

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA  
FACULTAD DE CIENCIAS



"DESARROLLO DE UN ESPECTROMETRO  
FOTOACUSTICO Y SUS APLICACIONES A  
MATERIALES FOTOVOLTAICOS Y BIOLÓGICOS"

TESIS  
PARA OPTAR EL GRADO DE  
MAESTRIA Y CIENCIAS  
MENCION FISICA

PRESENTADO POR  
CARMEN ROSA EYZAGUIRRE GORVEN A

*- Lima - Enero 98 -*

## INDICE

1	Introducción	1
1.1	Espectroscopia	1
1.2	Historia de la fotoacústica	4
1.3	La técnica Fotoacústica y otras técnicas ópticas	6
1.4	Casos Fotoacústicos	7
1.5	Antecedentes.	8
1.6	Objetivo del trabajo	10
2	Fundamento teórico	11
2.1	Respuesta fotoacústica.	11
2.1.1	Respuesta fototérmica	11
2.1.2	Respuesta fototérmica modulada	13
2.1.3	Respuesta fotoacustica	14
2.1.4	Aplicación: Películas finas de oro	15
2.1.5	Teoría RG del efecto fotoacústico (Resumen)	17
2.2	Propiedades óptica de la materia.	21
2.2.1	Modelo de Lorentz	21
2.2.2	Modelo de Drude	29
2.2.3	Materiales transparentes.	31
2.2.4	Materiales absorbentes.	35
2.2.5	Películas metálicas: oro	37
2.2.6	Materiales semiconductores.	41
2.3	Fotosíntesis.	47
3	Parte experimental.	51
3.1	Equipo empleado.	51
3.1.1	Espectrómetro fotoacustico	51

3.1.2 Celdas <b>fotoacústica</b>	53
3.1.3 Sonda <b>PAS</b> de fibra óptica	56
3.2 Calibración	58
3.2.1 Calibración <b>radiométrica</b> de detectores	58
3.2.2 Calibraciones espectrales	60
3.2.3 Calibración según el ancho de rendija	63
3.3 Preparación de Muestras	64
3.4 Mediciones	65
3.4.1 Semiconductores <b>policristalinos</b>	66
3.4.2 Semiconductores amorfos	68
3.4.3 Películas Metálicas	70
3.4.4 Fotosíntesis	81
4 Discusión de los Resultados	86
4.1 Semiconductores amorfos	86
4.2 Semiconductores <b>policristalinos</b>	87
4.3 Metales	88
4.4 Plantas	91
5 Conclusiones	92
6 Referencias.	93
7 Apéndice	

**A Resumen** de Publicación Interna 1 Universidad de **Campinas**  
Tema : **PAS** en materiales biológicos

**B Teoría RG**

# 1 Introducción

## 1.1 Espectroscopia

En un sentido muy amplio, Espectroscopia se puede definir como el estudio de la interacción de energía con materia. En sus inicios la Espectroscopia se limitaba a procesos elementales de la óptica y las energías luminosas utilizadas eran usualmente tan débiles, que no alteraban ni perturbaban el material de estudio, actualmente existen fuentes de radiación (física de alta energía) que no solo pueden perturbar seriamente sino en muchos casos transformar la materia con que interactúan.

Debido a su versatilidad, rango y naturaleza no destructiva la espectroscopia óptica sigue siendo la herramienta más importante para el estudio actual de la materia.

### Equipos espectrales :

Una característica básica de los equipos espectrales es la facultad de descomponer paquetes **policromáticos** de radiación en conjuntos espacialmente disgregados : *Espectro*. Entre las posibles variantes se encuentran :

Aparatos Espectrales	Modalidad de uso
Espectroscopio	Observación visual del espectro
<b>Espectrómetro</b>	Medición del espectro (líneas espectrales) mediante escala X,.
Espectrógrafo	Medición del espectro por algún equipo adicional de registro : <b>fotografía, fotoceldas</b>
<b>Monocromador</b>	Selección de un espectro <b>cuasimonocromático</b> (ancho espectral AM de un gran rango espectral).
Fotómetro espectral	Combinación de un <b>monocromador</b> con receptor eléctrico incorporado



Las técnicas de espectroscopia óptica convencional tienden a **dividirse** en dos categorías mayores, según :

### **Espectroscopia de absorción:**

**A** la incidencia de radiación sobre una muestra pueden ocurrir los siguientes procesos básicos */Ref.1/*:

**Transmisión** : Parte de la radiación que atraviesa el material

**Reflexión** Parte de la radiación que es reflejada por el material

**Absorción** : Parte de la radiación que es absorbida por el material

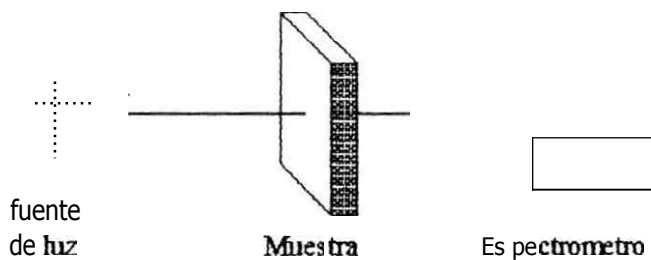


Figura 1.1 : Diagrama esquemático del proceso de transmisión y su medida espectral.

La medida mas ordinaria es la medida espectral de Transmisión (Figura 1.1), de la cual frecuentemente se estima los valores espectrales de Absorción, que es el termino mas importante cuando se trata de estudiar procesos volumétricos (**bulk**).

### Espectroscopia de Emisión:

Cuando un cuerpo es sometido a alta energía; por ejemplo : choques eléctricos o radiación  $\gamma$ , este es obligado a emitir radiación, a lo cual decimos que el cuerpo emite como respuesta de la excitación producida

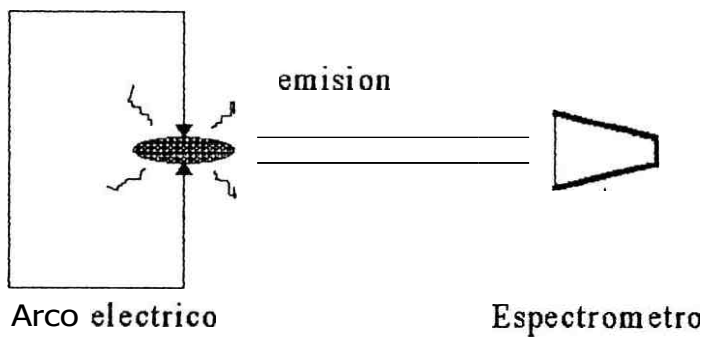


Figura 1.2 : Diagrama esquemático del proceso de Emisión y su medida espectral.

Los procesos básicos estudiados por la Espectroscopia de Emisión son : . Fluorescencia, fosforescencia , emisión estimulada, Láser.

## 1.2 Historia de la fotoacústica.

### A. Graham Bell

La Espectroscopia **Fotoacústica** se implemento recién en 1973, no obstante el concepto en el cual se basa es relativamente antiguo. En 1880 **Alexander Graham Bell** reporto un descubrimiento casual referente al desarrollo de un "fotófono" /Ref.2/ ; el que consistía básicamente de

- \* Un espejo, acoplado a una **cornetilla** (modulador acústico)
- \* Una celda de selenio (**fotoresistencia**), acoplada en el foco de un sistema de concentración (receptor)

Un **audífono** de teléfono

Un rayo de sol era dirigido hacia un espejo y desviado por el hacia el detector a cierta distancia; el detector estaba acoplado finalmente al audífono. Al hablar una persona por la **cornetilla**, acoplada al espejo, hacia que este modulara **angularmente** el haz reflejado, produciendo en el detector una variación semejante, lo que se traducía luego en sonido a la salida.

Experimentando con su "**fotofono**", **Bell** encontró que era posible obtener directamente una señal audible, al modular la radiación incidente con una rueda dentada; donde la frecuencia de la señal era la misma que la frecuencia con que modulaba el haz de luz\_

En 1881, **Bell** describió en detalle este nuevo efecto : Una muestra sólida era colocada en un recinto cerrado pequeño, el cual estaba acoplado directamente a un audífono "**cornetilla**". Por una ventana se iluminaba la muestra con una fuente de luz modulada, detectándose una señal audible, que resultaba mas intensa, cuanto mas negra era la muestra sólida usada. Esta descripción hecha por **Bell** corresponde al esquema actual de una **celda fotoacústica** actual, en donde, la principal modificación moderna es la incorporación de un micrófono muy sensible y la amplificación electrónica (Figura 1.3).

Otros Investigadores, **Tyndall** en Inglaterra y **Rontgen** en Alemania, habían observado también el efecto a la par que **Bell**, reportando al respecto ( 1881) en diversas publicaciones (Revistas de la **Royal Soc.** y la **Phil.Mag.**), No obstante la interpretación teórica dada por ellos con respecto al efecto no era satisfactoria. Sobre todo en la observación del efecto **fotoacústico** en muestras sólidas, no se podía explicar con la teoría propuesta como así había una dependencia entre la intensidad de la señal sonora y el color del sólido estudiado.

### **Allan Rosencwalg**

El efecto **fotoacústico** observado inicialmente en sólidos tuvo que ser interpretado correctamente antes de poder ser aplicado a la espectroscopia

Recién en 1971, con los trabajos de **Rosenzweig** /Ref.2/, resurge el efecto **Fotoacústico** Lo que **Rosenzweig** mostró de primera intención es que el efecto no depende del estado de la superficie del sólido sino de su volumen, otra conclusión es que, la señal no depende mucho del mayor o menor grado de **reactividad** del gas encerrado en la célula. Mas aun, se demostró que las variaciones de presión no están relacionadas con eventuales dilataciones o concentraciones del sólido por efecto del calor encerrado en la cavidad .

Según **Rosenzweig**, la energía electromagnética absorbida por el sólido cuando la frecuencia de la luz corresponde a una de sus frecuencias de absorción sirve en un primer momento , para trasladar a los átomos del sólido a un estado excitado, para luego pasar inmediatamente al estado fundamental, de este modo una parte de la energía así absorbida es devuelta de una forma no **radiativa** (es decir sin dar lugar a una emisión de luz) y se transforma en calor; produciéndose así una transferencia de calor del sólido hacia el gas, transferencia que es modulada a la frecuencia de iluminación a la que es sometida la célula. Las variaciones de temperatura debido a esta transferencia periódica de calor van a afectar solamente una capa muy pequeña del gas cerca de la superficie del sólido y esta parte del gas, es la que al agitarse como una membrana de tambor en el recinto acústico, es el origen al sonido emitido.

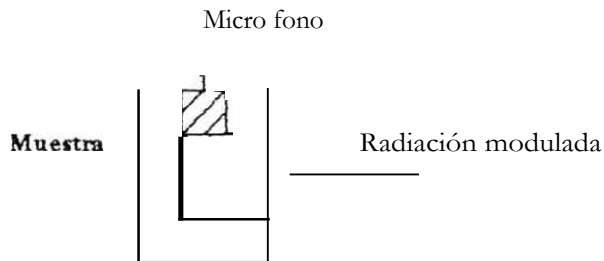


Figura 1.3 : Diagrama esquemático de la configuración interna de una Celda **Fotoacústica** moderna.

Se observa que el gas, en este caso, sirve solo como agente de transferencia, lo que implica que sus frecuencias propias de absorción son básicamente distintas de aquellas del sólido estudiado. **Rosenzweig** mostró la correlación que había entre la intensidad y la fase de la señal acústica emitida y los parámetros característicos de la absorción del sólido estudiado.

Al **analizar** la respuesta **fotoacústica** haciendo variar la frecuencia de la luz incidente, se va a obtener un espectro comparable en todo a los espectros de absorción obtenidos por espectroscopia convencional.

Es así que **Rosenzweig**, en base a la tecnología actual, pone a punto el primer **espectrometro Fotoacústico** (Laboratorios de la **Bell**), reconociéndose sus potenciales aplicaciones, que rebasan notablemente actualmente las limitaciones de la espectroscopia óptica convencional, permitiendo incluso estudiar ciertos materiales que no podían ser estudiados por las técnicas **espectroscópicas** habituales, llámense **Transmitancia** o **Reflectancia**.

### 1.3 La técnica **Fotoacústica** y otras técnicas ópticas

Recordando **brevemente** el principio de la espectroscopia convencional : La luz de una fuente espectral continua pasa a través del cuerpo estudiado; algunas de las radiaciones incidentes son absorbidas y desaparecen de la composición espectral de la luz, luego que esta atraviesa la célula. La determinación de la componente absorbida queda así limitada a detectar la ausencia de ciertas componentes, lo cual depende fuertemente del ruido de fondo de la radiación transmitida y al fin y al cabo también de la presencia de radiación transmitida . En espectroscopia **Fotoacústica** las

radiaciones características son determinadas, al contrario, por su presencia, destacando sobre manera del ruido de fondo, motivo por el cual la sensibilidad de detección es mucho mayor que con las técnicas convencionales.

La espectroscopia **fotoacústica** no pretende evidentemente destronar a la espectroscopia convencional, mas aun ella puede complementar ampliamente las limitaciones de esta ultima, en efecto lo que se mide en espectroscopia óptica convencional es la atenuación del rayo incidente, es decir la fracción de intensidad que es perdida luego de atravesar el cuerpo, pero esa atenuación también suele comprender otras pérdidas: una parte del rayo incidente puede ser amortiguada por un efecto de dispersión y/o reflexión. Como es conocido para un cuerpo determinado el poder **dispersivo** depende de manera importante de su estado superficial, ya que es muy difícil precisar la magnitud de esta componente, esto limita su determinación por el método de reflexión.

En espectroscopia **Fotoacústica**, como ya se indico es explícitamente la fracción de energía absorbida, la que contribuye a las variaciones de presión de gas en la célula, no depende de la superficie del sólido sino únicamente de la naturaleza volumétrica. En este echo reside la superioridad del método **fotoacústico** para el estudio de muestras de un fuerte poder **dispersivo** tales como los polvos o los **gels**.

#### 1.4 Casos fotoacústico

A unos años de la puesta a punto de la técnica **fotoacústica**, el numero de sus aplicaciones es en si impresionante. Los resultados mas espectaculares son concernientes a los materiales de interés biológico (que se presentan comúnmente en la forma de gel) con lo que se abrió una puerta en el campo de la medicina.

Una primera aplicación del efecto **fotoacústico** *Ref.2/* se efectuó en la detección de uno de los gases de mayor polución en la atmósfera, el oxido nítrico NO. Los investigadores de la **Bell** demostraron que utilizando la luz de un láser de colorante **sintonizable** y remplazando evidentemente el fono acústico por un micrófono ultrasensible se obtiene un espectro de variación de intensidad sonora en función de la longitud de onda, el mismo que presentaba los picos de absorción característicos de la molécula de NO. El método se revelo extremadamente sensible y sirvió para medir las variaciones de concentración de NO en la estratosfera, provocados por el paso de aviones supersónicos. Estas variaciones perturban el ciclo natural del ozono, cuya importancia ecológica se a reconocido recién en estos últimos años.

Otro de los primeros casos estudiados por **Rosencwaig** concierne a la hemoglobina de la sangre y es un ejemplo claro de las amplias posibilidades que permitió esta nueva técnica. En espectroscopia convencional la hemoglobina no puede ser estudiada directamente a partir de la sangre; ella debe ser previamente extraída, sintetizada y cristalizada, por lo que se necesita una cantidad relativamente importante de sangre líquida.

**Rosenzwaig** mostró que gracias a la nueva técnica **Fotoacustica** el espectro de absorción de la hemoglobina en el campo espectral del ultra violeta y visible puede ser obtenido directamente de simples trazas de sangre seca y que la precisión con aquellas obtenidas con espectroscopia convencional es sorprendentemente **alta**. Es precisamente por que la espectroscopia **fotoacustica** exige muy poco de materia prima que tiene una gran aceptación en medicina en estudio de los tejidos, ya sea se trate de texturas duras como el caso de huesos o los dientes o de tejidos suaves como los **musculos** y la piel.

Citaremos también brevemente los trabajos de Angelo **Lamola** y **Rosenzwaig** con respecto al **TCSA (teraclorosilisilánida)** agente **bactericida** muy potente usado en dermatología; pero su empleo farmacéutico es muy restringido por sus efectos secundarios (**fotosensibilización** aguda). De la comparación de espectros **fotoacústico** obtenidos a partir de capas epidérmicas de cobayos tratados y no tratados con **TCSA**, Angelo **Lamola** pudo determinar el estado de **TCSA in situ**, es decir en contacto con la piel; lo que va a permitir dilucidar los mecanismos responsables de tal **fotosensibilización** genética. Otra aplicación médica de los espectros **fotoacústicos** obtenidos **in situ** es en la detección de las anomalías celulares ligadas a los tumores malignos

## 1,5 Antecedentes.

### Nacionales

A nivel nacional, nuestro Laboratorio es el único que ha realizado tareas de desarrollo y aplicación de la tecnología **Fotoacustica**:

Jesús Agreda : Tesis de Maestría / **UNI** / Abril 1992 / **Ref.3/**

"Desarrollo de un sistema de espectroscopia **Fotoacustica** y su aplicación a muestras sólidas"

Se monto el primer prototipo de **espectrómetro Fotoacustico**  
Construyéndose un sistema de amplificación **Lock in** y celdas **fotoacústica** (Acrílico).

Julio **Salazar** : Tesis de Licenciatura / **UNI** / Nov. 1992 /Ref. 4/

"Construcción de un **espectrómetro** múltiple en el **UV/Vis/IR** para **transmitancia, reflectancia** y absorción **fotoacústica**"

Colaboro en la construcción del primer prototipo del equipo **Fotoacústico** y lo utilizo en la **realización** de su Tesis.

Saul Castañeda : Tesis de Maestría / **UNI / UNMSM** / Abril 1994 /Ref. 5/

"Elaboración de películas finas **semiconductoras** de silicio amorfo hidrogenado por descarga **plasmática** y su **caracterización fotoacústica**"

**Utilizo** el equipo **Fotoacústico** en la realización de su Tesis.

Jorge León : Tesis de Licenciatura **UNI** | Nov. 1996 /Ref. 6/

"Elaboración de películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado por **glow discharge DC** y su **caracterización** eléctrica y óptica"

Utilizo el equipo **Fotoacústico** e n la realización de su Tesis.

## **Internacionales**

De las distintas referencias internacionales, que han servido de base a este trabajo, caben destacar los siguientes trabajos :

**A. Zegadi, M.A. Slifkin, y R.D. Tomlinson** /Ref. 71

**"A photoacoustic spectrometer for measuring subgap absorption spectra of semiconductors".**

**Universidad de Salford .U.K.**

Rey. Sci. Instrum. 65 (7), **July** 1994

En el artículo describen el diseño de **espectrómetro Fotoacústico** de alta resolución (cercano Infrarrojo), del tipo de micrófono de gas, a ser usado en la medición de espectros de absorción de impurezas en semiconductores. Atención particular se ha dispuesto en el diseño de la celda **Fotoacústica**, para encontrar la más apropiada, teniendo como resultado, la investigación efectuada sobre distintos tipos de celdas (geometría y materiales). Se presentan resultados para dependencia de la amplitud **Fotoacústica** de la frecuencia **modulante**, tanto para polvo negro de carbón y algunos semiconductores muy conocidos. La **sensibilidad** del **espectrómetro** y su eficiencia en resolver los estados defecto activos que existen en los



espectros de absorción del **Subgap** de los semiconductores es demostrado tanto en muestras ópticamente opacas (muestras gruesas), como así en las muestras ópticamente delgadas (muestras delgadas).

K. Azuma y T. Yamada /Ref. 9/  
 "Photoacoustic study of metal-Film/metal-Foil System"  
**Universidad de Osaka Japon**  
 Journal de Physique Col!. C6, Supp. N °10, T 44 , Oct. 1983

Se ha estudiado los espectros de Absorción de folios metálicos, con **superficies** imperfectas , empleando la técnica **fotoacustica**. Se observa que la absorción se amplifica extremadamente en una capa muy delgada del sistema Película ultra **fin**"/**folio**.

A. Pereira y Colegas /Ref. 10/  
 "In vivo and in situ measurements of spectroscopic and photosynthetic properties of undetached maize leaves using the open photoacoustic cell technique"  
**Universidad de Campinas / Brasil**  
 Plant Science 96 (1994) 203 - 209

Un método nuevo y altamente sensitivo, basado en el efecto **fotoacustico**, se describe para estudios **en vivo y en situ** de la actividad fotosintética de plantas. La utilidad general de este método se demuestra examinando la actividad **espectroscópica** y fotosintética de plantas de maíz verdes, jaspeadas y albinas.

## 1.6 Objetivo del trabajo :

En base a las primeras experiencias logradas en la construcción de un **espectrómetro Fotoacustico** en Laboratorio de óptica / **UNI**, hasta 1992, se planteo como tema de Tesis de Maestría el lograr obtener un equipo de gran sensibilidad y su aplicación explícita a diversos materiales, , para lo cual se fijo el cumplir los siguientes objetivos parciales.

1. Implementación de un amplificador **Lock-In** (PAR)
2. Optimizar el sistema de recopilación de datos mediante una PC.
3. Construcción y **optimizacion** de nuevos diseños de celdas apropiados para : películas **semiconductoras** y metálicas , plantas.
4. Mediciones sistemáticas

## 2 Fundamento teórico

### 2.1 Respuesta fotoacústica.

De primera intención se elabora una teoría fenomenológica del efecto fotoacústico, que explique en primera aproximación, de un modo simple el efecto global de los distintos parámetros físicos que intervienen en el proceso, para luego resumir los resultados de la teoría **RG** (Rosencwaig - Gersho), que describen rigurosamente la respuesta fotoacústica.

#### 2.1.1 Respuesta fototérmica

Al incidir un rayo de luz de intensidad 1 sobre una muestra **M** (figura 2.1),

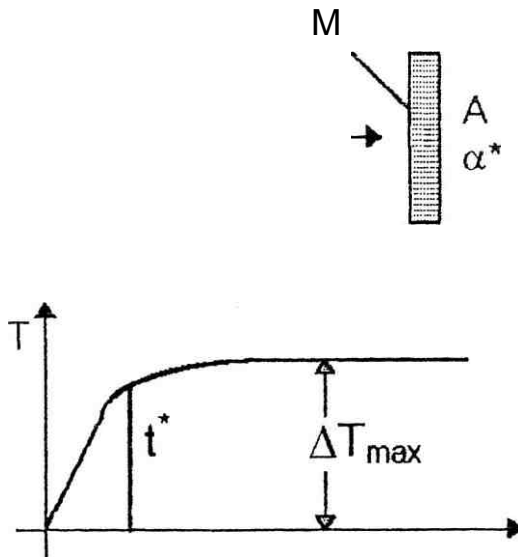


Figura 2.1 : Respuesta fototérmica de una muestra **M**, de área **A** espesor **d** y absorptancia **a**

esta se va a calentar asintóticamente debido a la radiación absorbida, llegando a calentarse hasta una temperatura máxima  $T_i + \Delta T_{\text{max}}$ .

La ecuación que rige este proceso se puede expresar /Ref. 11/ por :

$$I A a^* = Mc (\Delta T / \Delta t) + A (T - T_i)$$

en donde : **M** : masa del material  
**A** : área del material expuesta a la luz  
**c** : capacidad calorífica de **M**  
**h<sub>ef</sub>** : Coeficiente efectivo de pérdidas  
**a\*** : **absortancia** de **M**  
**I** : Intensidad de la radiación incidente

\*En lo que sigue denotamos la **absortancia** por: **a\***, con el fin de no confundir con **A**: **Area** de la muestra, ó **a** : coeficiente de absorción de la muestra.

El coeficiente **h<sub>ef</sub>** a su vez contiene todos los factores de pérdida. Así : **h<sub>ef</sub> = h<sub>conducción</sub> + h<sub>convección</sub> + h<sub>radiación</sub>**, primando en el caso de muestras sólidas gruesas las pérdidas por **conducción/convección**: **h<sub>ef</sub> = h<sub>convección</sub>** y para muestras sólidas delgadas las pérdidas por **conducción**: **h<sub>ef</sub> = h<sub>conducción</sub> = k/d**, donde, **k** : conductividad térmica del material.

De la observación de la ecuación se distinguen dos rangos extremos:

### A Rango Lineal

Valido para tiempos muy cortos, en los cuales el término **h<sub>ef</sub> A (T - T<sub>i</sub>)** toma valores despreciables, resultando válida la ecuación :

$$I A a^* = Mc (\Delta T / \Delta t)_{t \rightarrow 0}$$

De donde se obtiene :

$$(\Delta T / \Delta t) = I A a^* / Mc = (I / \rho d c) a^*$$

El gradiente térmico alrededor del punto O es así proporcional a la **absortancia a\***.

### B Rango de saturación

En tiempos de respuesta relativamente largos la respuesta térmica se llega a saturar en un valor **ΔT<sub>max</sub>** :

$$\Delta T_{max} = I A a^* / h_{ef} A = (I / h_{ef}) a^*$$

En todo caso se puede definir un tiempo característico  $t^*$ , con respecto al cual se puede establecer si el tiempo de respuesta es largo ( $t > t^*$ ) o corto ( $t < t^*$ ). El tiempo  $\Gamma$  se define en este caso como el tiempo medio en que se produce la inflexión (figura 2.1) :

$$\Gamma = \Delta T_{\text{máx}} / (\Delta T / \Delta t)_{t \rightarrow 0} = \rho c d h_{\text{ef}}$$

### 2.1.2 Respuesta Fototérmica modulada

Al interactuar un rayo de luz modulada (por ejemplo producida por un Chopper) distinguimos dos casos :

A Capas Gruesas :  $\tau_{\text{Mod}}/2 < \Gamma$

En este caso se considera que la modulación del haz incidente se produce en periodos de tiempo menores que el valor  $\Gamma$ . Introduciendo los valores correspondientes a  $\Gamma$  y teniendo en cuenta la frecuencia de modulación  $\nu_M = 1 / \tau_{\text{Mod}}$ , la condición resulta :

$$d > h_{\text{ef}} / 2\rho c \nu_M$$

Al cumplirse la condición de capas gruesas, se estará trabajando en el rango lineal térmico, obteniéndose así una modulación térmica como se indica en la figura 2.2 y cuyo valor es :

$$\Delta T = (I/2\rho c \nu_M) \epsilon \epsilon^*$$

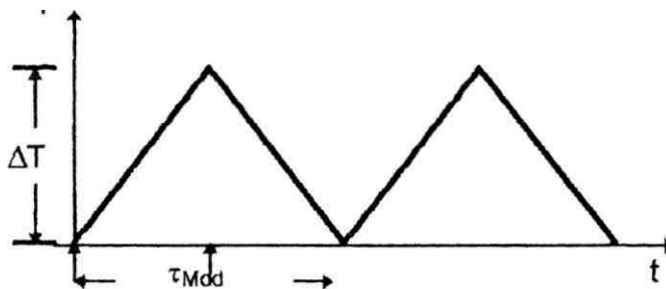


Figura 2.2 : Modulación térmica en caso de capas gruesas.

La modulación térmica producida en capas térmicamente gruesas es proporcional a la **absortancia  $f$**  e inversamente proporcional al espesor  $d$ .

B Capas delgadas :  $\tau_{Mod}/2 > \Gamma$

En este caso los tiempos de modulación son mayores que el tiempo critico  $t^*$ , lo que se traduce en la condición :

$$d < h_{ef} / 2p c v_M$$

Sustituyendo en esta relación el valor estimado de  $h_{ef} = h_{conducción} = k/d$  se obtiene:

$$d < (k / 2p c v_M) = \mu$$

El factor  $\mu$  se conoce como la longitud de difusión térmica la cual se deriva de manera rigurosa por la teoría **RG**.

De este modo, la modulación térmica producida en capas delgadas va a mostrar el efecto de modulación con saturación., resultando :

$$\Delta T \cong I A a^* / h_{ef} A = (I / h_{ef}) a^*$$

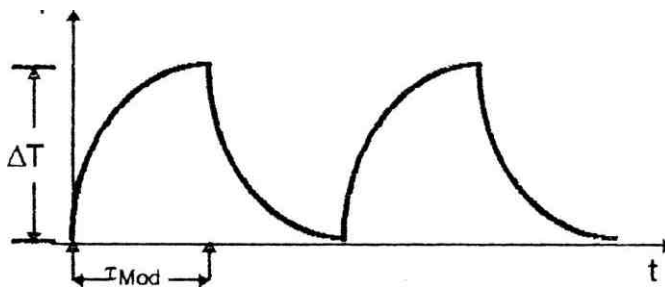


Figura 2.3 : Modulación térmica en caso de capas delgadas

La modulación térmica producida en capas térmicamente delgadas es proporcional a la **absortancia**  $cc^*$  .

### 2.1.3 Respuesta Fotoacustica

Al incidir radiación modulada sobre una celda **fotoacustica** elemental (figura 2.4), se va a producir un calentamiento periódico de la muestra, lo que a su vez va a calentar el aire adyacente, generándose así una onda sonora de la misma frecuencia de modulación, que es detectada por el micrófono. La señal eléctrica producida por el micrófono es la respuesta **Fotoacustica (PAS)**.

Ya que la señal sonora es proporcional a la modulación térmica, por tanto la respuesta Fotoacústica (PAS) va ser proporcional a la modulación térmica impuesta  $\Delta T$ . Así :

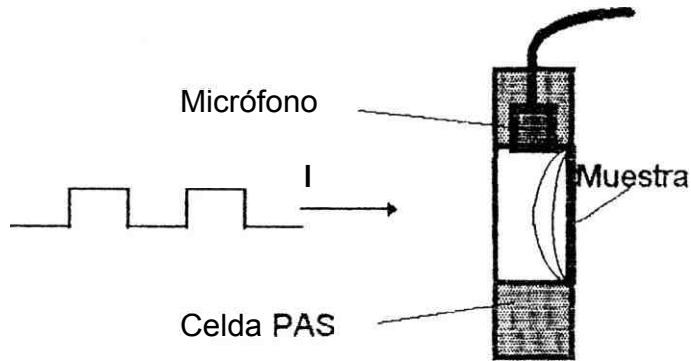


Figura 2.4 : Diagrama esquemático de la interacción de radiación modulada con una celda fotoacústica

$$\text{Respuesta PAS} = k_G \Delta T$$

donde  $k_G$  es una constante, que depende esencialmente: de la geometría de la celda, del micrófono y del sustrato de la muestra.

Caso A : Capas gruesas

En este caso la respuesta fotoacústica (PAS) estará dada por :

$$\text{Respuesta PAS} = k_G (I / 2 p d c v_M) a^*$$

La respuesta PAS será así proporcional a  $a^*$  e inversamente proporcional al espesor  $d$  /Ref. 91.

Caso B : Capas delgadas

En este caso la respuesta fotoacústica (PAS) estará dada por :

$$\text{Respuesta PAS} = k_G (I / h_{ef}) a^*$$

La respuesta PAS será así proporcional a  $\alpha^*$ .

### 2.1.4 Aplicación: Películas finas de Oro

En base a datos concretos del material y el arreglo experimental empleado:

$$\begin{aligned} \rho &= 19.3 \text{ gr cm}^{-3} \\ c &= 0.0305 \text{ Cal gr}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \nu_M &= 102 \text{ Hz} \\ I &= 1 \text{ W m}^{-2} \text{ (X= 550 nm, R=0.5 mm)} \\ &\text{(valor estimado en la sección 4.1)} \\ a^* &= 0.2 \text{ (Valor estimado en la sección 2.2)} \end{aligned}$$

estimamos algunos valores para el caso de películas finas de oro:

De las deducciones anteriores se obtiene el espesor crítico  $\mu$ :

$$(k / 2\rho c \nu_M)^{1/2} = 750 \text{ pm.}$$

Caso A : Rango Lineal (Capas gruesas)  $d \geq 750$

Estimamos el valor máximo que pueda asumir la amplitud térmica generada ( $\Delta T_M$ ), aplicando la relación :  $\Delta T = (I / 2\rho c \nu_M d)$  considerando  $d = \mu$

$$\approx 4.9 \times 10^{-3} \text{ K}$$

En general  $\Delta T_M$  va a tomar valores aun menores, que el limite evaluado

Caso B : Rango de saturación (Capas delgadas)

Estimamos el valor máximo que pueda asumir la amplitud térmica generada ( $\Delta T_{Max}$ ), aplicando la relación :  $\Delta T_{Max} = I / h_{ef} a^*$ , con  $h_{ef} = h_{conducción} = k/d$  :

$$\Delta T_{Max} = 5 \times 10^{-3} \text{ K}$$

En base a los valores estimados se calcula finalmente el tiempo crítico  $t^*$ , que corresponde al caso de oro señalado, según la relación  $t^* = \rho c d / h_{ef}$  resultando :

$$\Gamma = 4.8 \text{ ms} \sim 200 \text{ Hz}$$

En la figura 2.5 se resumen gráficamente los valores encontrados.

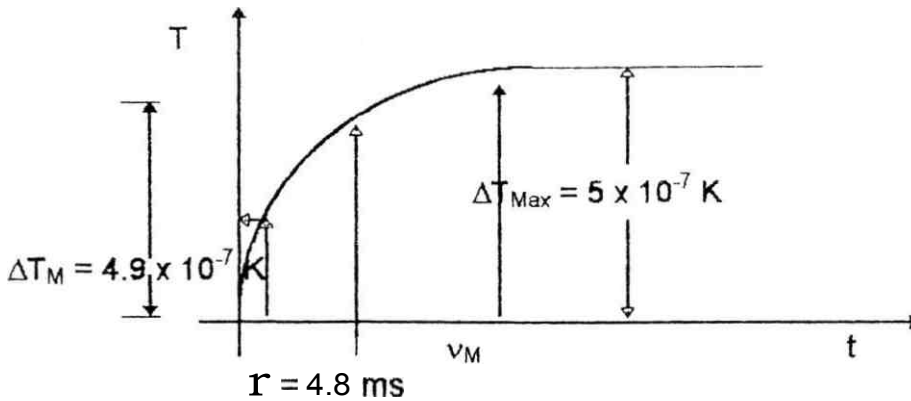


Figura 2.5 : Resumen de parámetros fotoacústicos estimados para el caso de oro ( $d = 750 \text{ pm}$ ),  $\nu_M = 102 \text{ Hz}$  ( $10 \text{ ms}$ )

Es claro que en las condiciones indicadas se estaría trabajando en el rango de saturación térmica (Capas delgadas), correspondiendo así el caso de oro a un espesor aproximado de  $750 \text{ pm}$  el umbral entre capas gruesas y delgadas.

En el caso particular tratado, la señal PAS resultante en películas "delgadas" de oro, estará dada por la relación :

$$\text{Señal PAS} = k_0 (I_d/k) a^*$$

### 2.1.5 Teoría RG del efecto fotoacústico (Resumen)

En esta sección se presentan de un modo resumido los resultados de la Teoría **RG** referente a la respuesta fotoacústica "Q". En la sección VII (Apéndice) presentamos los lineamientos generales de esta Teoría.

Los resultados generales de la Teoría **RG** se agrupan de acuerdo a la magnitud de tres parámetros :

- $d$  : el espesor de la muestra
- $L_\alpha$  : el espesor "óptico" de la muestra y
- : la longitud de difusión térmica de la muestra.

El término  $L_a$  esta relacionada por la ley de **Lambert-Beer**, con la amortiguación que sufre un rayo de luz al atravesar un medio de coeficiente de absorción  $a$  :



$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

donde:  $x$  es el trecho recorrido por el rayo dentro del material.

Luego de recorrer el rayo un trecho  $L_\alpha = 1/\alpha$ , el rayo se ha amortiguado por absorción en la muestra a un valor  $(1/e) \cong 37\%$ , resultando así cerca del 63% de la radiación absorbida, motivo por el cual se le denomina el espesor "óptico" de la muestra.

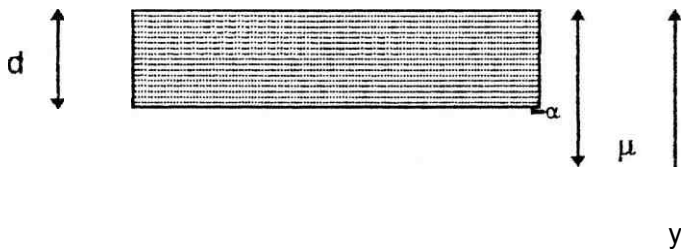
El término  $\mu$  está relacionado con la solución de las ecuaciones diferenciales referentes a la respuesta térmica de la muestra, las que constituyen ondas de calor, que son amortiguadas en su trayectoria por un factor exponencial  $\exp(-ax)$ , donde  $a$  es el coeficiente de difusión térmica de la muestra. De manera análoga al caso óptico, se define a la distancia  $\mu = 1/a$ , como la longitud de difusión térmica del material. El valor de  $\mu$  depende de la frecuencia de modulación ( $\omega$ ), según la relación :

$$\mu = (\beta/\omega)^{1/2}$$

donde :  $\beta$  = conductividad térmica del material

De este modo, la respuesta fotoacústica  $Q$  resulta /Ref. 2/ :

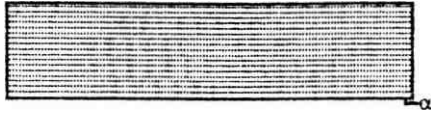
**A Materiales ópticamente delgados ( $L > d$ ),  
térmicamente delgados (1) ( $p \gg d, \mu > L_a$ )**



$$Q = K_A a d I \omega$$

En este caso,  $K_A$  es una constante que incluye las propiedades térmicas del sustrato empleado

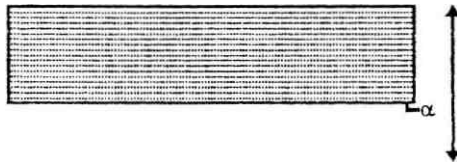
**B Materiales ópticamente delgados ( $L_a > d$ ),  
térmicamente delgados (2) ( $\mu > d, \mu < L_a$ )**



$$Q = K_B d I \omega$$

La respuesta es idéntica al caso anterior ( $K_B = K_A$ ).

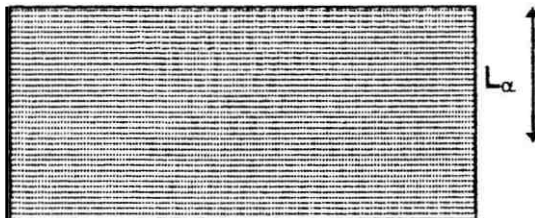
**C Materiales ópticamente delgados ( $L_a > d$ ),  
térmicamente gruesos ( $\mu < d, \mu \ll L_a$ )**



$$Q = K_C a p. I \omega$$

$K_C$  es una constante de proporcionalidad

**D Materiales ópticamente gruesos ( $\mu < d$ ),  
térmicamente delgados ( $p. \gg d, \mu > L_a$ )**

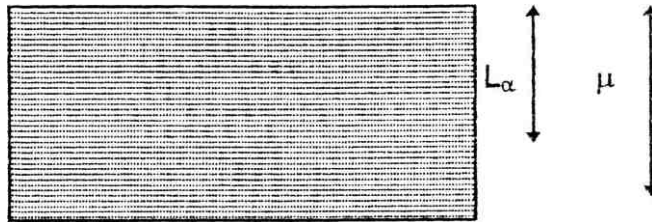


$$Q = K_D I \omega$$

En este caso,  $K_D = K_A$  es una constante que incluye las propiedades térmicas del sustrato empleado.

La respuesta fotoacústica es independiente del coeficiente de absorción  $a$  de la muestra "efecto de saturación". La señal es muy intensa (liad) mayor que en el caso A. Este es el caso típico de respuesta de una muestra de negro de humo.

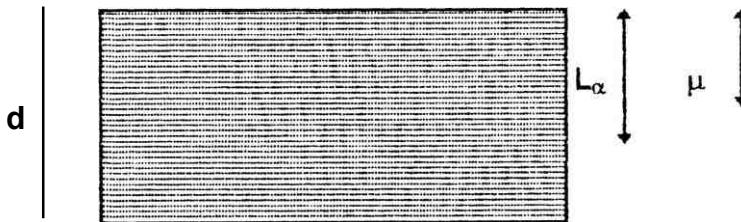
**E Materiales ópticamente gruesos ( $L_a < d$ ),  
térmicamente gruesos (1) ( $\mu < d, \mu > L_a$ )**



$$Q = K_E \rho \cdot I \omega$$

En este caso,  $K_E$  es una constante que incluye las propiedades térmicas de la muestra. Nuevamente la respuesta es independiente del coeficiente  $a$  "saturación".

**F Materiales ópticamente gruesos ( $L_a < d$ ),  
térmicamente gruesos (2) ( $\mu \ll d, \mu < L_\alpha$ )**



$$Q = K_F a \mu I \omega$$

$K_F$  es una constante que incluye las propiedades térmicas de la muestra. Nuevamente la respuesta es linealmente dependiente del coeficiente  $a$ .

## 2.2 Propiedades ópticas de la Materia

En la gran mayoría de fenómenos de interacción de luz con materia, estos se pueden explicar y cuantificar apropiadamente según los parámetros ópticos del material y algunas relaciones básicas como son las ecuaciones de **Maxwell**. Los parámetros ópticos del material, que se determinan experimentalmente, tiene su base en el tratamiento **atomístico** de la materia.

### 2.2.1 Modelo de Lorentz :

#### Osciladores armónicos

El tratamiento formal de la interacción considera /Ref. 12/ :

- La luz : campo electromagnético que envuelve homogéneamente a todas las moléculas o partículas del material. El campo **EM** se deja especificar por su campo eléctrico  $E = E(\omega)$
- La Materia : Unión de partículas cargadas eléctricamente, que en presencia del campo electromagnético se excitan : **Dipolos** eléctricos oscilantes, **reemitiendo** nuevamente en el espacio. Los centros de **reemision** se tratan como osciladores armónicos clásicos.

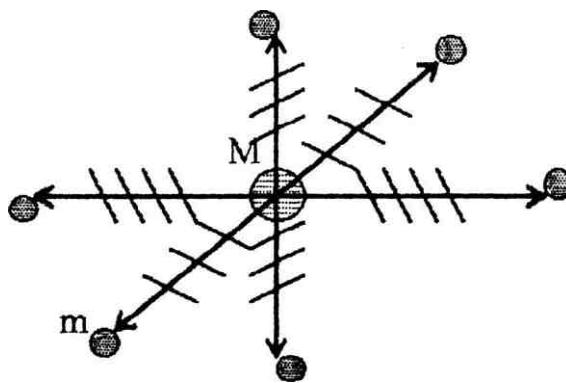


Figura 2.6 : Modelo esquemático del oscilador armónico.

El modelo de oscilador armónico a tratar se esquematiza en la figura 2.6; diversas partículas de masa **m** (y carga **q<sub>0</sub>**) se encuentran unidas

a un núcleo de masa  $M$  (y carga  $q_i$ ). La fuerza que une cada oscilador individual ( $m, M$ ) se puede considerar inicialmente elástico :

$$F_{int} = -k x \quad m \frac{d^2 x}{dt^2} = -k x \quad k = m \omega_0^2$$

El resultado del modelo mecánico de movimiento es la definición de una frecuencia propia  $\omega_0$ , que también se denomina frecuencia de resonancia. El movimiento de  $M$  no se tiene en cuenta por ser  $M \gg m$ .

Un modelo más realista considera un factor de pérdidas  $F_p$  (rozamiento); tal que :

$$F_{int} = -m \omega_0^2 x - F_p$$

$$\text{Donde } F_p = p m \frac{dx}{dt}$$

$p$  : constante

Si existe adicionalmente una interacción **coulombiana** de la partícula  $m$  con el campo electromagnético presente (campo eléctrico :  $E$ ) :  $F_{ex} = q_e E$ , la ecuación diferencial global de movimiento se expresa por :

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m \omega_0^2 x + m p \frac{dx}{dt} = q_e E$$

En el caso que  $E = E_0 \exp i \omega t$ , donde  $\omega$  es la frecuencia de oscilación del campo electromagnético; en primera aproximación se supone que el desplazamiento va a estar acompañado de una modulación del campo :

$$x = A \exp i \omega t$$

$$\text{luego: } \frac{dx}{dt} = i A \omega \exp i \omega t = \omega x$$

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = -\omega^2 A \exp i \omega t = -\omega^2 x$$

De donde introduciendo en la ecuación general se obtiene un valor para  $A$ :

$$A = \frac{q_e E_0}{m [(\omega_0^2 - \omega^2) + i \omega p]}$$

$$A = |A| \exp i \varphi$$

donde :

$$|A| = \frac{q_e E_0}{m [(\omega_0 - \omega) + i \rho]} \\ = \text{tg}^{-1} [-\omega \rho / (\omega_0 - \omega)]$$

### Momento dipolar eléctrico inducido

El desplazamiento inducido :  $x$  descompensa el equilibrio de carga inicial produciendo un momento dipolar :

$$P_q = q_e x$$

La contribución individual de los dipolos constituye la Polarización ( $P$ )

$$P = \sum_q P_q = n_q q_e x$$

$$P = \frac{n_q q_e^2 E_{ex}}{m [(\omega_0 - \omega) - i \rho]}$$

### Parámetros ópticos de la Materia

El índice de refracción efectivo de un medio ( $n^*$ ), se cuantifica según:

$$n^* = c/v = (E\mu)^{1/2} / (\epsilon_0 \mu_0)^{1/2}$$

En nuestro caso  $\mu = \mu_0$

Y ya que :  $D = \epsilon_0 E + P$  entonces :

$$n^{*2} = \epsilon / \epsilon_0 = 1 + \frac{n_q q_e^2}{\epsilon_0 m [(\omega_0 - \omega) - i \rho]}$$

$$E = \epsilon_0 E + P = n^* E$$

$$\epsilon_1 = (n^2 - K^2) = 1 + \frac{n_q q_e^2}{\epsilon_0 m [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - \rho^2 \omega^2]}$$

$$\epsilon_2 = \frac{2n\kappa}{\epsilon_0} \frac{n_q^2 q^2 \rho \omega}{[(\omega_0 - \omega)^2 + \rho^2 \omega^2]}$$

### Dependencia espectral de $\epsilon_1$ y $\epsilon_2$

En el gráfico que sigue se muestra las dependencias de  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  de la frecuencia para un sólido formado de un solo "oscilador armónico" alrededor de la frecuencia de resonancia ( $\omega_0$ ). Se observa que inicialmente al aumentar la frecuencia también aumenta el valor de  $\epsilon_1$ , a esta variación se denomina "**Dispersión normal**", no obstante existe una región cerca a  $\omega_0$ , donde el valor de  $\epsilon_1$  decrece al aumentar la frecuencia; a esta última evolución se denomina "**Dispersión anormal**". Derivando parcialmente la ecuación de  $\epsilon_1$  e igualando a cero se encuentra la región de dispersión anormal centrada en  $\omega_0$  y de ancho  $\rho$ .

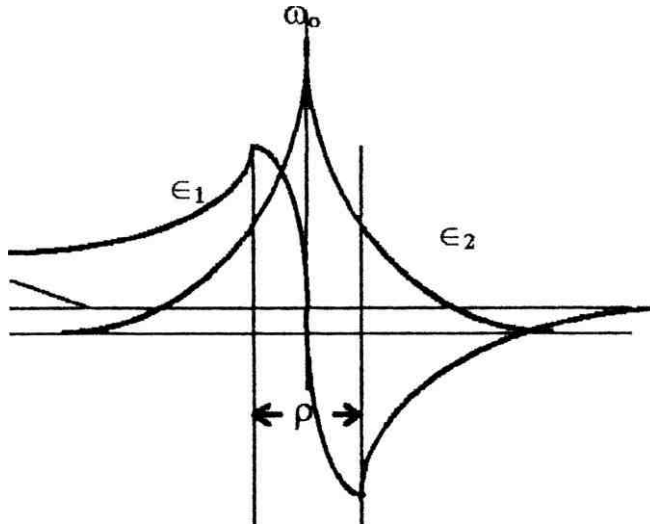


Figura 2.7 : Dependencia espectral de  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$

La variación de  $\epsilon_2$  en función de la frecuencia es una curva tipo campana simétrica alrededor de  $\omega_0$ , resultando su valor máximo  $\epsilon_{2max} = n_q^2 q^2 / \epsilon_0 \rho \omega_0$ ; obteniéndose también el ancho de la curva al valor medio:  $\rho$

El índice de refracción efectivo  $n^*$  toma así un valor complejo :

$$n^* = n - i\kappa$$

El significado de estos valores es el siguiente:

Si la onda electromagnética E, inicialmente de la forma:

$$E = E_0 \exp i(\omega t - k_0 z)$$

donde  $k_0 = 2\pi / \lambda$ , incide sobre el material **atravezandolo** en la dirección z, el vector de onda correspondiente es :

$$k^* = 2\pi n / \lambda - 2i\pi K / \lambda$$

Por tanto el campo eléctrico de la onda que atraviesa el medio es de la forma :

$$E_{in} = E_0 \exp i(\omega t - n k_0 z) \exp - 2\pi K z / \lambda$$

Es una onda que viaja en la dirección z a la velocidad  $c/n$  y que a su paso por el material es amortiguada en su intensidad un factor:

$$I_m = I_0 \exp -4\pi K z / \lambda = \exp -az$$

$$a = 4\pi K$$

a : coeficiente de absorción

Los parámetros  $n, \alpha$  constituyen así convencionalmente **los parámetros ópticos** del material y su valor depende de la longitud de onda

Los valores de n y a (ó K) se pueden estimar de las relaciones

$$n = (a^2 - b^2)^{1/2} \cos \varphi / 2$$

$$= (a^2 - b^2)^{1/2} \sin \varphi / 2$$

$$\text{donde : } \rho = \tan \varphi = b/a$$

$$a = \frac{m E_0 (0) (0) + n_q q_e}{[m \epsilon_0 (\omega_0^2 - \omega^2)]^2 [\omega \rho]^2}$$

$$b = \frac{\epsilon_0 \omega \rho}{[m \epsilon_0 (\omega_0 - \omega)^2] [\omega \rho]^2}$$



## Dependencia espectral de $n$ y $\kappa$

En base a la dependencia espectral de  $E_i$ ,  $\epsilon_2$  se obtiene la evolución correspondiente de  $n$  y  $\kappa$ . Suponiendo las condiciones :  
 $(\hbar/2\pi)\omega_0 = 4 \text{ eV}$ ,  $(\hbar/2\pi)\rho = 1 \text{ eV}$ ,  $\epsilon_2(\text{max}) = 15$  resulta :

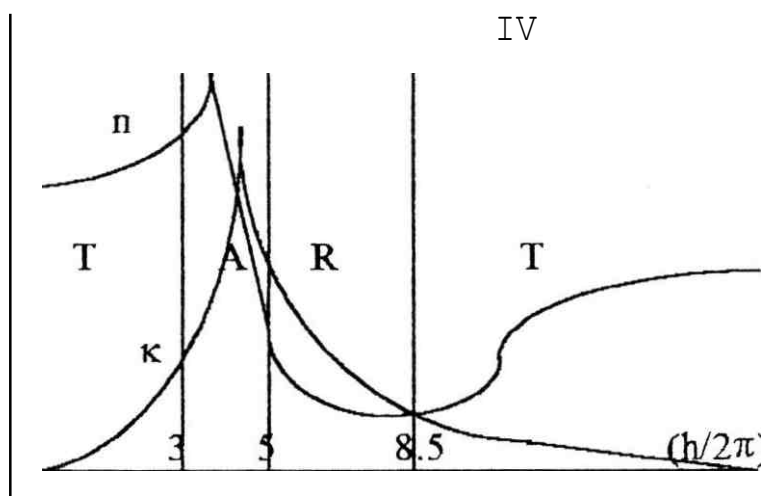


Figura 2.8 : Dependencia espectral de  $n$  y  $\kappa$

Las evoluciones espectrales de  $n$  y  $\kappa$  definen 4 zonas características :

I :  $\omega \ll \omega_0$ . Esta región se caracteriza por valores :  $\kappa \approx 0$  y  $n > 1$   
o también :  $\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2$  y  $\epsilon_2 \approx 0$

En este rango predomina la transparencia (T)  
y en segundo orden la **reflectancia** (R)

II :  $\omega \approx \omega_0$ . En esta **region** los valores  $\kappa$  aumentan significativamente los valores  $n$  se mantiene mayores que la unidad. No obstante ocurre en este rango los valores más altos de  $n$  y  $\kappa$ , dando lugar a una **reflectancia** (R) apreciable, el proceso preponderante es el de Absorción (A)

III :  $\omega \gg \omega_0$ . En esta región los valores de  $\kappa > 0$  pero  $n < 1$   
A altas frecuencias los electrones ligados ( $\omega_0$ ) responden como si fueran electrones libres (comportamiento metálico) produciéndose así una alta

**reflectancia (R)** superficial como efecto preponderante, siguiendo en magnitud el proceso de absorción. (A)

IV :  $\gg \omega_p$  El termino:  $[\omega_p^2 - \frac{1}{\epsilon_0} \sum_i q_i^2 / m]$  se denomina frecuencia del plasma y se presenta cuando  $E_i = 0$  (en nuestro ejemplo :  $(\hbar/2\pi) \omega_p = 9 \text{ eV}$ ). En este rango nuevamente los valores de  $n$  y  $\kappa$  son nuevamente bajos predominando la transparencia (T)

### Caso : Silicio

Silicio es un semiconductor de Gap indirecto : 1.1 eV. Su valor  $\omega_p$  efectivo se encuentra aproximadamente en :  $(\hbar/2\pi)\omega_p \approx 3 \text{ eV}$

Rango I : abarca de 0 a 1.8 eV

Rango II : de 1.8 a 7 eV

Rango III : de 7 a 16.5 eV

Rango IV : > 16.5 eV

## Propiedades ópticas de Sólidos

Los materiales sólidos están compuestos usualmente de muchos átomos y en diversas orientaciones, motivo por el cual se debe considerar la contribución a la polarización de cada uno de los tipos de osciladores presentes.

Suponiendo que se trata de un vidrio compuesto de  $n$  especies de osciladores, luego la polarización total resultante será :

$$P = E \sum_n \frac{n_i q_i^2}{m [\omega_i^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_i]}$$

**Usualmente**, dependiendo de la frecuencia va a predominar una de las contribuciones, manteniéndose los valores de frecuencias altas como términos constantes y los valores de frecuencias menores despreciables (alta inercia). Así una dependencia general típica de  $\epsilon_1$  se muestra en el gráfico adjunto : En este sólido existen tres frecuencias propias de oscilación :

(microondas) : orientación de **dipolos** permanentes

02 (Infrarrojo) : vibraciones de la red

03 (Visible , Ultravioleta) : desplazamiento de electrones

Por tal motivo si consideramos interacción de Luz con materia solo vamos a considerar las contribuciones electrónicas a la constante **dieléctrica** y en ese sentido una referencia al rango de baja frecuencia significa baja frecuencia con respecto al rango visible, pero frecuencia alta comparada con el rango infrarrojo.

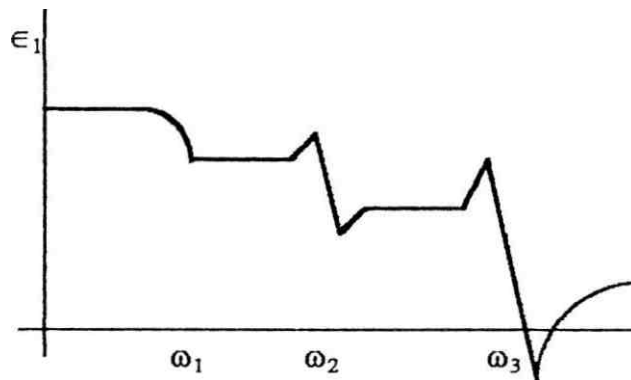


Figura 2.9 : **Dependencia** espectral de  $\epsilon_1$  en un sólido

Adicionalmente , los osciladores individuales van a **interactuar** mutuamente, modificándose la relación inicial en :

$$\frac{3(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \quad \frac{\quad}{\epsilon_0 \mathbf{E}}$$

En el caso de materiales transparentes, los valores  $p$  son usualmente despreciables, eliminándose así la parte compleja, resultando :

$$\frac{n^2 - 1}{\quad} \quad \text{-- Fue, } (\delta_i / M_i) R_i$$

$$\frac{1}{3 \epsilon_0 m (\omega_i^2 - \omega^2)}$$

donde :  $\rho_i$  : densidad parcial de la componente i  
 $M_i$  : Masa total del oscilador i  
 $f_i$  : refractividad de la componente i

A esta ecuación se la denomina : **Eq. de Clausius y Mossotti**

En materiales translúcidos (p.e. vidrios), la ecuación de **Clausius Mossotti** se aproxima a un termino  $\omega_u$  (oscilación predominante), el termino  $\omega_0$  se encuentra desplazado hacia el ultravioleta, motivo por el cual en el rango transparente (rango visible) o  $\omega \ll \omega_u$ , resultando así en primera aproximación para n:

$$n^2 = a - \frac{b}{\lambda^2 - c^2}$$

Formula aplicable a semiconductores . Por ejemplo para CdS , con  $\mu m$ , se encuentra /Ref. 13/ :

$$a = 5.152 \quad b = 0.2277 \quad c = 0.380$$

En el caso de vidrios transparentes se acostumbra aproximar según :

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

Aproximación conocida como Formula de **Cauchy**

### 2.2.2 Propiedades ópticas de metales: Modelo de Drude

En un metal, la interacción del campo electromagnético se va a producir básicamente con los electrones **cuasilibres** del metal. En este caso las fuerzas de ligazón y sus respectivas frecuencias van a ser despreciables ( $\omega_u = 0$ ), luego la ecuación de movimiento se simplifica /Ref. 12/ a:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m \rho \frac{dx}{dt} = -e E$$

Cuya solución es:

$$x = \frac{-e E}{m (\omega^2 - \rho \omega)}$$

A partir del valor de  $x$ , se obtiene de manera análoga  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ,  $n$ ,  $K$  :

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{n_q q^2}{\epsilon_0 m (\omega^2 + p^2)} - 1 - \frac{(0)p^2}{(\omega^2 + p^2)}$$

$$\epsilon_2 = \frac{\omega_p^2}{\omega p (\omega^2 + p^2)}$$

La frecuencia  $p = \tau^{-1}$ , donde  $t$  es el tiempo medio entre colisiones y que para metales es del orden de  $\tau = 10^{-14}$  s

En la región de frecuencia del plasma  $\omega \gg p$ , entonces

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 = 1 - (0p/(D))^2$$

y ya que  $n \gg \kappa$  en este rango, entonces :  $\epsilon_1 = n^2$

$$n^* = 1 - \frac{n_q q^2}{m \epsilon_0 (\omega - i p \omega)}$$

A partir del valor de  $n^* = n - i \kappa$ , es posible obtener los parámetros ópticos derivados (coeficientes de reflexión, transmisión, absorción); así para el caso de incidencia normal sobre un medio metálico se aplica las relaciones de **Fresnel** introduciendo  $n^*$  en lugar de  $n$ ; obteniéndose para el coeficiente de reflexión en amplitud :

$$r = \frac{1 - n^*}{1 + n^*} = \frac{(1 - n) + i \kappa}{(1 + n) - i \kappa}$$

que corresponde a un coeficiente de reflexión en intensidad  $R = |r|^2$

A frecuencias altas (luz), los valores de  $n$ ,  $K$  no son muy altos y difieren en distintos materiales; así para  $\lambda = 589.6$  nm :

$$\begin{aligned} \text{Ag} &: 0.1, 4 \\ \text{Al} &: 1.0, 6 \\ \text{Ge} &: 4.0, 0.1 \end{aligned}$$

### 2.2.3 Materiales transparentes

En el caso de materiales transparentes, consideramos :

$$a = 0 \text{ y } n^* = n.$$

Al incidir radiación (Intensidad  $I$ ) sobre una interfase que separa el medio incidente (Aire,  $n_1 = 1$ ) del medio transparente ( $n_2 = n$ ) /Ref.14/

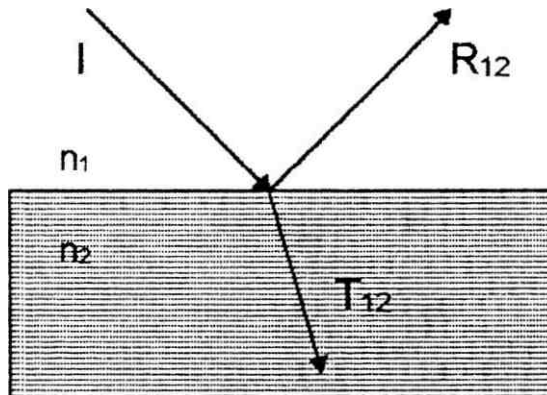


Figura 2.10 : Esquema de la interacción de luz en una interfase Medio 1 / Medio 2.

Se va a producir una reflexión, cuantificada por el coeficiente de reflexión en amplitud  $r_{12}$ , y una transmisión, cuantificada por un coeficiente de transmisión en amplitud  $t_{12}$ . Estos factores se expresan de manera general según la teoría de Fresnel (Coeficientes Fresnel), los que en el caso particular de incidencia perpendicular se simplifican

$$t_{12} = \frac{2n}{1+n} \quad r_{12} = \frac{1-n}{1+n}$$

Las fracciones en intensidad correspondientes resultan :

$$T_{12} = (1/n) |t_{12}|^2 \quad R_{12} = |r_{12}|^2$$

T12 y R12 , por ser conmensurables, son los términos mas comunes y es a ellos a los que se suele denominar simplemente coeficientes de transmisión y reflexión.

**Capas Transparentes**

En el caso de disponer de una capa de espesor D de un material transparente de índice de refracción n , se va a producir de igual modo reflexión y transmisión en la segunda interfase, cuantificados por los términos :

$$t_{21} = \frac{2}{1+n} \quad r_{21} = \frac{n-1}{n+1} = -r_{12}$$

La reflexión interna r21 va a producir a su vez reflexiones múltiples entre las caras internas de la capa (figura 2.11), modificando los

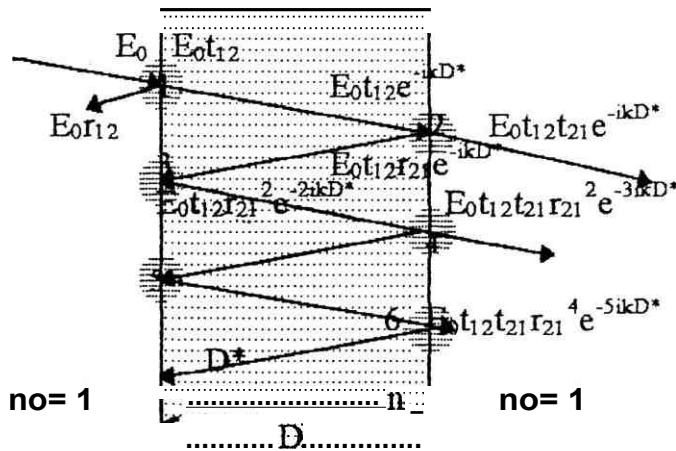


Figura 2.11 : Diagrama esquemático que muestra las reflexiones múltiples que tienen lugar en una capa transparente

coeficientes globales de Reflexión : R121 y T121 respectivamente.

Tanto R121 y T121 van a formarse de la suma de las contribuciones individuales , realizándose el análisis global a partir de la amplitudes parciales, así :

Al incidir sobre la capa un rayo de amplitud  $E_0$  en la primera interfase (Punto 1/figura 2.10), este se divide en dos : el

reflejado  $E_0 r_{12}$  y el transmitido  $E_0 t_{12}$ . A su vez el rayo transmitido se propaga en el material con un vector de onda  $k = nk_0$  y a una distancia efectiva  $D^* = D \sec \theta$ , (camino recorrido), el rayo alcanza la segunda interfase (punto 2).

La amplitud de la onda instantánea que llega al punto 2 es:

$$E_0 t_{12} e^{-i k D^*}$$

En el punto (2) va a ocurrir nuevamente una transmisión ( $t_2$ ) y una reflexión ( $r_2$ ), de valores :

$$t_2 = E_0 t_{12} t_{21} e^{-i k D^*} \quad \text{y} \quad r_2 = E_0 t_{12} r_{21} e^{-i k D^*}.$$

En el punto (3) la onda reflejada va a ser :  $E_0 t_{12} r_{21} e^{-i k D^*}$

La onda que es transmitida finalmente en el punto (4) será :

$$E_0 t_{12} t_{21} r_{21}^2 e^{-3i k D^*}$$

El secundario que emerge por el punto (6) va a ser a su vez

$$E_0 t_{12} t_{21} r_{21}^4 e^{-5i k D^*}$$

Se demuestra que la onda total transmitida (suma de la onda original con sus secundarios) se reduce a la relación siguiente :

$$E_t = E_0 t_{12} t_{21} e^{-i k D^*} (1 + r_{21}^2 e^{-2i k D^*})$$

A partir de la amplitud resultante se obtiene el coeficiente de transmisión total ( $T_{121}$ ) de la placa :

$$T_{121} = \frac{E_t}{E_0} = t_{12} t_{21} (1 + r_{21}^2 - 2 r_{21}^2 \cos 2kD^*)$$

Los valores que asume  $T_{121}$  dependen básicamente del factor  $2kD^*$  y según este  $T_{121}$  asumirá su valor máximo ( $T_{121} = 1$ ) cuando  $2kD^* = 2N\pi$  (interferencia constructiva) y su valor mínimo, cuando  $2kD^* = 2(N+1/2)\pi$  (interferencia destructiva)

Las distintas modalidades de interferencias observables en películas delgadas se diferencian una de otra solo en la manera de lograr que se cumpla las condiciones de interferencia :

$$2kD^* = 2N\pi \geq 2nD \sec \theta = N\lambda$$



$N$  : Orden del máximo de la interferencia

### A Espectros acanalados

Si se efectúa una medición del coeficiente de transmisión de una película (espesor  $D$ ) bajo un ángulo de incidencia fijo, pero variando la longitud de onda, se estará frente al caso de "un espectro acanalado" De cuyos máximos y mínimos se puede obtener el valor del espesor  $D$ , si es que se conoce también la evolución de los índices de refracción (o **Viceversa**)/Ref.15/.

### B Franjas de Interferencia

Si la película **tiene** un espesor variable (capa de aire) , a lo largo de la película se puede observar franjas de interferencia (anillos de Newton, Interferencia **Poisson**, Interferencia **Tolansky**) /Ref. 15/

### C Anillos de interferencia

Si se hace incidir por la película haces de luz en diversos ángulos de incidencia (**p.e.** en el foco de una lente convergente) , espacialmente se observara curvas de máxima y mínima intensidad, correspondiendo a las resonancias obtenidas al variar  $\theta$  /Ref. 15/

## Espectros acanalados

En relación a los máximos de transmisión (**Modos de transmisión**) que se obtienen en un filtro **Fabry Perot**; también se manifiestan de un modo general en dispositivos que dispongan de dos caras **planoparalelas** como es el caso de los resonadores láser y de los materiales en película delgada.

Considerando un semiconductor de película delgada (Film) , del cual se mide su espectro de transmisión según el método esquematizado en la figura . Si la película es de mala calidad (caras defectuosas) se va a obtener una curva sin alteraciones (curva rayada) que toma valores de transmisión altos para longitudes de onda grandes : el semiconductor es transparente y por debajo de cierto valor característico del material ( $\lambda_0$  : Gap energético) el material ya no transmite la luz :es opaco

No obstante , si las caras de la película son de buena calidad (homogéneas), el espectro de transmisión será modulado,

No obstante, si las caras de la película son de buena calidad (homogéneas), el espectro de transmisión será modulado, correspondiendo los máximos a los órdenes  $N \cdot \lambda/2$  y los mínimos a  $(N + 1/2) \cdot \lambda/2$ , permitiendo así estas modulaciones deducir el espesor de la película y/o las constantes ópticas del material.

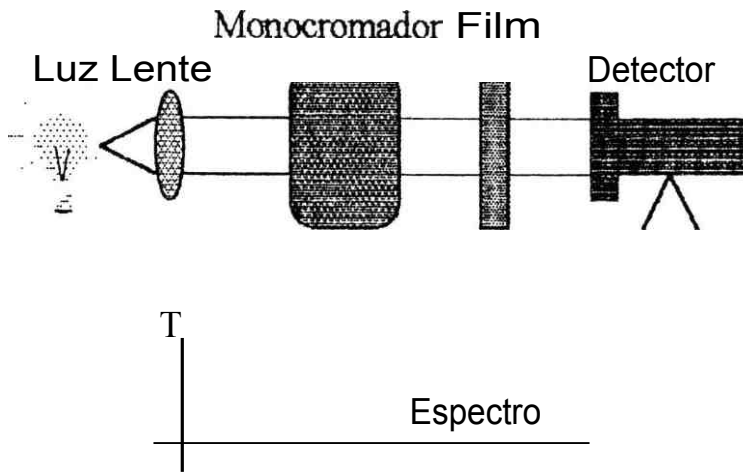


Figura 2.12 : Espectro acanalado

## 2.2.4 Materiales absorbentes.

### Película delgada absorbente

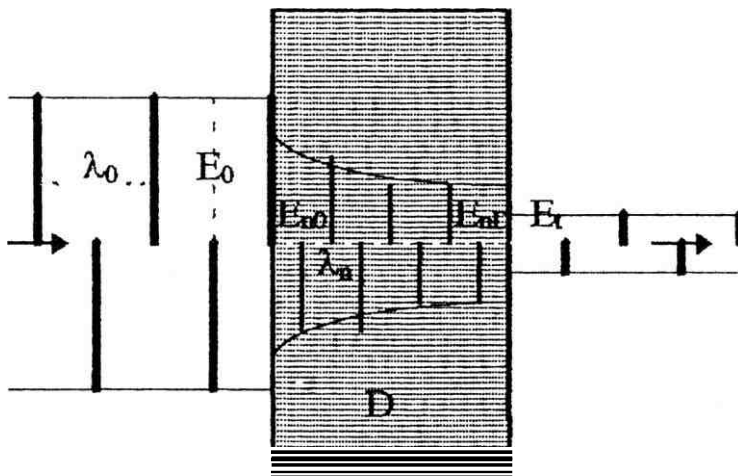


Figura 2.13: Representación esquemática de la amortiguación que sufre un rayo al pasar un medio absorbente.

Teniendo en cuenta la incidencia normal de una onda plana (longitud de onda  $\lambda_0$ ) sobre un material de espesor uniforme  $D$  y de índice de refracción complejo  $n^*$ , analizamos la onda transmitida resultante  $E_t$ .

Al incidir la onda de amplitud  $E_0$  sobre la película, inmediatamente en la **interfase**, una fracción será reflejada ( $E_r$ ) y otra penetrará en el material :  $E_{nD}$  (Campo eléctrico dentro del material al espesor  $d=0$ )

$$E_{nD} = \frac{2}{1+n^*} E_0$$

Al progresar la onda dentro del material (figura A.5), de un lado el valor de la fase instantánea va a depender del camino óptico recorrido ( $nd$ ) y del otro lado la amplitud va a sufrir una amortiguación exponencial. Al espesor  $D$ , la amplitud de la onda será entonces :

$$\begin{aligned} E_{nD} &= E_{i,0} \exp -(\alpha D/2) \exp -i(k_0 n D) \\ &= E_0 \frac{2}{1+n^*} \exp -(\alpha D/2) \exp -i(k_0 n D) \end{aligned}$$

Inmediatamente a la salida de la película, la amplitud transmitida  $E_t$  será :

$$\begin{aligned} E_t &= E_{nD} \left( \frac{2n^*}{1+n^*} \right) \\ &= E_0 \frac{2}{1+n^*} \frac{2n^*}{1+n^*} \exp -(\alpha D/2) \exp -i(k_0 n D) \end{aligned}$$

Esta amplitud es la resultante total de la transmisión de la película y permanece constante en su trayectoria en el medio no dispersor. La intensidad transmitida será igual a  $1 E_t/E_0$  .

En este caso no se tienen en cuenta las reflexiones múltiples dentro de la película, ya que debido a la absorción del medio, estas se amortiguan rápidamente.

### 2.2.5 Aplicación : Películas delgadas (metálicas)

Considerando un medio **homogeneo** de espesor **L** (índice de refracción  $n_2^*$ ) situado entre dos medios de índices de refracción  $n_1$  y  $n_3$  respectivamente (por ejemplo : aire y/o vidrio).

Si incide un rayo del medio  $n_1$  al medio  $n_2$  perpendicular a la **interfase**, una fracción va a ser reflejada ( $r_{12}$ ) y la otra fracción va a ser transmitida en el medio  $n_2$  ( $t_{12}$ ). Aplicando las relaciones de Fresnel :

$$r_{12} = (n_1 - n_2^*) / (n_1 + n_2^*) = -r_{21}$$

$$t_{12} = 2 n_1 / (n_1 + n_2^*)$$

$$\text{donde : } n_2^* = n_2 - i \kappa_2$$

Los correspondientes factores en intensidad son :

$$R_{12} = r_{12} \cdot r_{12}^* = [(n_1 - n_2)^2 + \kappa_2^2] / [(n_1 + n_2)^2 + \kappa_2^2]$$

$$T_{12} = 4 n_1 n_2 / [(n_1 + n_2)^2 + \kappa_2^2]$$

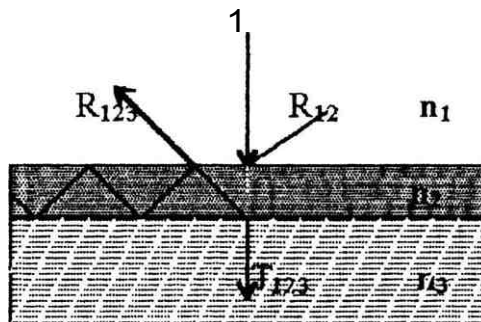


Figura 2.14 Configuración esquemática del sistema Película/ sustrato y factores a calcular ( $R_{123}$  ,  $T_{123}$ )

Correspondientemente, en la **interfase** 213 las ecuaciones de Fresnel para incidencia perpendicular resultan :

$$r_{23} = (n_2^* - n_3) / (n_2^* + n_3)$$

$$t_{23} = 2 n_2^* / (n_2^* + n_3)$$

Analizando las contribuciones individuales de las reflexiones **múltiples** que se producen dentro de la película en cuestión ( $n_2$ ) y efectuando la suma total de las amplitudes parciales se obtiene  $t_{123}$  el coeficiente en amplitud de transmisión del medio  $n_1$  a través del medio  $n_2$  al medio  $n_3$ .

$$t_{123} = \frac{t_{12} t_{23} \exp i n_2 k_0 L \exp -\alpha L/2}{1 + r_{12} r_{23} \exp 2 i n_2 k_0 L \exp -\alpha L}$$

donde:  $n = n_2$       $\alpha = 4 \pi \kappa / \lambda$ ,      $k_0 = 2\pi/\lambda$

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23} \exp 2 i n_2 k_0 L \exp -\alpha L}{1 + r_{12} r_{23} \exp 2 i n_2 k_0 L \exp -\alpha L}$$

Los correspondientes coeficientes de transmisión  $T_{123}$  y reflexión  $R_{123}$  en intensidad resultan :

$$T_{123} = (n_3/n_1) t_{123} t_{123}^*$$

$$R_{123} = r_{123} r_{123}^*$$

### Caso : Películas metálicas de oro.

El calculo de los coeficientes de transmisión y reflexión consiste en evaluar para cada longitud de onda, a partir de los parámetros ópticos del material ( $n, \kappa$ )/Ref.14/ las distintas componentes en

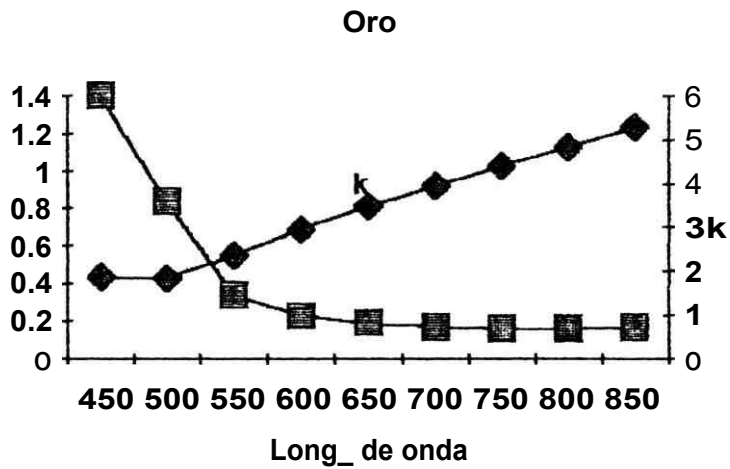


Figura 2.15 Datos ópticos ( $n, \kappa$ )de Oro  
Ref. O.S. Heavens

amplitud, para luego obtener finalmente los coeficientes en intensidad

**Espesor  $L = 10$  nm:**

$$\lambda = 500 \text{ nm} \quad n = 0.84, \quad \kappa = 1.84, \quad a = 46.24 \mu\text{m}$$

$$r_{12} = -0.7098 \exp i 49.97^\circ$$

$$r_{23} = 0.6559 \exp i 74.05^\circ$$

$$t_{12} = 0.7686 \exp i 315^\circ$$

$$t_{21} = 1.555 \exp i 20.46^\circ$$

$$t_{23} = 1.324 \exp i 28.44^\circ$$

$$\exp i 4 \pi n L = \exp i 12.096^\circ$$

$$\exp -a U2 = 0.7936$$

$$\exp L = 0.6298$$

Luego :  $t_{123} = 0.6576 \exp i 359^\circ$

$$T_{123} = 1.6 t_{123} t_{123}^* = 0.692$$

$$r_{123} = 0.3971 \exp i 111.31^\circ$$

$$R_{123} = 0.1576$$

$$A_{123} = 1 - T_{123} - R_{123} = 0.15$$

**Espesor L = 5 nm:**

$$= 500 \text{ nm} \quad n = 0.84 \quad \kappa = 1.84$$

$$T_{123} = 0.815$$

$$R_{123} = 0.084$$

$$A_{123} = 0.101$$

**ORO : 0.005  $\mu\text{m}$**

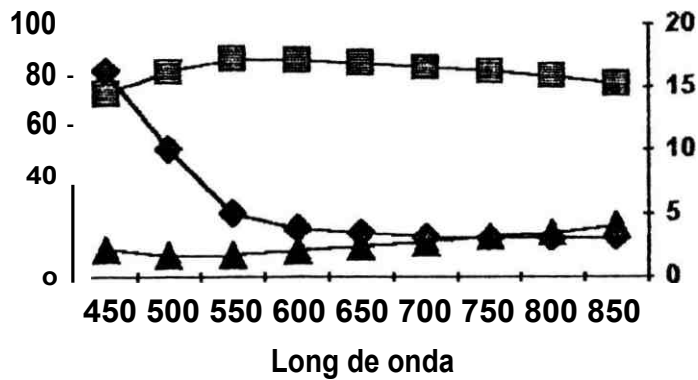


Figura 2.16 Espectros de Transmisión (cuadrados), Reflexión (triángulos) y Absorción (Rombos) evaluados para una película de oro L = 5 nm

En la figura 2.16 se muestra para oro ( $L = 5 \text{ nm}$ ) los espectros de transmisión (cuadrados / escala derecha), reflexión (triángulos / escala derecha) y absorción (rombos / escala izquierda) para longitudes de onda entre 450 a 850 nm , calculado según los parámetros ópticos correspondientes.

## Materiales semiconductores.

### Semiconductores policristalinos (CdS)

Las medidas ópticas constituyen uno de los métodos mas eficaces en la determinación de propiedades semiconductoras tan importantes como son: La estructura de bandas y los niveles interbanda [Ref.13].

Las transiciones electrónicas pueden ocurrir entre bandas energéticas diferentes, lo que conduce a la determinación del ancho de banda prohibido: "Gap de Energía" ó también puede ocurrir en la mismas banda : absorción de portadores de libres.

De los cuatro procesos ópticos fundamentales que caracterizan un material: Absorción, Transmisión, reflexión y emisión, se mide en la gran mayoría de casos solo el coeficiente de transmisión o el de reflexión. El coeficiente de transmisión para una capa de espesor "d" con incidencia normal esta dado aproximadamente por:

$$T = \frac{1 - R)^2 \exp(-\alpha d)}{[1 - R \exp(-\alpha d)]^2 + 4 R \exp(-\alpha d) \sin^2 \beta / 3}$$

donde:

$$R = \frac{(1 - n)^2 + (\lambda \alpha / 4 \pi)^2}{(1 + n)^2 + (\lambda \alpha / 4 \pi)^2}$$

$$\beta = 2nd / \lambda$$

$\lambda$ : longitud de onda

n : índice de refracción

$\alpha$  : coeficiente de absorción

d : profundidad de penetración.

El análisis de los datos de  $T(\lambda)$  ó  $R(\lambda)$  a incidencia normal o de observaciones angulares da información de  $n(\lambda)$  y  $\alpha(\lambda)$ , los que a su vez están directamente relacionados con las transiciones entre las bandas energéticas.



Cerca del canto de absorción el coeficiente de absorción puede ser expresado como;

$$a \sim (h\nu - E_g)^{\gamma}$$

Donde:

$h\nu$  : energía que corresponde a  $\nu$ .

$E_g$  : Ancho de la banda prohibida "gap"

$\gamma$  : Constante.

El valor de la constante  $\gamma$  depende de la configuración de bandas, en la aproximación de un electrón; así:

$\gamma = 1/2$  Transición directa **dipolo permitido**.

$\gamma = 1/2$  Transición directa **dipolo prohibido**

$\gamma = 2$  Transición indirecta **dipolo permitido**

$\gamma = 3$  Transición indirecta **dipolo prohibido**

La interacción de **excitones** artera  $\gamma$ , según:

$\gamma = 1/2$  Transición indirecta permitida (**excitones**):  $E < E_g$

$\gamma = 3/2$  Transición indirecta permitida (**excitones**):  $E > E_g$

$\gamma = 3/2$  Transición indirecta prohibida (**excitones**):  $E < E_g$

$\gamma = 1/2$  Transiciones indirecta prohibida (**excitones**):  $E > E_g$

En donde se entiende como:

Transiciones directa: Cuando  $K_{\min}$  (Banda de conducción) coincide con el  $K_{\max}$  (banda de valencia).  
(transición "d" de la figura 2.17)

Transición indirecta: Cuando  $K_{\min}$  (banda de conducción) no coincide con el  $K_{\max}$  (banda de valencia) .  
(transición "i" de la figura 2.17)

**EXCITON:** Par "Electrón Hueco", con niveles de energía dentro de la banda prohibida algunos **meV** por debajo de la banda de conducción, y que se desplaza por la red cristalina como una unidad.

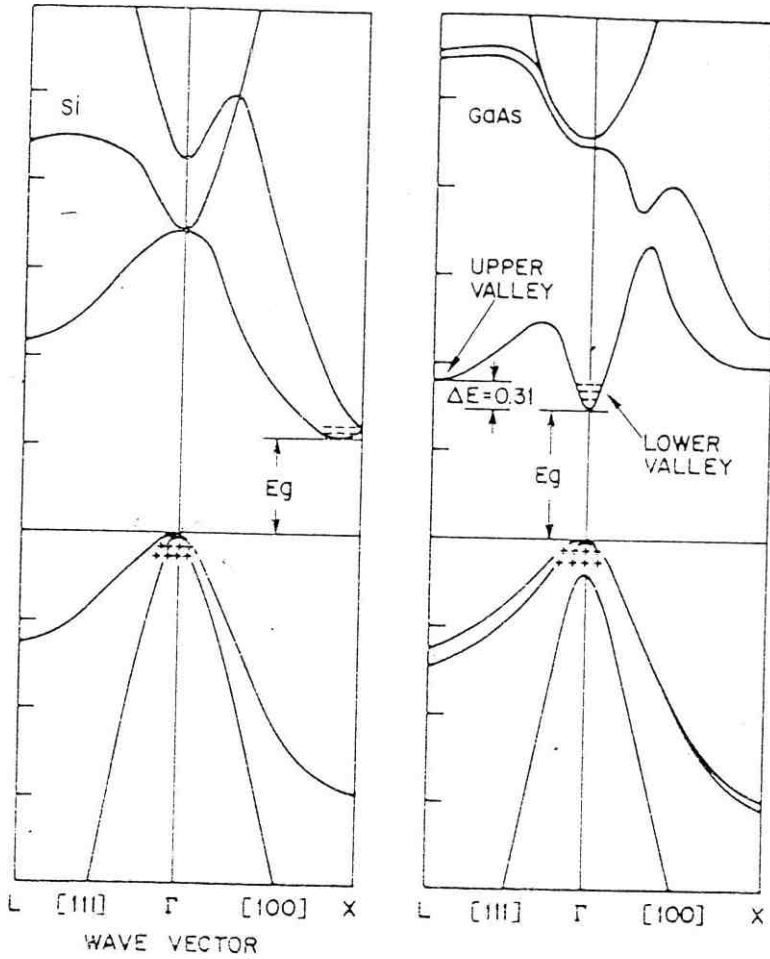


Figura 2.17: Estructura de bandas de energía de GaAs "d" (transición directa) y Silicio 1 "transición indirecta.

El coeficiente de absorción por absorción de portadores libres de la misma banda es proporcional al cuadrado de la longitud de onda según la teoría simple de Drude

$$a = \frac{N \exp(3) 2^2}{4/\pi^2 s_0 c^3 \mu m^{-2}}$$

Donde :

$N$  : #/cm<sup>3</sup> (Si: intrínseco  $1.45 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ )

$n$  : Índice de refracción (Si: 3.4)

$c$  :  $2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}$

$\mu$  : movilidad (Si :  $0.15 \text{ m}^2/\text{Vs}$ )

$m$  : masa efectiva (Si:  $0.98 m_e$ )

$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$

## Semiconductores Amorfos

Para materiales "Semiconductores Amorfos" el comportamiento característico de  $\alpha$  para absorciones débiles ( $\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) es la caída exponencial de **URBACH**:/Ref13/

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[ -\frac{E_0}{kT} \right]$$

donde:  $\gamma$  : constante del orden de 1  
 $E_0$  : Energía constante en la región de absorción.

En el rango de absorción fuerte ( $\alpha > 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ), el coeficiente sigue la regla de **TAUC**:

$$\alpha = B (h\nu - E_0)^{-1} (h\nu)^2$$

donde  $B$  : Constante (a-Si: 100/eV pm)  
 $E_0$  : El cuasi gap óptico (a-Si: 1.84 eV)

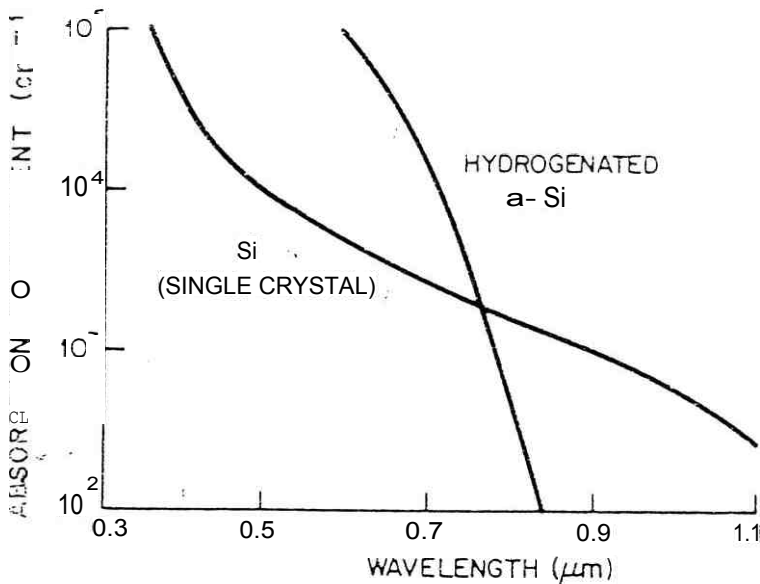


Fig. 2.18: Variación espectral del coeficiente de absorción para silicio cristalino (C-Si) y Silicio Amorfo (a-Si).

Mediciones locales efectuadas por nuestro grupo de trabajo permiten estimar los parámetros ópticos ( $n$ ,  $a$ ) en un gran rango espectral /Ref. 22/, resultando así  $n \cong 1.85$  (para: 1200 nm s X. z 360 nm). Los coeficientes  $\alpha_\lambda$  fueron obtenidos para el rango de transparencia. Para la comparación de los resultados experimentales se recurrirá al espectro  $\alpha_\lambda$  de la figura 2.18

### Caso : CdS

Sulfuro de Cadmio es un semiconductor clásico de Gap indirecto prohibido. En la figura 2.19 se presenta un espectro de absorción ( $\alpha_\lambda$ ) tomado de la referencia 23 y que va a permitir estimar el espectro de **absortancia** de **CdS** en película delgada, con el fin de comparar con los obtenidos en este trabajo por el método **PAS**.

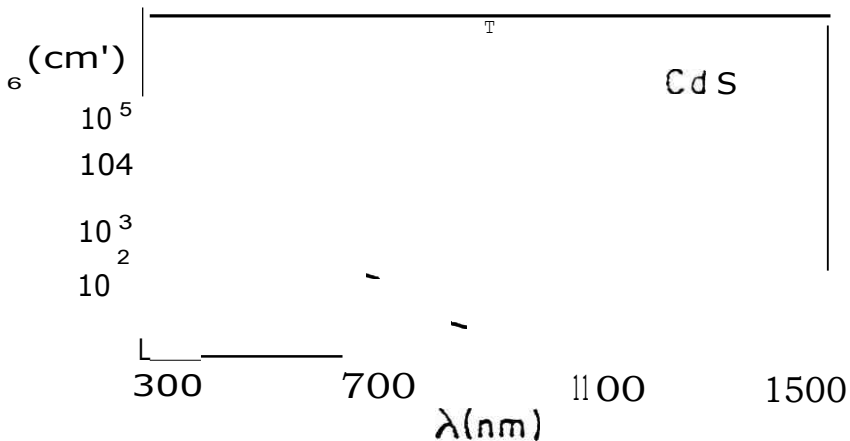


Figura 2.19 : Variación espectral del coeficiente de absorción  $\alpha_\lambda$  de **CdS**  
Ref. 23

En base al análisis óptico de espectros de transmisión de películas policristalinas de **CdS** formadas localmente por evaporación al vacío sobre sustratos de vidrio, con espesores entre 0.3 y 4.5  $\mu\text{m}$ , se realizó la determinación de los parámetros ópticos ( $n_\lambda, \alpha_\lambda$ ) | Ref.13/ Según ese estudio la dependencia espectral de  $n$  para películas de **CdS** obedece una relación del tipo:

$$n^2 - 1 = a + \frac{b}{\lambda^2 - c^2}$$

Con los siguientes valores:

$$a = 4.152 \quad b = 0.2277 \quad c = 0.380 \mu\text{m}.$$

La absorción espectral  $\alpha_\lambda$  de las muestras se deja describir matemáticamente mediante una ecuación análoga a la de  $n$ :

$$\alpha_\lambda - 1 = a + \frac{b}{\lambda^2 - c^2}$$

donde

$\lambda$  : longitud de onda en  $\mu\text{m}$

$a$  : coeficiente de absorción en  $\mu\text{m}$

$$a = -1.00132 \quad b = 0.00088 \quad c = 0.53 \mu\text{m}$$

## 2.3 Fotosíntesis\_

En recientes artículos */Ref.10/,/Ref.17/* se ha demostrado la factibilidad de estudiar la fotosíntesis de las plantas por la técnica **fotoacústica**. Teniendo con esta técnica una herramienta básica para el estudio del efecto del medio ambiente sobre la fotosíntesis de las plantas y por ende de su desarrollo. Sabemos que el proceso de fotosíntesis consiste en la conversión de parte de la energía **absorbida** por los vegetales verdes, en energía química seguida de la liberación de oxígeno.

**La Fotosíntesis** de las plantas es el proceso por el cual, en presencia de luz (sol), se producen (sintetizan) compuestos orgánicos tales como azúcares, proteínas, etc. a partir de compuestos inorgánicos tales como el agua, el dióxido de carbono, sales minerales, etc. Liberando oxígeno en la reacción. La reacción general de Fotosíntesis se puede expresar */Ref18/* como sigue:



En la interacción de la luz con la planta solo una fracción pequeña es absorbida por ella (cerca del 5 %) . Dependiendo de la longitud de onda, una parte importante de la energía absorbida va a producir la fotosíntesis , siendo el resto convertido en calor o emitido **radiativamente** (fluorescencia).

Los responsables directos del proceso de Fotosíntesis en las plantas son los así denominados "pigmentos" y que se pueden agrupar a su vez en tres tipos: Las **clorofilas**, los **carotenoides** y los **ficobilens**.

La característica básica de la distribución de los pigmentos **cloroplásticos** es la presencia "universal" de la "Clorofila a" en todas las celdas fotosintéticas, así por ejemplo en todo tipo de algas: marrón, rojo, azul verdoso. **El** papel que juega la Clorofila "a" es la de constituir una **fotoenzima**. Una enzima a su vez es una proteína catalítica que actúa de intermediada en una reacción química.

Un segundo tipo de Clorofila , muy común, pero no de carácter universal es la denominada Clorofila b, que se puede considerar también un derivado oxigenado de la clorofila a.

Desde un punto de vista **espectroscópico**, la clorofila a se caracteriza por la absorción de dos bandas fuertes en el azul-violeta (**440 nm**) y en el rojo (**675 nm**). La primera de las cuales denominada banda **Soret** es típica de todos los derivados **porfínicos**, pero el segundo de ellos es

peculiar de la clorofila y derivados. La absorción es débil entre las dos bandas (zona verde del espectro), produciéndose por este motivo la coloración verde típica de la vegetación.

El espectro de absorción de la clorofila b difiere del de la clorofila a, en que las dos bandas aparecen algo mas cerca una de otra: La banda de **Soret** de la clorofila b esta localizada en 480 nm y la banda roja en 650 nm. La relación de intensidades entre las dos bandas favorece en el caso de la clorofila b a la banda de **Soret**, comparada con la clorofila a.

Los **carotenoides** a su vez absorben en una banda espectral amplia (entre 400 a 500 nm) y los pigmentos **ficobilenses** finalmente absorben en una banda espectral mucho mas amplia (entre 450 a 650 nm). En la figura 2.20 se presenta un espectro de absorción típico de la fotosíntesis global de una plantita viva, obtenida por el método **Fotoacustico** /Ref 24/.

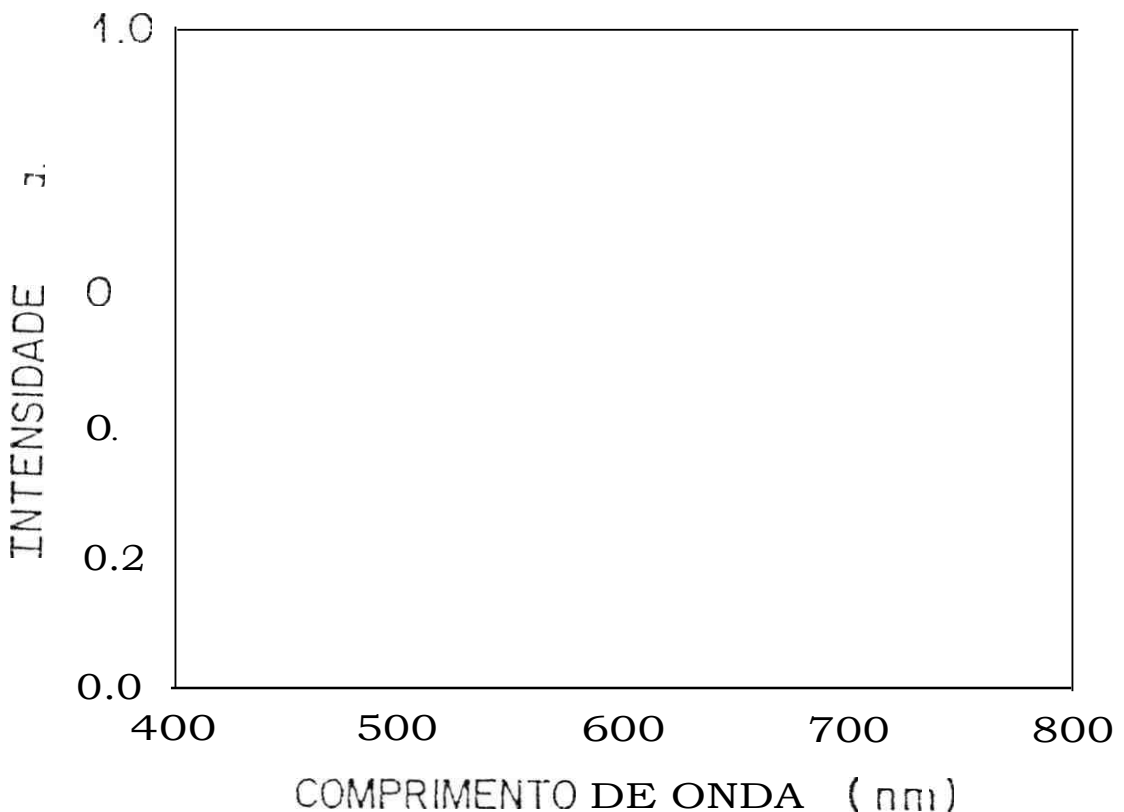


Figura 2.20 : Espectro de absorción **fotoacustica** de una hoja de maíz (en vivo) de aproximadamente 150  $\mu\text{m}$  de espesor /Ref 24/.

El efecto **fotoacústica** investiga esencialmente procesos de **desexcitación no radiativas** que ocurren en un sistema el cual es periódicamente excitado por la absorción de la luz modulada. La sensibilidad selectiva de esta técnica hace de ella excelente para el estudio en muestras **sinfetizantes** tal como las hojas de las plantas.

La técnica **OPC /Ref.20-21/** es particularmente apropiada para el estudio "in vivo" e "in situ" de hojas vegetales, obteniéndose medidas de la actividad fotosintética como la cámara de aire convencional, la **OPC** utiliza un micrófono de **electreto** comercial el cual tiene una cámara de aire propia la que servirá como medio transmisor.

En medidas **fotoacústica** de muestras de hojas, la señal **fotoacústica** tiene dos contribuciones principales:

- (a) La contribución **fotothermal**, la cual es una onda acústica producida por el flujo de calor periódico en la hoja.
- (b) La contribución **fotobárica**, la cual es la onda acústica producida por la evolución periódica de oxígeno resultante de los aparatos de excitación fotosintética.

Además de esas contribuciones existe una denominada pérdida **fotoquímica** que hace que la señal disminuya. En este caso parte de la luz **absorvida** por la hoja es gastada en las reacciones químicas disminuyendo la cantidad de luz **absorvida** que es transformada en calor.

Una particularidad de la señal **fotoacústica** es la frecuencia de dos señales simultáneas en bajas frecuencia de modulación  $f < 200$  Hz y la presencia de señal **fotoacústica** puramente térmica en frecuencias de modulación superiores a 200 Hz.

La evolución modulada de oxígeno y la pérdida **fotoquímica** pueden ser eliminadas simultáneamente con el auxilio de una luz blanca no modulada y bastante intensa, esto es, superior a la luz modulada (cerca de 10 veces mayor) juntamente con la luz modulada. La luz de fondo no interfiere en la señal **fotoacústica**, ya que no es modulada, la intensidad de esta luz debe ser suficiente para saturar la actividad fotosintética de la planta. De esta forma el oxígeno será liberado continuamente no afectando la señal **fotoacústica**, y toda la energía gastada en las reacciones químicas será proporcionada por la luz de fondo, resultando de este modo en una máxima conversión de luz modulada **absorvida** en calor.



El primer término del lado derecho de la ecuación representa los productos sintetizados a través de la energía almacenada por la hoja y el último representa el oxígeno **evoluido**.

Medidas **fotoacústicas** en hojas vegetales nos proporcionan informaciones cuantitativas sobre los aspectos del proceso fotosintético, a saber, la energía **fotoquímica** almacenada oxígeno.

El objetivo del presente trabajo es desarrollar en nuestro medio un método de diagnóstico **fotoacústico** de la fotosíntesis de plantas vivas , el cual pueda ser aplicado luego sistemáticamente al estudio de diversas plantas.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 EQUIPO EMPLEADO

##### espectrómetro Fotoacustico final

El arreglo experimental empleado se muestra esquemáticamente en la figura 3.1: **La luz** blanca de una lampara halógena (600 W) es dirigida por una **lente (L<sub>1</sub>)** a un **Monocromador**, pasando previamente el haz de luz por un **Modulador Chopper**. La radiación monocromática emergente del monocromador va a ser dirigida por otra **Lente (L<sub>2</sub>)** hacia la **celda Fotoacústica**, en donde se encuentra adosada la **muestra**.

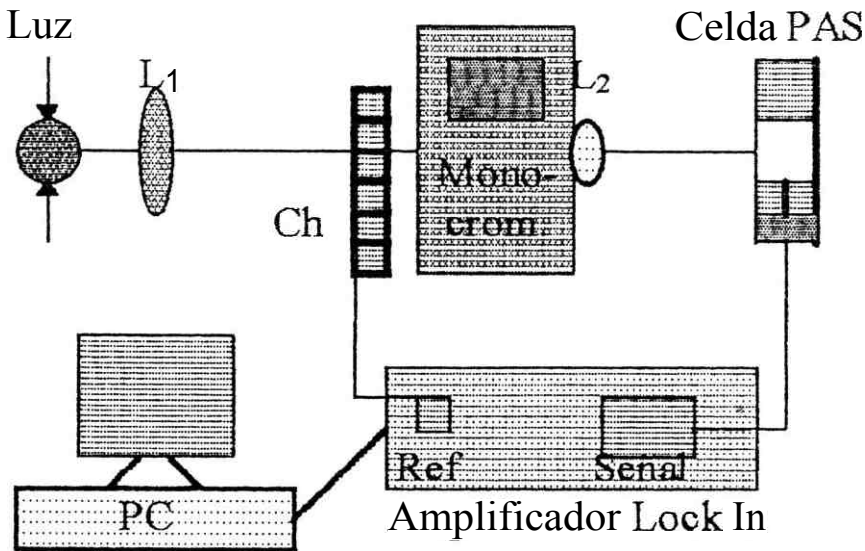


Figura 3.1 : Diagrama esquemático del **espectrómetro fotoacustico (PAS)** desarrollado en este trabajo: donde; Luz :lampara halógena/600w, Ch: chopper, Monocrom: monocromador, Ref: señal de referencia, Señal: Señal PAS, PC: computadora y L: lentes.

En el caso de disponer una muestra inerte en la celda **PAS**, esta absorberá una fracción de la radiación monocromática incidente, traduciéndose esa absorción en un aumento de la energía interna del material (calentamiento), modulado a la misma frecuencia que fija el Chopper. El calentamiento del

material va a producir una onda sonora en el aire contenido en la celda que es captada por el **micrófono (electreto)** y detectada sincrónicamente por el amplificador **Lock In**, de donde es derivada finalmente a una **PC** para su almacenamiento y procesamiento.

### Amplificador Lock In:

En el transcurso de este trabajo se ha utilizado dos amplificadores Lock-In diferentes. Inicialmente se utilizó un amplificador Lock-In construido localmente (J. Agreda /Ref 3/) : JA, y en una segunda etapa se empleó un Amplificador Lock-In PAR (Modelo 124) : PAR.

#### Amplificador Lock-In JA:

En primer lugar se obtuvieron las curvas de respuesta del equipo, para lo cual se utilizó respectivamente la respuesta directa de una celda solar (polarizada) y de una celda fotoacústica (negro de humo), para luego de ser amplificadas por el Lock-In se establecía las curvas de respuesta. En la figura 3.2 se muestra la respuesta del Lock-In JA, cuando se emplea una

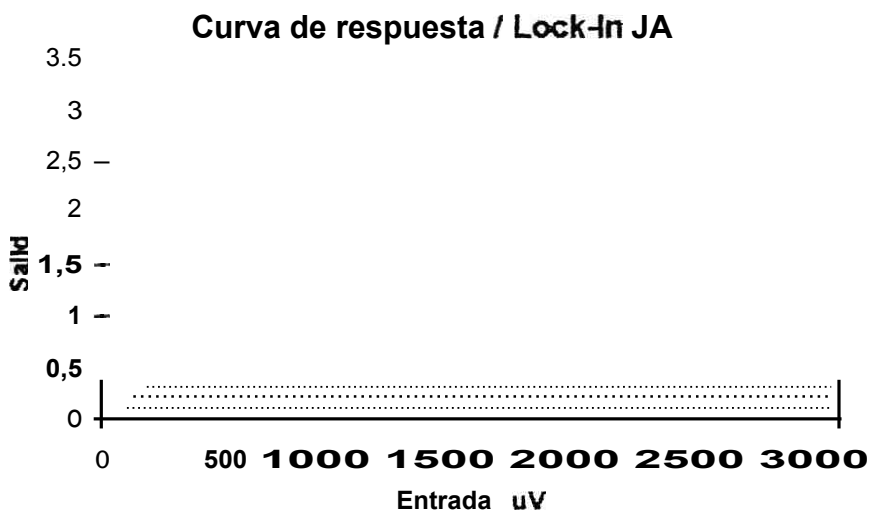


Figura 3.2 : Curva de calibración del Lock In JA, evaluado en este trabajo, a partir de la respuesta de una celda solar.

celda solar como sensor (frecuencia de trabajo  $\sim 100$  Hz). La respuesta del dispositivo es lineal para señales de entrada menores que **1 mV**.

De otro lado teniendo como referencia la respuesta de una celda **fotoacústica** (con y sin Lock-In) se obtiene la respuesta del amplificador **Lock-In JA** con acople a la celda **fotoacústica**, la que se muestra en la figura 3.3

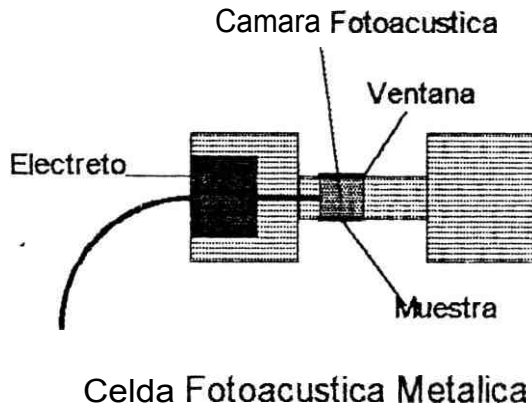


Figura 3.4 : Diseño de Celda Fotoacústica (Metálica) apropiada para muestras laminares.

Este tipo de celda Fotoacústica es la que produce mayor señal en el caso de muestras depositadas sobre sustratos rígidos o laminares (Vidrio, Mica), habiendo sido empleado en este trabajo en la medición de espectros de Absorción de semiconductores Policristalinos (CdS) y Amorfos (a - Si : H). Asimismo este tipo de celda con un recubrimiento negro, se usó como referencia en las medidas de transmisión efectuadas. En la Figura 3.5 se muestra un espectro Fotoacústico referencial del sistema .

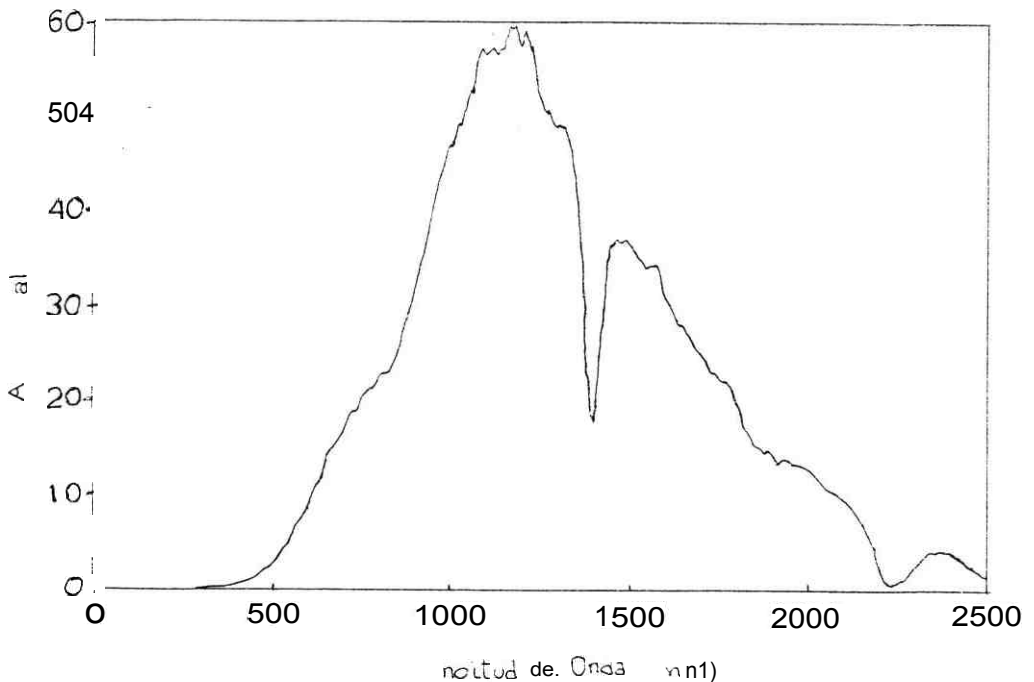


Figura 3.5: Espectro patrón Fotoacústico obtenido con una Celda PAS Metálica (negro de humo, Rendija = 0.1)

### Diseño acrílico

Para muestras rugosas (plantas) y de difícil sello, se elaboro un diseño a presión, que permite mecánicamente ajustar la muestra. En la Figura.3.6 se muestra una de las celdas Fotoacústica elaboradas en base a material acrílico como armazón de soporte

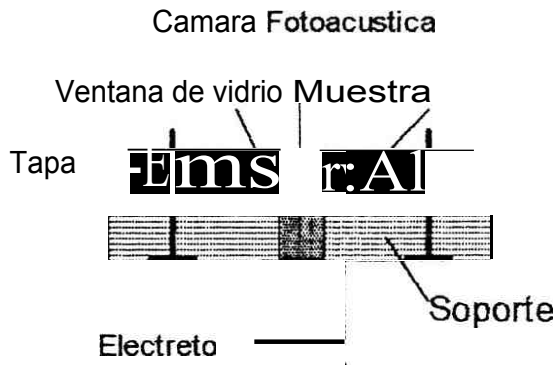


Figura.3.6 : Diseño de Celda Fotoacústica (Acrílica) apropiada para muestras rugosas.

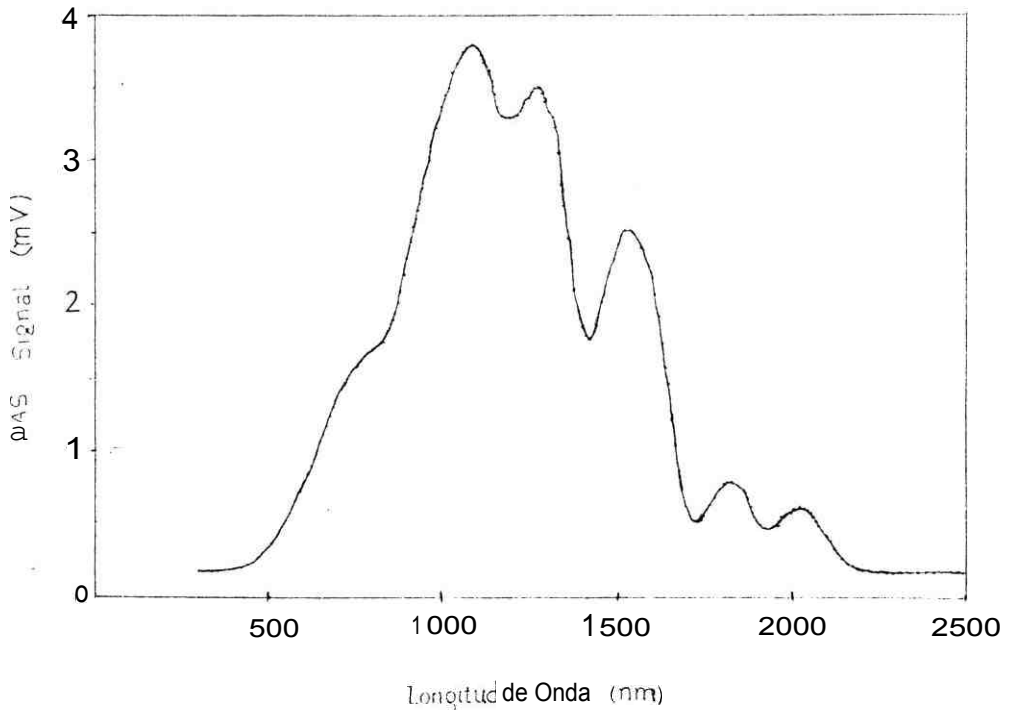


Figura 3.7: Espectro patrón Fotoacústico obtenido con una Celda PAS Acrílica (negro de humo, Rendija = 0.5)

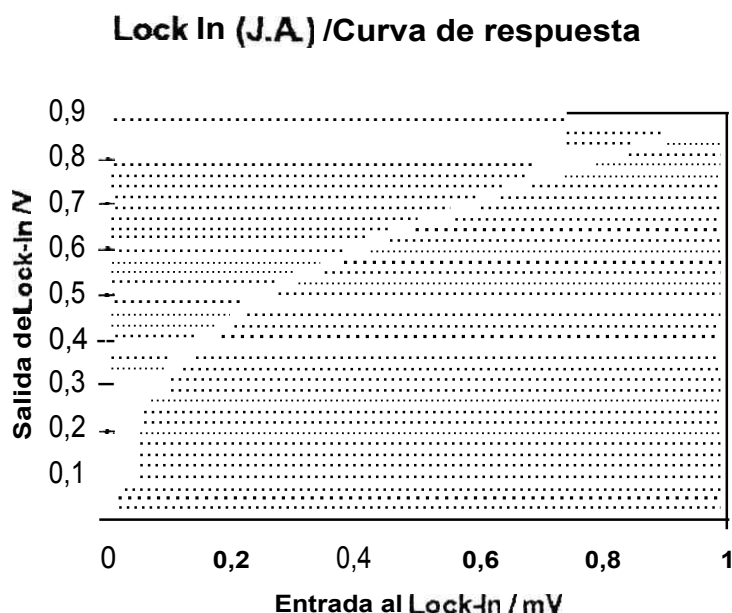


Figura 3.3 : Curva de calibración del Lock In JA, evaluado en este trabajo, a partir de la respuesta de una celda fotoacústica.

Estas curvas de respuesta fueron empleadas para emplear los Datos recopilados por medio del amplificador Lock-In JA.

No obstante casi la totalidad de los datos presentados en esta tesis fueron realizados y/o repetidos con el Lock-In PAR, de respuesta lineal y de alta sensibilidad (—

### **Celdas Fotoacústicas**

En el transcurso de este trabajo se desarrollaron celdas fotoacústicas de los siguientes tipos :

#### **Diseño metálico**

Este diseño está compuesto de una pequeña cámara circular en un armazón metálico, en la cual se ha fijado de un lado (**Figura.3.4**)

una ventana de cuarzo, por donde ingresa la luz modulada, la Muestra se fija del otro lado en la parte posterior. Un ducto intermedio conduce la señal sonora hacia el detector **electreto**.

A diferencia del **diseño** metálico, se dispone de una tapa que permite ajustar y sellar la muestra. Este tipo de celda se aplicó en este trabajo a la medición de espectros de absorción de Plantas en Vivo. En la Figura 3.7 presentamos un espectro básico medido con una celda de este tipo, teniendo como muestra de referencia una capa negra (negro de humo).

### Celda Fotoacústica / Fibra Óptica

Para el acople a una fibra óptica, se empleó el modelo de la celda fotoacústica descrita anteriormente, efectuando el acople según se indica en la Figura 3.8

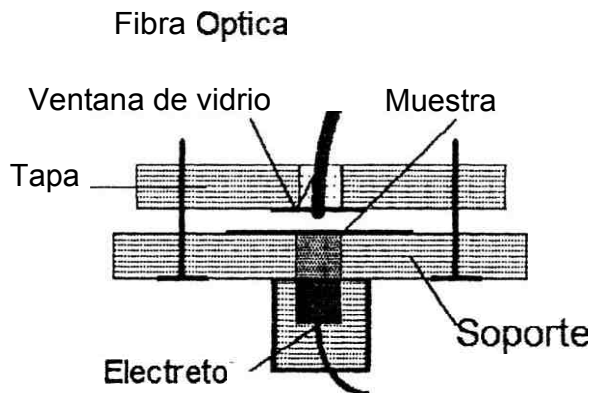


Figura 3.8 : Diseño de Celda **Fotoacústica** (Acrílica) con acople de fibra óptica apropiada para mediciones remotas.

La fibra óptica empleada en esta aplicación fue (3 m) de fibra Polímera **Polimetil Metaacrilato (PMMA)**./ 0.980 mm de diámetro, con buena ventana óptica en el rango visible. Este acople se usó en este trabajo para medir espectros de absorción de plantas remotas (algunos metros alejada del **espectrómetro**). En la figura 3.9 se presenta un espectro **Fotoacústico** básico determinado con este acople de una capa negra, usada de referencia..

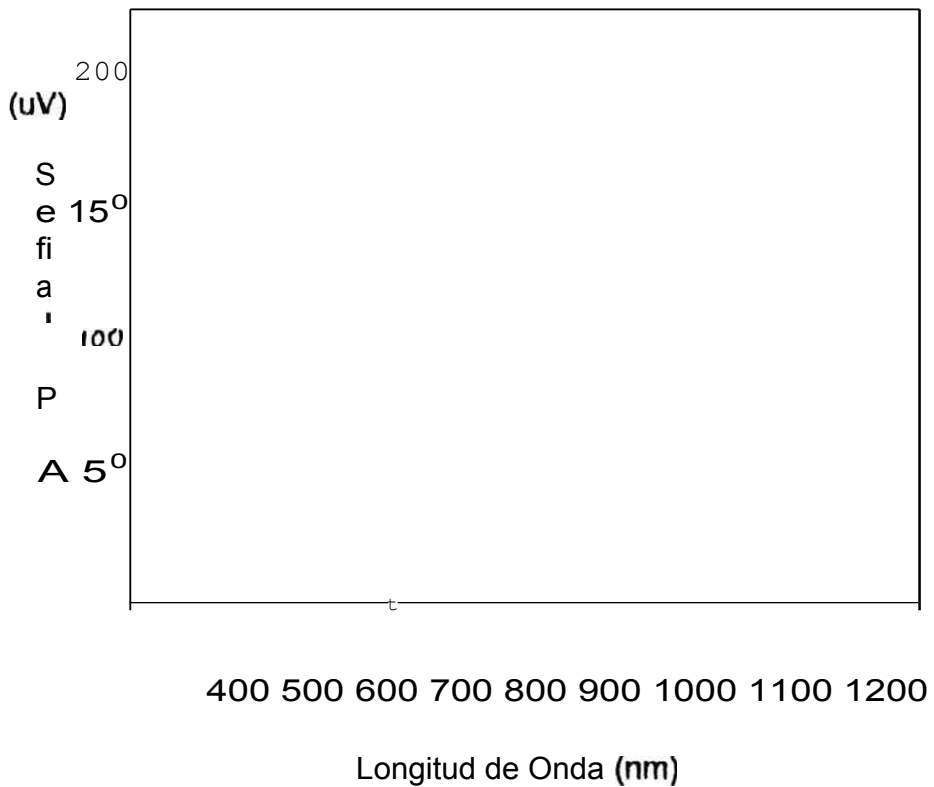


Figura 3.9 : Espectro patrón **Fotoacústico** obtenido con una Celda **PAS** Acrílica con acople de Fibra óptica (negro de humo, Rendija = 0.5)

### **Modulador mecánico de luz (Chopper).**

El Modulador mecánico de luz empleado es un Chopper PAR (Modelo 125) con posibilidad de fijar el punto de trabajo en una frecuencia mínima de 104 Hz y una **maxima** de 208 Hz, motivo por el cual no fue factible de realizar evaluaciones **sistematicas** de la respuesta **fotoacustica** de las muestras en **funcion** de la frecuencia de modulación.



## 3.2 Calibración

### 3.1 Calibración radiométrica de detectores

Los detectores empleados en este trabajo para su utilización con el espectrómetro Fotoacústico y su correlación mutua fueron los que a continuación se detallan:

- \* fototérmico K &
- \*

#### 3.1.1 Radiómetros fototérmicos K & Z

El método empleado en la calibración de los radiómetros es en cada caso particular; para el radiómetro absoluto K & Z se empleo como fuente de radiación un láser de helio/neón (3 mJ, calibrado), enviando el rayo hacia el detector a una distancia tal que el haz llegaba de lleno sobre el detector (figura 3.10) :

La señal detectada en los radiómetros fue respectivamente:

Radiómetro K & Z /grande :            0.813 mV  
(CA2 - 816180) / 7 mm M

Radiómetro K & Z /chico :            0.660 mV  
(CA1 - 704417) / 11 mm M

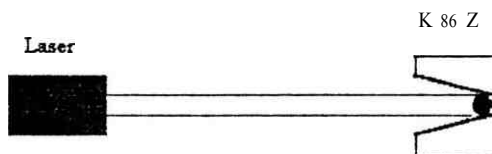


Figura 3.10 Diagrama esquemático de la configuración experimental empleada para la calibración de un radiómetro absoluto (K & Z)

Encontrándose como constantes :

K 8 Z (CA2 - 816180) :  $1 \text{ mV} \sim 96.0 \text{ Wm}^{-2}$

K & Z (CA1 - 704417) :  $1 \text{ mV} \sim 47.8 \text{ Wm}^{-2}$

### 3.1.2 Detector de celda solar de silicio

El empleo de una celda de silicio permite realizar mediciones de señales muy sensibles en cierto rango espectral y con alta resolución, lo cual no es posible aun lograrlo con la celda fotoacústica.. En el diagrama siguiente (figura 3.11) se indican los principales detalles :

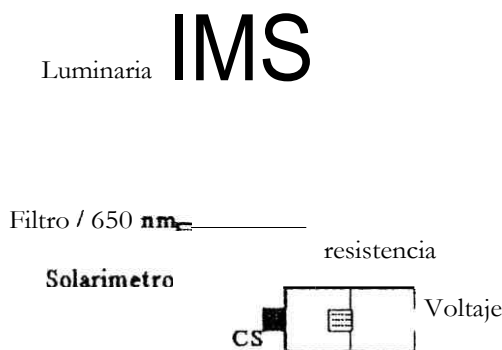


Figura 3.11 Diagrama esquemático de la configuración experimental empleada para la calibración de un detector fotovoltaico

La celda solar (2.5 mm x 4 mm) se conecta en paralelo a una resistencia (160  $\Omega$ ), midiéndose el voltaje respectivo .

Para la calibración de este detector se emplea de referencia un solarímetro fotovoltaico (Haenni), teniendo como fuente de luz una lámpara incandescente (500 W) y de selector un filtro de banda media ( $\sim 650 \text{ nm}$ ), tal que el factor de calibración sea válido para esta longitud de onda.

**Resultado :**      Celda Solar :    **54 mV**

Haenni :            **149 Wm<sup>-2</sup>**

Constante :      **1 mV  $\longrightarrow$  2.76 Wm<sup>-2</sup>**

### 3.1.3 Comparación de radiómetros

La medida comparativa se efectuó con el sistema **espectroscopico básico** (figura 3.12)

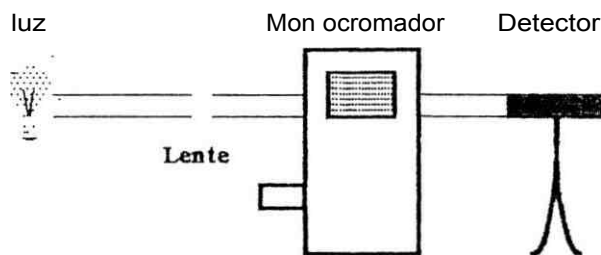


Figura 3.12: Diagrama esquemático de la configuración experimental empleada para la comprobación efectiva de la calibración de los detectores empleados.

Ajustando el **monocromador** en una longitud de onda de 650 nm y una rendija de **0.5** se obtuvo :

- \* **Celdita solar** : 1.24 mV    3.42 W/m<sup>2</sup>
- \* **Kipp & Zonen / grande** : 0.034 mV ~ 3.26 W/m<sup>2</sup>

Se observa una buena correspondencia entre las dos calibraciones independientes, la pequeña discrepancia se debe probablemente a una pérdida de radiación por el enfoque en el radiómetro absoluto (K & Z).

## 3.2 Calibraciones Espectrales

**3.2.1 Radiómetro Kipp & Zonen**, medición efectuada con el equipo descrito en la figura 3.1 en condiciones **DC** (sin modulación)

\* calibración espectral K&Z (R=0.51

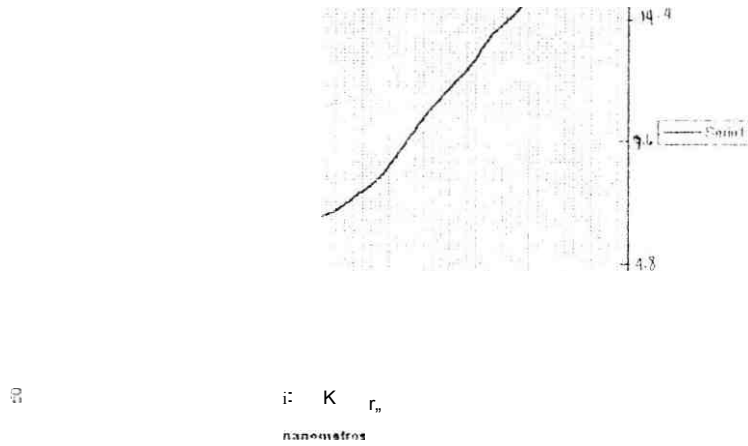


Figura 3.13 Espectro básico del sistema **espectroscopico PAS** (figura 3.1) Medido en condiciones **DC** con un radiómetro absoluto (K & Z) a una rendija R = 0.5

**3.2.2 Detector fotovoltaico**, operando en las mismas condiciones que 3.2.1

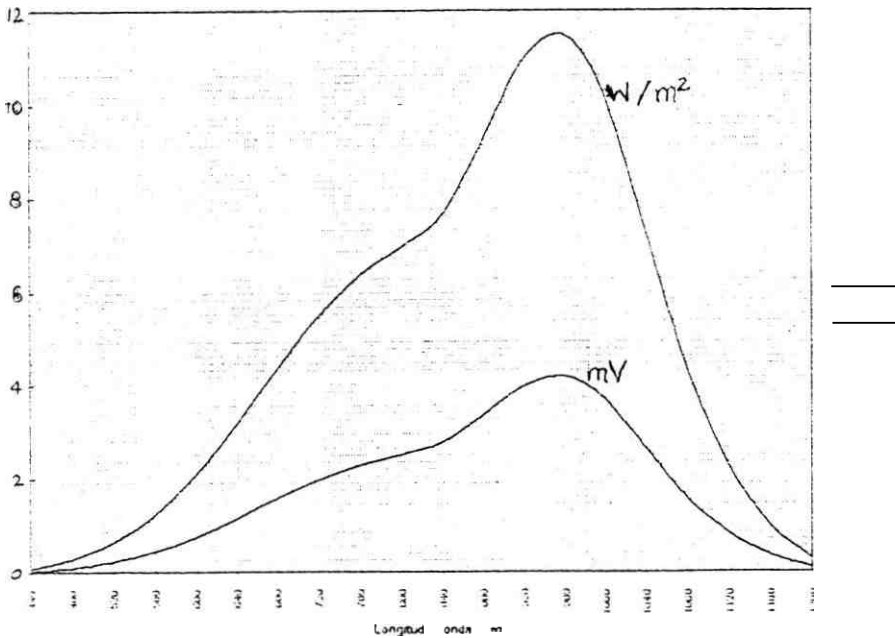


Figura 3.14 Espectro básico del sistema **espectroscopico PAS** (figura 3.1) Medido en condiciones **DC** con un detector **fotovoltaico** a una rendija R = 0.5

### 3.2.3 Comparación espectral de Radiómetros

En esta sección se compara la respuesta espectral obtenida con la celda de Silicio (Figura 3.14) en relación a **espectro** obtenido en las mismas condiciones con un radiómetro absoluto K & Z. (figura 3.13).

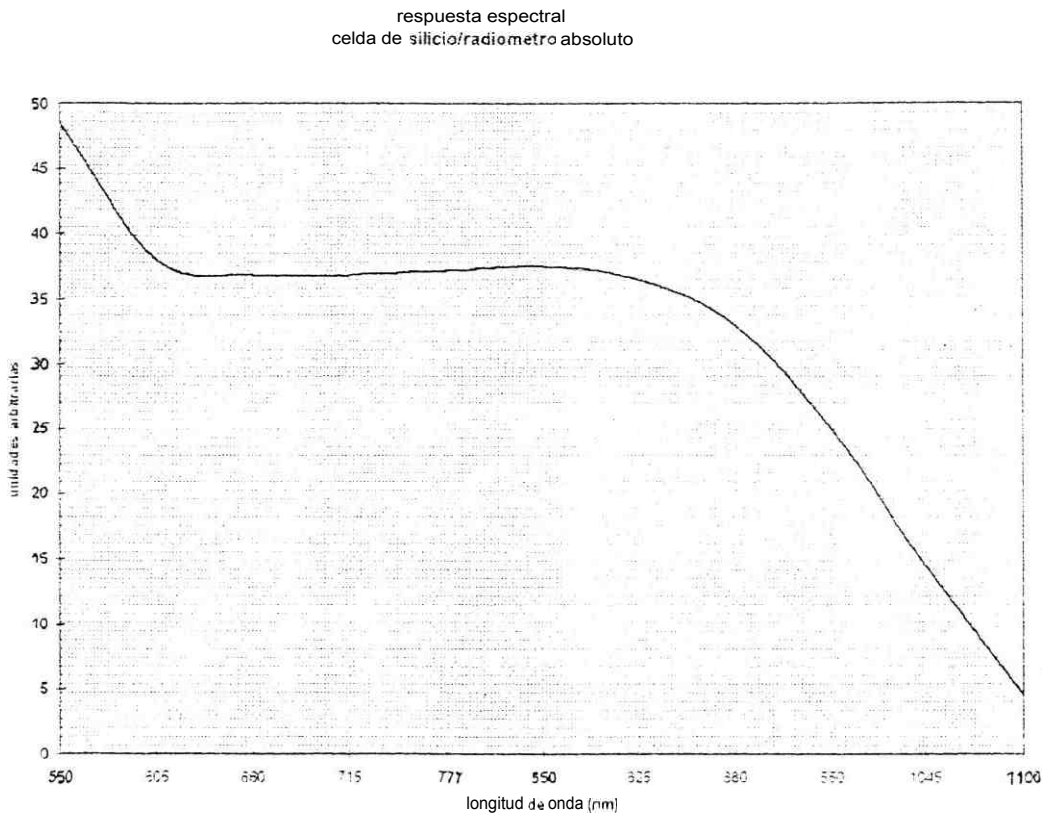


Figura 3.15 : Espectro de respuesta espectral de la celda de silicio con respecto al detector absoluto ( $UR = mV/mV$ )

las unidades del espectro de la figura 3.15 son unidades relativas : **mV/mV**. Como es de esperar la respuesta relativa de la celda de Silicio coincide con su curva de respuesta espectral típica.

### 31.4 Calibraciones según el ancho de rendija

A continuación se presenta uno de las curvas de calibración del equipo **PAS** obtenida para la Intensidad de salida del monocromador ( $Wm^{-2}$ ) medida con un radiómetro absoluto (**K & Z**), para una longitud de onda de 1100 nm, en función del ancho de la rendija de entrada (**U.R.**).

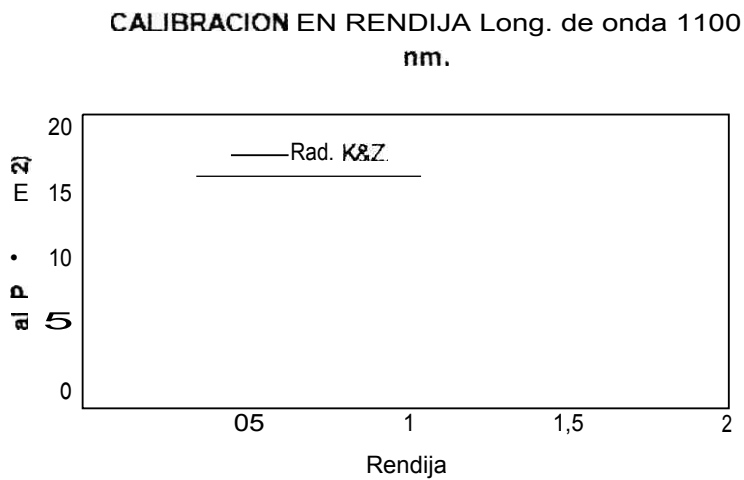


Figura 3.16 : Curva de calibración de la Intensidad en  $W m^{-2}$  del **espectrómetro PAS** en función del ancho de la rendija de salida (**U.R.**) obtenida para  $\lambda = 1100 nm$ .

### 3.3 Preparación de muestras

#### **Muestras Semiconductoras policristalinas**

Muestras de **CdS**, fueron elaboradas por evaporación al vacío, sobre substratos de mica, de un espesor promedio de  $1\ \mu\text{m}$  para su caracterización fotoacústica.

#### **Muestras Semiconductoras amorfas**

Muestras de Silicio amorfo Hidrogenado , fueron elaboradas por la técnica de Descarga **plasmática** sobre substratos de mica, de un espesor promedio de  $1\ \mu\text{m}$ , para su caracterización fotoacústica

#### **Muestras metálicas Película fina**

Muestras de Oro (Capas finas) se elaboraron por el método de evaporación al vacío, sobre substratos de mica, de un espesor máximo de **90 nm**, para su caracterización fotoacústica.

#### **Muestras biológicas 1 Plantitas de Maíz**

A partir de semillas de maíz, se hizo crecer explícitamente diversas Plantitas, aprovechándose el periodo de 1 a 2 semanas para efectuar las mediciones **fotoacústica**.

## 3.4 Mediciones

### Tipos de Mediciones

#### Espectros de transmisión

Los espectros de transmisión se midieron con el equipo básico de la figura 3.1, teniendo como muestra de referencia una capa de negro de humo, el produce un espectro básico (muestra patrón), con respecto al cual se deben comparar los resultados de transmisión.

En una segunda medición se colocaba la muestra en el camino óptico, detectándose así la señal amortiguada, que es detectada por el sensor **fotoacústico**. Efectuando la relación espectral entre la respuesta espectral amortiguada y la señal básica, se obtiene el espectro de transmisión de la muestra dada.

#### Espectros de Absorción

En la determinación del espectro de absorción se procede de manera semejante al caso de transmisión, obteniéndose inicialmente un espectro básico con una muestra de negro de humo, para después reemplazarla por la muestra explícita, dentro de la cámara **fotoacústica**, y proceder a efectuar el espectro respectivo (espectro de respuesta **fotoacústica** de la muestra), al cabo del cual se procede a realizar la relación entre el espectro **PAS** de la muestra dada y el espectro **PAS** de la muestra patrón (negro de humo). El espectro resultante va a ser proporcional bajo ciertas condiciones al espectro de Absorción de la muestra incógnita.



## Casos

### 3.4.1 A Semiconductores policristalinos : CdS

#### Espectros de transmisión

Tomando como referencia una de las muestras de Sulfuro de Cadmio en película delgada ( $\sim 0.5 \mu\text{m}$ ), sobre sustrato de mica, se presenta uno de los espectros de transmisión medidos por técnica PAS :

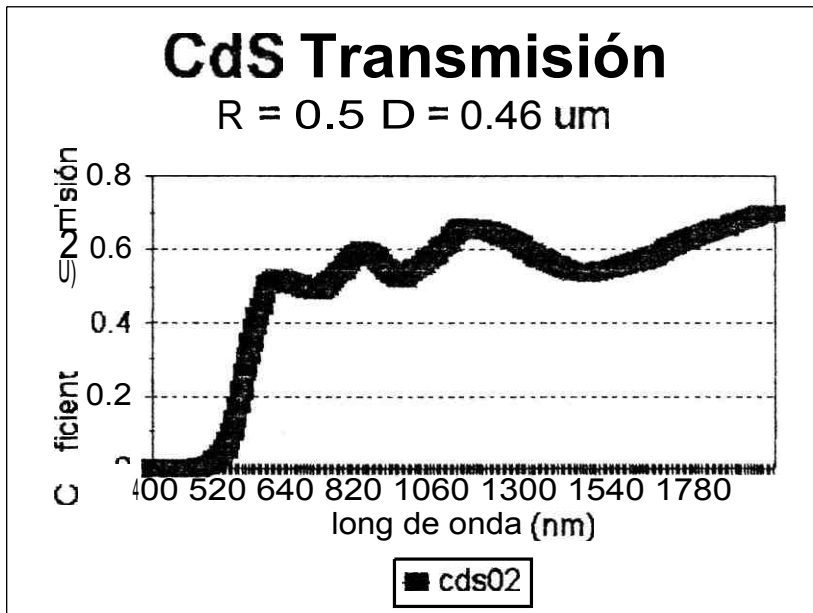


Figura 3.17 Espectro de transmisión PAS (cds02) de una película semiconductor de CdS de  $0.46 \mu\text{m}$  de espesor

El espectro de transmisión de la figura 3.17 se analiza teniendo en cuenta los datos de índice de refracción del CdS, determinados en la Ref. 13. En base a esos datos se identifica de manera absoluta los máximos ocurientes en ese espectro, para luego promediarlos y obtener el espesor de la muestra como factor común.

#### Espectros de Absorción

Usando la misma muestra utilizada en el caso de transmisión, se mide un espectro de absorción PAS.(Figura 3.18)

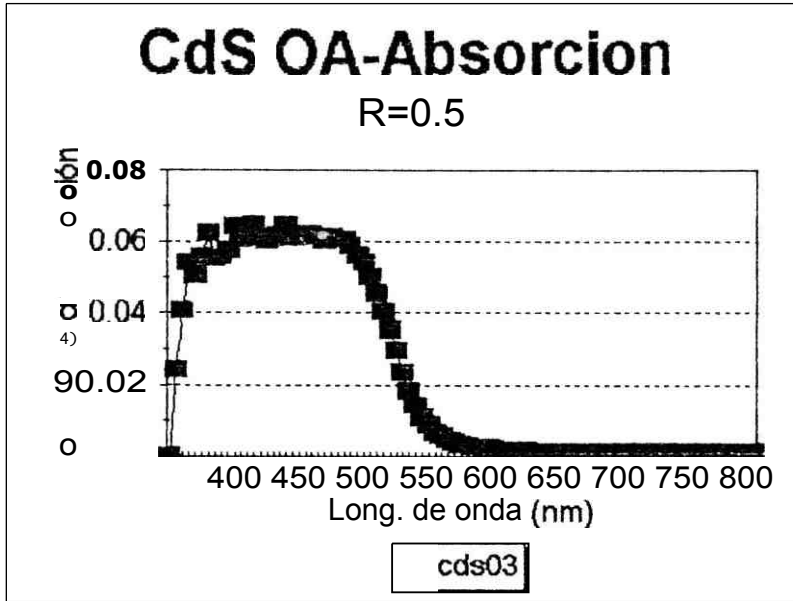


Figura 3.18 Espectro de Absorción PAS (cds03) de una película semiconductor de CdS de 0.46  $\mu\text{m}$  de espesor

Del espectro de Absorción PAS, se determina inmediatamente el Gap de la muestra semiconductor en 550 nm (2,25 eV), y como se discutirá mas adelante, el efecto de saturación ocurrente en el rango de absorción servirá para calibrar los espectros PAS.

### 3.41 B Semiconductores Amorfos : a - Si: H

#### Espectros de transmisión

En la figura 319 se presenta un espectro de transmisión de Silicio amorfo medido por el procedimiento PAS descrito.

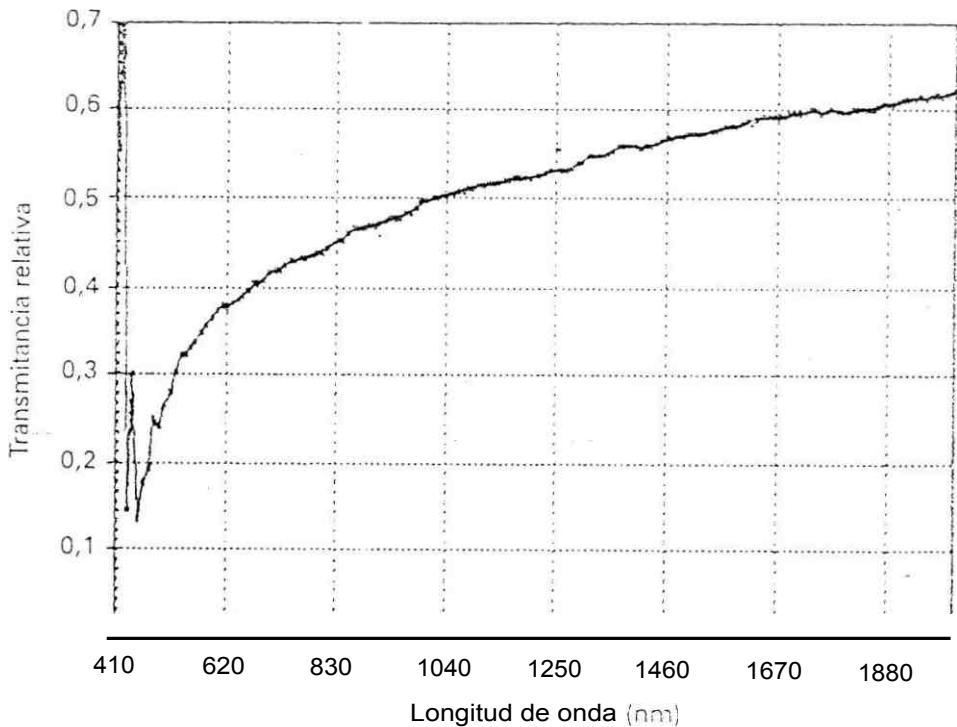


Figura :3.19 Espectro de transmisión de una muestra de Silicio amorfo (J. León) /Ref.6/

El espectro de transmisión presentado corresponde a una muestra a - Si : H de un espesor promedio de 0,38  $\mu\text{m}$ , no obstante, no es posible observar las interferencias típicas por no ser una muestra uniforme, como en el caso de **CdS**.

## Espectro de absorción

De los distintos espectros de absorción medidos para el material Silicio amorfo, seleccionamos el de la figura 3.20, que corresponde a una muestra elaborada por el Colega E. Rivas y en la cual se puede distinguir claramente el efecto de saturación (Absorción máxima) a ser utilizada mas adelante en la calibración de espectros PAS.

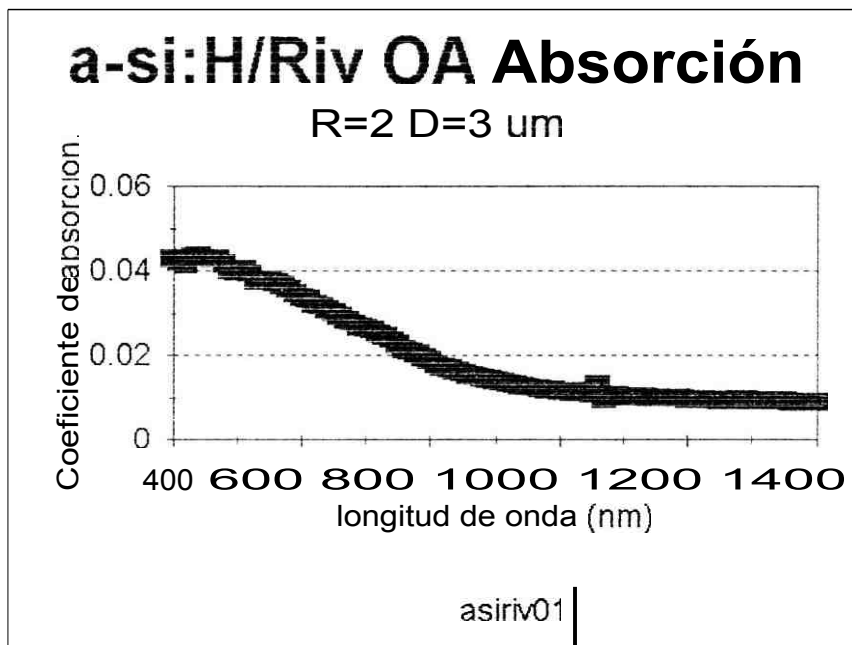


Figura :3.20 Espectro de Absorción FAS de una muestra de Silicio amorfo /Ref.25/.

### 3.4.3 C Películas Metálicas : Oro

#### Comprobación de Relaciones ópticas

A Usando los parámetros ópticos ( $n$ , de oro /Ref.14/ y las relaciones básicas desarrolladas en la sección 2.2, se calculan y grafican (figura 3.21) los espectros de Transmisión, Reflexión y absorción de una película de oro, correspondientes a un espesor de 45 nm.

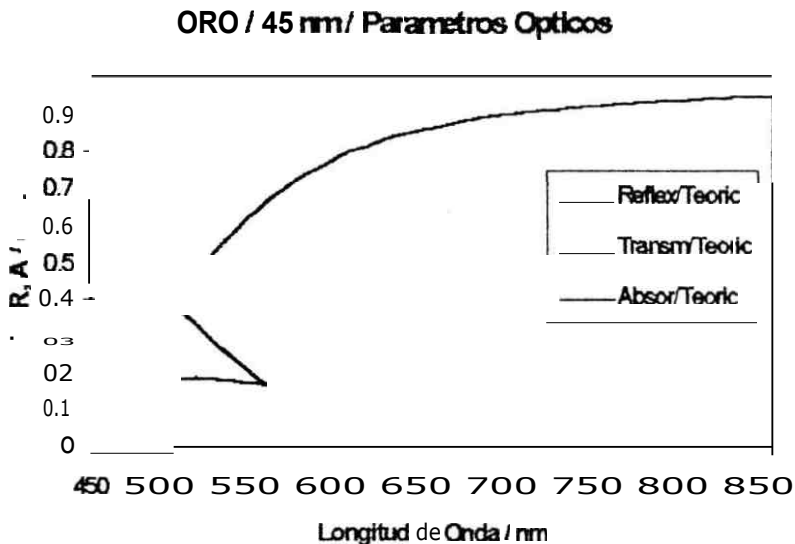


Figura 3.21 Espectros calculados de Oro (D=45 nm)  
Transmisión, Reflexión, Absorción.

**B** Tomando como referencia los espectros de Transmisión y Reflexión de oro obtenidos experimentalmente en películas de espesor  $D = 45 \text{ nm}$  /Ref. 19/, comparamos con los deducidos en A. En la figura 3.22 se muestra el espectro de transmisión experimental (**Exp/Ref**) y el deducido por cálculos propios (**Teoría**). En la figura 3.23 se muestra a su vez el espectro de reflexión para la misma muestra según la determinación experimental (**Refi./Ref.**) y según los cálculos propios. Como es de observar la correspondencia es muy buena. Con lo cual queda asegurado que nuestras deducciones teóricas de los coeficientes ópticos ( $T, R, A$ ) a usarse a continuación son confiables.

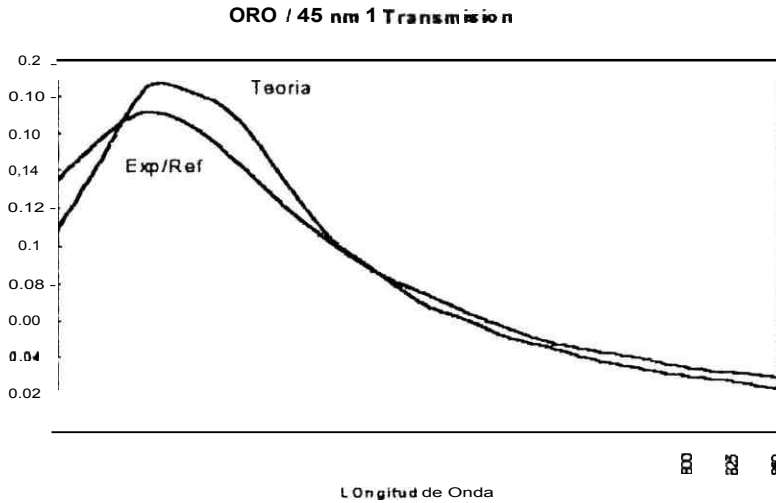


Figura 3.22 Espectros de Transmisión de Oro /  $D = 45$  nm: a Espectro evaluado en este trabajo, b. Espectro experimental /Ref.19/

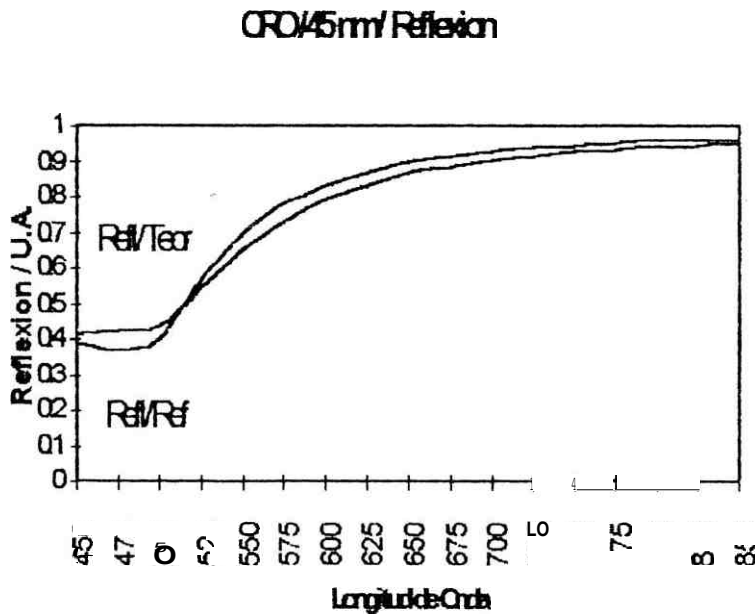


Figura 3.23 Espectros de Reflexión de Oro /  $D = 45$  nm: a Espectro evaluado en este trabajo b. Espectro experimental /Ref.19/

## MEDICIONES ESPECTRALES: oro

### Espectros de Transmisión

A continuación se presentan algunos espectros de transmisión de oro representativos, identificándolos según su correspondiente espesor gravimétrico y entre ( ) el espesor óptico más apropiado, según los espectros de transmisión de acople.

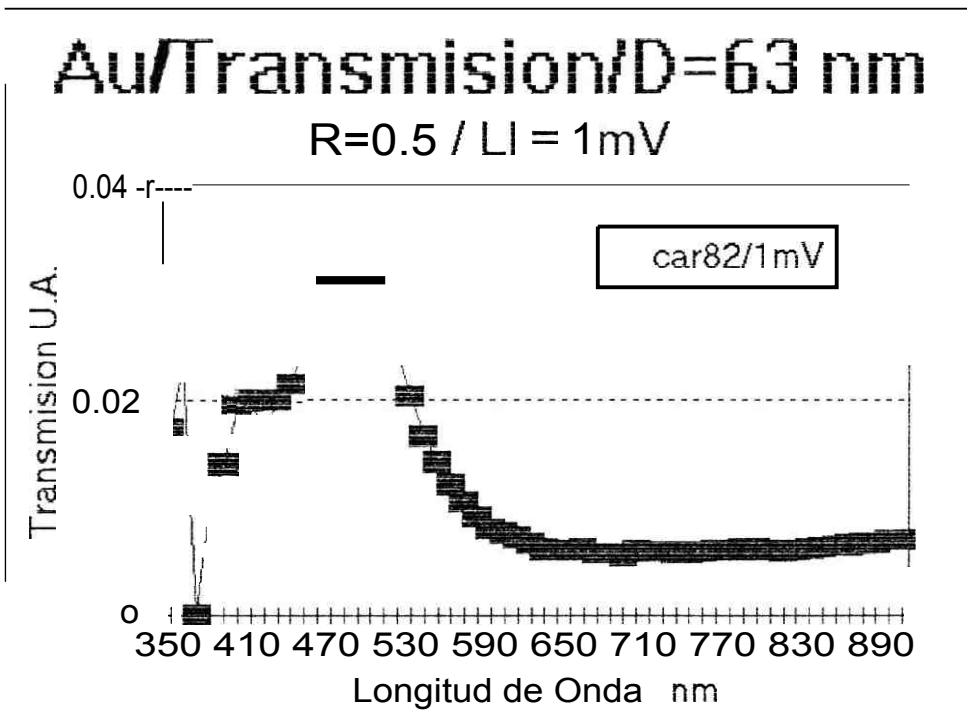


Figura 3.24 Espectro de Transmisión PAS (experimental) de una película de oro sobre un sustrato de mica de espesor : 63 nm (85 nm)

## Au/Transmission/V. Teorico

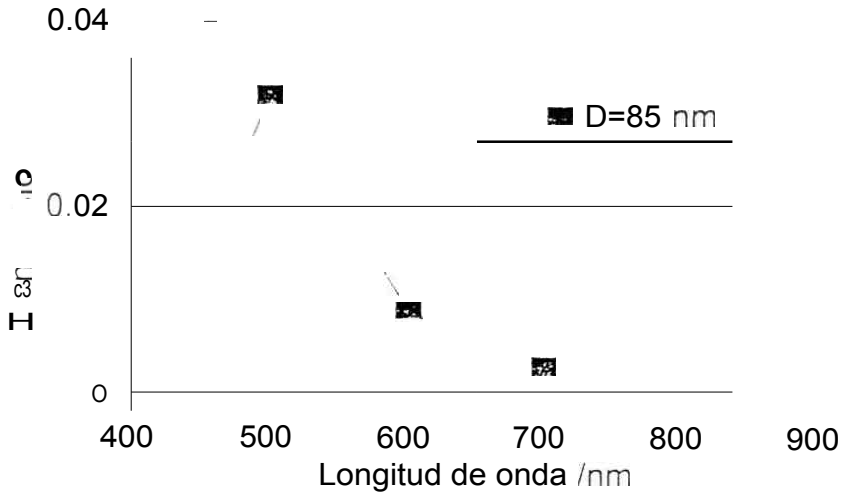


Figura 3.25: Espectro de Transmisión **PAS** (calculado) de una película de oro sobre un sustrato de mica de espesor: 85 nm (Espectro de acople teórico para el espectro de la figura 3.24).

## Au/Transmission/ D-30 nm

$R=0$   $15/LI = 200 \mu V/CM^2$

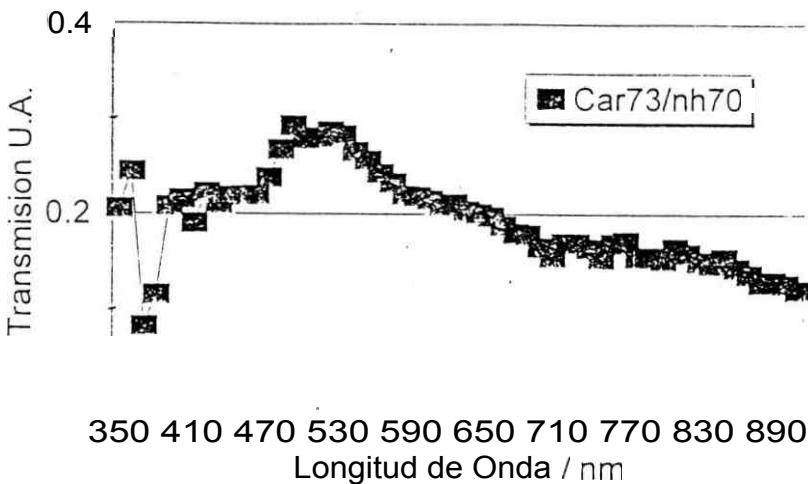


Figura 3.26: Espectro de Transmisión **PAS** (experimental) de una película de oro sobre un sustrato de mica de espesor: 30 nm (33.5 nm)



## Au/Transmision/Teorico

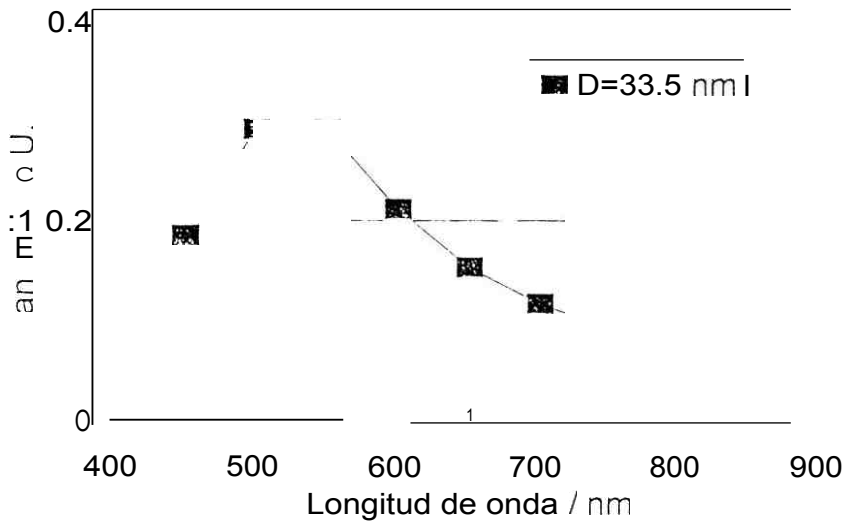


Figura 3.27: Espectro de Transmisión PAS (calculado) de una película de oro sobre un sustrato de mica de espesor: 33.5 nm (Espectro de acople teórico para el espectro de la figura 3.26).

## Au/Transmision/ D=4.84 nm

R=0.5 / L1=1 mV/CM01

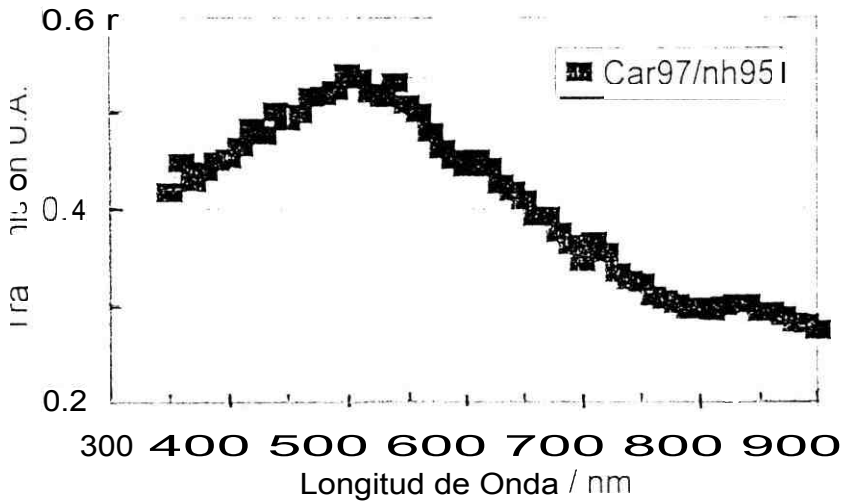


Figura 3.28 Espectro de Transmisión PAS (experimental) de una película de oro sobre un sustrato de mica de espesor : 4.84 nm (21 nm)

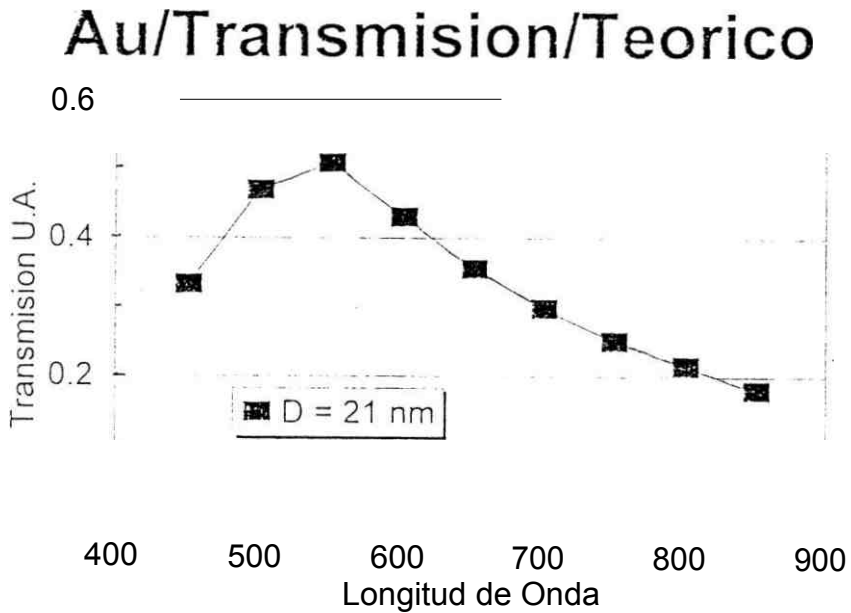


Figura 3.29: Espectro de Transmisión **PAS** (calculado) de una película de oro sobre un sustrato de mica de espesor: 21 nm (Espectro de acople teórico para el espectro de la figura 3.28).

### Espectros de Absorción : oro

Debido a la **tecnica** empleada (**PAS**) se empleo como sustrato películas de Mica, motivo por el cual determinamos inicialmente el espectro de absorción **PAS** de una película de Mica de 15  $\mu\text{m}$  de espesor (figura 3.30).

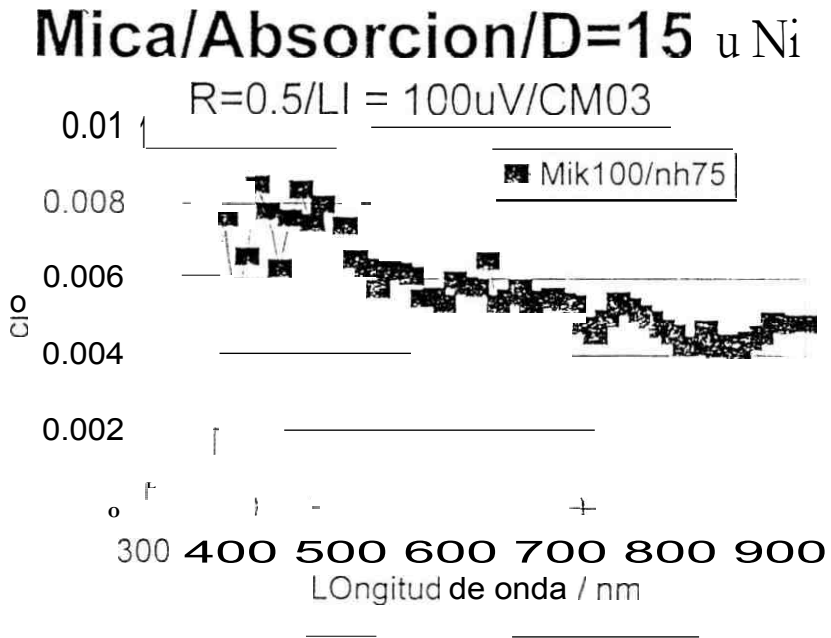


Figura 3.30 Espectro de absorción **PAS** de una película de Mica de 15  $\mu$ m de espesor.

Como es de observar, el coeficiente de absorción espectral de la mica es del orden de milésimas, motivo por el cual su contribución al efecto global **PAS** queda descartada.

A continuación presentamos algunos espectros de Absorción **PAS** de oro correspondientes a los tres espectros de transmisión ya presentados y cuyos espesores fueron identificados ópticamente. Los espectros se denotan según su correspondiente espesor **gravimétrico** y entre ( ) el espesor óptico mas apropiado.

## Au/Absorción/D=63 nm

R=0.5 / LI = 100UV/ CM3

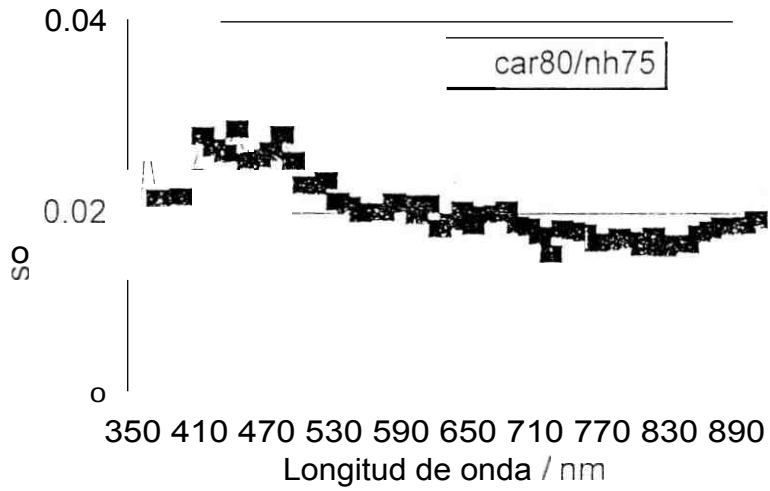


Figura 3.31 Espectros de Absorción PAS (experimental) de una película de oro sobre un substrato de mica de espesor: 63 nm (85 nm)

## Au/Absorción/V. Teorico

0.6 t — ■

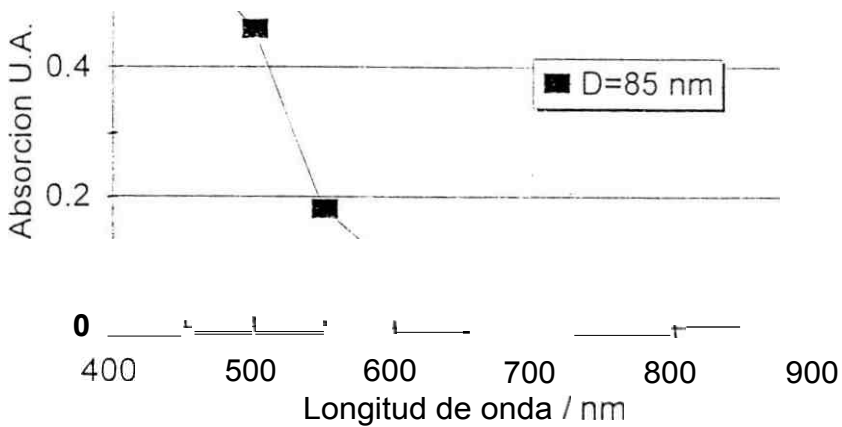


Figura 3.32 Espectros de Absorción PAS (calculado) de una película de oro sobre un substrato de mica de espesor: 85 nm

## Au / OAS Absorción/30 nm

R=0.5 / LI=100  $\mu$ V / CM3

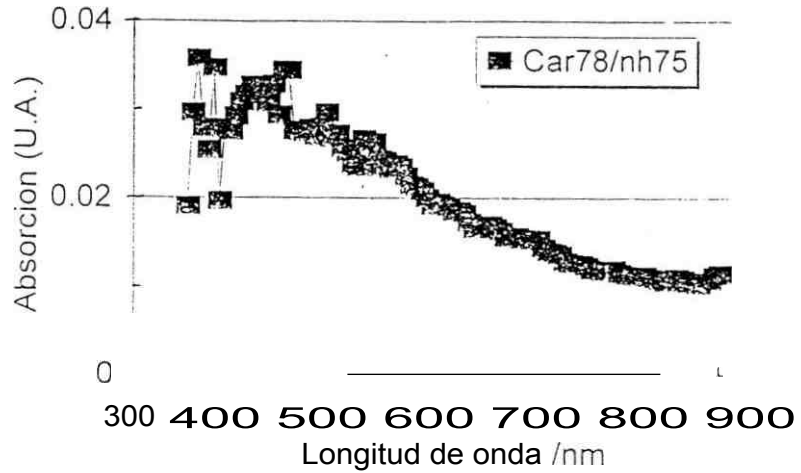


Figura 3.33 Espectro de Absorción PAS (experimental) de una película de oro sobre un sustrato de mica, de espesor: 30 nm (33.5 nm)

## Au/Absorción/Teorico

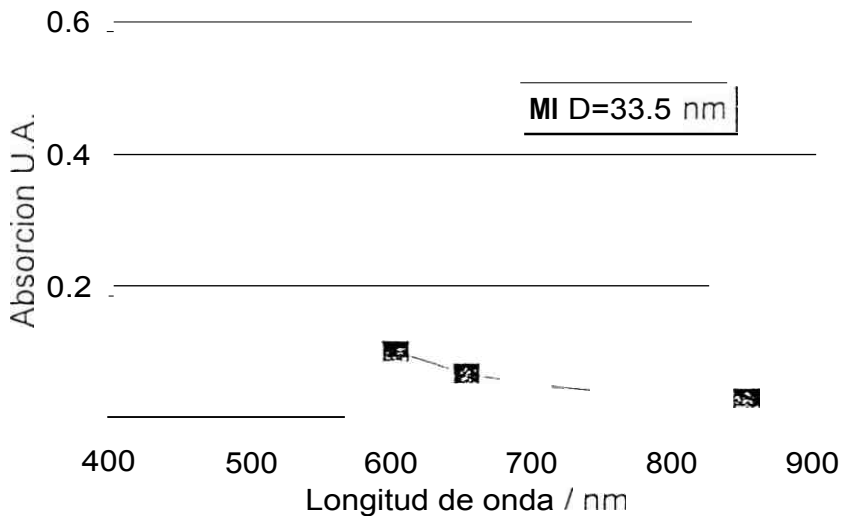


Figura 3.34 Espectro de Absorción PAS (calculado) de una película de oro sobre un sustrato de mica, de espesor: 33.5 nm

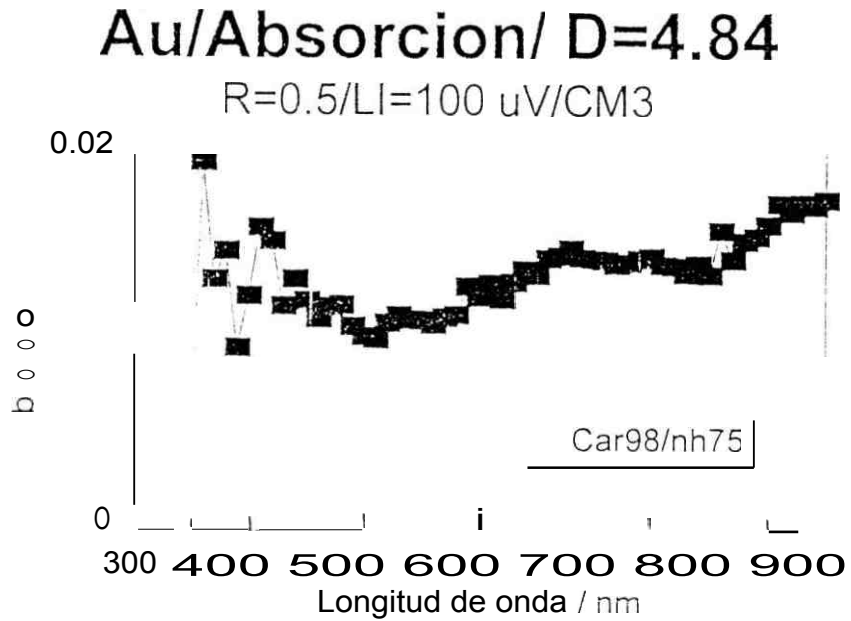


Figura 3.35 Espectro de Absorción **PAS** (experimental) de una película de oro sobre un sustrato de mica, de espesor: 4.84 nm (21 nm)

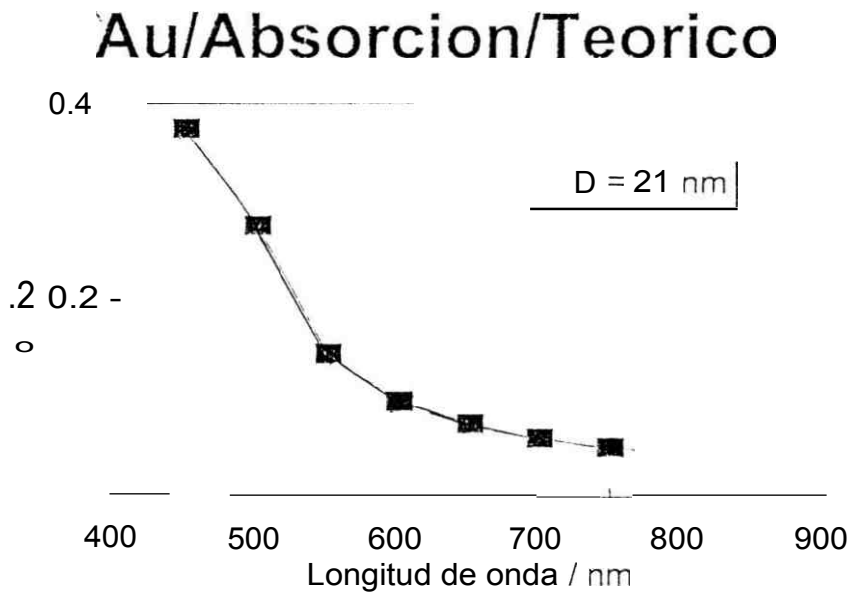


Figura 3.36 Espectro de Absorción **PAS** (calculado) de una película de oro sobre un sustrato de mica, de espesor: 21 nm

Comparando los espectros de absorción **PAS** experimentales con los teóricos se observa

a Incongruencia de un orden de magnitud entre los valores obtenidos. Esta discrepancia será discutida y justificada en la sección resultados.

b Solo espectros de espesores medios (30 nm) tienen una evolución espectral **cuantitativa** comparable

Espectros de muestras gruesas son casi constantes y espectros de muestras muy delgadas muestran variaciones adicionales fuera de lo esperado.

Estos resultados serán discutidos y justificados en la sección 4 (Discusión de los resultados).

### 3.4.4 D Fotosíntesis Plantas de maíz

#### Espectros de absorción A (Oscuridad)

La plantita es sometida solo a la débil luz espectral

En el caso de acople de la celda **PAS** a una hojita de la planta en vivo, se va a tener, además de la contribución térmica, una interacción adicional : **la fotosíntesis**, proceso por el la cual, dependiendo de la longitud de onda, parte de la radiación va a ser canalizada por la planta para producir internamente compuestos orgánicos y liberar Oxígeno , disminuyendo así substancialmente ta energía disponible para producir calor y por ende produciéndose también una reducción de la señal **PAS**.

Para determinar de manera absoluta la contribución de la Fotosíntesis al proceso de absorción se efectuaron 2 medidas simultáneas con las plantita adosada a una celda **PAS** acrílica :

A Determinación del espectro **PAS** de la plantita en oscuridad (Figura 3.37).

La plantita es iluminada débilmente solo con la radiación monocromática modulada. La señal **PAS** medida corresponde a la contribución **fototérmica** reducida por la interacción de la fotosíntesis de la zona irradiada sobre la plantita en la celda **PAS**.

El espectro FAS resultante se muestra en la figura 3.38

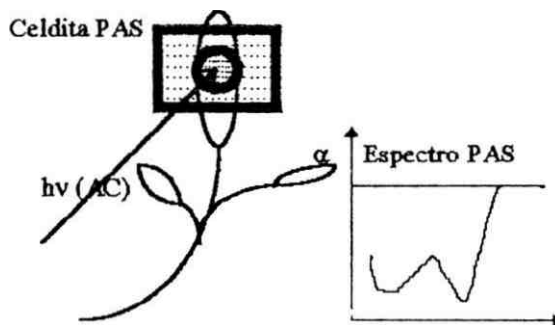


Figura 3.37 Diagrama esquemático de la disposición experimental seguida para obtener la respuesta **PAS** de una plantita (Contribución térmica **menos** Fotosíntesis)



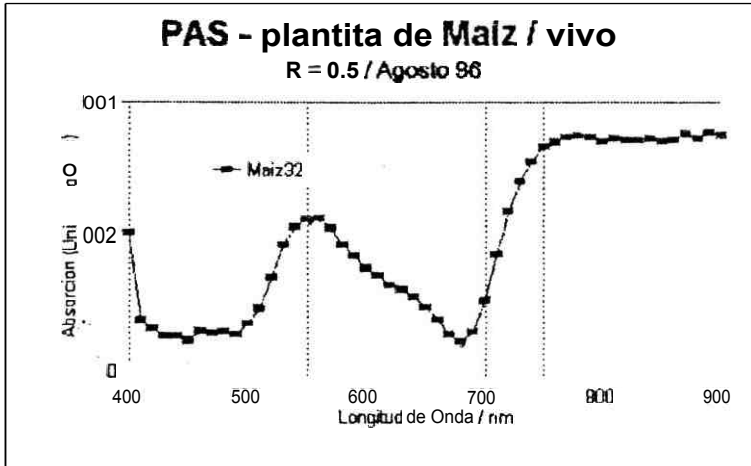


Figura 3.38 Espectro fotoacústico de una plantita de maíz (vivo) obtenida con una celda PAS acrílica.

### Espectros de absorción B (alta iluminación)

La plantita es sometida a una luz blanca de alta intensidad además de la débil luz espectral .

En la figura 3.39 se muestra esquemáticamente la modalidad de medición del espectro PAS de la plantita iluminada.

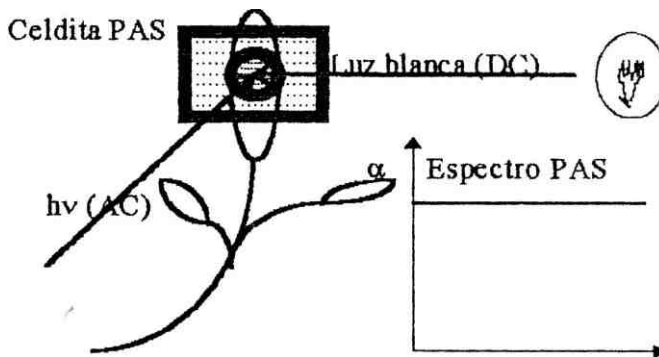


Figura 3.39 Diagrama esquemático de la disposición experimental seguido para obtener la respuesta PAS saturada de una plantita (Solo la contribución térmica)

Por una guía óptica se ilumina con una fuente blanca intensa (160 W) la celda fotoacústica, a la vez que llega la señal monocromática modulada. La luz blanca DC va a saturar los centros que producen la fotosíntesis, detectándose en el espectro PAS solo la contribución térmica

El espectro PAS resultante se muestra en la figura 3.40

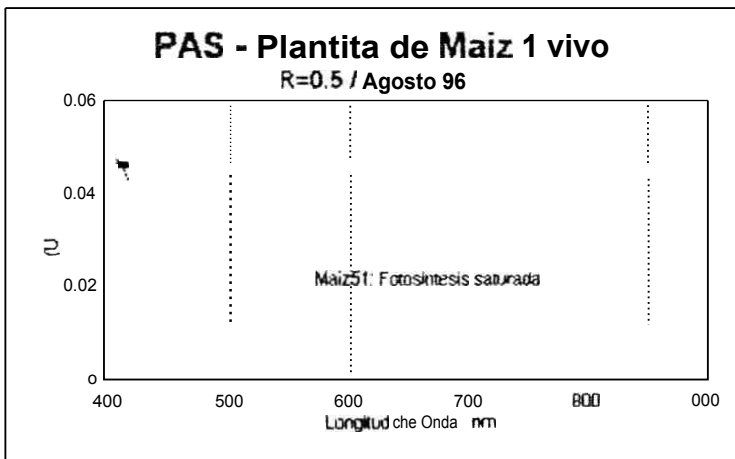


Figura 3.40: Espectro fotoacústico de una plantita de maíz, medida bajo las mismas condiciones del espectro de la fig.3.38, pero con una irradiancia adicional de saturación (Luz blanca 1 Lampara halógena 160 W).

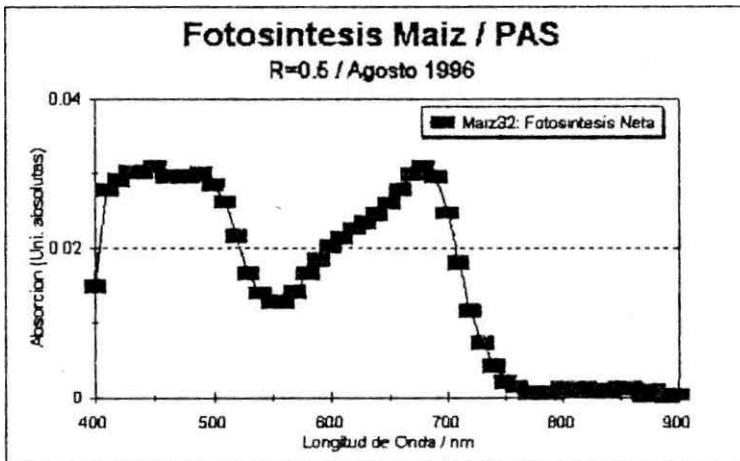


Figura 3.41 Espectro de la Fotosíntesis de Maíz (vivo), obtenida por el método PAS

De la diferencia de B y A se encuentra la contribución neta de la fotosíntesis, la que se muestra finalmente en el espectro de la figura 3.41 y que será comentada en el capítulo 4

### Espectros de absorción C (Medidas remotas/fibra O.)

La plantita localizada a 3 m del espectrómetro es acoplada a él por medio de una fibra óptica.

En la figura 3.42 se muestra de manera esquemática el principio de funcionamiento de la celda PAS de detección remota (3 m), indicándose de manera explícita la posición donde se coloca la muestra (hojita de maíz) en la celda.

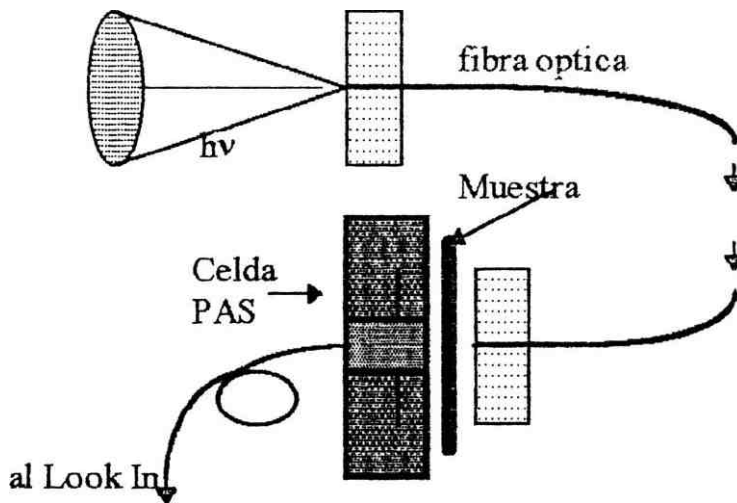
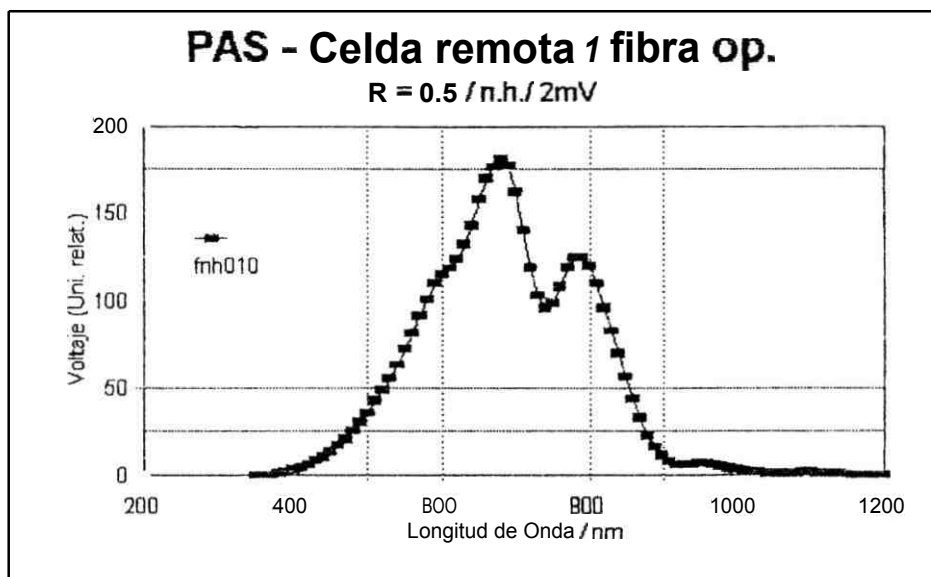
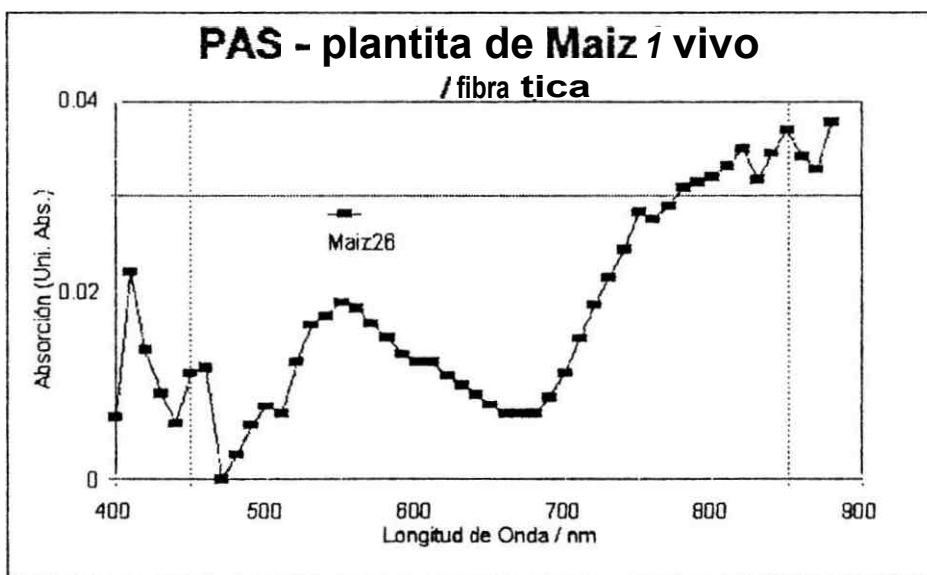


Figura 3.42: Diagrama esquemático de la configuración de la sonda PAS flexible y sus principales componentes.



**Figura 3.43** Espectro fotoacústico de una muestra patrón (negro de humo) medido con una celda PAS flexible (fibra óptica)

En la figura 3.43 se muestra el espectro PAS resultante obtenido con la sonda flexible para una muestra patrón de negro de humo y en la figura 3.44 la correspondiente respuesta de una plantita de maíz. De modo análogo al caso B, en este caso también se requiere saturar la plantita para obtener la fotosíntesis neta



**Figura 3.44:** Espectro fotoacústico de una plantita de maíz (vivo) , medida con una sonda PAS flexible (fibra óptica).

## 4 DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En lo que sigue se discute y comenta los resultados **PAS** obtenidos en los casos específicos : Silicio amorfo, Sulfuro de Cadmio, Oro, Maíz.

### 4.1 Caso : Silicio Amorfo

En primer lugar para fines comparativos se obtiene el espectro de **absortancia** del Silicio amorfo hidrogenado, a partir del espectro  $\alpha(X)$  mostrado en la sección teórica (Fig. 2.18 /Ref. **16**). Empleando las relaciones básicas  $(T,R,A)$ , deducidas en este trabajo, suponiendo un espesor de 3,0  $\mu\text{m}$  de la muestra y un índice de refracción (1,85 / Ref. 22) se deduce el espectro de **absortancia** mostrado en la Figura 4.1

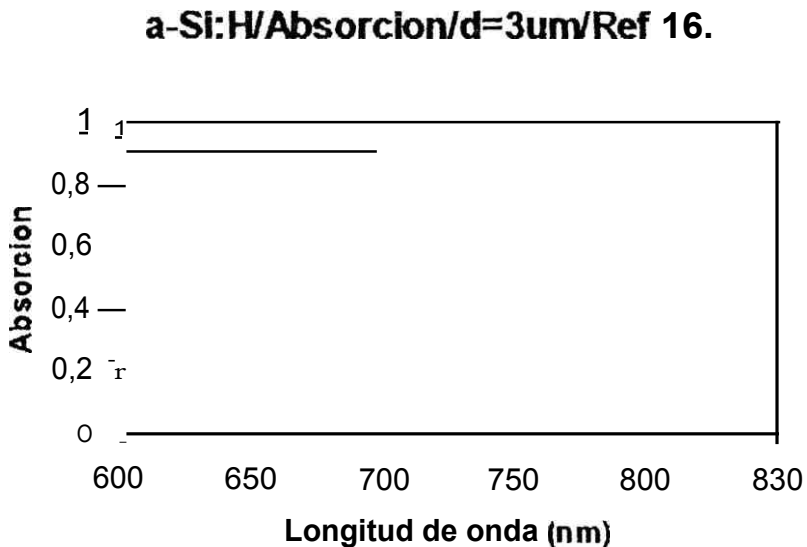


Figura 4.1 **Absortancia** espectral de A - Si:H obtenida para una muestra de 3  $\mu\text{m}$

Es de notar el comportamiento clásico del semiconductor que a partir de cierta longitud de onda crítico , en este caso 700  $\text{nm}$  aproximadamente, se

comporta el material como un cuerpo gris (absortancia máxima igual a 0.9).

En las mediciones PAS efectuadas con nuestro equipo se obtienen curvas semejantes, como se muestra en el espectro experimental de la figura 3.20, no obstante, obtenerse el valor de saturación ( $A = 0.9$ ) correspondiente en valores  $A_{PAS} \cong 0.04$ . Este mismo valor de saturación PAS se obtiene para casi todas las muestras de Silicio amorfo elaboradas en nuestro grupo de trabajo, de manera casi independiente del espesor, concluyéndose que existe un factor  $F = 22.5$ , entre el espectro A (real) y el medido por el método PAS :  $A_{PAS}$

Para espesores del orden de  $3 \mu\text{m}$  como es el caso, se puede afirmar que se trata de material ópticamente delgado en el rango transparente y ópticamente grueso en el rango de absorción, de otro lado teniendo en cuenta que para semiconductores  $\mu$  es del orden de  $100 \mu\text{m}$ , esto indica que nuestro material amorfo se comporta en el rango transparente según el caso teórico "A" del capítulo 2.1.5 y según la descripción "D" en el rango de absorción, en donde la constante de proporcionalidad encontrado experimentalmente (22.5) corresponde a los distintos factores incluidos en Q.

#### 4.2 Caso : Sulfuro de cadmio (CdS)

De modo análogo al caso de a - Si: H discutido en 4.1, en el caso del semiconductor CdS a partir del espectro referencial (Figura 2.19 / Ref. 23) se evalúa el espectro de absortancia correspondiente al espesor  $d = 0.46 \mu\text{m}$ , con el fin de comparar con el espectro  $A_{PAS}$  (Absortancia PAS) medido con nuestro equipo. En la figura 4.2 se muestra el espectro de Absortancia estimado.

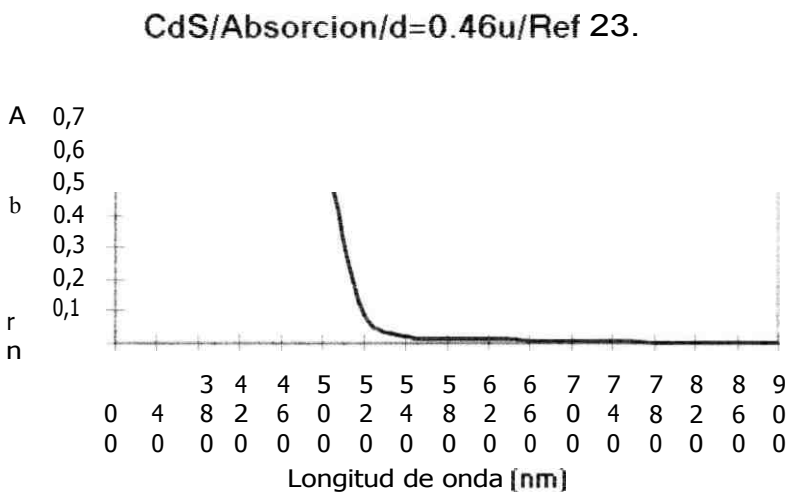


Figura 4.2 Absortancia espectral de CdS obtenida para una muestra de  $0.46 \mu\text{m}$  (calculado)

En el gráfico se puede observar el comportamiento del semiconductor CdS donde a partir de 500 nm. aproximadamente, comienza a saturarse llegando a una absorptancia máxima igual a 0.68

El resultado obtenido por el método PAS realizado con nuestro equipo se obtiene una curva semejante, tal como se muestra en el espectro experimental de la figura 3.18 donde la absorptancia llega a su valor límite de  $A_{PAS} = 0.06$ . Resultando en este caso, un factor de proporcionalidad  $F = 11.33$  entre el valor del espectro A real y el obtenido por el método PAS ( $A_{PAS}$ ). De modo análogo al caso de los semiconductores amorfos, en este caso se puede observar la buena correspondencia existente entre los esperados y los obtenidos, dejándose explicar los resultados según el caso teórico "A" y "D" del capítulo 2.1.5 (Materiales ópticamente transparentes y opacos, térmicamente gruesos), en donde la constante de proporcionalidad encontrado experimentalmente (11.33) corresponde a los distintos factores incluidos en Q. La diferente constante de proporcionalidad, comparada con el amorfo se puede explicar por las características propias cada material.

#### 4.3 Caso : Películas metálicas (Oro)

En lo que sigue centramos nuestra discusión de los resultados obtenidos para los tres espesores ya descritos :

##### 4.3.1 Oro: $d = 21 \text{ nm}$

El espectro de absorción PAS medido (figura 3.35) no se asemeja en lo mínimo al espectro de absorción esperado para ese espesor (figura 3.36), de otro lado, de los parámetros propios de oro podemos estimar su "espesor óptico"  $L_a = 40 \text{ nm}$  y su "espesor térmico"  $\mu \cong 600 \text{ pm}$ , correspondiendo su descripción teórica (sección 2.1.5) a una muestra "ópticamente transparente" y "térmicamente delgada", para la cual realizando aproximaciones del tipo : Absortancia  $1 - \exp(-\alpha d)$   $\alpha d$ , se obtiene:

$$K_A \alpha d \propto \omega$$

Con lo cual se justifica que para estos espesores la respuesta PAS es proporcional al coeficiente de absorción  $\alpha$  de la muestra. En la figura 4.3 se muestra la dependencia espectral del coeficiente de absorción  $\alpha$  ( $\mu\text{m}^{-1}$ ) tomado de la referencia 14. Comparando este espectro con el obtenido por el método PAS se ve una buena correspondencia, destacando el hecho de ocurrencia de un mínimo espectral en  $\sim 500 \text{ nm}$  y un crecimiento de la

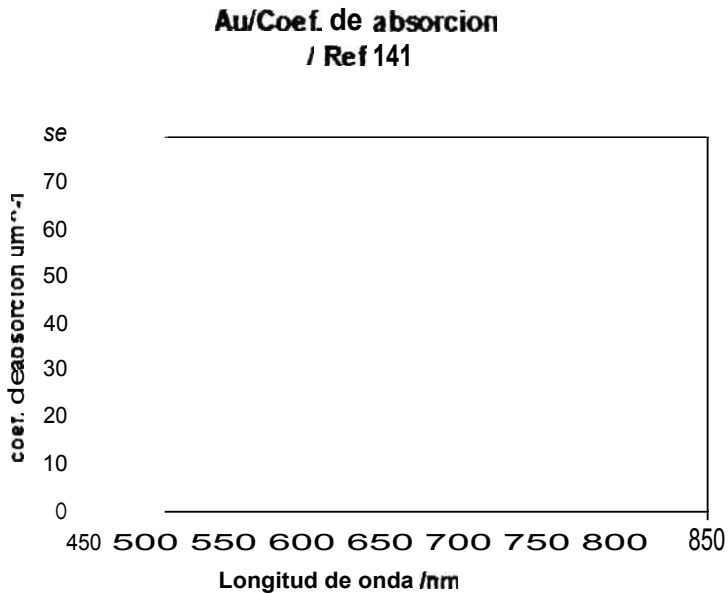


Figura 4.3: Coeficiente de absorción espectral ( $\mu\text{m}^{-1}$ ) / Ref. 14/

respuesta hacia longitudes de onda mayores. La ocurrencia **PAS** de este mínimo así como un máximo relativo en  $\sim 680 \text{ nm}$  y un mínimo relativo en  $800 \text{ nm}$ , no depende mucho del espesor, ya que ocurren en las mismas posiciones para espesores menores. Una explicación de este comportamiento aún no se tiene, para lo cual se hace necesario un mayor estudio experimental. En las referencias encontradas (por ejemplo Ref. 9) se presentan resultados semejantes efectuados por la técnica **PAS** referentes a recubrimientos delgados ( $\sim \text{nm}$ ) de oro sobre folios, en donde se muestra que una capa de  $8 \text{ nm}$  va a producir el mayor efecto: Señal **PAS** mínima 500 y respuesta máxima para longitudes de onda mayores y menores.

La explicación que se da a la respuesta **PAS** particular de películas delgadas metálicas, como el caso de oro descrito, es una posible interacción con los **plasmones** superficiales del material, lo cual todavía es una conjetura.

#### 4.3.2 Oro: $d = 33 \text{ nm}$

Los espectros de absorción **PAS** obtenidos para muestras de espesores  $d \geq 30 \text{ nm}$  (por ejemplo Fig. 3.33) muestran la misma tendencia que la respuesta esperada (fig. 3.34) un decaimiento **asimótico** hacia longitudes



de onda mayores: No obstante, para longitudes de onda muy grandes la señal PAS empieza a saturarse. La respuesta espectral PAS se puede explicar, si se tiene en cuenta que para espesores medios de la película de oro, las muestras se comportan teóricamente en el límite de "ópticamente delgadas", sobre todo a partir de cierto rango ( $\lambda > 500 \text{ nm}$ ). De la teoría expuesta en la sección 2.1.5 se observa que para muestras "ópticamente delgadas" y "termicamente delgadas" (caso A), la respuesta fotoacústica  $\Delta A$  resulta un valor proporcional a  $a^*$

$$\Delta A = K_A a^* \lambda^{-1}$$

Con lo cual, es claro que los valores FAS deberían mostrar una semejanza con los espectros de absorción y empezar a saturarse para longitudes de onda largas.

El efecto de saturación se va a observar de manera mas notoria cuanto mayor sea el espesor de la muestra (Caso 4.3.3).

Es de observar, que entre el espectro de absorción real y el espectro de absorción FAS existe un factor de proporcionalidad del orden de  $F = 12$ .

#### 4.3.3 Oro: $d = 85 \text{ nm}$

Como es de observar del espectro de absorción FAS de la muestra (fig. 3.31), muestra solo una pequeña semejanza con el espectro de absorción esperado (figura 3.32). De lo discutido en la sección 4.3.2, en referencia al efecto de saturación de muestras semigruesas, en este caso si se trata evidentemente de una muestra "ópticamente gruesa", manifestándose drásticamente el efecto de saturación en un gran rango espectral. Este resultado FAS se obtiene indiferentemente del espesor para muestras de oro con espesores mayores que  $60 \text{ nm}$ .

Los resultados descritos corresponden a muestras (películas finas) elaboradas por evaporación al vacío, técnica por la cual según la literatura /Ref. 2/ no debería ser observable la respuesta PAS, debido básicamente al alto coeficiente de reflexión, recomendándose si técnicas de análisis FAS de muestras tratadas o en polvo.

El efecto de la influencia del estado superficial de la superficie en el resultado de medición PAS se deja observar en mediciones efectuadas por otros autores, como por ejemplo en la referencia 9 de este trabajo se presenta un espectro de absorción FAS efectuada en una lamina delgada de oro (Foil) de  $20 \mu\text{m}$  de espesor (figura 4.4), en donde a modo de comparación se gráfica también el espectro de Absorción esperado (teórico) para esta misma muestra.

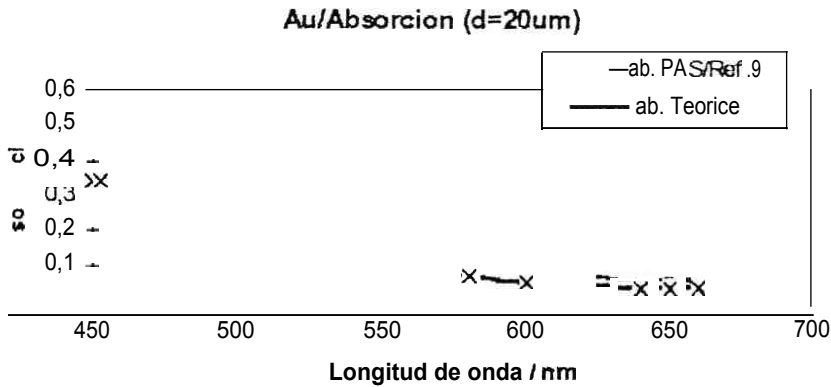


Figura 4.4: Absortancia espectral para una capa de oro de 20 μm, medida por la técnica fotoacústica /Ref. 9/ (curva discontinua) y estimada teóricamente (curva continua).

Como es de observar, las respuestas son muy semejantes, justificándose la medida por el hecho de contener la muestra cierto grado de rugosidad (o ralladuras).

### 4.3 Caso : Fotosíntesis de Maíz

Los espectros de Fotosíntesis de Maíz obtenidos por la técnica PAS en este trabajo (por ejemplo: fig. 3.41) coinciden plenamente con los presentados en la Literatura (fig. 2.20). La respuesta Fotoacústica de este tipo de muestras (plantitas jóvenes de maíz) se dejan explicar por la teoría correspondiente a muestras "ópticamente transparente" y "térmicamente gruesa", correspondiendo al caso C de la sección 2.1.5.

$$Q_C = K_C a \mu l \omega^{-1/2}$$

Las respuestas PAS obtenidas en este trabajo son validas en general en el rango de 500 nm hasta 2000 nm, debido a las limitaciones impuestas por la Lampara utilizada (Lampara Halógena), siendo muy inciertos los valores obtenidos fuera de estos rangos.

## 5 Conclusiones

El objetivo central de este trabajo de Tesis **fué** el de implementar un **espectrómetro Fotoacústico** y aplicarlo a diversos tipos de muestras de Interés, lo cual se ha realizado satisfactoriamente :

- A Se ha construido y evaluado diversos tipos de celdas **fotoacústica** de alta sensibilidad.
- B Se ha optimizado el equipo **PAS** y determinado sus características básicas : Rangos de sensibilidad espectral y calibraciones **radiométricas**.
- C Se ha desarrollado algoritmos que permiten calcular de manera precisa la **absortancia** de muestras a partir de sus constantes ópticas ( $n$ ,
- D Se ha efectuado e interpretado medidas sistemáticas **PAS** en muestras de :
  - Silicio amorfo hidrogenado
  - Sulfuro de Cadmio
  - Películas finas de Oro
  - Plantitas de Maíz
- E Se ha comprobado la potencialidad del método **Fotoacústico** en el estudio de este tipo de muestras.

## 6 REFERENCIAS

- /11 James, J.F. and R.S. Stenberg. "The Design of Optical Spectrometers"  
Chapman and Hall Ltd. London 1969
- 121 Rosencwaig, A. "Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy".  
J. Wiley & Sons, NW York, 1980.
- 131 Agreda, Jesús : "Desarrollo de un sistema de espectroscopia Fotoacustica  
y su aplicación a muestras sólidas"  
Tesis de Maestría / UNI / Abril 1992
- 141 Salazar, Julio : "Construcción de un **espectrómetro** múltiple en el UV/vis/IR  
para **transmitancia, reflectancia y absorción fotoacustica**"  
Tesis de Licenciatura / UNI / Nov. 1992
- /5/ Castañeda, **Saul** : "Elaboración de películas finas **semiconductoras** de silicio  
amorfo hidrogenado por descarga **plasmatica** y su  
**caracterizacion fotoacústica**"  
Tesis de Maestría / UNI / UNMSM / Abril 1994
- 161 León, Jorge : "Elaboración de películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado  
por **glow discharge DC** y su **caracterizacion eléctrica y óptica**"  
Tesis de Licenciatura / UNI / Nov. 1996
- 171 Zegadi, A. Slifkin, M.A. y. Tomlinson R.D.  
"A photoacoustic spectrometer for measuring subgap absorption  
spectra of s emiconductors".  
Rev. Sci. Instrum. 65 (7), July 1994
- 18/ Ferreira da Silva, A. y Col.  
"Photoacoustic spectroscopy of GaAs/Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As heterostructure  
grown by molecular beam epitaxy"  
J. Appl. Phys. 78(8) Oct. 1995 (in press)
- 191 Azuma, K. y Yamada, T.  
"Photoacoustic study of metal-Film/metal-Foil System"  
Journal de Physique . Coll. C6, Supp. N ° 10, T 44 , Oct. 1983
- /10/ Pereira, A. y Colegas  
"In vivo and in situ measurements of spectroscopic and photosynthetic  
properties of undetached maize leaves using the open photoacoustic cell  
technique"

Plant Science 96 (1994) 203 - 209

- /11/ Valera, A.: "Energía Solar "  
Ed. Hozlo, 394 pag. Lima/Peru 1993
- /12/ Wooten, Frederick  
"Optical properties of solids"  
Academic Press, N.Y. 1972
- /13/ Valera, A.: "Electricidad Solar"  
Ed. Ciencias /UNI 1986
- /14/ Heavens, O.S. "Optical Properties of thin Solid Films"  
Butterworths Sci. Pub. Londres 1955
- /15/ Pedrotti, F y Pedrotti, L.: "Introduction to Optics"  
Prentice Hall. N.J. 1993
- /16/ Sze, S.M. : "Physics of Semiconductor Devices"  
John Wiley & Sons, N.Y. 1981
- 1171 Pereira A, Zerbetto M, Silva G, Vargas H, da Silva W, de O Neto G  
Cella N and Miranda L.  
"OPC technique for in vivo studies in plant photosynthesis research"  
Meas. Sci. Technol. 3 (1992) 931 - 934, UK
- /18/ Rabinowitch, E. y Govindjee : "Photosynthesis"  
John Wiley & Sons. N.Y. 1969
- /19/ Abeles, F.: "Optical Properties of Au-Ni alloys"  
En "Metalic Solid Solutions"  
Jaques Friedel and Guinier, Editors, N.Y. 1963
- /22/ Valera, A.: "Elaboración y Caracterización física de películas delgadas  
de CdS y Si amorfo para aplicaciones fotovoltaicas"  
Tecnia, Vol 3, N<sub>o</sub> 1, 1986
- /23/ Spenke, E. : "Electronic Semiconductors"  
Springer Verlag, Berlin 1965
- /24/ Marquezini, M. Valeria.: "Aplicação da espectroscopia fotoacústica ao estudo  
In vivo da toxicidade metálica em plantas"  
Tese de Mestre em Física UNICAMP, 1990, Brasil.

/25/ C. Eyzaguirre, A. Valera. "Desarrollo de un **Espectrómetro Fotoacústico** y sus Aplicaciones a materiales **fotovoltaicos**"  
**TECNIA**, Vol. 6 Nr 1, **Pag** 29-31. Nov. 96/Lima-Peru.

**ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA DE  
MATERIALES BIOLÓGICOS MEDIANTE DIVERSAS  
SITUACIONES EXPERIMENTALES HACIENDO  
USO DE LA TÉCNICA OPC**

**Orientador:**

**Prof. Dr. Edson Correa da Silva.  
Jefe del Departamento de Electrónica  
Cuántica, IFGW.  
UNICAMP. Inst. de Física**

**Carmen Rosa Eyzaguirre Gorvenia.  
Alumna de Maestría de la Universidad  
Nacional de Ingeniería - Fac. Ciencias.  
Lima - Perú.**

**Campinas, Noviembre de 1994**

# ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA DE MATERIALES BIOLÓGICOS MEDIANTE DIVERSAS SITUACIONES EXPERIMENTALES HACIENDO USO DE LA TECNICA OPC

El tema desarrollado en el presente trabajo es la aplicación de la espectroscopia **fotoacustica** en materiales biológicos, para el estudio de la fotosíntesis en las plantas, utilizando la técnica **fotoacustica** de célula abierta (Open **Fotoacoustic Cell-OPC-**), realizado en el Laboratorio de **fototérmica** y Resonancia Magnética del Departamento de Electrónica Cuántica Bajo la orientación del Prof. Dr. **Edson** Correa da Silva. El periodo de trabajo fue desde el 29 de Agosto DE 1994 al 15 de Noviembre de 1994.

## INTRODUCCION

Los mecanismos de generación de señal **fotoacustica** son básicamente difusión térmica, expansión térmica, flexión **termoelastica**, evolución de fases (presión). Todas estas formas de mecanismos de generación de señal **fotoacustica** son detectados por micrófonos existentes en las células **fotoacusticas**.

El modelo teórico para el mecanismo de difusión térmica en muestras sólidas para la detección **fotoacustica** convencional fue propuesta por **Rosencwaig - Gersho**, su **fundamentacion** teórica parte del principio de que cualquier luz absorbida por el sólido es convertido totalmente o parcialmente vía procesos de excitación no **radiativas** dentro del sólido, generando calor.

El efecto **fotoacustico** investiga esencialmente procesos de **desexcitacion** no **radiativas** que ocurren en un sistema el cual es periódicamente excitado por la absorción de la luz modulada. La sensibilidad selectiva de esta técnica hace de ella excelente para el estudio en muestras **sintetizantes** tal como las hojas de las plantas.

La técnica **OPC** es particularmente apropiada para el estudio "in vivo" e in **situ**" de hojas vegetales, obteniéndose medidas de la actividad fotosintética como la cámara de aire convencional, la técnica **OPC** utiliza un micrófono de **electreto** comercial el cual tiene una cámara de aire propia la que servirá como medio transmisor.

Sabemos que el proceso de fotosíntesis consiste en la conversión de parte de la energía absorbida por los vegetales verdes, en energía química seguida de la liberación de oxígeno. Este proceso puede ser representado a través de la **ecc.** química dada por:



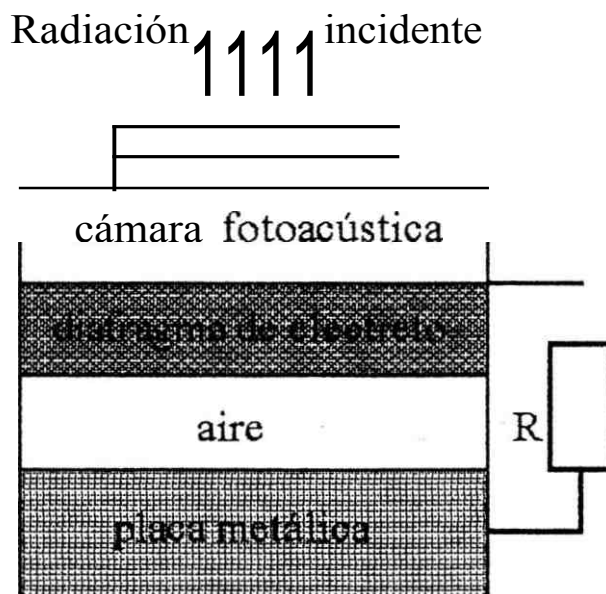


El primer termino del lado derecho de la ecuación representa los productos sintetizados a través de la energía almacenada por la hoja y el ultimo representa el oxígeno **evoluido**.

Medidas **fotoacusticas** en hojas vegetales nos proporcionan informaciones cuantitativa sobre los aspectos del proceso fotosintético, a saber, la energía **fotoquímica** almacenada y la evolución del oxígeno.

### DESCRIPCION DE LA CELULA OPC.

En la siguiente figura se muestra la sección transversal del detector OPC:



Cuando la luz modulada incide sobre la muestra **absorbedora** provocan una variación de presión en la cámara con la misma frecuencia de modulación de la radiación incidente. Este causa **deflexiones** en el diafragma del micrófono induciendo un voltaje  $V$  en la resistencia  $R$ . Este voltaje es **realimentado** en un **preamplificador FET** que ya viene acoplado en la cápsula del micrófono. El voltaje de salida del micrófono está relacionado entonces con las variaciones periódicas temporales de presión de la cámara.

En medidas **fotoacusticas** de muestras de hojas (vegetales), la señal **fotoacustica** tiene dos contribuciones principales:

- (a) La contribución **fototermal**, la cual es una onda acústica producida por el flujo de calor periódico en la hoja.
- (b) La contribución **fotobárica**, la cual es la onda acústica producida por la evolución periódica de oxígeno resultante de los aparatos de excitación fotosintética.

Además de esas contribuciones existe una denominada pérdida **fotoquímica** que hace que la señal disminuya. En este caso parte de la luz absorbida por la hoja es gastada en las reacciones químicas disminuyendo la cantidad de luz absorbida que es transformada en calor.

Una particularidad de la señal **fotoacústica** es la presencia de dos señales simultáneas en bajas frecuencia de modulación  $f < 200 \text{ Hz}$  y la presencia de señal **fotoacústica** puramente térmica en frecuencias de modulación superiores a 200 Hz.

La evolución modulada de oxígeno y la pérdida **fotoquímica** pueden ser eliminadas simultáneamente con el auxilio de una luz blanca no modulada y bastante intensa, esto es, superior a la luz modulada (cerca de 10 veces mayor) juntamente con la luz modulada. La luz de fondo no interfiere en la señal **fotoacústica**, ya que no es modulada, la intensidad de esta luz debe ser suficiente para saturar la actividad fotosintética de la planta. De esta forma el oxígeno será liberado continuamente no afectando la señal **fotoacústica**, y toda la energía gastada en las reacciones químicas será proporcionada por la luz de fondo, resultando de este modo en una máxima conversión de luz modulada absorbida en calor.

### **Efecto negativo**

Utilizando bajas frecuencias de modulación, la contribución **fotoacústica** esta presente. Si en este caso se adiciona la luz blanca de fondo la señal **fotoacústica** disminuye porque la evolución de oxígeno modulado es eliminado. Este es el denominado efecto negativo.

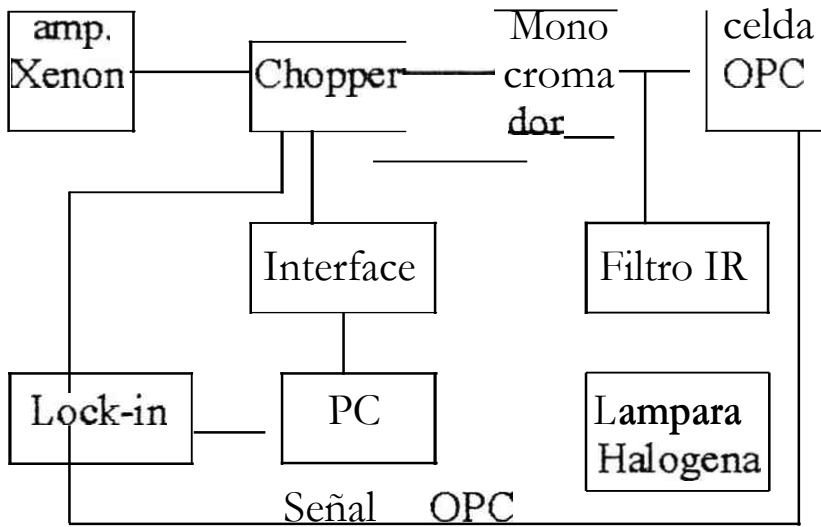
### **Efecto positivo**

Si utilizamos altas frecuencias de modulación, la contribución **fotobárica** desaparece debido a la lenta difusión de oxígeno producido en los **cloroplastos** hacia la superficie, comparada con la frecuencia de modulación y solamente la pérdida **fotoquímica** interfiere en la señal. En este caso cuando la luz blanca de fondo es añadida, la señal **fotoacústica** aumenta, dado que solo hay luz modulada parte de la luz absorbida es gastada en las reacciones químicas de la fotosíntesis. Este es el denominado efecto positivo. A este efecto se encuentra ligada la energía almacenada.

La ocurrencia o no de uno de otro sistema de estos mecanismos y la predominancia de uno sobre otro depende de las condiciones experimentales así como del material a ser estudiado.

## ARREGLO EXPERIMENTAL

La siguiente figura muestra el arreglo experimental de la técnica OPC para la obtención de la señal **fotoacústica**:



Una luz proveniente de una lampara de **Xenon** de 1000W pasa a través de un Chopper mecánico el cual modula la luz y luego pasa a través de un mono **cromador** obteniéndose así una luz monocromática excitada que pasa a través de una fibra óptica homogénea bifurcada que lo lleva hacia la célula **OPC** donde se encuentra la muestra.

La luz directa no modulada provista por una lampara halógena fue pasada a través de 6 cm. de ancho de agua que se utilizo como filtro infrarrojo proporcionando una mejor saturación fotosintética, dicha luz filtrada entra por una de las ramas de la fibra óptica para **convinarsse** luego con la luz modulada y llegar así sobre la muestra la cual se encuentra en la parte superior del instrumento **OPC**, la hoja fue acondicionada al micrófono con ayuda de grasa de vacío. La amplitud y la fase de la señal **OPC** fueron analizados por un amplificador **lock-in** durante la medición de la actividad fotosintética, y el amplificador **lock-in** fue **interfaceado** con un **microcomputador** para leer la amplitud y la fase de la señal **OPC** cada 2 segundos.

## **CASOS EXPERIMENTALES**

En los experimentos **realizados** con la técnica **OPC** se **util** ó plantas de maíz cuyas edades oscilaron entre 16 y 38 días, las cuales fueron plantadas en pequeños vasos, en la mayoría de los casos experimentales la hoja no fue separada de su tallo, de este modo pudimos analizar una misma hoja por varias veces, inclusive acompañar el desenvolvimiento fotosintético de la planta.

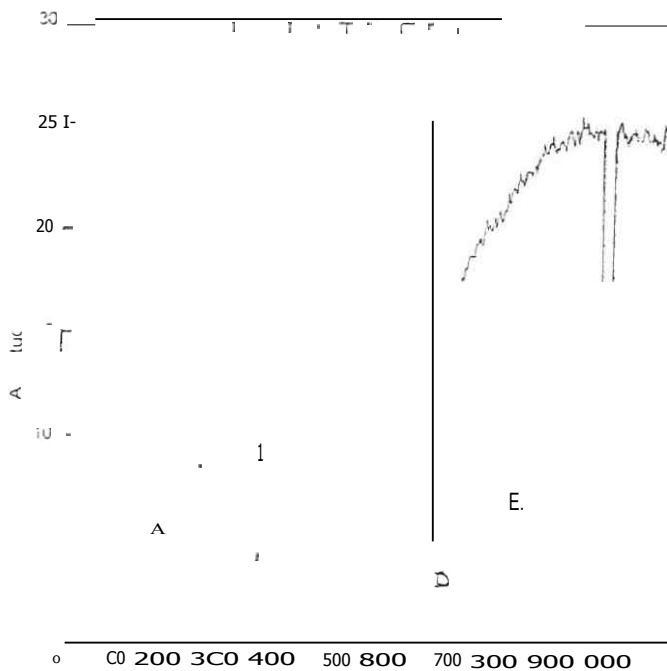
La longitud de onda de la luz modulada será en todos los casos experimentales de 680nm, ya que este es el pico de absorción de la planta (clorofila) y la frecuencia de modulación será de **17Hz** excepto para el caso en el cual se desea observar el efecto positivo en cuyo caso la modulación será de **250Hz**.

Todos los gráficos nos muestran la señal **fotoacústica** en relación al tiempo.

A continuación se muestran algunos de los mejores resultados obtenidos, acompañados de una respectiva explicación.

## EXPERIMENTO 1

### Maíz 01C: (común), edad 16 días - Contribuciones a la señal OPC -



La planta a estudio es de maíz común de 16 días de edad, antes de acondicionarla a la cámara acústica la planta se encontraba ubicada a la sombra (luz tenue de laboratorio), la corriente de la luz modulada fue de 18 amperios y para la luz blanca se utilizó 19 V de tensión.

Dividiendo el gráfico Maíz 01C en secciones A, B, C, D, E y F, se describe a continuación cada sección.

A: La planta que inicialmente se encontraba con poca iluminación (no adaptada al oscuro), es llevada a la cámara **optoacústica** donde una de sus hojas (la segunda) es acondicionada en la célula **OPC**, y el experimento es iniciado. En el intervalo de tiempo de (0-300) segundos la señal muestra que la planta se encuentra en un proceso de levantamiento de su actividad fotosintética, debido al incremento de evolución de oxígeno conforme aumenta el tiempo de iluminación en la cual la planta realiza procesos químicos.

y D: En ambos casos B y D, se añade a la luz modulada la luz blanca de fondo no modulada, por espacio de 30 segundos, de este modo se observa la contribución de evolución de oxígeno a la señal **fotoacústica** en los tiempos de 330 y 660 segundos. Para el caso D, la evolución de oxígeno en la región de estudio es la máxima porque es observado cuando la inducción fotosintética llegó al nivel de saturación en la parte C de la figura; en porcentajes se puede realizar la comparación de oxígeno: para D=100% y B=31% aproximadamente.

C: En este intervalo de tiempo la luz incidente solo es modulada y se observa que la hoja llega a una saturación fotosintética, y la **luz** modulada solo le servirá para proseguir con la fotosíntesis. Es importante observar el súbito levantamiento de la señal en el intermedio B-C, se supone que esto se debe a que la energía que da la luz blanca fue la necesaria y suficiente para hacer que esta llegue a la saturación.

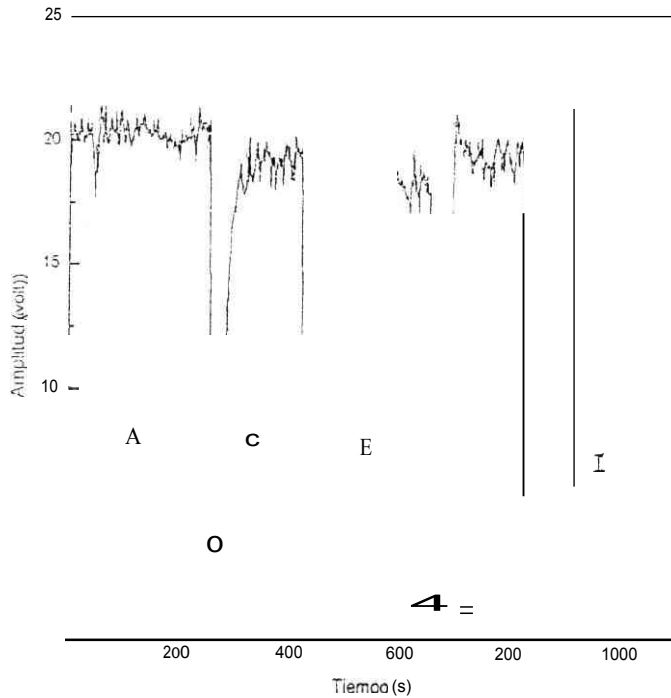
E: En este caso solo se proporciona luz modulada y nuevamente se tiene un proceso de inducción fotosintética. Este caso es diferente al caso A, pues la luz blanca que incide en la hoja en el tiempo D (305) es cuando la hoja está en la situación fotosintética, es de suponer que la energía de la luz blanca que le llega en D la utiliza para formar radicales libres los cuales inhiben la fotosíntesis y se tiene que esperar un tiempo (aproximadamente **270seg**) para que estos radicales libres sean eliminados totalmente, de manera que no sea afectada la evolución plena de oxígeno, llegando así nuevamente a una saturación fotosintética.

F: En esta parte suprimimos las dos luces moduladas y blanca no modulada observando que la señal baja, llegando casi a cero, ese intervalo pequeño de señal se debe a posibles ruidos infiltrados en los mecanismos de detección **OPC**. Aquí se puede observar las contribuciones **fotobárica** y **fototérmica** a la señal acústica.

- O Contribución de oxígeno : 84%
- T Contribución térmica : 14%
- R Contribución de ruido : 2%.

## EXPERIMENTO 2

### Maíz07: (pequeño). Con luz de fondo en diferentes rangos de tiempo



En el gráfico correspondiente a una variedad de **maíz** denominado "**pequeño**", cuya edad es **de 27** días, la frecuencia de la luz modulada es de 17 Hz. Inicialmente la planta se encuentra en el jardín al aire libre. En esta ocasión se aplicó luz de fondo para dos diferentes intervalos de tiempo, luego se retira la luz modulada y la **luz** de fondo.

En el siguiente cuadro se muestra las secciones en las que fue dividido el gráfico, condiciones de trabajo y efecto producido.

Sec.	Tiempos (s)	Luz mod. (A)	Luz no mod. (V)	Efecto
A	.... 0-252	18	0	Equilibrio fotosintético
B	250-270	18	19	Efecto negativo.
C	..... 270-410	18	0	Proceso de recuperación fotosintética
	410-450	18	19	Efecto negativo.
E	450-650	18	0	Proceso de recuperación fotosintética
F	..... 650-695		0	Efecto de ruido
G	..... 695-820	18	0	Equilibrio fotosintético
H	..... 820-910	0	0	Señal de ruido
1	..... 910-1000	18	0	Equilibrio fotosintético.

A : La luz que recibe la planta es utilizada para realizar fotosíntesis.

B y D : Comparando vemos que el intervalo de tiempo que utilizamos para observar el efecto negativo influye en la recuperación del equilibrio fotosintético, siendo más lento en E que en C, debido a que cuando incidimos luz blanca por mayor tiempo estamos afectando a la estructura de la hoja y/o como mencionamos en el experimento 1 se producen los radicales libres O los cuales inhiben la fotosíntesis.

Fy H : En ambos casos, fuentes de luz son suprimidas a diferentes intervalos observándose solo la señal de ruido.

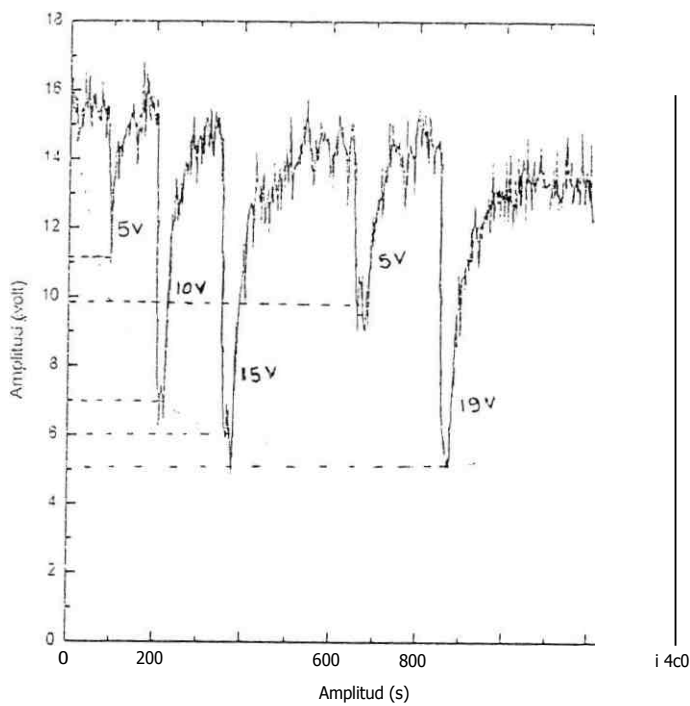
G : Se incide luz modulada pero la señal no llega al equilibrio fotosintético, pero F ayudó a levantar la señal de E pues la planta tenía energía almacenada para seguir realizando la fotosíntesis.

I : La hoja llegó a su nivel de saturación mediante el descanso de la incidencia de ambas luces, eliminando en el periodo H los radicales libres.



## EXPERIMENTO 3

### Maíz12: (pequeño) Variación de la señal OPC aplicando 5 - 10 -15 - 19 voltios para la luz blanca.



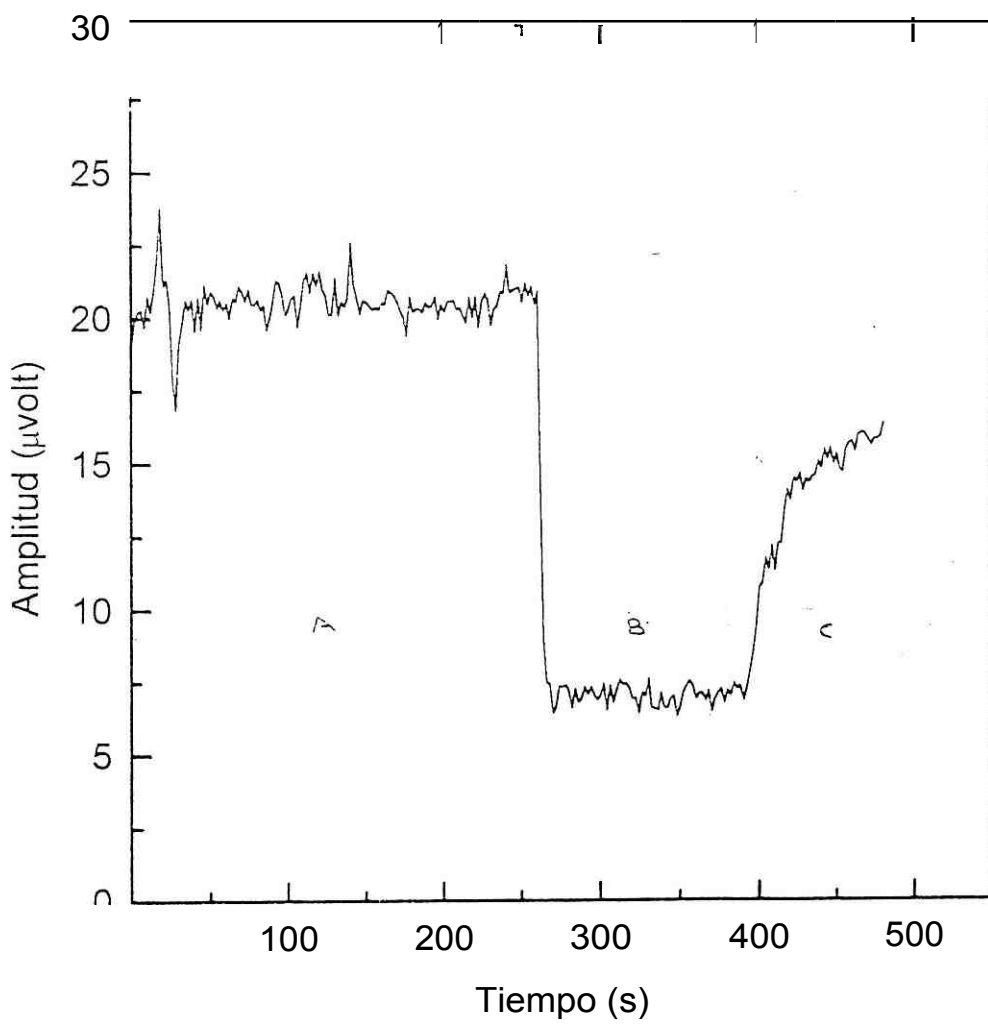
Hoja de maíz 'pequeño', edad 27 días, frecuencia de modulación 17 Hz. inicialmente la planta esta en el laboratorio con iluminación y temperatura adecuadas, luego se la lleva a la célula OPC y se realiza las mediciones variando la intensidad de la luz blanca utilizando diferentes voltajes.

El gráfico muestra la saturación de la evolución de oxígeno en función del voltaje que se le aplica a la luz de fondo. Por tanto no es necesario voltajes mayores a 20 V para observar la máxima contribución de oxígeno a la señal fotoacústica.

También se puede observar que a mayor voltaje para la luz blanca, mayor será el tiempo de recuperación al equilibrio fotosintético.

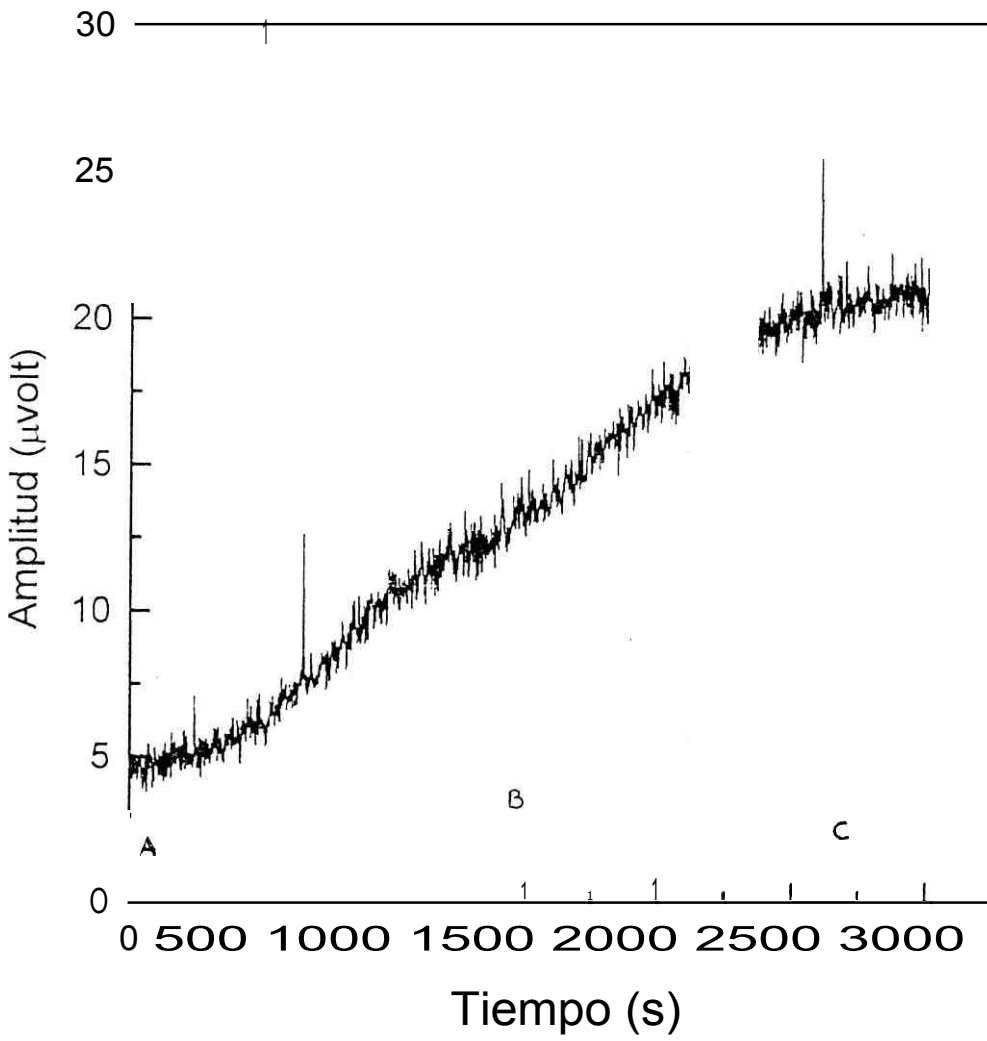
# EXPERIMENTO 4

Maiz02:(pequeño) -Efecto negativo-



# EXPERIMENTO 5

Maiz13: (pequeño), edad 28 dias  
-Adaptado al oscuro 30 minutos-



**MAIZ02:** La muestra es de maíz de la variedad "pequeño", cuya edad es de 27 días, la frecuencia de modulación es de 17 Hz, así como en los experimentos anteriores y todos los que siguen se toma la segunda hoja de la planta. Inicialmente la planta está en el laboratorio, se lleva a la cámara OPC y se espera el tiempo necesario para que llegue al nivel de saturación de la fotosíntesis, luego se procede a realizar las mediciones, obteniendo finalmente el gráfico **maiz02**. En la parte A la planta está en equilibrio fotosintético. La parte B ocurre cuando se le luz blanca de fondo a la hoja, en ese momento se observa el efecto **negativo**, que nos muestra la contribución de la evolución del oxígeno a la señal OPC. La parte C es de recuperación fotosintética.

Condiciones:

Secc.	Tiempo(s)	Luz mod.(A)	Luz no mod.(V)	Efecto
A .....	0-260	15	0	Equilibrio de fotosíntesis
B .....	260-395	15	19	Efecto negativo
C .....	395-480	15	0	Proceso de recuperación fotosintética.

**MAIZ13 :** La muestra es la misma que en el experimento anterior, la frecuencia de modulación es de **17Hz**.

En este caso la muestra que inicialmente se encontraba en el laboratorio es colocado en la oscuridad dentro de una caja cubierta con un paño negro por espacio de 30 minutos, luego de este tiempo se la coloca en la cámara OPC iluminándola solo con luz modulada. Se observa las siguientes secciones **A,B,** y C .

Sec.	Tiempo(s)	Luz mod(A)	Luz no mod.(v)	Efecto
A .....	0-250	15	0	Solo señal <b>fototérmica</b> .
B .....	250-2,500	15	0	Proceso de inducción fotosintética.
C .....	2,500-3,000	15	0	Equilibrio fotosintético

A : En este caso la contribución a la señal es solo térmica con la luz modulada.

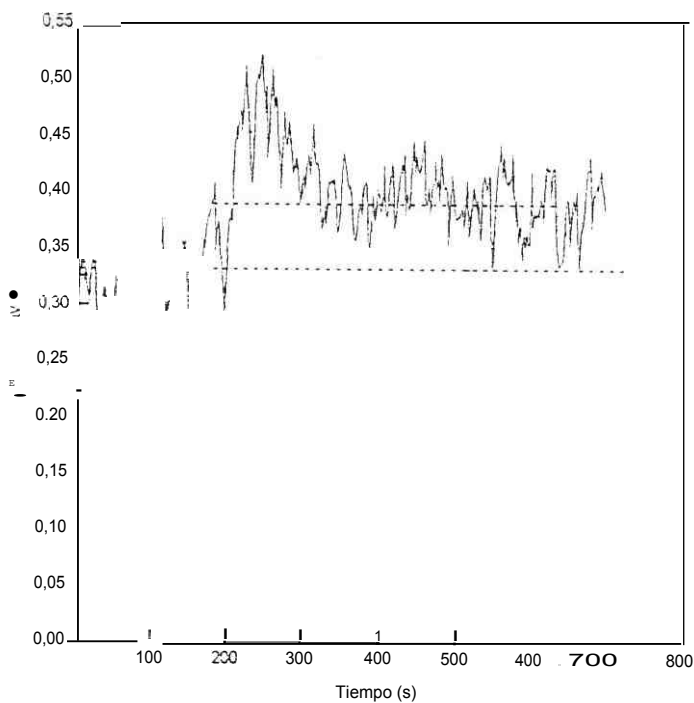
B : Muestra la razón de cambio de la evolución de oxígeno.

C : La señal es la contribución **fototérmica** y **fotobárica**.

De los experimentos 4 y 5 se puede obtener un gráfico, en la cual, se puede observar el porcentaje de pérdida **fotoquímica** que hace que la señal **fotoacústica** disminuya.

## EXPERIMENTO 6

### Maíz común, frecuencia modulada 250 Hz. - Efecto positivo -



La planta es **maíz** común de 23 días de edad, la frecuencia de modulación en este caso es de **250 Hz.** para suprimir la contribución de la evolución de oxígeno a la señal **fotoacústica.**

En A la señal solo es **fototérmica.**

En B, al ser añadida la luz blanca de fondo, la señal aumenta debido a que cuando solo hay luz modulada parte de la luz absorbida es gastada en las reacciones químicas de la fotosíntesis.

Sec.	Tiempo (s)	Luz mod. (A)	Luz no mod. (V)
A	0-200	15	
B	200-700	15	19

## EXPERIMENTO 7

En este experimento observamos la curva de respuesta a la inducción fotosintética en una misma planta, con excepción del maíz 14, luego de ser adaptada al oscuro en diferentes intervalos de tiempo.

Durante el tiempo de adaptación al oscuro las hojas vegetales pierden su capacidad fotosintética progresivamente hasta llegar al punto donde solamente un pequeño número de pigmentos con absorción en el infrarrojo, permanecen funcionando.

Cuando las plantas son iluminadas, después de un periodo de oscuridad no inician inmediatamente la fijación de **dioxido** de Carbono ni alcanzan la taza máxima de oxígeno **evoluído**.

Maíz 14 : La planta es de maíz común de 16 días de edad con adaptación al oscuro de 5 minutos, luego es llevado a la cámara **OPC** e iluminada con luz modulada de **17Hz**. desde el tiempo cero hasta **1100seg**.

Una característica que se observa es la caída de la señal en el periodo de 0-200 seg. Experiencias similares es necesario realizar varias veces para saber si esta ocurriendo realmente, pues el resultado no era esperado, aunque en muestras de Eucalipto fue observado algo similar.

Maíz 26 : Se trata de maíz común de 19 días de edad adaptada al oscuro, 8 minutos, luego de este tiempo se le incidió solo luz modulada de 17 Hz.

Se puede observar dos periodos en los cuales el comportamiento en la señal inducen dos procesos fotosintéticos diferentes; en B la señal crece más rápidamente que en C esto indica que la razón de evolución de oxígeno con respecto al tiempo es mayor en B que en C.

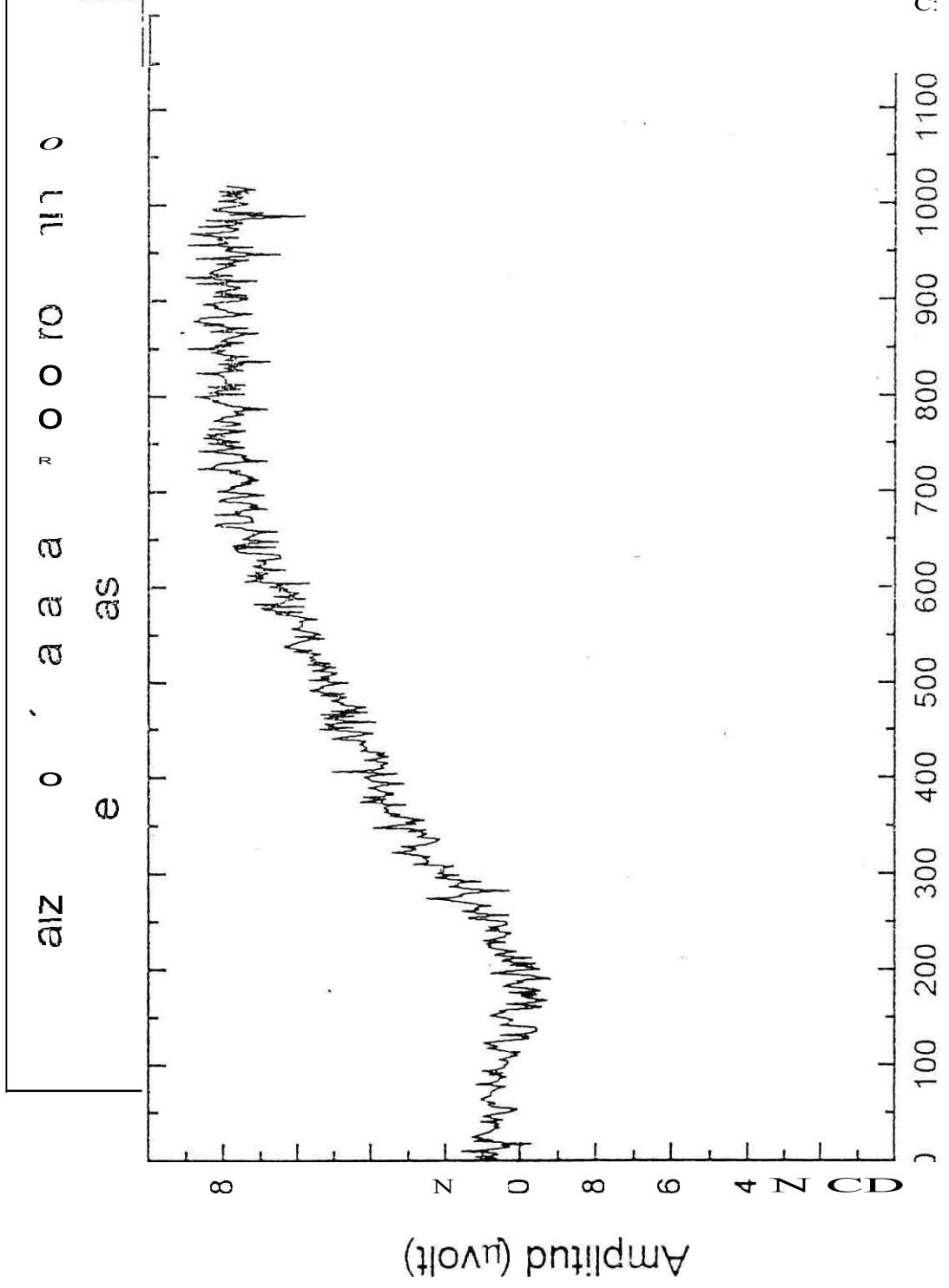
En D se llega a un nivel de saturación fotosintético.

Maíz 27 : En este caso la planta se adapta al oscuro 15 minutos, luego se incide luz modulada de 17 Hz.

En A solo existen contribuciones térmicas a diferencia del caso anterior en este caso la razón evolución del oxígeno con respecto al tiempo es constante hasta que se llega al equilibrio fotosintético en C.

Maíz 28 : La planta estuvo adaptada al oscuro por 30 minutos, también se observa en B que la razón de evolución de oxígeno es constante hasta llegar al equilibrio fotosintético en C, en A solo hay contribución térmica.

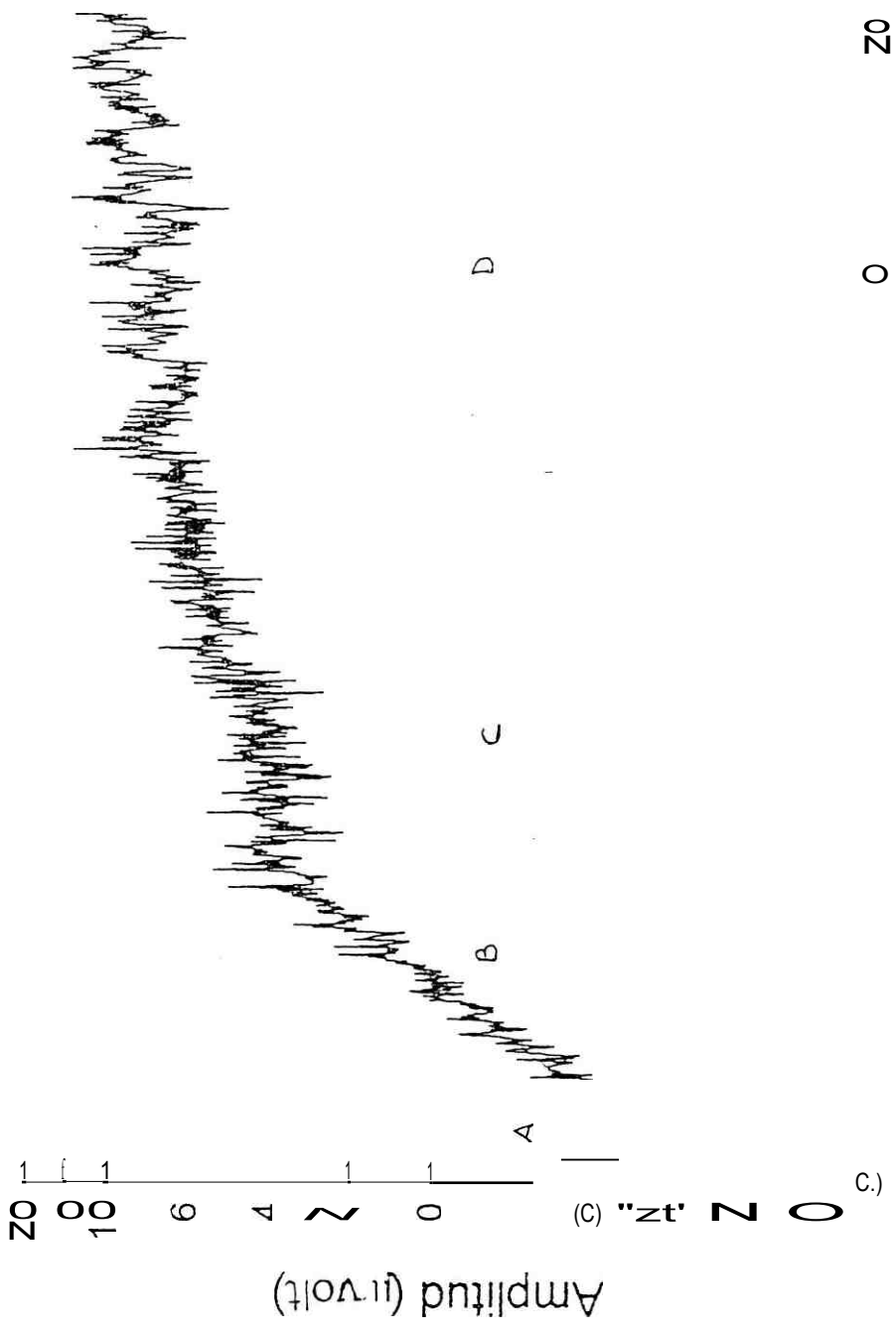
De **maíz** 27 y maíz 28 se obtiene que la razón de la evolución del oxígeno con respecto al tiempo (hasta llegar al equilibrio fotosintético) es el mismo , era de esperar, pues se trata de la misma planta y la misma hoja.



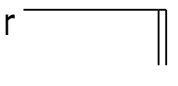
Tiempo (s)



airz 26: qm , dad 19 a a a o o o o  
 8 m Os.

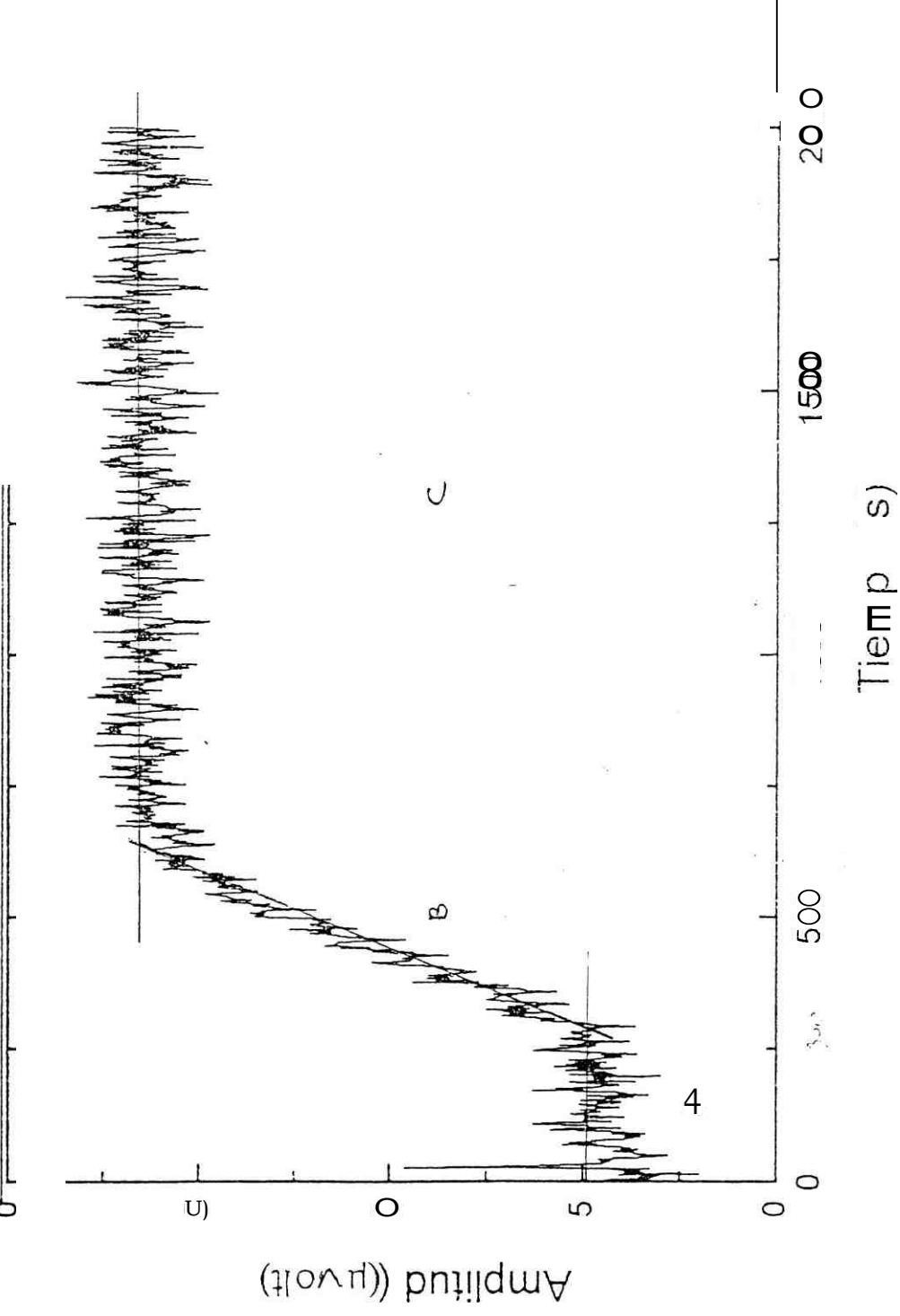


m o



Maiz 27:(comun) edad 19 dias adaptada al oscuro

15 minuto



## EXPERIMENTO 8a

En esta experiencia se utilizó luz modulada de intensidad de corriente de 15 **Amp.** y para la luz blanca de fondo una tensión de 19V

**Maiz19** **maíz** común, edad 21 días.

A: La hoja aún sigue junta al tallo, llega a su nivel de saturación fotosintética.

B : A partir de los 400 seg. la hoja es separada del tallo y es el momento desde el cual comienza la deshidratación de la hoja en su actividad **fotoquímica**, para esto la hoja fue cortada desde su base.

Registrando la señal **OPC** se observa que esta decrece llegando a apreciarse a los 1200 segundos en adelante.

**Maiz20** : se usa la misma planta que en **Maiz19**, con una hoja próxima a la de M19,

A : La hoja aún esta junto al tallo en el intervalo de 0 a 800 segundos.

B : Corto la hoja en 800 segundos y comienzo el proceso de deshidratación acompañado de la presencia y ausencia de la luz blanca por 35 seg. cada **300seg.** y se observo que la señal decrece rápidamente comparado con la M19.

Aquí se observa también un levantamiento de la señal inferior del efecto negativo, debido probablemente al calentamiento de la hoja por **la luz blanca** y la deshidratación variando sus propiedades térmicas.

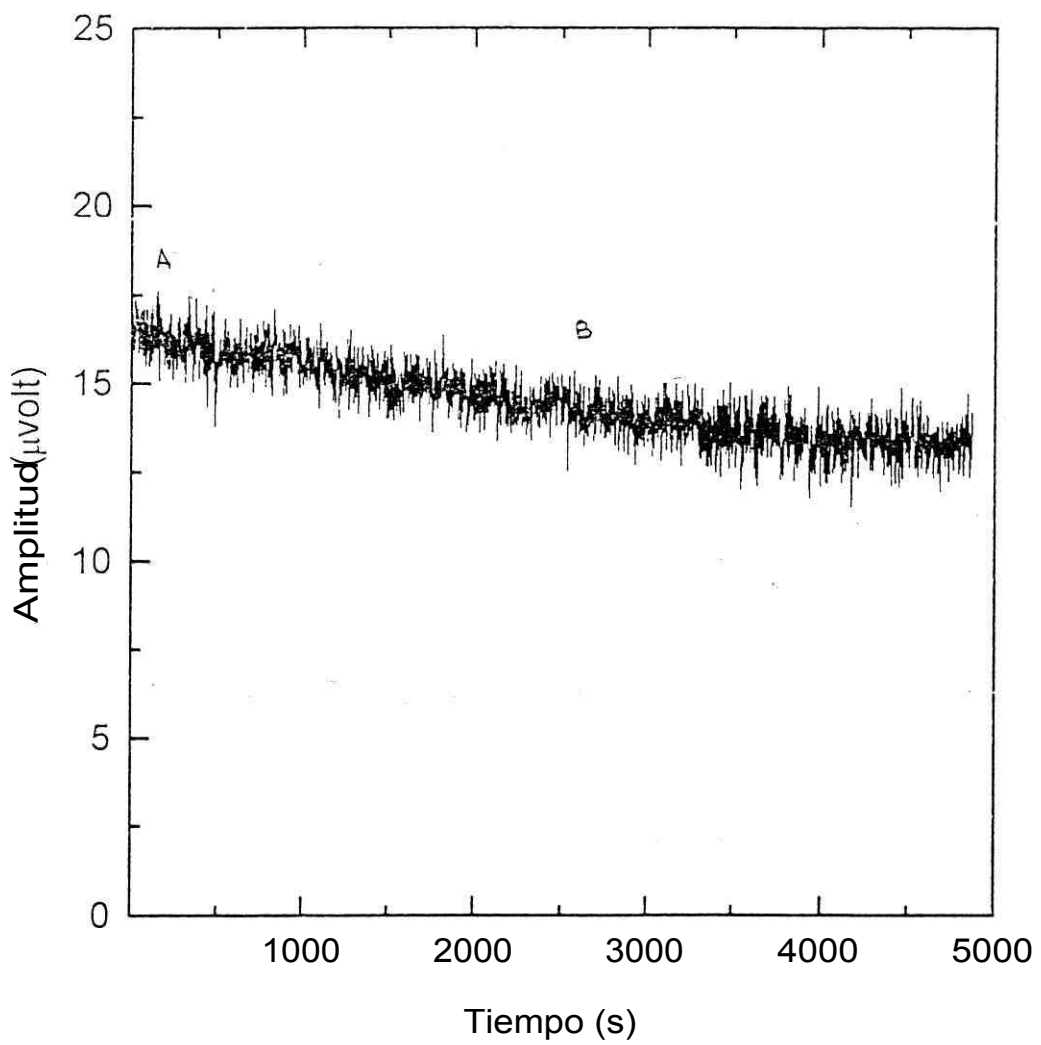
**Maiz21** : usando las hojas de planta de **maíz** de la misma edad que M19 y M20.

A : No se corta la hoja está aún junto al tallo, se realiza *un* efecto negativo , y se deja que recupere su nivel de equilibrio para proseguir con B.

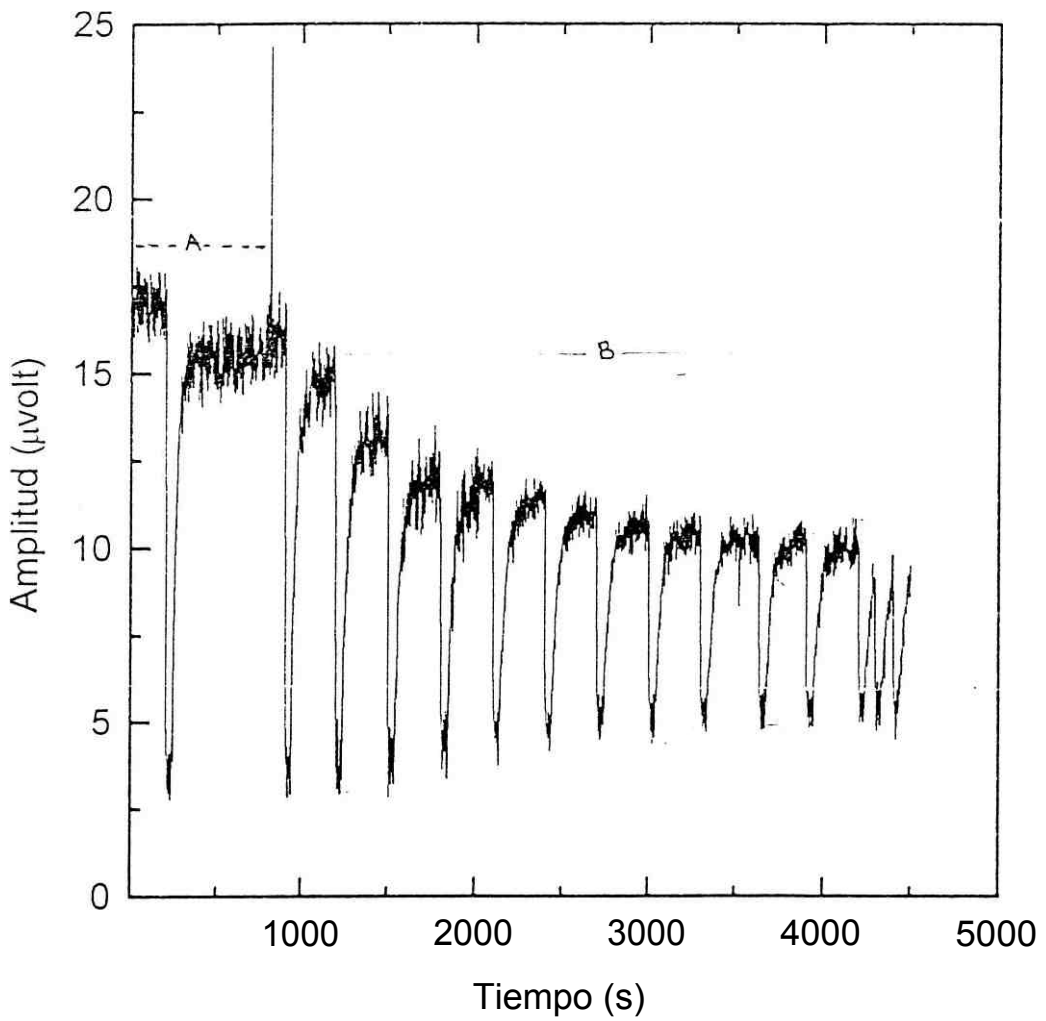
• : Solo se realiza efecto negativo con luz blanca 30 seg. cada **300seg.** y observamos un decaimiento de la señal **OPC** y no existe el levantamiento en la base del efecto negativo.

Como los resultados no fueron muy convincentes, realizamos el siguiente experimento:

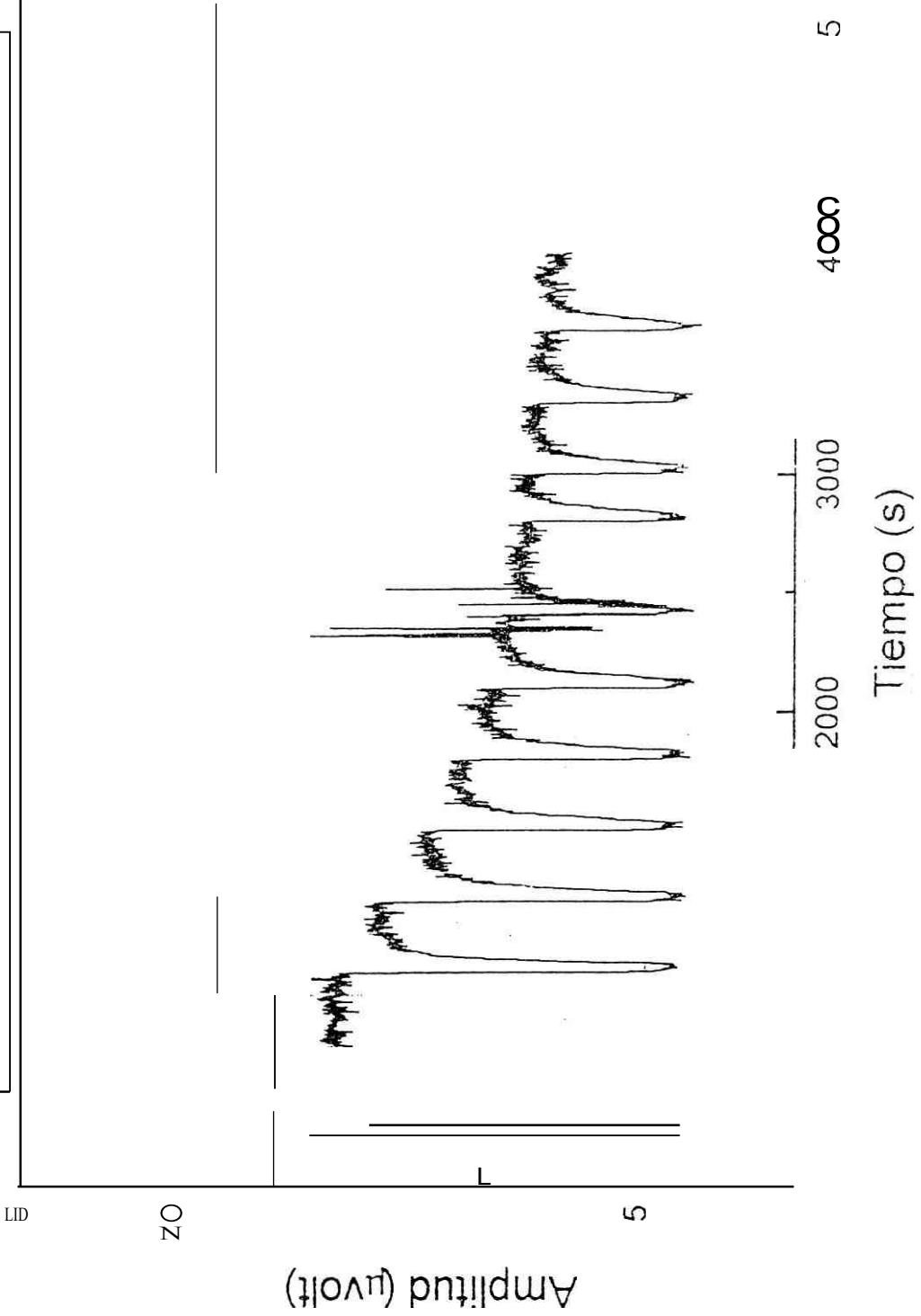
Maiz19: Efecto de deshidratación separado del tallo  
a los 400s, maíz común de 21 días



Maiz20:Deshidratacion con efecto negativo  
maiz comun de 21 dias

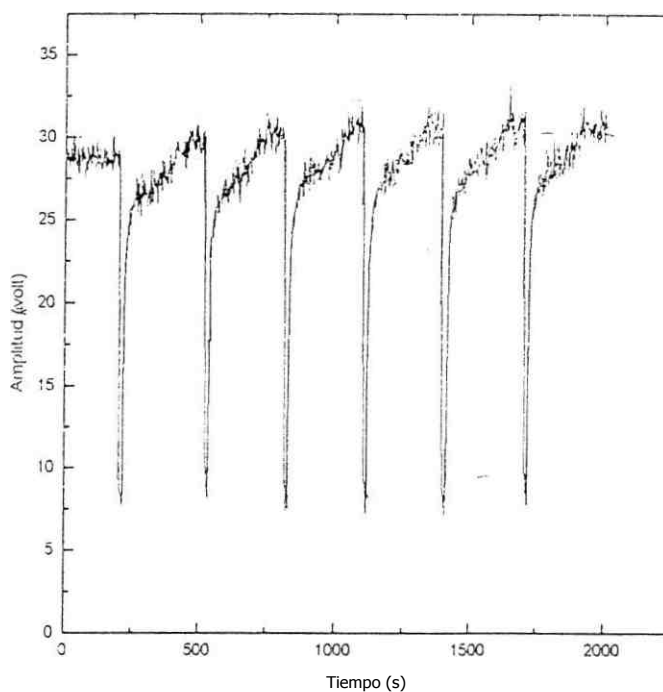


Maiz21: Efecto negativo sin separar del tallo  
maíz común de 21 días



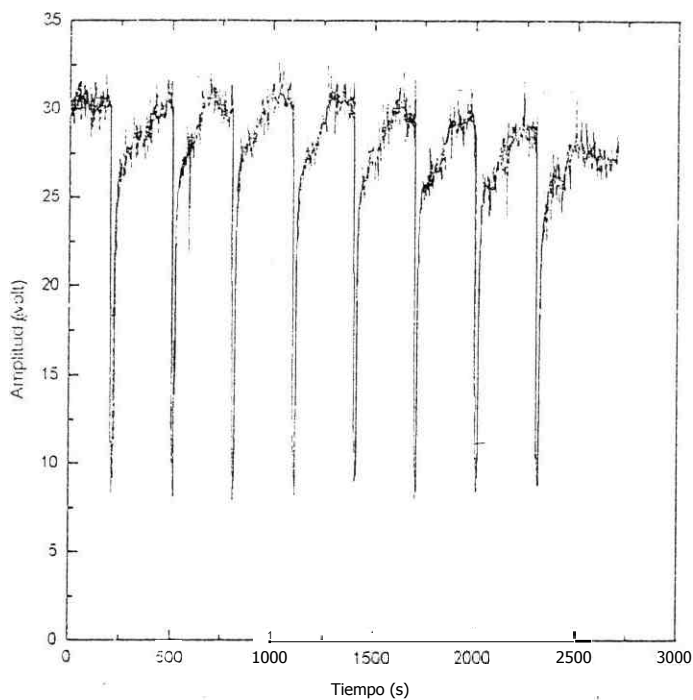
## EXPERIMENTO 8b.

### Maíz35: (común), efecto negativo, edad 37 días



Maíz 35: Maíz común edad 37 días, frecuencia de modulación 17 Hz. La planta es iluminada con luz modulada en los primeros 400 seg. luego se le aplica luz blanca (18 voltios) por espacio de 16 segundos para que la recuperación fotosintética sea rápida en los siguientes 300 seg. donde solo tiene luz modulada, esta secuencia se prosigue hasta los 2000 seg.; observándose que la hoja llega a su nivel de saturación y permanece en ella (aproximadamente en 30  $\mu\text{V}$ ), luego , para esta misma muestra realizamos el efecto de deshidratación aplicando además efectos negativos, como se muestra a continuación.

### Maíz38: (común), edad 38 días, efecto negativo y deshidratación



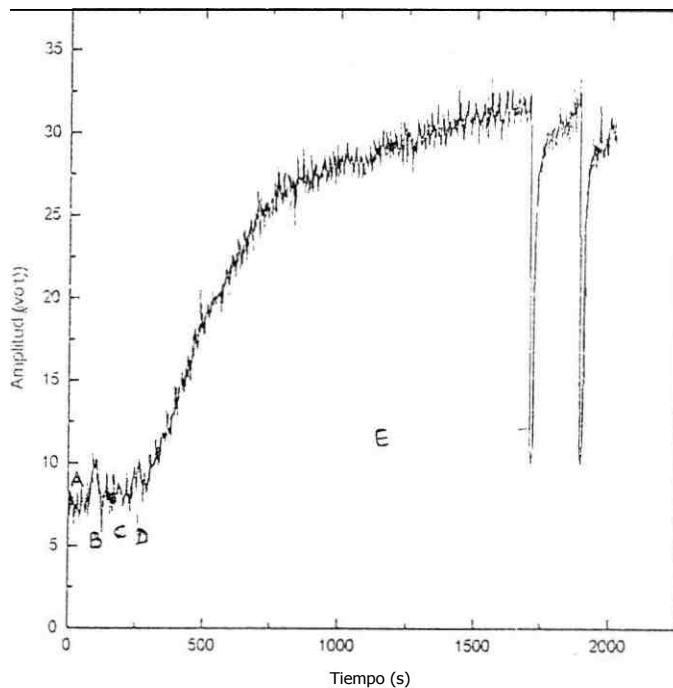
Maíz 36: De 0 a 200 segundos la planta se encuentra en equilibrio fotosintético, luego se aplica luz blanca por 16 seg. observando el efecto negativo y luego la recuperación fotosintética hasta 490 seg. En los 490 seg. se corta la hoja aproximadamente de 5cm. de longitud, después de ese instante se añade la luz de fondo ( a 18 V) por 16 seg., suprimiendo luego esta luz de fondo por 300 seg. este proceso se realiza hasta los 2500 seg.

Se observa en el gráfico el decaimiento de la señal por efecto de la deshidratación. En este caso el efecto negativo, no afecta a la señal de deshidratación, como fue en el caso de **Maíz20** del experimento anterior 8a.



## EXPERIMENTO 9

### Maíz39: (común) edad 34 días adaptada al oscuro 2 horas - Perdida fotoquímica -



La planta es de **maíz** común de 34 días. adaptado al oscuro durante 2 horas, luego se le lleva a la cámara **OPC** y se le incide luz modulada de 17Hz. durante todo el experimento.

En A y C solo hay contribución **fototérmica** debido a la luz modulada incidente.

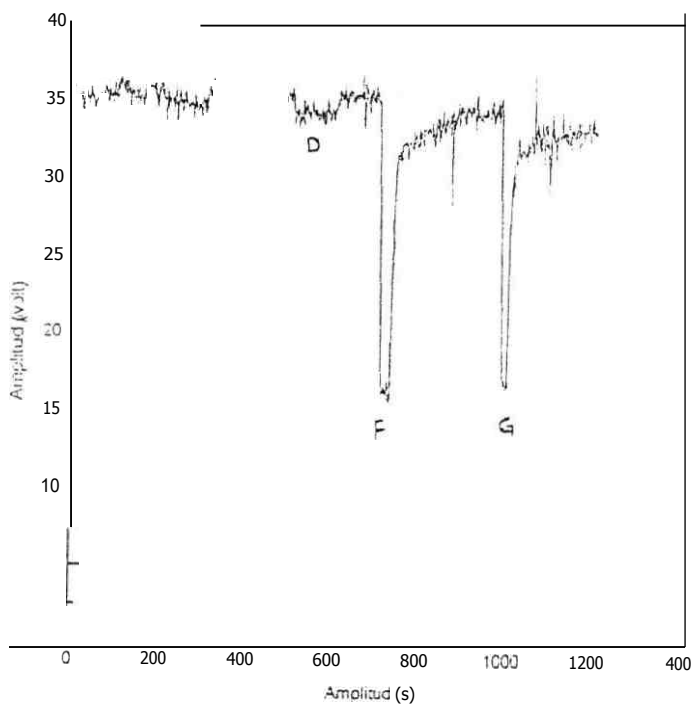
En E y D se observa el crecimiento de la señal debido a que en este intervalo de tiempo se le añade luz blanca durante 30 seg. esta radiación fue utilizada para realizar las reacciones químicas, permitiendo de este modo que la señal térmica aumente.

En D se tiene el proceso de la inducción fotosintética ya conocida llegando a la saturación.

En E una vez llegado al equilibrio se aplica luz blanca por 18 seg. llegando la señal a un nivel inferior aproximado de 10 uy; como lo muestra la figura. La diferencia entre los niveles (a) y (b) nos muestra la cantidad de la pérdida **fotoquímica**.

## EXPERIMENTO 10

### Maíz 40: (común), edad 35 días, luz blanca con filtro y sin filtro



En la planta de maíz común de 35 días de edad incidimos luz modulada de 17Hz. hasta que llegue a su nivel de saturación y luego iniciamos la experiencia.

En A solo incide luz modulada.

En B y D se añade luz blanca con filtro que elimina el rango visible, observando que la señal baja en muy poca cantidad y la recuperación es inmediata, es decir que la radiación infrarroja no afecta la recuperación fotosintética.

En F y G se añade nuevamente la luz blanca sin filtro por espacio de 30 seg. luego quitamos la luz blanca y se observa que esto afecta notablemente el equilibrio Fotosintético de la planta, puesto que la planta tomo esta energía para formar los radicales libres que inhiben la fotosíntesis.

**Anotación:**

## **Interpretación de mediciones PAS en Plantas**

De acuerdo a lo enunciado y observado en nuestras mediciones PAS en plantas, se obtienen espectros de respuesta PAS neta de las plantas (en vivo)(por ejemplo espectro 3.41), cuya distribución y orden de magnitud coincide plenamente con los espectros típicos de respuesta de la Fotosíntesis presentados en la literatura (Ref. 24) y cuya identificación, así como el método experimental empleado corresponde a Laboratorios de prestigio, líderes en este tipo de mediciones (por ejemplo: El Departamento de Electrónica Cuántica de UNICAMP).

No obstante, observaciones locales de Profesores experimentados en el tema, sugieren considerar adicionalmente los efectos de fluorescencia, que podrían estar incluidos en la respuesta PAS de la planta, además del efecto de fotosíntesis. De la literatura especializada (Ref. 18) es conocida la respuesta compleja de fluorescencia de las plantas, reportándose en todo caso una contribución muy pequeña en muestras en Vivo, sin embargo una aclaración sobre esta y otras interrogantes requiere de complementar experimentalmente con otro tipo de mediciones y **aparatajes**, lo que podría ser una línea futura de trabajo en el marea de una próxima tesis de Maestría o Doctorado.

En lo que respeta al trabajo desarrollado en esta Tesis se puede afirmar rotundamente que [se](#) ha cumplido con la tarea propuesta : Disponer de un **espectrómetro PAS** confiable y su aplicación exitosa a diversos materiales.

## REFERENCIAS.

1. **Allan Rosencwaig and Allen Gersho; Theory of the photoacoustic effect with solids. Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey 07974.**
2. Antonio C. Pereira, Miriam **Zerbetto**, **Guilherme C. Silva**, **Helion Vargas** **William J. da Silva**, **Graciliano de O. Neto**, **Norberto Cella** y **Luiz C.M. Miranda**. **OPC technique for IN VIVO studies in plant photosynthesis research.** **Meas. Sci. Technol.** 34 (1992) 931-934.
3. Antonio C. Pereira, **Laudenir M. Prioli**, **William J. da Silva**, **Graciliano de O. Helion Vargas**, **Norberto Cella** y **Juan J. Alvarado-Gil**. **In vivo and in situ measurements of spectroscopic and photosynthetic properties of undetached maize leaves using the open photoacoustic cell technique.** **Plant Science** 96 (1994) 203-209.
4. María **Valéria Marquezini**. **Aplicação da espectroscopia fotoacústica ao estudo " in vivo " da toxicidade metálica em plantas.** **Tese de Mestrado em Física, 1990.**
5. Miriam **Zerbetto**. **Aplicações da espectroscopia fotoacústica ao estudo de sistemas biológicos.** **Tese de Mestrado em Física, 1993.**
6. Antonio Carlos Pereira. **Contribución por espectroscopia fototérmica al estudio de sistemas biológicos** Tesis de Doctorado, 1993.
7. **Eugene Rabinowitchch and Govindjee.** **Photosynthesis** 1969.

## **Anotación:**

### **Interpretación de mediciones PAS en Plantas**

De acuerdo a lo enunciado y observado en nuestras mediciones **PAS** en plantas, se obtienen espectros de respuesta **PAS** neta de las plantas (en vivo, por ejemplo espectro 3.41), cuya distribución y orden de magnitud coinciden plenamente con los espectros típicos de respuesta de la Fotosíntesis presentados en la literatura (Ref. 24) y cuya identificación, así como el método experimental empleado corresponde a otros Laboratorios (Departamento de Electrónica Cuántica de **UNICAMP**).

No obstante, observaciones locales de Profesores experimentados en el tema, sugieren considerar adicionalmente los efectos de fluorescencia, que podrían estar incluidos en la respuesta **PAS** de la planta, además del efecto de **fotosíntesis**. De la literatura estudiada (por ejemplo:Ref. 18) es conocida la respuesta compleja de fluorescencia de las plantas, reportándose en todo caso una contribución muy pequeña en muestras en vivo, sin embargo una aclaración sobre esta y otras interrogantes requiere de complementar experimentalmente con otro tipo de mediciones y **aparatajes**, lo que podría ser una línea futura de trabajo en el marco de una próxima tesis de Maestría o Doctorado.

En lo que respecta al trabajo desarrollado en esta Tesis se puede afirmar que se ha cumplido con la tarea propuesta: Disponer de un **espectrómetro PAS** confiable y su aplicación exitosa a diversos materiales.

## B Modelo RG (Rosenzweig-Gersho) del efecto Fotoacústico

En la figura B.1 se muestra esquemáticamente los elementos geométricos, en que se basa el Modelo RG. La luz modulada penetra por una ventana (usualmente de

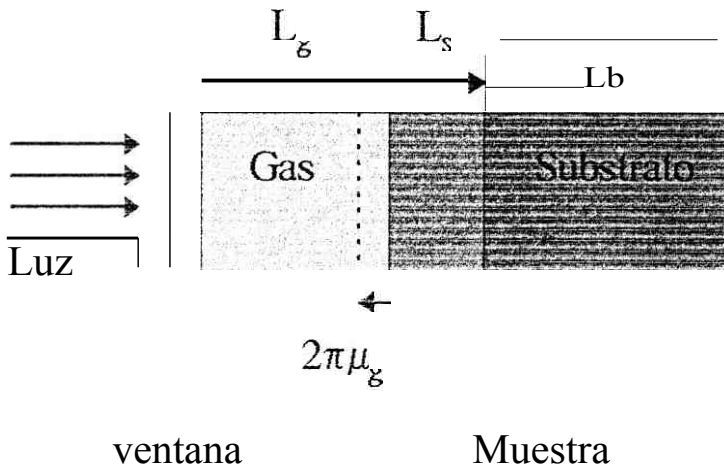


Figura B.1 : Diagrama esquemático de una celda fotoacústica convencional

cuarzo) atraviesa una zona gaseosa de espesor  $L_g$  (cámara de gas), incidiendo así sobre la muestra de espesor  $L_s$ . La muestra esta sostenida por un soporte (substrato) de espesor  $L_b$ . Acoplada a la cámara de gas se encuentra un micrófono que detecta variaciones de presión en el gas.

Considerando que la luz modulada (monocromática) puede ser descrita por una ecuación del tipo:

$$I_0(t) = (1/2) I_0 (1 + \exp i\omega t)$$

donde  $I_0$  es la intensidad del haz de luz incidente ( $Wcm^{-2}$ ) y  $\omega$  es la frecuencia de la modulación.

Una parte de esa radiación es absorbida por la muestra, según la ley de Beer

$$I(x,t) = I_0(t) \exp -\beta x$$

correspondiendo la distancia  $1/\beta$ , al trecho en el cual el haz incidente se reduce a  $1/e$  de su valor inicial, definiendo así el "espesor óptico".

En la interacción de la luz con la muestra pueden ocurrir diversos procesos (radiativos, fotoquímicos, etc.). En el modelo RG se considera solo una respuesta térmica, por tanto, la densidad de calor producida en cualquier punto  $x$  de la muestra por unidad de tiempo esta dada por :

$$s(x,t) - (d/dx)I(x,t) = (1/2) \beta I_0 \exp(-\beta x) (1 + \exp(i\omega t))$$

donde  $x$  asume valores positivos, pues la muestra se extiende desde  $x = 0$  hasta  $x = L_s$ .

En su forma mas simple, el modelo supone una variación de la presión en la cámara fotoacustica corresponderá a la expresión de la señal fotoacustica, para lo cual se hace necesario resolver la ecuación de difusión térmica para los tres medios en contacto: La muestra (s), el gas (g) y el substrato (b).

Las ecuaciones de difusión en los tres medios de la celda están dadas por:

$$\frac{d^2 T(x,t)}{dx^2} - (1/a_s) \frac{dT(x,t)}{dt} + f(x,t) = 0 \quad 0 \leq x < L_s \quad : \text{Muestra}$$

$$\frac{d^2 T(x,t)}{dx^2} - (1/\alpha_g) \frac{dT(x,t)}{dt} = 0 \quad L_s \leq x \leq 0 \quad : \text{gas}$$

$$\frac{d^2 T(x,t)}{dx^2} - (1/\alpha_b) \frac{dT(x,t)}{dt} = 0 \quad L_s < x \leq L_s + L_b \quad : \text{Substrato}$$

donde :

$$f(x,t) = s(x,t)/K_s$$

$K_s$  : conductividad térmica (cal/ cm s)

$\alpha_s = \rho_s c_s$  : difusividad térmica (cm<sup>2</sup>/s)

$\rho_s$  : densidad (g/cm<sup>3</sup>)

$c_s$  : calor específico (cal/g C)

$a_s = (D/2\alpha)$  : coeficiente de difusión térmica (cm<sup>2</sup>)

$a_s = (1 + i)\alpha_s$  : coeficiente complejo de difusión térmica (cm<sup>-1</sup>)

$l_2 = 1/a_s$  : Longitud de difusión térmica (cm)

$l_3 = 1/L_b$  : coeficiente de absorción óptica (cm<sup>-1</sup>)

$L_b$  : Longitud de absorción óptica (cm).

El término  $f(x,t)$  aparece solo en el término correspondiente a la muestra, pues el modelo supone que solo ahí se produce la generación de calor.

Aplicando las condiciones de contorno y exigiendo continuidad de la temperatura y del flujo de calor en las interfaces se llega a la siguiente relación:

$$T_g = 0(0) \exp(-\sigma/x) \exp i\omega t$$

donde  $0(0)$  es la temperatura en la interfase muestra/gas y que en este caso está dada por la relación:

$$0(0) = \frac{\beta I_0}{2 K_s(\beta - \sigma_s)} : \frac{(r-1)(b+1) \exp L_s \sigma_s - (r+1)(b-1) \exp -L_s \sigma_s + 2(b-r) \exp L_s \beta}{(g+1)(b+1) \exp L_s \sigma_s - (g-1)(b-1)}$$

donde :  $r = \beta/\sigma_s$  ,  $g = K_g a_g / K_s a_s$  ,  $h = K_b a_h / K_s a_s$

El decaimiento exponencial de  $T_g$  indica que las fluctuaciones de temperatura en el gas tienden a cero para puntos distantes de la interfase muestra/gas, de tal forma que a una distancia  $\mu_g = 1/a_g$  la amplitud de la oscilación térmica ya se atenúa a  $1/e$  de su valor superficial. Por este motivo, Rosencwaig y Gersho propusieron, que solamente una pequeña capa de espesor  $27r \mu_g$ , adyacente a la superficie de la muestra es capaz de responder térmicamente a las fluctuaciones de temperatura en la superficie de la muestra. expandiéndose periódicamente, cumpliendo la función de un pistón acústico sobre el resto del gas.

Suponiendo un gas ideal de comportamiento adiabático a la acción de ese "pistón" se obtiene para la variación física de la presión, la parte real de  $\delta P(t)$  :

$$\delta P(t) = \frac{y P_0 0(0)}{(2) L_s a_s T_0} \exp i(\omega t - r/4)$$

donde  $y = c_p/c_v$  es la relación entre los calores específicos a presión ( $c_p$ ) y volumen ( $c_v$ ) constantes,  $P_0$  es la presión ambiente y  $T_0$  es la temperatura media en la superficie de la muestra.

Una oscilación temporal de la variación de presión en la celda PAS puede así ser representada por un vector (fasor) girando en el plano complejo, así:

$$\delta P(t) = Q^*_F \exp i(\omega t) \quad \text{donde } Q_F = Q_F \exp i\phi$$

La señal fotoacústica es definida como el fasor  $Q_F$ , es decir, es la componente no temporal de variación de presión en la celda.



Por tanto, la ecuación general para la señal fotoacústica es :

$$Q_F = \frac{\gamma P_o \theta(0)}{(2)^{1/2} L_g a_g T_0} \exp - i(\pi/4)$$

$$\frac{\gamma P_o |\theta(0)|}{(2)^{1/2} L_g a_g T_0} \exp i0$$

donde  $\gamma = -7\pi/4$

La ecuación que se obtiene para la señal fotoacústica es bastante complicada, y en general no es muy usada. En la practica, dependiendo de las propiedades ópticas y térmicas de la muestra, esta ecuación es simplificada, según lo expuesto en la sección 2.2.5.