

**Centro de Investigación Científica y de
Educación Superior de Ensenada**



**APLICACION DE LA TECNICA FOTOACUSTICA
PARA LA CARACTERIZACION DE MATERIALES**

TESIS

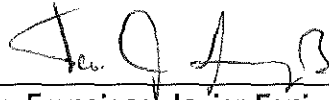
DOCTORADO EN CIENCIAS

RODOLFO BERNAL HERNANDEZ

Ensenada, Baja Cfa., Mexico.

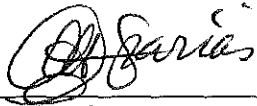
Octubre de 1999.

TESIS DEFENDIDA POR
Rodolfo Bernal Hernández
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ



Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán

Director del Comité



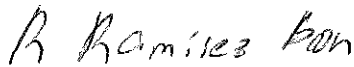
Dr. Mario Humberto Farías Sánchez

Miembro del Comité



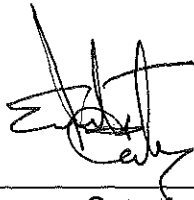
Dr. Donald Homero Galván Martínez

Miembro del Comité



Dr. Rafael Ramírez Bon

Miembro del Comité



Dr. Leonel Susano Cota Araiza

*Jefe del Departamento de Física de
Materiales*



Dr. Federico Graef Ziehl

Director de Estudios de Posgrado

28 de octubre de 1999

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA**

**DIVISIÓN DE FÍSICA APLICADA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES**

**APLICACIÓN DE LA TÉCNICA FOTOACÚSTICA PARA LA CARACTERIZACIÓN
DE MATERIALES**

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS presenta:

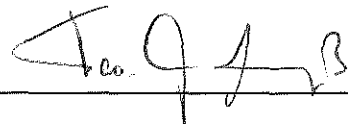
RODOLFO BERNAL HERNÁNDEZ

Ensenada, Baja California, México. Octubre de 1999

RESUMEN de la Tesis de **RODOLFO BERNAL HERNÁNDEZ**, presentada como requisito parcial, para la obtención del grado de **DOCTOR EN CIENCIAS en FÍSICA DE MATERIALES**. Ensenada, Baja California, México. Octubre de 1999.

APLICACIÓN DE LA TÉCNICA FOTOACÚSTICA PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Resumen aprobado por



Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán
Director de Tesis

Se aplicó la técnica fotoacústica (TFA) en dos investigaciones: (a) para el estudio de fenómenos de mojado y secado de un medio poroso, así como para estudiar procesos de difusión de un gas hacia otro separados por un medio poroso y, (b) para obtener espectros de absorción de polvos de partículas coloidales de óxidos de cobre inmersos en una matriz transparente, preparados por la técnica de sol - gel. En la primera línea de investigación, se utilizaron distintas muestras y arreglos experimentales para identificar los parámetros que influyen sobre el comportamiento de la señal fotoacústica (SFA). Se aplicó un modelo de dos capas para modelar el proceso de mojado y posterior secado de una muestra de cartón, lo que permitió estimar los tiempos característicos de las etapas del proceso, la evolución temporal de la efusividad efectiva del sistema mientras ocurren los procesos, y la porosidad de la muestra, que está en muy buen acuerdo con lo que se obtuvo por un método alternativo. También se implementó un arreglo que permite monitorear la difusión de un gas en otro separados por un medio poroso. Esto permite obtener información de los tiempos característicos de saturación, la difusividad térmica de la mezcla saturada de gases, y coeficientes de difusión. Esto es importante ya que no existe una forma de calcular los parámetros de mezclas de gases a partir de los valores de los componentes de la mezcla.

En otra investigación, se estudió un sistema muy dispersor, en donde la TFA como espectroscopia resulta muy conveniente debido a que no es sensible a la dispersión. La espectroscopia permitió obtener información sobre la evolución temporal de las cantidades relativas de óxidos de cobre presentes en las partículas coloidales. La espectroscopia óptica por transmisión no detecta los óxidos. Este trabajo muestra que la espectroscopia fotoacústica puede combinarse con la espectroscopia por transmisión para obtener una información más completa de sistemas compuestos en los que cada una de estas técnicas puede ser sensible sólo a una, o algunas, pero no a todas las partes del sistema.

Palabras clave: fotoacústica, medios porosos, dispersión coloidal.

ABSTRACT of the thesis of Rodolfo Bernal Hernández, presented as partial requirement to obtain the DOCTOR IN SCIENCES grade in PHYSICS OF MATERIALS. Ensenada, Baja California, México. October 1999.

APPLICATION OF THE PHOTOACOUSTIC TECHNIQUE FOR THE CHARACTERIZATION OF MATERIALS

ABSTRACT

The photoacoustic technique (PAT) was applied in two investigations: (a) to study the wetting and dry processes in a porous medium, and to study the diffusion of gases through porous media and, (b) to obtain optical absorption spectra of colloidal particles imbedded into a optically transparent matrix, prepared by using the sol-gel technique. In the first work, different kinds of samples were used and several experimental arrays applied to identify the parameters which the photoacoustic signal (PAS) depends on. A two layer model was applied to the wetting and dry process for a cardboard sample. It allowed us to compute characteristic times associated to each stage of the whole process, the time dependence of the effective thermal effusivity and sample porosity. The porosity estimated in this way agrees with the computed by an alternative method. Moreover, an array was implemented that enabled us to monitor the diffusion of a gas into another separated each of other by a porous medium. This allow us to compute saturation characteristic times, the thermal diffusivity of saturated mixed gases and diffusion coefficients, which is very important, because there are not a general method to calculate the parameters of saturated gases from the parameters of the mixed gases.

In the other line of research, a highly dispersive system was studied, in which the PAT as a mode of spectroscopy was important since PAS is not sensitive to dispersed light. PAT was able to get information on the temporal evolution of the relative quantities of copper oxides present into the colloidal particles. The conventional transmission spectroscopy is not able to detect oxides, because the dispersion contribution screen their contribution. This works shows that the photoacoustic spectroscopy can be combined with transmission spectroscopy to obtain a more complete information about a composed system in which each technique can be sensitive to some, but not all the components.

Keywords: photoacoustic, porous media, thermal properties, colloidal scattering.

DEDICATORIA

A Catalina.

A Julio Emmanuel.

A mis padres, Adela y Roberto.

A mis amigos.

AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis, Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán, por su apoyo técnico y económico durante la realización de esta tesis.

A los miembros del comité de tesis: Dr. Mario Humberto Farías Sánchez, Dr. Homero Galván Martínez y Dr. Rafael Ramírez Bon, que mostraron siempre la mejor disposición durante el tiempo dedicado al seguimiento del desarrollo de este trabajo.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo recibido mediante una beca para realizar mis estudios de Doctorado, y por medio del proyecto 3874P-E9607.

Al Centro de Ciencias de la Materia Condensada de la UNAM.

Al Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora.

Al Laboratorio de Investigación en Materiales del CINVESTAV, en donde realicé parte del trabajo experimental.

CONTENIDO

	Página
I. INTRODUCCIÓN	1
II. EL EFECTO FOTOACÚSTICO	4
II.1. Conceptos básicos	4
II.2. Inicios históricos	4
II.3. Mecanismos de generación de la señal fotoacústica en sólidos	7
II.4. El modelo de Rosencwaig y Gersho	8
II.4.1. Introducción	8
II.4.2. La teoría RG	9
II.4.3. Casos especiales de la teoría RG	18
II.4.3.1. Sólidos ópticamente transparentes	19
II.4.3.2. Sólidos ópticamente opacos	21
II.4.3.3. Incidencia trasera	22
III. APLICACIÓN DE LA TÉCNICA FOTOACÚSTICA AL ESTUDIO DE FENÓMENOS DE DIFUSIÓN	24
III.1. Introducción	24
III.2. Experimental	26
III.3. Resultados y discusión	30
III.3.1. Estudio de los procesos de mojado y secado de un medio poroso	30
III.3.2. Aplicación de la técnica fotoacústica al estudio de procesos de difusión	42
III.4. Conclusiones	62
IV. EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DE PARTÍCULAS COLOIDALES EN RECUBRIMIENTOS DE SiO ₂ POROSO	64
IV.1. Introducción	64
IV.2. Experimental	66
IV.2.1. Preparación de las muestras	66
IV.2.2. Técnicas de medición	67
IV.3. Resultados experimentales	69
IV.4. El modelo teórico	76
IV.5. Discusión	77
IV.6. Conclusiones	86
V. CONCLUSIONES GENERALES	88
LITERATURA CITADA	90

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
1	Vista de corte transversal de una celda fotoacústica simple.	10
2	Arreglo de la celda FA para monitorear la evolución de la SFA de un medio poroso mientras que este es mojado y dejado secar.	27
3	Arreglo experimental para la medición usando la TFA de la difusión de vapor de isopropanol en aire. Los gases están separados inicialmente por un medio poroso.	29
4	Diagrama esquemático unidimensional al que se aplica la teoría RG. El composito medio poroso - líquido - aire se modela como un sistema de dos capas: una con las cavidades completamente ocupadas por el líquido (capa mojada o región 1), y otra capa con aire en las cavidades (capa seca o región 2). La capa de pintura negra se supone de un espesor muy pequeño, de manera que se desprecia.	31
5	Dependencia temporal de la SFA para una gota de 10 μl de isopropanol depositados sobre cartón comercial compacto para una frecuencia de modulación de la luz de 40 Hz. El cartón tiene un tipo de esmalte en la cara que queda hacia el interior de la celda, de manera que se previene la entrada de moléculas a su interior.	32
6	Gráfica de la efusividad térmica efectiva en función del tiempo obtenida a partir de los datos experimentales de la SFA utilizando la ecuación (40).	36
7	Gráfica de la efusividad térmica efectiva teórica a partir de la ecuación (47), obtenida para varios valores de la porosidad, $\phi = 0, 0.2, 0.4, 0.6, \text{ y } 0.8$. Para los cálculos se utilizaron los parámetros conocidos del alcohol isopropílico, del aire, y se propusieron los parámetros para el sólido rígido.	43
8	Dependencia temporal de la SFA para una gota de tolueno depositada sobre cartón comercial compacto para una frecuencia de modulación de la luz de 40 Hz. Este cartón no tiene el tipo de esmalte en la cara que queda hacia el interior de la celda que tiene el cartón utilizado para obtener los datos de la Figura 3.	45
9	Comparación de la evolución temporal de la SFA de un cartón que se moja con tres líquidos diferentes: agua, TEOS e isopropanol, respectivamente.	47
10	Efecto que se obtiene sobre la SFA al aumentar la cantidad de líquido (isopropanol) depositado sobre un cartón permeable. La gráfica superior se obtiene con una gota de 10 μl , mientras que la gráfica inferior corresponde a una gota de 20 μl .	50
11	Evolución temporal de la SFA cuando se realiza repetidas veces el experimento de mojar un mismo cartón permeable con isopropanol. Puede observarse que en cada caso, la SFA inicial coincide con el valor de la SFA final del experimento que lo antecede.	51

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
12	Evolución temporal de la SFA si en el esquema de la Figura 2 se coloca cartón de folder amarillo como muestra, para diferentes 10, 20 y 30 μl de isopropanol aplicado, respectivamente.	53
13	Evolución temporal de la SFA que se obtiene al remover la ventana de cuarzo en el esquema de la Figura 2, y cambiarla por papel aluminio, colocando además cartón de folder en el lugar de la muestra, y depositándole una gota de 20 μl de isopropanol.	56
14	Evolución temporal de la SFA para el arreglo experimental de la Figura 11, para una frecuencia de modulación de la luz incidente de 40 Hz.	58
15	Ajuste de los datos experimentales obtenidos con el esquema de la Figura 12 a una función exponencial, en la región de caída de la SFA. Los datos experimentales son los círculos y los teóricos se representan con una línea continua.	61
16	Diagrama de bloques que muestra las etapas del proceso de sol - gel utilizado para sintetizar los recubrimientos y los polvos.	68
17	Patrones de difracción de rayos X (DRX) para una muestra sintetizada por sol - gel oxidada en aire a 350 $^{\circ}\text{C}$ (a), para una muestra sintetizada por sol - gel posteriormente reducida a 300 $^{\circ}\text{C}$ en una atmósfera de CO (b). Todas las líneas de difracción del patrón (a) corresponden a la fase de CuO.	70
18	Mediciones de Raman para una muestra sintetizada por sol - gel tratada en aire a 350 $^{\circ}\text{C}$ (a), reducida a 300 $^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de CO (b), reducida como en (b) pero medida a 30 (c) y 70 (d) horas después de la reducción. Los espectros e y f corresponden a polvos comerciales de Cu ₂ O y CuO, respectivamente.	72
19	Amplitud de la señal fotoacústica (SFA) en función de la longitud de onda de la luz incidente, de una muestra sometida a tratamiento reductor en atmósfera de CO después de los tiempos indicados de estar expuesta al medio ambiente.	74
20	Señal fotoacústica (SFA) como función de la longitud de onda, de muestras de polvos comerciales de Cu ₂ O (a) y de CuO (b).	75
21	Representación esquemática de las partículas coloidales después de la oxidación (a), después del tratamiento reductor (b) y varias horas después del tratamiento reductor expuestas al medio ambiente (c).	79
22	Curvas de absorción óptica calculadas usando el modelo de Mie con constantes ópticas efectivas, para partículas coloidales con diferentes composiciones en fracción volumétrica, f_1 de cobre, f_2 de óxido cuproso y f_3 de óxido cúprico en cada partícula.	81
23	Densidad óptica en función de la longitud de onda para un recubrimiento obtenido por la técnica sol - gel medida justamente después de ser sometida a tratamiento reductor (0 h), y 30 y 90 horas después. Los datos experimentales se muestran en las curvas de línea continua y los teóricos en líneas a trozos.	83

LISTA DE TABLAS

<u>Tabla</u>		<u>Página</u>
I	Parámetros del sistema coloidal que se obtienen a diferentes tiempos después del tratamiento reductor. f_1 , f_2 y f_3 son, respectivamente, la fracción en volumen de Cu, Cu ₂ O y CuO en las partículas.	84

APLICACIÓN DE LA TÉCNICA FOTOACÚSTICA A LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.

I. INTRODUCCIÓN

Una de las formas más efectivas para el estudio de las propiedades ópticas de la materia, consiste en observar cómo interacciona ésta con la luz, es decir, por espectroscopia óptica. Las dos técnicas más comunes en la región óptica del espectro de energía electromagnética son: la espectroscopia de absorción óptica por transmisión y la de absorción por reflexión. Muchos materiales no pueden ser estudiados adecuadamente por estas técnicas. En particular, existen materiales ópticamente opacos cuyo espesor es mayor que la distancia de penetración de la luz. Otros presentan una absorción muy débil que no puede detectarse. Se han desarrollado técnicas alternativas que han demostrado ser muy útiles y poderosas, aunque todas ellas proporcionan información sobre la absorción de las muestras de una manera indirecta. Además, pueden aplicarse sólo a una categoría pequeña de materiales, en un rango de longitudes de onda limitado y, a menudo, es difícil la interpretación de los datos.

A mediados de la década de los setenta, se desarrolló una nueva técnica para la investigación de materiales sólidos y semisólidos que supera los inconvenientes de la espectroscopia óptica convencional. Esta técnica, llamada espectroscopia fotoacústica, permite obtener espectros similares a los que se obtienen por espectroscopia de absorción óptica para cualquier tipo de material sólido o semisólido. La principal ventaja de la espectroscopia fotoacústica es que la absorción medida se obtiene directamente, esto es, como la señal generada por la energía absorbida por la muestra. La medida de la absorción se obtiene directamente del sonido generado por la energía absorbida por el material.

La fotoacústica es un área de investigación muy activa en la actualidad. El término *fotoacústica* u *optoacústica*, usualmente se refiere a la generación de ondas acústicas por radiación óptica modulada, pero en su significado más amplio, puede significar la generación de ondas acústicas u otros efectos termoelásticos por cualquier tipo de radiación energética, incluyendo radiación electromagnética, electrones, protones, iones, y otras partículas. El efecto fotoacústico, fenómeno físico en que se basa la técnica fotoacústica, fue descubierto en 1880 por Alexander Graham Bell, aunque en su tiempo fue considerado, más que otra cosa, como algo curioso, debido a que no se le encontró aplicación inmediata. Fue hasta la década de los años setenta que se empezó a reportar una gran cantidad de trabajo experimental y teórico para demostrar, no solo aplicaciones espectroscópicas, sino también, muchas otras aplicaciones en varios campos de la física, de la química, de la biología, la ingeniería, y la medicina (Tam, 1986). En el siguiente capítulo de esta tesis se presentan los conceptos básicos de fotoacústica.

Las aplicaciones de la técnica fotoacústica se pueden clasificar en las siguientes categorías generales:

- (1) Espectroscopia fotoacústica: medición de la amplitud de la señal fotoacústica para un rango de longitudes de onda de excitación, obteniéndose un espectro fotoacústico.
- (2) Monitoreo de procesos: monitoreo de la amplitud de la señal fotoacústica para obtener información de la evolución de alguna(s) propiedad(es) de una muestra que esté(n) cambiando durante un proceso.
- (3) Para estudiar propiedades termoelásticas y otras.

En esta tesis se presentan dos líneas de investigación, en las cuales se incursiona en las dos primeras categorías de aplicación de la técnica fotoacústica. En la investigación de la primera categoría, que se presenta en el capítulo 4, la técnica fotoacústica se usa como procedimiento auxiliar, mientras que la aplicación que encuadra en la segunda categoría se presenta en el capítulo 3, y en esta, se utiliza como única técnica. Se estudian dos tipos de materiales diferentes pero ambos de interés científico, tecnológico y económico. En el capítulo 3 de esta tesis se presenta la aplicación de la técnica fotoacústica al estudio de procesos de mojado y secado de un medio poroso, así como la difusión de gases a través de un medio poroso. En este trabajo, la técnica fotoacústica es la única técnica experimental utilizada para estudiar el sistema de interés. Este problema, además de ser interesante como un problema de dinámica de fluidos, también es importante desde la perspectiva industrial (Miranda y Cella, 1993) y ambiental (Balderas-López *et al.*, 1996).

En el capítulo 4 se estudia la evolución estructural y de las propiedades ópticas de recubrimientos ópticos constituidos por partículas coloidales de cobre y óxidos de cobre inmersos en una matriz vítrea, sintetizados mediante la técnica de sol - gel. La investigación en recubrimientos ópticos con características específicas para aplicaciones determinadas se ha intensificado en los últimos años. En particular, se investiga la aplicación de estos materiales como elementos activos de sensores ópticos (Pouxviel *et al.*, 1989).

II. EL EFECTO FOTOACÚSTICO

II.1. Conceptos básicos

El efecto fotoacústico (EFA) consiste en la generación de una señal acústica en un gas (típicamente aire) dentro de una celda cerrada, debido a la absorción de luz modulada por una muestra contenida en una celda. Al absorber la radiación, se genera la excitación de electrones de la muestra, que al decaer a sus estados base en forma no radiativa, la energía es liberada a la red atómica causando un calentamiento periódico de la muestra. El calor se difunde a través de la muestra dando origen a una onda térmica que se propaga afectando la interface muestra - gas. El mecanismo principal en la generación de la señal fotoacústica (SFA) es la transferencia de calor de la muestra hacia el gas, con el consecuente calentamiento de una delgada capa de este último. Esta capa de gas al sufrir calentamiento se expande periódicamente, dando lugar a una onda acústica en el interior de la celda. Otros mecanismos de generación están asociados con una expansión térmica que la propia muestra sufre al ser calentada por la absorción de radiación.

II.2. Inicios históricos

El EFA fue descubierto en 1880 por Alexander Graham Bell (Rosencwaig, 1980). Bell lo descubrió accidentalmente cuando percibió que un sonido audible podía ser producido con la incidencia de un haz de luz solar interrumpido periódicamente, en una sustancia sólida en una celda cerrada. Bell pudo detectar el sonido por medio de un tubo acústico conectado a la celda. En una serie de experimentos posteriores, Bell mostró que el EFA en sólidos depende de la absorción de luz, y que la intensidad de la SFA depende de la

propiedad como absorbedor de luz del material en la celda. Bell también investigó el EFA en líquidos y gases. Después de estos trabajos de Bell, otros investigadores también estudiaron el EFA (Rosencwaig, 1980).

El EFA para muestras gaseosas ya era bien entendido en la década de 1880. Suponía que parte de la radiación incidente era absorbida por la muestra, provocando un calentamiento periódico de ésta, y como la celda estaba cerrada por un diafragma de tubo acústico, este calentamiento originaba variaciones de presión y volumen del gas. El caso para muestras líquidas o sólidas no era bien entendido. En el caso de muestras sólidas porosas, Bell suponía una hipótesis de que cuando el haz de luz incidía sobre la muestra, las partículas de esta se calentaban y expandían causando una contracción en los espacios de aire (poros). Como consecuencia un pulso de aire era expulsado de la muestra. Una expansión de aire dentro de los poros debido al calentamiento por contacto con las partículas debía aumentar la cantidad de aire expelido. Cuando la luz dejaba de incidir el proceso ocurría en un sentido inverso. Con los aumentos y disminuciones periódicas en el volumen externo a la muestra dentro de la celda, se creaba una onda de condensación y dilatación, dando origen a la señal acústica. Para el caso de muestras sólidas en una forma de discos finos y flexibles, Bell adoptaba la teoría de Rayleigh (Rosencwaig, 1980) que consideraba como fuente principal de la SFA la vibración mecánica del disco, resultado del calentamiento desigual de este, al ser iluminado. En el mismo año, otros autores (Rosencwaig, 1980) sostuvieron que el EFA en sólidos y líquidos se debía principalmente al movimiento vibratorio determinado por el calentamiento periódico, principalmente en una capa de gas adyacente a la superficie del sólido. Esta hipótesis es la que más se aproxima a la teoría aceptada actualmente.

En los experimentos efectuados por Bell, el detector era el propio oído, lo cual hacía difícil la obtención de resultados cuantitativos. Ciertamente esto pudo contribuir a que los experimentos que involucraban el EFA cesasen. Su descubrimiento pasó a ser considerado apenas una curiosidad sin gran valor científico o práctico. Con el tiempo, y la invención del micrófono, el EFA volvió a despertar interés y, en 1938, Viengorov (Rosencwaig, 1980) consiguió utilizar el fenómeno para estudiar la absorción de luz infrarroja por gases. Posteriormente se desarrollaron analizadores de gases basados en el EFA (Rosencwaig, 1980). Entre 1950 y 1970 estos analizadores se sustituyeron por técnicas más sensibles, volviendo a emplearse con el surgimiento de fuentes láser.

Es notable que el resurgimiento del EFA con el empleo de micrófonos se restringió a aplicaciones a gases hasta el inicio de la década de 1970. En 1973 volvió a emplearse en muestras sólidas (Parker, 1973). En 1976 Rosencwaig y Gersho presentaron una teoría (conocida como teoría RG) del EFA en sólidos (Rosencwaig y Gersho, 1976) y las más variadas aplicaciones de la técnica se empezaron a desarrollar (Rosencwaig, 1980) (Tam, 1986) (Vargas y Miranda, 1988) (Mandelis, 1987).

En las últimas décadas, la técnica fotoacústica (TFA) se ha convertido en una herramienta de gran utilidad principalmente para la investigación de propiedades ópticas y térmicas de materiales, tanto de líquidos como de sólidos y de gases (Rosencwaig, 1980). Debido a su versatilidad, su aplicación se ha ido extendiendo gradualmente a diversos problemas en física, química, ingeniería, y medicina (Balderas - López *et al.*, 1996) (Tam, 1986).

II.3. Mecanismos de generación de la señal fotoacústica en sólidos.

De acuerdo a lo escrito anteriormente, el principal mecanismo de generación de la SFA en sólidos es la conducción de calor generado en la muestra hacia el gas de la celda. Este mecanismo fue considerado por Parker en 1973 (Parker, 1973), y en 1976 Rosencwaig y Gersho presentaron un modelo teórico para la generación de la SFA basado en este mecanismo, denominado modelo de difusión térmica, o teoría RG (Rosencwaig y Gersho, 1976).

Otro mecanismo de generación de la SFA es la expansión térmica de la muestra, que se da, al sufrir calentamiento por la absorción de radiación, expandiéndose periódicamente, funcionando ella misma (la muestra) como un pistón vibratorio que da origen a la onda FA del gas. Este mecanismo se consideró primeramente por McDonald y Wetsel (McDonald y Wetsel, 1978), cuando propusieron un modelo de pistón compuesto, el cual consideraba la existencia de dos pistones vibrantes, uno formado por una capa de gas, como en el modelo de Rosencwaig y Gersho (Rosencwaig y Gersho, 1976), y el otro constituido por la superficie de la muestra. El mecanismo de expansión térmica puede ser dominante a altas frecuencias de modulación y para muestras con bajo coeficiente de absorción óptica (McDonald y Wetsel, 1978), y depende de la temperatura media en la muestra.

Un tercer mecanismo de generación de SFA es una flexión termoelástica. Este mecanismo se presenta cuando la absorción de radiación modulada crea un gradiente de temperatura en la muestra, perpendicular a su plano. Debido al gradiente de temperatura, la expansión de la muestra se torna dependiente de la profundidad, resultando en flexión de la muestra. Esta flexión periódica hace que la superficie de la muestra genere la señal acústica. Este mecanismo lo estudió, originalmente, Rousset (Vargas y Miranda, 1988).

Un último mecanismo de generación de SFA que puede considerarse es el efecto fotobárico, que puede ocurrir en muestras fotoquímicamente activas, por ejemplo, como intercambio gaseoso entre la muestra y el gas de la celda FA (Cella, 1990). Estos tres mecanismos están presentes simultáneamente, pero existen situaciones experimentales en las cuales podemos lograr que alguno de ellos predomine sobre los otros.

II.4. El modelo de Rosencwaig y Gersho

II.4.1. Introducción

Experimentos realizados en la década de los setenta indicaron que la fuente principal de la SFA de una muestra condensada, es el flujo periódico de calor de la muestra al gas que la rodea, con el consecuente cambio en la presión del gas dentro de la celda. La teoría moderna de la fotoacústica en muestras no gaseosas todavía está incompleta, aunque se ha avanzado considerablemente en años recientes. En 1975 Rosencwaig y Gersho formularon una teoría (conocida como la teoría RG) para el efecto fotoacústico en muestras condensadas. De acuerdo con la teoría RG, la SFA depende de la generación de una perturbación acústica de la presión en la interface muestra - gas y el transporte de esta perturbación a través del gas al micrófono. La generación de esa perturbación depende de la temperatura periódica en la interface muestra - gas. La teoría RG proporciona expresiones para tal temperatura, mientras que trata el transporte de la perturbación con una aproximación heurística que, sin embargo, es válida para la mayoría de las condiciones experimentales. Enseguida se presenta la teoría RG.

II.4. 2. La teoría RG

La teoría RG es un análisis unidimensional de la producción de la SFA en una celda cilíndrica, tal como se muestra en la figura 1. La celda tiene un diámetro D y una longitud L . Se supone que L es mucho más pequeña que la longitud de onda de la señal acústica. El micrófono detecta la presión promedio que se produce en la celda. La muestra tiene forma de disco con diámetro D y espesor l_s . Su superficie posterior está respaldada contra un material de espesor l_b , el cual es un mal conductor térmico. La longitud l_g de la columna de gas en la celda es $l_g=L-l_s-l_b$. Además, ni el gas ni el material de respaldo absorben luz.

Sea

k : conductividad térmica (cal/cm·s·°C)

ρ : densidad (g/cm³)

C : calor específico (cal/g·°C)

$\alpha = k/\rho C$: difusividad térmica (cm²/s)

$a = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}$: coeficiente de difusión térmica (1/cm)

$\sigma = (1+i)a$: coeficiente complejo de difusión térmica

$\mu = 1/a$: longitud de difusión térmica (cm)

β : coeficiente de absorción óptica

$l_\beta = \frac{1}{\beta}$: longitud de absorción óptica

donde ω denota la frecuencia de modulación del haz de luz incidente en radianes por segundo. En lo siguiente, las cantidades correspondientes a la muestra se denotarán con el subíndice s , con g las del gas, y con b , las asociadas al material de respaldo. Si se supone

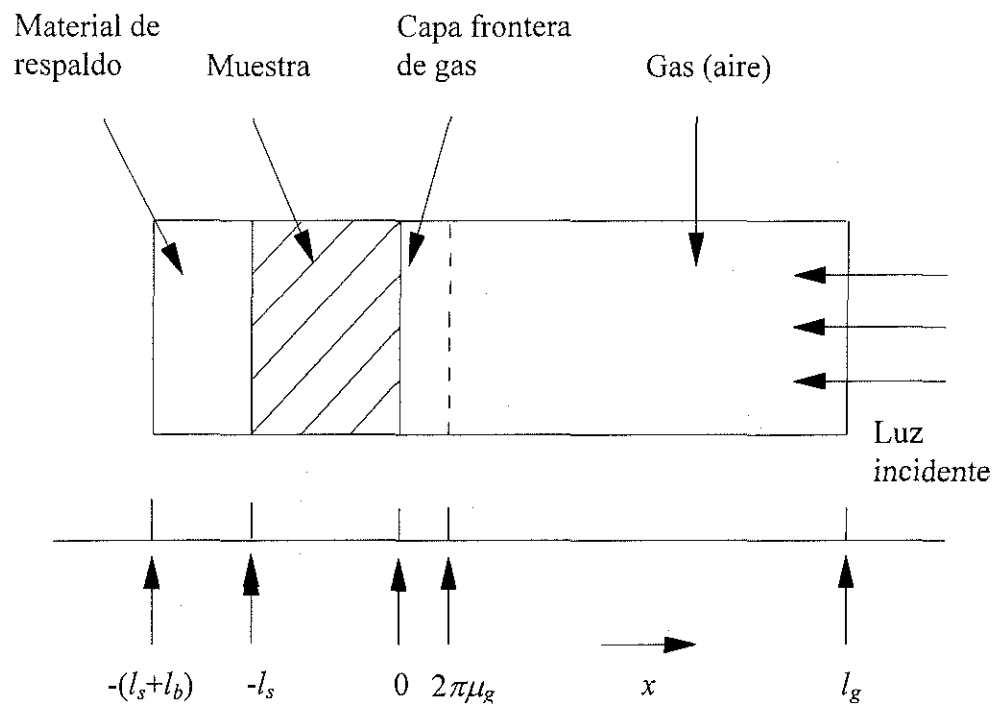


Figura 1. Vista de corte transversal de una celda fotoacústica simple.

una fuente de luz monocromática modulada por un chopper electromecánico convencional, la intensidad puede escribirse como

$$I = \frac{1}{2} I_o (1 + \cos \omega t), \quad (1)$$

donde I_o es el flujo de luz monocromática incidente (en W/cm^2). Tomando en cuenta la geometría de la figura 1, en un punto x en el interior de la muestra,

$$I(x) = \frac{1}{2} I_o e^{\beta x} (1 + \cos \omega t),$$

y la densidad de calor producida en cualquier punto x debido a la luz absorbida está dada por

$$\eta \frac{dI}{dx} = \frac{1}{2} \beta \eta I_o e^{\beta x} (1 + \cos \omega t), \quad (2)$$

donde η es la eficiencia con la cual la luz absorbida se convierte en calor por medio de procesos de desexcitación no radiativos. La coordenada x toma valores negativos en el interior de la muestra ya que esta se extiende desde $x = 0$ hasta $x = -l_s$, con la radiación incidiendo en $x = 0$, como se muestra en la figura 1. La figura 1 muestra, también, que la columna de aire está entre $x = 0$ y $x = l_g$, mientras que el material de soporte está entre $x = -l_s$ y $x = -(l_s + l_b)$.

La ecuación de difusión térmica en el sólido es

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \theta}{\partial t} - A e^{\beta x} (1 + e^{i\omega t}), \quad -l_s \leq x \leq 0 \quad (3)$$

con

$$A = \frac{\beta I_o \eta}{2\kappa}, \quad (4)$$

donde θ es la temperatura. Tomaremos $\eta=1$, suposición razonable para la mayoría de los sólidos a temperatura ambiente. Para el soporte y para el gas, las ecuaciones de difusión correspondientes son

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad -l_b - l_s \leq x \leq -l_s, \quad (5)$$

y

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad 0 \leq x \leq l_g. \quad (6)$$

La parte real de la solución compleja $\theta(x,t)$ de las tres ecuaciones anteriores es la solución de interés físico y representa la temperatura en la celda respecto a la temperatura del medio ambiente como una función de la posición y del tiempo. La temperatura real está dada por

$$T(x,t) = \text{Re} \theta(x,t) + \varphi_o, \quad (7)$$

en donde Re denota "la parte real de", y φ_o es la temperatura ambiente.

Para especificar completamente la solución de la ecuación de difusión en cada una de las regiones, es necesario establecer condiciones de frontera. Proponemos la continuidad de la temperatura y del flujo de calor a través de las fronteras en $x=0$ y $x=-l_s$, y la restricción de que en las paredes de la celda en $x=l_g$ y en $x=-l_s-l_b$ la temperatura es la del ambiente. Esta es una suposición razonable para paredes metálicas, pero en cualquier caso no afecta la solución final para la presión acústica. Además, se supone que las dimensiones de la celda son suficientemente pequeñas y, entonces, puede ignorarse el flujo de calor por convección en el gas en condiciones de estado estacionario.

La solución general para $\theta(x,t)$ en la celda, ignorando transitorios es

$$\theta(x,t) = \begin{cases} (1/l_b)(x+l_s+l_b)W_o + We^{\sigma_b(x+l_s)}e^{i\omega t} & -l_s - l_b \leq x \leq -l_s \\ b_1 + b_2x + b_3e^{\beta x} + (Ue^{\sigma_s x} + Ve^{-\sigma_s x} - Ee^{\beta x})e^{i\omega t} & -l_s \leq x \leq 0 \\ (1-x/l_g)F_o + \theta_o e^{-\sigma_g x}e^{i\omega t} & 0 \leq x \leq l_g \end{cases} \quad (8)$$

en donde W , U , V , E , y θ_o son constantes complejas y b_1 , b_2 , b_3 , W_o y F_o son constantes reales. En particular, debe notarse que θ_o y W representan las amplitudes complejas de las temperaturas periódicas en la frontera muestra - gas ($x = 0$) y en la frontera muestra - soporte ($x = -l_s$), respectivamente. La solución estacionaria en el material de soporte y en el gas hacen uso de la suposición de que la temperatura, respecto a la temperatura ambiente, es cero en los extremos de la celda. Las cantidades W_o y F_o denotan la componente d.c. de la temperatura (respecto a la temperatura ambiental) en las superficies de la muestra en $x = -l_s$ y $x = 0$, respectivamente. Las cantidades E y b_3 determinadas por la función fuente, están dadas por

$$b_3 = \frac{-A}{\beta^2} \quad (9)$$

y

$$E = \frac{A}{(\beta^2 - \sigma_s^2)} = \frac{\beta l_o}{2\kappa(\beta^2 - \sigma_s^2)} \quad (10)$$

En la solución general, ec. (8), se omiten los términos exponenciales crecientes, debido a que para satisfacer la condición para la temperatura en las paredes de la celda necesitan coeficientes esencialmente nulos.

Las condiciones de continuidad de la temperatura y del flujo de calor en las superficies de la muestra implican que

$$\begin{aligned}
\theta_g(0,t) &= \theta_s(0,t) \\
\theta_b(-l_s,t) &= \theta_s(-l_s,t) \\
\kappa_g \frac{\partial \theta_g}{\partial x}(0,t) &= \kappa_s \frac{\partial \theta_s}{\partial x}(0,t) \\
\kappa_b \frac{\partial \theta_b}{\partial x}(-l_s,t) &= \kappa_s \frac{\partial \theta_s}{\partial x}(-l_s,t)
\end{aligned} \tag{11}$$

Estas condiciones en la frontera se aplican separadamente a la componente estacionaria y a la componente oscilatoria de la solución. Para la parte estacionaria, llevan a

$$\begin{aligned}
F_o &= b_1 + b_3 \\
W_o &= b_1 - b_2 l_s + b_3 e^{-\beta l_s} \\
-\frac{\kappa_g}{l_g} F_o &= \kappa_s b_2 + \kappa_s \beta b_3 \\
\frac{\kappa_b}{l_b} W_o &= \kappa_s b_2 + \kappa_s \beta b_3 e^{-\beta l_s}
\end{aligned} \tag{12}$$

Las ecuaciones (12) permiten determinar los coeficientes b_1 , b_2 , W_o y F_o para la solución independiente del tiempo (d. c.). Aplicando las condiciones de frontera de las ecuaciones (11) a la parte oscilatoria de la solución:

$$\begin{aligned}
\theta_o &= U + V - E \\
W &= e^{-\sigma_s l_s} U + e^{\sigma_s l_s} V - e^{-\beta l_s} E \\
-\kappa_g \sigma_g \theta_o &= \kappa_s \sigma_s U - \kappa_s \sigma_s V - \kappa_s \beta E \\
\kappa_b \sigma_b W &= \kappa_s \sigma_s e^{-\sigma_s l_s} U - \kappa_s \sigma_s e^{\sigma_s l_s} V - \kappa_s \beta e^{-\beta l_s} E
\end{aligned} \tag{13}$$

Estas ecuaciones, junto con la expresión para E , ecuación (10), determinan los coeficientes U , V , W , y θ_o . Las soluciones de las ecuaciones (12) y (13) permiten evaluar la distribución de la temperatura en la celda en términos de los parámetros ópticos, térmicos, y geométricos del sistema, de acuerdo a la ecuación (8). La solución de θ_o , la amplitud compleja de la parte periódica de la temperatura en la frontera muestra - gas ($x = 0$) está dada por

$$\theta_o = \frac{\beta I_o}{2\kappa_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right) \quad (14)$$

donde

$$b = \frac{\kappa_b a_b}{\kappa_s a_s}, \quad (15)$$

$$g = \frac{\kappa_g a_g}{-\kappa_s a_s}, \quad (16)$$

$$r = (1-i) \frac{\beta}{2a_s}, \quad (17)$$

y, como se definió antes, $\sigma_s = (1+i)a_s$. La ecuación (14) puede evaluarse para valores específicos de los parámetros, obteniéndose un número complejo cuyas partes real e imaginaria, θ_1 y θ_2 , respectivamente, determinan la fase y la amplitud de la variación de la temperatura periódica en la superficie, $x = 0$, de la muestra. Específicamente, evaluando la tercer ecuación (8), se obtiene que la temperatura real en $x = 0$ está dada por

$$T(0,t) = \varphi_o + F_o + \theta_1 \cos \omega t - \theta_2 \sin \omega t, \quad (18)$$

donde φ_o es la temperatura ambiente en las paredes de la celda y F_o es el incremento en la temperatura debido a la componente d. c. del calor absorbido.

La fuente principal de la SFA es el flujo periódico de calor de la muestra a la capa de gas adyacente. El proceso periódico de difusión produce una variación periódica de la temperatura en el gas de acuerdo a la parte periódica (a.c.) de la solución (8),

$$\theta_{a.c.}(x,t) = \theta_o e^{-\sigma_s x} e^{i\omega t}. \quad (19)$$

Tomando la parte real de la ecuación (19), se obtiene que la variación de la temperatura física real en el gas es

$$T_{a.c.} = e^{-a_g x} [\theta_1 \cos(\omega t - a_g x) - \theta_2 \sin(\omega t - a_g x)], \quad (20)$$

en donde θ_1 y θ_2 son las partes real e imaginaria, respectivamente, de θ_o , cuya expresión está dada por la ecuación (14). La componente dependiente del tiempo de la temperatura en el gas se atenúa rápidamente al incrementarse la distancia a la superficie de la muestra. A una distancia de solamente $2\pi / a_g = 2\pi\mu_g$, siendo μ_g la longitud de difusión térmica en el gas, la variación armónica de la temperatura en el gas está completamente amortiguada. Entonces, podemos definir una capa frontera, de espesor $2\pi\mu_g \approx 0.2$ cm a $\omega / 2\pi = 40$ Hz para aire y aceptar, como una buena aproximación, que sólo esta capa de gas es capaz de responder térmicamente a las fluctuaciones periódicas de la temperatura en la superficie de la muestra. Se puede promediar espacialmente la temperatura a. c. dentro de esa capa frontera

$$\bar{\theta}(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \theta_{a.c.}(x, t) dx. \quad (21)$$

De la ecuación (19), se obtiene que:

$$\bar{\theta}(t) \approx \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \theta_o e^{i(\omega t - \pi/4)}, \quad (22)$$

utilizando la aproximación $e^{-2\pi} \ll 1$. Debido al calentamiento periódico de la capa adyacente de gas, esta capa se expande y se contrae armónicamente y, entonces, actúa como un pistón sobre el resto de la columna de gas, produciendo una señal de presión acústica que viaja a través de la columna de gas entera.

El desplazamiento de este pistón de gas, debido al calentamiento periódico, puede estimarse aplicando la ley de los gases ideales, comparando la ecuación de estado con las

variables de estado iniciales de la capa de interés, con la ecuación de estado que se obtiene con las variaciones de los valores de las variables de estado. Se obtiene que

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\bar{\theta}(t)}{T_o} = \frac{\theta_o \mu_g}{\sqrt{2}T_o} e^{i(\omega t - \pi/4)}, \quad (23)$$

tomando la temperatura d. c. de la capa de gas igual a la temperatura d. c. en la superficie de la muestra, $T_o = \varphi_o + F_o$. Aceptando que el resto del gas responde de manera adiabática a la acción de este pistón, entonces la presión acústica en la celda debido al desplazamiento de este pistón de gas se obtiene de la ley de gases para procesos adiabáticos, a saber:

$$PV^\gamma = \text{constante}, \quad (24)$$

siendo P la presión, V el volumen del gas en la celda, y γ es la razón de los calores específicos a presión constante y a volumen constante. La presión incremental es

$$\delta P = \frac{\gamma P_o}{V_o} \delta V = \frac{\gamma P_o}{l_g} \delta x(t), \quad (25)$$

con P_o y V_o son la presión y volumen en condiciones ambientales, respectivamente, y $-\delta V$ es el incremento de volumen. Sustituyendo $\delta x(t)$ de la ecuación (23) en la ecuación (25),

$$\delta P(t) = Q e^{i(\omega t - \pi/4)}, \quad (26)$$

donde

$$Q = \frac{\gamma P_o \theta_o}{\sqrt{2} l_g a_g T_o}. \quad (27)$$

La variación de la presión física, $\Delta p(t)$, está dada por la parte real de $\delta P(t)$ como

$$\Delta p(t) = Q_1 \cos(\omega t - \pi/4) - Q_2 \sin(\omega t - \pi/4), \quad (28)$$

donde Q_1 y Q_2 son la parte real y la parte imaginaria, respectivamente, de Q . También puede escribirse

$$\Delta p(t) = q \cos(\omega t - \psi - \pi/4), \quad (29)$$

siendo q y ψ la magnitud y fase de Q , es decir que

$$Q = Q_1 + iQ_2 = qe^{-i\psi}. \quad (30)$$

Q especifica la envolvente compleja de la variación armónica de la presión. Combinando las ecuaciones (14) y (27), obtenemos una fórmula explícita para Q :

$$Q = \frac{\beta I_0 \gamma P_0}{2\sqrt{2} T_0 \kappa_s l_g a_g (\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right], \quad (31)$$

donde $b = \kappa_b a_b / \kappa_s a_s$, $g = \kappa_g a_g / \kappa_s a_s$, $r = (1-i)\beta / 2a_s$, y $\sigma_s = (1+i)a_s$, tal como se definió anteriormente. A temperaturas ordinarias, $T_0 \approx \varphi_0$, así que las componentes d. c. de la temperatura no necesitan evaluarse. De esta forma, la ecuación (31) puede evaluarse para la magnitud y la fase de la onda de presión acústica producida en la celda por el efecto fotoacústico.

II.4.3. Casos especiales de la teoría RG

La expresión completa para $\Delta p(t)$ es difícil de interpretar debido a la complicada expresión para Q , tal como se puede notar inmediatamente en la ecuación (31). Sin embargo, puede obtenerse información física examinando casos particulares en los que la expresión para Q toma una forma relativamente simple. Estos casos se clasifican de acuerdo a la opacidad óptica de la muestra, es decir, a la relación entre la longitud de absorción óptica, $l_\beta = 1/\beta$, y el espesor de la muestra, l_s . Cada categoría de opacidad óptica se subdivide a su vez en tres casos, de acuerdo a la magnitud relativa de la longitud de

difusión térmica μ_s , en comparación con la longitud física l_s y la longitud de absorción óptica. Para todos los casos considerados, se hace la suposición de que $g < b$ y que $b \sim 1$, esto es, que $\kappa_g a_g < \kappa_b a_b$ y $\kappa_b a_b \approx \kappa_s \sigma_s$. Es conveniente definir

$$Y = \frac{\gamma^P I_o}{2\sqrt{2T_o} l_g}, \quad (32)$$

que es un factor constante que aparece en la expresión para Q .

II.4.3.1. Sólidos ópticamente transparentes ($l_\beta > l_s$)

En este caso particular, se absorbe luz a todo lo largo de la muestra, y parte de la luz incidente se transmite a través de la muestra.

Caso 1a: Muestra térmicamente delgada ($\mu_s \gg l_s$; $\mu_s > l_s$)

En este caso, $e^{-\beta l_s} \cong 1 - \beta l_s$, $e^{\pm \sigma_s l_s} \cong 1$, y $|r| > 1$ en la ecuación (31). Se obtiene que

$$Q = \frac{Y}{2a_g a_b \kappa_b} (\beta - 2a_s b - i\beta) \cong \frac{(1-i)\beta l_s}{2a_g} \left(\frac{\mu_b}{\kappa_b} \right) Y. \quad (34)$$

La señal acústica es proporcional a βl_s , y dado que μ_b / a_g es proporcional a $1/\omega$, la señal acústica tiene una dependencia del tipo ω^{-1} . Las propiedades térmicas del material de soporte entran en juego en la expresión para Q .

Caso 1b: Muestra térmicamente delgada ($\mu_s > l_s$, $\mu_s < l_\beta$)

En este caso $e^{-\beta l_s} \cong 1 - \beta l_s$, $e^{\pm \sigma_s l_s} \cong (1 \pm \sigma_s l_s)$, y $|r| < 1$ en la ecuación (31). Se obtiene

$$Q = \frac{\beta l_s Y}{4\kappa_s a_g a_s^3 b} [(\beta^2 + 2a_s^2) + i(\beta^2 - 2a_s^2)] \cong \frac{(1-i)\beta l_s}{2a_g} \left(\frac{\mu_b}{\kappa_b} \right) Y. \quad (35)$$

Nuevamente la señal acústica es proporcional a βl_s , varía de la forma ω^{-1} , y depende de las propiedades térmicas del material de respaldo. La ecuación (35) es idéntica a la ecuación (34).

Caso 1c: Muestra térmicamente gruesa ($\mu_s < l_s$; $\mu_s \ll l_p$)

Ahora en la ecuación (31) $e^{-\beta l_s} \cong 1 - \beta l_s$, $e^{-\sigma l_s} \cong 0$, y $|r| \ll 1$. La señal acústica se reduce a

$$Q \cong -i \frac{\beta \mu_s}{2a_g} \left(\frac{\mu_s}{\kappa_s} \right) Y. \quad (36)$$

Aquí, la señal es proporcional a $\beta \mu_s$ en vez de ser proporcional a βl_s . Solamente la luz absorbida dentro de la primera longitud de difusión térmica contribuye a la señal, no obstante de que la luz es absorbida a través de toda la longitud de la muestra. Además, ya que $\mu_s < l_s$, las propiedades térmicas del material de respaldo que aparecen en la ecuación (35) son sustituidas, en este caso, por las correspondientes propiedades de la muestra. Ahora, la dependencia de Q en la frecuencia es de la forma $\omega^{-3/2}$.

Los tres casos anteriores para una muestra ópticamente transparente demuestran una capacidad única de la espectroscopia fotoacústica, la posibilidad de obtener un perfil de profundidad de la absorción óptica dentro de una muestra; empezando a una frecuencia de modulación alta podemos obtener información sobre la absorción óptica de una capa cerca de la superficie de la muestra. Para materiales con baja difusividad térmica, esta capa puede ser del orden de décimas de micras, para frecuencias de 10,000 a 100,000 Hz. Disminuyendo la frecuencia, se incrementa la longitud de difusión térmica y se obtienen datos de absorción óptica de puntos más interiores del material. A unos 5 Hz pueden

obtenerse datos de capas de 10-100 micras para materiales con bajas difusividades térmicas, y de 1-10 nm para materiales con altas difusividades térmicas. Esta capacidad de análisis de perfil de profundidad es única y abre interesantes posibilidades en el estudio de materiales multicapas y amorfos, y en la determinación de espesores de sobrecapas y películas delgadas.

II.4.3.2. Sólidos ópticamente opacos ($l_\beta \ll l_s$)

En estos casos, la mayor parte de la luz es absorbida dentro de una distancia pequeña comparada con el espesor de la muestra y, esencialmente, no hay transmisión de luz.

Caso 2a: Muestra térmicamente delgada ($\mu_s \gg l_s$; $\mu_s \gg l_\beta$)

En este caso en la ecuación (31) $e^{-\beta l_s} \cong 0$, $e^{\pm \sigma l_s} \cong 1$, y $|r| \gg 1$. Se obtiene entonces que

$$Q \cong \frac{(1-i)}{2a_g} \left(\frac{\mu_b}{\kappa_b} \right) Y. \quad (37)$$

En este caso, la muestra es tanto *fotoacústicamente opaca*, como ópticamente opaca, en el sentido de que la señal es independiente del coeficiente de absorción óptica β . Este puede ser el caso de un absorbedor muy negro tal como el negro carbón. La señal es muy fuerte (es $1/\beta l_s$ veces más fuerte que en el caso 1a), depende de las propiedades térmicas del material de respaldo, y varía como el recíproco de la frecuencia, ω^{-1} .

Caso 2b: Muestra térmicamente gruesa ($\mu_s < l_s$; $\mu_s > l_\beta$)

En la ecuación (31) $e^{-\beta l_s} \cong 0$, $e^{-\sigma l_s} \cong 0$, y $|r| > 1$. Se obtiene

$$Q \cong \frac{Y}{2a_g a_s \kappa_s \beta} (\beta - 2a_s - i\beta) \cong \frac{(1-i)}{2a_g} \left(\frac{\mu_s}{\kappa_s} \right) Y. \quad (38)$$

La ecuación (38) es análoga a la ecuación (37), pero los parámetros térmicos del material de respaldo ahora son remplazados por los correspondientes de la muestra. Nuevamente la señal es independiente del coeficiente de absorción óptica β y se comporta como ω^{-1} .

Caso 2c: Muestra térmicamente gruesa ($\mu_s \ll l_s$; $\mu_s < l_\beta$)

En la ecuación (31) $e^{-\beta l_s} \cong 0$, $e^{-\sigma_s l_s} \cong 0$, y $|r| < 1$. Se obtiene que

$$Q = \frac{-i\beta Y}{4a_g a_s^3 \kappa_s} (2a_s - \beta + i\beta) \cong \frac{-i\beta \mu_s}{2a_g} \left(\frac{\mu_s}{\kappa_s} \right) Y. \quad (39)$$

Este es un caso muy interesante e importante. Se trata de una muestra ópticamente muy opaca ($\beta l_s \gg 1$). Sin embargo, mientras que $\beta \mu_s < 1$ (es decir que $\mu_s < l_\beta$), esta muestra no es fotoacústicamente opaca, ya que, como en el caso 1c, sólo la luz que es absorbida dentro de la primera longitud de difusión térmica, μ_s , contribuye a la señal acústica. Así que, aunque la muestra sea ópticamente opaca, la señal fotoacústica es proporcional a β . Como en el caso 1c, la señal también es dependiente de las propiedades térmicas de la muestra y varía como $\omega^{-3/2}$.

II.4.3.3. Incidencia trasera

El esquema experimental que se muestra en la figura 1, es la llamada configuración de incidencia delantera. Se le llama así para distinguir del caso en que no hay material de respaldo o, si se prefiere, el material de respaldo es el aire, y la radiación incide desde el lado contrario, es decir, la radiación incide sobre la cara externa de la muestra, no sobre la que está hacia el interior de la celda. En este caso, mediante un procedimiento análogo al que lleva a la ecuación (14), se llega a

$$\theta_o = \frac{\beta I_o}{\kappa_s (\beta^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{((r+1)(b+1)e^{\sigma_s d_s} - (r-1)(b-1)e^{-\sigma_s d_s})e^{-\beta d_s} - 2(r+b)}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s d_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s d_s}} \right). \quad (40)$$

En nuestros experimentos, hemos trabajado con esta configuración en el caso particular de una muestra ópticamente opaca y térmicamente delgada.

III. APLICACIÓN DE LA TÉCNICA FOTOACÚSTICA AL ESTUDIO DE FENÓMENOS DE DIFUSIÓN

III.1. Introducción

De la revisión previa, se tiene que si en una muestra y/o en el gas que llena la celda fotoacústica ocurre algún proceso que implique cambios en sus propiedades térmicas en el tiempo, este proceso deberá detectarse como cambios en la SFA. Esto se ha utilizado para estudiar algunos fenómenos transitorios. En particular, se ha estudiado la expansión y contracción de una gota que moja una superficie (Miranda y Cella, 1993), y la difusión de vapor de agua en muestras de distintas maderas (Balderas - López *et al.*, 1996). En este trabajo se monitorearon con la TFA los procesos de mojado y secado de un medio poroso, así como la difusión de un vapor en otro, separados inicialmente por muestras porosas. Como medios porosos se utilizaron muestras de distintos tipos de cartón. Lo anterior permitió también estudiar la permeabilidad de esas muestras para las sustancias empleadas. El objetivo es obtener información, tanto cualitativamente como cuantitativamente, a partir de las mediciones de la SFA realizadas con diferentes esquemas experimentales, que corresponden a distintos casos del modelo de Rosencwaig y Gersho (Rosencwaig y Gersho, 1976) (Rosencwaig, 1975; 1980).

Un medio poroso consiste de una matriz sólida tridimensional con una red de poros y conductos altamente ramificada en la cual puede ocurrir flujo de fluidos. A menudo, a un medio poroso se le caracteriza en términos de la distribución de tamaño de poro, pero esto no proporciona una descripción suficiente para calcular importantes propiedades físicas, tal

como la permeabilidad. La mayoría de los materiales porosos, tanto los naturales como los artificiales, tienen una estructura de huecos aleatoria, por lo que su estructura puede describirse, solamente, en términos estadísticos. A pesar de esto, es posible tratar el flujo de fluidos a través de tales materiales sobre una base macroscópica en términos precisos. La situación análoga a la de teoría cinética de gases: en una escala microscópica, las variables, debido a su gran número y complejidad, deben tratarse como variables aleatorias, pero a escala macroscópica el sistema puede estudiarse en función de unas pocas cantidades completamente determinables. El flujo de fluidos a través de materiales porosos se puede tratar de dos formas. Se puede empezar con una teoría microscópica estadística y mostrar que lleva a ciertas leyes macroscópicas, precisamente como ocurre en la teoría cinética de gases, o se puede partir de leyes macroscópicas establecidas experimentalmente. Ninguna de las teorías estadísticas sobre el flujo de fluidos a través de medios porosos permite entender satisfactoriamente todos los fenómenos observados. Se ha desarrollado una variedad de modelos para la geometría espacial de poro de medios porosos. Sin embargo, aún no se han desarrollado modelos simples que puedan usarse para calcular propiedades físicas macroscópicas, por lo que resulta conveniente el estudio del flujo de fluidos a través de medios porosos en la segunda forma.

En la primera parte de este trabajo, se estudian con la TFA los procesos de mojado y posterior evaporación de un líquido en un medio poroso. Se trabajó en condiciones experimentales tales que la luz incidente es absorbida en la superficie de la muestra (opaca), y con espesores de muestra varias veces mayores que la longitud de difusión térmica del material (muestra térmicamente gruesa), lo cual, de acuerdo a la teoría RG,

permite obtener mediciones de la difusividad térmica efectiva del composito medio poroso - aire - líquido durante los procesos de mojado y de evaporación. Proponemos un modelo teórico sencillo de medio efectivo en el que se considera que el sistema está formado por dos capas: una de cartón seco y otra de cartón mojado, ambas con espesores variables en el tiempo. Se supone que los valores de las propiedades térmicas efectivas en función del tiempo que se obtienen con este modelo son válidos en todos los puntos de la muestra.

El desarrollo de los experimentos en esta etapa sugirió modificaciones al esquema experimental, hacia variantes que permitieron monitorear la difusión de un gas hacia otro desde el inicio del proceso hasta la saturación, y estimar cuantitativamente la difusividad térmica del gas saturado, así como la permeabilidad de medios porosos utilizados como membrana divisora de los gases al comienzo de los procesos.

III.2. Experimental

El esquema general de los arreglos experimentales utilizados para las mediciones de la SFA se muestra en la figura 2. Como fuente de luz electromagnética se utilizó una lámpara de tungsteno. La luz se hace pasar por un modulador óptico electromecánico, o *chopper*, de EG&G Instruments, modelo 650, para obtener un haz de radiación con intensidad modulada periódicamente. Esta radiación modulada es dirigida hacia la celda fotoacústica (CFA), la cual tiene integrado un micrófono de alta sensibilidad ACO Pacific 2604. El micrófono está en contacto con la CFA por medio de un conducto de 1 mm de diámetro y 3 cm de longitud (figura 2). La señal generada en la celda es detectada por este micrófono y luego es filtrada y amplificada por un lock-in amplificador EG&G modelo

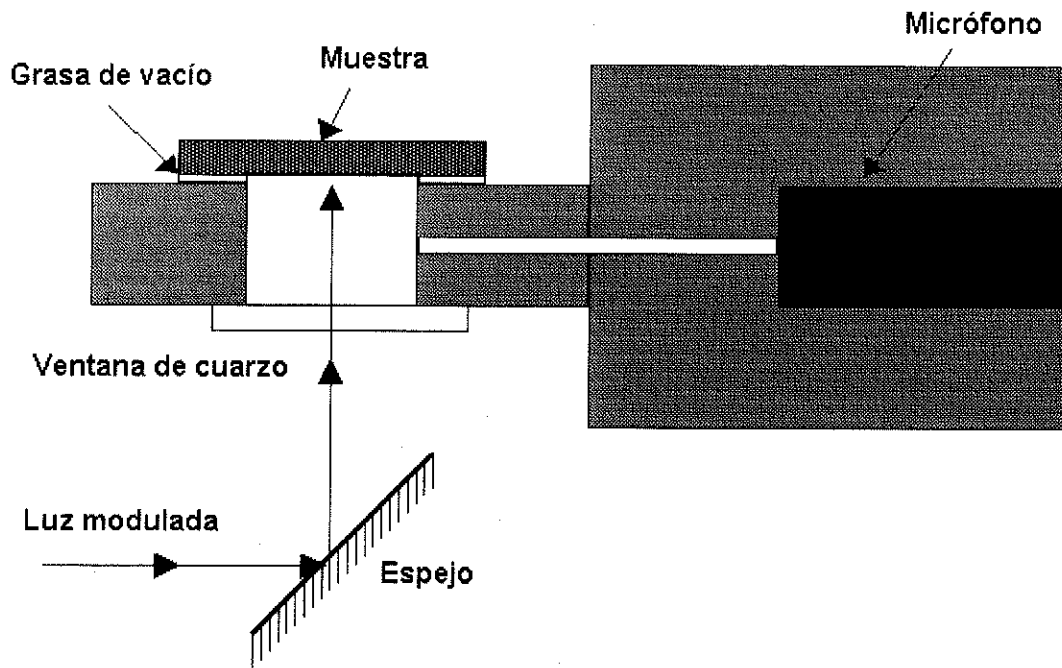


Figura 2. Arreglo de la celda FA para monitorear la evolución de la SFA de un medio poroso mientras que este es mojado y dejado secar.

5110 de Princeton Applied Research. El proceso de filtrado de la señal es para eliminar otras contribuciones que no tienen que ver con la SFA que se genera fuera de la celda y que aporta *ruido* a los datos capturados. La señal eléctrica del micrófono es enviada del lock-in a una computadora personal que registra los datos de la SFA (amplitud y fase) como función del tiempo, a intervalos de tiempo prefijados. Los parámetros del lock-in se controlan desde la computadora personal. Cuando fue necesario controlar la cantidad de líquido, se usó una micropipeta SIBATA (6124). Para los experimentos de monitoreo de los procesos de mojado de un medio poroso, y su posterior secado, se utilizó el esquema de la figura 2, empleándose como muestras diferentes tipos de cartón comercial compacto y cartón de folder amarillo convencional. Para el estudio de los procesos de difusión de vapor, el esquema tomó la configuración que se muestra en la figura 3.

Los primeros experimentos se realizaron con la configuración mostrada en la figura 2. Una gota de alcohol isopropílico se depositó sobre la muestra y se registró la SFA mientras el cartón se mojaba y se dejaba secar de nuevo. Como muestras se utilizaron trozos cuadrados de cartón comercial compacto de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ de área y aproximadamente $560 \mu\text{m}$ de espesor. Una de las caras de la lámina de cartón tiene adherida una película de esmalte negro de un espesor menor a $10 \mu\text{m}$. Si esta cara queda colocada hacia el interior de la celda y sobre ella incide la radiación, se garantiza una óptima absorción y a la vez se previene la entrada de moléculas de isopropanol al interior de la celda, es decir, esta cara permite sellar una de las caras del material poroso. La muestra de cartón se coloca en la abertura superior de la celda fotoacústica (figura 2) de manera tal que la cara pintada quede hacia el interior. Para que la muestra selle mejor la celda se utilizó grasa de vacío

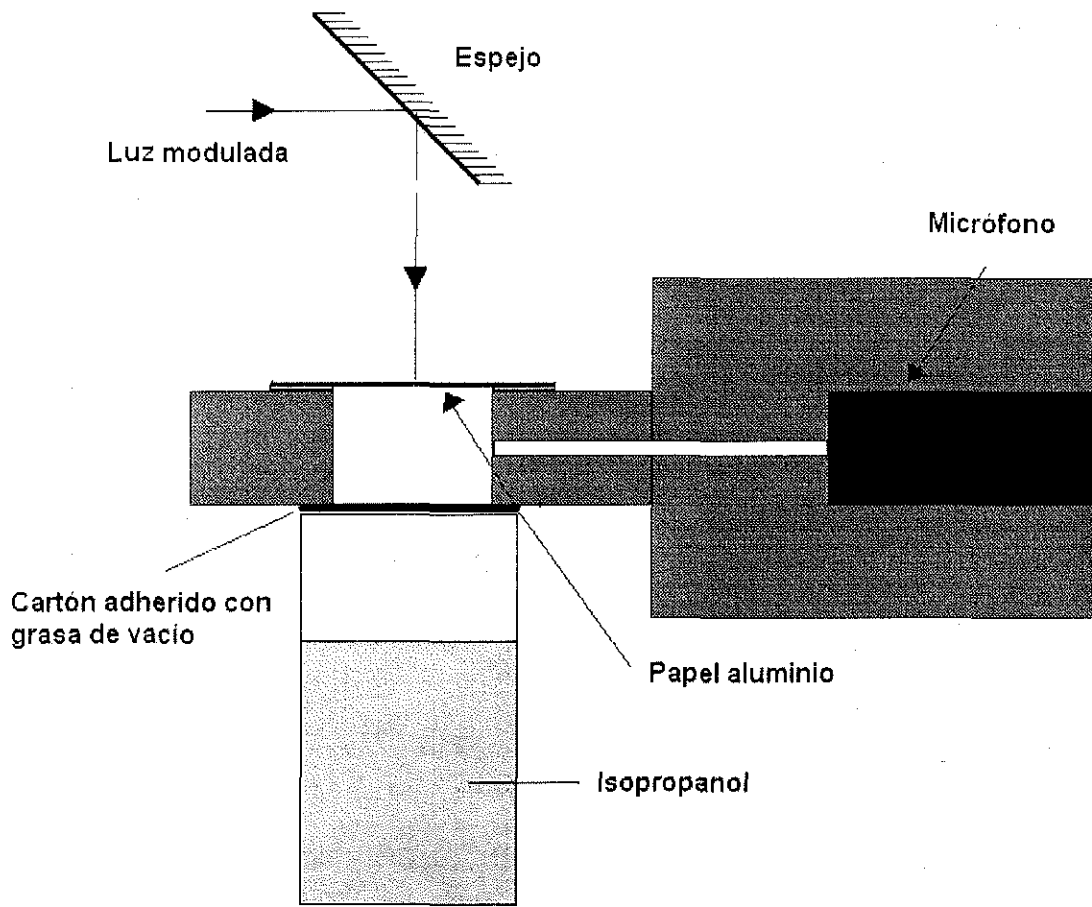


Figura 3. Arreglo experimental para la medición usando la TFA de la difusión de vapor de isopropanol en aire. Los gases están separados inicialmente por un medio poroso.

como adherente, además de un opresor de aluminio con una abertura similar a la de la celda, el cual se atornilla a las paredes de la celda. Una vez colocada la muestra, se dirige el haz de luz con intensidad modulada hacia la cara oscura de la muestra por medio de un espejo cóncavo. Esto permite considerar a la muestra como un sistema unidimensional en la dirección perpendicular a sus superficies, tal como se muestra en la figura 4. La frecuencia de modulación a la que se trabajó fue 40 Hz. A menos que se especifique otra cosa explícitamente, las dosis de alcohol isopropílico en forma de gota aplicadas para mojar el medio poroso fueron de 10 μ l. Estas gotas se colocaron sobre la superficie superior de la muestra. Se registró la SFA mientras el líquido se difundía hacia el interior del medio poroso, empapándolo, y mientras se evapora, hasta que el medio poroso se seca.

III.3. Resultados y discusión

III.3.1. Estudio de los procesos de mojado y secado de un medio poroso

La primera serie de experimentos se realizó con la configuración de la figura 2. Cuando se deposita una gota sobre la superficie de la muestra, el líquido es rápidamente absorbido por el medio poroso, y esto se manifiesta como una caída brusca de la amplitud de la SFA, lo que puede observarse en la figura 5, que muestra el cambio de la amplitud de la SFA como función del tiempo. De la gráfica anterior, podemos notar que el proceso se divide en cuatro regiones importantes con comportamientos distintos. Como puede verse en la misma figura 5, en cada una de las etapas los datos pueden aproximarse a una función exponencial. Se hicieron los ajustes a los datos experimentales con el fin de obtener una estimación de los tiempos característicos de cada uno de los procesos que se suceden

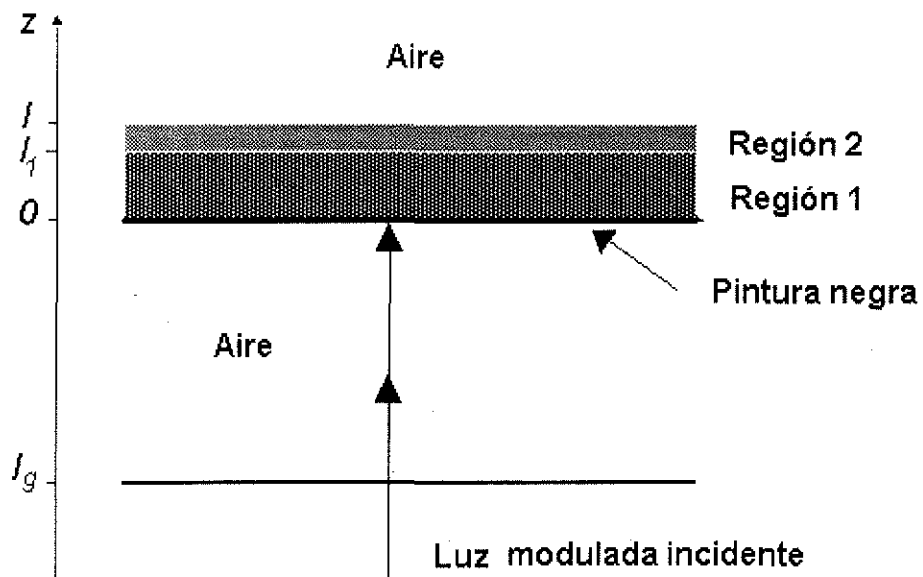


Figura 4. Diagrama esquemático unidimensional al que se aplica la teoría RG. El composito medio poroso - líquido - aire se modela como un sistema de dos capas: una con las cavidades completamente ocupadas por el líquido (capa mojada o región 1), y otra capa con aire en las cavidades (capa seca o región 2). La capa de pintura negra se supone de un espesor muy pequeño, de manera que se desprecia.

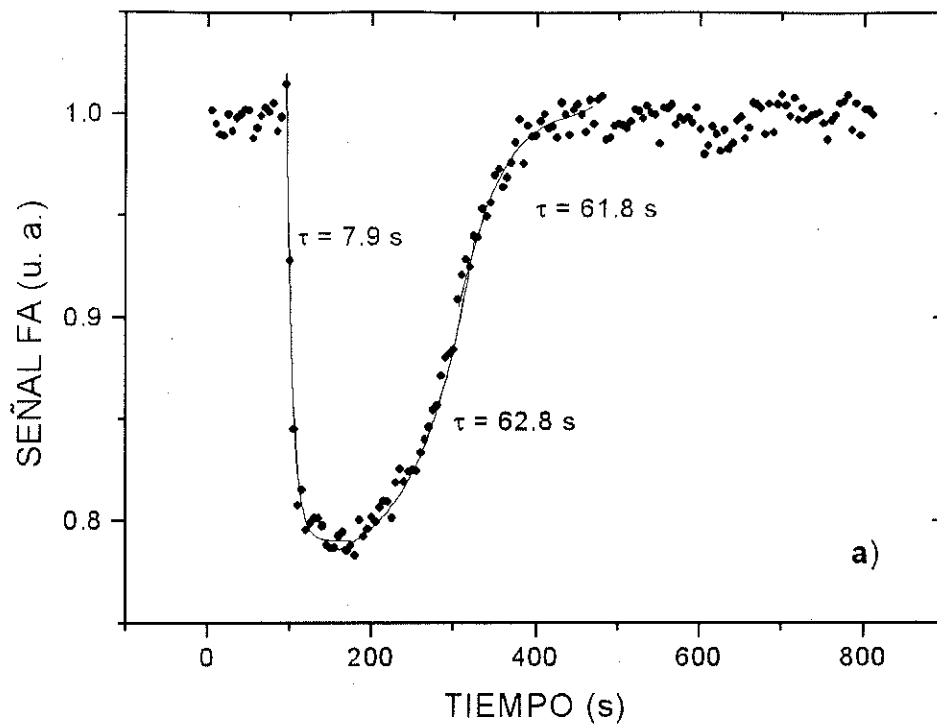


Figura 5. Dependencia temporal de la SFA para una gota de $10 \mu\text{l}$ de isopropanol depositados sobre cartón comercial compacto para una frecuencia de modulación de la luz de 40 Hz. El cartón tiene un tipo de esmalte en la cara que queda hacia el interior de la celda, de manera que se previene la entrada de moléculas a su interior.

durante el mojado y secado del material poroso. Las líneas sólidas mostradas corresponden a cada uno de los ajustes, y también se indican en la figura los tiempos característicos de duración de cada etapa. La primera etapa que se exhibe en la gráfica de la amplitud de la SFA (antes de la caída) corresponde a la SFA de la muestra seca. Las propiedades de la muestra no cambian y entonces la SFA es una señal de amplitud constante. El valor de la SFA en esta primera etapa es muy importante porque sirve como referencia, ya que su valor está determinado por las propiedades térmicas de la muestra de cartón seco. La segunda región muestra una rápida caída de la SFA, y corresponde a la etapa de mojado del medio poroso. En esta segunda etapa el líquido (alcohol isopropílico) se difunde rápidamente al interior del cartón, llenando sus cavidades. Los valores de las propiedades térmicas efectivas del composito cartón - alcohol - aire se modifican durante el proceso de manera tal que se manifiesta en una reducción de la SFA. Del ajuste hecho para los datos en esta etapa se obtiene un tiempo característico de 7.9 segundos. El comienzo de la tercera región coincide con el inicio de la evaporación del "líquido libre", es decir, del líquido más expuesto a la atmósfera y del medio poroso, cuya fuerza de unión con las paredes de las cavidades es débil. Esto lleva a un aumento de la SFA que tiende al valor correspondiente de la SFA de la muestra seca. En este proceso el líquido ubicado en las cavidades del medio poroso se evapora gradualmente. El alcohol ubicado en los poros cercanos a la superficie superior de la muestra es el que se evapora primero, generándose un gradiente de concentración del líquido, lo cual lleva a que parte del alcohol que se encuentra en las cavidades inferiores suba por capilaridad. Estos procesos simultáneos de evaporación y de difusión de alcohol definen un perfil de distribución del líquido a lo ancho de una muestra

gruesa, de manera que la menor cantidad de alcohol se encuentra cerca de la superficie superior, y la mayor cantidad de alcohol en la parte inferior. Sin embargo, tomando en cuenta el espesor de la muestra, podemos considerar que existe un perfil prácticamente uniforme de concentración de alcohol a lo ancho de la muestra. En esta región, la SFA no alcanza el valor inicial que tenía cuando el cartón estaba seco, ya que una pequeña parte del líquido todavía permanece ligado al cartón. El ajuste de los datos para esta tercera etapa da un tiempo característico de 62.8 segundos. La evaporación de este remanente de líquido ocurre durante la cuarta y última etapa, cuyo tiempo característico resultó ser 61.8 segundos. Así, lo primero que se pudo obtener de este estudio es que los tiempos característicos para los procesos de mojado, evaporación de líquido libre y evaporación de líquido ligado, son, respectivamente, 7.9, 62.8, y 61.8 segundos.

El diagrama esquemático de la figura 4 describe la situación física de nuestros experimentos, y clarifica el porqué se puede aplicar el modelo de Rosencwaig y Gersho (Rosencwaig y Gersho, 1976). La muestra está en contacto con aire en ambas superficies. Es iluminada por un haz de luz blanca modulada periódicamente, por lo que la intensidad de la radiación incidente puede expresarse matemáticamente por la parte real de $I(t) = I_0 e^{i\omega t}$, con $\omega = 2\pi f$, siendo f la frecuencia del *chopper* medida en unidades de hertz (Hz). La superficie de la muestra es ópticamente opaca y el flujo de calor hacia los alrededores es despreciable. Además, la muestra es también térmicamente gruesa (el espesor de la muestra es mucho mayor que la longitud de difusión térmica), lo cual se garantiza para una muestra de cartón de 560 micras de espesor y trabajando a una

frecuencia de modulación de 40 Hz. En estas condiciones, se tiene que la amplitud compleja de las variaciones de presión tiene la forma

$$Q \cong \frac{(\beta - 2a_s - i\beta)}{2a_g a_s k_s \beta} Y \cong \frac{(1-i)}{2a_g} \left(\frac{\mu_s}{k_s} \right) Y = \frac{1}{\sqrt{2\pi f} a_g (1+i) e_s} Y, \quad (41)$$

donde e_s representa a la efusividad térmica de la muestra, definida como

$$e = \sqrt{\kappa \rho c}. \quad (42)$$

La ecuación (41) demuestra que para una muestra ópticamente opaca y térmicamente gruesa la SFA que se genera es una función de su efusividad térmica, si el coeficiente de difusión térmica del gas no cambia. Este resultado es muy interesante y puede ser utilizado ventajosamente para monitorear procesos físicos que involucren cambios en la efusividad térmica de la muestra, como por ejemplo, para monitorear el mojado y posterior secado de una muestra porosa por un líquido, que es justamente el primer problema en que nos interesamos. De acuerdo con la ecuación (41), la SFA se comporta como el recíproco de la difusividad térmica, de tal forma que a partir de los datos experimentales de la amplitud de la SFA en función del tiempo podemos conocer también la evolución temporal de la efusividad térmica a partir de la ecuación (41), conociendo previamente el valor de la efusividad térmica de la muestra seca (cartón seco). A partir de este principio, hemos calculado la forma del comportamiento de la efusividad térmica efectiva del composito como función del tiempo. La figura 6 muestra el comportamiento de la efusividad térmica en función del tiempo a partir de los datos de la amplitud de la SFA.

Hemos desarrollado un modelo teórico sencillo de medio efectivo con el propósito de estimar los valores de las propiedades térmicas efectivas del composito medio poroso - aire

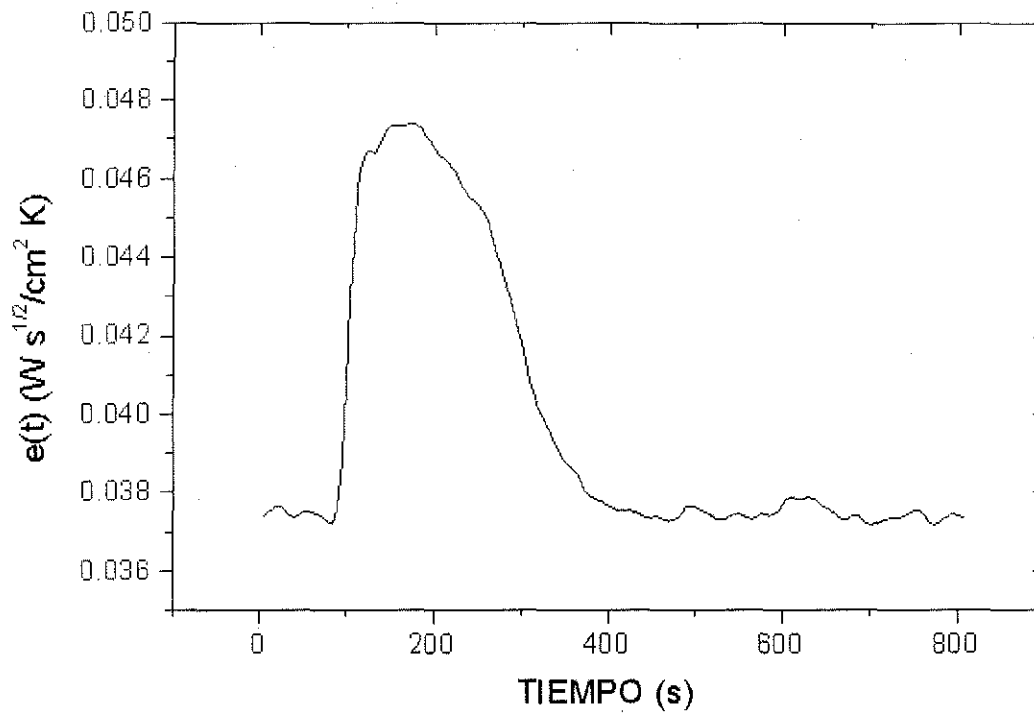


Figura 6. Gráfica de la efusividad térmica efectiva en función del tiempo obtenida a partir de los datos experimentales de la SFA utilizando la ecuación (40).

- alcohol, en términos de los valores de las propiedades térmicas del cartón seco, del aire, y del alcohol isopropílico. En este modelo suponemos que la muestra es una capa plana de espesor l , constituida a su vez por otras dos capas: una capa completamente mojada de espesor l_1 , en la que todas las cavidades de los poros están llenas del líquido, con propiedades térmicas que denotaremos con el índice 1: κ_1 , ρ_1 , y c_1 , y otra capa seca de espesor l_2 , en la cual las cavidades de los poros están llenas de aire y sus propiedades térmicas se denotan con el subíndice 2: κ_2 , ρ_2 , y c_2 . El espesor total del sistema es la suma de los espesores de estas dos capas: $l=l_1+l_2$. Durante el proceso de mojado, que se inicia experimentalmente cuando se coloca una gota de alcohol isopropílico en la superficie superior del medio poroso, se define una capa mojada cuyo espesor l_1 varía en el rango desde 0 hasta l . Inicialmente el espesor de esta capa mojada es cero, empezando a incrementarse mientras el líquido se difunde al medio poroso hasta alcanzar su valor máximo, $l_1=l$, cuando las cavidades de la muestra están completamente llenas de líquido. Posteriormente, al iniciarse la evaporación del líquido, el espesor de la capa mojada comienza a disminuir hasta que la muestra vuelve a quedar completamente seca, es decir, hasta que otra vez $l_1=0$.

Haciendo uso de la analogía ampliamente utilizada en problemas de transferencia de calor entre resistencias eléctricas y resistencias térmicas, hemos considerado que la resistencia térmica efectiva R de este sistema físico de dos capas es la resistencia equivalente de un sistema de dos resistencias en serie, con valores respectivos R_1 (de la capa mojada) y R_2 (de la capa seca) (Mansanares et al., 1990). A esta resistencia efectiva

le asociamos una conductividad térmica efectiva κ , que es la conductividad térmica efectiva del sistema de dos capas. Así, tenemos que la resistencia térmica efectiva es

$$R = \frac{l}{\kappa} = R_1 + R_2 = \frac{l_1}{\kappa_1} + \frac{l_2}{\kappa_2}, \quad (43)$$

$$\kappa = \frac{\kappa_1 \kappa_2}{x \kappa_2 + (1-x) \kappa_1}, \quad (44)$$

siendo R_j y κ_j , respectivamente, la resistencia térmica y la conductividad térmica de la capa j ($j=1,2$), y $x=l_1/l$ es la fracción del espesor total l del compuesto que corresponde a la parte mojada. Por otro lado, la capacidad calorífica efectiva de la muestra, $\rho c V$, se puede expresar de la siguiente forma:

$$\rho c V = \rho_1 c_1 V_1 + \rho_2 c_2 V_2. \quad (45)$$

Considerando que ambas capas tienen la misma sección transversal A , de manera tal que el volumen V es igual a Al , $V=Al$, se obtiene que

$$\rho c = \rho_1 c_1 x + \rho_2 c_2 (1-x). \quad (46)$$

Entonces, la efusividad térmica efectiva puede expresarse de la siguiente forma:

$$e(x) = \sqrt{\kappa \rho c} = e_2 \sqrt{\frac{\lambda \delta x + \lambda(1-x)}{\lambda(1-x) + x}}, \quad (47)$$

donde $e_2 = \sqrt{\kappa \rho c}$ es la efusividad térmica de la muestra seca, $\lambda = \kappa_1 / \kappa_2$, y $\delta = \rho_1 c_1 / \rho_2 c_2$. De acuerdo con la ecuación (47), cuando el líquido satura las cavidades del medio poroso, x toma el valor de 1, y entonces la efusividad toma el valor de $e = e_2 \sqrt{\lambda \delta}$. Como la efusividad térmica del alcohol isopropílico es mayor que la del aire,

entonces la función $e(x)$ alcanza su valor máximo cuando $x=1$, es decir, cuando el aire es completamente desplazado por alcohol en las cavidades de los poros.

Las propiedades térmicas de cada medio, ya sea de la capa seca o de la capa mojada, son a su vez propiedades térmicas efectivas, ya que sus valores dependen de la porosidad ϕ del material. Una fracción ϕ del volumen de la capa seca es ocupada por el aire, mientras que la misma fracción ϕ del volumen de la capa mojada es ocupado por el líquido. La fracción $(1-\phi)$ restante es la fracción del volumen ocupado por el sólido rígido del material poroso. El argumento anterior supuso que la porosidad es la misma en todo el medio. Podemos expresar la conductividad térmica de la capa mojada, κ_1 , en términos de la conductividad de la capa seca, κ_2 , de manera que obtenemos una expresión para λ de la forma

$$\lambda = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} = 1 + \frac{(\kappa_{liq} - \kappa_{air})}{\kappa_2} \phi. \quad (48)$$

De manera similar, para la razón de las capacidades caloríficas entre los dos medios, δ , tenemos que

$$\delta = \frac{\rho_1 c_1}{\rho_2 c_2} = 1 + \frac{(\rho c_{liq} - \rho c_{air})}{\rho_2 c_2} \phi. \quad (49)$$

Estas dos últimas expresiones, las ecuaciones (48) y (49), muestran como la efusividad térmica efectiva, definida por la ecuación (47), depende de la porosidad ϕ de la muestra. Haciendo uso de estas expresiones y de resultados experimentales, en los cuales se mide el cambio de efusividad térmica efectiva, es posible obtener una medida de la porosidad ϕ del

material. La efusividad térmica efectiva relativa a e_2 para el caso completamente mojado (cuando $x=1$) es

$$\frac{e(x=1)}{e_2} = \frac{e_1}{e_2} = \sqrt{\lambda\delta} = \sqrt{1 + (a+b)\phi + ab\phi^2}, \quad (50)$$

en donde $a = (\kappa_{liq} - \kappa_{air}) / \kappa_2$, y $b = (\rho c_{liq} - \rho c_{air}) / \rho_2 c_2$.

Despejando la porosidad ϕ de la ecuación (50), se obtiene:

$$\phi = -\frac{a+b}{2ab} \pm \sqrt{\left(\frac{a+b}{2ab}\right)^2 - \frac{1}{ab} \left(1 - \left(\frac{e_1}{e_2}\right)^2\right)}. \quad (51)$$

Esto es, si conocemos los parámetros térmicos del líquido, del gas y del cartón seco, es posible calcular la porosidad del material utilizando la ecuación (51). A partir de la figura 6, de la cual se puede obtener el valor relativo de la efusividad térmica del cartón completamente mojado, $e(x=1)/e_2 = 1.27 \pm 0.02$, y tomando de la literatura (Miranda y Cella, 1993) los parámetros del alcohol isopropílico, $\kappa_{liq} = 1.4$ mW/cm K y $\rho c_{liq} = 1.96$ J/cm³ K, del aire, $\kappa_{air} = 0.2588$ mW/cm K y $\rho c_{air} = 0.0012$ J/cm³ K, y del cartón seco, $\kappa_{cs} = 1$ mW/cm K y $\rho c_{cs} = 1.396$ J/cm³ K, obtuvimos una estimación del valor de la porosidad del cartón: $\phi = 0.213 \pm 0.003$.

El espesor de la muestra, que debe ser mucho mayor que la longitud de difusión térmica tanto del cartón seco como del cartón mojado (aproximadamente 24 μ m a 40 Hz) en ambos casos para cumplir la condición fotoacústica de ser una muestra térmicamente gruesa, debe ser lo suficientemente delgado para que se asegure que la diferencia de concentraciones de líquido entre ambas superficies del cartón sea pequeña en cualquier tiempo. Esta última condición es con la finalidad de garantizar que los valores de las

propiedades térmicas efectivas sean una buena aproximación en cada punto de la muestra. Experimentalmente se observa que la capilaridad del cartón, cuando se usa alcohol isopropílico como líquido, permite que el líquido ascienda varios milímetros por las cavidades del medio poroso. Para muestras con espesores menores a 1 mm la distribución del líquido en la dirección vertical es aproximadamente uniforme en todo momento. El espesor de sensibilidad de la TFA es de solo unos $2\pi\mu_s \sim 100 \mu\text{m}$, medidos desde la superficie inferior hacia el interior de la muestra, es decir, solo alrededor de una cuarta parte de su espesor total. La capilaridad del medio poroso ocasiona que desde que empieza la evaporación del líquido en la superficie superior de la muestra, el líquido de las cavidades que se encuentran dentro de la región fotoacústicamente sensible se difunda hacia la parte superior de la muestra tendiendo a una distribución del líquido aproximadamente uniforme a todo lo ancho de la muestra. De manera similar sucede durante el proceso de mojado, durante el cual el líquido se difunde a todas las cavidades del cartón. Por esta razón, la TFA es, en todo momento, sensible a los procesos de mojado y de secado del medio poroso.

Con el fin de obtener una estimación alternativa del valor de la porosidad del cartón, se realizó un experimento simple. Se midieron las masas de trozos de cartón secos y de trozos de cartón completamente mojados. Para el caso de los trozos de cartón mojados, se tomó la precaución de permitir la completa difusión del líquido en todas las cavidades y de eliminar el exceso de líquido de las superficies. Las medidas de las masas se obtuvieron utilizando una balanza analítica con una precisión de 0.00001 g. Para estimar la porosidad de los trozos de cartón a partir de las medidas de las masas usamos la fórmula

$$\phi = \frac{m_{cm} - m_{cs}}{m_{cm}}, \quad (52)$$

en la que m_{cs} denota la masa de un trozo de cartón seco y m_{cm} denota la masa del mismo trozo de cartón mojado, respectivamente. El valor de la porosidad obtenido por este método resultó ser igual a $\phi = 0.214 \pm 0.009$. Es muy importante hacer notar que los valores obtenidos para la porosidad por ambas técnicas tienen valores muy próximos, lo cual es un indicativo de que el modelo de medio efectivo de dos capas propuesto para la obtención de la efusividad térmica efectiva es adecuado.

En la figura 7 se muestra la gráfica de la efusividad térmica efectiva teórica a partir de la ecuación (47) para los parámetros térmicos correspondientes al alcohol isopropílico como líquido, aire, y proponemos los valores para el sólido rígido del medio poroso, $\kappa_{sol} = 1.18 \text{ mW/cm K}$ y $\rho c_{sol} = 1.7381 \text{ J/cm}^3 \text{ K}$. La porosidad ϕ toma los valores: 0, 0.2, 0.4, 0.6, y 0.8. Se propuso una función arbitraria $x(t)$ que permite reproducir el comportamiento observado:

$$x(t) = -e^{-t/a_1} + \left(1 + e^{(t-t_0)/a_2}\right)^{-1}, \quad (53)$$

donde se tomaron los valores $a_1 = 8$, $a_2 = 30$, y $t_0 = 200$, para todos los casos.

III.3.2. Aplicación de la técnica fotoacústica al estudio de procesos de difusión

En las muestras de cartón utilizadas durante el desarrollo de los experimentos descritos en la sección anterior, se evitó la entrada de moléculas de alcohol isopropílico a la celda mediante la capa de esmalte que tenía adherida la cara de la muestra que queda hacia el interior de la celda, es decir, la que recibe la radiación. En las condiciones

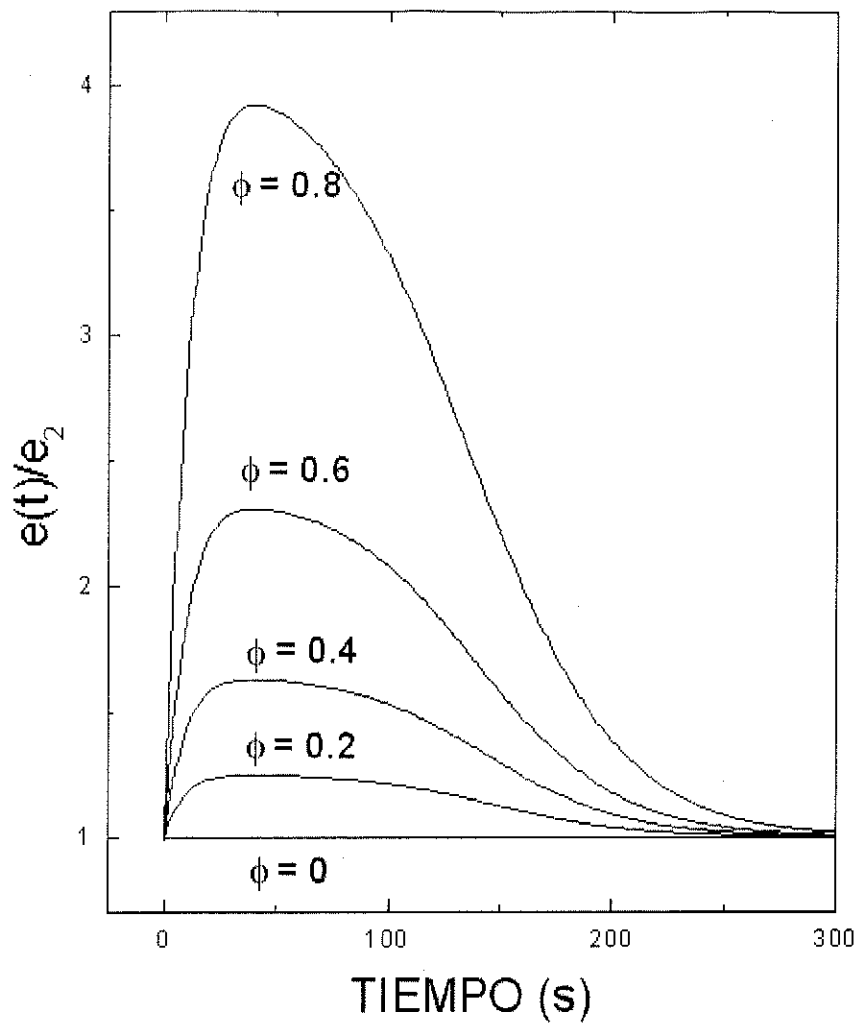


Figura 7. Gráfica de la efusividad térmica efectiva teórica a partir de la ecuación (47), obtenida para varios valores de la porosidad, $\phi = 0, 0.2, 0.4, 0.6, \text{ y } 0.8$. Para los cálculos se utilizaron los parámetros conocidos del alcohol isopropílico, del aire, y se propusieron los parámetros para el sólido rígido.

experimentales en que se trabajó, suponiendo que la muestra regresa a sus condiciones iniciales, de acuerdo a la ecuación (41) también se espera que la SFA regrese a su nivel inicial, ya que no se espera que entren moléculas de alcohol al interior de la celda y por lo tanto los parámetros del gas no cambian.

Sin embargo, a simple vista pudo verificarse que la capa de esmalte que impide el paso de moléculas de isopropanol a la CFA es permeable al tolueno. Por esto, al repetir la serie de experimentos de la sección anterior utilizando tolueno en lugar de isopropanol, la SFA no recupera su nivel inicial después de la evaporación, debido a que quedan moléculas de alcohol isopropílico atrapadas en la celda, exhibiendo el comportamiento que se muestra en la figura 8. Como en los casos anteriores, la caída abrupta de la SFA está asociada a la difusión de la gota al interior del cartón, pero ahora la SFA no recuperó su valor inicial, sino que después del descenso, al secarse el cartón, creció rápidamente hasta alcanzar un valor unas cinco veces más grande que el inicial.

Podemos considerar, en una primera aproximación, que los parámetros del cartón tienen los mismos valores al comienzo y al final del proceso. Con esta consideración, la única dependencia libre para modificar la SFA es el coeficiente de difusión térmica del gas que llena la celda, de acuerdo a la ecuación (41). De acuerdo con esta ecuación, si no ocurren cambios en el gas que llena la celda, su coeficiente de difusión térmica debe ser igual antes y después del proceso, y entonces la SFA debería exhibir valores iguales antes y después del mismo, tal como se verifica en la figura 5, caso en que el cartón no es

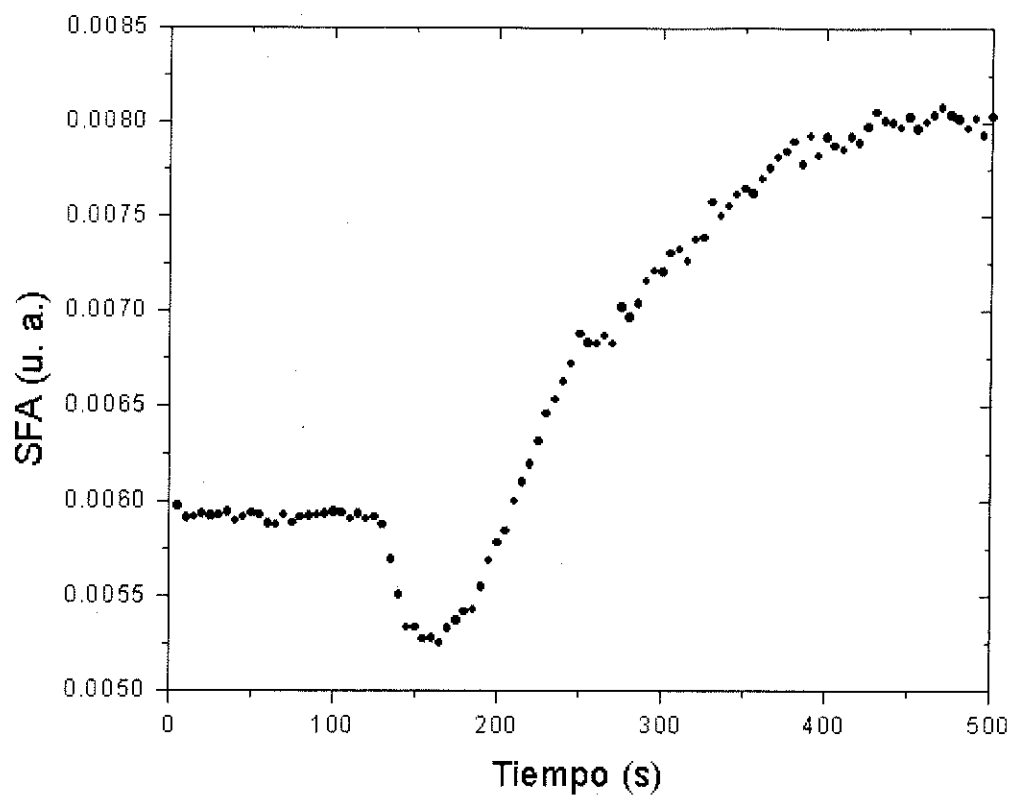


Figura 8. Dependencia temporal de la SFA para una gota de tolueno depositada sobre cartón comercial compacto para una frecuencia de modulación de la luz de 40 Hz. Este cartón no tiene el tipo de esmalte en la cara que queda hacia el interior de la celda que tiene el cartón utilizado para obtener los datos de la figura 3.

permeable y por tanto no hay paso de alcohol al interior de la celda. El coeficiente de difusión térmica está relacionado con la difusividad térmica α mediante la relación

$$a = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}}, \quad (54)$$

en donde f es la frecuencia de modulación de la luz incidente. Si consideramos únicamente los valores iniciales y finales de la amplitud de la SFA, que resultan ser diferentes (figura 8), de acuerdo a la ecuación (41) si el cartón recupera sus propiedades, la única causa posible del cambio es que el coeficiente de difusión térmica del gas de la celda haya cambiado. La $SFA \sim a_g^{-1}$, y $a_g \sim \alpha_g^{-1/2}$, por lo que la $SFA \sim \alpha_g^{1/2}$. Si la difusividad térmica del gas de la celda se modifica, entonces el valor final de la SFA debería diferir de su valor antes del mojado, tal como se muestra en la figura 8 en donde los valores iniciales y finales de la SFA difieren notablemente, debido a la difusión de tolueno al interior de la celda FA. La difusividad térmica del tolueno es mayor que la del aire, por eso al entrar tolueno a la celda FA la difusividad térmica efectiva del gas que llena la celda se incrementa y entonces, al no poder salir el tolueno de la celda, la SFA final es más alta que la inicial.

La permeabilidad es la propiedad de un material poroso que caracteriza la facilidad con que un fluido puede fluir a través del material al aplicarse un gradiente de presión o de concentración. Es una medida de la *conductividad del fluido* a través del material poroso, y depende tanto de las características del fluido como del medio poroso. La permeabilidad de un material poroso para un fluido particular es directamente proporcional a la razón volumétrica de flujo de fluido a través del medio poroso e inversamente proporcional al gradiente de presión debido al cual ocurre este flujo, lo cual está implicado en la ley de

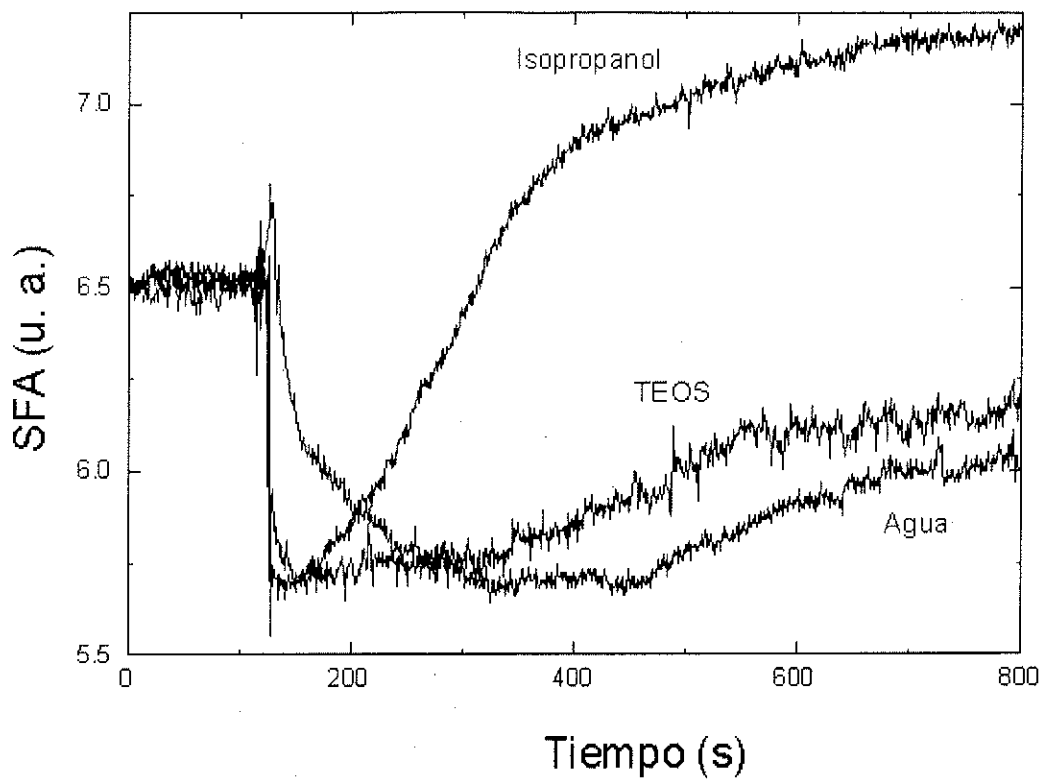


Figura 9. Comparación de la evolución temporal de la SFA de un cartón que se moja con tres líquidos diferentes: agua, TEOS e isopropanol, respectivamente.

Darcy (Collins, 1961). En la figura 9 se compara el comportamiento, como función del tiempo, de la amplitud de la SFA que se obtiene al realizar el mismo experimento cuyos resultados se muestran en la figura 5, pero utilizando distintos líquidos (agua, isopropanol, y TEOS) sobre la misma muestra. El cartón utilizado en estos casos no tiene la capa impermeable de esmalte negro que tenía la muestra utilizada en el experimentos cuyos resultados se muestran en la figura 5. Puede notarse que en los experimentos con isopropanol se obtiene la caída más rápida de la SFA, mientras que la caída menos abrupta que se muestra entre las gráficas de la figura 9 corresponde a las mediciones en que se utilizó agua como líquido. El comportamiento de la evolución temporal de la SFA usando TEOS como líquido es menos abrupto que cuando se utiliza isopropanol, pero es más abrupto que cuando se usa agua. La densidad del isopropanol es menor que la densidad del TEOS, y la densidad del TEOS es menor que la del agua.

La rapidez con que decrece la SFA al depositarse la gota de líquido sobre el cartón depende de que tan rápido se difunde el líquido en el medio poroso. De nueva cuenta la efusividad térmica del composito crece y entonces la SFA decrece. El salto que aparece en la SFA al momento de depositar la gota pudiera estar asociado con una transferencia de momento al caer el líquido sobre la muestra, así como a posibles efectos mecánicos.

A diferencia de lo que ocurre en los experimentos con isopropanol, en los experimentos con TEOS o con agua la SFA no alcanza valores mayores que los iniciales después de la evaporación del líquido. De hecho, con agua la SFA ni siquiera regresa a su valor inicial. Esto puede estar relacionado a que no ocurre una evaporación total y entonces algunas moléculas de agua quedan ligadas al medio poroso. El TEOS tiene un

comportamiento intermedio. Otro aspecto interesante que puede observarse en la figura 9 es que la caída tiene estructura, lo cual es más claro de notar en el TEOS y en el agua. Esta estructura es más difícil de distinguir para isopropanol.

La figura 10 muestra cómo varía el comportamiento de la amplitud de la SFA cuando se aumenta la cantidad de isopropanol depositado sobre el cartón permeable. La gráfica superior de esta figura se obtiene con una gota de 10 μl de isopropanol y la gráfica inferior con una gota de 20 μl . En ambos casos la amplitud de la SFA al final queda arriba de su valor inicial, pero es mayor para la mayor cantidad de isopropanol. La razón por la que la amplitud de la SFA aumenta al aumentar la cantidad de isopropanol aplicado, es que la cantidad de alcohol que se difunde hacia el aire de la celda FA al depositar la gota de 10 μl no es suficiente para saturar el aire de isopropanol. De esta forma, al aumentar la cantidad de alcohol todavía es posible aumentar la cantidad de isopropanol que ingresa en la celda, aumentando entonces la difusividad térmica efectiva del gas encerrado en la celda, y por tanto la SFA, en acuerdo con la ecuación (41). Para comprobar esta suposición, se realizó repetidas veces el experimento de mojar varias veces un mismo cartón permeable con isopropanol (sin remover la muestra). El comportamiento de la amplitud de la SFA en estos casos se muestra en la figura 11. Como puede observarse, al depositarse la primera vez una gota, la SFA termina con un valor más alto que el inicial, por que al difundirse isopropanol con el aire de la celda se incrementa la difusividad térmica del gas de la celda. Luego, después de que se deja pasar un tiempo, se deposita otra gota similar sobre el mismo cartón y la SFA inicial coincide con el valor final de la SFA en el experimento anterior, indicando que cierta cantidad de isopropanol quedó atrapado. Que de nuevo la

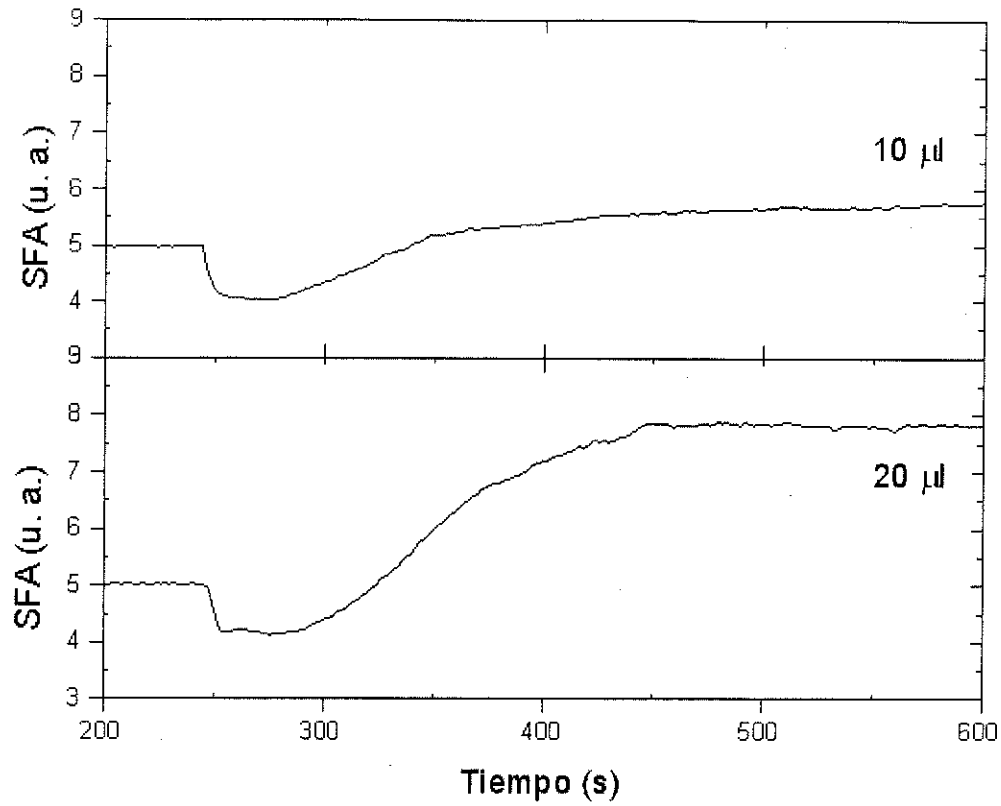


Figura 10. Efecto que se obtiene sobre la SFA al aumentar la cantidad de líquido (isopropanol) depositado sobre un cartón permeable. La gráfica superior se obtiene con una gota de 10 µl, mientras que la gráfica inferior corresponde a una gota de 20 µl.

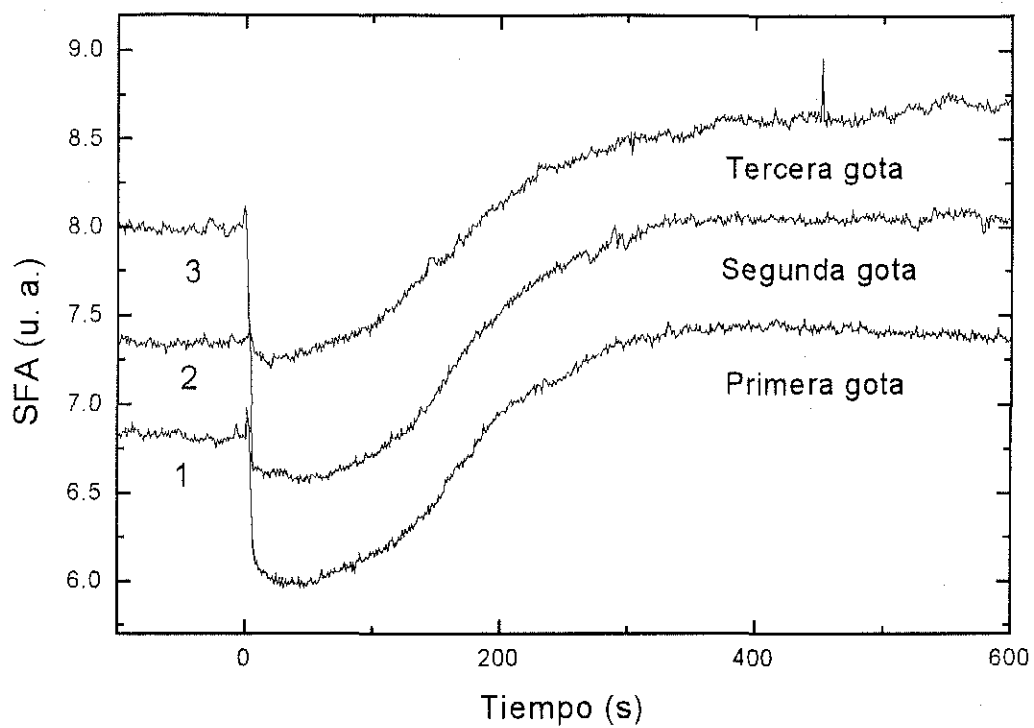


Figura 11. Evolución temporal de la SFA cuando se realiza repetidas veces el experimento de mojar un mismo cartón permeable con isopropanol. Puede observarse que en cada caso, la SFA inicial coincide con el valor de la SFA final del experimento que lo antecede.

SFA tenga un valor final más grande que su valor inicial, indica que otra vez se difundió isopropanol al interior de la celda FA. Si se siguen repitiendo los experimentos, se encuentra que en cada caso, el valor inicial de la SFA coincide con el valor final de la SFA del experimento anterior. Que la SFA alcance valores mayores que el inicial, despreciando otros efectos, significa que el aire dentro de la celda todavía no se saturaba de isopropanol. Si el aire se satura de isopropanol, ya no puede permitir más entrada de alcohol a la celda y entonces la SFA debería regresar a su nivel inicial.

Todo lo anterior sugiere la posibilidad de aplicar la TFA al estudio de difusión y saturación. Con este propósito se cambió la muestra a trozos de cartón de folder de oficina amarillo. Con esta muestra, completamente permeable, se garantiza una mejor difusión del isopropanol a través de ella. El comportamiento de la SFA con este medio poroso se muestra en la figura 12 para gotas de 10, 20 y 30 μl de isopropanol. El esquema experimental es el mismo que el de la figura 2, colocando ahora el cartón de folder en el lugar de la muestra. Se evidencia un comportamiento de la SFA cualitativamente distinto al que exhibía en los experimentos anteriores. Ahora, al depositar la gota de isopropanol la SFA aumenta hasta alcanzar un máximo, y entonces comienza a disminuir. Además, durante el proceso de mojado – secado se distinguen dos etapas en el comportamiento de la SFA. Estas dos etapas se clarifican cuando se incrementa el tamaño de la gota, y es fácil distinguir las para una gota de 20 μl . Se obtiene un salto inicial al depositar el líquido sobre la muestra, que aparentemente domina sobre el segundo comportamiento de la SFA al inicio del proceso. Este salto de hecho ya para una gota de un poco más de 30 μl es más grande en magnitud que la magnitud de la contribución a la SFA del efecto que domina en la

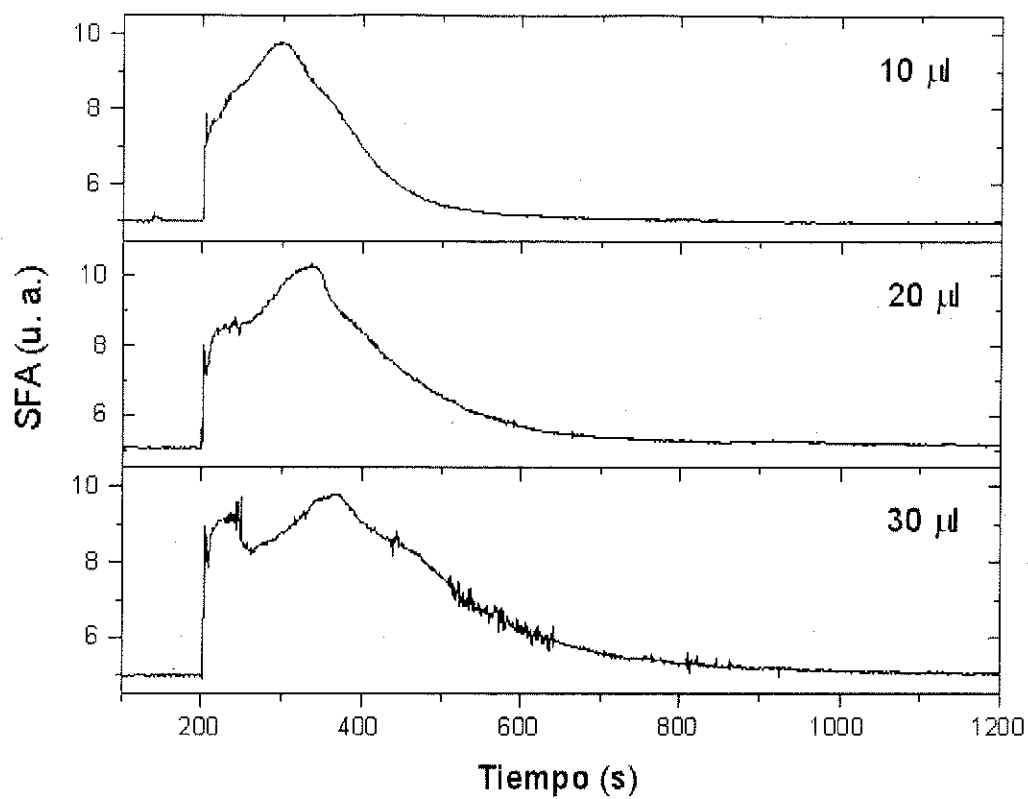


Figura 12. Evolución temporal de la SFA si en el esquema de la figura 2 se coloca cartón de folder amarillo como muestra, para diferentes 10, 20 y 30 µl de isopropanol aplicado, respectivamente.

segunda etapa. Creemos que ese salto inicial de la SFA que aparece en la figura 12 y que se incrementa con la cantidad de isopropanol, se debe a que al depositar la gota de alcohol sobre el cartón, este no es lo suficientemente rígido, de modo tal que se flexiona hacia el interior de la celda, disminuyendo el volumen disponible para el gas de la celda e incrementando con esto la presión de la celda y por lo tanto también la amplitud de la SFA. Esta explicación es compatible con el hecho de que al aumentar la cantidad de isopropanol ese brinco de la SFA se hace más notorio. Cuando comienza la evaporación del alcohol, la muestra recobra su forma original y desaparece el excedente de presión de la celda abruptamente, manifestándose esto en una caída brusca del salto inicial, dominando a partir de allí la SFA propiamente. Luego de que desaparece el brinco inicial, la SFA continúa subiendo mientras se sigue difundiendo isopropanol al interior de la celda. El máximo de la SFA está asociado al momento en que termina la difusión de alcohol. Después de alcanzar este máximo, la SFA decrece monotonamente hasta que vuelve prácticamente a su nivel inicial. El alcohol se difunde hacia la celda FA durante 100, 137, y 165 s aproximadamente, para gotas de 10, 20, y 30 μl de isopropanol aplicado, respectivamente (figura 12). Aparentemente, la muestra de cartón de folder amarillo deja escapar fuera de la celda el alcohol que se difunde al principio del proceso.

Los experimentos realizados utilizando cartón permeable proporcionan una evolución de la SFA que depende de la evolución de las propiedades del gas de la celda, ya que la fuente de la SFA es la muestra, porque sobre ella incide la luz modulada. Sin embargo, este caso no es fácil de analizar solo con la teoría RG, ya que la situación no puede considerarse en un caso límite particular. La muestra, inicialmente opaca, se hace

ópticamente transparente al mojarse. Además parece haber contribuciones mecánicas a la SFA. Para aislar la contribución del gas, se realizaron mediciones con el esquema de la figura 2, pero se removió la ventana de cuarzo y se colocó en su lugar papel aluminio, y como muestra se dejó cartón de folder. En este nuevo arreglo, la luz modulada incide sobre la superficie del papel aluminio. Como la SFA se genera en la capa de aire adyacente al papel aluminio, resulta ser sensible a cambios en las propiedades del gas pero no depende de las propiedades del cartón, que en esta configuración este caso juega el papel de una membrana permeable a través de la cual entra el alcohol a la celda para mezclarse con el aire, y ya el efecto pistón se produce en la capa de aire más alejada del cartón. Este nuevo caso corresponde al caso particular de muestra ópticamente opaca pero térmicamente delgada, que de acuerdo a la ecuación (37) depende del recíproco de la longitud de difusión térmica. Entonces con este arreglo monitoreamos la evolución de la difusividad térmica del gas. Las mediciones de la amplitud de la SFA se muestran en la figura 13. Pueden notarse, como en la figura 12, dos protuberancias en la SFA, pero en este caso el comportamiento de la amplitud de la SFA inmediatamente después de la primera protuberancia tiene un valle que coincide con el máximo que ocurre cuando se detiene la difusión en los experimentos de la figura 12, aproximadamente a los 138-139 segundos después de que se deposita la gota de líquido sobre el cartón. En la figura 13 la primera protuberancia destaca más posiblemente debido a que, ahora, no hay una dependencia en el recíproco de la efusividad térmica, que se refleja en la figura 12 amortiguando el alto inicial. En la figura 12, la SFA decrece cuando inicialmente la muestra se satura en isopropanol pero aumenta con el tiempo mientras se difunde alcohol en la celda. Estas dos contribuciones influyen

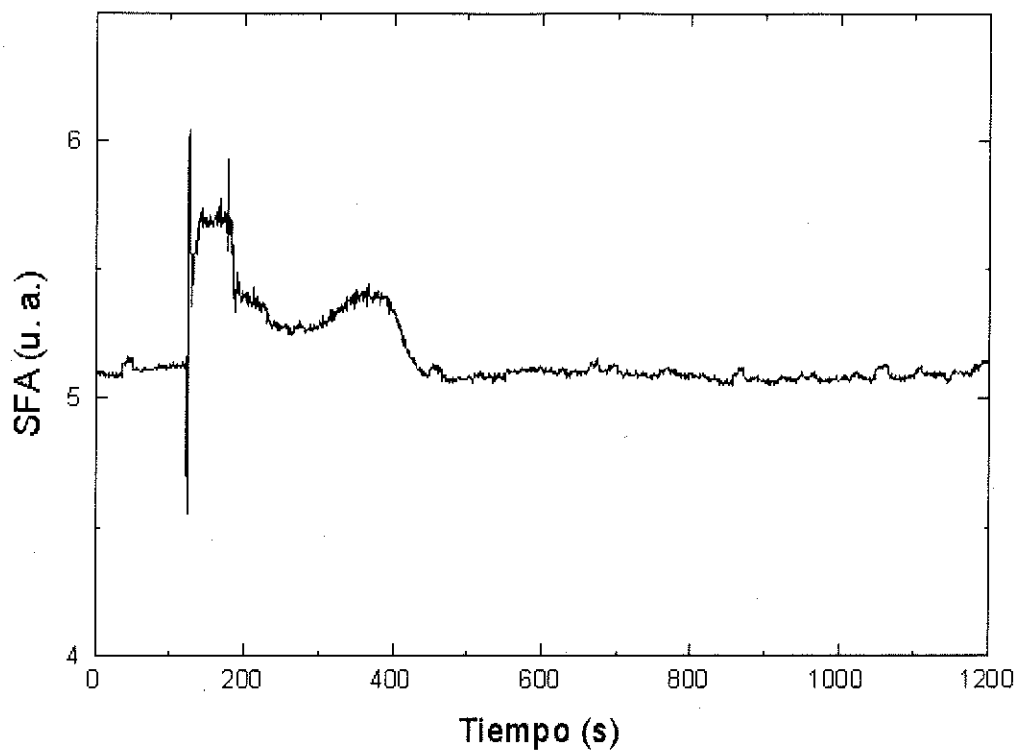


Figura 13. Evolución temporal de la SFA que se obtiene al remover la ventana de cuarzo en el esquema de la figura 2, y cambiarla por papel aluminio, colocando además cartón de folder en el lugar de la muestra, y depositándole una gota de 20 μ l de isopropanol.

cobre la forma de la SFA, además del efecto mecánico del líquido sobre el cartón, que produce el brinco inicial. En cambio, en la figura 13 se ha suprimido la primera de estas contribuciones, dominando solo la segunda, excepto en la región del máximo de la SFA que se debe a efectos de deformación del cartón, que reducen el volumen de la celda, aumentando la presión de fondo y por tanto la amplitud de la SFA.

Los experimentos cuyos resultados se muestran en las figuras 12 y 13 contienen información de la evolución de las propiedades del gas de la celda, poniendo de manifiesto el potencial de la TFA como una herramienta útil para estudiar propiedades de gases en una situación dinámica. En el arreglo que se muestra en la figura 3, la luz modulada incide sobre el papel aluminio que sella la abertura superior de la CFA, mientras que la parte inferior de la celda está sellada con cartón de folder, que separa el aire de la CFA de una atmósfera saturada de isopropanol. Con esta configuración pueden estudiarse procesos de difusión de una gas en otro. En la figura 14 se muestra el comportamiento típico de la amplitud de la SFA con el esquema experimental de la figura 3. En este arreglo, en que la luz incide sobre la muestra (el papel aluminio) por fuera de la celda, corresponde al caso de incidencia trasera del modelo RG (ecuación (40)). Además, el papel aluminio es una muestra ópticamente opaca y térmicamente delgada. En estas condiciones, $l_\beta \ll l_s$, y entonces, $e^{-\beta l_s} = e^{-l_s/l_\beta} \cong 0$. Además, en nuestro caso $r \gg b$, $g + 1 \approx 1$, $b + 1 \approx 1$, $b - 1 \approx -1$, y $e^{\pm \sigma_s l_s} \approx 1$. Considerando estas aproximaciones en la ec. (40):

$$Q \propto \alpha_{cell}, \quad (55)$$

en donde α_{cell} representa la difusividad térmica del gas que llena la celda. En la figura 14, la primera etapa corresponde a antes de colocar debajo del cartón la atmósfera saturada en

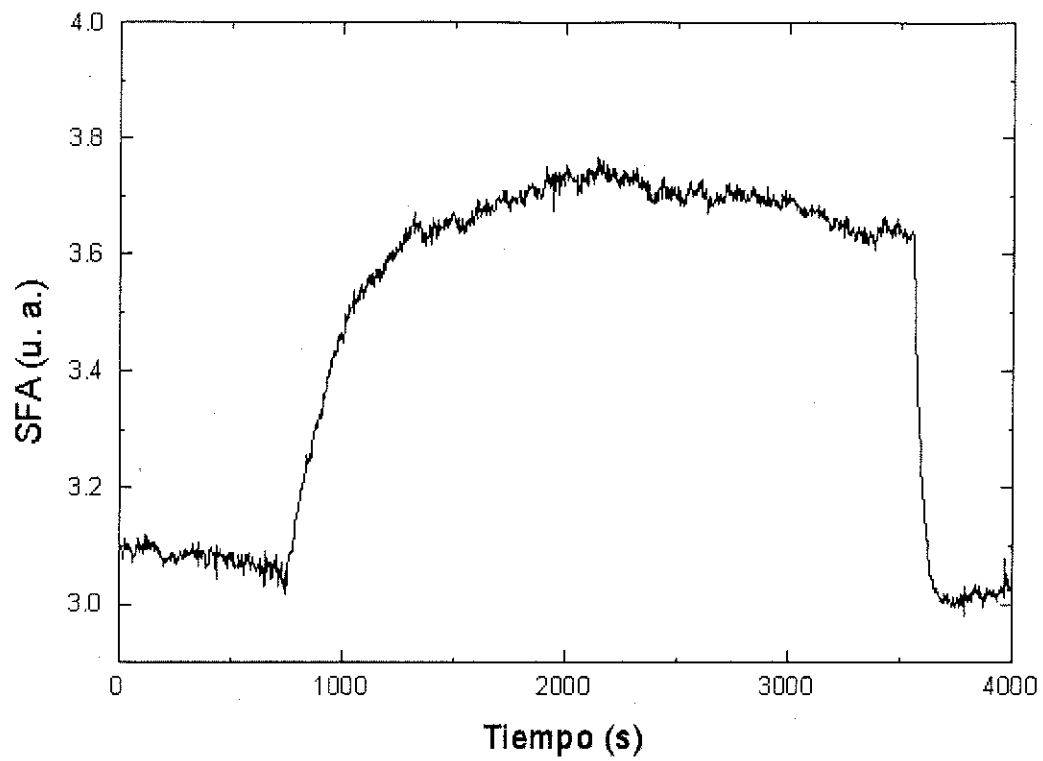


Figura 14. Evolución temporal de la SFA para el arreglo experimental de la figura 11, para una frecuencia de modulación de la luz incidente de 40 Hz.

isopropanol. Cuando se coloca el isopropanol debajo de la CFA, empieza el flujo de vapor de isopropanol a través del medio poroso (cartón de folder amarillo) hacia el interior de la CFA, y esto se refleja en las mediciones como un rápido incremento de la amplitud de la SFA. A medida que el vapor de isopropanol se mezcla con el aire de la celda, la difusividad térmica del gas de la celda (que ahora es una mezcla de aire y vapor de isopropanol) cambia, incrementándose ya que la difusividad térmica del isopropanol es mayor que la del aire. La amplitud de la SFA sigue alcanzando valores más altos hasta que se detiene la difusión de isopropanol hacia la celda, es decir, hasta que el aire de la celda se satura de isopropanol. En ese momento la amplitud de la SFA alcanza su máximo valor. La posterior caída de la amplitud de la SFA ocurre cuando se retira el depósito de isopropanol, debido al flujo de isopropanol hacia fuera de la celda hasta que en la CFA queda solo aire otra vez. El proceso de difusión hacia y desde la CFA no es reversible, lo cual se manifiesta en una diferencia entre las pendientes de la amplitud de la SFA cuando el flujo es hacia la celda y cuando el flujo ocurre desde la celda hacia fuera. La caída de la amplitud de la SFA cuando se retira el recipiente de isopropanol es más rápida que el incremento de la misma cuando ocurre la difusión inicial de vapor de isopropanol hacia el interior de la celda, lo cual muestra que la difusión de vapor saturado desde la celda hacia afuera es mucho más rápida que hacia el interior su interior. Esto se debe a que en el primer proceso (difusión de isopropanol al interior de la celda) existe un gradiente de concentración que decrece hasta hacerse nulo en el momento de la saturación del aire de la celda, ya que la concentración en el depósito de isopropanol se mantiene constante mientras que la concentración en la celda crece hasta igualar a la del depósito. Cuando se retira el recipiente isopropanol, se genera

un gradiente de concentración similar pero en la dirección inversa. Sin embargo, mientras que en el primer caso se tiene un problema entre dos regiones finitas, en el segundo caso se tiene una región finita (la celda FA) y otra infinita (afuera de la celda), por lo que se espera una caída más rápida que la subida.

Sea α_{air} la difusividad térmica del aire y α_{sat} la difusividad térmica de la mezcla saturada aire - alcohol isopropílico. De acuerdo con la ecuación (55), antes de que empiece la difusión de vapor de isopropanol hacia la celda, y después de que se difunde fuera de la celda, $Q \propto \alpha_{air}$, mientras que cuando el aire de la celda está saturado con vapor de isopropanol, $Q \propto \alpha_{sat}$. El primer caso está asociado con un mínimo de la SFA y el segundo caso coincide con un máximo, por lo que se tiene

$$\alpha_{sat} = \alpha_{air} \left(\frac{SFA_{m\acute{a}x}}{SFA_{m\acute{i}n}} \right). \quad (56)$$

La razón de los valores máximo y mínimo de la SFA puede tomarse de los datos experimentales y la difusividad térmica está determinada, así que podemos estimar la difusividad térmica del aire en el punto de saturación con isopropanol. Tomando de la literatura $\alpha_{air} = 0.19 \text{ cm}^2/\text{s}$ (Rosencwaig, 1980), se tiene que $\alpha_{sat} \approx 0.234 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Podemos aún tener más información cuantitativa si ajustamos la caída de la SFA, como se muestra en la figura 15, a una función de la forma (Balderas-López *et al.*, 1996)

$$S = S_o + \Delta S e^{-(t-t_o)/\tau}, \quad (57)$$

en donde S_o es el valor máximo de la SFA, ΔS es el cambio de amplitud de la SFA, y el parámetro τ es el tiempo característico de difusión, que se puede relacionar con el

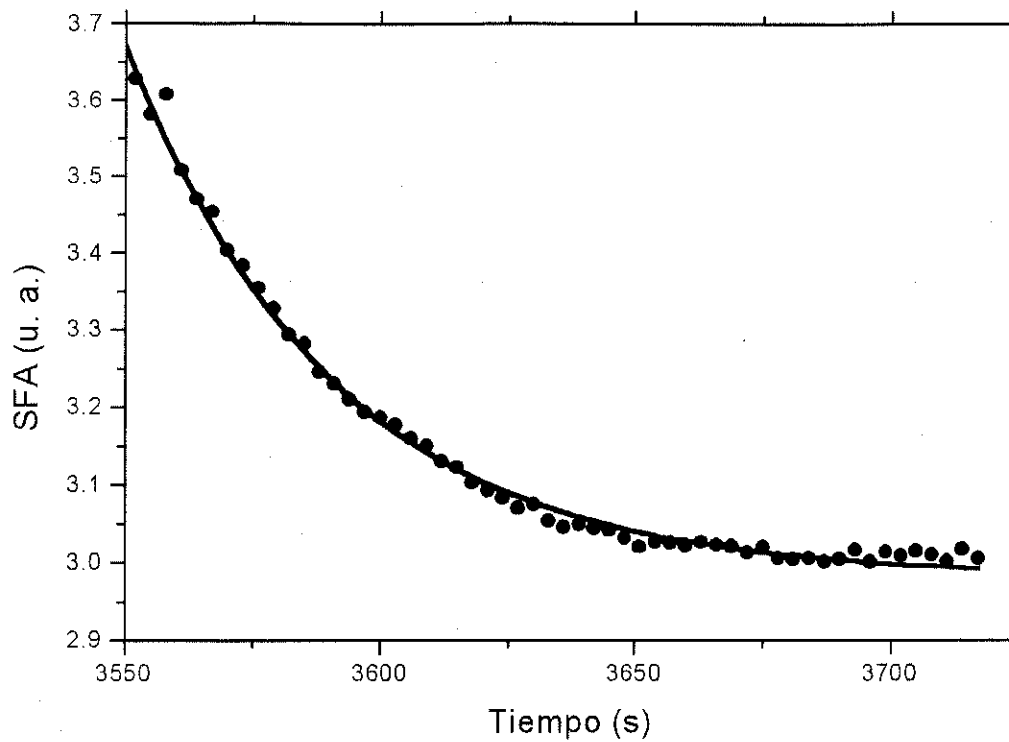


Figura 15. Ajuste de los datos experimentales obtenidos con el esquema de la figura 12 a una función exponencial, en la región de caída de la SFA. Los datos experimentales son los círculos y los teóricos se representan con una línea continua.

coeficiente de difusión del vapor de alcohol D mediante $\tau = l^2 / 2D$, siendo l el espesor del medio poroso (Balderas-López *et al.*, 1996). El ajuste se muestra en la figura 15, y los valores de los parámetros son: $S_o = 2.98262 \pm 4.44 \times 10^{-3}$ (u. a.), $t_o = 3549$ s, $\Delta S = 0.70558 \pm 7.42 \times 10^{-3}$ (u. a.), y $\tau = 40.44838 \pm 1.05935$ s. Con estos valores, obtenemos que $D \approx 8.6856 \times 10^{-10}$ m²/s. Este valor está dentro del rango esperado de acuerdo a la literatura (Rosencwaig, 1980).

III.4. Conclusiones

Hemos aplicado la TFA para estudiar los procesos de mojado y secado de un medio poroso en función del tiempo. Encontramos que la técnica permite seguir la evolución de la efusividad térmica efectiva del material. Propusimos un modelo sencillo de dos capas para describir el efecto de los procesos de mojado y secado, y calcular la efusividad térmica efectiva del composito en términos de las propiedades térmicas de sus componentes. El modelo obtenido nos permitió estimar un valor para la porosidad del medio poroso. Se propuso un experimento adicional para obtener un valor de la porosidad del material alternativo, el cual es prácticamente el mismo que se obtiene por la medida fotoacústica y permite validar el modelo.

Hemos también mostrado el potencial de la TFA como herramienta útil en el estudio de fenómenos transitorios que involucren procesos de difusión. Particularmente, para monitorear la SFA mientras están ocurriendo procesos de difusión en la muestra y en la celda. Esto último extiende las posibilidades de la técnica para estudiar difusión de gases a través de un medio permeable, y difusión de un gas hacia otro, obteniendo incluso

información cuantitativa de algunos parámetros. Esto último es particularmente importante porque calcular la difusividad térmica de una mezcla de gases saturada no es en general un problema directo, y en este trabajo mostramos que la TFA puede ser una alternativa en algunos de esos casos. Pudiera ser interesante, también, estudiar la estructura de la SFA como función del tiempo para correlacionarla con algunas características de la sustancia utilizada.

IV. EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DE PARTÍCULAS COLOIDALES EN RECUBRIMIENTOS DE SiO₂ POROSO

IV.1. Introducción

La introducción de altas concentraciones de elementos metálicos en matrices vítreas permite la formación de sistemas coloidales metálicos. Estos sistemas que contienen partículas coloidales exhiben propiedades físicas notables. Por ejemplo, se han reportado propiedades ópticas no lineales en materiales dieléctricos que contienen nanocúmulos tanto de semiconductores como de metales (Creighton y Eadon, 1991). Entre otras características, los sistemas coloidales metálicos exhiben un característico efecto de dispersión de luz, dando lugar a bandas de absorción o amplias regiones de absorción con alta densidad óptica en el rango ultravioleta - visible, que dan origen a atractivos colores (Creighton y Eadon, 1991). Estos colores constituyen toda una variedad si se escogen adecuadamente el tipo de átomo y el tamaño de partícula, así como la concentración suficiente.

La técnica de sol - gel (Hench y West, 1990) es una técnica que permite obtener metales o semiconductores inmersos en una matriz vítrea a partir de una solución alcohólica - metálica. Esta solución gela por medio de procesos de hidrólisis y condensación y se convierte por calentamiento en un óxido a temperatura relativamente baja. Luego se le permite reaccionar con gases reductores para formar de esta forma un sistema de nanocristales de Cu y Cu₂O inmersos en la matriz vítrea. Los vidrios de sílice constituyen una matriz ópticamente transparente en la que pueden estar físicamente atrapadas grandes moléculas o partículas y, además, pueden fabricarse lo suficientemente

porosos para que permitan la entrada de partículas pequeñas de algún gas externo a los sitios en que se encuentran las partículas atrapadas. Es decir, que permiten exponer las partículas coloidales atrapadas a la acción de agentes externos, lo cual se puede aprovechar para someter las partículas coloidales a tratamientos en diferentes tipos de atmósferas.

En este trabajo investigamos las propiedades ópticas de recubrimientos de Si_2O que contienen partículas coloidales de base de cobre. Estos recubrimientos se fabricaron por la técnica de sol - gel, y contienen partículas cuya composición depende de la atmósfera a la cual se trataron térmicamente los recubrimientos, de la temperatura del tratamiento, y del tiempo transcurrido después del tratamiento. Los tratamientos térmicos en atmósfera de aire produjeron partículas coloidales de CuO (óxido cúprico) estables, con propiedades ópticas específicas bien determinadas en el sentido de estabilidad. Si esas muestras oxidadas son tratadas en una atmósfera de CO (monóxido de carbono) reductora, las partículas de CuO son parcialmente reducidas para formar partículas coloidales inestables compuestas de Cu (cobre), Cu_2O (óxido cuproso), y CuO . De acuerdo a la caracterización que se hizo de las muestras reducidas, la componente metálica en las partículas coloidales está en la parte más externa, y el CuO en la parte más interior de las partículas. La parte compuesta de Cu_2O es una capa de transición entre las otras dos. Las propiedades ópticas de estas muestras se modelaron en función del tiempo usando la teoría de Mie, para lo que se consideraron valores efectivos para las constantes ópticas de las partículas. Es decir, se les asocia un valor efectivo a las propiedades ópticas de estos sistemas de tres medios. Estos valores efectivos de las constantes ópticas dependen de los valores de las constantes ópticas de cada componente, y de la proporción en que está presente cada componente en la partícula compuesta. De lo anterior, se sigue que los valores efectivos de las constantes ópticas de las

partículas son una función del tiempo, ya que las proporciones de cada componente cambian en el tiempo debido a la oxidación gradual de la capa de cobre que está en la parte más externa de la partícula.

IV.2. Experimental

IV.2.1 Preparación de las muestras

Las muestras fueron preparadas por el método de sol - gel en forma de recubrimientos sobre sustratos de vidrio (porta objetos de vidrio) y también en forma de polvos. Las soluciones iniciales se prepararon mezclando ortosilicato de tetraetilo (TEOS, por sus siglas en inglés), agua deionizada, etanol, y como fuente de cobre se usó nitrato de cobre. La razón molar de etanol a TEOs fue 4:1, y de agua a TEOs 11:1. Se calculó que la cantidad de nitrato de cobre agregado a la solución diera 0.1 g de cobre en 1 ml de solución inicial. Específicamente se utilizó el nitrato de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de cobre trihidratado). Se agregaron 0.034 moles de HNO_3 (ácido nítrico) por cada mol de TEOs para catalizar los procesos de hidrólisis y condensación en la reacción. El nitrato de cobre se disolvió en el agua deionizada y, por separado, el TEOs en el etanol. Después de esto se obtuvo una solución homogénea con todos los componentes mezclando estas dos soluciones durante unos 15 minutos usando un agitador magnético. La solución, con una viscosidad inicial de unos 3 cP, se depositó en un contenedor de acero inoxidable y se colocó en un baño a temperatura constante de 35 °C. Las muestras se prepararon en forma de recubrimientos sobre porta objetos de vidrio, y el resto del sol-gel se secó para formar muestras en polvo, para poder caracterizarlas adecuadamente usando varias técnicas analíticas. Los recubrimientos se obtuvieron sumergiendo los sustratos de vidrio dentro de

la solución cuando su viscosidad estaba en el rango de 10-15 cP; se mantuvieron allí durante unos 30 segundos y, posteriormente, se retiraron verticalmente a una rapidez constante de 0.17 cm/s. Usando estas condiciones, se obtuvieron recubrimientos con un espesor de alrededor de 400 nm. Las muestras en polvo se obtuvieron a partir de las mismas soluciones después de la solidificación del gel, para lo cual las soluciones se mantuvieron a la misma temperatura de 35 °C por aproximadamente 30 horas. Inmediatamente después de que fueron fabricadas, las muestras (tanto los recubrimientos como los polvos) recibieron tratamiento térmico en aire a 350 °C durante 1 hora. Después de este tratamiento de oxidación, algunas de las muestras se trataron térmicamente a 300 °C en un horno de tubo a través del cual pasaba un flujo constante de CO. La intención de este tratamiento fue reducir parcialmente las partículas de CuO. La figura 16 ilustra los pasos seguidos durante la síntesis de las muestras.

IV.2.2 Técnicas de medición

Para caracterizar los materiales, se realizaron mediciones de difracción de rayos X (DRX), de transmisión óptica, espectroscopia Raman, y espectroscopia fotoacústica. Las mediciones de DRX se realizaron usando un difractómetro equipado con un tubo de rayos X de cobre. Para estas mediciones, se emplearon muestras en polvo. Las mediciones de absorción óptica por transmisión se realizaron en un espectrofotómetro UV - VIS Lambda 2. También, se obtuvieron espectros de dispersión Raman a temperatura ambiente con un sistema micro - Raman Labram Dilor, usando la línea de excitación de 632.8 nm de un láser de He-Ne, con una densidad de potencia de 100 W/cm². Las mediciones de absorción óptica por medio de espectroscopia fotoacústica se hicieron utilizando un sistema de espectroscopia fotoacústica convencional, que tiene como componentes principales una

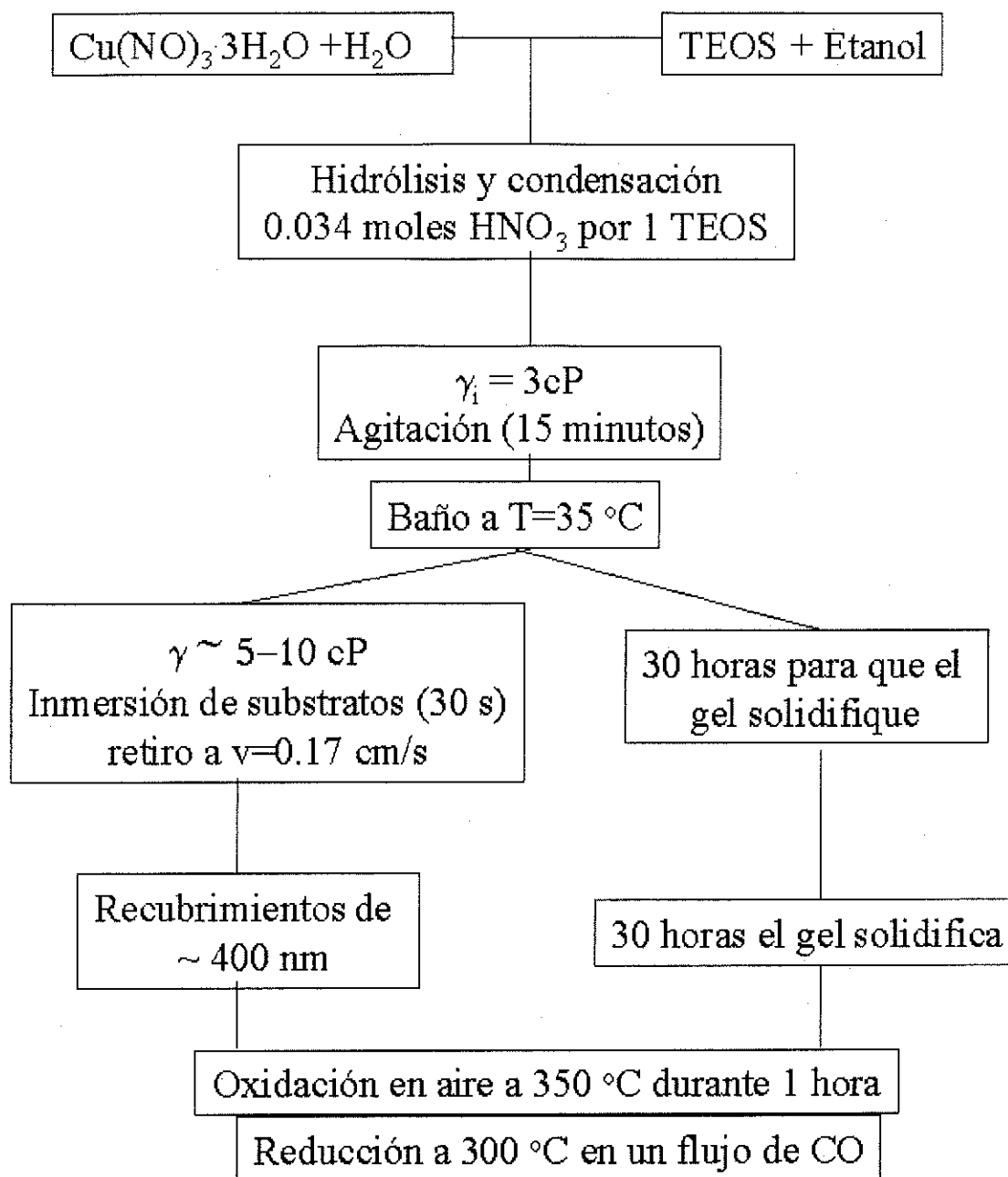


Figura 16. Diagrama de bloques que muestra las etapas del proceso de sol - gel utilizado para sintetizar los recubrimientos y los polvos.

lámpara de tungsteno halógeno de 600 W, un monocromador SCIENCETECH 9050, un amplificador lock-in SR850 de Stanford Research Systems y un micrófono ACO modelo MK224 integrado a la celda fotoacústica montado en una de las paredes de la celda. La técnica fotoacústica se aplicó a las muestras en polvo. Debido al contenido de cobre en las muestras, se tiene inicialmente el problema de la saturación fotoacústica (Rosencwaig, 1980). Este problema se resolvió mezclando las muestras con KBr en polvo en una proporción de 1 (muestras) a 6 (KBr) en peso.

IV.3. Resultados experimentales

La figura 17 muestra el espectro de DRX de muestras en polvo oxidadas mediante tratamiento térmico en aire a 350°C (patrón (a)) y el espectro de DRX de muestras reducidas posteriormente en atmósfera de CO a 300°C (patrón (b)). En el patrón (a), todos los picos de difracción se identificaron con CuO con la estructura cristalina monoclinica. Para las muestras tratadas en atmósfera reductora, los datos de DRX muestran que la fase predominante es cobre metálico. Además de cobre metálico, el patrón de DRX presenta picos de difracción más anchos que se identificaron como Cu₂O en su estructura octahedral y tal vez algún CuO remanente, cuya difracción podría estar siendo apantallada por la difracción de Cu₂O. De hecho, veremos posteriormente que para tener un buen acuerdo entre los datos experimentales y el modelo propuesto, es necesario tener alguna cantidad de la fase CuO. La banda ancha y de baja intensidad que se puede observar en ambos patrones entre 10 y 30 grados corresponde a la señal de la matriz amorfa de SiO₂. El tamaño de las partículas calculado a partir de los espectros de difracción usando la fórmula de Debye - Scherer resultó estar entre 5 y 10 nm.

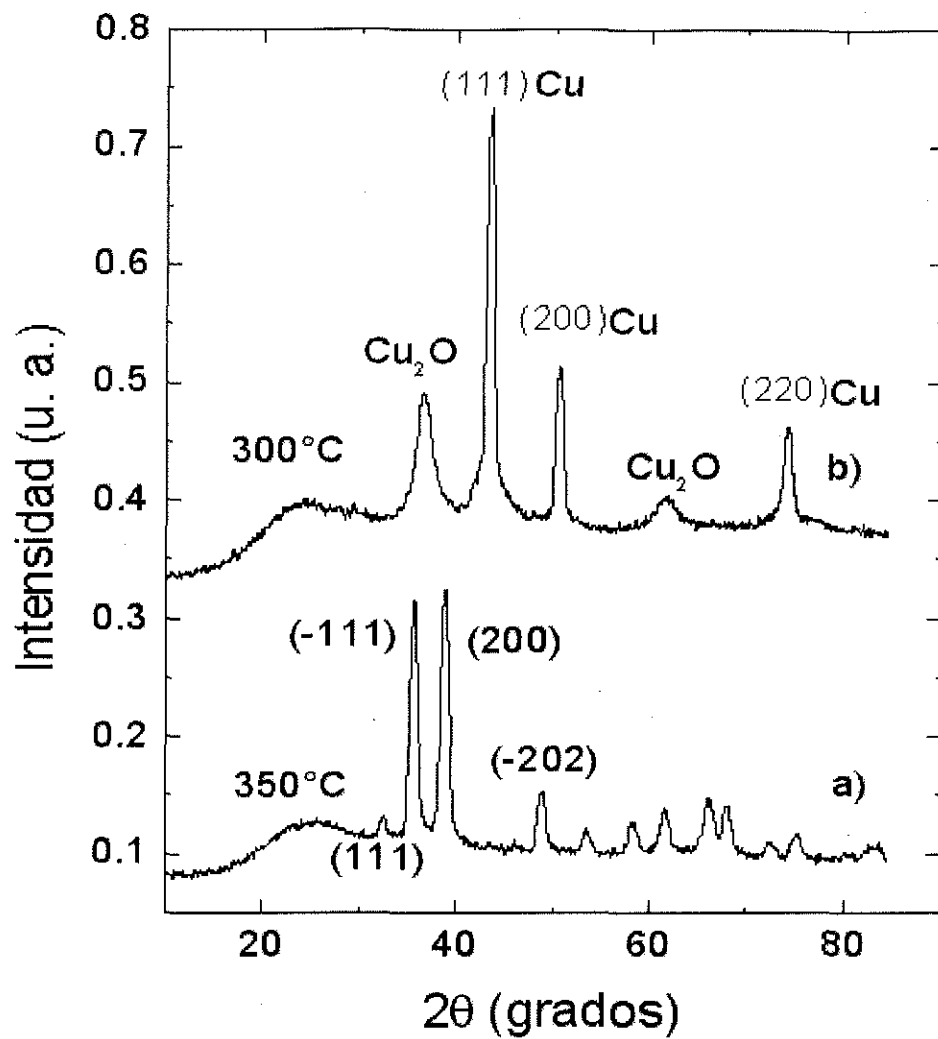


Figura 17. Patrones de difracción de rayos X (DRX) para una muestra sintetizada por sol-gel oxidada en aire a 350 °C (a), para una muestra sintetizada por sol-gel posteriormente reducida a 300 °C en una atmósfera de CO (b). Todas las líneas de difracción del patrón (a) corresponden a la fase de CuO.

La figura 18 muestra los espectros de dispersión Raman a temperatura ambiente de varias muestras medidas en el rango de números de onda de 200 a 400 cm^{-1} . Los espectros (e) y (f) que sirven como referencia, corresponden a polvos comerciales de Cu_2O en fase octahedral y CuO con estructura monoclinica, respectivamente. Los datos de los espectros (e) y (f) pueden identificarse con lo que se encuentra en la literatura que reporta líneas Raman para cristales simples de CuO alrededor de 298 y 345 cm^{-1} (Irwin *et al.*, 1990), y alrededor de 220 cm^{-1} para Cu_2O octahedral (Marabelli y Parravicini, 1994). La curva (a) en la figura 18 corresponde a la señal Raman de una muestra inmediatamente después del tratamiento oxidante en aire a una temperatura de 350 °C durante una hora. Exhibe las bandas con máximos en aproximadamente 290 y 335 cm^{-1} que identifican a la fase monoclinica del CuO , así como una banda a menores números de onda, que podría indicar la presencia de algo de la fase octahedral de Cu_2O . La posición de las dos líneas características de la fase CuO está corrida -8 cm^{-1} , debido a una tensión intrínseca, posiblemente por un esfuerzo de tensión en las pequeñas partículas de CuO inmersas en la matriz de SiO_2 . El espectro (b) de la misma figura 18 es el espectro Raman obtenido de una muestra medida inmediatamente después del tratamiento reductor. Puede verse que el espectro carece de estructura después de la reducción. Este resultado concuerda con los datos obtenidos por DRX, en los que se muestra que el tratamiento reductor produce una disminución parcial de las partículas de óxido cúprico para formar partículas cuyo componente principal es cobre metálico. Por otra parte, la ausencia de cualquier señal Raman correspondiente a los óxidos en la curva (b) de la figura 18 sugiere que el cobre metálico se encuentra en la parte más exterior de las partículas, evitando

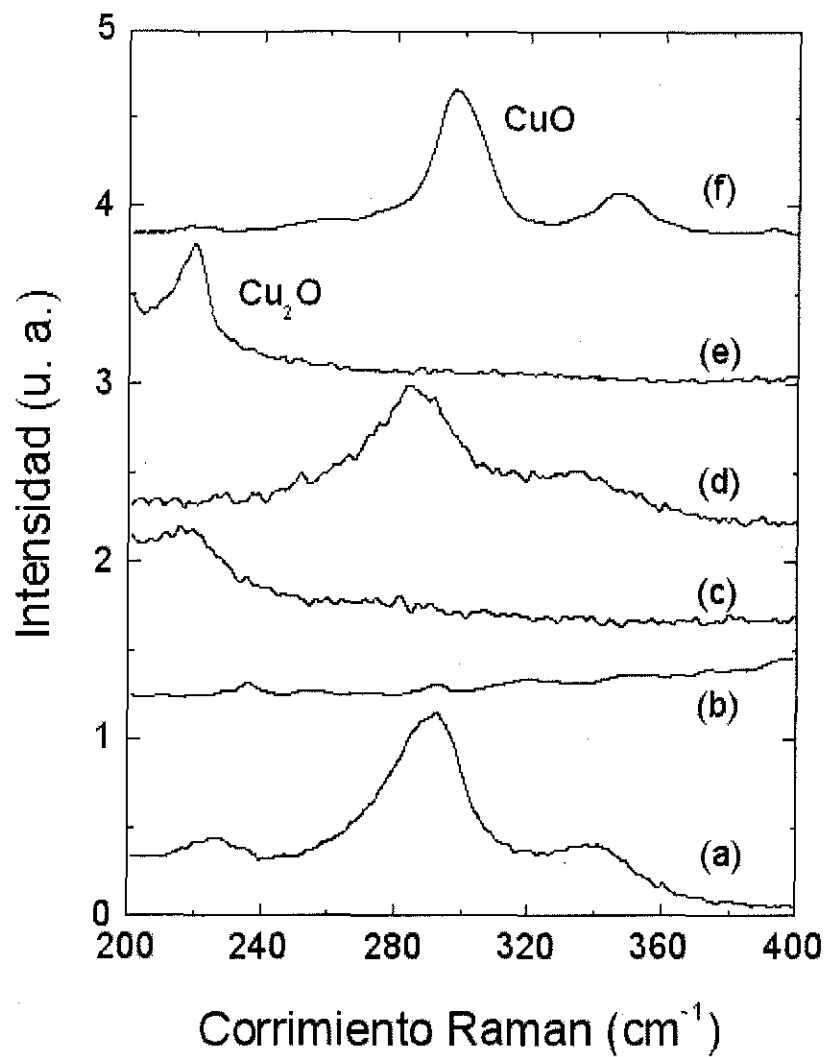


Figura 18. Mediciones de Raman para una muestra sintetizada por sol - gel tratada en aire a 350 °C (a), reducida a 300 °C en atmósfera de CO (b), reducida como en (b) pero medida a 30 (c) y 70 (d) horas después de la reducción. Los espectros e y f corresponden a polvos comerciales de Cu₂O y CuO, respectivamente.

cualquier señal de las partes más interiores. Los espectros (c) y (d) corresponden, respectivamente, a muestras que fueron sometidas a tratamientos reductores en atmósfera de CO medidas después de estar almacenadas expuestas al ambiente del laboratorio durante 30 y 70 horas, respectivamente. La curva (c) muestra señal cerca de los 220 cm^{-1} , que significa la presencia de la fase Cu_2O , aunque su ancho es más grande que el del polvo comercial. Los datos de la curva (d) muestran el típico espectro del CuO , muy similar a la curva (f), con un notorio corrimiento hacia menores números de onda, respecto al espectro de referencia. Este corrimiento podría indicar esfuerzos dentro de las nanopartículas u otro tipo de desorden estructural en las pequeñas partículas de CuO .

La figura 19 muestra la señal fotoacústica (SFA) para una muestra en polvo en función de la longitud de onda de la luz incidente en el rango de 400 a 900 nm. La técnica fotoacústica (TFA) es capaz de detectar solamente las transiciones no radiativas que ocurren después de la absorción de luz, y por lo tanto es insensible a la luz dispersada. Las cuatro mediciones que se muestran en las curvas de la figura 19 se tomaron a las 2, 17, 24 y 89 horas, respectivamente, después de someter la muestra a tratamiento reductor a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora. El espectro tomado dos horas después de la reducción muestra una banda de absorción cerca de 550 nm y otra banda más débil y ancha alrededor de 750 nm. Al pasar el tiempo, la banda centrada en 750 nm crece. Alrededor de las 90 horas de estar expuesta la muestra al medio ambiente, esta última banda ancha domina la estructura del espectro fotoacústico. En la figura 20 se muestra la SFA como función de la longitud de onda en el rango de 400 a 900 nm de polvos comerciales de óxido cuproso (curva (a)) y de óxido cúprico (curva (b)). La curva correspondiente al Cu_2O muestra un hombro de

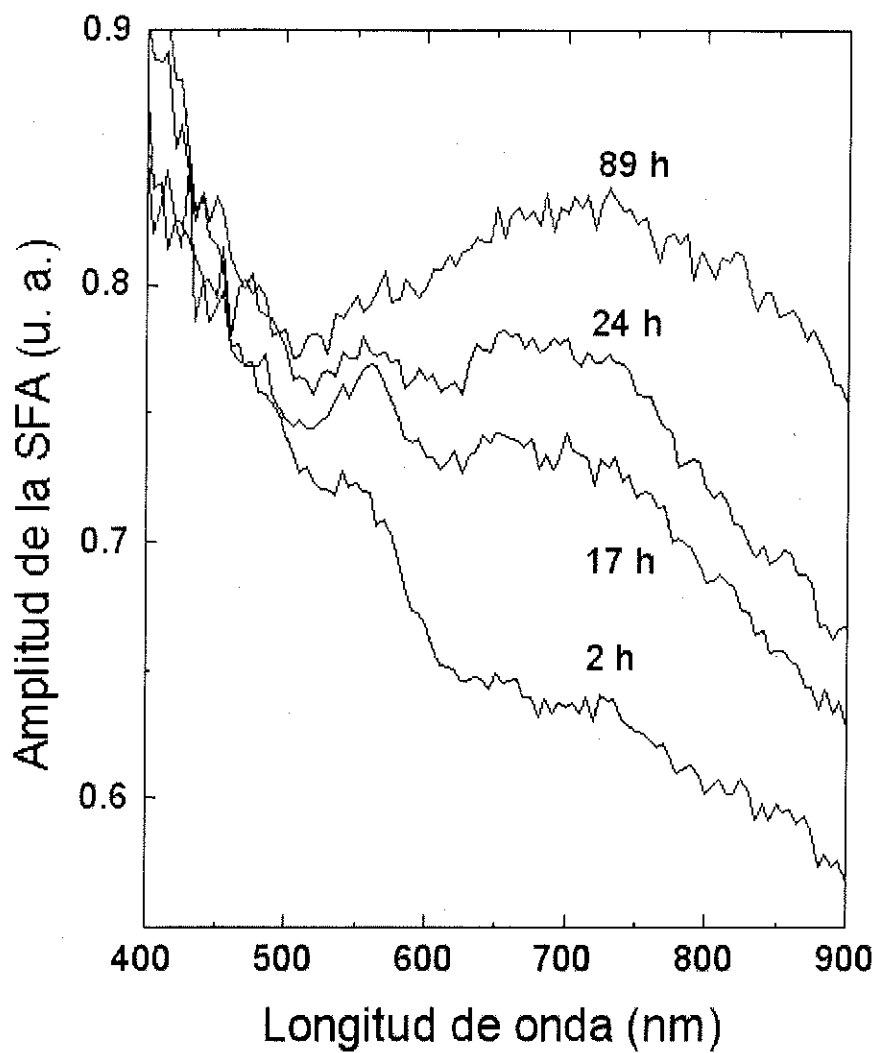


Figura 19. Amplitud de la señal fotoacústica (SFA) en función de la longitud de onda de la luz incidente, de una muestra sometida a tratamiento reductor en atmósfera de CO después de los tiempos indicados de estar expuesta al medio ambiente.

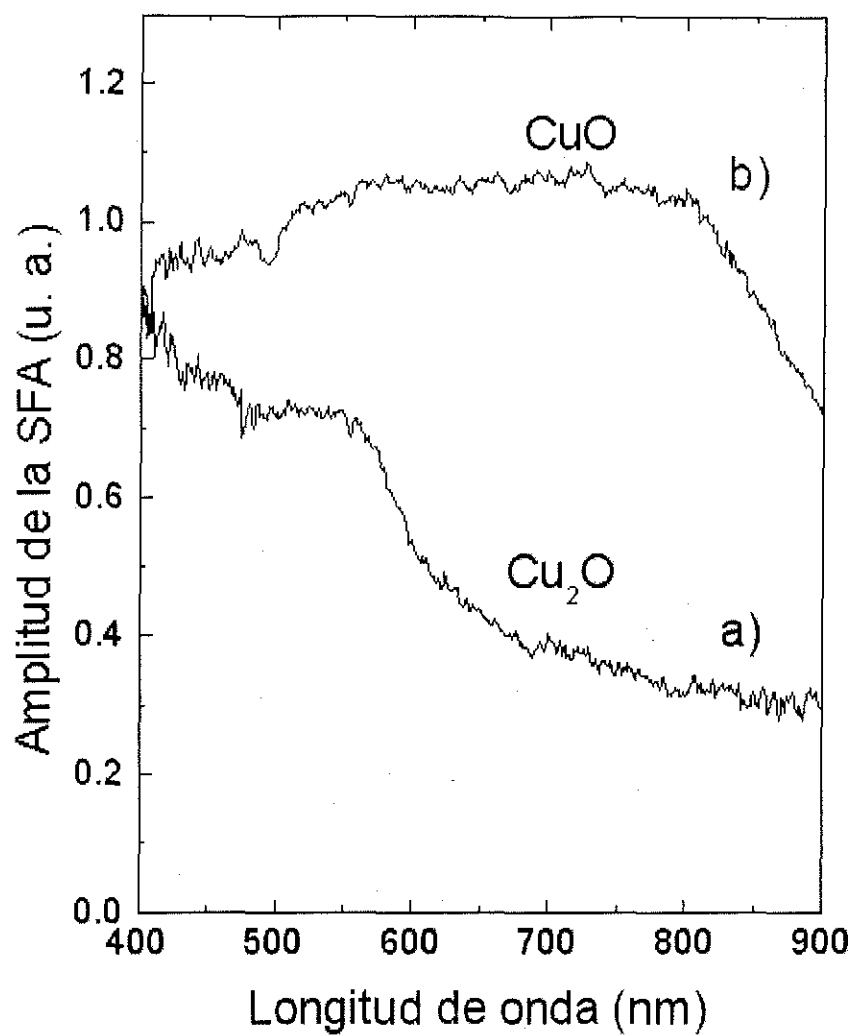


Figura 20. Señal fotoacústica (SFA) como función de la longitud de onda, de muestras de polvos comerciales de Cu₂O (a) y de CuO (b).

absorción alrededor de los 550 nm, lo que está de acuerdo con el borde de absorción reportado para el Cu_2O en 2.17 eV (Marabelli y Parravicini, 1994). La explicación de la evolución en el tiempo que muestran las curvas de las figuras 17, 18 y 19 es que la capa metálica en la parte exterior de las partículas que se produce durante el tratamiento reductor, se oxida gradualmente al exponerse el material al medio ambiente, formándose primero óxido cuproso y después óxido cúprico.

IV.4. El modelo teórico

El problema más importante de absorción y dispersión por partículas, que ha sido resuelto analíticamente, es el del caso de una esfera de radio r e índice de refracción arbitrarios. La solución formal de este problema fue desarrollada por Gustav Mie en 1908 (Bohren y Huffman, 1983), en un esfuerzo por entender la variedad de colores exhibida en la absorción y dispersión por pequeñas partículas coloidales de oro suspendidas en agua. El modelo de Mie supone partículas sin interacción y de forma esférica con un diámetro en el rango de 1 a 50 nm, es decir, unas diez veces más pequeñas que las longitudes de onda de la luz visible, lo cual implica que las leyes de reflexión y difracción macroscópicas normales no son aplicables a la interacción con la luz incidente. Para deducir las propiedades ópticas de estos sistemas coloidales diluidos es necesario analizar la interacción de la luz incidente con el sistema dentro del contexto de las ecuaciones de Maxwell de la electrodinámica.

Los resultados efectivos finales del análisis teórico hecho por Mie son unas ecuaciones que expresan los factores de eficiencia para la dispersión, Q_{scat} , y para la absorción, Q_{abs} . Estos coeficientes significan, respectivamente, la proporción de la luz

incidente que es dispersada o absorbida por cada partícula dividida por su sección transversal geométrica πa^2 , siendo a el radio de cada partícula, suponiendo que todas las partículas tienen el mismo tamaño y también la misma forma. Con estas suposiciones, el factor de eficiencia de extinción total (α) de cada partícula está dado por

$$\alpha = Z\pi a^2 (Q_{scat} + Q_{abs}), \quad (58)$$

en donde Z es el número de partículas por centímetro cúbico. Para cada partícula se tiene que

$$Q_{scat} = \text{Re} \left[\frac{8}{3} x^4 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \right], \quad (59)$$

$$Q_{abs} = \text{Im} \left[4x \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} + \frac{4}{15} x^3 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \frac{m^4 + 27m^2 + 38}{2m^2 + 3} \right], \quad (60)$$

donde

$$x = \frac{2\pi a}{\lambda} N_g \quad \text{y} \quad m = \frac{N - iK}{N_g},$$

siendo λ la longitud de onda de la luz incidente, N_g el índice de refracción del medio en que están inmersas las partículas, en nuestro caso la matriz amorfa de SiO_2 , e $i = \sqrt{-1}$.

IV.5. Discusión

De acuerdo con los datos obtenidos por DRX, Raman y fotoacústica, el tratamiento de oxidación produce la formación de partículas coloidales nanométricas cuya composición es principalmente CuO , y el tratamiento reductor lleva a la formación de otras partículas con tres componentes: cobre metálico, óxido cuproso y óxido cúprico. El exponer al medio

ambiente las muestras reducidas, produce una re - oxidación de la componente metálica de las partículas coloidales. La estructura real de estas partículas puede ser muy compleja. Sin embargo, para poder utilizar el modelo descrito en la sección anterior para calcular el espectro de absorción de este sistema coloidal, tenemos que considerar partículas de forma esférica cuya composición se muestra esquemáticamente en la figura 21. Después de la oxidación, las partículas son de óxido cúprico (figura 21(a)), justamente después del tratamiento reductor, las partículas tienen una coraza exterior de cobre metálico con óxido cúprico en el centro de las partículas *esféricas* y una región constituida por óxido cuproso como una capa de transición entre las otras dos regiones. La figura 21(c) ilustra la formación de una capa delgada de CuO luego de que la muestra reducida se ha expuesto al aire durante varias horas. En el modelo presentado anteriormente, la hipótesis de la formación de una capa de cobre sobre las partículas coloidales después del tratamiento reductor está de acuerdo con las mediciones Raman, las cuales proporcionan un espectro sin estructura tal como corresponde al cobre metálico.

Para poder utilizar el modelo de Mie para nuestro sistema coloidal, utilizamos valores efectivos para las constantes ópticas, que escribiremos como N_{eff} y K_{eff} , para la parte real y la parte imaginaria, respectivamente, del índice de refracción complejo efectivo de las partículas coloidales. Además, denotaremos la parte real y la parte imaginaria de cada uno de los tres componentes de las partículas como N_i y K_i , y por f_i , la fracción volumétrica que cada componente representa del volumen total de la partícula ($i=1$ para el cobre, 2 para Cu_2O y 3 para CuO , respectivamente). Las constantes ópticas efectivas de las partículas, N_{eff} y K_{eff} , pueden escribirse en términos de las constantes ópticas de las tres componentes como:

$$N_{eff} = N_1 f_1 + N_2 f_2 + N_3 f_3, \quad (61)$$

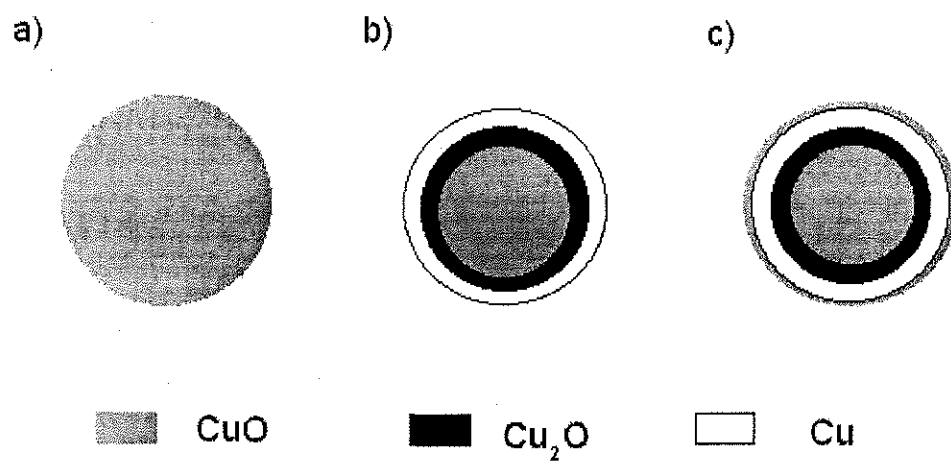


Figura 21. Representación esquemática de las partículas coloidales después de la oxidación (a), después del tratamiento reductor (b) y varias horas después del tratamiento reductor expuestas al medio ambiente (c).

y

$$K_{eff} = K_1 f_1 + K_2 f_2 + K_3 f_3. \quad (62)$$

Tomando los valores de las constantes ópticas reportados en la literatura para Cu, Cu₂O y CuO (Creighton y Eadon, 1991), puede calcularse $Q_{sca} + Q_{abs}$ a partir de las ecuaciones (59), (60), (61) y (62). Los resultados se muestran en la figura 22 para diferentes valores de las fracciones volumétricas de cada uno de los componentes de las partículas. En la figura 22 se presentan curvas calculadas para f_1 , la proporción volumétrica del cobre tomando valores de 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 y 0.9, mientras que los correspondientes valores para f_2 y f_3 se toman igual a 0.5, 0.45, 0.35, 0.25, 0.15 y 0.05. En la figura 22, las dos primeras curvas, de abajo hacia arriba, correspondientes a una fracción volumétrica de 0 y 0.1 para el cobre metálico, muestran un espectro de absorción carente de estructura, el cual se va incrementando a menores longitudes de onda. Para la curva número 3, se empieza a desarrollar una estructura alrededor de los 600 nm. Al aumentar las concentraciones de cobre, esa estructura se hace más pronunciada, disminuyendo su ancho y desplazándose el máximo hacia menores longitudes de onda. Para una fracción volumétrica de 0.90 del cobre (curva 6 de la figura 22), la estructura del espectro está muy pronunciada y localizado el máximo a unos 570 nm. Esto está en acuerdo con reportes previos que muestran que el espectro de absorción para partículas coloidales esféricas sólidas de cobre en el rango ultravioleta - visible del espectro tiene una banda de absorción en alrededor de 600 nm. La posición exacta de esta banda depende del tamaño de las partículas coloidales y de las propiedades dieléctricas de la matriz (Creighton y Eadon, 1991).

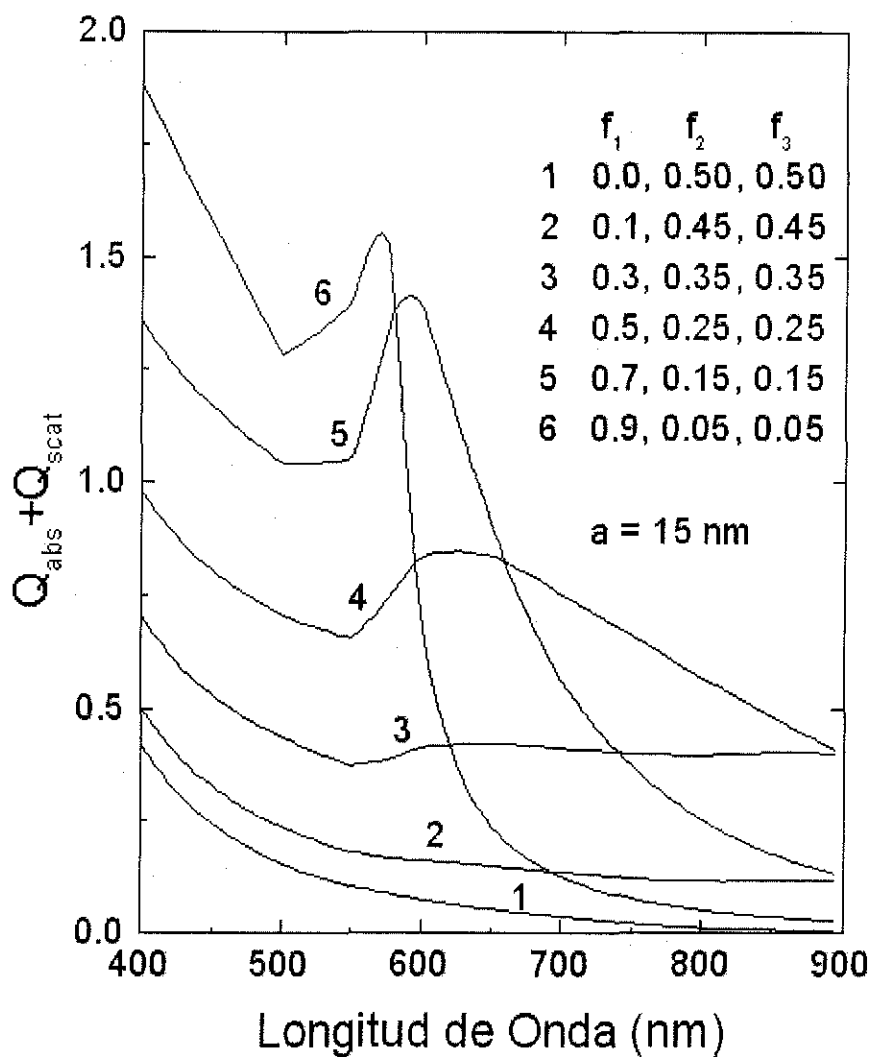


Figura 22. Curvas de absorción óptica calculadas usando el modelo de Mie con constantes ópticas efectivas, para partículas coloidales con diferentes composiciones en fracción volumétrica, f_1 de cobre, f_2 de óxido cuproso y f_3 de óxido cúprico en cada partícula.

La figura 23 muestra los cambios en el espectro de absorción en el rango de 400 a 900 nm, para recubrimientos preparados por el método de sol - gel y sujetos al tratamiento reductor. Estas mediciones de la absorción se realizaron después de que los recubrimientos habían estado expuestos al ambiente por los tiempos que se indican en cada curva de la figura. Las curvas continuas representan las mediciones experimentales tomadas 0, 30 y 90 horas después de que la película fue reducida. Las curvas de puntos son los mejores ajustes de los datos experimentales al modelo de Mie. Los resultados experimentales muestran que en todo el rango espectral la densidad óptica decrece gradualmente con el tiempo hasta que alcanza valores estables para tiempos del orden de 90 horas después del tratamiento o mayores.

El espectro experimental que se muestra en la figura 23 es similar al espectro calculado en la figura 22. El cambio en la composición de las partículas debido a la oxidación parcial de la componente metálica puede obtenerse a diferentes tiempos después del tratamiento reductor, aplicando el modelo que se describió a los datos de absorción experimentales. Como resultado de esto, se pueden obtener algunos parámetros característicos del sistema coloidal: en la tabla I se muestra los valores estimados de la fracción volumétrica que ocupa cada componente a tres tiempos de medición diferentes. El radio de la partícula coloidal es $a \approx 14.8$ nm, el número de partículas por centímetro cúbico $Z \approx 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, y la fracción de volumen ocupado por las partículas coloidales en el recubrimiento ≈ 0.14 . Comparando los valores de estos parámetros para las mediciones tomadas inmediatamente luego de la reducción y después de 90 horas de exposición a la atmósfera, puede verse que después de 90 horas de exposición al aire existe una disminución en un poco más del 10 % en f_1 , mientras que f_3 se incrementa más o menos en

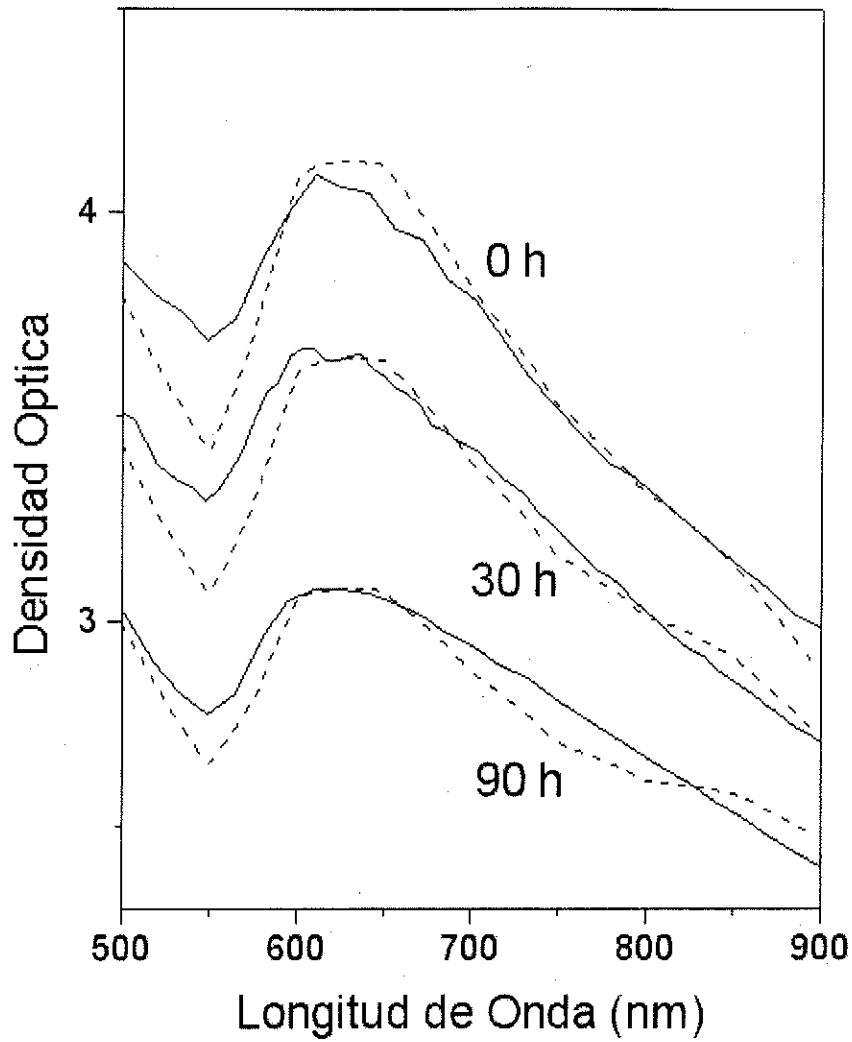


Figura 23. Densidad óptica en función de la longitud de onda para un recubrimiento obtenido por la técnica sol - gel medida justamente después de ser sometida a tratamiento reductor (0 h), y 30 y 90 horas después. Los datos experimentales se muestran en las curvas de línea continua y los teóricos en líneas a trozos.

Tabla I. Parámetros del sistema coloidal que se obtienen a diferentes tiempos después del tratamiento reductor. f_1 , f_2 y f_3 son, respectivamente, la fracción en volumen de Cu, Cu_2O y CuO en las partículas.

Tiempo (h)	f_1 (Cu)	f_2 (Cu_2O)	f_3 (CuO)
0	0.416	0.193	0.391
30	0.407	0.192	0.401
90	0.369	0.189	0.442

la misma proporción y el valor de f_2 permanece aproximadamente constante. Adicionalmente, el tamaño de partícula no presenta cambios notables. Estos resultados son congruentes con los modelos que se muestran en la figura 21: la figura 21(a) representa una partícula antes de la reducción. Cuando comienza el proceso de reducción sobre la partícula, en la superficie empieza a formarse la fase Cu_2O . Gradualmente esta capa de Cu_2O aumenta su espesor a la vez que la exposición del Cu_2O más externo al flujo reductor de CO genera Cu superficial. Así que al final del proceso de reducción se tiene una capa externa de cobre, luego hacia el interior de la partícula queda una capa de Cu_2O y en el centro de la partícula la fase CuO, tal como se exhibe en la figura 21(b). Finalmente, como las partículas se exponen al medio ambiente, se forma una capa de la fase CuO sobre el cascarón de cobre. En términos generales, el comportamiento de los parámetros en la tabla I son compatibles con el modelo propuesto.

También, se sometieron algunas muestras a tratamiento en aire a temperaturas hasta $500\text{ }^\circ\text{C}$, obteniéndose resultados similares a los presentados en las figuras 17 y 18 para rayos X y para dispersión Raman. Sin embargo, para muestras sometidas al tratamiento reductor a $500\text{ }^\circ\text{C}$, mostraron un comportamiento diferente: En este caso, las curvas de absorción sólo muestran una pequeña disminución en la densidad óptica después de estar expuestas muchas horas al aire. Esto podría deberse a que a altas temperaturas de tratamiento se cierra la estructura porosa de la matriz de SiO_2 , evitando así la difusión de oxígeno dentro de la estructura para oxidar al cobre metálico.

Además, se analizaron muestras con concentraciones de cobre más bajas, para las cuales observaron densidades ópticas menores en el rango de longitudes de onda de 400 a 900 nm. La absorción óptica de recubrimientos reducidos también decrece con la

exposición al aire, aunque el decremento relativo es proporcional a la cantidad de cobre agregado.

IV.6. Conclusiones

En este trabajo de investigación se estudiaron recubrimientos de SiO_2 preparados utilizando la técnica sol - gel con partículas coloidales de base de cobre inmersas en una matriz de SiO_2 . La composición de las partículas coloidales resulta dependiente de la atmósfera en la que se les trate térmicamente, y de la atmósfera de tratamiento. El tratamiento en aire produce partículas de CuO , las cuales se pueden reducir, parcialmente, mediante tratamiento térmico en atmósfera de CO . Este último tratamiento produce partículas con tres componentes: cobre metálico (Cu), óxido cuproso (Cu_2O) y óxido cúprico (CuO). Se aplicó la teoría de Mie para modelar los espectros de absorción óptica del sistema usando valores efectivos para las constantes ópticas. Utilizando este modelo, se analizó la absorción óptica y su evolución en el tiempo debido a la oxidación de la componente de cobre durante la exposición al aire de las muestras estudiadas, y se obtuvieron algunos parámetros del sistema coloidal.

Actualmente, hay varios grupos interesados en sintetizar y estudiar las propiedades ópticas de sistemas coloidales metálicos cambiando el tipo de átomo metálico y variando la concentración inicial de fuente de átomos metálicos. El modelo aplicado en este trabajo puede utilizarse para analizar las propiedades que pueden obtenerse si se realizan estos sistemas.

En este trabajo se muestra, también, el potencial de utilizar la espectroscopia fotoacústica y la espectroscopia por transmisión, como técnicas complementarias para

estudiar propiedades ópticas de sistemas compuestos. En el sistema que nos interesa, la espectroscopia de transmisión resulta bastante adecuada para estudiar la absorción de las partículas de Cu metálico, pero debido a la mayor eficiencia de absorción del cobre metálico en comparación de los óxidos de cobre, estos últimos no contribuyen notablemente a los espectros que se obtienen por transmisión. Por otra parte, el cobre es fotoacústicamente opaco (ec. (37)) y, entonces, no contribuye al espectro de absorción por fotoacústica, pero los óxidos son ópticamente transparentes y térmicamente delgados (ecs. (34) y (35)), por lo que sí contribuyen a la SFA. Lo anterior permite aislar la contribución a la absorción óptica del cobre metálico de la de los óxidos. Esto mismo puede extenderse a otros sistemas compuestos.

V. CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo de tesis se desarrollaron dos investigaciones de temas independientes, con la característica en común de que se utilizó en ambos trabajos la TFA. Uno de los problemas, cuyo desarrollo se presenta en el capítulo 3, se aplicó utilizando a la TFA como única herramienta en el laboratorio, mostrándose su potencialidad para estudiar procesos físicos. Los resultados obtenidos pueden estudiarse a mayor profundidad si se plantean modelos matemáticos más elaborados para los procesos de difusión de gases, por ejemplo, modelos que permitieran calcular la permeabilidad de un vapor particular respecto a un determinado medio poroso. En esta línea se puede continuar el trabajo experimentando con diferentes muestras y distintos líquidos. El experimento de la evaporación libre de una gota sobre papel aluminio se puede sistematizar con diferentes líquidos para tratar de correlacionar la estructura de la evolución de la amplitud de la SFA con propiedades de los líquidos utilizados. Nuestros experimentos sugieren que la estructura de la SFA esta relacionada con el tipo de líquido que se está evaporando.

El trabajo presentado en el capítulo 4 acerca del estudio de sistemas coloidales en vidrio se puede extender para otros compuestos metálicos y semiconductores. Además, respecto a la espectroscopia fotoacústica, se muestra su importancia como técnica complementaria a las técnicas convencionales en el caso de sistemas compuestos, en qué es sensible a componentes de la muestra que no son *sensibles* por otra técnica, lo cual podría aprovecharse en otros sistemas también. Se mostró que la espectroscopia fotoacústica puede combinarse con la espectroscopia por transmisión para obtener una información más completa se sistemas compuestos en donde la cada una de estas técnicas puede ser sensible

sólo a parte de los componentes del sistema, pero no a todos. En este caso, hasta se puede tomar ventaja de la complementariedad de las técnicas ya que esto puede permitir aislar los efectos de las partes.

LITERATURA CITADA

- Avnir, D., S. Braun, O. Lev and M. Ottoienghi. 1994. "Determination of activation energy of entrance into micropores". *Chem. Mater.* 6: 1605.
- Balderas-López, J. A., J. M. Yañez-Limón, S. A. Tomás, J. J. Alvarado-Gil, H. Vargas, J. Frías-Hernández, V. Olalde-Portugal, Leia Scheinvar, R. Baquero, C. Falconi, I. Delgadillo, M. D. Silva y L. C. M. Miranda. 1996. "Photoacoustic thermal characterization of wood". *Forest Prod. J.* 46: 84.
- Bohren, C. F. y D. R. Huffman. 1983. "Absorption and scattering of light by small particles". Wiley-Interscience. New York.
- Cella, N. 1990. Tes de Doutorado. IFGW-UNICAMP. Brazil.
- Collins, Royal Eugene. 1961. "Flow of fluids through porous materials". Reinhold Publishing Corporation. New York. 270.
- Creighton, J. Alan y Desmond G. Eadon. 1991. "Ultraviolet-Visible absorption spectra of the colloidal metallic elements". *J. Chem. Soc. Trans.* 87: 3881.
- Irwin, J. C., J. Chrznowski y T. Wei. 1990. "Raman scattering from single crystals of cupric oxide". *Physica C.* 166: 456.
- Mandelis, A. 1987. "Photoacoustic and thermal wave phenomena in semiconductors". North-Holland. New York.
- Mansanares, A. M., A. C. Bento, H. Vargas, N. F. Leite y L. C. M. Miranda. 1990. "Photoacoustic measurement of the thermal properties of two-layer systems". *Phys. Rev. B.* 42: 4477-4486.

- Marabelli, F. y G. B. Parravicini. 1994. "Evidence of localized states in the optical gap of CuO". *Physica B* (199-200): 255.
- McDonald, F. A. y G. C. Wetsel Jr. 1978. "Generalized theory of the photoacoustic effect". *J. Appl. Phys.* 49: 2313.
- Miranda, L.C. y N. Cella. 1993. "Evaporation and contraction of a droplet that wets a Surface monitored by photoacoustic detection". *Phys. Rev. B.* 47: 3896-3903.
- Parker, J. D. 1973. "Optical absorption in glass: investigation using an acoustic technique". *Appl. Opt.* 12: 2974.
- Pouxviel, J. C., B. S. Dunn and J. I. Zink. 1989. "Fluorescence study of aluminosilicate sols and gels doped with hydroxy trisulfonated pyrene". *J. Phys. Chem.* 93: 2134.
- Rosencwaig, Allan. 1975. "Photoacoustic spectroscopy of solids". *Phys. Today.* 28 (9): 23 - 30.
- Rosencwaig, A. 1980. "Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy". John Wiley & Sons. New York. 309.
- Rosencwaig, A. y A. Gersho. 1976. "Theory of the photoacoustic effect with solids". *J. Appl. Phys.* 47: 64.
- Tam, A. C. 1986. "Applications of photoacoustic sensing techniques". *Rev. Mod. Phys.* 58: 381.
- Vargas, H. y L. C. M. Miranda. 1988. "Photoacoustic and related photothermal techniques". *Phys. Rep.* 161: 43.

