

## ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA EN FASE CONDENSADA

R. Cabanzo; H. Peña; O. Aya-Ramírez

Universidad Industrial de Santander. LEAM  
A.A. 678 Bucaramanga, Colombia<sup>[\*]</sup>

### RESUMEN

En los últimos años, la Espectroscopía Fotoacústica (PAS) ha despertado un enorme interés debido a su aplicación en diversos campos de la Espectroscopía. Esta técnica Espectroscópica es complementaria de las técnicas usuales, Absorción, Emisión, Fluorescencia, etc.; las cuales utilizan los procesos de relajación radiativos, mientras que la espectroscopía PAS utiliza los procesos de relajación no radiativos, los que originan conversión de parte de la energía absorbida en energía térmica, la cual da lugar a variaciones de presión que pueden ser detectadas como señales acústicas mediante un transductor.

Aquí reportamos el diseño y construcción de un sistema fotoacústico para la fase condensada (líquida), utilizando como fuente de excitación un láser de colorantes bombeado por un láser de nitrógeno, se discuten los principios teóricos del fenómeno y se muestran los primeros resultados obtenidos.

### ABSTRACT

Photoacoustic spectroscopy has gained a very first place in modern investigation, owing to its applications possibilities in a wide field of spectroscopic domains. The known spectroscopic methods, Absorption, Emission, Fluorescence make use of normal absorption and radiative relaxation processes. Photoacoustic on the contrary make use of non radiative relaxation processes. These processes generate thermal energy that can be directly converted to pressure oscillations. This way the effect can be measured as acoustic signal through appropriate transducers. These special characteristics make photoacoustic spectroscopy a powerful alternative to usual spectroscopic methods.

Here we describe design and construction of a photoacoustic system for condensed phase systems. Our system uses a N<sub>2</sub> laser pumped dye laser as excitation source. The first experimental results obtained with our system are reported.

### INTRODUCCIÓN

El efecto fotoacústico consiste en la generación de ondas acústicas en un medio, debido a la interacción con radiación electromagnética modulada o pulsada. La onda acústica se genera por la deexcitación del sistema mediante procesos no radiativos, que hacen que parte de la energía absorbida sea convertida en energía térmica, y esto da lugar a variaciones de presión que son detectadas por un transductor.

Los mecanismos de generación de la onda acústica son muy variados y han sido estudiados ampliamente por diversos autores [1-4]. La ecuación básica que describe el fenómeno es:

---

<sup>[\*]</sup> email: oaya@uis.edu.co

$$V_{PA} = K \left( \frac{\beta v^2}{2\pi C_p (v\tau)^{3/2} r^{1/2}} \right) E_0 \alpha = K^* E_0 \alpha \quad (1)$$

donde  $V_{PA}$  es la señal fotoacústica suministrada por transductor y que es amplificada;  $\beta$  es el coeficiente de dilatación volumétrica;  $v$  es la velocidad del sonido en el medio;  $C_p$  es la capacidad calórica a presión constante;  $E_0$  y  $\tau$  son la energía y el ancho temporal del pulso láser,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción del sistema y  $r$  es la distancia entre el punto de incidencia del haz láser y el detector piezoeléctrico.

Si las condiciones en las que se toman las señales no se cambian (geometría fija del sistema, forma del haz láser), la parte entre paréntesis en la ecuación (1) se hace constante y se puede reunir en una sola constante  $K^*$ . Esta ecuación es la base de la espectroscopía fotoacústica, pues en ella se observa que la señal fotoacústica es proporcional al coeficiente de absorción, es decir, el espectro fotoacústico reproduce el espectro de absorción.

#### **MONTAJE EXPERIMENTAL**

Un esquema general del montaje experimental se observa en la figura 1. En ella se puede ver que el dispositivo permite registrar simultáneamente la señal fotoacústica y la fluorescencia de la muestra. El sistema de excitación es un láser de colorantes (1) bombeado por un láser nitrógeno (modelo PL2300/PL202 PTI), con tasa de repetición entre 0-20 Hz. El haz láser puede ser amortiguado por el filtro neutro de densidad variable (2), para evitar que la señal de la fotocelda (4) se sature, o simplemente para disminuir la energía del pulso. Mediante un divisor de haz (3) (Beam Splitter), el haz se divide en dos, el haz más intenso (transmitido) incide sobre la cubeta (5) que contiene la muestra líquida, y se propaga en dirección paralela a la superficie del detector piezoeléctrico. El rayo reflejado (menos intenso) incide en la fotocelda (4). Esta señal es proporcional a la energía del haz incidente y se utilizará para eliminar la dependencia de la señal fotoacústica con la variación de la energía del pulso láser.

Por otra parte, la señal eléctrica de salida del detector piezoeléctrico (7) es amplificada mediante el amplificador (8) y luego se lleva al osciloscopio (9). Con el fin de disminuir el ruido, el osciloscopio solo mide las señales durante un intervalo de tiempo posterior a la señal de disparo (trigger), proporcionada ya sea por el mismo láser o por la señal de la celda fotocelda. La cubeta que contiene la muestra es una cubeta para fluorescencia de cuarzo, de tal manera que permita la transmisión de radiación en el rango UV-Visible. El fotomultiplicador (6) puede ser reemplazado por un sistema de lente y fibra óptica, con el fin de llevar la radiación de fluorescencia al espectrógrafo para su registro y posterior análisis.

#### **SISTEMA DE POSICIONAMIENTO DE LA MUESTRA**

Con el fin de poder observar simultáneamente las señales fotoacústica y fluorescencia del sistema en estudio se diseñó e implementó el montaje experimental que se observa en la figura 2.

La muestra esta contenida en una cubeta ubicada en el porta cubeta (1) y presionada por el sujetador (2) vertical, que es hueco, para permitir llenar, vaciar y lavar la misma sin necesidad de removerla. Adicionalmente la cubeta es presionada lateralmente entre el detector piezoeléctrico (4), que se ubica en el sujetador (3), y los dos tramos de acrílico que se encuentran en la parte de atrás del porta cubeta. En el sitio de contacto de las superficies de la cubeta y el detector se ubica una película de grasa siliconada para eliminar el aire entre ellas y mejorar el acople de impedancias. La señal del detector es amplificada por el amplificador (5) y sale a través del conector BNC (11) hacia el osciloscopio. La abertura (6) entre los dos soportes de acrílico permite observar la fluorescencia de la muestra. Con el fin de poder variar la distancia entre el punto de incidencia del haz láser y el detector piezoeléctrico, se diseñó un sistema de desplazamiento de la celda basada en una cola de milano (9), que es desplazada por un tornillo micrométrico (10) ( $300 \mu\text{m}/\text{vuelta}$ ). Todo este sistema esta montado sobre un bloque de acrílico (8), de tal manera que puede variarse la altura de incidencia del haz láser por adición de placas de este mismo material. En este bloque se encuentra un tornillo (7) que permite posicionar el detector y el amplificador.

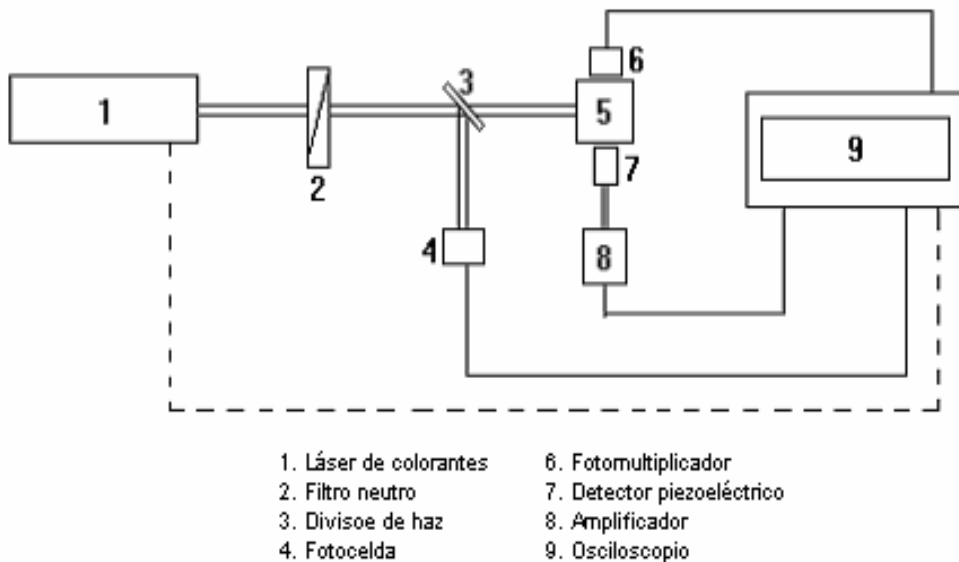


Figura 1. Configuración general de la muestra

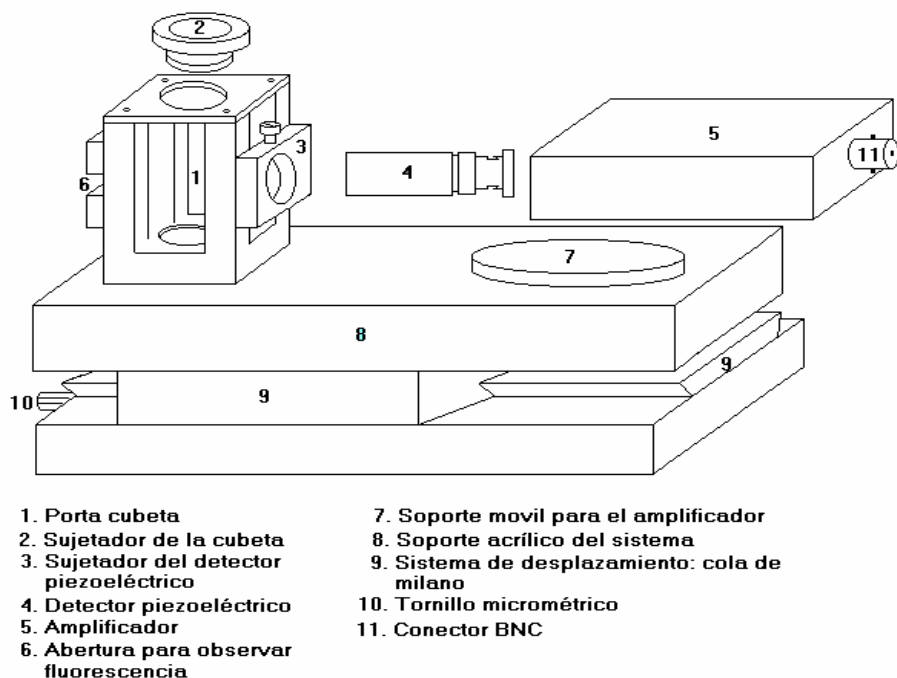


Figura 2. Sistema de posicionamiento de la muestra

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la figura 3 se muestra la señal fotoacústica típica obtenida por el detector piezoeléctrico y la señal de la fotocelda. La señal fotoacústica consta básicamente de un pulso de compresión seguido de otro pulso de enrarecimiento, seguido por otros lóbulos que corresponden a reflexiones sucesivas en las paredes de la celda. Como señal fotoacústica se toma la altura pico a pico del primer par de lóbulos (compresión-enrarecimiento), esto evita tener que definir un valor cero o de referencia a partir del cual se mida la señal fotoacústica. Para el tiempo  $t = 0$ , la señal fotoacústica muestra ruido, el cual es originado por la descarga eléctrica en el láser de nitrógeno

Para demostrar la validez de la ecuación (1) se reconstruyó el espectro de absorción de anilina azul disuelta en metanol, ver figura 4, con intervalos de sintonía de 1 nm. Para generar este rango de longitudes de onda se utilizaron tres colorantes en el láser: Rodamina 6G perclorato, Sulforodamina B y sulforodamina 101, todas marca Kodak. En la figura 5 se muestra el espectro de absorción de la misma anilina tomado en el espectrómetro UV-Vis Lambda 4B. Si se comparan estos dos espectros, se puede observar la excelente correspondencia entre ellos.

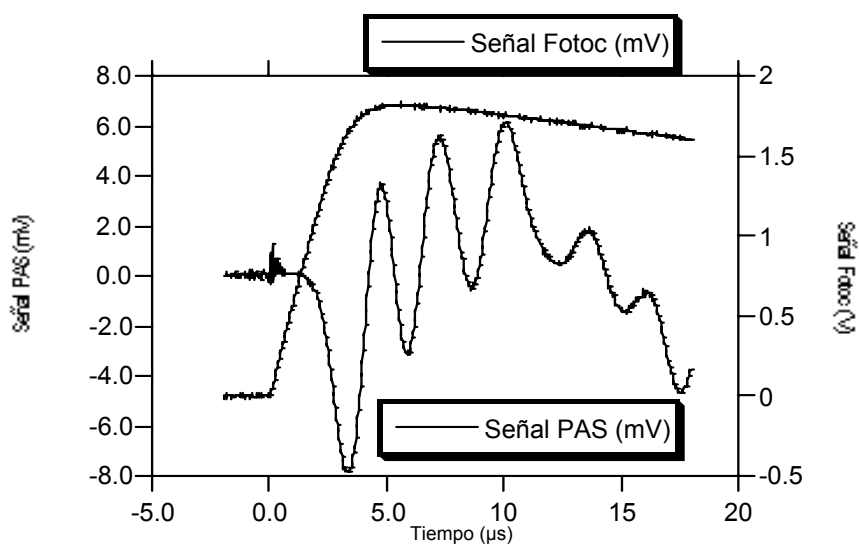


Figura 3. Señales fotoacústica y luminosa en la misma ventana de tiempo.

#### Espectro PAS de la solución de anilina azul en metanol

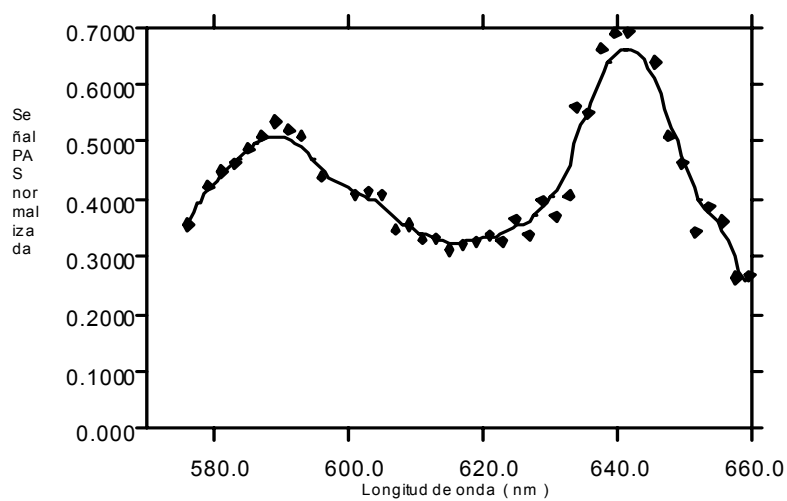


Figura 4. Espectro pas

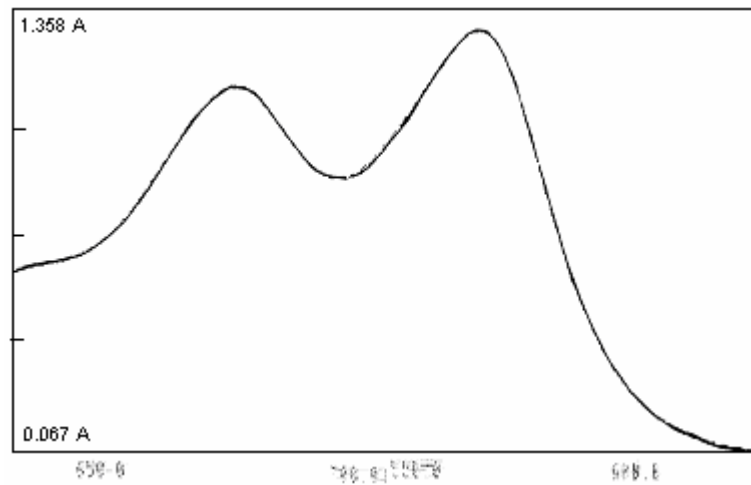


Figura 5. Espectro de Absorción de anilina azul en metanol.

### CONCLUSIONES

El dispositivo experimental aquí reportado es muy sencillo en su construcción y con un costo relativamente bajo. La calidad de las señales es muy buena y puede ser construido en cualquier laboratorio.

### AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la colaboración del Dr. G. Bilmes del Centro de Investigaciones ópticas CIOP de la Universidad Nacional de La Plata (Argentina), quien donó el cristal piezoeléctrico.

### REFERENCIAS

- [1]. D. A. Hutchins. *Can. J. Phys.* **64**, 1247-1263, (1986)
- [2]. C.K.N. Patel and A.V. Tam; *Rev. Mod. Phys.* **53**(3), 517-550, (1981)
- [3]. C. Tam. *Rev. Mod. Phys.* **58**(2), 381-431, (1986)
- [4]. H. M. Lai and K. Young; *J. Acoust. Soc, Am.* **72**(6), 2000-2007, (1982)