del mes noviembre del año 2007, el (la) que suscribe Ricardo Abdelarrague Serrano alumno (a) del Programa de Doctorado en Tecnología Avanzada con número de registro B030904, adscrito a CICATA- IPN UNIDAD LEGARIA, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. José Antonio Calderón Arenas y del Dr. Hernani Tiago Yee Madeira y cede los derechos del trabajo intitulado Implementación de un sistema fototérmico al vacío para la medición de propiedades térmicas en materiales en un rango de temperatura de 20 a 1000°C, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Éste puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección rimak@prodigy.net.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ricardo Abdelarrague Serrano  
Nombre y firma

# *AGRADECIMIENTOS*

---

Agradezco, en primer lugar, al Dr. José Antonio Calderón Arenas, por su paciencia y sabiduría, por la excelente e inigualable dirección, así como su incondicional dedicación y ayuda en la realización de este trabajo de tesis, además de su devota y leal amistad y ecuánimes consejos.

Al Dr. Hernani Tiago Yee Madeira, por su paciencia, por la dirección, así como su incondicional ayuda en la realización de este trabajo de tesis, además de su devota y leal amistad y ecuánimes consejos.

A Ana Leticia Cardona Gómez, por su extraordinaria atención, colaboración y auxilio que presentó, además de su apoyo desinteresado y generoso que me brinda, así como también por sus acertados consejos, su cariño y su muy valiosa y preciada amistad.

Al grupo de trabajo que conforman el Programa de Tecnología Avanzada: C.P. Horacio, Ing. Pablo, Srita. Laura Vega y Andrés; por sus finísimas atenciones, ayuda, consejos y asesoría, así como también por su generosa amistad.

Un sincero agradecimiento a los profesores del CICATA-IPN: Dr. José Antonio Díaz Góngora, Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis, Dr. Eduardo San Martín, Dr. José Luís Fernández Muñoz, Dr. José Luís Jiménez Pérez, Dr. Ernesto Marín Moares; por aportar sus incuestionables conocimientos, estar a disposición de resolver dudas y aclaraciones, y así como sus oportunos comentarios, observaciones, correcciones y consejos durante el desarrollo de la presente tesis.

A todos mis compañeros del postgrado, particularmente a los Maestros Alejandro Cardona, Alex Florido Cuellar, Hernán Javier Herrera, Gerardo Vera, Alfredo Pescador, Gustavo

Juarez y al Profesor Germán Coller, por su excelente camaradería, ayuda, apoyo y sobre todo, amistad.

A todo el personal administrativo y técnico que conforman la comunidad del CICATA-IPN Legaria, de igual manera a todo el personal de intendencia y seguridad que aquí colaboran, por sus amables servicios prestados a un servidor y a este centro de investigaciones.

Agradezco, tanto al CONACYT como al programa PIFI-IPN, por el apoyo económico que por medio de sus becas fue otorgado durante el desarrollo del presente trabajo de tesis.

Por último, de todo corazón y con toda el alma a mi familia y amigos, por ser parte importante de este proyecto de vida, lo saben.

## *DEDICATORIA*

---

*Con infinita predilección a los seres que facultaron en mi, la gracia de personificar mi esencia en esta vida, en este mundo; mis padres:*

*...a todos los que en esta vida han sido, son y serán la inherencia de mis pensamientos racionales y acciones plausibles... y a todos aquellos, que en la sustantividad de sus sueños, añoraron la cima...*

# CONTENIDO GENERAL

---

## PÁGINA

### RESUMEN

### ABSTRACT

### CAPITULO 1

Introducción

### CAPITULO 2

Ondas térmicas

2.1 Soluciones de la ecuación de difusión de calor para un sólido inmerso en una atmosfera de gas.

2.2 Propiedades fundamentales de las ondas térmicas.

2.3 Importancia física de los parámetros que gobiernan el comportamiento de las ondas térmicas.

2.4 Retrazo en la generación del calor.

### CAPITULO 3

Implementación del Sistema Fototérmico al vacío

3.1 Diseño de la celda fototérmica para el sistema fototérmico al vacío

3.1.1 Hojas de Proceso

3.1.2. Hojas de Instrucción de Operación

## 3.2 Análisis de Modo de Efecto de la Falla

### 3.2.1 AMEF de Diseño

### 3.2.2 AMEF de Operación

## 3.3 Planos Mecánicos

### 3.3.1 Planos para la fabricación

### 3.3.1 Planos para el Ensamble

### 3.3.1 Planos de Detalle

## **CAPITULO 4**

Resultados experimentales de las propiedades térmicas de MgO en un rango de 20 a 1000 °C, a través de la técnica fototérmica al vacío

4.1 micrografías de microscopio electrónico de barrido, de MgO con tamaño de grano de 70 M.M.

4.1.1 gráficas de conductividad térmica de MgO con tamaño de grano de 70 M.M.

4.2 micrografías de microscopio electrónico de barrido, de MgO con tamaño de grano de 200 M.M.

4.2.1 gráficas de conductividad térmica de MgO con tamaño de grano de 200 M.M.

4.3 micrografías de microscopio electrónico de barrido, de MgO con tamaño de grano de 300 M.M.

4.3.1 gráficas de conductividad térmica de MgO con tamaño de grano de 300 M.M.

4.4 micrografías de microscopio electrónico de barrido, de MgO con tamaño de grano de 325 M.M.

4.4.1 gráficas de conductividad térmica de MgO con tamaño de grano de 325 M.M.

4.5 micrografías de microscopio electrónico de barrido, de MgO con tamaño de grano de 400 M.M.

4.5.1 graficas de conductividad termica de MgO con tamaño de grano de 400 M.M.

## **CAPITULO 5**

Conclusiones Generales y Perspectivas

## **BIBLIOGRAFÍA**

# **ABSTRACT**

---

This thesis involves the well-known thermal relaxation method for measurement of the specific heat ( $c$ ) of thin solid samples. Although this method was applied successfully in recent years for the characterization of different materials, in this work some aspects that must be taken into account in order to avoid problems based on satisfying the required experimental conditions of heat flux imposed by the physical model used for data analysis and processing will be discussed. For this purpose, for a given experimental geometry, the heat diffusion equation will be solved in order to obtain the sample's requirements for reliable measurements of  $c$ , regarding its thickness and thermal conductivity. An experimental device is described that can be used for the study of the influence of heat dissipation by convection on the method.

## **RESUMEN**

En muestras sólidas delgadas, es bien conocido el método de la relajación térmica para la medición del calor específico. Aunque en recientes años, este método ha sido aplicado exitosamente para la caracterización de diferentes materiales, en este trabajo de tesis algunos aspectos fueron tomados en consideración; para evitar problemas en las condiciones experimentales, requeridas por dicho modelo; de flujo de calor físico utilizado para el análisis de los datos y el proceso fueron discutidos. Para una geometría experimental dada por la ecuación de difusión de calor se pudo resolver para obtener los

requerimientos de la muestra de medidas fiables de  $c$ , con respecto a este espesor y conductividad térmica. El dispositivo experimental es descrito en detalle, el cual puede ser usado para el estudio de la influencia de la disipación de calor por convección en el método de relajación térmica.

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

---

### **LAS TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS.**

El Efecto Fotoacústico (FA) es la base de la técnica que lleva su nombre y que forma parte de un conjunto de técnicas experimentales que se conocen como fototérmicas. En estas técnicas, la energía luminosa se hace incidir de forma periódica sobre el material investigado (en estado sólido, líquido o gaseoso) siendo parte de ella absorbida y parcialmente transformada en calor como resultado de procesos de desexcitación a escala atómica y molecular, como se muestra esquemáticamente en la figura 1.1.

La temperatura del material varía entonces con la misma periodicidad que lo hace la radiación incidente, induciendo cambios en los parámetros del material (y/o del medio en el que se encuentra) dependientes de ella. La detección de estas variaciones es la base de los diferentes esquemas experimentales.

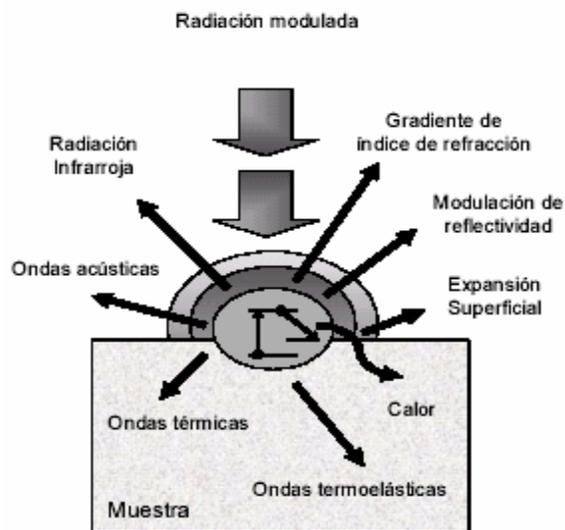


Figura. 1.1. Algunos efectos fototérmicos.

En la técnica FA (Fig. 1.2), la muestra a investigar es colocada en una celda cerrada que contiene aire u otro gas. Como resultado de la absorción de radiación modulada, el material se calienta, transmitiéndose el calor a una capa de gas adyacente a la superficie iluminada de la muestra. Esta capa de gas se calienta entonces periódicamente, expandiéndose y contrayéndose, y actuando como un pistón sobre el resto del gas contenido en la celda. Se genera así una onda acústica o de presión que puede ser detectada con un micrófono colocado también dentro de la celda.

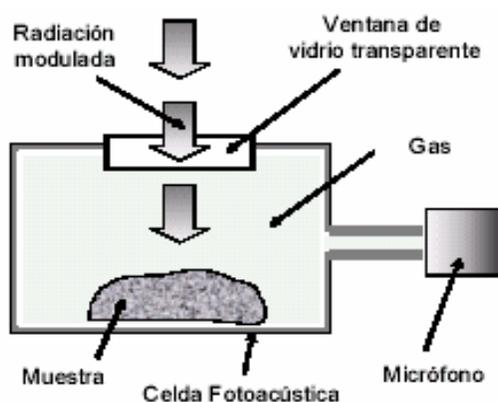


Figura 1.2. Representación esquemática de una celda fotoacústica utilizada en la técnica basada en el efecto del mismo nombre.

*Las técnicas fototérmicas, pueden ser utilizadas para medir diferentes propiedades de materiales o para estudiar diferentes procesos fisicoquímicos que tienen lugar en ellos. Para comprender por qué esto es posible, basta observar que el proceso de generación de una señal fototérmica consta de tres pasos fundamentales, que dependen a su vez de un grupo particular de estas propiedades:*

1- Absorción de la radiación luminosa: Este proceso depende de las propiedades ópticas de la muestra, por ejemplo del llamado coeficiente de absorción óptico, que determina cuánta energía luminosa puede ser absorbida para luz de determinado color.

2- Transformación de la energía luminosa en calor. Este mecanismo depende de aquellos mediante los cuales los átomos y moléculas que componen el material investigado realizan dicha transformación, y por lo tanto de las propiedades que los caracterizan. La eficiencia de conversión, es decir, la razón o cociente entre la energía total absorbida y la porción de ella transformada en calor, es una de estas propiedades.

3- Difusión del calor generado a través de la muestra, proceso que depende de propiedades que caracterizan este proceso, como la conductividad térmica,  $k$ , la capacidad calorífica,  $C=\rho c$ , donde  $\rho$  es la densidad y  $c$  el calor específico, la difusividad térmica,  $\alpha=k/C$ , y la efusividad térmica,  $\varepsilon=(kC)^{1/2}$ .

- El objetivo de esta tesis es llevar a cabo la implementación de la TFA resuelta en tiempo para el monitoreo de la fotosíntesis en plantas en el laboratorio de física aplicada de CICATA Unidad Legaria, así como, mostrar la aplicación de esta técnica al estudio de la fotosíntesis en el lirio acuático.

El presente trabajo de tesis se divide en 8 capítulos, cuyas temáticas a tratar son las siguientes: El Capítulo 2 trata sobre el lirio acuático, sus generalidades y problemáticas de la especie *eichhornia crassipes*.

### El Capítulo 3

En el Capítulo 4 se abarcan los puntos básicos para comprender e introducirnos en la Técnica Fotoacústica, los cuales son; el efecto fotoacústico, el modelo RG, las ondas térmicas y los mecanismos de generación de la señal fotoacústica.

El Capítulo 5 describe la implementación de la técnica fotoacústica resuelta en tiempo para medición de la tasa fotosintética, donde se llevo a cabo el diseño y fabricación de la celda, se realizó el esquema de medición, se acondicionaron y configuraron todos los componentes del sistema, la automatización y configuración de este.

El Capítulo 8 presenta las conclusiones generales de la presente tesis así como los posibles alcances y trabajo a futuro que se tiene planeado por realizar.

# Capítulo 2

## *La Técnica Fotoacústica*

En la investigación básica y aplicada, las ondas térmicas han sido un campo de investigación científica por más de un siglo. En 1880 A. G. Bell descubrió el llamado *efecto fotoacústico* de materiales sólidos. Para observar el efecto fotoacústico, se coloca una muestra dentro de una celda herméticamente cerrada y se ilumina con luz modulada. Las ondas de calor generadas dentro del sólido por absorción de la radiación incidente se difunden al gas circundante, originando una presión acústica. Bell detectó las fluctuaciones de presión del gas mediante un tubo auditivo; hoy en día se utilizan micrófonos sensibles para realizar esta detección.

La primera descripción teórica del efecto fotoacústico en sólidos sobre la base de las ondas térmicas se dio en 1976 por Rosencwaig y Gersho [1]. Esta se basa en la suposición de una capa que se expande y contrae en la interfase gas-sólido, por lo que actúa como un pistón sobre la mayor parte del volumen del gas, el cual obedece un proceso adiabático. Subsecuentes modelos [2] han tratado refinamientos y extensiones de este modelo del pistón. Rosencwaig también estableció la espectroscopia fotoacústica (EFA) como una herramienta para estudios ópticos en sólidos [3].

### *2.1 Teoría Básica de Ondas Térmicas*

Las ondas térmicas se generan en un sólido, líquido o gas si se presentan fuentes de calor periódicas en el tiempo. La difusión de calor desde las fuentes hacia la materia circundante produce una distribución de temperatura oscilatoria en el tiempo y el espacio. Una característica destacada de estas *ondas de calor* o *ondas térmicas* es la fuerte atenuación de su amplitud con la distancia desde la fuente de calor.

### **2.1.a Soluciones de la Ecuación de Difusión de Calor para un Sólido Inmerso en una Atmósfera de Gas**

Las ondas y pulsos térmicos pueden excitarse en un sólido, líquido o gas mediante procesos de calentamiento de intensidad modulada. En los sólidos, la generación y propagación del calor están gobernados por la *ecuación de difusión de calor*

$$\rho c \frac{\partial}{\partial t} T(\mathbf{x}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{F}(\mathbf{x}, t) + Q(\mathbf{x}, t) \quad (2.1)$$

para las condiciones de frontera apropiadas y, la intensidad y localización de las fuentes de calor  $Q(\mathbf{x}, t)$ . El flujo de calor  $\mathbf{F}(\mathbf{x}, t)$  en la ecuación (2.1) se relaciona a la distribución de temperatura  $T(\mathbf{x}, t)$  mediante

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}, t) = -k\nabla T(\mathbf{x}, t) \quad (2.2)$$

En esta,  $\rho$ ,  $c$ , y  $k$  denotan la densidad de masa, el calor específico, y la conductividad térmica del sólido, respectivamente, las cuales, en general pueden variar con las coordenadas espaciales  $\mathbf{x}$  y el tiempo  $t$ .  $Q(\mathbf{x}, t)$  representa una fuente de calor, superficial o volumétrica dependiente del tiempo.

Si consideramos un sólido homogéneo, de parámetros termofísicos constantes  $k_s$ ,  $\rho_s$  y  $c_s$ , la ecuación (2.1) se simplifica en la siguiente forma unidimensional:

$$\frac{\partial}{\partial t} T(x,t) = -\alpha_s \nabla T(x,t) + \frac{Q(x,t)}{\rho_s c_s} \quad (2.3)$$

donde,

$$\alpha_s = k_s / (\rho_s c_s) \quad (2.4)$$

es la difusividad térmica del sólido, así denominada por Kelvin (Clerk Maxwell le llamo conductividad termométrica)

**Si suponemos que hay un calentamiento rápido por la acción de la radiación electromagnética, la fuente de calor esta dada por**

$$Q(x,t) = -\eta_s \frac{d}{dx} I(x,t) = \eta_s \beta_s I(x=0,t) e^{-\beta_s x} \quad (2.5)$$

Por otra parte, la intensidad de la radiación incidente puede describirse como

$$I(x=0,t) = \frac{I_0}{2} \text{Re} \left[ 1 + e^{i\omega t} \right] \quad (2.6)$$

donde  $\omega$  se relaciona a la frecuencia de modulación  $f$  mediante  $\omega = 2\pi f$ . En la ecuación (2.5),  $\beta_s$  es la constante de absorción óptica del sólido, y  $\eta_s$  es la razón de la intensidad de la parte no reflejada de la radiación a la intensidad incidente total. La fuente de calor en el sólido está directamente relacionada a la intensidad absorbida si se excluyen las excitaciones intermedias y los canales de activación no térmicos. Los parámetros ópticos  $\beta_s$  y  $\eta_s$ , en general son funciones de la longitud de onda  $\lambda$  de la radiación incidente.

Para simplificar las derivaciones siguientes, solo consideraremos radiación de una longitud de onda definida. La ecuación diferencial parcial que resulta de la sustitución de las ecuaciones (2.5) y (2.6) en la ecuación (2.3) puede resolverse considerando que  $T(x,t) = \bar{T}(x) + T'(x,t)$ , lo cual nos ayuda a separar el problema estacionario del problema dependiente del tiempo, dado por

$$\frac{\partial}{\partial t} T'(x,t) = \alpha_s \frac{\partial^2}{\partial x^2} T'(x,t) + \frac{I_0 \eta_s \beta_s}{(2\rho_s c_s)} e^{-\beta_s x} \text{Re}[e^{i\omega t}] \quad (2.7)$$

$\bar{T}(x)$  es el valor promedio de la temperatura a la profundidad  $x$ , y  $T'(x,t)$  representa el cambio, del valor promedio, de la temperatura al tiempo  $t$ , y a la profundidad  $x$

Para una región extendida de gas y un sólido grueso, en el límite de un gas seminfinito y una región de muestra sólida opaca calentada en su superficie, se obtiene el resultado [7]:

$$T'(x,t) = \frac{\eta_m I_0}{2\sqrt{(k\rho c)_s}} \frac{1}{\sqrt{2\pi f}} e^{-\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} x} \cos\left(2\pi f t - \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} x - \frac{\pi}{4}\right) \quad (2.8)$$

lo cual revela que en un sólido calentado periódicamente se inducen fluctuaciones en la temperatura dependientes del tiempo y el espacio, las cuales pueden interpretarse como **ondas térmicas**.

### 2.1.b Propiedades Fundamentales de las Ondas Térmicas

De la ecuación (2.8), las principales características de las ondas térmicas son:

- a) Del número de onda  $|k|_{ot} = \sqrt{\pi f / \alpha_s}$  pueden determinarse la

*longitud de la onda térmica* y la *velocidad de propagación* de la temperatura máxima o mínima

$$\lambda_{ot} = \frac{2\pi}{|k|_{ot}} = \sqrt{4\pi\alpha_s / f} \quad (2.9)$$

$$v_{ot} = \lambda_{ot} f = \sqrt{4\pi\alpha_s f} \quad (2.10)$$

- b) De acuerdo a la ecuación (2.6),  $I'(x=0, t) = (I_0 / 2) \cos(2\pi ft)$ , por lo cual existe un retraso de fase entre el proceso de calentamiento periódico y la respuesta térmica dada por (2.8),

$$\Delta\varphi = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} x + \frac{\pi}{4} \quad (2.11)$$

la cual se incrementa con la distancia  $x$ .

- c) **La amplitud de la onda se amortigua fuertemente a una distancia**

$$x = \mu = \sqrt{\frac{\alpha_s}{(\pi f)}} \quad (2.12)$$

esta decae al  $1/e = 0.368$  de su valor inicial, y a la distancia de propagación de una longitud de onda esta amortiguada por un factor de  $\exp(-2\pi) = 0.0019$ , lo cual significa que la solución dada por la ecuación (2.8) para el sólido opaco seminfinito puede aplicarse aún a muestras relativamente delgadas en tanto que su espesor sea comparable a la longitud de onda térmica.

- d) Ya que la longitud de atenuación de la amplitud  $\mu$ , llamada *longitud de difusión térmica*, y el cambio de fase varían con la frecuencia de modulación,  $f$  puede usarse para realizar inspecciones de profundidad bajo la superficie de muestras sólidas, por lo cual el amortiguamiento en la amplitud y el

cambio de fase son las cantidades a medir. Sin embargo, la drástica disminución de la amplitud, ocasionada por el factor de amortiguamiento exponencial, presenta una limitación natural para profundidades de penetración grandes.

- e) La trayectoria que sigue cada punto de fase constante puede obtenerse de la ecuación (2.8) manteniendo la fase sin cambio. En particular, para el caso en el que la fase es cero la trayectoria es la envolvente de la onda térmica y esta dada por

$$T'(x,t) = \pm \frac{\eta_s I_0}{2\sqrt{(k\rho c)_s}} \frac{1}{\sqrt{2\pi f}} e^{-\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} x} \quad (2.13)$$

Como puede apreciarse en la ecuación (2.8), valores bajos de la cantidad  $\sqrt{(k\rho c)}$ , llamada la **efusividad** de la muestra, conduce a altas amplitudes de oscilación de la temperatura superficial, y valores bajos de la difusividad térmica conducen a una rápida atenuación de la amplitud más allá de la superficie. Por otra parte, valores altos de la efusividad conducen a bajas amplitudes de oscilación de la temperatura superficial, y valores altos de la difusividad contribuyen a una penetración relativamente profunda de la onda térmica. Valores altos o bajos de la efusividad de sólidos normalmente combinan con valores altos o bajos de la difusividad térmica.

### ***2.1.c Importancia física de los parámetros que gobiernan el comportamiento de las ondas térmicas***

La difusividad térmica es el parámetro importante para los procesos de difusión dependientes del tiempo dentro de los materiales isotópicos homogéneos [8], mientras que las cantidades combinadas  $\sqrt{(k\rho c)}$ , la efusividad, o la inercia térmica  $(k\rho c)$  son los parámetros relevantes para los procesos de calentamiento y enfriamiento de superficies [9, 10]. La efusividad térmica de un material nos da una medida de su capacidad para intercambiar calor con su medio ambiente.

Los parámetros ópticos  $\eta_s$  y  $\beta_s$  describen la intensidad y la localización de la fuente de calor, respectivamente. Si se consideran muestras opacas u ópticamente gruesas donde la inversa de la constante de absorción óptica  $\beta_s$  es mucho menor que el espesor de la muestra, y si se consideran solo procesos de desexcitación no radiativos, el parámetro  $\eta_s$  puede interpretarse como la eficiencia de la conversión fototérmica. En general, el valor,  $0 < \eta(\lambda) \leq 1$ , es desconocido para muchos materiales y superficies individuales. Siguiendo la definición,  $\eta_s = 1-R$ , la cantidad  $\eta_s$  puede determinarse de medidas de la reflectividad  $R$ , donde para superficies con reflexión difusa la distribución de la intensidad local de la radiación reflejada debe tomarse en cuenta. En algunos casos, para materiales que absorben poco como vidrios y para incidencia ortogonal sobre superficies suaves, la reflectividad puede predecirse teóricamente de la fórmula de Beer, obteniendo

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}, \quad (2.14)$$

donde  $n$  es el índice de refracción.

### 2.1.d Retraso en la generación del calor

Las ecuaciones anteriores se derivaron bajo la suposición de una generación de calor rápida. Esto significa que el retraso de tiempo entre la absorción de la radiación y la aparición del calor en la muestra es pequeño comparado al tiempo de resolución del experimento. En decaimiento no radiativo de estados electrónicos por acoplamiento electrón-fonón, por ejemplo, el calor es liberado en unos cuantos *pico seg*, un intervalo de tiempo mucho menor que el tiempo de resolución accesible de  $\mu s$  a  $ns$  cuando se utilizan pruebas de detección ultrasónicas u ópticas.

Pueden ocurrir tiempos de retardo largos cuando el proceso de desexcitación involucra estados transitorios. Ya se han observado efectos de retardo con métodos fototérmicos en moléculas orgánicas ópticamente excitadas y en semiconductores. Estados singulete de moléculas orgánicas en energías que corresponden a la longitud de onda UV se transfieren comúnmente con una alta eficiencia cuántica en estados triplete. El tiempo de vida de estos estados intermedios es típicamente del orden de  $\mu s$ , el cual puede resolverse con la prueba ultrasónica [11].

En semiconductores, la absorción interbanda proporciona, de forma simultánea, dos fuentes de calor, una rápida y otra retardada. El calentamiento instantáneo resulta del relajamiento de los electrones dentro de la banda de conducción; la otra fuente es debida a que los pares electrón-hueco fotoexcitados en el gap prohibido pueden difundirse en el sólido antes de recombinarse después de un tiempo de vida característico  $t_r$  [12].

*Tomando en cuenta la producción de calor retardada, el termino de fuente en la ecuación (2.3) debe reemplazarse por*

$$Q(x, t) = Q_0(x, t) + \text{Const.} \frac{N(x, t)}{t_r} \quad (2.15)$$

donde  $Q_0(x, t)$  describe el calentamiento rápido, y el calentamiento retardado es proporcional a la densidad de estados transitorios  $N(x, t)$  y al decaimiento o razón de recombinación  $1/t_r$ , respectivamente. En el caso de semiconductores, la densidad de pares electrón-hueco fotoexcitados  $N(x, t)$  esta gobernada por la ecuación de difusión de portadores. Para una interpretación cuantitativa de la respuesta térmica, deben resolverse las dos ecuaciones de difusión acopladas [21, 22].

## ***2.2 La Espectroscopia Fotoacústica***

Uno de los medios más efectivos para estudiar no destructivamente las propiedades de la materia es observar como los fotones interactúan con ella, esto es, por espectroscopia óptica. Aquí, generalmente se hace incidir luz sobre el material y se analiza la parte transmitida, o la parte reflejada, del haz de luz incidente. Sin embargo, muchos materiales orgánicos e inorgánicos, como polvos, compuestos amorfos, aceites, etc. no pueden estudiarse fácilmente de esta manera.

La espectroscopia fotoacústica (EFA) supera varios de estos obstáculos en la investigación de materiales sólidos y semisólidos [13]. En esta técnica, la luz modulada absorbida por una muestra es convertida en sonido, el cual es posteriormente detectado por un micrófono. De esta forma, por ejemplo, al estudiar polvos, el problema de la luz dispersada, la cual afecta la proporción de luz transmitida o reflejada, no ofrece problemas en espectroscopia fotoacústica debido a que solo la luz absorbida se convierte en sonido.

En espectroscopia fotoacústica de sólidos, la muestra se coloca dentro de una celda cerrada que contiene aire y un micrófono sensible. La señal acústica surge del flujo de calor periódico desde el sólido al gas circundante, cuando el sólido es cíclicamente calentado por la absorción de la luz modulada. Procesos de desexcitación no-radiativa convierten parte de la luz absorbida por el sólido en calor.

El flujo periódico de calor hacia el gas de la celda produce fluctuaciones de presión en esta, originando así un sonido; si este es detectado por un micrófono, la señal analógica que resulta puede ser registrada como una función de la longitud de onda de la radiación incidente. Ya que la magnitud de las fluctuaciones de presión periódicas en la celda es proporcional a la cantidad de calor emanado del sólido absorbedor, hay una correspondencia directa entre la intensidad de la señal acústica y la cantidad de luz absorbida por el sólido.

### ***2.2.b El Modelo de Rosencwaigt y Gersho (modelo RG)***

La primera interpretación teórica del efecto fotoacústico en sólidos fue dada por Rosencwaigt y Gersho en 1976 [1]. En el modelo teórico de Rosencwaigt y Gersho se considera como principal mecanismo de la señal fotoacústica a la difusión del calor, generado en la muestra, hacia el gas en el interior de la celda. Ellos realizaron un

análisis unidimensional del flujo de calor en la celda y demostraron que solamente una capa relativamente delgada de aire en su interior, de unas décimas de centímetro de espesor, adyacente a la superficie del sólido, responde térmicamente al flujo de calor periódico proveniente del sólido. Esta capa de aire sufre un calentamiento y un enfriamiento alternado y funciona como un pistón vibratorio, el cual genera la señal fotoacústica detectada.

Consideremos una celda cilíndrica como se muestra en la Fig.2.3. La celda tiene un diámetro  $D$  y longitud  $L$ . Si  $L$  es pequeña comparada con la longitud de onda de la señal acústica, entonces, el micrófono detectará la presión promec

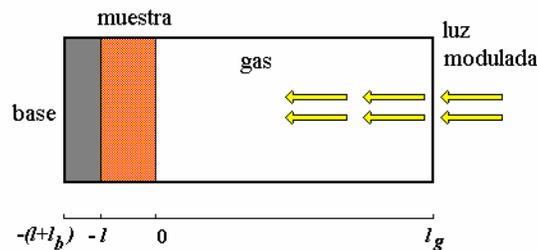


Fig. 2.3 Sección transversal de la celda fotoacústica cerrada convencional

Sea  $l$  el espesor de la muestra. La superficie frontal de la muestra esta expuesta al gas de la celda y la superficie trasera se encuentra en contacto con una base, el cual suponemos de conductividad térmica baja y espesor  $l_b$ . Así, la longitud de la columna de gas será  $l_g = L - l - l_b$ . Suponemos también que el soporte y el gas no absorben luz.

Para facilitar el análisis se definen los parámetros siguientes:

$k_i$	Conductividad térmica del material $i$	$(W/cm^{\circ}K)$
$\rho_i$	Densidad del material $i$	$(gr/cm^3)$

$C_i$	Calor específico del material $i$	(W/gr °K)
$\alpha_i = k_i / \rho_i C_i$	Difusividad térmica del material $i$	(cm <sup>2</sup> /seg)
$a_i = \sqrt{\omega / 2\alpha_i}$	Coef. de difusión térmico del material $i$	(cm <sup>-1</sup> )
$\mu_i = 1 / a_i$	Longitud de difusión térmico del material $i$	(cm)
$\sigma_i = (1 + j)a_i$	Coef. de difusión térmico complejo del material $i$	(cm <sup>-1</sup> )

El subíndice  $i$  denota la muestra ( $m$ ), el gas ( $g$ ) o la base ( $b$ ), respectivamente,  $\omega = 2\pi f$  es la frecuencia de modulación en  $rad/seg$ , y  $j = \sqrt{-1}$ .

## La ecuación de difusión de calor

Refiriéndonos a la Fig. 2.3, la luz, que proviene de la derecha, atraviesa un medio no absorbente  $g$ , de espesor  $l_g$ , e incide en  $x = 0$  sobre la superficie de la muestra  $s$ , de espesor  $l_s$ , creando en su interior una fuente de calor  $g(x,t)$ . La muestra  $s$  se coloca sobre un soporte  $b$ , de espesor  $l_b$ . Para cada medio, la ecuación de difusión de calor toma la forma siguiente:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Theta_g(x,t) - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial}{\partial t} \Theta_g(x,t) = 0, \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Theta_s(x,t) - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial}{\partial t} \Theta_s(x,t) = -g(x,t), \quad -l_s \leq x \leq 0 \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Theta_b(x,t) - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial}{\partial t} \Theta_b(x,t) = 0, \quad -(l_s+l_b) \leq x \leq l_s \quad (2.18)$$

donde  $\Theta_i$  denota la diferencia de temperaturas entre el medio ambiente y el medio  $i$  ( $i = g, s, b$ ), de manera que  $T_i(x, t) = \Theta_i + T_o$  representa la temperatura del medio  $i$ .

Las condiciones de frontera de la continuidad de la temperatura y el flujo de calor en las interfaces entre los medios  $g, s$  y  $b$ , están dadas por,

$$\Theta_g(0,t) = \Theta_s(0,t) \quad (2.19)$$

$$\Theta_b(-l_s,t) = \Theta_s(-l_s,t) \quad (2.20)$$

$$k_g \frac{\partial}{\partial x} \Theta_g(0,t) = k_s \frac{\partial}{\partial x} \Theta_s(0,t) \quad (2.21)$$

$$k_b \frac{\partial}{\partial x} \Theta_b(-l_s,t) = k_s \frac{\partial}{\partial x} \Theta_s(-l_s,t) \quad (2.22)$$

Si consideramos que la intensidad del haz de luz monocromático incidente esta modulado en el tiempo en la forma

$$I(t) = \frac{I_0}{2} [1 + e^{j\omega t}], \quad (2.23)$$

donde  $I_0$  denota la intensidad de la luz monocromática incidente ( $W/cm^2$ ), entonces, la fuente de calor, que aparece en le ecuación (2.17), puede escribirse como

$$g(x,t) = G(x) [1 + e^{j\omega t}] \quad (2.24)$$

donde  $G(x)$  depende de las propiedades ópticas y térmicas de la muestra, el cual se tratará más adelante.

## Soluciones a la ecuación de difusión

Las soluciones al sistema de ecuaciones (2.16)-(2.18) se componen de la suma de una parte estacionaria, que depende solo de la posición, y una parte que oscila en el tiempo,

$$\Theta_g(x,t) = \left(1 - x/l_g\right)B + \tau_g(x)e^{j\omega t} \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (2.25)$$

$$\Theta_s(x,t) = T(x) + \tau_s(x)e^{j\omega t} \quad -l_s \leq x \leq 0 \quad (2.26)$$

$$\Theta_b(x,t) = \left(x + l_s + l_g\right)\frac{A}{l_b} + \tau_b(x)e^{j\omega t} \quad -(l_s+l_b) \leq x \leq l_s \quad (2.27)$$

La parte que oscila en el tiempo es la relevante en estas expresiones ya que, es la que da origen a las ondas térmicas, las cuales generan el efecto FA.

La sustitución de las expresiones (2.25)-(2.27) en las ecuaciones (2.16)-(2.22) conduce al siguiente sistema de ecuaciones diferenciales para las funciones  $\tau_i(x)$ ,

$$\frac{d^2}{dx^2} \tau_g(x) - \sigma_g \tau_g(x) = 0, \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (2.28)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \tau_s(x) - \sigma_s \tau_s(x) = -G(x), \quad -l_s \leq x \leq 0 \quad (2.29)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \tau_b(x) - \sigma_b \tau_b(x) = 0, \quad -(l_s+l_b) \leq x \leq l_s \quad (2.30)$$

sujetos a las condiciones de frontera

$$\tau_g(0) = \tau_s(0) \quad (2.31)$$

$$\tau_b(-l_s) = \tau_s(-l_s) \quad (2.32)$$

$$k_g \frac{d}{dx} \tau_g(0) = k_s \frac{d}{dx} \tau_s(0) \quad (2.33)$$

$$k_b \frac{d}{dx} \tau_b(-l_s) = k_s \frac{d}{dx} \tau_s(-l_s). \quad (2.34)$$

La solución a este problema esta dada por:

$$\tau_g(x) = \tau_s(0)e^{-\sigma_s x} \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (2.35)$$

$$\tau_b(x) = \tau_s(-l_s)e^{\sigma_s(x+l_s)} \quad -(l_s+l_b) \leq x \leq l_s \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned} \tau_s(x) = & \frac{1}{2\sigma_s [(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}]} \\ & \left\{ [(g-1)e^{\sigma_s x} - (g+1)e^{-\sigma_s x}] \int_{-l_m}^x [(b+1)e^{\sigma_s(l_s+x')} - (b-1)e^{-\sigma_s(l_s+x')}] G(x') dx' + \right. \\ & \left. [(b+1)e^{\sigma_s(l_s+x)} - (b-1)e^{-\sigma_s(l_s+x)}] \int_x^0 [(g-1)e^{\sigma_s x'} - (g+1)e^{-\sigma_s x'}] G(x') dx' \right\} \\ & -l_s \leq x \leq 0 \quad (2.37) \end{aligned}$$

donde

$$g = \frac{k_g \sigma_g}{k_s \sigma_s} \quad \text{y} \quad b = \frac{k_b \sigma_b}{k_s \sigma_s} \quad (2.38)$$

Como puede notarse, para determinar completamente las soluciones, es necesario especificar la función  $G(x)$ , la cual, depende de la fuente de calor en cuestión.

## **Absorción de la radiación. Modelos de fuentes de calor**

Podemos considerar que la absorción de la radiación ocurre de dos formas distintas, dependiendo de las propiedades ópticas de la muestra, lo que da lugar a dos modelos para la fuente de calor  $g(x,t)$ : el modelo de fuente en el volumen (Ley de Beer) y el modelo de fuente superficial.

En el modelo de absorción de Beer se considera que la radiación incidente se absorbe de manera que la intensidad de la fuente de calor generada en el interior del material disminuye exponencialmente con la profundidad. La atenuación de la intensidad de la fuente de calor esta caracterizada por el parámetro  $\beta$ , denominado coeficiente de absorción óptica, característico de cada material y que depende de la longitud de onda de la radiación incidente. Así, se tiene

$$G(x) = \frac{\beta I_0 \eta}{2k_s} e^{-\beta x} \quad \text{Absorción volumétrica} \quad (2.39)$$

Este modelo de absorción es apropiado para los materiales dieléctricos. Para la mayoría de los metales, por el contrario, es aplicable el modelo de absorción superficial, en el cual se supone que la energía radiante se absorbe en la superficie del material, originando la fuente de calor superficial, para la cual se tiene

$$G(x) = \frac{\beta I_0 \eta}{2k_s} \delta(x) \quad \text{Absorción superficial} \quad (2.40)$$

### Expresiones para la temperatura en las caras de la muestra

Para cuantificar la magnitud de la señal FA nos interesa la temperatura de la muestra en sus dos caras. Estas pueden obtenerse sustituyendo  $x = 0$  y  $x = -l_s$  y la expresión para  $G(x)$ , apropiada al tipo de absorción de radiación, en la ecuación (2.37). El resultado es el siguiente,

#### Absorción Volumétrica (Absorción de Beer)

$$\tau_s(0) = \frac{\beta I_0 \eta}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[ \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (2.41)$$

$$\tau_s(-l_s) = \frac{\beta I_0 \eta}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[ \frac{2(r+g) - (r+1)(g+1)e^{\sigma_s l_s} e^{-\beta l_s} + (r-1)(g-1)e^{-\sigma_s l_s} e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (2.42)$$

#### Absorción Superficial

$$\tau_s(0) = \frac{\beta I_0 \eta}{2k_s \sigma_s} \left[ \frac{(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (b-1)e^{-\sigma_s l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (2.43)$$

$$\tau_s(-l_s) = \frac{\beta I_0 \eta}{2k_s \sigma_s} \left[ \frac{2}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (2.44)$$

Cabe hacer notar que, para materiales ópticamente opacos ( $\beta l_s \gg 1$ ) y a frecuencias de modulación para las que la longitud de difusión térmica es mucho mayor que la longitud de penetración óptica ( $r = \beta/\sigma_s \gg 1$ ) las expresiones (2.41) y (2.42), las cuales se obtuvieron mediante el uso del modelo de absorción volumétrica, se reducen a las expresiones (2.43) y (2.44), obtenidas usando el modelo de absorción superficial.

### *El pistón acústico. Variación de la presión en la celda*

El proceso de difusión origina una variación periódica en la temperatura del gas, la cual esta dada por la componente sinusoidal (*ac*) de la solución, ver Ecs. (2.25), (2.35) y (2.41):

$$\phi_{ac}(x,t) = \tau_s(0)e^{-\sigma_s x + j\omega t} \quad (2.45)$$

En esta ecuación notamos que a una distancia de  $2\pi\mu_g$ , en la que  $\mu_g$  es la longitud de difusión térmica, la variación periódica en la temperatura en el gas se amortigua casi totalmente (a un 0.19% de su valor inicial). Por tanto, podemos considerar que una capa de gas, de espesor  $2\pi\mu_g$ , adyacente a la superficie de la muestra, responde térmicamente a las variaciones periódicas de la temperatura en la superficie de la muestra. En esta capa de gas, el promedio espacial de la temperatura es:

$$\bar{\phi}(t) \approx \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \tau_s(0)e^{j(\omega t - \pi/4)} \quad (2.46)$$

Esta capa de gas se expande y contrae periódicamente, por lo cual podemos considerar que actúa como un pistón acústico, que genera una señal que se propaga a través del resto de la columna de gas.

El desplazamiento de este pistón se puede estimar utilizando la ley de los gases ideales:

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\bar{\phi}(t)}{T_0} = \frac{\tau_s(0)\mu_g}{\sqrt{2T_0}} e^{j(\omega t - \pi/4)} \quad (2.47)$$

donde  $T_0 = \Phi_0 + \Phi_E$ , siendo  $\Phi_0$  la temperatura ambiente en las paredes de la celda y  $\Phi_E$  el incremento en la temperatura debido a la componente estacionaria del calor absorbido. Además, se ha considerado la temperatura  $dc$  (la componente no sinusoidal) promedio de esta capa superficial de gas igual a la temperatura  $dc$  en la superficie del sólido.

El incremento en la presión en la celda puede determinarse si suponemos que el resto del gas responde adiabáticamente a la acción del pistón:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{V_0} \delta V = \frac{\gamma P_0}{l_g} \delta x(t) \quad (2.48)$$

donde  $P_0$  y  $V_0$  representan la presión ambiental y el volumen de la cámara, respectivamente,  $\gamma$  es el coeficiente de calores específicos y  $-\delta V$  es el incremento en el volumen.

Utilizando la expresión (2.47) en la (2.48), se obtiene para el cambio en la presión en la celda

$$\delta P(t) = Q e^{j(\omega t - \pi/4)} \quad (2.49)$$

donde

$$Q = \frac{\tau_s(0) \gamma P_0}{\sqrt{2} T_0 l_g a_g} \quad (2.50)$$

La forma explícita de  $Q$  es:

$$Q = \frac{\beta I_0 \gamma P_0}{2\sqrt{2} k_s l_g a_g T_0 (\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[ \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (2.51)$$

Para frecuencias típicas, de 20 Hz en adelante, el espesor del pistón térmico toma los valores

$$2\pi\mu_g = \sqrt{\frac{\alpha_g}{\pi f}} \leq 0.35 \text{ cm} .$$

En esta situación, la longitud  $l_g$  de la capa de aire en la celda debe ser algunas veces mayor que el espesor de este pistón térmico. El dispositivo experimental desarrollado en base a este modelo se denomina celda FA convencional o celda cerrada [6].

Puede haber otras situaciones en las cuales el espesor de la capa de gas que genera la señal sea comparable a la longitud de la capa de gas en la celda, esto da lugar a otro método de generación de la señal FA que es la base para la celda FA abierta, la cual se discute en la sección 2.4.

### *Casos límite*

La expresión total encontrada para  $\delta P(t)$ , Ec. (2.49), se presenta difícil de interpretar debido a la complicada expresión que tiene  $Q$ , Ec. (2.51). Por lo cual, se examinarán algunos casos especiales en los cuales  $Q$  se transforma en una expresión relativamente simple. Estos casos se agrupan de acuerdo a la opacidad óptica de los sólidos, determinada por la relación entre la longitud de absorción óptica  $\mu_\beta = 1/\beta$  y el espesor  $l_s$  del sólido.

Para cada categoría de opacidad óptica, se consideran tres casos de acuerdo a la magnitud relativa de la longitud de difusión térmica  $\mu_s$  respecto de  $l_s$  y  $\mu_\beta$ . Además, para facilitar la escritura es conveniente definir

$$C = \frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2} l_g T_0} \quad (2.52)$$

**Caso 1. Sólidos Ópticamente transparentes** ( $\mu_\beta > l_s$ )

En este caso la luz se absorbe a través del espesor de la muestra. Se tiene  $e^{-\beta l_s} \approx 1 - \beta l_s$ .

**1.a. Sólidos Térmicamente Delgados** ( $\mu_s \gg l_s, \mu_s \gg \mu_\beta$ )

En este caso  $e^{\pm \sigma_s l_s} \approx 1$  y  $|r| > 1$ , por tanto la expresión (2.51) se reduce a la forma,

$$Q = \frac{l_s C}{2a_g a_b k_s} (\beta - 2a_s - j\beta) \approx C \frac{(1-j)\beta l_s}{2a_g} \frac{\mu_b}{k_b} \quad (2.53)$$

Ya que  $\mu_b/a_g$  es proporcional a  $\omega^{-1}$ , entonces la señal acústica presenta esta dependencia. Las propiedades térmicas del soporte aparecen en la expresión para  $Q$ .

**1.b. Sólidos Térmicamente Gruesos** ( $\mu_s < l_s, \mu_s \ll \mu_\beta$ )

Ahora, se tiene  $e^{-\sigma_s l_s} \approx 0$  y  $|r| \ll 1$ , por tanto la expresión (2.51) se reduce a la forma,

$$Q = -j \frac{\beta \mu_s}{2a_g} \left( \frac{\mu_s}{k_s} \right) \quad (2.54)$$

Ya que  $\mu_s < l_s$ , en este caso las propiedades térmicas del material soporte son reemplazadas por aquellas del sólido. La luz que se absorbe dentro de la longitud de difusión térmica  $\mu_s$  es la que contribuye a la señal, a pesar del hecho que la luz se absorbe a través de la longitud  $l_s$  del sólido.  $Q$  depende de la frecuencia como  $\omega^{-3/2}$ .

**Caso 2. Sólidos Ópticamente Opacos** ( $\mu_\beta \ll l_s$ )

En estos casos, la mayor parte de la luz se absorbe a través de una longitud pequeña comparada con  $l_s$ . Se tiene  $e^{-\beta l_s} \approx 0$ .

### 2.a. Sólidos Térmicamente Delgados ( $\mu_s \gg l_s, \mu_s \gg \mu_\beta$ )

En este caso  $e^{\pm\sigma_s l_s} \approx 1$  y  $|r| \gg 1$ , por tanto la expresión (2.51) se reduce a la forma,

$$Q \approx C \frac{(1-j)}{2a_g} \left( \frac{\mu_b}{k_b} \right) \quad (2.55)$$

Ahora tenemos "opacidad fotoacústica" al igual que opacidad óptica, en el sentido que la señal acústica es independiente  $\mu_s$  y de  $\beta$ , respectivamente. La señal varía como  $\omega^{-1}$  y depende de las propiedades térmicas del soporte.

### 2.b. Sólidos Térmicamente Gruesos ( $\mu_s \ll l_s, \mu_s < \mu_\beta$ )

Ahora, se tiene  $e^{-\sigma_s l_s} \approx 0$  y  $|r| < 1$ , por tanto la expresión (2.51) se reduce a la forma,

$$Q = -j \frac{\beta \mu_s}{2a_g} \left( \frac{\mu_s}{k_s} \right) C \quad (2.56)$$

En este caso, tratamos con un sólido muy opaco ( $\beta l_s \gg 1$ ). Sin embargo, como  $\mu_s < \mu_\beta$  este sólido no es "fotoacústicamente opaco", ya que solo la luz absorbida dentro de la longitud de difusión térmica  $\mu_s$ , contribuirá a la señal acústica. De esta manera, aun cuando el sólido es ópticamente opaco, la señal acústica será proporcional a  $\beta \mu_s$ . La señal depende de las propiedades térmicas del sólido y varía como  $\omega^{-3/2}$ .

## 2.3 Mecanismos de Generación de la Señal Fotoacústica

### Mecanismo de expansión térmico

El calentamiento periódico de la muestra, originado por la absorción de la luz modulada incidente, origina una oscilación en su temperatura media. Como consecuencia, la muestra se expande y contrae periódicamente, de forma que su superficie en contacto con el aire se comporta como un pistón vibratorio, generando ondas acústicas en el gas (figura 2.4). Este mecanismo fue tratado por vez primera por McDonald y Wetsel en 1978 [2]. Estos autores proponen un modelo de pistón compuesto, el cual involucra la acción de dos pistones vibratorios: uno formado por la capa adyacente de gas, igual que en el modelo de difusión térmica, y el otro formado por la superficie de la muestra. Este constituye una extensión al modelo de difusión térmica de Rosencwaig y Gersho.

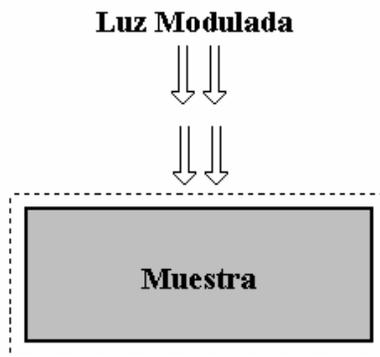


Fig 2.4 Expansión térmica de la muestra

### *Mecanismo de flexión termoelástica*

Este se origina a causa de la generación de un gradiente de temperatura, en la dirección normal a la superficie de la muestra, el cual se presenta debido a la propagación de la onda térmica a través de la muestra. Debido a que la expansión térmica depende de la temperatura, este gradiente da lugar a la manifestación de una flexión termoelástica en la muestra (figura 2.5), denominada "efecto tambor". Estas flexiones son las que contribuyen a la señal FA generando ondas acústicas en el gas [18]. Este mecanismo se presenta principalmente en el caso de muestras sólidas en forma de placa cuando se utiliza la CFA, la cual se describe en la siguiente sección.

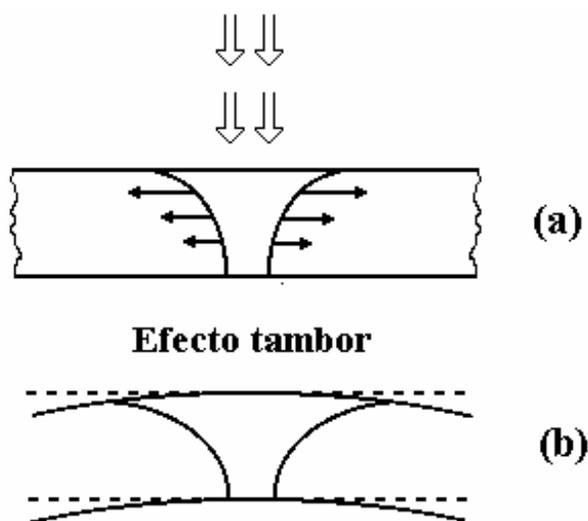


Fig 2.5 (a) Expansión térmica dependiente de la profundidad. (b) Flexión termoelástica.

### *Efecto fotobárico*

Puede suceder que la muestra en estudio sea fotoquímicamente activa. Entonces en respuesta a la luz se puede presentar la liberación de algún gas desde la superficie de la muestra, lo cual originará cambios en la presión de la cámara FA. A esta contribución a la señal FA se le denomina "contribución fotobárica" y es la más importante en el estudio de la tasa fotosintética de plantas, por medio de las técnicas fotoacústicas [19].

La manifestación de uno o más de los mecanismos de generación de la señal FA depende de diversos factores, entre los que podemos mencionar: el espesor de la muestra, sus propiedades térmicas, la frecuencia de modulación de la radiación y la geometría de la celda.

## **2.4 La Técnica de la Celda Fotoacústica Abierta (CFA)**

Esta es una configuración de detección en celda abierta en el sentido que la muestra se coloca sobre el sistema de detección mismo, como en el caso las detecciones piezoeléctricas y piroeléctricas [14]. En esta celda la cámara fotoacústica es la misma cavidad de un micrófono comercial de electreto. De esta manera se logra una celda de volumen mínimo, en la cual se evita la utilización de un medio transductor extra, lo que conduce a una mejor relación señal-ruido. Esta fue introducida inicialmente en los trabajos de Perondi, Silva y Leite en 1987 [15-17] y se ha utilizado en la medición de las propiedades térmicas de semiconductores, polímeros y sistemas de dos capas, entre otras cosas [18-22].

*En la Fig. 2.6 se muestra un esquema de la celda abierta. En esta, la muestra se coloca en la parte superior de la celda y la luz modulada incide sobre su superficie externa (denominada superficie trasera). El radio interno de la celda es de 3.5 mm y su espesor de 1 mm. La abertura donde se coloca la muestra tiene un radio aproximado de 1.5 mm.*

La variación de la presión en la cámara, producida por la absorción de la luz en la muestra y, su conversión en calor que se difunde hacia el gas en la cámara, da lugar a una flexión en el diafragma de electreto, la cual origina un voltaje  $V$  a través del resistor  $R$ . Este voltaje después alimenta a un pre-amplificador FET (field effect transistor) ya incluido en el micrófono.

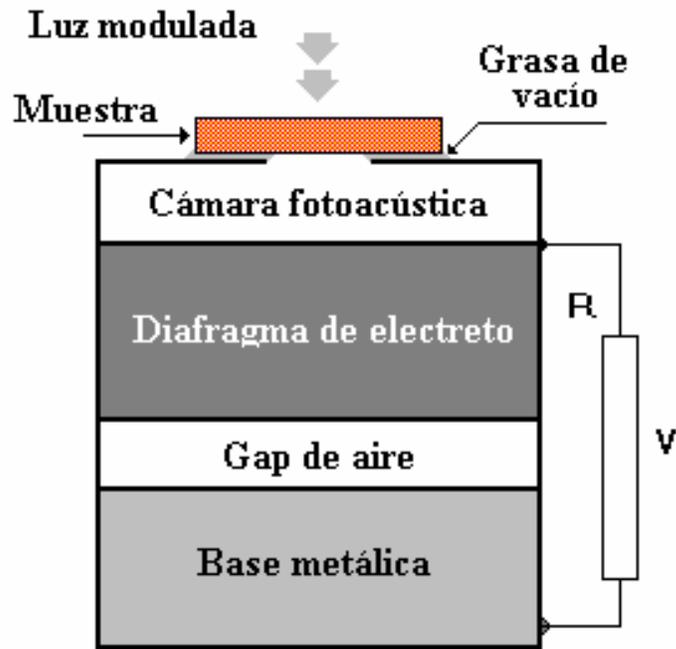


Fig 2.6 Esquema de la celda fotoacústica abierta

## 2.4.b Señal de Salida en la CFA. Modelo Teórico

Consideremos la sección transversal del micrófono de electreto que se muestra en la figura 2.8. La hoja de electreto tiene una densidad de carga  $\sigma_0$ , una constante dieléctrica  $\epsilon$ , un espesor  $l$  y está separada de la base metálica por una capa de aire de espesor  $s$ . Si una onda de sonido incide sobre la membrana del electreto, el espesor de la capa de aire variará periódicamente, ocasionando cambios en los campos eléctricos e induciendo cargas en las capas dieléctricas. Este mecanismo genera una diferencia de potencial  $V$  a través del resistor  $R$ . Esta diferencia de potencial es la cantidad que nos interesa, para la cual presentaremos algunos modelos teóricos que describen su comportamiento, en los cuales se basa el análisis de los resultados experimentales.

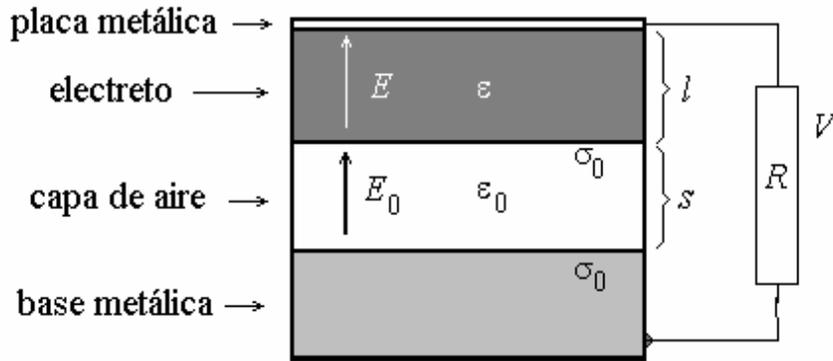


Fig. 2.8 Sección transversal del micrófono de electreto

En la sección 2.3 se hace alusión a los tres mecanismos que pueden contribuir a la generación de la señal FA. Para el caso de la CFA, esta se origina solo de dos contribuciones (cuando la muestra no es fotoquímicamente activa), una debida al mecanismo de difusión de calor (difusión térmica) y la otra debida al mecanismo de flexión termoelástica. El mecanismo de expansión térmica, en este caso, no contribuye a la señal FA debido a que, por la forma en que se coloca la muestra sobre la celda, ver figura 2.6, las expansiones y contracciones que sufre la misma por la acción del calentamiento periódico toman lugar hacia el exterior de la cámara FA, de manera que, hacia su interior no se manifiesta cambio alguno.

*Se define la **frecuencia de corte**  $f_c$ , como aquella frecuencia de modulación para la cual la longitud de difusión térmica  $\mu_s$  es igual al espesor de la muestra. De acuerdo a esto, de la ecuación (2.12) se sigue que, para una muestra de espesor  $l_s$  y difusividad térmica  $\alpha_s$  su frecuencia de corte esta dada por:*

$$f_c = \frac{\alpha_s}{\pi l_s^2} \quad (2.57)$$

## Mecanismo de difusión térmico

En general, para un sólido de espesor  $l_s$  y difusividad térmica  $\alpha_s$  se tiene que, para frecuencias de modulación desde cero hasta varias veces la frecuencia de corte  $f_c$ , la señal FA es generada solo por el mecanismo de difusión térmico, y el voltaje de salida del micrófono tiene la forma [20]:

$$V = V_0 \frac{j\omega RC}{1 + j\omega RC} \frac{\theta_m + \theta_s}{T_0} e^{j\omega t} \quad (2.58)$$

Donde,

$$\theta_m = \frac{\beta' I_0 e^{-\beta_s} \cosh(l_m \sigma_m) [\cosh(l_g \sigma_g) - 1]}{l_g \sigma_g k_m \sigma_m \sinh(l_m \sigma_m) \sinh(l_g \sigma_g)} \quad (2.59)$$

$$\theta_s = \frac{I_0 r [\cosh(l_g \sigma_g) - 1] \{2r - e^{-\beta_s} [(r+1)e^{l_s \sigma_s} + (r-1)e^{-l_s \sigma_s}]\}}{(1 + j\omega t) l_g \sigma_g k_s \sigma_s (r^2 - 1) \sinh(l_g \sigma_g) [e^{l_s \sigma_s} - e^{-l_s \sigma_s}]} \quad (2.60)$$

representan las contribuciones de la membrana y la muestra, respectivamente, a la fluctuación de la temperatura en la cámara. Las cantidades  $a_i$ ,  $l_i$ ,  $k_i$  y  $\alpha_i$  denotan al coeficiente de difusión térmico, el espesor, la conductividad térmica y la difusividad térmica del material  $i$  respectivamente. El subíndice  $i$  denota la muestra ( $s$ ), la membrana ( $m$ ) y el gas ( $g$ ).  $T_0$  es la temperatura ambiente,  $I_0$  la intensidad de la radiación,  $\beta$  es el coeficiente de absorción de la membrana electrodo,  $V_0$  es una cantidad que depende solo de las características del micrófono y se define  $r = \beta / \sigma_s$ .

El término  $j\omega RC / (1 + j\omega RC)$  que aparece en la ecuación (2.58) representa la función de respuesta del micrófono, donde  $\omega = 2\pi f$  y,  $R$  y  $C$  denotan la resistencia de carga y la capacitancia del micrófono. Este es

independiente de las propiedades de la muestra y de la frecuencia de modulación, y es característico del tipo de micrófono utilizado.

La anterior expresión para la señal FA es muy complicada como para usarla para analizar los datos experimentales y obtener información de las propiedades térmicas de la muestra. Sin embargo, existen algunos casos límites importantes para los cuales el análisis es simple. Estos casos pueden agruparse de acuerdo a la opacidad óptica y térmica de la muestra. Por simplicidad asumiremos en todos los casos a discutir que el gas es térmicamente grueso, aproximación absolutamente razonable para un espesor del gas de 1 mm y frecuencias de modulación mayores de 10 Hz.

*Muestra ópticamente opaca* ( $\beta l_s \gg 1$ )

En este caso  $e^{-\beta l_s} \approx 0$  y considerando  $r \gg 1$  (es decir,  $\mu_s \gg \mu_p$ ), de las ecuaciones (2.58)-(2.60) se obtiene,

$$V = V_0 \frac{I_0 e^{j\omega t}}{T_0 l_g \sigma_g k_s \sigma_s \sinh(l_s \sigma_s)} \quad (2.61)$$

**a) Régimen térmicamente fino** ( $f \ll f_c$ )

*En este caso la ecuación (2.61) se reduce a la forma*

$$V = V_0 \frac{I_0 e^{j\omega t}}{T_0 l_g \sigma_g k_s \sigma_s l_s \sigma_s} \quad (2.62)$$

*De esta expresión se sigue que, en este régimen, la amplitud de la señal detectada varía con la frecuencia de modulación en la forma,*

$$|V| \sim f^{-3/2} \quad (2.63)$$

*en tanto que su diferencia de fase permanece constante.*

Dada la forma de estas expresiones, no es posible obtener información acerca de la difusividad térmica  $\alpha_s$  de la muestra, mediante el ajuste de los datos experimentales a estas expresiones.

**b) Régimen térmicamente grueso ( $f \gg f_c$ )**

En este caso la ecuación (2.61) se reduce a la forma

$$V = V_0 \frac{I_0 e^{j\omega t} e^{-l_s \sigma_s}}{T_0 l_g \sigma_g k_s \sigma_s} \quad (2.64)$$

De aquí que, en este régimen, la amplitud de la señal detectada varía con la frecuencia de modulación en la forma,

$$|V| \sim \frac{1}{f} e^{-a\sqrt{f}} \quad (2.65)$$

donde

$$a = l_s \sqrt{\pi / \alpha_s} \quad (2.66)$$

en tanto que su diferencia de fase presenta la dependencia siguiente:

$$\Delta\phi = \pi / 2 + a\sqrt{f} \quad (2.67)$$

De estas expresiones, para la amplitud y la diferencia de fase de la señal FA, se sigue que,

la difusividad térmica  $\alpha_s$  de la muestra puede obtenerse del ajuste de los datos experimentales de la amplitud o de la diferencia de fase de la señal FA, a las expresiones (2.65) o (2.67), respectivamente, considerando la cantidad  $a$ , dada en (2.66), como

parámetro de ajuste.

En la descripción anterior de la señal FA, no se especificó la naturaleza de la radiación incidente. Todo lo que se supuso es que la muestra es opaca a esta radiación. Por consiguiente, en la mayoría de los casos, es posible usar luz blanca en la técnica de la CFA.

## Mecanismo de flexión termoelástica

La contribución termoelástica (ver sección 2.3) a las fluctuaciones de presión en la cámara FA, cuando suponemos que la muestra es ópticamente opaca, esta dada por

[15]:

$$p_{te} = \frac{3\alpha_T R^4 \gamma P_0 I_0}{R_c^2 l_g k_s l_s^3 \sigma_s^3} \left( \frac{\cosh(l_s \sigma_s) - (l_s \sigma_s / 2) \sinh(l_s \sigma_s) - 1}{l_s \sigma_s \sinh(l_s \sigma_s)} \right) e^{j\omega t} \quad (2.68)$$

Donde  $R_c$  es el radio de la cámara FA en el frente del diafragma,  $\alpha_T$  es el coeficiente lineal de expansión térmico de la muestra,  $\gamma$  es la razón de los calores específicos y  $R$  es el radio del orificio del micrófono.

Sin embargo, en este caso también podemos considerar algunos casos límites en los que se facilita el análisis.

**a) Régimen térmicamente fino ( $f \ll f_c$ )**

En este caso la ecuación (2.68) se reduce a la forma

$$p_{te} = \frac{\alpha_T R^4 \gamma P_0 I_0}{8R_c^2 l_g k_s} e^{j(\omega t + \pi)} \quad (2.69)$$

Es decir, la señal FA se hace independiente de la frecuencia de modulación tanto como su amplitud como en su fase. Por tanto, no es posible utilizar estas expresiones para el análisis de los datos experimentales.

**b) Régimen térmicamente grueso ( $f \gg f_c$ )**

En este caso la ecuación (2.68) se reduce a la forma

$$p_{te} = \frac{3\alpha_T R^4 \gamma P_0 I_0 \alpha_s}{4\pi R_c^2 l_g k_s l_s^2 f} \left( \left(1 - \frac{1}{x}\right)^2 + \frac{1}{x^2} \right)^{1/2} e^{j(\omega t + \pi/2 + \phi)} \quad (2.70)$$

Donde

$$x = a_s l_s = \sqrt{f / f_c} \quad (2.71)$$

$$\tan \phi = \frac{y}{1 - x} \quad (2.72)$$

De estas expresiones, para la amplitud y la diferencia de fase de la señal FA, se sigue que, la difusividad térmica  $\alpha_s$  de la muestra puede obtenerse del ajuste de los datos experimentales de la amplitud o de la diferencia de fase de la señal FA, a las expresiones (2.70) o (2.72), respectivamente, considerando a la cantidad  $x$ , dada en (2.71), como parámetro de ajuste.

## Bibliografía

1. A. Rosencwaig and A. Gersho, *J. Appl. Phys.* **47**, 64 (1976)
2. F. A. Mc Donald and G. D. Wetsel, *J. Appl. Phys.* **49** 2313 (1978)
3. A. Rosencwaig, *Opt. Commun.* **7**, 305 (1973)
4. C. K. Patel and A. C. Pam, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 517 (1981)
5. G.A. West, J.J. Barret D.R. Siebert, K.V. Reddy, *Rev. Sci. Instr.* **54**, 797 (1985).
6. H. Vargas and L. C. M. Miranda, *Phys. Rep.* **161**, 43-101 (1988)
7. P. J. Schneider, *Conduction Heat Transfer* , Addison-Wesley Ed., USA (1957).
8. H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, *Conduction of Heat is Solids*, 2nd Ed., Oxford Science Publications, New York (1989).
9. R. A. Hartunian and R. L. Varwig, *Phys. of Fluids* **5**, 169-174 (1962)
10. J. A. L. E. Prescott and J. D. Cobine, *J. Appl. Phys.* **42**, 587-601 (1971)
11. K. Heihoff and S. E. Braslavsky, *Chem. Phys. Lett.* **131**, 183 (1986).
12. V. A. Sabilikov and V. B. Sandomirskii, *Phys. Stat. Solidi* **B1220**, 471 (1983).
13. T. H. Maugh II; *Science* **188**, 38 (1975).
14. D. H. McQueen, *J. Phys. E* **16**, 738 (1983)
15. L. F. Perondi and L. C. M. Miranda, *J. Appl. Phys.* **62**, 2955 (1987)
16. M. D. Silva, I. N. Bandeira and L. C. M. Miranda, *J. Phys. E. Sci. Instrum.* **20**, 1476 (1987)
17. N.F. Leite, N. Cella, H. Vargas and L.C.M. Miranda, *J. Appl. Phys.* **61**, 3025(1987)
18. G. Rousset, F. Lepoutre and L. Bertrand, *J. Appl. Phys.* **54**, 2383 (1983)

19. D. Acosta Avalos. *Tesis de Maestría*, Departamento de Física CINVESTAV-IPN, México 1995.
20. M. V. Marquezini, N. Calla, A. M. Manzanares, H. Vargas and L. C. M. Miranda, *Means. Sci Technol.* **2**, 396 (1991).
21. A. Pinto Neto, H. Vargas, N. F. Leite and L. C. M. Miranda, *Phys. Rev. B* **40**, 3924 (1989)
22. A. Pinto Neto, H. Vargas, L. C. M. Miranda, *Phys. Rev. B* **41**, 9971 (1990)