



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y PRUEBA DE UN
ESPECTRÓMETRO DE ABSORCIÓN ESTIMULADA EN
CAVIDADES ÓPTICAS

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

ADRIANA MILENA LOZANO FONTALVO

TUTOR PRINCIPAL:

DR. ANTONIO MARCELO JUÁREZ REYES
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTORAL:

DR. GUILLERMO GUADALUPE HINOJOSA AGUIRRE
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS, UNAM

DR. JOSÉ IGNACIO JIMÉNEZ MIER Y TERÁN
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM

CUERNAVACA, MORELOS JUNIO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

A Dios y a toda mi familia, quienes con su amor y apoyo incondicional, me han impulsado a siempre seguir mis sueños. Los amo inmensamente.

A Carlos González por toda la ayuda prestada durante la maestría y por compartir conmigo momentos inolvidables desde nuestra llegada a México. Gracias

Al Dr. Antonio Juárez, quien siempre me ha brindado su apoyo. Muchas gracias por creer y confiar en mí, y por sus valiosos consejos durante toda la maestría. Ha sido un excelente mentor para mí.

Al Dr. Guillermo Hinojosa y al Dr. José Jiménez, miembros de mi comité tutorial, por sus consejos y por todos los favores brindados durante la maestría.

Al Dr. Thoma Siegel, por su gran colaboración en la realización de este trabajo y por su muy apreciada amistad.

A los sinodales de este trabajo: el Dr. Jesús Flores, la Dra. Argelia Perez, la Dra. Sandra Ramírez y el Dr. Thomas Siegel. Por sus valiosos comentarios y sugerencias en el escrito de esta tesis.

A mi fiel ayudante en el laboratorio: Pedro Falcón. Muchas gracias por toda la ayuda brindada en la parte de control y automatización de este trabajo.

A mis amigos: David, Luisana, Ricardo, Natalia y Cesar. Gracias por su hermosa amistad y por regalarme tantos momentos alegres. Siempre están en mi corazón.

Al CONACYT y al proyecto PAPIIT IT100613 por el apoyo económico brindados durante mis estudios de maestría.

*A MI MAYOR INSPIRACIÓN:
MI MADRE HERMOSA.*

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES DE IBBCEAS	7
2.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DIRECTA	7
2.2 APLICACIONES Y DESARROLLO DE TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN	10
2.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE AMPLIO ESPECTRO, ESTIMULADA EN CAVIDADES (IBBCEAS)	12
2.4 PRINCIPALES APLICACIONES DE IBBCEAS	14
3. TEORÍA	16
3.1 LÍNEAS ESPECTRALES	16
3.1.1 ANCHOS Y PERFILES DE LAS LÍNEAS ESPECTRALES	17
3.1.1.1 Ensanchamiento Doppler	17
3.1.1.2 Ensanchamiento por tiempo de vida	18
3.2 PRINCIPIOS DE ABSORCIÓN EN CAVIDADES ÓPTICAS	20
3.2.1 EL RANGO ESPECTRAL LIBRE	21
3.2.2 LA FINEZA DE LA CAVIDAD	22
3.2.3 CRITERIOS DE ESTABILIDAD ÓPTICA: PARÁMETROS-G	22
3.2.3 ESTRUCTURA MODAL DE LA CAVIDAD	23
3.3 PRINCIPIOS DE IBBCEAS	24

3.3.1 CUANTIFICACIÓN DE LA LUZ TRANSMITIDA	24
3.3.2 DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN	25
3.3.3 CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DE IBBCEAS	27
4. <u>CONCEPTOS EXPERIMENTALES</u>	29
4.1 MONOCROMADOR	29
4.1.1 PUREZA ESPECTRAL	31
4.1.2 DISPERSIÓN EN LOS MONOCROMADORES DE RED.	31
4.1.3 PODER DE RESOLUCIÓN DE LOS MONOCROMADORES	32
4.1.4 EFECTO DE LA ANCHURA DE LA RENDIJA SOBRE LA RESOLUCIÓN	33
4.2 DIODO EMISOR DE LUZ (LED)	33
4.3 DISPOSITIVO DE CARGA ACOPLADA (CCD)	35
4.4 ESPEJOS DIELECTRICOS DE ALTA REFLECTIVIDAD	39
4.5 SISTEMAS DE CONTROL	41
4.5.1 CONTROL DE TEMPERATURA DEL SISTEMA ÓPTICO	41
4.5.2 CONTROL PROPORCIONAL INTEGRAL DIFERENCIAL (PID)	42
5. <u>CONSTRUCCIÓN DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL</u>	46
5.1 ARREGLO EXPERIMENTAL	46
5.2 DISEÑO MECÁNICO DEL ESPECTRÓMETRO	47
5.3 CONSTRUCCIÓN Y COMPONENTES DEL ESPECTRÓMETRO	48
6. <u>ESPECTRO DE ABSORCIÓN DEL NO₂</u>	52
6.1 DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE TRAZAS DE NO₂	52
6.2 DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN MÍNIMO	57
<u>CONCLUSIONES</u>	61

APÉNDICES	62
A. HOJAS TÉCNICAS DE LOS ELEMENTOS COMERCIALES EMPLEADOS.	62
B. IMPLEMENTACIÓN DEL CONTROL PID	69
BIBLIOGRAFÍA	76

INTRODUCCIÓN

En la última década, debido a una mayor conciencia en la importancia de la calidad del aire y del control de la contaminación del mismo, se han desarrollado muchas herramientas y técnicas de diagnóstico para estudiar la concentración de contaminantes tales como NO_x, SO_x, CO, y CO₂.

Algunos óxidos de nitrógeno (NO_x) son altamente reactivos y tienen un impacto en el medio ambiente, incluso cuando están presentes en la atmósfera en concentraciones a nivel de trazas. Estos radicales actúan como oxidantes y juegan un papel crucial en la química atmosférica ya que están involucrados en el ciclo del ozono y en muchas reacciones fotoquímicas. Numerosas investigaciones se han centrado en el entendimiento de estas complejas interacciones [1] [2]. Aunque hay fuentes naturales de NO_x como por ejemplo los procesos biológicos del suelo, las descargas atmosféricas e incendios forestales, son las fuentes antrópicas las más importantes.

El dióxido de nitrógeno (NO₂) se produce durante la combustión a altas temperaturas en procesos industriales, durante la quema de combustibles fósiles, y de la reacción entre el nitrógeno y oxígeno atmosférico. La exposición a altas concentraciones de este contaminante ocasiona irritación en las vías respiratorias, daño en la membrana celular del tejido pulmonar y agrava los síntomas en personas con enfermedades crónicas [3]. En el último reporte anual sobre la calidad del aire (año 2011) [3], que proporciona el Sistema de Monitoreo Atmosférico en México (SIMAT), muestra que la Ciudad de México no cumple con los estándares recomendados por la Organización Mundial de la Salud (OMS), los cuales establecen valores recomendados de exposición máxima por hora de 200ppb de

NO₂ y un promedio anual de 40 ppb de NO₂. Por lo que el monitoreo y control de exposición de esta especie en particular es de vital importancia en México.

El presente trabajo surge a partir de la motivación de diseñar y construir un espectrómetro de absorción de alta sensibilidad en el Instituto de Ciencias Físicas (ICF) de la UNAM, con la finalidad de detectar y cuantificar trazas moleculares, al nivel de partes por billón (mil-millones) en especies gaseosas de interés ambiental. Con el propósito de lograr lo anterior se ha diseñado, construido y probado una espectrómetro basado en una técnica de reciente desarrollo, que ha mostrado grandes resultados (en sensibilidad y tiempos de adquisición) en la detección de trazas en gases, sólidos y líquidos [4]. Esta técnica es llamada espectroscopía de absorción de amplio espectro, estimulada en cavidades, IBCEAS (del inglés, *Incoherent Broad Band Cavity Enhanced Spectroscopy*), y como su nombre lo indica, en esta técnica empleamos una cavidad óptica compuesta de dos espejos altamente reflejantes para obtener los espectros de absorción.

Este trabajo puede ser empleado como una guía para todos aquellos que deseen desarrollar espectroscopía de absorción mediante el uso de cavidades ópticamente estables con fuentes de luz de banda ancha. En él se describen los fundamentos físicos y técnicos del espectrómetro, así como los detalles del diseño y la automatización del sistema.

La estructura de la tesis está diseñada de tal manera que el lector primero se familiarice con los antecedentes del trabajo, para luego abordar los conceptos teóricos que sustentan las diferentes partes del trabajo desarrollado. Posteriormente, se describen detalladamente los conceptos experimentales en donde se ilustran los componentes ópticos, el sistema de control y los diseños mecánicos del espectrómetro. Finalmente se presentan los resultados obtenidos al poner a prueba el espectrómetro en la detección de trazas de NO₂ y las conclusiones, en las cuales se da a conocer los alcances y logros del proyecto, así como el trabajo futuro en esta área.

ANTECEDENTES DE IBBCEAS

En este capítulo se presentan los antecedentes de la técnica espectroscópica implementada en este trabajo, IBBCEAS (del inglés, Incoherent Broad-Band Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy). Primeramente se describen las bases de la espectroscopía de absorción directa. Posteriormente se presenta la técnica que dio origen a las técnicas espectroscópicas de absorción que utilizan cavidades ópticas, conocida como Espectroscopía *ring-down* en cavidades, CRDS (del inglés, Cavity Ring-Down Spectroscopy). Finalmente se introduce brevemente a la técnica IBBCEAS y se exponen sus principales aplicaciones.

2.1 Espectroscopia de absorción directa

La espectroscopía de absorción directa es, probablemente, la técnica analítica más ampliamente usada para el estudio de átomos y moléculas en fase gaseosa y condensada. Es una técnica simple, no invasiva y que puede llevarse a cabo *in situ*. En esta técnica se proporciona, típicamente, los valores relativos de absorción como función de la longitud de onda. En un experimento de absorción directa, se mide la intensidad de la luz transmitida a través de una muestra y se compara con el valor de la intensidad antes de atravesar la muestra. La atenuación de la luz, al atravesar el medio bajo estudio, sigue la ley de Beer-Lambert. Esta ley indica que la intensidad decae exponencialmente como función del coeficiente de absorción y del camino óptico de la muestra. Una manera sencilla de enunciar esta ley es como sigue:

$$I(d, \lambda) = I_0 e^{-ad} \tag{2.1}$$

Donde I_0 es la intensidad de la luz incidente, d es la longitud del camino óptico y α es el coeficiente de absorción de la muestra. En este enfoque la medida de la absorción es genuinamente dependiente de la intensidad y su sensibilidad depende linealmente de la longitud del camino óptico. Por lo que la maximización de este parámetro es fundamental para todas las posibles aplicaciones prácticas y para definir el límite superior de sensibilidad del instrumento para determinar valores medibles de atenuación.

Un ejemplo de un arreglo experimental simplificado de absorción directa es mostrado en la figura 1. En este ejemplo la fuente de luz es un láser, y la muestra, por ejemplo un gas, está contenida en la celda. La luz láser entra a la celda por medio de una ventana. La luz atenuada sale de la celda a través de una segunda ventana y la intensidad de la luz es medida con un detector adecuado. Registrando la intensidad como función de la longitud de onda, obtenemos un espectro de absorción.

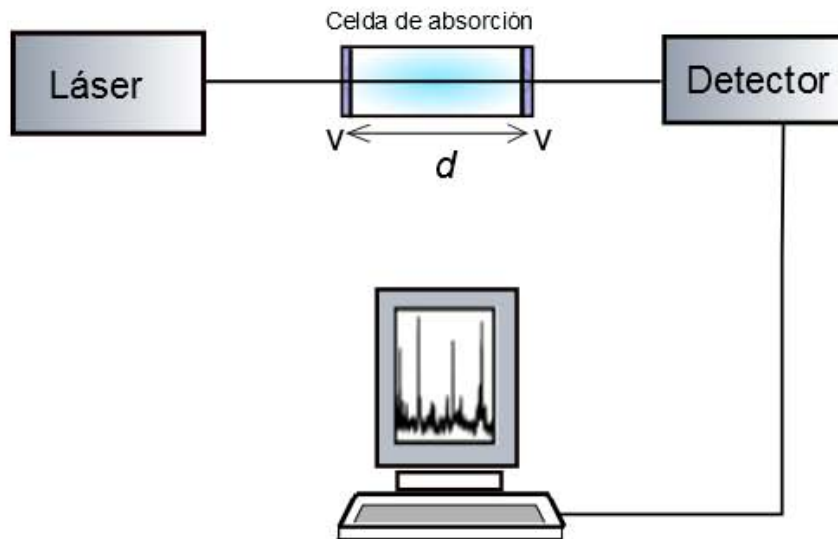


Figura 1. Arreglo experimental para la espectroscopía de absorción directa. La muestra es contenida en la celda de absorción de longitud d . La transmisión de la luz a través de la celda es medida como función de la longitud de onda (v es ventana).

Esta técnica, también llamada espectroscopía de absorción de un solo paso (del inglés, *single pass absorption technique*) sufre de una baja sensibilidad, la cual limita su aplicación en muchos campos de investigación. Por esta razón esta técnica no se puede emplear en la detección de trazas en gases. Esta baja sensibilidad resulta del hecho de medir una pequeña atenuación de la luz por encima de una gran señal de fondo que es proporcional a la intensidad inicial de la fuente de luz.

La sensibilidad de detección es relevante en diversos campos de investigación, por lo que es conveniente explorar técnicas que permitan ampliar ésta, en el caso de la espectroscopia de absorción. A continuación se presentan algunas de las técnicas que se emplean con el fin de aumentar la sensibilidad de la técnica de espectroscopia por absorción. En la técnica Fluorescencia Inducida por Láser, LIF (del inglés *Laser-Induced Fluorescence*), las moléculas absorben luz y son electrónicamente excitadas. Al decaer al estado base, las moléculas emiten radiación. A esta radiación se le conoce como fluorescencia, la cual puede ser medida. Otro ejemplo de éstas técnicas es la llamada Espectroscopía Fotoacústica, PAS (del inglés *PhotoAcoustic Spectroscopy*). Cuando la energía depositada en una molécula no es reemitida, la relajación por colisión convertirá esta energía en calor, y ésta a su vez incrementará la temperatura y la presión del gas formando una onda acústica que puede ser medida.

Aunque las técnicas de absorción indirecta tienen una muy alta sensibilidad, estas no son auto-calibradas, pues solo se obtiene con estas técnicas, un coeficiente de absorción relativo. La característica atractiva de la espectroscopia de absorción directa es que provee un coeficiente de absorción absoluto de una manera muy sencilla. La sensibilidad de la espectroscopía de absorción de un solo paso se puede aumentar mediante el incremento de la longitud de camino óptico a través de la muestra (i.e., incrementando d en la ecuación (1.1)) y minimizando en lo más posibles la razón de señal-ruido.

Con esta idea en mente muchos esquemas experimentales han sido desarrollados para incrementar la sensibilidad, tal como geometrías multi-pasos [5] [6] [7], para aumentar la longitud del camino óptico y técnicas de modulación [8] [9], para minimizar los efectos del ruido en los sistemas de medida. Sin embargo esto ha ocasionado pérdidas en la simpleza experimental [10] [11].

En este trabajo presentamos un desarrollo que permite incrementar miles de veces la sensibilidad en la medición de espectros de absorción en comparación con técnicas convencionales de absorción de un solo paso, con un arreglo experimental relativamente simple.

A continuación se expondrá brevemente el origen de la técnica espectroscópica empleada en este trabajo. Esto con la intención de dar un contexto histórico de la evolución y desarrollo de la espectroscopía de absorción de amplio espectro, estimulada en cavidades, IBBCEAS.

2.2 Aplicaciones y desarrollo de técnicas de espectroscopía de absorción

Una de las técnicas de absorción directa con una significativa alta sensibilidad con respecto a técnicas espectroscópicas de absorción convencionales es conocida como espectroscopía *ring-down* en cavidades, CRDS (del inglés, *Cavity Ring-Down Spectroscopy*). Ésta se basa en medir la tasa de absorción más que la magnitud de la absorción, de la luz circulando en una cavidad óptica.

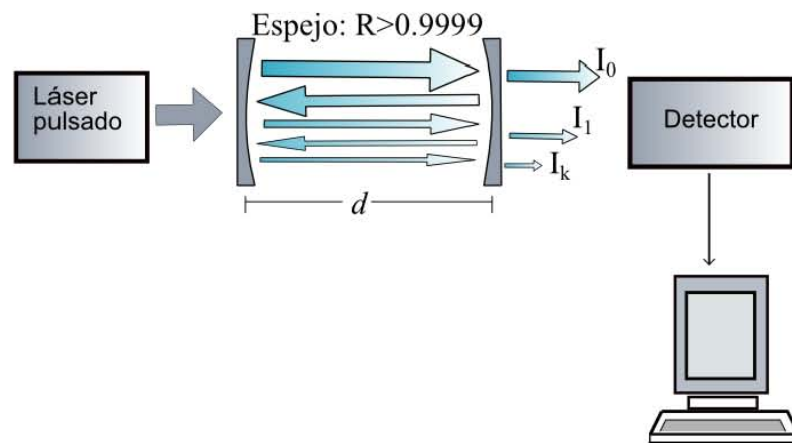


Figura 2. Esquema experimental de CRDS.

Consideremos un experimento simple de CRDS (Figura 2). Un corto pulso láser (~ 10 ns) es acoplado dentro de una cavidad óptica que consiste en dos espejos altamente reflectivos ($R > 99.9\%$). El pulso láser es reflejado de ida y vuelta en el interior de la cavidad, también llamada 'cavidad *ring-down*'. Solo una pequeña porción de la luz del laser entra en la cavidad. Esta modesta cantidad de luz (~ 1 nJ) al entrar a la cavidad experimenta una pequeña pérdida en cada tránsito hacia los espejos. Un rápido detector, por ejemplo un tubo fotomultiplicador, mide la intensidad de la luz transmitida como función del tiempo y el decaimiento exponencial de la intensidad (ley de Beer-Lambert) es analizado en una computadora.

El tiempo de decaimiento τ es llamado 'tiempo *ring-down*' y es inversamente proporcional a todas las pérdidas al interior de la cavidad. Entonces, midiendo el tiempo de decaimiento, en lugar de la intensidad total, podemos determinar la tasa de absorción, proporcionando directamente las pérdidas en una escala absoluta.

$$\alpha(\lambda) \frac{d}{l} = \frac{\tau_0 - \tau}{\tau_0 \tau} \quad (2.2)$$

Donde τ y τ_0 son los tiempos 'ring-down' con y sin gas absorbente respectivamente, y l la longitud de la muestra de estudio. Es interesante notar que sí la muestra llena la cavidad ($d = l$), el coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ puede calcularse sin el conocimiento de la longitud de la muestra. En este caso, solo se necesita medir dos tiempos 'ring-down' para determinar el valor absoluto del coeficiente de absorción.

La técnica CRDS "clásica", sufrió un rápido desarrollo en la década pasada. El rango de aplicaciones de esta técnica de forma pulsada se amplió con la introducción de nuevas variantes usando por ejemplo un espectrómetro de transformada de Fourier [12], técnicas de polarización [13], o un laser de electrones libres [14].

Otro desarrollo en CRDS de relevancia, es la espectroscopía de absorción incrementada en cavidades, CEAS (del inglés, *Cavity enhanced absorption spectroscopy*) [15]. En esta técnica espectroscópica la longitud de onda de un láser de diodo es escaneado continuamente. La luz láser es acoplada dentro de la cavidad por coincidencias de la luz con los eigenmodos de la cavidad. El concepto clave es que la frecuencia del láser debe estar en resonancia con cada modo de la cavidad igualmente espaciado. Esto puede hacerse fácilmente escaneando la frecuencia del láser de forma muy rápida, tal que el tiempo de interacción sea determinado por la velocidad de escaneo del láser y no por la inestabilidad de la cavidad. A pesar de CEAS es prometedor en cuanto a robustez y resolución espectral, esta técnica no es flexible para aplicarse en una amplia región espectral (particularmente en longitudes de onda corta), además el salto modal en el láser semiconductor presenta un inconveniente práctico, especialmente cuando no necesitamos una gran resolución si no abarcar una región grande del espectro [4]. En aplicaciones atmosféricas donde muchos compuestos se monitorean simultáneamente o en el estudio de especies con bandas anchas de absorción, son necesarias técnicas que cubran un amplio rango del espectro, más que aquellas que cuentan con alta resolución espectral. La técnica de espectroscopía de absorción de óptica diferencial, DOAS (del inglés, *Differential optical absorption spectroscopy*) [16], tiene sus orígenes en la cuantificación de trazas de gases (incluyendo muchas especies de radicales) con distancias ópticas extensas de absorción en la atmosfera y ha sido usada satisfactoriamente para el monitoreo de la troposfera en el UV por varias

décadas. Su principal característica es su relativamente amplia ventana espectral, la cual le permite detectar simultáneamente múltiples especies absorbentes. Sin embargo los largos caminos ópticos utilizados en los sistemas DOAS son una desventaja cuando el interés del estudio son las pequeñas variaciones espaciales en la composición de la atmosfera [17]. La espectroscopía de absorción de amplio espectro, estimulada en cavidades, IBBCEAS (del inglés, Incoherent Broad-Band Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy) [4], es una novedosa técnica para mediciones *in situ* de absorción en la atmosfera con alta resolución espacial debido al uso de cavidades ópticamente estables. Además combina la flexibilidad de una amplia ventana espectral, con la sensibilidad (comparable con DOAS) y pequeño tamaño, provistas por los métodos de absorción de 'cavidad estimulada'.

2.3 Espectroscopía de absorción de amplio espectro, estimulada en cavidades (IBBCEAS)

Engeln et al. [15] demostró que en una cavidad óptica iluminada por un laser de banda angosta, operando de forma continua, CW (del inglés, Continuous Wave), la intensidad de luz transmitida a través de la cavidad en un estado estacionario es directamente proporcional al tiempo ring-down de la cavidad. Igualmente para una cavidad iluminada con una fuente de luz CW de banda ancha, cada componente de longitud de onda alcanza su propio estado estacionario de intensidad, dependiendo de la intensidad de la fuente de luz y de los procesos de pérdida que afectan a los fotones en esa longitud de onda dentro de la cavidad (donde lo último está claramente relacionado con el tiempo *ring-down*). En la práctica IBBCEAS integra un espectro de la intensidad transmitida por la cavidad, dispersando esta luz en longitudes de onda mediante un espectrómetro y registrándola con un detector multi-elemento, por ejemplo una cámara CCD o un arreglo de diodos lineales, LDA (del inglés *Linear Diode Array*). El espectro de absorción de la muestra puede calcularse a partir del espectro de la luz transmitida a través de la cavidad vacía $I_0(\lambda)$, y a través de la cavidad que contiene la muestra, $I(\lambda)$, mediante la siguiente expresión:

$$\alpha(\lambda) = \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} - 1 \right) \frac{1 - R(\lambda)}{d} \quad (2.2)$$

Aquí d es la longitud de la cavidad y el término $R(\lambda)$ hace explicito que la reflectividad debe conocerse como función de la longitud de onda.

Los esquemas de detección de IBBCEAS son relativamente económicos de implementar porque, viniendo de una técnica CW, IBBCEAS no requiere de láseres con pulsos cortos para excitar la cavidad o rápidos detectores para capturar el tiempo ring-down. Además, ya que IBBCEAS mide intensidades integradas en el tiempo más que tiempos ring-down, este puede ser usado en aplicaciones donde los tiempos ring-down son demasiado cortos para cuantificarlos exactamente, por ejemplo, en cavidades cortas compuestas de espejos muy modestos ($R \approx 99\%$), o en cavidades que contienen un medio fuertemente absorbente (e. g. muestras líquidas). Los diagrama esquemáticos para dos tipos de montaje experimental de IBBCEAS son presentados en la figura 2 y 3. La fuente de luz en la figura 3 es una lámpara de arco [4] y el de la figura 3 es un diodo emisor de luz intensa [18].

Un problema importante al usar fuentes incoherentes de radiación es colimar su salida en un haz que pueda ser acoplado en la cavidad. IBBCEAS tiende a usar lámparas de arco de xenón que producen una emisión muy intensa en un pequeño volumen entre dos electrodos muy cercanos. La salida de la lámpara puede ser eficientemente colimada y estrechamente focalizada hacia un filtro espacial, e. g. un iris. Con óptica adicional formamos una imagen de la apertura del iris y focalizamos el haz en el centro de la cavidad. Alternativamente, la pequeña área de emisión de los LEDs ($\sim 1\text{mm}^2$) permite que su salida pueda ser acoplada en una fibra óptica.

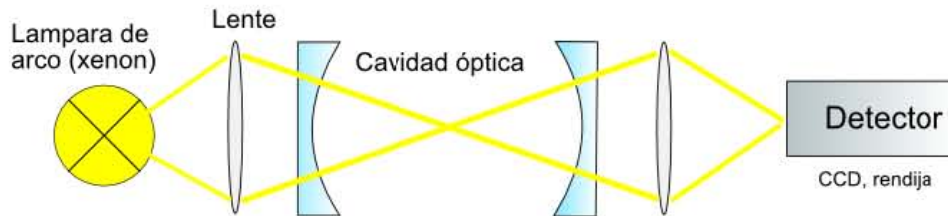


Figura 3. Esquema experimental de IBBCEAS usando como fuente de luz una lámpara de arco.

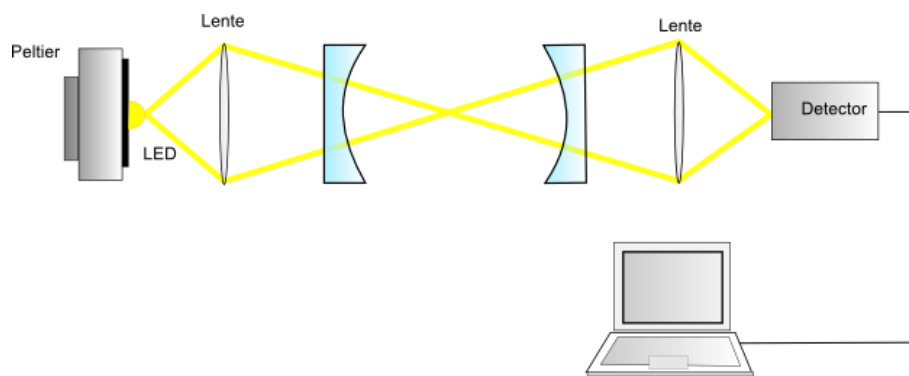


Figura 4. Esquema experimental de IBBCEAS usando la salida de un diodo emisor de luz (led).

2.4 Principales aplicaciones de IBBCEAS

Aunque los esquemas experimentales de IBBCEAS presentados anteriormente (Fig. 4 y 5) se aplican sólo para el estudio en muestras gaseosas, los métodos basados en esta técnica ofrecen iguales ventajas en el estudio de trazas de líquidos y sólidos. Por lo que se podría implementar en los siguientes campos de actuación:

✚ Agricultura y alimentos

En la determinación de metales y posibles contaminantes en suelos, fertilizantes, materias vegetales, alimentos, etc.

✚ Análisis clínico

En la determinación de elementos tóxicos a nivel de trazas en orina, sangre, heces, leche materna, tejidos. Así como en la detección temprana de enfermedades con biomarcadores presentes en trazas en el aliento, tal como la diabetes.

✚ Geología

En la determinación de la procedencia de sedimentos y rocas a través de su composición y en la evaluación de la contaminación de suelos.

Ésta técnica es particularmente adecuada para la cuantificación de absorbentes atmosféricos presentes en trazas ya que éstos poseen un rango espectral amplio de absorción. En muchos casos estas características surgen de las transiciones electrónicas en especies de radicales, estos radicales actúan para iniciar o propagar la química en la atmosfera, y por lo tanto son de gran interés en la

ciencia atmosférica. Muchas de las moléculas atmosféricamente importantes, previamente detectadas por DOAS en el visible y UV-cercano, ahora también están siendo detectadas usando IBBCEAS. La sensibilidad de ésta técnica es comparable con DOAS ya que ambas se basan en la medición de una señal de absorción de especies específicas en presencia de otros absorbentes y de aerosoles atmosféricos.

Fiedler *et al.* En 2003 [4] demostró por primera vez la simpleza experimental, la alta sensibilidad, y alta resolución temporal de IBBCEAS midiendo el espectro de absorción del oxígeno molecular y el espectro de absorción del azuleno en fase gaseosa. A partir de entonces se han desarrollado varios sistemas de IBBCEAS para el estudio de trazas de gases en la atmósfera que juegan un papel importante en la química atmosférica. En el 2004, Ball S. M. *et al.* [19] presentaron una variante de IBBCEAS a longitudes de onda visibles usando LEDs de color rojo y verde y midiendo el espectro del oxígeno molecular y el vapor de agua. Adicionalmente tomaron los espectros de absorción de tres importantes absorbentes en la atmósfera NO_3 , NO_2 , e I_2 . En el 2006, Dean S. Venables *et al.* [20] describieron la aplicación de IBBCEAS en la detección *in situ* de trazas de gases y radicales atmosféricos (NO_3 , NO_2 , O_3 , H_2O) en una cámara de simulación atmosférica bajo condiciones atmosféricas realistas, alcanzando una sensibilidad de 4pptv para NO_3 en un tiempo de adquisición de 1 minuto. En el 2008 Gherman T. *et al.* [21] reportaron la primera aplicación de IBBCEAS en el UV-cercano para mediciones simultáneas de HONO y NO_2 logrando una sensibilidad de ~ 4 ppbv para HONO y de ~ 14 ppbv para NO_2 en un tiempo de adquisición de 20 segundos.

Triki M. *et al.* [22] presentaron un arreglo experimental basado en un LED a 643 nm el cual es de interés en la detección simultánea de NO_3 y NO_2 , con un límite de detección en el rango ppbv en un tiempo promedio de 2 minutos, comparable con la mejor presentación de los dispositivos de quimioluminiscencia usados en el control de contaminantes atmosféricos. Estudios recientes (Liuyi Ling *et al.*, 2013 [23]) en IBBCEAS describen la aplicación de esta técnica en mediciones *in situ* de NO_2 atmosférico usando un LED azul logrando una sensibilidad de 1 a 35 ppbv.

Teoría

3.1 Líneas Espectrales

Las líneas espectrales se originan por la emisión o absorción de un fotón al variar la energía de un átomo o una molécula. Para el caso de los átomos esta energía puede cambiar como resultado de una transición entre sus estados electrónicos. Las moléculas además pueden experimentar cambios en sus estados rotacionales y vibracionales. Los cambios en energía están estrechamente relacionados con cambios en las poblaciones de los niveles atómicos, los cuales se describen con los coeficientes de Einstein.

En 1917, Albert Einstein propuso que hay tres procesos que ocurren en la interacción de la radiación electromagnética con la materia [24]. Estos procesos son conocidos como emisión espontánea, emisión estimulada y absorción. Cada uno de estos procesos está asociado a un coeficiente de Einstein, el cual es una medida de la probabilidad de que ocurra un proceso en particular.

La posición de las líneas espectrales depende del átomo o molécula que las produzca. Debido a esto, estas líneas son de gran utilidad para identificar la composición química de cualquier medio que permita pasar la luz a través de él. Las líneas espectrales también dependen de las condiciones físicas del gas. Por esta razón, son comúnmente utilizadas para determinar las características físicas, además de la composición química, de estrellas y otros cuerpos celestes, para los cuales no existe ningún otro método de análisis.

3.1.1 Anchos y perfiles de las líneas espectrales

Las líneas espectrales nunca son completamente monocromáticas [25]. Incluso con interferómetros de alta resolución, uno puede observar una distribución espectral $I(\nu)$ de la intensidad absorbida o emitida alrededor de una frecuencia central $\nu_0 = (E_i - E_k)/h$ correspondiente a la transición molecular con diferencia de energía $\Delta E = E_i - E_k$ entre los niveles inferior $|k\rangle$ y superior $|i\rangle$. La función $I(\nu)$ en la vecindad de ν_0 es llamada *perfil de línea*. El intervalo de frecuencias $\delta\nu = |\nu_2 - \nu_1|$ entre dos frecuencias ν_1 y ν_2 , para la cual $I(\nu_1) = I(\nu_2) = I(\nu_0) / 2$ es la anchura total a la mitad del máximo de la línea FWHM (del inglés, full-width at half-maximum), o simplemente el ancho de banda de la línea espectral.

Existen varios factores que hacen que la línea se ensanche y cada uno de ellos le dará diferente forma a la misma. Es importante mencionar que al medir esta anchura la medición no se hace para un solo átomo, sino para todo el conglomerado de átomos que forman la fuente luminosa. El ensanchamiento se dice que es *homogéneo* si el ancho de la línea para el conjunto de átomos es igual al ancho de la línea de cada átomo individual. El ensanchamiento se dice que es *inhomogéneo* si el ancho de línea para el conjunto de átomos no es el producido por cada átomo de manera individual, sino el debido a una distribución estadística en sus longitudes de onda.

El ensanchamiento homogéneo puede deberse a una o más de las siguientes causas:

- a) Ensanchamiento natural.
- b) Ensanchamiento por colisiones

El ensanchamiento inhomogéneo puede deberse a las siguientes causas:

- a) Ensanchamiento Doppler.
- b) Variaciones estadísticas en las posiciones de los niveles de energía.

3.1.1.1 Ensanchamiento Doppler

En muestras gaseosas un ensanchamiento importante lo provoca el llamado efecto Doppler, el desplazamiento de la frecuencia de la radiación provocado por el acercamiento o alejamiento de la fuente respecto al observador. Cuando una fuente que emite radiación electromagnética a una frecuencia ν se mueve con una

velocidad s relativa a un observador, este observador detecta radiación de frecuencia

$$\nu_{alejamiento} = \nu \left(\frac{1 - s/c}{1 + s/c} \right)^{1/2} \quad \nu_{acercamiento} = \nu \left(\frac{1 + s/c}{1 - s/c} \right)^{1/2} \quad (3.1)$$

Siendo c la velocidad de la luz. Para velocidades no relativistas ($s \ll c$) estas expresiones se simplifican a

$$\nu_{alejamiento} \approx \frac{\nu}{1 + s/c} \quad \nu_{acercamiento} \approx \frac{\nu}{1 - s/c} \quad (3.2)$$

En un gas las moléculas alcanzan grandes velocidades, de manera que un observador estacionario detecta el correspondiente desplazamiento Doppler de las frecuencias. Algunas moléculas se acercan al observador, otra se alejan; unas se mueven rápidamente otras lentamente. La línea espectral observada es el perfil de absorción o de emisión resultante de todos los desplazamientos Doppler. El perfil refleja la distribución de velocidades moleculares paralelas a la línea de mira, que es la curva gaussiana en forma de campana. La forma de la línea Doppler es también **gaussiana** y los cálculos muestran que, a una temperatura T y si la masa de la molécula es m , la anchura de la línea a media altura (en función de la frecuencia) es

$$\delta\nu_D = \frac{2\nu}{c} \left(\frac{2KT \ln 2}{m} \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

El ensanchamiento Doppler aumenta con la temperatura ya que las moléculas alcanzan un intervalo de velocidades más amplio. Por tanto, para obtener espectros con el mínimo ensanchamiento es mejor trabajar a bajas temperaturas.

3.1.1.2 Ensanchamiento por tiempo de vida

Experimentalmente se observa que las líneas espectroscópicas de muestras en fase gaseosa no son infinitamente agudas, aunque se haya eliminado el efecto Doppler trabajando a bajas temperaturas. Este mismo hecho se observa en los espectros de muestras en fase condensada y en disolución. Este ensanchamiento residual es debido a efectos mecanocuánticos. En particular cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger para un sistema que evoluciona con el tiempo se obtiene que es imposible especificar exactamente los niveles de energía.

Si en promedio un sistema persiste en un estado durante un tiempo τ , que es el tiempo de vida del estado, sus niveles de energía están expandidos en una magnitud del orden de δE , siendo

$$\delta E \approx \frac{\hbar}{\tau} \quad (3.4)$$

Esta expresión evoca el principio de incertidumbre de Heisenberg y en consecuencia, este ensanchamiento por tiempo de vida se conoce a menudo como “ensanchamiento de incertidumbre”. Si esta extensión de la energía se expresa en función del número de ondas $\tilde{\nu}$, a través de $\delta E = hc\delta\tilde{\nu}$, la expresión se convierte en

$$\delta\tilde{\nu} \approx \frac{1}{2\pi c\tau} \quad (3.5)$$

Ningún estado excitado tiene un tiempo de vida infinito; por tanto, todos los estados están sujetos a cierto ensanchamiento de tiempo de vida de manera que cuanto más corto es el tiempo de vida de los estados implicados en la transición, mayor es el ensanchamiento de las correspondientes líneas espectrales. Este tipo de ensanchamiento tiene una forma de línea **lorentziana** con anchura a media altura de $\delta\nu_L = 1/2\pi\tau$.

Existen dos procesos responsables de los tiempos de vida finitos de los estados excitados. El dominante en las transiciones de baja frecuencia es la desactivación por **colisiones**, debida a colisiones entre moléculas o con las paredes del recipiente. Si el tiempo de vida colisional, que es el tiempo medio entre colisiones, es τ_{col} , el ensanchamiento colisional resultante es $\delta E_{\text{col}} \approx \hbar / \tau_{\text{col}}$. Dado que $\tau_{\text{col}} = 1/z$, donde z es la frecuencia de colisión, a partir del modelo cinético de los gases, y ésta es proporcional a la presión p , de manera que el ensanchamiento colisional es proporcional a la presión y se podrá minimizar trabajando en bajas presiones.

La velocidad de la emisión espontánea no se puede modificar, siendo un límite natural para el tiempo de vida de un estado excitado; el ensanchamiento de tiempo de vida resultante es la **anchura natural** de la transición. La anchura natural es una propiedad intrínseca de la transición y no se puede modificar cambiando las condiciones. Las anchuras naturales dependen fuertemente de la

frecuencia de la transición de manera que las transiciones de baja frecuencia tienen sus anchuras naturales muy pequeñas, siendo el ensanchamiento colisional y Doppler los predominantes. Los tiempos de vida naturales de las transiciones electrónicas son mucho más cortos que los de las vibracionales y rotacionales, de modo que las anchuras naturales de las transiciones electrónicas son mucho mayores que las de las transiciones de rotación y vibracionales. Por ejemplo el tiempo de vida natural típico de un estado electrónico excitado es de unos 10^{-8} s (10ns), correspondiente a una anchura natural de unos $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (15MHz). El tiempo de vida natural típico de un estado rotacional es de unos 10^3 s, correspondiente a una anchura natural de solo $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-1}$.

En casos donde $\delta\nu_D$ y $\delta\nu_L$ tienen amplitudes comparables, la línea espectral observada puede obtenerse convolucionando los perfiles gaussianos y lorentzianos. El perfil de línea resultante es conocido como **perfil de Voigt**. Los perfiles de Voigt juegan un papel importante en la espectroscopía de atmósferas estelares donde medidas precisas de '*line wings*' permiten a las contribuciones de ensanchamiento Doppler y ensanchamientos de tiempo de vida ser separados. De estas mediciones la temperatura y la presión de las capas en la atmósfera estelar pueden ser determinadas.

3.2 Principios de absorción en cavidades ópticas

Las propiedades básicas de las cavidades ópticas pueden ser derivadas de la teoría de un resonador de Fabry-Perot, el cual consiste de dos espejos planos paralelos, con casi 100% de reflectividad. La función de transmisión de una cavidad óptica se describe mediante una función de Airy (figura 3.1), la cual es una solución estacionaria ideal, en el que la transmisión se verá como el bien conocido patrón de un peine de frecuencia solo si la cavidad óptica es iluminada con una perfecta fuente de luz coherente [26]. Los máximos igualmente espaciados (en frecuencia) de este patrón son llamados modos.

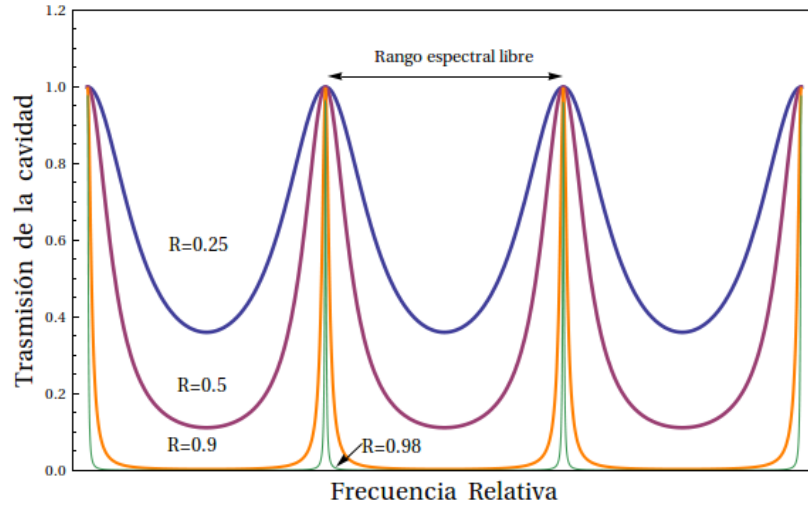


Figura 3.1 Un ejemplo de la función de transmisión idealizada (Airy) de una cavidad óptica para diferentes reflectividades R de los espejos. Al incrementar la reflectividad de los espejos, así mismo incrementa la fineza de la cavidad, dejando un perfil de transmisión más estrecho. La transmisión es periódica variando la fase o la frecuencia, donde los máximos están separados en el espacio de frecuencias por el rango espectral libre de la cavidad.

3.2.1 El rango espectral libre

El rango espectral libre, FSR (del inglés free spectral range), de una cavidad óptica representa el espaciamiento entre dos modos longitudinales adyacentes en términos de la frecuencia [27]. En términos prácticos, un modo longitudinal corresponde a la condición de interferencia constructiva en la cavidad. Ocurre cuando la separación entre los espejos de la cavidad es igual a un número entero de la mitad de longitudes de onda, $n\lambda/2$, y entonces para dos diferentes frecuencias separadas por el FSR, $\Delta n=1$. Para una cavidad lineal de longitud L (en una geometría no confocal) el FSR viene dado por:

$$\delta\nu_{FSR} = c/2L \quad (4.1)$$

Donde c es la velocidad de la luz. Para una cavidad óptica confocal el $\delta\nu_{FSR} = c/4L$, porque los modos de orden superior transversales convergen en un punto en el espacio de frecuencia a medio camino entre los modos longitudinales. Para una cavidad ring-down el $\delta\nu_{FSR} = c/L$.

3.2.2 La fineza de la cavidad

La fineza es una medida del ancho de los modos de la cavidad y también determina la potencia máxima circulando en el interior de la cavidad (entregado por el producto de la fineza y la potencia incidente sobre la cavidad) [26]. Numéricamente la fineza es usualmente denotada como sigue:

$$F = \pi \sqrt{R}/(1 - R) \quad (3.2)$$

Los modos de la cavidad de forma Lorentziana tienen un FWHM en frecuencia (ancho de banda de la cavidad) igual a la razón entre rango espectral libre de la cavidad y la fineza de la cavidad, i.e. $\delta\nu_{FSR}/F$.

3.2.3 Criterios de estabilidad óptica: parámetros-g

La estabilidad modal de un resonador óptico es la habilidad del resonador de soportar modos mientras mantiene bajas pérdidas de difracción. Geométricamente, esta es la condición por la cual el haz de un láser está confinado durante sus idas y vueltas dentro de la cavidad. Los parámetros-g para espejos en una cavidad de longitud L están definidos como:

$$g_n = (1 - L/r_n) \quad (3.3)$$

donde r es el radio de curvatura y n el índice del espejo. Una cavidad estable (en una geometría no confocal) es alcanzada si $0 \leq g_1 g_2 \leq 1$, entonces para dos espejos idénticos la cavidad es ópticamente estable si $0 < L < r$ o $r < L < 2r$. Algunas configuraciones, tal como la simetría confocal ($r_1 = r_2 = L$), concéntrica ($r_1 = r_2 = L/2$) y de planos paralelos ($r_1 = r_2 = \infty$), se dicen que están en el borde de la estabilidad.

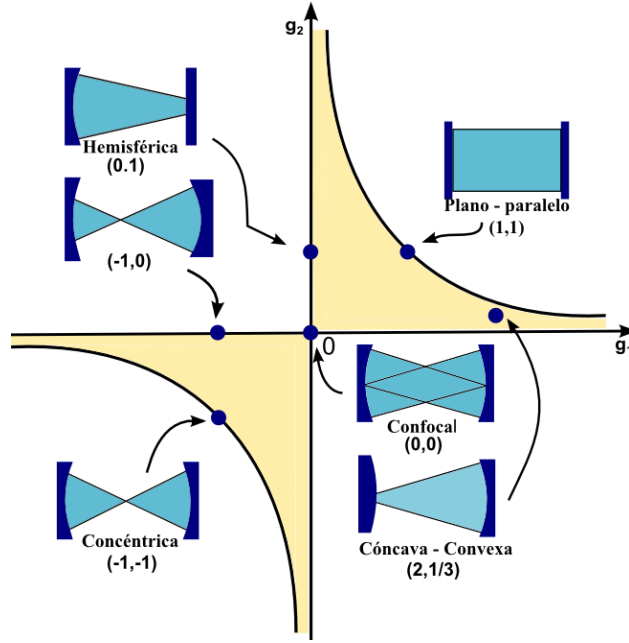


Figura 3.2 Diagrama de estabilidad para una cavidad compuesta de dos espejos. El área sombreada (amarrilla) corresponde a configuraciones estables.

3.2.3 Estructura modal de la cavidad

Generalmente las frecuencias de modos resonantes para una cavidad de longitud L dispuesta de dos espejos con g -parámetros g_1 y g_2 están dadas por:

$$\nu_{qmn} = \frac{c}{2L} \left[q + \frac{n+m+1}{\pi} \arccos(\sqrt{g_1 g_2}) \right] \quad (3.5)$$

Para cada conjunto de valores de los tres enteros q , m y n , existen modos de la cavidad bien definidos, donde q , m y n son los índices modales que especifican las características longitudinales (q) y transversales (m y n) de los modos del campo electromagnético. La diferencia en frecuencia entre dos modos longitudinales con los mismos valores de m y n , es el *rango espectral libre de la cavidad*. Modos con diferentes m y n , pero la misma q son llamados modos transversales.

3.3 Principios de IBBCEAS

Una cavidad óptica es transparente para ciertas frecuencias, incluso si excitamos con luz totalmente incoherente. Este hecho está basado en el principio de superposición discutido por Lehmann y Romanini para cavidades '*ring-down*' [28]. la estructura de los eigenmodos de una cavidad óptica depende exclusivamente de su geometría, y está basada en la interferencia de ondas en el dominio de frecuencias (y no en el dominio de tiempo), las cuales son generalmente interpretadas en términos de las resonancias de la cavidad.

La estructura de los eigenmodos es una característica inherente de la cavidad y la formación de los modos es independiente del tiempo de coherencia de la excitación de la luz. La siguiente consideración que concierne a medidas de coeficientes de absorción usando cavidades ópticas con luz incoherente, se basa en el principio de superposición y por lo tanto es válido para todas las longitudes de onda. Asumimos que los efectos no lineales son despreciables y que el ancho de banda $\Delta\nu$ del detector es suficientemente grande (i.e. $\Delta\nu >$ rango espectral libre de la cavidad) para ser insensible a las variaciones de intensidad debido a la estructura de eigenmodos de la cavidad.

3.3.1 Cuantificación de la luz transmitida

Consideremos una cavidad ópticamente estable de longitud d , formada por dos espejos dieléctricos de reflectividad R_1 y R_2 , la cual es continuamente excitada con luz incoherente de intensidad I_{in} . Esta luz puede tener cualquier distribución de intensidad si la luz transmitida se analiza espectralmente. Sin embargo es suficiente considerar la luz monocromática debido al principio de superposición. Asumimos que las capas dieléctricas no absorben luz y, a parte de las pérdidas $(1 - R)$ debidas a imperfecciones en las reflectividades del espejo, la cavidad está sometida a pérdidas adicionales $(1 - L)$ cada pasada. La intensidad de la luz transmitida por la cavidad, I , puede describirse por la suma de las intensidades después de un número par de reflexiones en la cavidad.

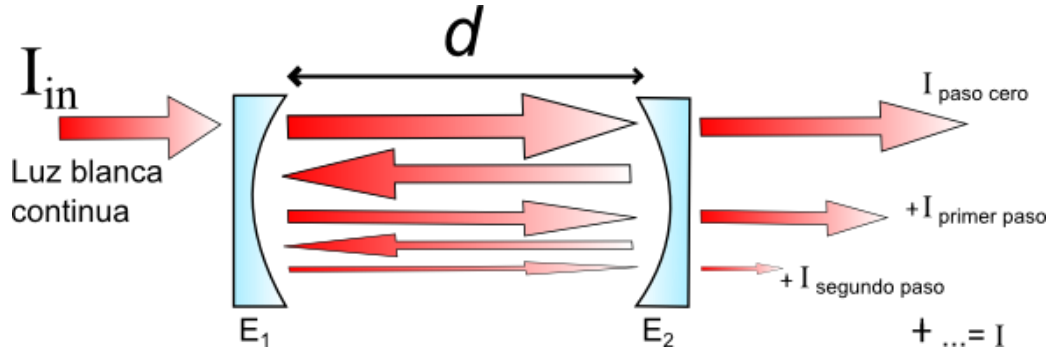


Figura 3.3 Esquema del principio de IBBCEAS.

$$\begin{aligned}
 I &= I_{in}(1 - R_1)(1 - L)(1 - R_2) \\
 &+ I_{in}(1 - R_1)(1 - L)R_2(1 - L)R_1(1 - L)(1 - R_2) \quad (\text{primer paso}) \\
 &+ \dots \dots \\
 &+ I_{in}(1 - R_1)(1 - R_2)R_2^n R_1^n (1 - L)^{2n+1} \quad (\text{enésimo paso}) \\
 &+ \dots \dots \\
 &= I_{in}(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - L) \sum R_2^n R_1^n (1 - L)^{2n} \quad (3.6)
 \end{aligned}$$

Ya que R_1 y $R_2 < 1$ y $L < 1$ ésta serie geométrica converge y la ecuación (3.6) puede escribirse en la forma

$$I = I_{in} \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - L)}{1 - R_1 R_2 (1 - L)^2} \quad (3.7)$$

3.3.2 Determinación del coeficiente de absorción

Para una cavidad (vacía) con $L=0$, la intensidad transmitida integrada en el tiempo, I_0 , viene dada por

$$\begin{aligned}
 I_0 &= I_{in} \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)}{1 - R_1 R_2} & R_1 \approx R_2 = R \\
 &\approx I_{in} \frac{1 - R}{2} & 1 + R \approx 2
 \end{aligned} \quad (3.8)$$

y las pérdidas fraccionales por paso pueden ser expresadas como una función de la razón de intensidades medidas con y sin pérdidas, I_0/I :

$$1 - L = \frac{+}{(-)} \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{I_0 (1 - R_1 R_2)}{I R_1 R_2} \right)^2 + \frac{1}{R_1 R_2} - \frac{1}{2} \frac{I_0 (1 - R_1 R_2)}{I R_1 R_2}} \quad (3.9)$$

Asumiendo que las pérdidas por paso se deben solamente a la absorción por la ley de Lambert-Beer, i.e. $(1 - L) = \exp(-\alpha d)$, el coeficiente absorción, α , podemos escribirlo de forma general como:

$$\alpha = \frac{1}{d} \left| \ln \left(\frac{1}{2R_1 R_2} \left(\sqrt{4R_1 R_2 + \left(\frac{I_0}{I} (1 - R_1 R_2) \right)^2} - \frac{I_0}{I} (1 - R_1 R_2) \right) \right) \right| \quad (3.10)$$

Cabe mencionar que no se hizo ninguna aproximación en el tamaño de α , ni de R , para derivar la ecuación anterior (3.12), por lo que es válida para grandes absorciones y pequeñas reflexiones.

Aproximando la razón I_0/I por una expansión de Taylor para pequeñas pérdidas por paso (ver ec. 3.9 y 3.10), $L \rightarrow 0$, y una alta reflectividad de los espejos $R_1=R_2=R \rightarrow 1$, podemos aproximar el coeficiente de absorción de la ec. 3.12, de la siguiente manera:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} - 1 \right) (1 - R(\lambda)) \quad (3.13)$$

Por lo que la detección mínima de absorción en IBBCEAS viene dada por:

$$\alpha_{min} = \frac{1}{d} \left(\frac{I_0}{I_{min}} - 1 \right) (1 - R) \quad (3.14)$$

Donde I_{min} es la intensidad mínima detectable menor que I_0 .

La técnica IBBCEAS es $(1 - R)^{-1}$ veces más sensible que el método convencional de absorción de una sola pasada debido al aumento de la longitud del camino óptico.

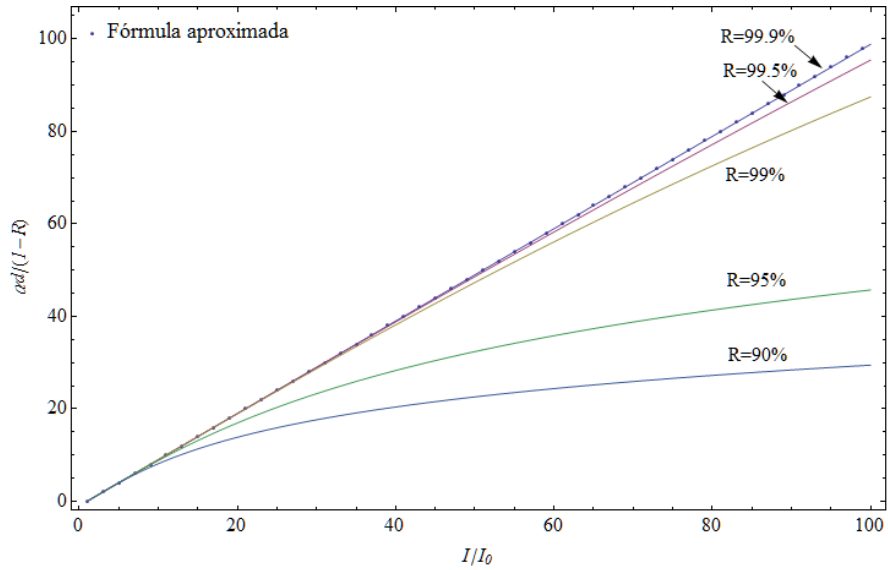


Figura 3.4 Absorción por paso (Absorbencia $A = \alpha \cdot d$) en la unidad $(1 - R)$ como una función de I/I_0 calculada para diferentes reflectividades por la Ec. 3.12 - línea sólida - y por la fórmula aproximada de la Ec. 3.13 - línea punteada.

La desviación de la línea continua calculada por la Ec. 3.13 con respecto a la línea punteada de la Ec. 3.12 debida a la aproximación para altas pérdidas L y baja reflectividad R en los espejos, se pueden observar en la figura 3.4. Solo para altas reflectividades ($R \geq 99.9\%$) o pequeñas pérdidas ($I_0/I \leq 2 \approx L \leq (1-R)$) la aproximación es válida y las líneas empatan.

3.3.3 Características técnicas de IBBCEAS

Las medidas basadas en IBBCEAS son dependientes de la intensidad, las cuales tienen las siguientes consecuencias prácticas:

- Para medir secciones transversales de la absorción absoluta, una calibración será necesaria, o alternativamente, las reflectividades de los espejos deben ser conocidas sobre todo el rango de longitudes de onda usado para la medición.
- Se requiere una gran luminosidad espectral de la fuente de luz para alcanzar una buena relación de señal-ruido.

- Debido al uso de CCD o fotodiodos, las medidas de I e I_0 , son generalmente independientes de las fluctuaciones de intensidad de la excitación de la luz. Sin embargo, variaciones de intensidad en mediciones separadas de I e I_0 generalmente determinan la incertidumbre con la cual la línea base puede ser determinada. En muchos casos, donde en ciertas longitudes de onda en el espectro medido no hay absorción, podemos normalizar las intensidades I e I_0 y entonces los cambios en la intensidad del LED pueden eliminarse.
- La resolución espectral de la técnica es limitada en principio por la densidad de los eigenmodos de la cavidad, la cual para todo propósito práctico es tan grande que la resolución es solamente limitada por el poder de resolución del monocromador utilizado.
- Debido a la limitada sensibilidad de medición se requiere de un tiempo de integración grande para mediciones de alta resolución.

Conceptos experimentales

En esta sección se presentan los conceptos fundamentales y características técnicas de los componentes ópticos que hacen parte del montaje experimental de la técnica IBBCEAS. Con esto se pretende dar mucha importancia al fundamento físico de todos los elementos que hacen posible obtener los espectros de absorción. Los componentes expuestos en esta sección son: el monocromador, el diodo emisor de luz (LED), el dispositivo de carga acoplada (CCD), y por último los espejos dieléctricos de alta reflectividad.

4.1 Monocromador

En muchos métodos espectroscópicos, es necesario o deseable poder variar, de forma continua y en un amplio intervalo, la longitud de onda de la radiación. Este proceso se llama barrido de un espectro. Los monocromadores se diseñan para realizar barridos espectrales.

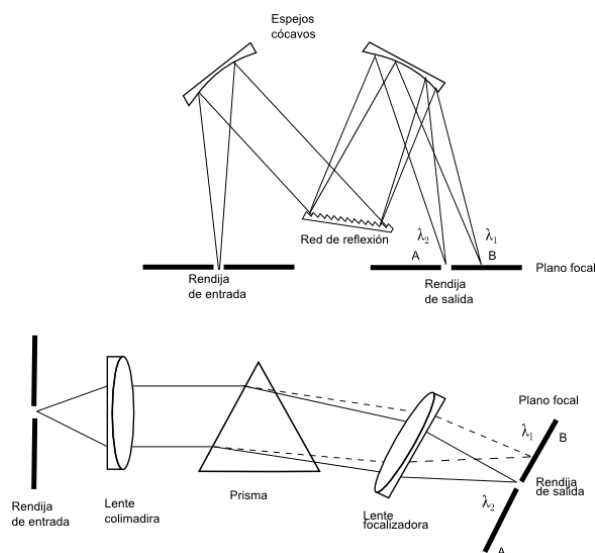


Figura 4.1 Dos tipos de monocromadores: (arriba) monocromador de red de Czerny-Turner y (abajo) monocromador de prisma de Bunsen. (En ambos casos $\lambda_1 > \lambda_2$).

La figura 4.1 muestra los elementos ópticos que hay en todos los monocromadores que son: (1) una rendija de entrada que proporciona una imagen rectangular, (2) una lente colimadora o un espejo que produce un haz paralelo de radiación, (3) un prisma o una red que dispersa la radiación en sus longitudes de onda individuales, (4) un elemento focalizador que forma de nuevo la imagen de la rendija de entrada y la enfoca en una superficie plana denominada plano focal y (5) una rendija de salida en el plano focal que aísla la banda espectral deseada.

Los monocromadores para las radiaciones ultravioleta, visible e infrarroja son similares en cuanto a construcción mecánica, ya que todos ellos utilizan rendijas, lentes, espejos, ventanas y redes o prismas.

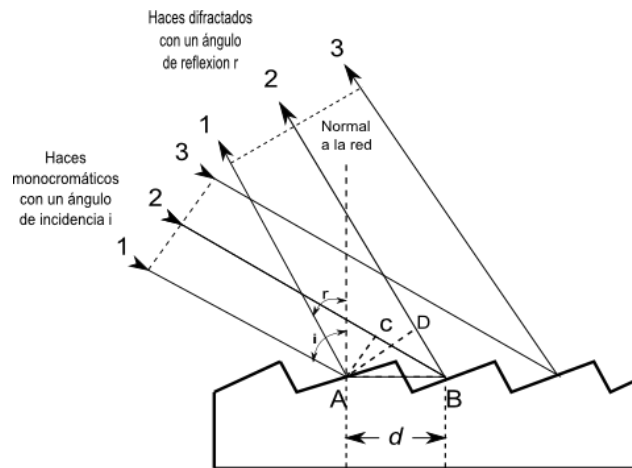


Figura 4.2 Mecanismos de difracción de una red tipo escalerilla.

La figura 4.2 es una representación esquemática de una red tipo escalerilla, a la que se le han hecho estrías o surcos de forma que tiene caras relativamente anchas, en las que se produce la reflexión, y caras estrechas no utilizadas. Esta geometría proporciona una difracción muy eficaz de la radiación. Cada una de las caras anchas se puede considerar como una fuente puntual de radiación; así pues, se puede producir una interferencia entre los haces reflejados 1, 2 y 3. Para que la interferencia sea constructiva, es necesario que los caminos ópticos difieran en un múltiplo entero n de la longitud de onda λ del haz incidente.

En la figura 4.2 se muestran los haces paralelos 1 y 2 de una radiación monocromática que incide en la red con un ángulo i respecto a la *normal de la red*. La máxima interferencia constructiva se produce para un ángulo reflejado r .

Mediante relaciones trigonométricas sencillas llegamos a la ecuación de difracción:

$$n\lambda = d(\sin i + \sin r) \quad (4.1)$$

Donde n es un número entero pequeño y se denomina *orden de difracción*. La ecuación (4.1) sugiere que existen distintos valores de λ para un determinado ángulo de difracción r . Por tanto si se encuentra una línea de primer orden ($n=1$) de 900 nm a r , las líneas de segundo orden (450nm) y de tercer orden (300nm) también aparecen a este ángulo. En general la línea de primer orden es la más intensa.

La calidad de un monocromador depende de la pureza de su radiación de salida, de su capacidad para separar longitudes de onda adyacentes, de su poder de captación de la luz y de su anchura de banda espectral. A continuación se describirán brevemente las principales características de los monocromadores.

4.1.1 Pureza espectral

El haz de salida de un monocromador suele estar contaminado con pequeñas cantidades de radiación dispersada o parásita cuyas longitudes de onda son muy diferentes de las del montaje experimental. Esta radiación no deseada puede proceder de varias fuentes. Entre ellas están las reflexiones del haz procedentes de diversos componentes ópticos y del alojamiento del monocromador. Las primeras se originan por imperfecciones mecánicas, particularmente en las redes, producidas durante la fabricación. La dispersión por partículas de polvo de la atmósfera o en las superficies de los componentes ópticos hace que la radiación parásita alcance también la rendija de salida. En general, los efectos de la radiación espuria se minimizan introduciendo pantallas en lugares apropiados del monocromador y recubriendo las superficies interiores con pintura negra mate. Además, el monocromador se sella con ventanas por encima de las rendijas para prevenir la entrada de polvo y vapores. Sin embargo, a pesar de estas precauciones, algo de radiación espuria se emite todavía.

4.1.2 Dispersión en los monocromadores de red.

La capacidad de un monocromador para separar diferentes longitudes de onda depende de su dispersión. La dispersión angular viene dada por $dr/d\lambda$, donde

dr es la variación del ángulo de reflexión o de refracción cuando varía la longitud de onda $d\lambda$. El ángulo r se define en la figura x.

La *dispersión angular* de una red puede obtenerse diferenciando la ecuación (4.1) mientras se mantiene i constante. Así, pues para cualquier ángulo de incidencia dado,

$$\frac{dr}{d\lambda} = \frac{n}{d\cos(r)} \quad (4.2)$$

La *dispersión lineal* D se refiere a la variación de la longitud de onda en función de y , distancia AB de los planos focales, como se muestra en la figura 4.2. Si F es la distancia focal del monocromador, la dispersión lineal puede relacionarse con la dispersión angular por medio de la relación

$$D = \frac{dy}{d\lambda} = \frac{Fdr}{d\lambda} \quad (4.3)$$

4.1.3 Poder de resolución de los monocromadores

El *poder de resolución* R de un monocromador indica el límite de su capacidad para separar imágenes adyacentes que tienen longitudes de onda ligeramente diferentes. En este caso, por definición

$$R = \lambda/\Delta\lambda \quad (4.4)$$

donde λ es la longitud de onda promedio de las dos imágenes y $\Delta\lambda$ su diferencia. El poder de resolución de los monocromadores de los equipos ultravioleta/visible de mesa típicos está comprendido entre 10^3 y 10^4 .

Puede demostrarse que el poder de resolución de una red viene dado por la expresión

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = nN \quad (4.5)$$

donde n es el orden de difracción y N el número de surcos de la red iluminados por la radiación procedente de la rendija de entrada. Así una mejor resolución es una característica de las redes más largas, de menor espaciado entre surcos y de órdenes de difracción más elevados.

4.1.4 Efecto de la anchura de la rendija sobre la resolución

La anchura de banda se define como el espacio de ajuste del monocromador necesario para mover la imagen de la rendija de entrada a través de la rendija de salida.

La anchura de banda efectiva, que es la mitad de la anchura de banda cuando las dos anchuras de las rendijas son iguales, se aprecia que es el intervalo de longitudes de onda que salen del monocromador para un ajuste dado de longitud de onda. La anchura de banda efectiva se puede relacionar con la dispersión lineal, si se escribe la ecuación (4.3) en la forma

$$D^{-1} = \frac{\Delta\lambda}{\Delta y} \quad (4.6)$$

Donde $\Delta\lambda$ y Δy representan, en este caso, intervalos finitos de longitudes de onda y de distancia lineal a lo largo del plano focal respectivamente. Cuando Δy es igual a la anchura de la rendija w , $\Delta\lambda$ es la anchura de banda efectiva. Esto es,

$$\Delta\lambda_{ef} = wD^{-1} \quad (4.7)$$

4.2 Diodo emisor de luz (led)

El led (del inglés, *light emitting diode*) es un tipo especial de diodo, que es un dispositivo semiconductor muy simple. El diodo es un dispositivo electrónico de dos terminales que permite que la corriente eléctrica pase principalmente en una dirección, con la corriente dependiente del voltaje entre los conductores.

Operación básica

Cuando consideramos la evolución del led desde un diodo, vemos que la clave de la capacidad de un led para emitir luz es su unión **p-n** y el dopaje de un material de sustrato con diferentes materiales para formar la unión. El dopante en la región **n** proporciona portadores de carga negativos móviles conocidos como electrones, mientras que el dopante en la región **p** proporciona portadores de carga positivos móviles que se refiere como agujeros. Por lo tanto, cuando un voltaje directo se aplica a la unión **p-n** desde la región **p** a la región **n** (forward-bias), los

portadores de carga se inyectan a través de la unión en una zona en la que se recombinan y convierten su exceso de energía en luz.

Cuando un electrón cruza la barrera y se introduce en un agujero, éste cae a un nivel de energía menor y libera energía en forma de un fotón. La longitud de onda real de la luz generada y su color que corresponde a la longitud de onda emitida depende de la energía de la banda prohibida de los materiales usados para formar la unión **p-n**. Por ejemplo, para diodos de silicio o germanio, los electrones y agujeros se combinan mediante un voltaje *'forward-bias'* tal que ocurre una transición no radiativa, la cual resulta en una emisión no óptica. Sin embargo a través del uso inicial del de arseniuro de galio y otros materiales, podría generarse una banda prohibida directa con energías correspondientes a la luz del infrarrojo cercano, visible o ultravioleta cercano por la evolución del led.

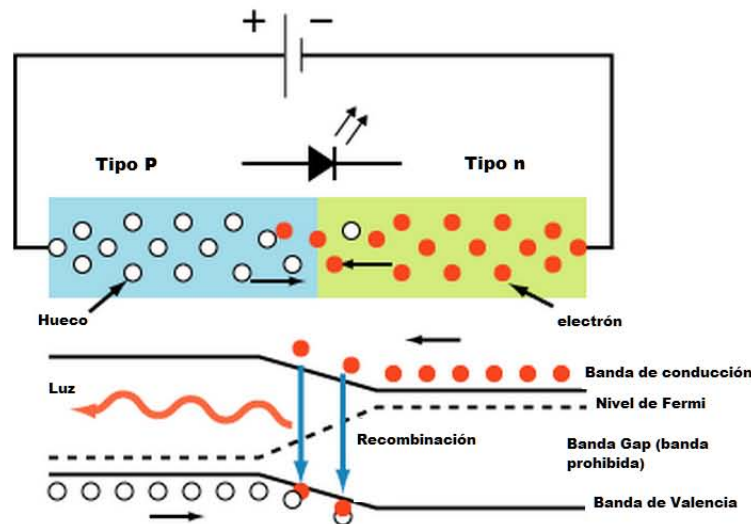


Figura 4.3 Diagrama de las bandas de una homounión p-n en equilibrio, donde se muestran las posiciones relativas de los electrones y los huecos.

Ventajas de los ledes

Los ledes presentan muchas ventajas sobre las fuentes de luz incandescente y fluorescente, principalmente por el bajo consumo de energía, mayor tiempo de vida, tamaño reducido, durabilidad, resistencia a las vibraciones, reducen la emisión de calor, no contienen mercurio (el cual al exponerse en el medio ambiente es altamente venenoso), en comparación con la tecnología fluorescente, no crean

campos magnéticos altos como la tecnología de inducción magnética, con los cuales se crea mayor radiación residual hacia el ser humano, cuentan con mejor índice de producción cromática que otros tipos de luminarias, no les afecta el encendido intermitente (es decir pueden funcionar como luces estroboscópicas) y esto no reduce su vida promedio.

Los ledes tienen la ventaja de poseer un tiempo de encendido muy corto (del orden de ns) en comparación con las luminarias de alta potencia como lo son las luminarias de alta intensidad de vapor de sodio, aditivos metálicos, halogenuro o halogenadas y demás sistemas con tecnología incandescente.

Desventajas de los ledes

1. La potencia de salida radiante y la posición central de su espectro de emisión dependen de la temperatura.
2. Fácil destrucción por sobretensión o sobrecorriente.
3. Teóricamente no se consigue buen rendimiento excepto con enfriamiento especial o trabajo intermitente.
4. Ancho de banda óptico grande, comparado al láser.

El primer punto se minimiza aplicando un control adecuado de temperatura al led, tal como se explica en la sección 4.5.2.

4.3 Dispositivo de Carga Acoplada (CCD)

El CCD (del inglés, *charge-coupled device*) se inventó a finales de los 60 por investigadores de *Bell Laboratories*. Originalmente se concibió como un nuevo tipo de memoria de ordenador pero pronto se observó que tenía muchas más aplicaciones potenciales, tales como el proceso de señales y sobretodo la captación de imagen, esto último debido a la sensibilidad a la luz que presenta el silicio.

El CCD es una superficie sólida sensible a la luz, dotada de unos circuitos que permiten leer y almacenar electrónicamente las imágenes que se proyectan sobre ella. El funcionamiento de los CCD se basa en el fenómeno físico del efecto fotoeléctrico. Ciertas sustancias tienen la propiedad de absorber cuantos de luz, o fotones, y liberar un electrón.

Los CCD tienen dos diferencias básicas con los fotomultiplicadores:

- Los sensores CCD son de menor tamaño y están contruidos de semiconductores lo que permite la integración de millones de dispositivos sensibles en un solo chip.
- La eficiencia cuántica de los CCD (sensibilidad) es mayor para la luz con longitud de onda en el rojo. Los fotomultiplicadores son más sensibles a la longitud de onda en el azul.

Para la fabricación de los detectores CCD se utiliza el silicio, el cual es un material semiconductor. Una de las caras de una placa de silicio se recubre con una red de electrodos microscópicos cargados positivamente. En virtud del efecto fotoeléctrico, la luz incidente genera electrones, que son atraídos por los electrodos y se acumulan a su alrededor. La imagen final captada por el detector CCD es un mosaico formado por tantos elementos, o teselas, como electrodos hay en la placa de silicio (Fig. 4.4). Se suele llamar píxeles a las teselas de los mosaicos digitales.

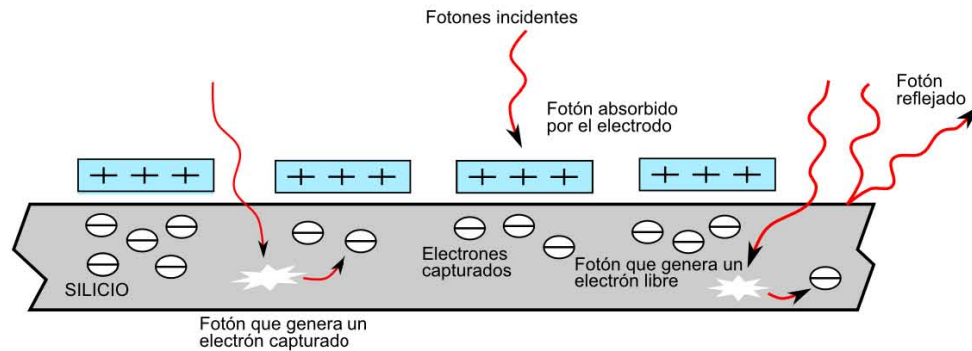


Figura 4.4 Captación y acumulación de luz en un detector CCD.

Para una cámara CCD, el detector se coloca en el plano focal de un objetivo. A continuación se abre el obturador y se permite que la luz incida sobre la superficie de silicio durante un cierto tiempo. Los fotones se convierten en electrones que se van acumulando alrededor de los minúsculos electrodos. Cuando la exposición ha acabado, la imagen está latente, convertida en electrones, en el interior del CCD. El siguiente paso necesario es su lectura y almacenamiento.

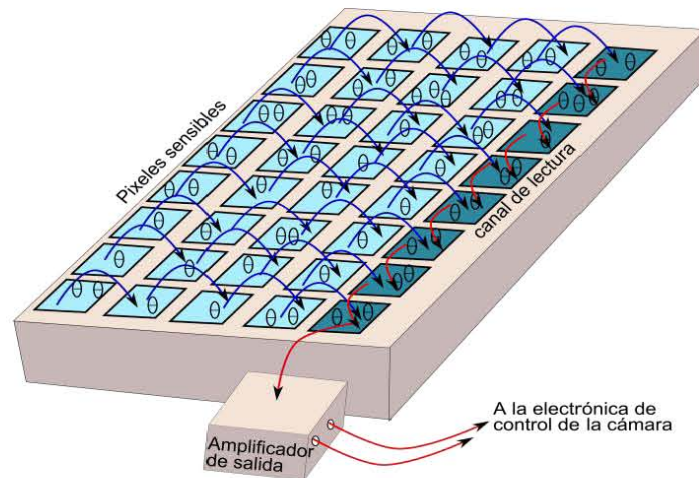


Figura 4.5 Proceso de lectura de la imagen en un detector CCD.

En uno de los laterales del detector hay siempre una hilera de electrodos que no recibe luz y que se emplea para el proceso de lectura de las imágenes. Esta hilera se llama canal de lectura (Fig. 4.5). El voltaje de los electrodos se altera simultáneamente y de manera adecuada para que cada uno de ellos traspase a su vecino inmediato los electrones que tiene acumulados. Los electrodos contiguos al canal de lectura le transfieren su contenido. Después, se envía al canal de lectura la instrucción de ir pasando por orden, uno a uno, los contenidos de sus electrodos a un amplificador de salida. Allí la electrónica de la cámara va haciendo el recuento de electrones. Esta operación de traspaso de electrones del detector al canal de lectura y del canal de lectura al amplificador de salida se repite tantas veces como sea necesario, hasta que todos los píxeles de la imagen hayan sido evaluados. Entonces la imagen está codificada numéricamente en la memoria del ordenador que controla la cámara CCD, y puede ser representada en el monitor o grabada en un disco.

Características fundamentales de los CCD

A continuación vamos a comentar las propiedades y cantidades más importantes que hay que conocer para entender y emplear una cámara CCD.

➤ **Linealidad y saturación.**

Los CCD presentan un carácter detector lineal. Esto quiere decir que la intensidad registrada en cada píxel en forma de electrones es proporcional a la luz incidente. Sin embargo, el comportamiento lineal de un CCD tiene sus límites. El más obvio es el umbral de saturación. Cuando incide mucha luz sobre el detector, la cantidad de electrones generados puede ser tan grande que los electrodos no sean

capaces de retenerlos. A partir de este punto, aunque incida más luz en el sensor, no se generan más electrones: el detector se ha saturado. La saturación, de hecho, no suele ocurrir en todo el detector a la vez, sino en los píxeles más iluminados. Cuando un píxel se satura, los electrones producidos y que no puede retener emigran a los píxeles contiguos a lo largo de las columnas que conducen al canal de lectura.

➤ **Ganancia y rango dinámico**

La imagen digital consta de una serie de números, uno por píxel. Pero los números almacenados no significan la cantidad de electrones hallados en cada electrodo. La cantidad de electrones en un electrodo puede llegar a decenas o centenares de miles, y reservar espacio para un número tan grande por cada píxel haría que los archivos informáticos resultantes fueran demasiado grandes. Lo que se hace es dividir la cantidad de electrones entre un cierto número, llamado **ganancia de la cámara**. Así, lo registrado en el archivo no es la cantidad de electrones, sino el número de cuentas resultante de hacer la división. A veces a las cuentas se las llama **ADUs**, del inglés '*analog-to-digital units*'.

Las cuentas se almacenan como números enteros. Cada modelo de cámara asigna un número máximo al nivel de saturación. Las más sencillas admiten cuentas entre cero y 255. Las cámaras profesionales suelen registrar intensidades de cero a 65535 cuentas. Este intervalo de valores se conoce como **rango dinámico de la cámara** y equivale al número de tonos de gris que es capaz de distinguir. Desde luego, para alcanzar la mayor precisión fotométrica interesa un gran rango dinámico, pero esto incrementa mucho el espacio ocupado por los archivos imágenes.

➤ **El ruido.**

En general, se llama ruido a las cuentas que aparecen en la imagen final y que no tienen su origen en aquello que se pretende medir. Hay distintas fuentes de ruido. Consideremos las más importantes.

Por encima de todas las fuentes de ruido, en las cámaras CCD domina el llamado **ruido térmico** o, con más frecuencia, **corriente de oscuridad**.

Una fuente no despreciable de ruido en los CCD es el impacto de **rayos cósmicos**. Los rayos cósmicos son partículas energéticas procedentes del espacio interestelar a velocidades relativistas. Estas mismas partículas, o las secuelas de su

interacción con la atmósfera, pueden atravesar el silicio del detector y causar un verdadero alud de miles de electrones, normalmente concentrados en unos pocos píxeles, que aparecen como puntos o rayas cortas muy brillantes al representar las imágenes en pantalla. Por supuesto, cuanto mayor sea el tiempo de exposición de una toma, mayor es la cantidad de rayos cósmicos que la deterioran. Además, puede comprobarse que el número de impactos de rayos cósmicos en los detectores aumenta con la altura del observatorio.

El llamado **ruido de lectura** es otra contribución importantísima al ruido total de las imágenes. En el almacenamiento de los electrones en los electrodos del detector, su posterior proceso de transferencia al canal de lectura y, finalmente, en la amplificación y registro, es inevitable que ocurran perturbaciones aleatorias que degradan la calidad de la medida. La existencia del ruido de lectura hay que tenerla siempre en cuenta, pues afecta a todos los pasos de obtención y tratamiento de imágenes digitales.

Hay multitud de otras fuentes de ruido, sistemáticas o no, pero son de menor importancia. Algunas de ellas pueden ser: efectos de obturador, defectos cosiméticos (píxeles muertos), perturbaciones electromagnéticas por aparatos eléctricos, etc.

Para hacer un uso óptimo de las imágenes captadas con las cámaras CCD, hay que ser conscientes de sus defectos y limitaciones. El mismo cuidado que hay que depositar en la captación y medida de la señal hay que invertirlo en la reducción y valuación del ruido, porque no es la calidad de señal presente, sino el cociente señal/ruido, lo que determina el contenido de información de una imagen.

4.4 Espejos dieléctricos de alta reflectividad

La gran mayoría de componentes ópticos son hechos de diferentes tipos de vidrio, y la mayoría de estos componentes son revestidos con delgadas capas de materiales especiales. El propósito de estos recubrimientos es modificar las propiedades de reflexión y transmisión de las superficies de los componentes ópticos.

Un espejo dieléctrico está compuesto de una pila de películas delgadas con alternados pares de materiales con bajo y alto índice de refracción. Convencionalmente cada capa tiene un cuarto de onda de espesor óptico (Fig. 4.6). Este espesor está definido como $d_{opt} = dn$, donde d es el espesor físico de la capa, y n

es el índice de refracción del material de revestimiento. Dado esto, la capa de un cuarto de longitud de onda tiene $d_{opt}/\lambda=1/4$, donde λ es la longitud de onda de la luz para la cual el revestimiento está diseñado. La reflectividad del espejo incrementa con el aumento del número de pares y de la diferencia del índice de refracción entre pares de materiales en general. Para un pila de un cuarto de onda, la reflectividad en el aire con incidencia normal puede ser encontrada de la siguiente forma:

$$R = \frac{1 - n_s(n_1/n_2)^{2p}}{1 + n_s(n_1/n_2)^{2p}} \quad (4.8)$$

Donde R es la amplitud del campo reflejado, n_s es el índice de refracción del sustrato, n_1 y n_2 son los índices de refracción de los dos materiales de revestimiento, y p es el número de pares de un alto y bajo índice de refracción en el revestimiento del material [29].

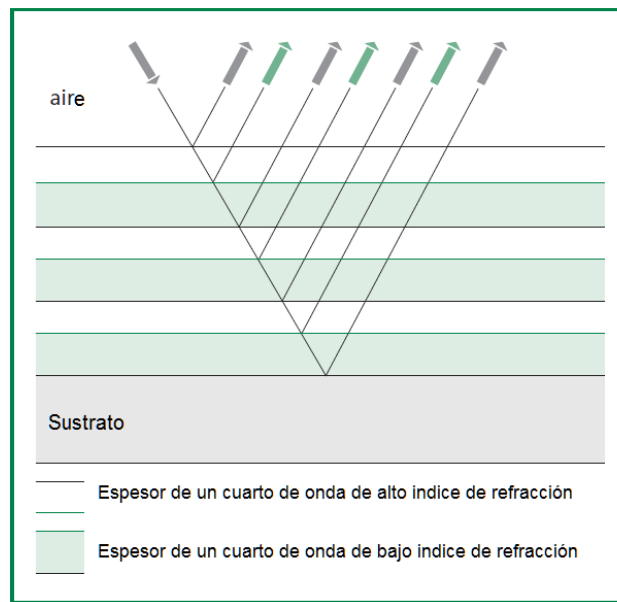


Figura 4.6. Arreglo de una pila de capas de un cuarto de longitud de onda.

Para lograr una alta reflectividad en un amplio rango de longitudes de onda, se modifica el tamaño de las capas dieléctricas para que no todas tengan el mismo espesor óptico de $1/4$ de longitud de onda. En su lugar, éstas están graduadas entre espesores de longitudes de onda menores y mayores a la longitud de onda del diseño. De esta forma reflectividades mayores al 99% sobre varios cientos de nanómetros son posibles.

4.5 Sistemas de Control

Debido a que en los leds la potencia de salida radiante y la posición central de su espectro de emisión dependen de la temperatura, es necesario realizar un sistema de control para garantizar que no haya fluctuaciones significantes (del orden de mK) en la temperatura de nuestro led. Así garantizamos un flujo constante de fotones y por lo tanto medidas de espectros en iguales condiciones al transcurrir el tiempo.

En esta sección se presentarán los principios básicos del sistema de control empleado para estabilizar la temperatura de nuestro led, sin embargo los detalles técnicos se presentan en los apéndices.

4.5.1 Control de temperatura del sistema óptico

Para lograr la temperatura constante en nuestro led usaremos una bomba Peltier. Este dispositivo funciona bajo el principio Peltier, el cual dice:

“Cuando una corriente fluye a través de un circuito cerrado, y éste está formado por dos materiales diferentes, entonces en la unión de estos materiales habrá un cambio de temperatura dependiendo de la dirección de la corriente; una unión se enfriará mientras que la otra se calentará.”

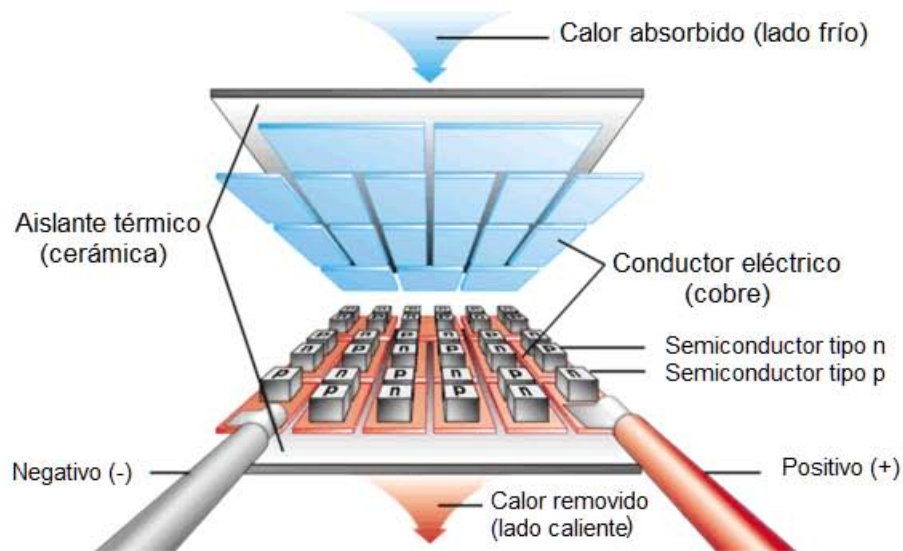


Figura 4.6 Estructura de una bomba Peltier.

En la actualidad disponemos de dispositivos Peltier como el que se muestra en la figura 4.6. Se fabrican a partir de interconectar materiales N y P de manera alternada. Estos materiales son manufacturados a base de silicio dopado. Las zonas calientes o frías surgen en las uniones n-p, cuando la corriente fluye a través de ellas. De n a p enfría y de p a n calienta. Los materiales están conectados en serie para así tener muchos puntos de contacto que absorban o que suministren calor. Al aplicar una corriente en las terminales de esta bomba Peltier logramos el efecto deseado, una superficie fría y la otra caliente. La rapidez con que se hace fluir el calor es directamente proporcional al flujo de corriente. Esto implica que un control adecuado de la corriente significa un control selectivo de la temperatura.

En nuestro experimento consideramos que será mejor enfriar, por ello es que colocamos la parte fría del Peltier en contacto directo con el sistema óptico y la caliente en contacto directo con un sumidero de calor. Este sumidero físicamente será un bloque de aluminio de tamaño suficiente tal que no se caliente con el calor que absorba del sistema óptico.



Figura 4.7 Peltier utilizado en el experimento.

4.5.2 Control Proporcional Integral Diferencial (PID)

Para mantener estable la temperatura del led se realiza el control de la corriente de el Peltier mediante un sistema ampliamente conocido en el área de control, el sistema de control proporcional integral diferencial, PID.

Un controlador PID es un sistema de control que, mediante un actuador, es capaz de mantener una variable o proceso en un punto deseado dentro del rango de

medición del sensor que la mide. Es uno de los métodos de control más frecuentes y precisos dentro de la regulación automática.

Funcionamiento

Para el correcto funcionamiento de un controlador PID que regule un proceso o sistema se necesita, al menos:

Un sensor, que determine el estado del sistema.

Un controlador, que genere la señal que gobierna al actuador.

Un actuador, que modifique al sistema de manera controlada.

El sensor proporciona una señal analógica al controlador, la cual representa el punto actual en el que se encuentra el proceso o sistema. La señal puede representar ese valor en tensión eléctrica, intensidad de corriente eléctrica o frecuencia. El controlador lee una señal externa que representa el valor que se desea alcanzar. Esta señal recibe el nombre de punto de consigna (o punto de referencia), la cual es de la misma naturaleza y tiene el mismo rango de valores que la señal que proporciona el sensor. Para hacer posible esta compatibilidad y que, a su vez, la señal pueda ser entendida por un humano, habrá que establecer algún tipo de interfaz. El controlador resta la señal de punto actual a la señal de punto de consigna, obteniendo así la señal de error, que determina en cada instante la diferencia que hay entre el valor deseado y el valor medido.

Las tres componentes de un controlador PID son: parte Proporcional, acción Integral y acción Derivativa (Fig. 4.8). La señal de error es utilizada por cada una de las 3 componentes para generar las 3 señales que, sumadas, componen la señal que el controlador va a utilizar para gobernar al actuador. La señal resultante de la suma de estas tres señales, se llama variable manipulada y no se aplica directamente sobre el actuador, sino que debe ser transformada para ser compatible con el actuador que usemos.

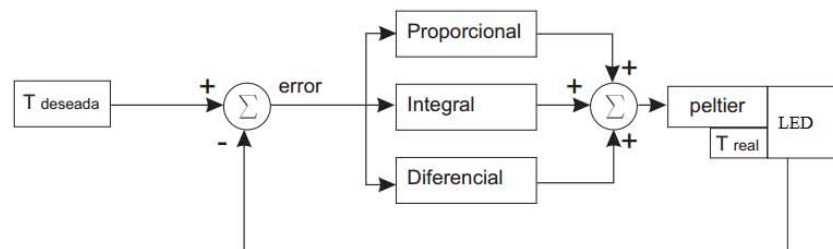


Figura 4.8 Control proporcional, integral, diferencial (PID).

Proporcional:

La parte proporcional consiste en el producto entre la señal de error y la constante proporcional para lograr que el error en estado estacionario se aproxime a cero, pero en la mayoría de los casos, estos valores solo serán óptimos en una determinada porción del rango total de control, siendo distintos los valores óptimos para cada porción del rango. La parte proporcional no considera el tiempo, por lo tanto, la mejor manera de solucionar el error permanente y hacer que el sistema contenga alguna componente que tenga en cuenta la variación respecto al tiempo, es incluyendo y configurando las acciones integral y derivativa.

La fórmula del proporcional está dada por:

$$P_{salida} = K_p e(t) \quad (4.8)$$

Integral:

El modo de control Integral tiene como propósito disminuir y eliminar el error en estado estacionario, provocado por el modo proporcional. El control integral actúa cuando hay una desviación entre la variable y el punto de consigna, integrando esta desviación en el tiempo y sumándola a la acción proporcional. El error es integrado, lo cual tiene la función de promediarlo o sumarlo por un período determinado; Luego es multiplicado por una constante I . Posteriormente, la respuesta integral es adicionada al modo Proporcional para formar el control $P + I$ con el propósito de obtener una respuesta estable del sistema sin error estacionario.

La fórmula del integral está dada por:

$$I_{salida} = K_i \int_0^t e(\tau) d\tau \quad (4.9)$$

Derivativo:

La acción derivativa se manifiesta cuando hay un cambio en el valor absoluto del error; (si el error es constante, solamente actúan los modos proporcional e integral). El error es la desviación existente entre el punto de medida y el valor consigna, o "Set Point".

La función de la acción derivativa es mantener el error al mínimo corrigiéndolo proporcionalmente con la misma velocidad que se produce; de esta manera evita que el error se incremente.

Se deriva con respecto al tiempo y se multiplica por una constante D y luego se suma a las señales anteriores (P+I). Es importante adaptar la respuesta de control a los cambios en el sistema ya que una mayor derivativa corresponde a un cambio más rápido y el controlador puede responder acordeamente.

La fórmula del derivativo está dada por:

$$D_{salida} = K_d \frac{de}{dt} \quad (4.10)$$

La salida de estos tres términos, el proporcional, el integral, y el derivativo son sumados para calcular la salida del controlador PID. Definiendo $\mathbf{y}(t)$ como la salida del controlador, la forma final del algoritmo del PID es:

$$y(t) = K_p e(t) + K_i \int_0^t e(\tau) d\tau + K_d \frac{de}{dt} \quad (4.11)$$

Construcción del dispositivo experimental

En este capítulo se describe el diseño y construcción del espectrómetro de absorción. Se presenta el arreglo experimental que sigue la técnica de IBBCEAS y se propone un diseño compacto y sencillo que cumpla con los requisitos de la técnica. También se presentan la fotos de los componentes principales del espectrómetro y sus características técnicas generales.

5.1 Arreglo experimental

El arreglo experimental implementado es presentado esquemáticamente en la figura 5.1. Consta principalmente de un led como fuente de luz, dos lentes plano convergentes, dos espejos de ultra alta reflectividad para incrementar la longitud de camino óptico de la muestra, un espectrómetro para registrar la luz transmitida y de una computadora para procesar los datos.

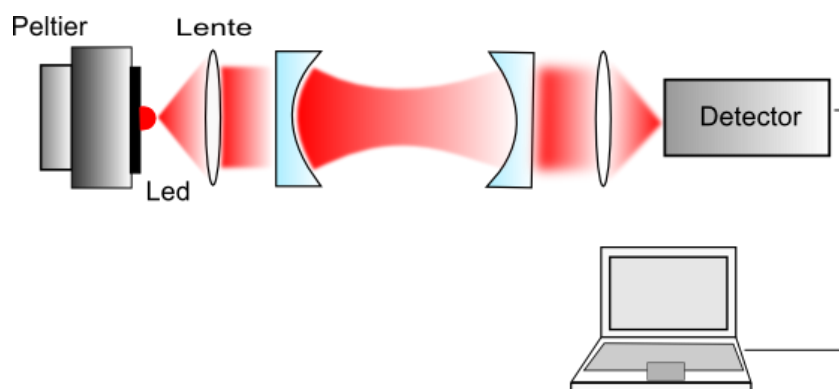


Figura 5.1. Arreglo experimental empleado para la técnica IBBCEAS.

5.2 Diseño mecánico del espectrómetro

A continuación se presenta el diseño mecánico del espectrómetro de absorción. El instrumento desarrollado tiene la característica de ser compacto, portátil y muy simple. Estos diseños se realizaron con el programa *Solidworks*. Básicamente se presenta el esqueleto de las partes que conforman el espectrómetro y la forma de su ensamblaje (Fig. 5.1). La longitud de la cavidad óptica se determinó teniendo en cuenta el radio de curvatura de los espejos empleados. La longitud es tal, que la cavidad se encuentra en un régimen estable (Ec. 3.3) y además que es lo suficientemente larga sin perder la portabilidad del instrumento.

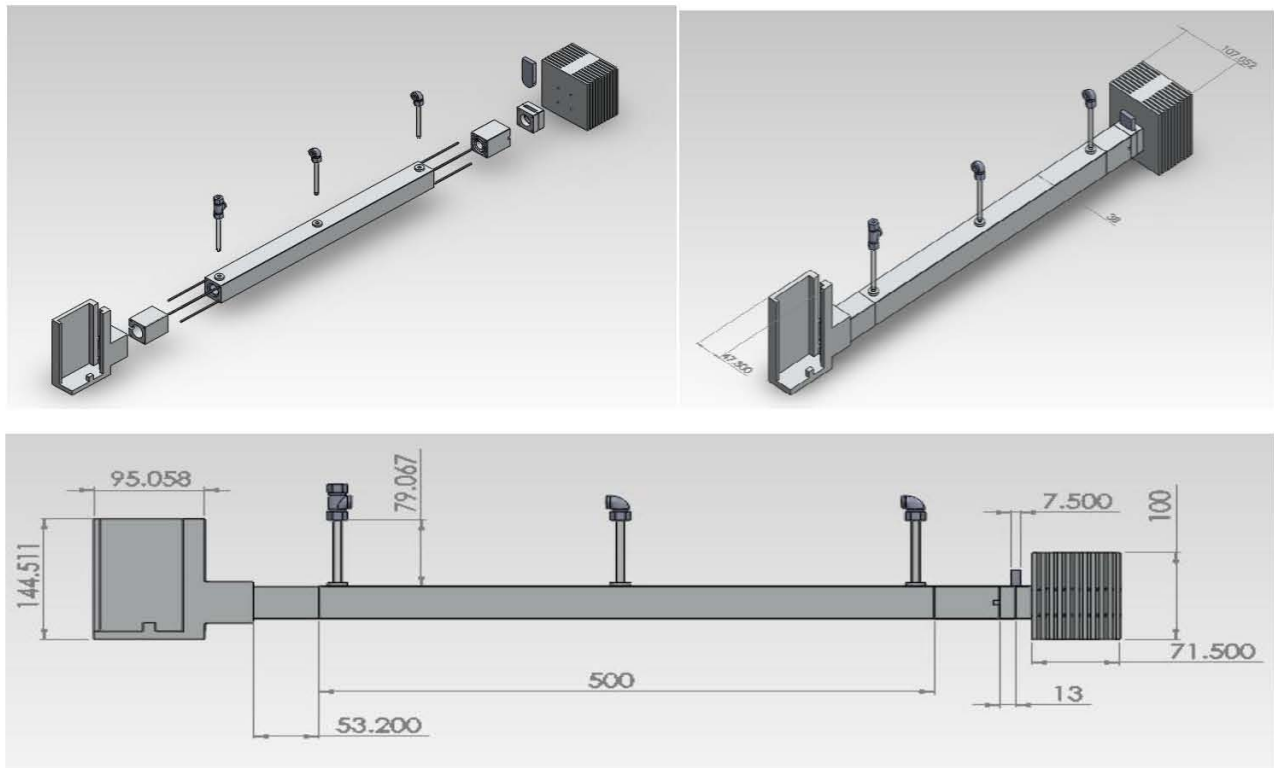


Figura 5.1 Diseño mecánico del espectrómetro de absorción (medidas en mm).

De izquierda a derecha en la Fig. 5.1 se pueden identificar los siguientes componentes:

- La pieza de soporte del espectrómetro USB de StellarNet.

- La pieza que contiene la lente plano-convergente de 35mm de distancia focal y uno de los espejos de alta reflectividad, ambos con 25.4mm de diámetro.
- La pieza central del espectrómetro, donde se insertan los espejos para conformar la cavidad óptica, con 500mm de largo y 25.4mm de diámetro. De esta pieza se desprenden tres conexiones, la conexión central es la entrada del gas y por las otras dos se realiza vacío a la cavidad.
- La pieza que contiene la lente plano-convergente de 25mm de distancia focal y uno de los espejos de alta reflectividad, ambos con 25.4mm de diámetro
- La pieza que permite aislar a la cavidad óptica de la luz led. Esta pieza permite tomar medidas del ruido de fondo sin tener que apagar el led, el cual ya se ha estabilizado en temperatura previamente.
- Por último tenemos la pieza que sostiene al Peltier y al el led. Tiene la función de servir como disipador de calor del Peltier y además brinda soporte al espectrómetro.

5.3 Construcción y componentes del espectrómetro

Una vez hecho el diseño, nos disponemos a la construcción del instrumento. Las piezas antes mencionadas con excepción de la que bloquea el paso de luz led, fueron manufacturadas en Mapret SA de C.V. La pieza de bloqueo fue manufacturada en el taller de mecánica del Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM. El material empleado para la elaboración del espectrómetro es aluminio.

El resultado se aprecia en la figura 5.2. El sistema fue diseñado para que solo se pudiera variar la distancia entre la lente y el espectrómetro y la distancia entre la otra lente y el led.



Figura 5.2. Espectrómetro construido con las medidas exactas al diseño.

El led empleado (MR-D2050-20S Rebel star LED) es rojo y está centrado en 643nm (Fig. 5.3 Izq.). Este requiere cerca de 700 mA de corriente eléctrica y su cantidad de emisión de luz nominal es de 106 lumens. Este led está montado en un Peltier que a su vez está sujeto de un bloque de aluminio que sirve como depósito de calor, con el fin de evitar el sobrecalentamiento y permitir el rápido equilibrio de su temperatura (Fig. 5.3 Der.).

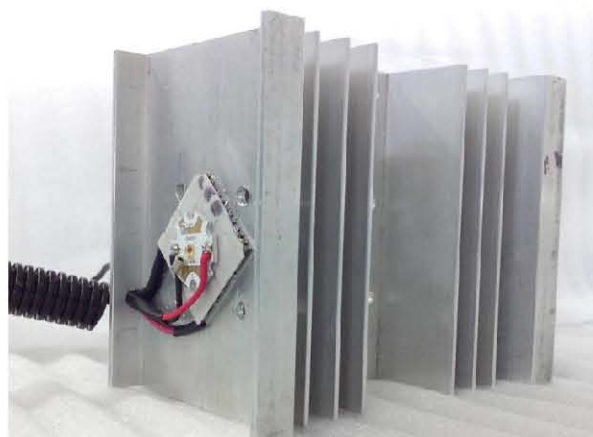
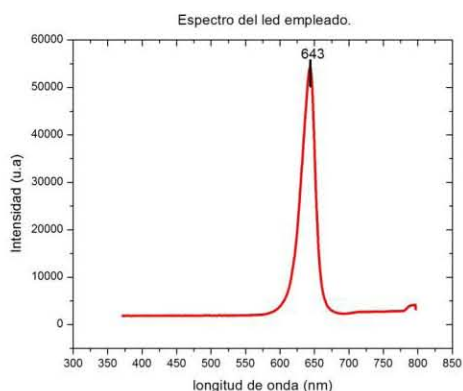


Figura 5.3. Espectro del led empleado centrado en 643 nm (izquierda). Led empleado junto con el Peltier, montados en el disipador de calor de aluminio (derecha).

Parte de la luz emitida por el led es colimada por una lente de 25mm de distancia focal, de una pulgada de diámetro, e introducida dentro de la cavidad óptica. Esta cavidad tiene un largo de 50cm y está dispuesta de dos espejos dieléctricos de alta reflectividad, también de una pulgada de diámetro. Los espejos (comprados en Los Gatos Research) tienen 1m de radio de curvatura, un rango de funcionamiento de 610 a 670 nm y una reflectividad aproximada de 99.995%. Los espejos están montados en soportes cilíndricos herméticos al vacío. Estos soportes se diseñaron con el propósito de que cualquier persona pudiese manipular el instrumento sin necesidad de alinear los espejos, por lo que su montura es fija y el espejo sella directamente con la pieza de aluminio para que no presente desalineamientos debido a cambios de presión dentro de la cavidad (Fig. 5.4). Estos soportes se encuentran en los extremos de la cavidad.

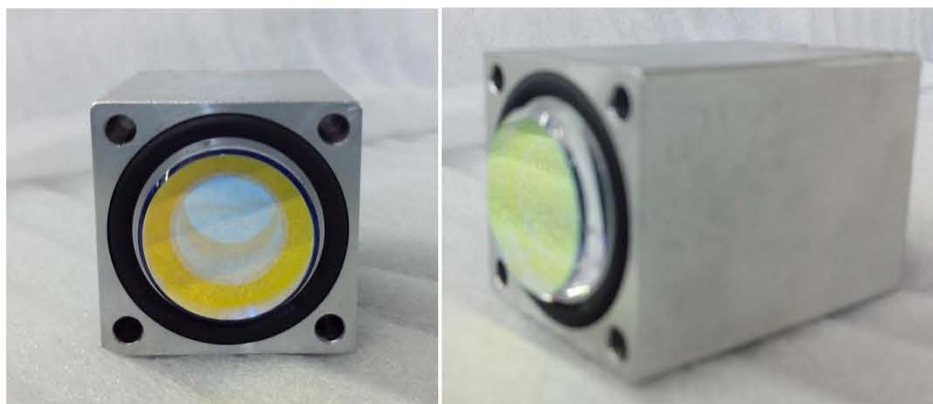


Figura 5.4. Espejos dieléctricos empleados y la pieza que los sostiene. Vista de frente y lateral.

Una lente de 35mm de distancia focal es la encargada de enfocar la luz transmitida del led hacia a el espectrómetro. El espectrómetro empleado (StellarNet Blue-Wave Vis) tiene una resolución de 1.6nm e integra una rejilla de difracción de 600 líneas/mm y una CCD de 2048 pixcles (Fig. 5.5). Una vez montados todos los componentes, se comprueba la alineación del sistema y se realizan medidas para determinar el tiempo de integración adecuado para realizar las medidas de absorción.



Figura 5.5. Espectrómetro empleado para el registro de la intensidad transmitida de la luz.

Cabe resaltar que para medir los espectros de I e I_0 , las intensidades de luz transmitida con y sin gas absorbente respectivamente, se necesita aplicar vacío a la

cavidad. Para este propósito utilizamos un sistema de vacío (usado en anteriores experimentos para generación de plasmas) el cual emplea una bomba rotatoria y una bomba difusora para alcanzar un vacío del orden de 10^{-6} Torr. El medidor de presión es un manómetro de capacitancia de la marca Baratron MKS 622A de *MKS INSTRUMENT*. El baratron esta calibrado por el National Institute of Standards and Technology, NIST. En las figuras 5.6 y 5.7 se ejemplifica el sistema de vacío en conexión con el espectrómetro.

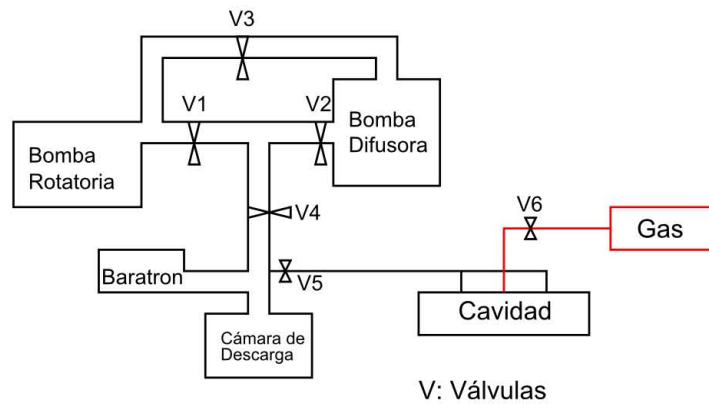


Figura 5.6. Línea de vacío.

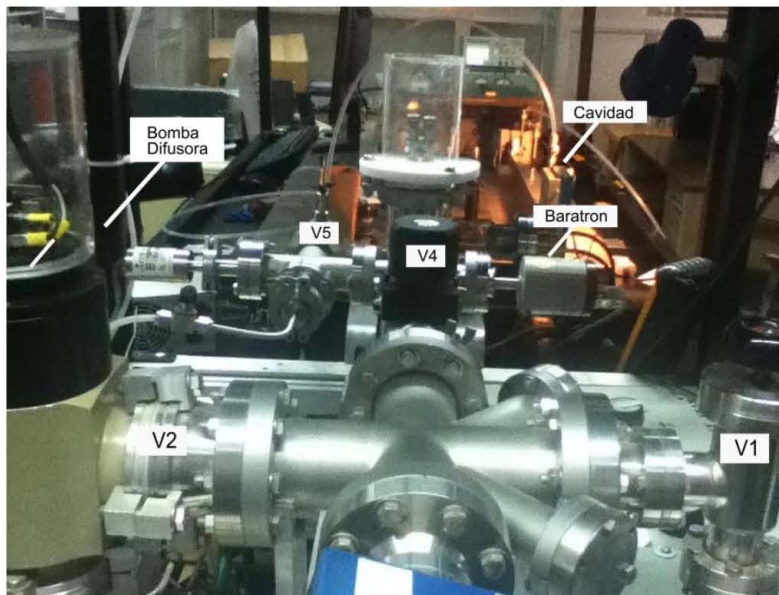


Figura 5.7. Montaje experimental del sistema de vacío. Las válvulas V3 y V6, junto con la bomba rotatoria, no se logran apreciar en la fotografía.

Espectro de Absorción del NO₂

En este capítulo se presenta la metodología empleada para obtener los espectros de absorción del NO₂ usando el espectrómetro construido. Primeramente se presenta la detección y cuantificación de trazas de NO₂ presentes en un gas de N₂. Posteriormente se calcula el coeficiente de absorción del NO₂ para diferentes presiones en la cavidad.

6.1 Detección y cuantificación de trazas de NO₂

Para obtener las muestras de trazas de NO₂ se compró un tanque de gas comprimido de N₂ con trazas de NO₂ en una mezcla de 0.1017cmol/mol de la marca PRAXAIR. Al conocer exactamente la mezcla del gas podemos simular distintas concentraciones a presión atmosférica simplemente variando la presión en la cavidad con el gas en su interior.

Los pasos que se siguieron para la detección y cuantificación de las trazas de NO₂ fueron los siguientes:

1. Primeramente se establece el tiempo de integración con el que se van a tomar los espectros. Éste debe ser tal, que se obtenga el mayor pico posible de la luz transmitida del led (en vacío) sin que ocurra saturación. Luego se fija el número de muestras que se van a promediar por cada medida. Éste número de ser lo suficientemente grande para retirar el mayor ruido de fondo posible y lo suficientemente pequeño para no incrementar demasiado el tiempo de integración de cada medida. Se encontró mediante prueba y error que el mejor balance se daba con 20s y 10 muestras por promedio. Lo que nos da un tiempo de integración total de 200s por cada medida.

2. Una vez definido el tiempo de integración, se toman 10 espectros en completa oscuridad la cavidad a la vez que se le aplica vacío. Estos espectros se promedian y se guarda el espectro promedio. A este espectro lo llamaremos *ruido residual*.
3. Se abre el paso de la luz led y se toman 10 espectros con la cavidad en vacío. Luego se promedian los espectros y se guarda el espectro promedio. A este espectro lo llamamos I_0 , que corresponde a la intensidad de luz transmitida cuando no hay pérdidas por absorción en la cavidad.
4. Se toman 10 espectros del led con el gas absorbente en el interior de la cavidad, a cierta presión. Se promedian los espectros y se guarda el espectro promedio. A este espectro lo llamamos I , que corresponde a la intensidad de luz transmitida cuando introducimos el gas absorbente.
5. Por último se sustrae de I_0 e I el *ruido residual* y graficamos cada uno con respecto a la longitud de onda. Comparando los dos espectros podemos observar que tanto absorben, a cierta presión, las moléculas de NO_2 .

Para la cuantificación de las trazas de NO_2 se sigue una sencilla ley de proporcionalidad en la que tomamos de referencia que contamos con 1,017 partes de NO_2 por 1000 partes de N_2 a presión atmosférica. Tomando medidas a distintas presiones específicas cuando el gas está en el interior de la cavidad podemos calcular directamente la concentración (regla de 3 simple).

Entonces para medidas de I a una presión de 10.03 torr, tenemos una concentración de 13,29 partes de NO_2 por 1'000000 de partes de N_2 . Es útil llamar a estas concentraciones como partes por millón (1/1'000000) ó ppm para simplificar la nomenclatura. De igual manera para partes por billón o trillón, ppb y ppt respectivamente. Vale la pena aclarar que esta nomenclatura es anglosajona y no corresponde al billón y trillón que empleamos en español.

A continuación se presentan los espectros obtenidos a distintas presiones y por lo tanto a distintas concentraciones. Estas mediciones fueron realizadas el mismo día para garantizar las mismas condiciones ambientales en todos los espectros. Donde la temperatura ambiente era de 298.15K y presión atmosférica de 760 torr.

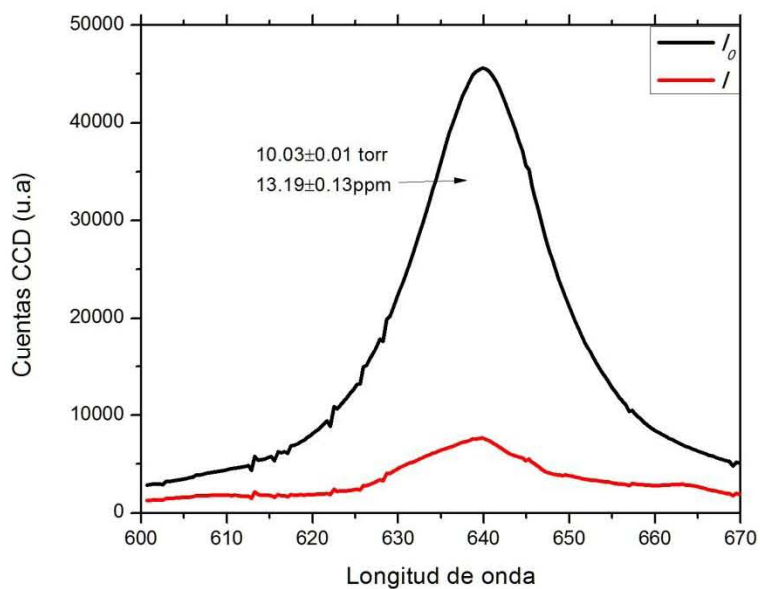


Figura 6.1. Comparación entre las intensidades transmitidas sin gas y con gas absorbente a $P=10.03$ torr. Se lograron cuantificar 13.19 ppm de NO_2 en N_2 .

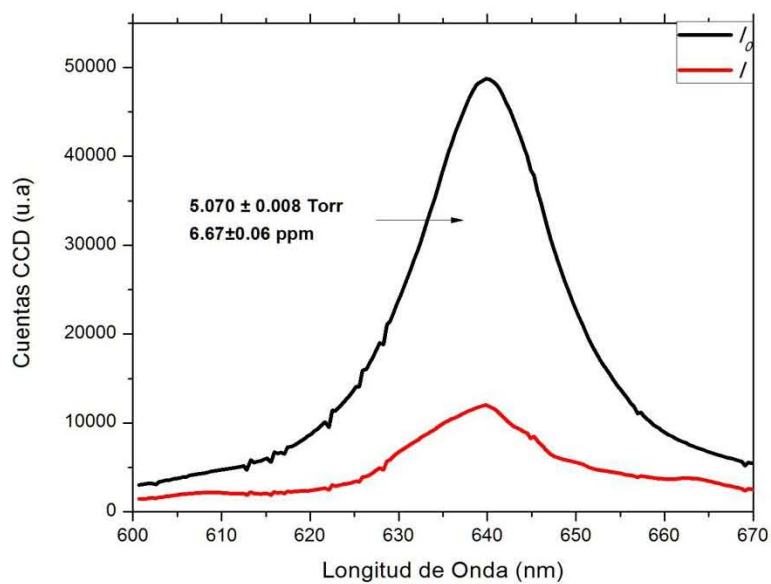


Figura 6.2. Comparación entre las intensidades transmitidas sin gas y con gas absorbente a $P=5.07$ torr. Se lograron cuantificar 6.67 ppm de NO_2 en N_2 .

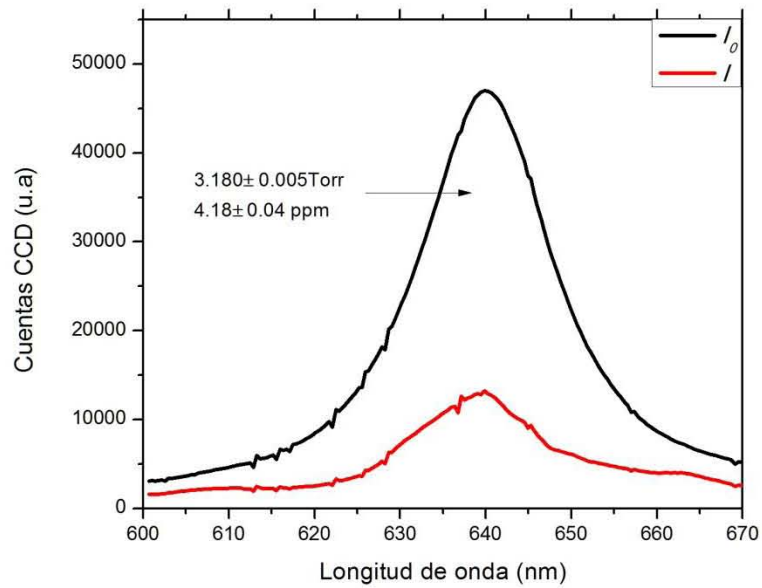


Figura 6.3. Comparación entre las intensidades transmitidas sin gas y con gas absorbente a $P=3.18$ torr. Se lograron cuantificar 4.18ppm de NO_2 en N_2 .

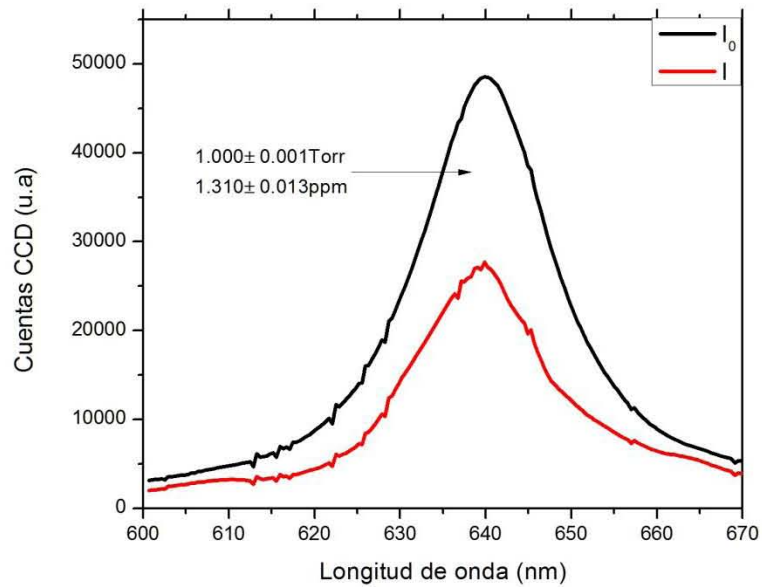


Figura 6.4. Comparación entre las intensidades transmitidas sin gas y con gas absorbente a $P=1.00$ torr. Se lograron cuantificar 13.19ppm de NO_2 en N_2 .

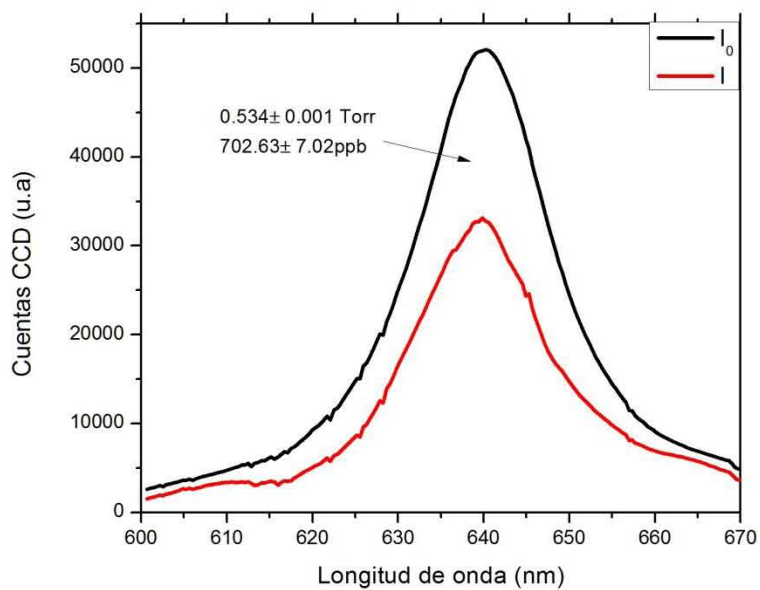


Figura 6.5. Comparación entre las intensidades transmitidas sin gas y con gas absorbente a $P=0.534$ torr. Se lograron cuantificar 702.63 ppb de NO_2 en N_2 .

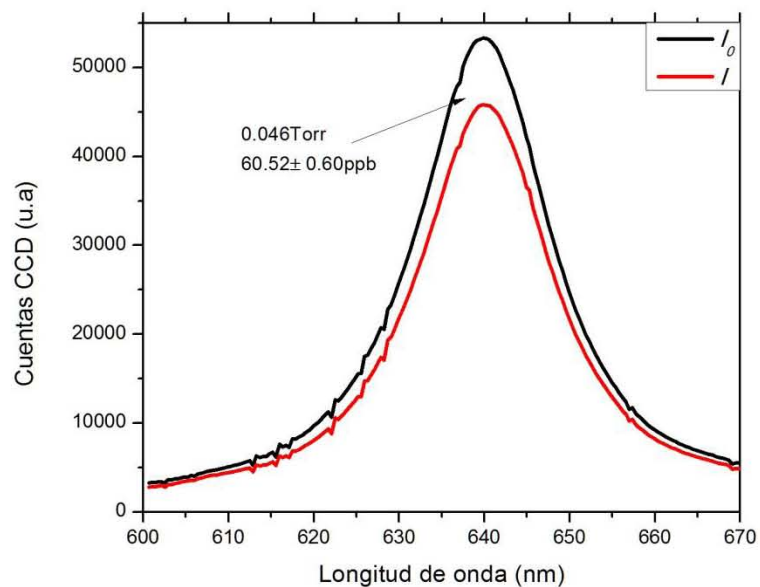


Figura 6.6. Comparación entre las intensidades transmitidas sin gas y con gas absorbente a $P=0.046$ torr. Se lograron cuantificar 60.52 ppb de NO_2 en N_2 .

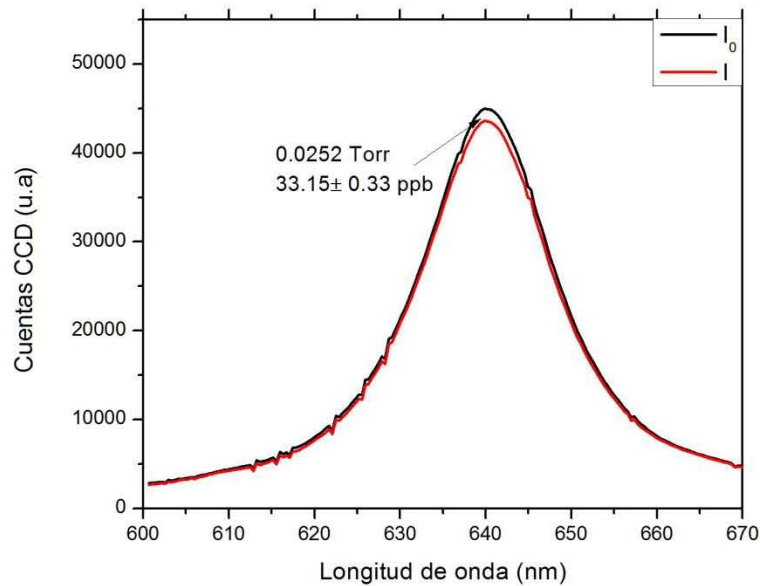


Figura 6.7. Comparación entre las intensidades transmitidas sin gas y con gas absorbente a $P=0.0252$ torr. Se lograron cuantificar 33.15ppb de NO_2 en N_2 .

En la gráfica 6.7 se aprecia la sensibilidad de la cavidad al lograr detectar 33.15ppb de NO_2 . Con los valores de I e I_0 para esta presión (0.0252 torr) mediremos el valor mínimo de absorción detectable por la cavidad, dado por la ecuación 3.14.

Es importante resaltar que los espectros anteriores guardan una relación prácticamente lineal entre la concentración de NO_2 y la diferencia en intensidades de I_0 e I . Por lo que calibrando muy bien esta relación, podríamos cuantificar trazas de NO_2 en gases de densidad desconocida.

6.2 Determinación del coeficiente de absorción mínimo

Para determinar el coeficiente de absorción directamente de la ecuación 3.13, necesitamos conocer completamente la dependencia de la reflectividad de los espejos para cada longitud de onda $R(\lambda)$.

El método empleado en este trabajo consiste en despejar $R(\lambda)$ de la ecuación 3.13 y como contamos con un gas de densidad conocida, podemos tomar valores de referencia de la sección transversal del NO_2 para encontrar $R(\lambda)$.

Usamos como sección transversal el espectro de absorción de alta resolución de W. Schneider et al. [30] convolucionado con una función gaussiana con FWHM de 1.6 nm de ancho de nuestro espectrómetro .

La medida de la reflectividad se hizo tomando en cuenta los valores de I e I_0 anteriormente expuestos. Por lo que se midió la reflectividad a 7 diferentes presiones.

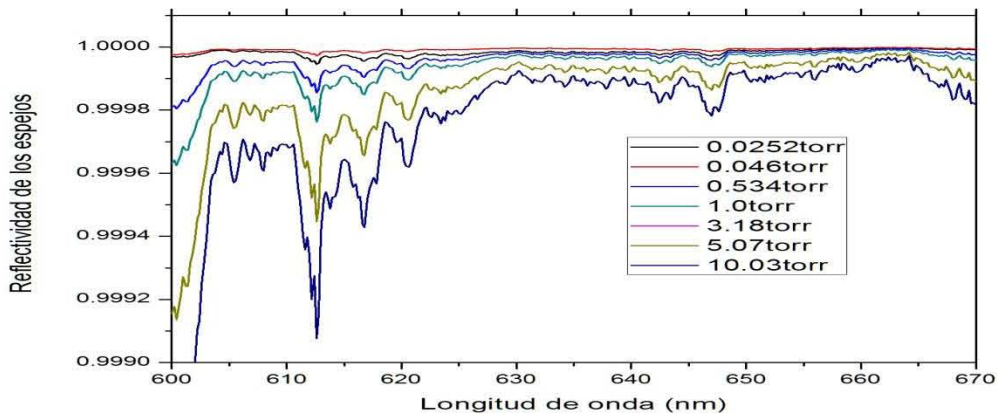


Figura 6.8. Determinación de la reflectividad a distintas presiones en la cavidad.

La reflectividad no debería cambiar al variar la presión en la cavidad. La razón más obvia es pensar que los espejos se desalinean al cambiar la presión. Sin embargo la cavidad está diseñada para que no se necesite de previa alineación de los espejos, ya que están fijos. Los espejos están colocados directamente sobre la pieza de aluminio, y al ser el aluminio y los espejos materiales no deformables es ilusorio que se logren mover. Aunque se ha comprobado cada término de la ec. 3.13, nada nos lleva a pensar que los cálculos estén mal realizados. Por lo que aún no sabemos a qué se deba este comportamiento.

La incertidumbre asociada a la medida de la reflectividad se propaga en una contribución adicional a la incertidumbre de la medida del coeficiente de absorción. Para calcular el coeficiente de absorción utilizaremos la reflectividad promedio con sus respectivas incertidumbres (Fig. 6.9).

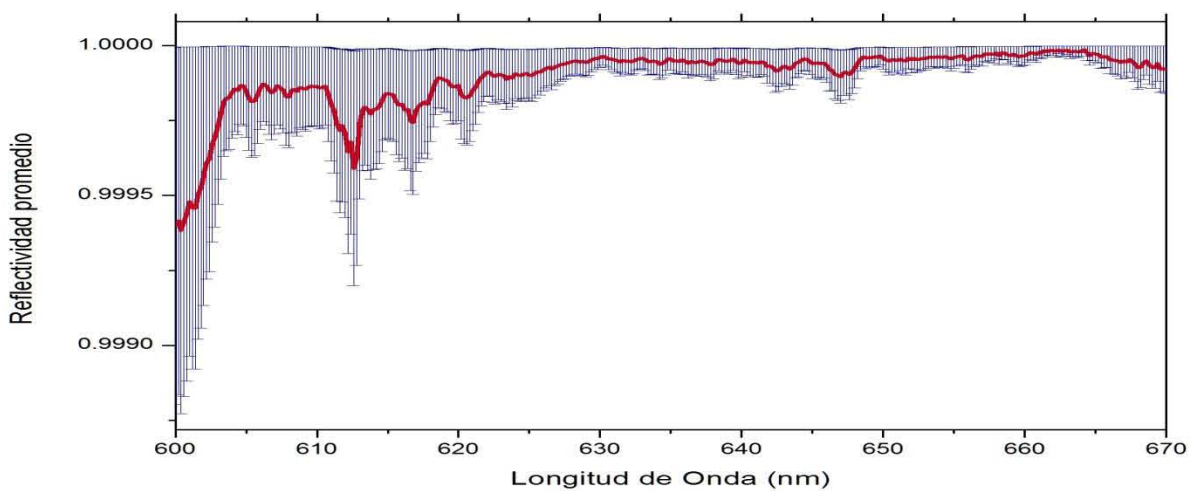


Figura 6.9. Reflectividad promedio con el valor de incertidumbre asociado para cada valor de λ .

Como se mencionó en el capítulo 3, el coeficiente de absorción mínimo detectable se calcula a partir del valor I mínimo detectable menor que I_0 . Para nuestro caso esto ocurre cuando tenemos una concentración de 33.15 ± 0.33 torr en el interior de la cavidad. El espectro de absorción puede observarse en la figura 6.10.

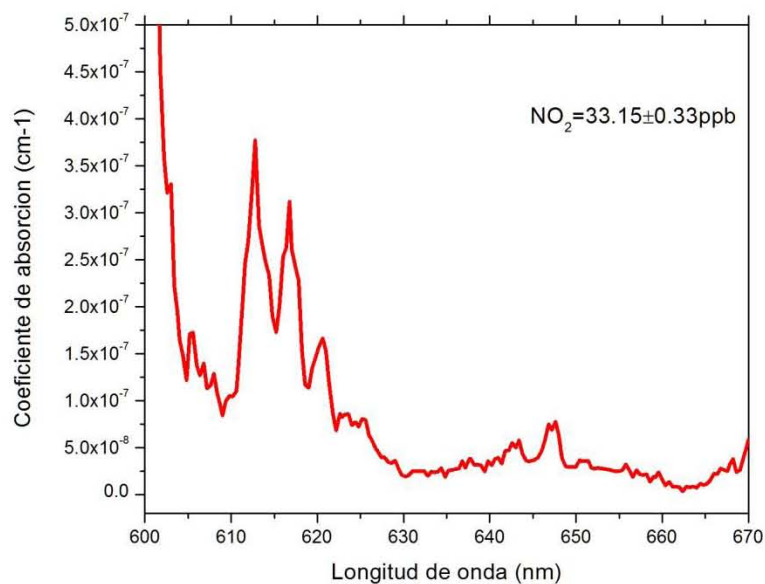


Figura 6.10. Coeficiente de absorción mínimo detectable en la cavidad.

Si comparamos el espectro obtenido con un espectro de referencia [31], en su rango de medición de 630 -670 nm, podemos observar que coinciden los máximos y mínimos de los dos espectros. Por lo que podemos concluir que el espectro de absorción medido en este trabajo es confiable.

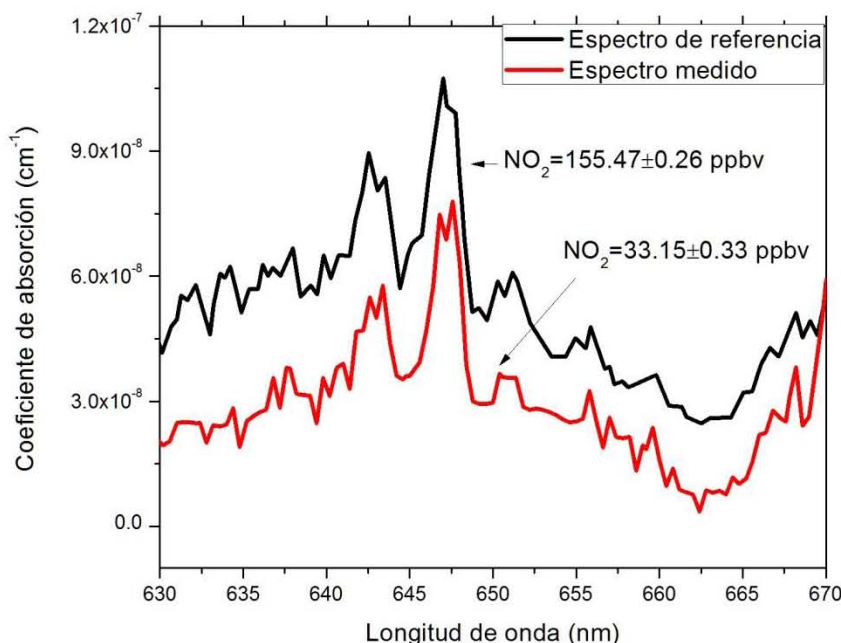


Figura 6.11. Comparación del espectro de absorción del NO_2 .

Cabe recordar, que el propósito del trabajo es el diseño y construcción de un espectrómetro para la detección y cuantificación de trazas de NO_2 presentes en la atmosfera. La sección 6.2 constituye la prueba del buen funcionamiento de la cavidad y de su alta sensibilidad ($\sim 10^{-8} \text{cm}^{-1}$).

El siguiente paso, el cual está afuera de los alcances de esta tesis, es calibrar el instrumento para que pueda ser capaz de cuantificar trazas de gases de densidad desconocida. Para dicho trabajo será necesario recopilar más espectros de absorción, hacer estudios sofisticados de identificación de ruido y tener muy bien identificados los espectros de absorción de los demás componentes del aire (N_2 , O_2 , CO_2 , NO_3 , etc.).

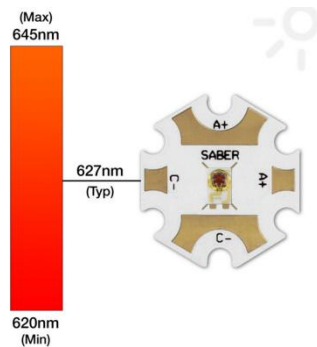
Conclusiones

- Los resultados obtenidos demuestran que el espectrómetro construido cumple con los requisitos necesarios para realizar espectroscopia en especies gaseosas a nivel de trazas.
- La construcción, optimización y manejo tanto del led como de los demás componentes del espectrómetro es sencilla y segura. Los elementos comerciales empleados pueden conseguirse con los proveedores indicados y las partes construidas localmente pueden fabricarse en un taller adecuado.
- El diseño cumple satisfactoriamente con las características de ser compacto, portátil y de fácil uso. Esto último debido a que no hay necesidad de previa alineación de los espejos para realizar mediciones.
- Se plantaron las bases para medir concentraciones de trazas de NO₂ en muestras de densidad desconocida.
- Se logró una sensibilidad de detección del coeficiente de absorción (con la sección eficaz de referencia) del orden de 10^{-8} cm⁻¹, lo cual demuestra la alta sensibilidad del espectrómetro.

Apéndices

A. Hojas técnicas de los elementos comerciales empleados.

MR-D2050-20S REBEL STAR LED



SPECIFICATIONS

LED Color	Red
Lumens @ 350mA	53 lm
Lumens @ 700mA	106 lm
Efficacy @ 350mA	75 Lm/W (From datasheet)
Efficacy @ 700mA	65 Lm/W (From datasheet)
Typical Wavelength (1)	627 nm
Wavelength Range (1)	620 to 645 nm
Beam Angle (2)	125°
Recommended Operating Current (3)	700 mA
Maximum Rated Drive Current	700 mA
Typical Forward Voltage (4)	2.1 Vf
Maximum Forward Voltage (4,6)	2.8 Vf
Thermal Resistance (1,5)	14 C°/W
Max Recommended Junction Temp	135 °C
Operating Temperature Range	-40 to 120 °C
Dimensions L x W x H	20 x 20 x 5 mm

1. Values based on 350mA and a Thermal Pad temperature of 25 °C.
2. Viewing angle is the off axis angle from lamp centerline where the luminous intensity is ½ c
3. This is the maximum operating current that we recommend for this LED. Higher drive current requires a cooling system.
4. At 350mA.
5. Typical thermal resistance from the LED Junction to the bottom of the FR4 board.

DIMENSIONES MECÁNICAS

LUXEON Rebel Color

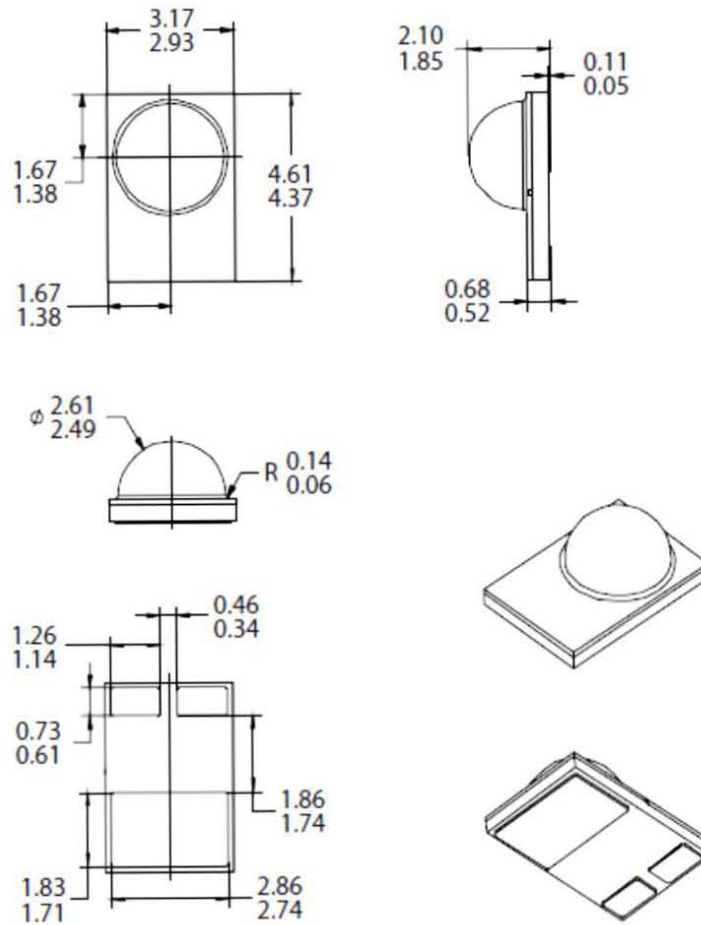
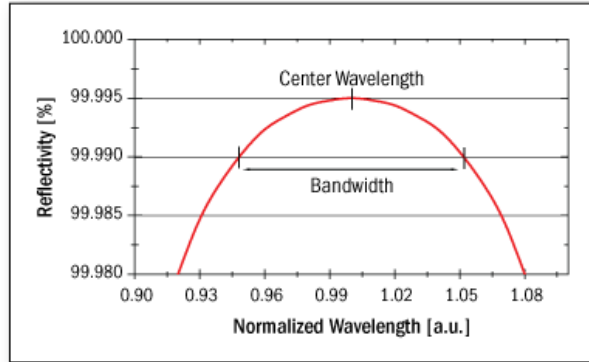


Figure 2. Package outline drawing.

Notes for Figure 2:

1. To avoid damage, do not handle the device by the emitter lens.
2. Drawings not to scale.
3. All dimensions are in millimeters.
4. The thermal pad is electrically isolated from the anode and cathode contact pads.

ESPEJOS 901-0010-0635



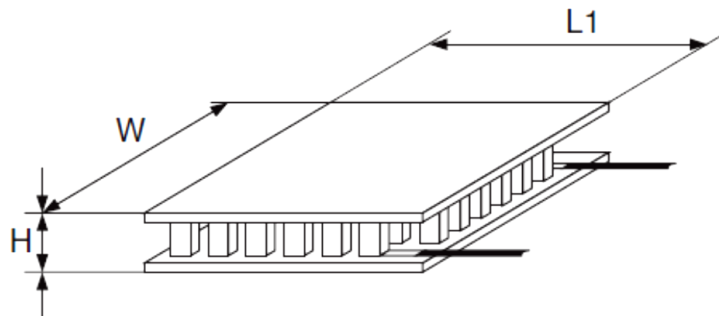
Número de modelo	Longitud de onda central	Reflectividad	Ancho de banda (nm)	Diámetro (in)	ROC (m)
901-0010-0550	550	99.9985%	515-570	1	1
901-0010-0580	580	99.995%	555-605	1	1
901-0008-0610	610	99.995%	595-645	0.8	6
901-0010-0620	620	99.995%	605-655	1	1
901-0010-0630	630	99.995%	610-660	1	1
901-0010-0635	635	99.995%	610-670	1	1
901-0008-0640	640	99.995%	615-665	0.8	6
901-0010-0655	655	99.9985%	620-695	1	1

PELTIER 6301/127/030

3.0A Models

TE MODULE NUMBER		I_{max}	Q_{max}	V_{max}	DT_{max}	Type	DIMENSIONS (mm)		
150° C	200° C	(A)	(W)	(V)	(°C)s		W	L	H
6301/017/030	9501/017/030	3.0	3.8	2.3	72	1	11.50	11.50	3.18
6301/023/030	9501/023/030	3.0	5.2	3.2	72	1	7.39	22.40	3.18
6301/031/030	9501/031/030	3.0	7.0	4.3	72	1	15.10	15.10	3.18
6301/071/030	9501/071/030	3.0	16.0	9.8	72	1	22.40	22.40	3.18
6301/127/030	9501/127/030	3.0	29.0	17.5	72	1	29.70	29.70	3.94

Type 1



CCD ILX511

SONY

ILX511

2048-pixel CCD Linear Image Sensor (B/W)

Description

The ILX511 is a rectangular reduction type CCD linear image sensor designed for bar code POS hand scanner and optical measuring equipment use. A built-in timing generator and clock-drivers ensure single 5 V power supply for easy use.

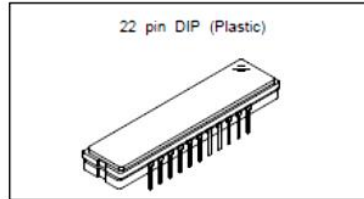
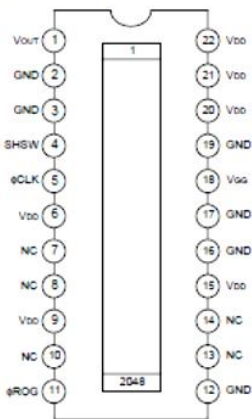
Features

- Number of effective pixels: 2048 pixels
- Pixel size: 14 $\mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ (14 μm pitch)
- Single 5 V power supply
- Ultra-high sensitivity
- Built-in timing generator and clock-drivers
- Built-in sample-and-hold circuit
- Maximum clock frequency: 2MHz

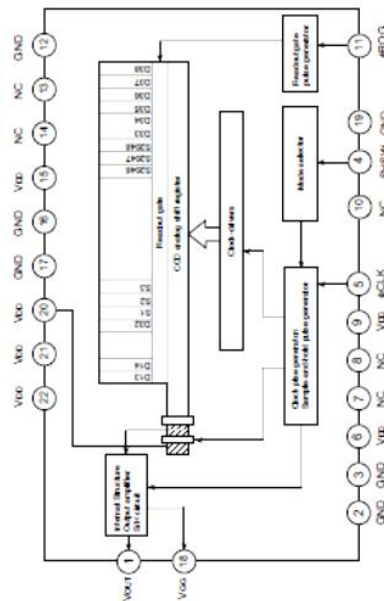
Absolute Maximum Ratings

- Supply voltage V_{DD} 6 V
- Operating temperature -10 to $+60$ °C
- Storage temperature -30 to $+80$ °C

Pin Configuration (Top View)



Block Diagram



Sony reserves the right to change products and specifications without prior notice. This information does not convey any license by any implication or otherwise under any patents or other right. Application circuits shown, if any, are typical examples illustrating the operation of the devices. Sony cannot assume responsibility for any problems arising out of the use of these circuits.

ESPECTRÓMETRO BLUE-WAVE

Specifications		BLUE-Wave Spectrometers	
Dynamic range:	2000:1 with 6 decades	Dimensions:	1x3x5 inch = 25x75x125mm
Optical resolution:	see model table - to 0.2nm	Weight:	14 ounces
Detector type:	CCD, 2k/3k pixels	Power consumption:	< 100 mA via USB port
Detector range:	200-1100nm (<\$350 extra)	Interface:	USB or USB Hub
Pixel size:	14 x 200um or 7 x 200um	Detector Integration:	1ms to 65s
Diffraction Gratings:	Holographic & Ruled	Slit size options:	14, 25, 50, 100, 200um
Grating g/mm:	300, 600,1200,1800, 2400	Stray light:	<.1% at 435nm;<.05% at 600nm
Spectrograph:	f/4, SymX-Czerny-Turner	Fiber optic input:	SMA905 0.22na single fiber
Order sorting filters:	Integrated & High Pass	Operating systems:	Windows XP/Vista/7
Signal to noise:	1000:1	Software included:	SpectraWiz program & apps
Digitizer:	16-bit	Also free programs for:	LabView,Excel+VBA, Delphi

BLUE-Wave Spectrometer detectors	Configs	2048	pixel	CCD/PDA			
Model	WavelengthRange (nm)	Grating g/mm	Slit-200 nm res.	Slit-100 nm res.	Slit-50 nm res.	Slit-25 nm res.	Slit-14 nm res.
UVIS	300-1100	600	6.0	3.2	1.6	1.00	0.80
VIS	350-1150	600	6.0	3.2	1.6	1.00	0.80
VIS2	380-780	1200	3.0	1.6	0.8	0.50	0.40

BARATRON MKS 622A

Type 622 and 626 (Unheated)	
Accuracy (non-linearity, hysteresis and non-repeatability)	0.25% of Reading (0.5% of Reading 626 0.10 T only) Optional: 0.15% ¹
Ambient operating temperature range ²	0° to 50° C (32° to 122° F)
CE Compliance Electromagnetic Compatibility ³	EMC Directive 89/336/EEC
Connector 622 626	5-position terminal block 15-pin Type "D"
Fittings Standard Optional	½ inch (12.7 mm) tubulation NW-16-KF, mini-CF, Swagelok 8-VCR, 8-VCO female
Full Scale Range (Torr)	0.10 (626 only), 1, 2, 10, 100, 1K
Input required	±15 VDC (±5%) @ 35 mA
Materials exposed to gases	Inconel [®]
Output	0 to +10 VDC into ≥ 10K ohm load
Overpressure limit without damage	45 psia (310 kPa)
Temperature coefficients Zero Span	0.005% F.S./°C ⁴ 0.04% Reading/°C
Time constant	< 20 msec
Usable measurement range	1 x 10 ⁻⁴ F.S.
Volume (Px side)	6.3 cc

B. Implementación del Control PID

El control PID consta de 3 partes importantes para su funcionamiento:

1. El circuito eléctrico para la activación de un actuador que regule la temperatura

El actuador utilizado se trata de un PELTIER, que es un dispositivo que al someterse a un cierto rango de corriente en sus extremos realiza un enfriamiento por una parte y un calentamiento por otra. Debido a que está fabricado con dos metales o semiconductores diferentes que generan un potencial eléctrico, al someterlo a esta corriente, si fluye al contrario de la diferencia de potencial creada por los dos metales genera enfriamiento, en caso contrario si fluye al mismo sentido de la diferencia de potencial genera un aumento de temperatura.

Este dispositivo será utilizado principalmente para enfriar el LED y someterlo a una temperatura estable, por lo tanto se utilizó la superficie fría colocada en la superficie que disipa calor de LED.

Para realizar la activación correspondiente a la Salida del PID se utilizará un circuito que pueda generar la corriente proporcional a la salida de 0 a 100% para activar el PELTIER, este valor de corriente corresponde a 0 a 3 Amperes de corriente directa respectivamente.

El circuito está compuesto por una salida de voltaje de una DAQ con un rango de voltaje de 0 – 5 Volts, un transistor MOSFET IRF540 con una corriente máxima de 22 Amperes, una fuente de voltaje de 5 Amperes de corriente directa y un par de resistencias.

El porcentaje del control PID debe de ser proporcional la salida del voltaje de la DAQ para realizar la activación del transistor MOSFET. Para llevar a cabo la activación del MOFET que suministre la corriente necesaria al Peltier por medio de una fuente externa es necesario utilizar la configuración en Conducción lineal, es decir, que al suministrar una tensión en la Puerta (G) aparecerán portadores minoritarios (huecos) en la región de deplexión que darán lugar a un canal de conducción entre la terminal de Drenaje (D) y Fuente (G) del transistor. Este voltaje para la alimentación de la Puerta está delimitado de 3.5 V para que se genere el canal de conducción con una corriente inicial y 10 V para generar la máxima corriente al Peltier.

Ya que la DAQ solo alcanza el voltaje máximo de 5 V es necesario colocar un amplificador que aumente el rango de voltaje dado por la DAQ, utilizando un amplificador LM358 con ganancia 2 que es capaz de aumentar el rango hasta 10 V.

El 0% es 3.5 V y el 100% es 10 V de salida de la DAQ con el amplificador integrado. El 0% está referido a un voltaje de 3.5 ya que es el valor de voltaje inicial para activar la corriente de salida al Peltier y los 10 V es para activar la corriente máxima del Peltier.

Se puede observar en la figura 1, la conexión del circuito utilizado. En este caso podremos utilizar el Amperímetro de DC en sustitución al Peltier que nos marca el valor de corriente utilizada de acuerdo a la salida del control PID. Y como control de salida PID utilizaremos un potenciómetro que varíe la entrada de voltaje al transistor MOSFET, es decir, que sirva como un divisor de voltaje simulando el porcentaje del PID entrante por medio de la DAQ.

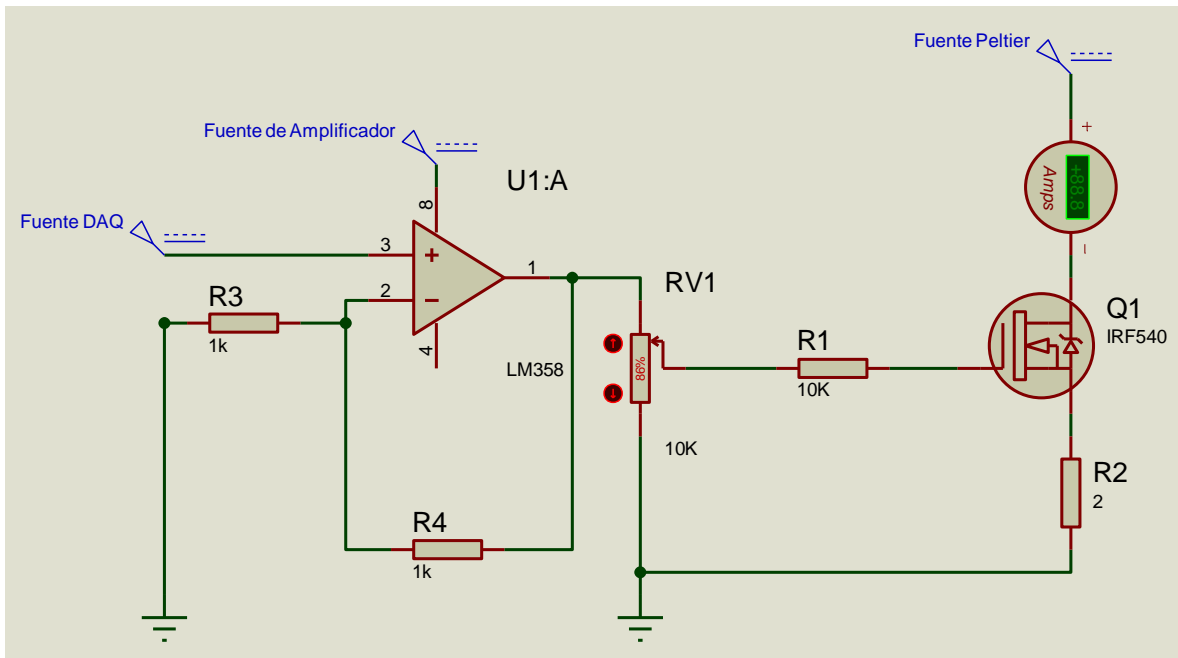


Figura 1 Circuito para el control de Corriente de PELTIER.

El valor de la resistencia R1 es fijo en 10 k Ω ya que la entrada del transistor MOSFET depende de un valor de voltaje es por eso que el valor de corriente generado por medio de esa resistencia no es de importancia para el funcionamiento del MOSFET. En cuanto a la resistencia R2 es de mucha relevancia utilizar un valor pequeño de resistencia con un valor de potencia grande ya que se utilizará para generar un valor de corriente oscilando entre 0 y 3 Amperes de acuerdo a la entrada de voltaje utilizado por la Fuente del Peltier. A continuación se presentan las ecuaciones correspondientes para obtener los valores de corriente máxima de acuerdo al valor de voltaje fijo en la Fuente del PELTIER.

El voltaje es fijo en 8 V, si tenemos una resistencia de 2.6 Ω el valor de corriente con ley de Ohm corresponde a:

$$I_p = \frac{8 V}{2.6 \Omega} = 3.07 A$$

Esta cifra será el máximo valor de corriente obtenido de la activación del control PID al 100 %, es decir, que el PELTIER recibirá su máxima corriente de activación para el enfriamiento del LED.

El valor de potencia es importante en este caso ya que manejar corrientes muy altas podría generar un calentamiento en los dispositivos y quemarlos en caso de no soportar la máxima corriente. Para obtener el valor de corriente se utilizó la ecuación siguiente de los valores ya obtenidos.

$$P = I \cdot V$$

Potencia es igual a Corriente por Voltaje.

Substituyendo:

$$P = 3.07 \text{ A} \cdot 8 \text{ V}$$

$$P = 24.56 \text{ W}$$

El resultado es de 24.56 Watts es decir que la resistencia a utilizar debe soportar como máximo este valor de potencia, utilizando los valores máximos de corriente y voltaje, para no quemarse y poder disipar todo el calor generado por el paso de la corriente.

2. Sensor de temperatura

El siguiente dispositivo de suma importancia para la realización del control de temperatura, es un sensor que indique físicamente los rangos en los que oscila la temperatura, además de poder monitorear en tiempo real el valor de temperatura de acuerdo a los cambios realizados por el control PID, y servir como referencia para obtener el rango de error de acuerdo al set-point y así actuar de forma física al porcentaje de salida del PID.

El sensor utilizado es un termopar tipo K en conjunto con un dispositivo de medidas con Tecnología de *National Instruments* (NI USB-TC01). Este dispositivo puede ser utilizado para realizar nuestras aplicaciones de control PID en Labview.

3. Controlador LabVIEW

Obtenido la señal de error dada por la diferencia del valor de Setpoint dado por el usuario y la señal medida por el sensor de temperatura se buscó realizar la implementación del control PID por medio de LabVIEW ya obtenidas estas señales.

El primer paso es realizar el manejo del control proporcional, ya que el concepto se refiere al producto del error y una constante proporcional, se realizó la operación de tal manera, observada en la figura 2.

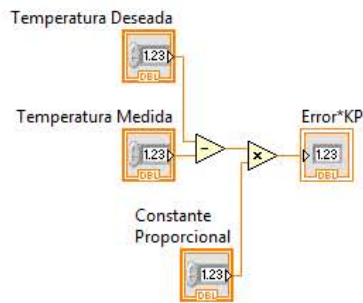


Figura 2. Control Proporcional.

Se puede observar que el error es la diferencia entre la temperatura deseada y la medida, este resultado se multiplica por la constante proporcional del control PID obtenida por el usuario para un punto de estabilización de temperatura dentro del rango requerido.

Debido a que todo esto es manejado por un ciclo While para que se realice la función constantemente es necesario llevar a cabo manejo y almacenamiento del tiempo dentro del control PID. Esto se realiza en relación al número de iteraciones o ciclos realizados y la medición del tiempo de la función Ticks Counts (ms). Esto se puede traducir mediante la diferencia del tiempo medido que pasa en 1 ciclo y el número de ciclos transcurridos, el resultado es dividido entre 1000 ya que estos tiempos se manejan en milisegundos, es necesario convertirlos en segundos.

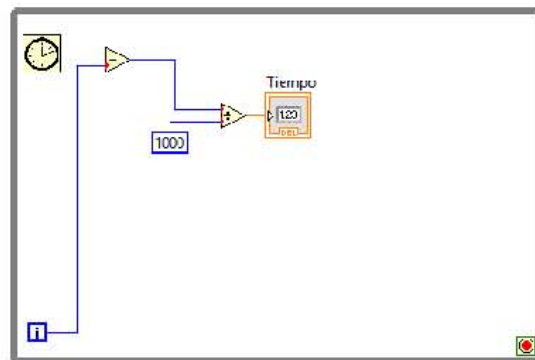


Figura 3. Definición del Tiempo.

Es necesario utilizar el valor del tiempo ya que tanto en la parte integral y la parte derivativa realizan el proceso con respecto al tiempo.

Para la parte de control integral es necesario realizar una integración del error cuando exista una desviación entre la temperatura deseada y la medida, este error es integrado, es decir se realiza un

sumatoria o una función de promedio por un periodo determinado. Después de esto es multiplicado por la constante de integración y por el tiempo determinado que ha transcurrido de ese instante.

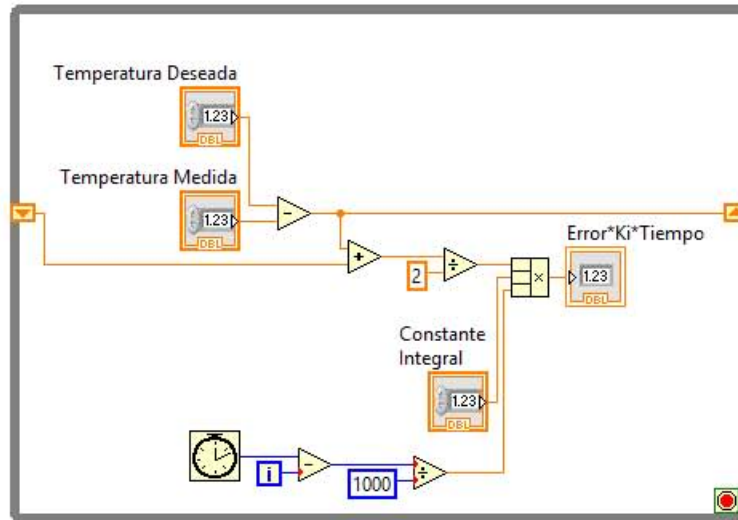


Figura 4. Control Integral.

En la Figura 4 se puede observar el proceso de la acción integral en donde esta realiza la sumatoria de el error dado y una retroalimentación del error pasado, es decir, que el error pasado es enviado por un *Shift Register* y es recibido al inicio para ser utilizado y sumado con el error obtenido y como se tiene que realizar el promedio de este valor se divide la suma entre 2 y por último se multiplica este valor por la Constante Integral y por el tiempo transcurrido en la acción detectada por el error.

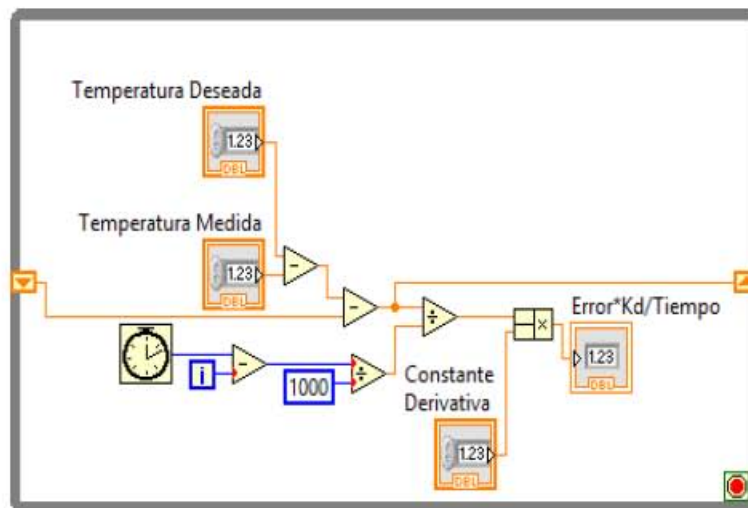


Figura 5. Control Derivativo

Finalmente la parte derivativa es accionada cuando el valor del error es diferente a 0 y no es constante, esta acción busca corregir el error al mínimo proporcionalmente a la velocidad con que se genera. Primero el error se toma y se deriva con respecto al tiempo, después de esto se divide entre el tiempo transcurrido y se multiplica por la constante derivativa.

En la Figura 5 se observa la acción derivativa, contraria a la integral, se realiza con una resta del valor dado con una retroalimentación del valor resultante de esta resta, cuando se inicial el programa este valor está dado por 0 y conforme aumenta el error, aumenta el valor de la resta y es guardado por el *Shift Register* y es restado nuevamente. El siguiente paso es dividirlo entre el tiempo transcurrido en esa acción y finalmente es multiplicado por la constante derivativa para obtener la acción derivativa.

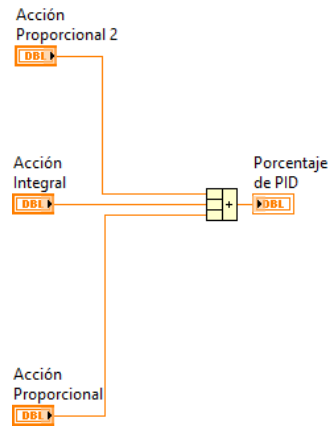


Figura 2. Suma de las acciones proporcional, integral y derivativo.

Estos valores obtenidos de cada acción tanto proporcional, integral y derivativa son sumados para poder obtener un porcentaje de control PID para ser interpretado a la corriente que se le someterá al Peltier para controlar la temperatura.

Para comprobar el proceso del control PID es posible verificar la ecuación siguiente:

$$PID = eK_p + K_i \int e dt + K_D \frac{de}{dt}$$

Ya que el rango de voltaje útil para el control de corriente del Peltier está dado por la DAQ que solo alcanza 5 volts se hizo una relación para que ese rango útil no sobrepasara los 5 v y así realizar una amplificación por medio de un circuito externo a la DAQ, obteniendo un rango desde 1% de

salida de PID con salida de voltaje de salida de la DAQ de 1.4621 V y el 100% de salida de PID con un voltaje de 3.65 V, es decir que desde el valor 1% de salida PID el Peltier reacciona ante la corriente sometida, mientras que el 100% el Peltier alcanza la máxima corriente.

Para esto se realizan las operaciones dadas en la Figura 7. Finalmente este valor es el de la salida de la DAQ y esta salida está configurada con los SubVI de DAQmx, donde se pueden configurar los datos del rango de salida máximos y mínimos (0 - 5 V), los pines de salida de la DAQ (Dev2/ao1), las unidades (Volts) y el nombre dado a la escritura de los datos (PID), además es necesario colocar otro SubVI para que realice la escritura de los datos que estamos introduciendo al DAQmx, donde es posible configurar que tipo de voltaje estamos manipulando (Analogico) .

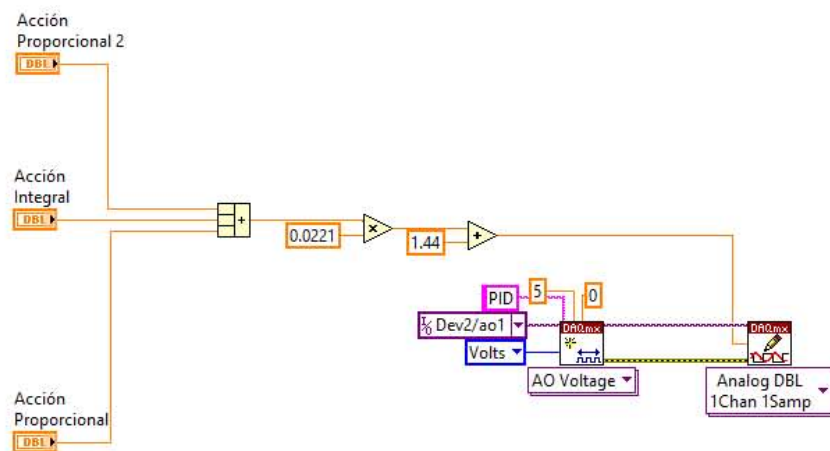


Figura 7. Conversión de la salida del PID a voltaje con salida a la DAQ.

Bibliografía

- [1] P. J. Crutzen, «The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content,» *Q. J. Roy. Soc.*, vol. 96, n^o 320, pp. 320-325, 1970.
- [2] R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, 3ra. ed., Oxford: Oxford University Press, 2000.
- [3] S. d. M. A. (SIMAT). [En línea]. Available:
http://148.243.232.112/sma/links/download/biblioteca/flippingbooks/informe_anual_calidad_aire_2011/.
[Último acceso: 20 enero 2014].
- [4] S. E. Fiedler, A. Hese y A. A. Ruth, «Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 371, pp. 284-294, 2003.
- [5] J. White., «Long Optical Paths of Large Aperture,» *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 32, pp. 285-288, 1942.
- [6] D. Herriot, «Off-Axis Paths in Spherical Mirror Interferometers,» *App. Opt.*, vol. 3, n^o 4, p. 523, 1964.
- [7] J. B. McManus, P. L. Kebabian y M. S. Zahniser, «Astigmatic mirror multipass absorption cells for long-path-length spectroscopy,» *App. Opt.*, vol. 34, n^o 18, p. 3336, 1995.
- [8] G. C. Bjorklund, «Frequency modulation spectroscopy: a new,» *Opt. Lett.*, vol. 5, p. 15, 1980.
- [9] J. L. Hall, L. Hollberg, T. Baer y H. G. Robinson, «Optical heterodyne saturation spectroscopy,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 39, p. 680, 1981.
- [10] S. M. Chernin, «Promising version of the three-objective multipass,» *J. Mod. Opt.*, vol. 48, p. 619, 2001.
- [11] D. W. Steyert, J. M. Sirota, M. E. Mickelson y D. C. Reuter, «Two new long-pass cells for infrared and visible spectroscopy,» *Rev. Sci. Instr.*, vol. 72, pp. 4337-4347, 2001.
- [12] R. Engeln y G. Meijer., «A Fourier transform Cavity Ring Down spectrometer,» *Rev. Sci. Instr.*, vol. 67, p. 2708, 1996.

- [13] R. Engeln, G. Berden, E. v. d. Berg y G. Meijer, «Polarization Dependent Cavity Ring Down Spectroscopy,» *J. Chem. Phys.*, vol. 107, p. 4458, 1997.
- [14] R. Engeln, E. v. d. Berg, G. Meijer, L. Lin, G. Knippels y A. v. d. Meer, «Cavity Ring Down Spectroscopy with Free-Electron Laser,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 269, p. 293, 1997.
- [15] R. Engeln, G. Berden, R. Peeters y G. Meijer, «Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy,» *Rev. Sci. Instr.*, vol. 69, pp. 3763-3769, 1998.
- [16] U. Platt, «Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS),» de *Air monitoring by spectroscopic techniques*, vol. 27, New York, Wiley, 1994.
- [17] P. U., «Modern methods of the measurement of atmospheric trace gases,» *Phys. Chem. Chem.*, vol. 1, p. 5409–5415, 1999.
- [18] B. S. M., L. J. M. y J. R. L., «Broadband cavity enhanced absorption using light emitting diodes,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 398, pp. 68-74, 2004.
- [19] S. M. Ball, J. M. Langridge y R. L. Jones, «Broadband cavity enhanced absorption spectroscopy using light emitting diodes,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 398, p. 68–74, 2004.
- [20] D. S. Venables, T. Gherman, J. Orphal, J. C. Wenger y A. A. R. *, «High sensitivity in situ monitoring of NO₃ in an atmospheric simulation chamber using incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy,» *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, pp. 6758-6763, 2006.
- [21] T. Gherman, S. V. D., S. Vaughan y A. O. J. R. A., «Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy in the,» *Environ. Sci. Tech.*, vol. 42, pp. 890-895, 2008 .
- [22] M. Triki, P. Cermak, G. Méjean y D. Romanini, «Cavity-enhanced absorption spectroscopy with a red LED source for NO_x trace analysis,» *Appl. Phys. B.*, vol. 91, pp. 195-201, 2008.
- [23] L. Ling, P. Xie, M. Qin, W. Fang, Y. Jiang y N. Z. R. Hu, «In situ measurements of atmospheric NO₂ using incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy with a blue light-emitting diode,» *Chinese Optics Letters*, vol. 11, n° 6, 2013.
- [24] E. A., «On the quantum theory of radiation,» *Phys. Z*, vol. 18, p. 121, 1917.
- [25] D. W., *Laser Spectroscopy Basic Concepts and Instrumentation*, 3a. ed ed., Berlin: springer, 2003.
- [26] G. Berden y R. Engeln, *Cavity Ring-Down Spectroscopy: Techniques and Applications*, Chichester: Wiley, 2009, pp. 6-7.

- [27] M. C. T. Bahaa E. A. Saleh, «Resonator optics,» de *Fundamentals of Photonics*, John Wiley & Sons, Inc., 1991, p. 313.
- [28] K. L. a. D. Romanini, «The superposition principle and cavity ring-down spectroscopy,» *J. Chem. Phys.*, vol. 105, 1996.
- [29] T. P. B. R. D. Gregory Harry, *Optical Coatings and Thermal Noise in Precision Measurement*, Cambridge: Cambridge University Press, 2012, p. 6.
- [30] G. M. J. B. a. G. T. W. Schneider, «Absorption cross-sections of NO₂ in the UV and visible region (200 - 700 nm) at 298 K,» *J. Photochem. Photobiol.*, vol. 40, pp. 195-217, 1987.
- [31] S. M. B. A. J. L. S. a. R. L. J. Justin M. Langridge1, «A broadband absorption spectrometer using light emitting diodes for ultrasensitive, in situ trace gas detection,» *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 79, n^o 123110, 2008.
- [32] K. W. Busch y M. A. Busch, «Cavity Ringdown Spectroscopy: An Ultratrace Absorption Measurement Technique,» de *ACS Symposium Series 720*, Oxford, 1997.
- [33] J. Reid, B. Garside, J. Shewchun, M. El-Sherbiny y E. Ballik, High sensitivity point monitoring of atmospheric gases employing tunable diode lasers, vol. 17, New York, 1978, p. 1806.
- [34] H. Held, *Introduction to Light Emitting Diode Technology and Applications*, Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis group, 2009.