Desarrollo de aplicaciones basadas en técnicas
espectroscópicas y fuentes multimodo para la detección
y caracterización de sustancias peligrosas en
aplicaciones industriales

Oscar Elías Bonilla Manrique

Tesis depositada en cumplimiento parcial de los
requisitos para el grado de Doctor en

Ingeniería eléctrica, electrónica y automática.

Universidad Carlos III de Madrid

Directora:

Marta Ruiz Lata

Marzo de 2020

Esta tesis se distribuye bajo licencia “Creative Commons **Reconocimiento – No Comercial – Sin Obra Derivada**”.

En memoria de la mejor mamá del mundo, Doña Carmen

AGRADECIMIENTOS

Aunque la vida no me permitió compartir este triunfo contigo Doña Carmen, todo te lo debo a ti, gracias por haber sido la mamá perfecta, por brindarnos una vida llena de amor, sacrificio y enseñanzas, sé que donde estés te sentirás orgullosa de mí, espero verte al final del infinito. Bajo mi credo le agradezco a Dios esta oportunidad de seguir creciendo como persona y vivir nuevas experiencias.

Esto no hubiese sido posible sin el apoyo de la profesora Marta, quien siempre me ayudó, aconsejó y guio en este largo y complicado camino de doctorado. También, le agradezco todo el apoyo que me brindo en los planes y proyectos que tuve la oportunidad de hacer en conjunto con el doctorado. Una especial mención le debo de hacer al “viejito” de Pedro Martin, quien siempre ha estado dispuesto a ayudarme, apoyarme y ha tenido la palabra precisa para animarme cuando esto se hacía difícil. Y como olvidar al nuevo director del laboratorio, el viejo Julio, que con sus amplios conocimientos siempre tiene la respuesta al problema y quien en estos últimos años me ayudó mucho en mi doctorado. También quiero agradecerle al Profesor Lendl, el cual me acogió muy amablemente en su grupo de investigación cuando realice la estancia en Viena, permitiéndome aprender mucho y sumar una experiencia más a mi vida.

Toda este camino no hubiese sido posible de llevar, sin el magnífico grupo de trabajo del que estuve rodeado, en cabeza de los profesores Pablo, José Antonio y Cristina, los cuales me dieron la oportunidad de aprender de muchas cosas, trabajar en múltiples proyectos y hacer parte de este nuevo grupo de investigación. En el cual, pude compartir con personas maravillosas como el señor Aldo y familia, la señora Dahiana y familia, el chiquitin de Dragos, Andrés y otros tantos que han pasado por el laboratorio. Y como no, también conocí el más grande de los “cuñados”, quien más que el Doctor Borja, el inalcanzable en el top de daños en el laboratorio, el poliglota de temas etéreos y excelente amigo.

Y como el doctorado no es solo estudio y laboratorio, y las cervezas no se toman sola, le agradezco la compañía, el apoyo y la amistad de los del grupo de potencia, encabezado por el políticamente correcto Jaime, la taciturna de Alba, mi hijo tonto en el Hearthstone y buenachon de Alberto, el elocuente de Marlon y la siempre buena representación ecuatoriana de Leo, así como la del usurpador de Dani, el caballero de Guille, mi querida y buena amiga de despacho mis Cuba Wendy y todos los que en este largo camino me han acompañado y ayudado.

Desde luego, le agradezco a toda mi familia, amigos y personas cercanas de Colombia, quienes desde la distancia me apoyan, me tienen en sus oraciones y me animan a seguir adelante.

CONTENIDOS PUBLICADOS Y PRESENTADOS

PUBLICACIONES INCLUIDAS EN EL JCR

- P1. **Oscar E. Bonilla-Manrique**, Pedro Martín-Mateos, Borja Jerez, Marta Ruiz-Llata, Pablo Acedo. "High resolution optical thickness measurement based on electro-optic dual-optical frequency comb sources". Journal of selected topics in quantum electronics on Photonics for Sensing – IEEE. -2017. DOI: 10.1109/jstqe.2016.2598607. Documento incluido totalmente en el capítulo V. El material de esta fuente incluido en la tesis no está señalado por medios tipográficos ni referencias.
- P2. **Oscar E. Bonilla-Manrique**, H. Moser, P. Martín-Mateos, B. Lendl, and M. Ruiz-Llata, "Hydrogen Sulfide Detection in the Midinfrared Using a 3D-Printed Resonant Gas Cell," J. Sensors, vol. 2019, pp. 1–7, 2019. DOI: 10.1155/2019/6437431. Documento incluido totalmente en el capítulo III. El material de esta fuente incluido en la tesis no está señalado por medios tipográficos ni referencias.
- P3. **Oscar E. Bonilla-Manrique**, J. E. Posada-Roman, J. A. Garcia-Souto, and M. Ruiz-lata, "Sub-ppm-Level Ammonia Detection Using Photoacoustic Spectroscopy with an Optical Microphone Based on a Phase Interferometer," Sensors, vol. 19, no. 13, pp. 1–14, 2019. DOI: 10.3390/s19132890. Documento incluido totalmente en el capítulo IV. El material de esta fuente incluido en la tesis no está señalado por medios tipográficos ni referencias.

CONTRIBUCIONES A CONGRESOS

- P4. **Oscar E. Bonilla-Manrique**, Pedro Martín-Mateos, Marta Ruiz-Llata. "Comparison of Photoacoustic and Wavelength Modulation Spectroscopy in a 3D-printed resonant gas cell" IEEE SENSORS- 2017. DOI: 10.1109/icsens.2017.8234285. Documento incluido parcialmente en el capítulo IV. Todo material de esta fuente incluido en la tesis está señalado por medios tipográficos y una referencia explícita.
- P5. **Oscar E. Bonilla-Manrique**, Pedro Martín-Mateos, Marta Ruiz-Llata. "Diseño e Implementación de un Sistema de Mezclado de Gases para el Estudio de Técnicas de Espectroscopia" SAAEI-2018. Documento incluido parcialmente en el capítulo IV. Todo material de esta fuente incluido en la tesis está señalado por medios tipográficos y una referencia explícita.
- P6. **Oscar. E. Bonilla-Manrique**, J. Posada-román, J. A. Garcia-souto, and M. R. Llata, "Photoacoustic Gas Detection with Electronic and Optical Microphones," in Optical Sensors and Sensing Congress (ES, FTS, HISE, Sensors), OSA Technical Digest (Optical Society of America, 2019), paper STu2D.4. Documento incluido parcialmente en el capítulo IV.

OTROS MÉRITOS DE INVESTIGACIÓN

Oscar E. Bonilla-Manrique, Pedro Martín-Mateos, Marta Ruiz-Llata. “Sensores ópticos para la monitorización local y distribuida de contaminantes asociados al tráfico de vehículos Cuaderno Tecnológico. Plataforma Tecnológica Española de la Carretera. 2018. ISBN: 978-84-09-02319-6

Oscar. E Bonilla-Manrique, J.A Garcia-Souto, P.Martin-Mateos, B. Jerez-Gonzalez, P.Acedo. “Fast Interrogation of Fiber Bragg Grating Sensors using Electro-optic Dual Optical Frequency Combs”. Presentado en la International Conference on Optical Fibre Sensors OFS24-2015.

Oscar E. Bonilla-Manrique, Pedro Martín-Mateos, Marta Ruiz-Llata. “Multi-purpose Instrument for the Measurement of Fluorescence Intensity and Lifetime”. Presentado en el OSA Latin America Optics & Photonics Conference (LAOP)-2016

Marta Ruiz-Llata, Mónica Rodríguez-Cortina, Pedro Martín-Mateos, **Oscar E. Bonilla-Manrique**, Jose Ramon Lopez-Fernandez. “LiDAR design for road condition measurement ahead of a moving vehicle” CONFERENCIA-IEEE SENSORS-2017.

LISTA DE ACRÓNIMOS Y COMPUESTOS

ABS	Acrilonitrilo butadieno estireno
ADC	Analog-to-digital converter
AlGaAs	Arseniuro de Aluminio y Galio
AM	Amplitude Modulation
AOM	Acoustu-Optic Modulator
BW	Bandwidth
CaF₂	Fluoruro de Calcio
CEAS	Cavity enhanced absorption pectroscopy
CEPAS	Cantilever-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy
Ch	Channel
CH₄	Metano
CO	Monóxido de Carbono
CO₂	Dióxido de Carbono
CPT	Comun path topology
CW	Continuos Wave
DAQ	Data Acquisition
DAS	Direct absorption spectroscopy
DC	Direct current
DFB	Distributed feedback laser
EC	External Cavity
EDFA	Erbium Doped Fiber Amplifier
FFT	Fast Fourier Transform
FLDV	Fiber Laser Doppler vibrometer
FSR	Free Spectral Range
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
FWHM	Full Width at Half Maximum
GaInAsP	Fosfuro de Arseniuro de Indio y Galio
GsAs	Arseniuro de Galio
H₂O	Agua
H₂S	Sulfuro de Hidrogeno
HCL	Cloruro de Hidrogeno
HITEMP	High-temperature molecular spectroscopic database
HITRAN	High-resolution transmission
HNLF	Highly Nonlinear Fiber Optical Fibers
InGaAs	Arseniuro de indio y galio
LC	Laser Controller

LiNbO₃	Niobato de Litio
MC	Micrófono
MEMS	Microelectromechanical systems
MZ	Mach-Zehnder
N₂	Nitrogeno
N₂O	Óxido Nitroso
NH₃	Amoniaco
NNEA	Normalized Noise Equivalent Absorption
NTC	Noise Transmission Coefficient
O₂	Dioxígeno
O₃	Ozono
OFC	Optical Frequency Comb
PAS	Photoacoustic Spectroscopy
PCI	Peripheral Component Interconnect
PD	Photodetector
PET	Tereftalato de Polietileno
PGC	Phase Generated Carrier
PLA	Polilactido
ppb	Parts per billion
ppm	Parts per million
PTFE	Politetrafluoroetileno
PXI	PCI eXtensions for Instrumentation
PZT	Piezoelectrico
QCL	Quantum Cascade Laser
QTF	Quartz Tuning Fork
QUEPAS	Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy
RF	Radiofrecuencia
SNR	Signal-to-Noise Ratio
TDLAS	Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy
TEC	Temperatura Controllers
VCSEL	Vertical-cavity Surface-emitting lasers
WMS	Wavelength Modulation Spectroscopy
WN	Wavenumber

ABSTRACT.

Nowadays the detection of hazardous, toxic and pollutant substances, is of great value due to the impact on human health, environment, and industrial processes. The most common techniques which are used for gaseous compounds detection are based on the absorption of the molecules through architectures based on optical spectroscopy, which investigates the change in intensity of a beam emitted by an optical source at a given wavelength when the beam passes through a specific medium. These changes are analyzed using techniques that allow abstracting directly or indirectly changes generated at the light beam or fluctuations produced by the medium. These architectures are well known for their potential related to the high sensitivity, reliability, portability and versatility and fast measurements. It is implemented in a wide range of the electromagnetic spectrum due to the use of different optic sources.

Taking into account the molecular spectral features known as the absorption spectrum, it is possible to use spectroscopy techniques. The architectures of these techniques can be divided into three parts well-differentiated of great importance for the systems. The first of which is the optical sources must be tuned to a specific wavelength which is related to an absorption line of the medium which is being proved. The second one is the compound under test and its confinement. Finally, the detection methods and their analysis of received signals. For that reason, this doctoral thesis begins with the studies of the spectroscopy systems, where are underscore different sources used in a wide range of the electromagnetic spectrum. They are narrow spectrum optical sources such as semiconductor lasers in the near-infrared spectrum, quantum cascade laser emitting in the mid-infrared, besides is a described a width spectrum source based on optical multimode sources. Also, it is all described the most relevant spectroscopy techniques such as tunable diode laser absorption spectroscopy, wavelength modulation spectroscopy and photoacoustic spectroscopy (PAS).

Starting with this revision of the state of the art, in this thesis investigates different absorption spectroscopy techniques and it is focused on the study of the photoacoustic spectroscopy to explore new possibilities and demonstrate its potential, through contributions in the electromagnetic spectrum which is most important in spectroscopy terms, i.e. near and mid-infrared, by investigating new sensors for the acoustic signal detection that improve the system performance. Besides, the area of applications is extended by using width spectrum optical sources based on the generation of optical frequency combs for the detection and characterization of the compounds.

PAS is a technique based on the indirect absorption due to the thermoacoustic effect which generates the interaction of a modulated and tuned light beam with the same wavelength as the absorption line of the illuminated composed. That interaction produces periodic molecules heating, which is translated in vibrations and the generation of an acoustic wave, that can be detected through sound sensors or ultrasound. The acoustic wave intensity is directly proportional to the gas concentration which is being studied. The concentration can be known through the detection and quantification of the acoustic wave. Another particular feature of the spectroscopy is the role that plays the confinement medium at the generation of the acoustic wave, because the cavity or container cell which works as a resonant element and it allows to amplify the generated acoustic wave, if the modulation frequency from the optical signal corresponds with any cavity resonant mode. Therefore, this PhD thesis aims are to research and study the confinement medium, especially the cylindrical resonant cavities and other kinds of acoustic resonators. The purpose of this procedure is to design in an efficient and fast way that contributes to increasing the sensitivity reducing the amount of the sample, implementation time, cost and allowing the detection of corrosive substances. The different PAS systems used are also described and the two main phenomena involved in the generation of the photoacoustic effect are detailed in Annex B to this thesis.

The contributions shown in this thesis describes the main parts of the implemented architecture and where it is detailed and characterized the used optical source and it is identified the line absorption sample which is being tested through the use of simulation tools and the HITRAN database and its measurement. Then a detailed study was done for the contributions made, where different parts of the system are described, designed and manufactured to improve its performance and finally the results of the validations of these are represented through experimental measurements. This allows determining the values of the figures of merit usually used to compare and evaluate the performance of the systems, such as the detection limit, the sensitivity, and the normalized noise absorption coefficient.

The first contribution of this thesis explores an application of the PAS technique at the most important electromagnetic spectrum area for the detection of gas molecules, such as the mid-infrared, since in that area found the main rotational-vibrational frequencies. It means the molecules strongest absorption lines. That's why and following the previous methodology mentioned a quantum cascade laser is used. It has been previously characterized for a chemistry and physic research group at Vienna University of Technology (where I made an internship) and was tuned to an absorption line, which has been identified

employing simulation and measurement. Later, a detailed study of the resonant cells is made based on the excitation of the resonant modes of the cylindrical cavities that allow being in the bandwidth of the electrical microphone used for the detection. Once the most important parameters and methodologies to improve the response of the resonant cell are described, a study of suitable materials for their manufacture in the 3D printer is proposed, taking into account the kind of compound and also its physical-chemical properties. Finally, validation is carried out using a PAS architecture with wavelength modulation and second harmonic detection, for hydrogen sulfide detection. It allows getting outstanding performance related to the detection limited and its parameters such as the normalized noise absorption coefficient.

Following the PAS architecture field of research, another proposed contribution is that of a near-infrared PAS system and acoustic waves detection through the second harmonic with wavelength modulation and an optical microphone which improves the sensitivity of the system, the bandwidth and the field of application. The optical microphone was based on a thin polymer diaphragm located in the middle of the resonator which works as an acoustic transducer whose displacement is measured using a fiber Doppler laser vibrometer (FLDV), which is not limited to acoustic frequencies. A thin film of polytetrafluorethylene (PTFE) also known as Teflon was used for the diaphragm, due to its physical, mechanical and chemical properties. That's why, first the optical detector parts were studied and research but emphasizing in its two main parts, the membrane, and the optical reader. Later, the optical source is characterized. It is consisting of a laser diode with distributed feedback that emitted at 1530 nm. As a study gas was used ammonia since its relatively low toxicity and through simulation tools and HITRAN database the absorption line in the region of the spectrum of interest was identified.

For the right characterization, design, validation, and implementation of the architecture in the UC3M lab, it was necessary to have a controlled environment for the measurement of gas samples. For this reason, a mixing gas system was designed and It allows to handle the necessary gas concentration. To test the sensor detection limit, different ammonia concentration levels were prepared which allowed obtaining a minimum detection limit in the order of parts-per-million.

Finally, this PhD thesis investigates the use of multimodal sources based on optical frequency combs, in conjunction with dual-comb detection frequency (Dual- OFC or dual-comb) and to extend its application range. Taking into account the work developed at the research group, a DUAL-OFC kind optical source was used and characterized. It was generated by a DFB laser diode and an architecture

with electro-optical elements. This type of implementation offers considerable advantages, highlighting increased power of each spectral component, less intricacy, and cost. At the same time, it allows getting OFC with relatively flat spectra with a moderate number of modes and an easily adjusted spacing among modes. It's an outstanding advantage for the application described in this thesis. The detection is performed employing a Dual-OFC, which consists of the mapping of the modes of two OFCs with slightly different repetition frequencies from the optical to the radiofrequency (RF) domain, in this way, each of the optical modes is individually mapped in the RF domain.

The spectroscopy interest at the OFC sources it is due to the coverage of a relatively wide-spectrum. It is suitable for the complex molecule's detection, and also for the detection of substances in liquid and solid state, characterized for expanded absorption spectrum, so they don't have well-defined absorption lines as in the case of simple molecules, such as ammonia or hydrogen sulfide. Furthermore, in combination with the Dual-OFC detection technique, it allows detecting that spectrum disregarding of mobile or dispersive elements at the detection, simplifying the optomechanical part of the system, which is beneficial for the design of applications that have to operate outside a laboratory. In this PhD thesis, the benefits of the wide-spectrum optical sources using OFC's are validated in a spectroscopy versatile system. It is used to measure thickness in the millimeter range of transparent materials by measuring its transmission spectrum (etalon effect).

To conclude, the work of this thesis has been published in three scientific articles in recognized research journals and outstanding in this area. The first article was published in 2017 at "journal of selected topic in Quantum electronic IEEE", titled "High resolution optical thickness measurement based on electro-optic dual-optical frequency comb sources", where it is highlighted the implementation of one application with a multimode source using a dual-comb electro-optical for thickness measurement. The other two scientific papers were published in 2019. One was the result at the internship at Vienna University of Technology, the article was "Hydrogen Sulphide Detection in the Midinfrared Using a 3D-Printed Resonant Gas Cell" in at the "Journals of Sensors", focused on the study and design of a resonant photoacoustic cell for detection hazardous compounds and the last article titled "Sub-ppm-Level Ammonia Detection Using Photoacoustic Spectroscopy with an Optical Microphone Based on a Phase Interferometer" published at "Sensors" magazine, focused on the design of an optical microphone for photoacoustics. The contents of those publications detailed in chapters III, IV y V at the PhD thesis. These works were complemented with contributions to conferences such as: "Comparison of Photoacoustic and

Wavelength Modulation Spectroscopy in a 3D-printed resonant gas cell" (IEEE SENSORS- 2017), The "Diseño e Implementación de un Sistema de Mezclado de Gases para el Estudio de Técnicas de Espectroscopia" (SAAEI-2018), y "Photoacoustic Gas Detection with Electronic and Optical Microphones" (Optical Sensors and Sensing Congress), which are partially or totally included in this thesis.

In addition as complementary to the contributions submitted in this thesis, the acquired experience has given other scientific contributions. It is outstanding one research published as a PTC Technology Notebook on "Optical Sensors for Local and Distributed Monitoring of Pollutants Associated with Vehicle Traffic". Also, contributions have been given using spectroscopy techniques for road monitoring which has been published at IEEE sensors congress in 2017, The Latin America Optics & Photonics Conference (LAOP) of OSA in 2016, and participation in the preparation of a European patent which is currently being evaluated. Finally, it is outstanding the experimental development of heterodyne radiometry method based on modulated laser "Wavelength modulation laser heterodyne radiometry" published in 2019 in- "Optics Letters".

RESUMEN

La detección de sustancias peligrosas, tóxicas y contaminantes es de gran interés en la actualidad debido al impacto que tienen estas para la salud humana, el medio ambiente y los procesos industriales. Las técnicas comúnmente utilizadas en la detección de compuestos gaseosos, se basan en la característica de absorción de las moléculas mediante arquitecturas basadas en espectroscopia óptica, donde se investiga el cambio de intensidad que sufre un haz emitido por una fuente óptica a una determinada longitud de onda al incidir en un medio específico, estos cambios son analizados mediante técnicas que permiten abstraer de forma directa o indirecta cambios generados en el haz recibido o variaciones sufridas por el medio. Estas arquitecturas son reconocidas por su potencial en referencia a la alta sensibilidad, confiabilidad, versatilidad, portabilidad, rapidez en la medida, y por ser implementadas en un amplio rango del espectro electromagnético, gracias al uso de diferentes fuentes ópticas.

Teniendo en cuenta las características espectrales de las moléculas conocido como el espectro de absorción, es posible el uso de técnicas de espectroscopia. Las arquitecturas de estas técnicas pueden ser divididas en tres partes bien diferenciadas y de suma importancia para los sistemas, las cuales son las fuentes ópticas que deben ser sintonizadas a una longitud de onda específica, que corresponda con una línea de absorción del medio en prueba, el segundo es el compuesto en prueba y su entorno de confinamiento, y finalmente los métodos de detección y de análisis de las señales recibidas. Por tal razón, en esta tesis se empieza con un estudio de estas partes de los sistemas de espectroscopia, donde se destacan las diferentes fuentes utilizadas en un amplio rango del espectro electromagnético, como son las fuentes ópticas de espectro angosto como láseres de semiconductor en el infrarrojo cercano y los láseres de cascada cuántica emitiendo en el infrarrojo medio, a su vez se describe una fuente de espectro ancho basada en fuentes ópticas multimodo. También, son descritas las principales técnicas de espectroscopia como es la espectroscopia de absorción láser de diodo sintonizable, la espectroscopia por modulación de longitud de onda y la espectroscopia fotoacústica (PAS).

Partiendo de esta revisión del estado del arte, en esta tesis se investigan diferentes técnicas de espectroscopia de absorción y se centra en el estudio de la espectroscopia fotoacústica para explorar nuevas posibilidades y demostrar el potencial de la misma a través de contribuciones en el espectro electromagnético con más relevancia en términos espectroscópicos, es decir, infrarrojo cercano e infrarrojo medio y mediante la investigación de nuevos sensores para la detección de la señal acústica que mejoren las prestaciones del sistema. A su vez, se amplía

el área de aplicaciones mediante el uso de fuentes ópticas de espectro ancho basadas en la generación de peines de frecuencias ópticos para la detección y caracterización de compuestos.

PAS es una técnica basada en la medición indirecta de la absorción, debido al efecto termoacústico que genera la interacción de un haz de luz modulado y sintonizado a una longitud de onda igual a la de una línea de absorción del compuesto iluminado. Esta interacción, genera un calentamiento periódico en las moléculas, lo que se traduce en vibraciones y en la generación de una onda acústica, que puede ser detectada por medio de sensores de sonido o ultrasonido. La intensidad de la onda acústica es directamente proporcional a la concentración del gas en estudio, lo que nos permite conocer la misma mediante la detección y cuantificación de la onda acústica. Otra característica particular de la espectroscopia fotoacústica, es el papel que juega el medio de confinamiento en la generación de la onda acústica, debido a que la cavidad o celda contenedora se puede comportar como un elemento resonante, lo cual permite amplificar la onda acústica generada, si la frecuencia de modulación de la señal óptica corresponde con algún modo de resonancia de la cavidad. Por tal razón en el entorno de esta tesis se ha estudiado e investigado el medio de confinamiento, en especial las cavidades resonantes cilíndricas y otros tipos de resonadores acústicos con el objetivo de diseñar de forma rápida y eficiente celdas resonantes que contribuya a aumentar la sensibilidad, reducir el volumen de la muestra, el tiempo de implementación, costes y que permitan la detección de sustancias corrosivas. También se describen los diferentes sistemas PAS utilizados y los dos principales fenómenos que intervienen en la generación del efecto fotoacústico en el anexo de esta tesis.

Las contribuciones presentadas en esta tesis describen las principales partes de las arquitecturas implementados, donde se detalla y caracteriza la fuente óptica utilizada, se identifica la línea de absorción de la muestra en prueba por medio del uso de herramientas de simulación y la base de datos HITRAN y la medición de la misma. Luego se hace un estudio detallado de las aportaciones realizadas, donde se describe, diseña, y fabrica diferentes partes del sistema que mejoran las prestaciones del mismo y finalmente son representados los resultados de las validaciones de los mismos por medio de medidas experimentales. Esto permite determinar los valores de las figuras de mérito habitualmente utilizadas para comparar y evaluar el rendimiento de los sistemas, como son el límite de detección, la sensibilidad y el coeficiente de absorción de ruido normalizado.

La primera contribución de esta tesis explora una aplicación de la técnica PAS en la región del espectro electromagnético más importante para la detección de moléculas gaseosas como lo es el infrarrojo medio, debido a que en esta región se encuentra las frecuencias rota-vibracionales principales, es decir, las líneas de

absorción más fuertes de las moléculas. Por tal razón y siguiendo la metodología anteriormente mencionada, se utiliza un láser de cascada cuántica, el cual había sido previamente caracterizado por el grupo de investigación del Instituto de Tecnologías Químicas y Análisis de la Universidad Técnica de Viena (donde se realizó una estancia) y se sintoniza en una línea de absorción, la cual había sido identificada por medio de simulación y medida. Posteriormente se hace un estudio detallado de las celdas resonantes basadas en la excitación de los modos resonantes de las cavidades cilíndricas que permitan estar en el ancho de banda del micrófono eléctrico utilizado para la detección, donde una vez descritos los parámetros más importantes y metodologías para mejorar la respuesta de la celda resonante, se plantea un estudio de materiales idóneos para su fabricación en impresora 3D, teniendo en cuenta el tipo de compuesto y las propiedades físico-químicas de los mismos. Finalmente, se realiza una validación mediante una arquitectura PAS con modulación de longitud de onda y detección del segundo armónico, para la detección de sulfuro de hidrogeno, la cual permitió obtener excelentes prestaciones en relación a límite de detección y parámetros como el coeficiente de absorción de ruido normalizado.

Siguiendo el campo de investigación de arquitecturas PAS, otra contribución propuesta, es la de un sistema PAS con espectroscopia en el infrarrojo cercano y la detección de la onda acústica por medio del segundo armónico con modulación de longitud de onda mediante un micrófono óptico, que mejora la sensibilidad del sistema, el ancho de banda y el campo de aplicación. El micrófono óptico se basó en un diafragma de polímero delgado colocado en el centro del resonador que actúa como un transductor acústico cuyo desplazamiento se mide utilizando un vibrómetro láser doppler de fibra (FLDV) por su sigla en inglés, el cual no está limitado a frecuencias acústicas. Como diafragma se utilizó una película delgada de politetrafluoroetileno (PTFE), también conocido como teflón, debido a sus propiedades físicas, mecánicas y químicas. Por tal razón, en primera estancia se investiga y estudia las partes del detector óptico, haciendo énfasis en las dos partes, la membrana y la lectura óptica. Posteriormente es caracterizada la fuente óptica, la cual consistía en un diodo láser con realimentación distribuida que emitía a 1530 nm. Como gas de estudio fue utilizado el amoníaco debido a su relativamente baja toxicidad, y mediante el uso de herramientas de simulación y de la base de datos del HITRAN fue identificada la línea de absorción en la región del espectro del interés.

Para una correcta caracterización, diseño, validación e implementación de la arquitectura en los laboratorios de la UC3M, fue necesario la disposición de un entorno controlado para la medición de las muestras gaseosas, por tal razón se diseñó un sistema de mezclado de gases que permita manipular la concentración del gas de interés. Para la evaluación del límite de detección del sensor, se

prepararon diferentes niveles de concentración de amoníaco, lo cual permitió obtener un límite de detección mínimo en el orden de las partes por millón.

Finalmente esta tesis indaga sobre el uso de fuentes multimodo basadas en peines de frecuencia óptica, en conjunto con detección de doble peine de frecuencia (Dual-OFC, o también conocido como dual-comb) y en ampliar su rango de aplicación. Teniendo en cuenta los trabajos desarrollados en el grupo de investigación, se utilizó y caracterizó una fuente óptica de tipo Dual-OFC generada mediante un diodo láser DFB y una arquitectura con elementos electro-ópticos. Este tipo de implementación ofrece ventajas considerables, destacando una mayor potencia de cada componente espectral, menor complejidad y costo. A su vez, permiten obtener OFC con espectros relativamente planos con un número moderado de modos, y un espaciado entre modos fácilmente ajustable, cualidad destacada para la aplicación descrita en esta tesis doctoral. La detección se realiza mediante un Dual-OFC, el cual consiste en el mapeo de los modos de dos OFC con frecuencias de repetición ligeramente diferentes desde el dominio óptico al dominio de radiofrecuencia (RF), de esta manera, cada uno de los modos ópticos se mapea individualmente en el dominio de RF.

El interés en espectroscopia de las fuentes OFC se debe a que cubren un espectro relativamente ancho, adecuado para la detección de moléculas complejas y también para la detección de sustancias en estado líquido o sólido, caracterizadas por espectros de absorción expandidos y para las cuales no existen líneas de absorción bien definidas como en el caso de moléculas sencillas, como el amoníaco o el sulfuro de hidrógeno. Además, en combinación con la técnica de detección Dual-OFC permiten detectar dicho espectro prescindiendo de elementos móviles o dispersivos en detección, simplificando la parte optomecánica del sistema lo cual es beneficioso de cara al diseño de aplicaciones que han de operar fuera de un entorno de laboratorio. En esta tesis doctoral, las virtudes de las fuentes ópticas de espectro ancho mediante OFCs son validadas en un sistema espectroscópico versátil utilizado para la medición de espesores en el rango de los milímetros de materiales transparentes mediante la medición de su espectro de transmisión (efecto etalón).

Para concluir, el trabajo de esta tesis se ha publicado en tres artículos científicos en revistas reconocidas en el entorno de la investigación y destacadas en esta área. El primer artículo fue publicado en el 2017 en la "Journal of Selected Topics in Quantum electronics - IEEE", titulado "High resolution optical thickness measurement based on electro-optic dual-optical frequency comb sources", donde se destaca la implementación de una aplicación mediante el uso de una fuente multimodo usando un dual-comb electrectro-optico para la medición de espesores. Los otros dos artículos científicos fueron publicados en el 2019, uno como resultado de la estancia realizada en la Universidad técnica de Viena titulado

“Hydrogen Sulfide Detection in the Midinfrared Using a 3D-Printed Resonant Gas Cell” en el “Journals of Sensors”, centrado en el estudio y diseño de una celda resonante para la detección fotoacústica de compuestos tóxicos y el último artículo titulado “Sub-ppm-Level Ammonia Detection Using Photoacoustic Spectroscopy with an Optical Microphone Based on a Phase Interferometer” publicado en la revista “Sensors”, centrado en el diseño de un micrófono óptico para fotoacústica. Los contenidos de estas publicaciones son detallados en los capítulos 3, 4 y 5 del documento de tesis doctoral. Estos trabajos se complementan con las contribuciones a congresos como: “Comparison of Photoacoustic and Wavelength Modulation Spectroscopy in a 3D-printed resonant gas cell” (IEEE SENSORS-2017), el “Diseño e Implementación de un Sistema de Mezclado de Gases para el Estudio de Técnicas de Espectroscopia” (SAAEI-2018), y “Photoacoustic Gas Detection with Electronic and Optical Microphones,” (Optical Sensors and Sensing Congress) las cuales están incluidos parcialmente o totalmente en esta tesis.

De manera complementaria a las aportaciones sometidas en esta tesis doctoral, la experiencia adquirida ha dado lugar a otras aportaciones científicas. Se destaca un estudio publicado como Cuaderno Tecnológico de la PTC sobre “Sensores ópticos para la monitorización local y distribuida de contaminantes asociados al tráfico de vehículos”. También se han realizado contribuciones utilizando técnicas de espectroscopia para la monitorización de carreteras, que han quedado recogidas en las publicaciones a los congresos IEEE sensors del año 2017, el Latin America Optics & Photonics Conference (LAOP) de OSA en el 2016, y la participación en la preparación de una patente europea que se encuentra en fase de evaluación. Finalmente, se destaca la colaboración en el desarrollo experimental de un método de radiometría heterodina basado en un láser modulado en longitud de onda, trabajo titulado “Wavelength modulation laser heterodyne radiometry” y publicado en el 2019 en “Optics Letters”).

Tabla de Contenido

Capítulo I	1
Introducción	1
1.1. Motivación, objetivos y estructura del documento	3
1.2. Espectroscopía de absorción en gases	8
1.3. Líneas espectrales de referencia	11
1.4. Técnicas de espectroscopia	14
1.4.1. Absorción directa	14
1.4.2. Espectroscopia de absorción laser de diodo sintonizable	15
1.4.3. Espectroscopia de modulación por longitud de onda	17
1.5. Fuentes ópticas	20
1.5.1. Láseres de semiconductor	21
1.5.2. Láseres de cascada cuántica	22
1.5.3. Peines de frecuencia ópticos	24
1.6. Figuras de merito	26
 Capítulo II	 29
Espectroscopia Fotoacústica	29
2.1. Efecto fotoacústico	31
2.2. Esquema básico de un sistema PAS	33
2.3. Cavidades resonantes	35
2.3.1. Modos de resonancia en una celda cilíndrica	36
2.3.2. Pérdidas y factor de calidad	38
2.3.3. Resonador acústico unidimensional	40
2.4. Técnicas de espectroscopia fotoacústica	42
2.4.1. Espectroscopia fotoacústica por modulación de la longitud de onda	42
2.4.2. Espectroscopia fotoacústica mejorada por cavidad óptica resonante	43
2.4.3. Espectroscopia fotoacústica mejorada por cuarzo	44
2.4.4. Espectroscopia fotoacústica mejorada con medida óptica	46
2.4.5. Figuras de mérito para las técnicas PAS	47
 Capítulo III	 51
Diseño y validación en la detección de H₂S de una celda fotoacústica resonante de fabricación 3D	51
3.1. Diseño de una celda fotoacústica resonante	55
3.1.1. Diseño de una celda fotoacústica resonante	55

3.1.2	Selección de la geometría y longitudes	56
3.1.3	Reducción de ruido	58
3.1.4	Fabricación de una celda resonante para espectroscopia fotoacústica en impresora 3d.	60
3.1.4	Caracterización de la celda fotoacústica	62
3.2.	Detección de bajas concentraciones de Sulfuro de Hidrogeno	65
3.2.1	Sistema de detección fotoacústica	65
3.2.2	Caracterización de la fuente óptica en el infrarrojo medio	67
3.2.3	Validación	68
3.3.	Discusión de resultados	71
 Capítulo IV		74
<i>Diseño e implementación de un micrófono óptico como sensor Acústico en un sistema PAS, validado en la detección de amoniaco en el NIR</i>		74
4.1.	Detector de la señal fotoacústica mediante un micrófono óptico.	77
4.1.1	Deformación de una membrana circular utilizada como detector acústico	77
4.1.2	Características de una membrana circular utilizada como diafragma en un micrófono óptico	78
4.2.	Interferómetro óptico para la medida de la deformación en una membrana	81
4.3.	Sistema de mezclado y control de gases	84
4.3.1	Diseño del sistema	84
4.3.2	Implementación del sistema	85
4.4.	Caracterización de un láser semiconductor en el infrarrojo cercano	88
4.5.	Detección de bajas concentraciones de Amoniac	91
4.5.1	Selección de la línea de absorción	91
4.5.2	Caracterización de la celda resonante y sistema multipaso.	93
4.5.3	Sistema de generación y detección fotoacústica	96
4.5.4	Linealidad y sensibilidad del sistema de detección de amoniaco	98
4.5.5	Determinación de la profundidad óptima de modulación de longitud de onda	100
4.5.6	Validación	101
4.6.	Discusión de resultados	104
 Capítulo V		107
<i>Diseño y Validación de aplicaciones basadas en Peines de frecuencia ópticos.</i>		107
5.1.	Validación de una fuente OFC.	111
5.1.1	Espectro de transmisión de un etalón	111
5.1.2	Arquitectura de medición basada fuentes OFCs	114
5.1.3	Caracterización Dual-OFC	115
5.1.4	Adquisición y procesamiento	117
5.1.5	Validación	118

5.2. Discusión de resultados	120
Capítulo VI	124
Conclusions and future work	124
6.1. Conclusions	126
6.2. Future work	131
ANEXOS	134
A. Características espectrales de las líneas de absorción	135
• Ancho de línea naturales	135
• Variación en el Ancho de línea por desplazamiento Doppler	136
• Variación en el Ancho de la línea por Colisiones	138
• Forma de línea – Perfil Voigth	139
• Datos y parámetros proporcionados por la base de datos del HITRAM para las moléculas e isótopos	140
B. Generación de la señal acústica	142
• Generación de calor	142
• Generación de la onda acústica	143
BIBLIOGRAFÍA	149

Capítulo I

Introducción

1.1. Motivación, objetivos y estructura del documento

En la actualidad existe un gran interés en la detección de sustancias peligrosas, contaminantes ambientales y compuestos que afecten la salud humana, por tal razón son necesarios la investigación, el diseño e implementación de técnicas, así como el uso de sensores y herramientas para realizar una detección efectiva de dichas sustancias. Las técnicas basadas en espectroscopia óptica se destacan por la alta sensibilidad, confiabilidad, portabilidad y rapidez en la medida, por ello son utilizadas para la caracterización de materiales en diferentes estados, donde sobresale la determinación de la concentración en muestras gaseosas, su composición o sus características de temperatura y presión.

El trabajo presentado en esta tesis doctoral se enfoca en la investigación y desarrollo de aplicaciones, sensores y herramientas basadas en técnicas espectroscópicas y en el uso de fuentes ópticas en diferentes partes del espectro para la detección y caracterización de sustancias potencialmente peligrosas.

Diferentes técnicas basadas en espectroscopia óptica son ampliamente utilizadas en la detección de sustancias peligrosas en estado gaseoso, como lo son los compuestos orgánicos volátiles [1], y contaminantes que afectan al medio ambiente [2][3][4], en aplicaciones industriales [5], control de procesos [6], monitoreo ambiental [7][8][9], entre otras. El esquema general de un sistema basado en espectroscopia óptica se muestra en la Figura 1; Estos sistemas son la integración de diversas partes, destacándose las fuentes ópticas, las cuales se seleccionan en un rango de longitudes de ondas específicas, según la característica espectral del medio en prueba. Otra de las partes importantes es la muestra, la cual se puede ver afectada por el lugar de confinamiento. La interacción muestra-confinamiento puede desempeñar un papel muy importante en la respuesta característica de los sistemas de medición. De manera general, la sensibilidad y el límite de detección en un sistema de espectroscopia dependen de la longitud de interacción entre el haz de luz y la muestra, por lo que los sistemas suelen ser complejos y voluminosos cuando se quieren detectar concentraciones muy bajas de un gas. La última parte es el sistema de detección, cuya implementación depende fundamentalmente del tipo de fuente óptica.

Figura 1. Esquema básico de un sistema basado en espectroscopia óptica compuesto por una fuente óptica, muestra, detección, procesamiento y análisis.

En las técnicas de espectroscopia que miden directamente la absorción de la muestra, la fuente óptica utilizada puede ser de espectro ancho o de espectro estrecho. Cuando se utiliza una fuente de espectro ancho que abarque gran parte del espectro, es posible identificar múltiples compuestos. En este caso, la discriminación espectral se realiza mediante diferentes técnicas en detección, que incluyen tanto elementos ópticos para realizar la separación espectral como técnicas de procesamiento y análisis para obtener la información de los espectros adquiridos [10]. La detección de varios compuestos también puede ser implementada mediante fuentes de espectro estrecho, para lo cual son necesarios varios emisores o fuentes sintonizables para la identificación de los picos de absorción de las moléculas que se pretende identificar en la muestra [11]. No obstante, los sistemas basados en fuentes de espectro ancho, para poder identificar trazas de gases contaminantes, requieren resolución espectral, velocidad e integrabilidad, lo que se está consiguiendo en la actualidad gracias al desarrollo de fuentes ópticas multimodales basadas en peines de frecuencias ópticas duales (Dual-OFC o Dual-Comb, por su nombre en inglés)[12][13][14].

También hay técnicas, como la espectroscopia fotoacústica (PAS, Photoacoustic Spectroscopy, por su nombre en inglés), en la que la absorción se mide de manera indirecta gracias al efecto termoacústico que genera en la muestra la interacción con un haz de luz modulado. Comparadas con la medida directa de la absorción, la sensibilidad no depende directamente del camino óptico de interacción, lo que permite la detección de trazas utilizando volúmenes pequeños de muestra, lo que contribuye a la miniaturización y al desarrollo de nuevos sensores y celdas de confinamiento.

Como resultado del estudio de todas las partes de un sistema de espectroscopia y teniendo en cuenta una proyección hacia aplicaciones de monitorización ambiental e industriales, una de las motivaciones de esta tesis doctoral es explorar la espectroscopia fotoacústica, enfocando la investigación al

desarrollo y diseño de arquitecturas eficientes en la detección de sustancias peligrosas en un amplio rango del espectro electromagnético. Otra de las motivaciones en esta tesis es explorar nuevas aplicaciones prácticas con fuentes ópticas de espectro ancho basadas en doble peines de frecuencias ópticas. La estructura general de esta tesis abarca cuatro objetivos principales:

1. Conocer en detalle todas las partes de un sensor basado en técnicas de espectroscopia para la detección de sustancias gaseosas peligrosas y altamente contaminantes, en condiciones ambientales normales, donde se investigan y proponen diferentes arquitecturas, buscando mejorar las partes del sistema, aprovechando la versatilidad de estas técnicas, diseñando sistemas de bajo coste, eficientes y con excelentes prestaciones; que permitan una adecuación eficaz según los requerimientos de las diversas áreas de aplicación, mediante validación de los sistemas completos, incluida la generación de la señal fotoacústica, esquemas y técnicas de detección, en diversas partes del espectro electromagnético, utilizando diferentes tipo de fuentes ópticas y herramientas.

2. La implementación, validación y evaluación de las figuras de mérito de sistemas de espectroscopia óptica basados espectroscopia fotoacústica en diferentes rangos del espectro electromagnético, como lo son el infrarrojo cercano y el infrarrojo medio. Estos sistemas de espectroscopia serán utilizados para la caracterización, medición y detección de sustancias peligrosas en estado gaseoso.

3. El diseño y fabricación de diferentes partes de la arquitectura de los sistemas de medición, donde se enfatiza en el diseño de celdas resonantes y de sensores ópticos para mejorar la señal en sistemas fotoacústicos, buscando reducir la complejidad, el coste, tiempo de implementación y mejorando en versatilidad, límite de detección y sensibilidad.

4. La implementación de fuentes ópticas de espectro ancho basadas en peines de frecuencias ópticas y de métodos de detección para la caracterización de compuestos en diferentes aplicaciones, validada mediante la caracterización de compuestos en estado sólido y su extensión a otras aplicaciones.

Teniendo en cuenta estos objetivos, esta tesis se estructura en 6 capítulos, donde este capítulo I continúa con un recuento detallado de las principales partes que componen los sistemas espectroscópicos basados en la absorción, donde se enfatizará en las fuentes ópticas utilizadas principalmente en los rangos del espectro del infrarrojo cercano y medio. A su vez, se hará un repaso de las técnicas de espectroscopía más utilizadas para la detección de sustancias gaseosas mediante la absorción. También, en este capítulo son nombradas herramientas y aplicaciones para la simulación y obtención del espectro de las moléculas en estado

gaseoso. Este capítulo se complementa por medio del Anexo A, donde se describirá detalladamente las características espectrales de las líneas de absorción de los compuestos

En el Capítulo II se presentará una descripción del estado del arte de la espectroscopia fotoacústica, y de las técnicas actualmente utilizadas para la detección fotoacústica. Este análisis será la piedra angular para comprender el potencial de esta técnica, el nivel actual de desarrollo y la relevancia de las aportaciones realizadas en este trabajo de tesis doctoral. Definiendo como medida de comparación figuras de mérito implementadas en estos estudios. Este capítulo se complementa con el Anexo B, donde se completará información acerca de los fenómenos físicos de generación de la señal fotoacústica.

En el Capítulo III, se investiga, describe y presenta una arquitectura de espectroscopia fotoacústica en el infrarrojo cercano, basada en el estudio detallado de las celdas resonantes, su diseño y su fabricación por medio de una impresora 3D, tras la elección de un material idóneo que no sea afectado por el compuesto en detección. El sistema se valida mediante la detección de una línea de absorción del Sulfuro de Hidrógeno (H_2S) en el infrarrojo medio. Se destaca el uso de un láser de cascada cuántica el cual permite la integración con otras técnicas como detección del segundo armónico en modulación de longitud de onda, entre otras, lo que hace del sistema propuesto una arquitectura versátil y que permite sintonizar la línea de absorción de interés.

El Capítulo IV presentará una contribución a las arquitecturas de espectroscopia fotoacústica centrada en el modo de detección de la señal acústica. Se presenta la implementación y validación de un sistema PAS para la detección de Amoniaco (NH_3) en el infrarrojo próximo basado en un micrófono óptico. Este micrófono fue implementado por medio de una membrana delgada y lectura óptica de las vibraciones, cuyas ventajas son resistencia a compuestos corrosivos dado el material elegido para la membrana y, a su vez, inmunidad a interferencias electromagnéticas debido a la lectura óptica de las vibraciones producidas en la membrana.

En el Capítulo V, se describe la implementación y caracterización detallada de una fuente óptica de tipo Dual comb (peine de frecuencias ópticas duales). La arquitectura de la fuente dual comb implementada en el infrarrojo próximo se basa en un diodo láser y componentes electro-ópticos. El estudio realizado destaca la versatilidad de la fuente implementada en cuando a la capacidad de configuración de las características espectrales de la fuente resultante, es decir, la zona del espectro, su anchura espectral y su resolución (separación entre las frecuencias ópticas del peine). La validación se realizó por medio de la medición de espesores

en rangos de mm (espectro de transmisión de un etalón), demostrando que los dual comb son fuentes ópticas versátiles que permite su uso y adecuación en un amplio espectro de aplicaciones que requieren de manera simultánea ancho espectral, resolución espectral y velocidad de respuesta.

Finalmente, el Capítulo VI reunirá las principales conclusiones de esta disertación y propondrá algunas de las principales perspectivas para el trabajo futuro. Posteriormente, se adjuntan los anexos y las contribuciones científicas generadas en el desarrollo de esta tesis.

1.2. Espectroscopía de absorción en gases

La absorción es el fenómeno físico por el que un material absorbe energía electromagnética. La variación en función de la frecuencia o longitud de onda es conocida como el espectro de absorción. El espectro de absorción depende fundamentalmente de la composición atómica y molecular del material [15][16], pero su forma varía debido a la variación de factores como: estado del compuesto, presión, temperatura y concentración. El espectro de absorción es exclusivo de cada molécula. Por tal razón, campos de estudio como la espectroscopia de absorción, se basan en ese principio para la identificación y detección eficiente de compuestos, mediante sus espectros de absorción característicos. En la Figura 2 se muestran los espectros de absorción para diferentes moléculas en estado gaseoso, por ejemplo: compuestos contaminantes generados por los vehículos como el monóxido y dióxido de carbono ($\text{CO} - \text{CO}_2$), óxido nitroso (N_2O), amoníaco (NH_3) y otros como el vapor de agua (H_2O) y el Cloruro de Hidrogeno (HCl), en las bandas del infrarrojo cercano y medio.

Figura 2. Espectros de absorción de gases contaminantes del aire

Una molécula absorbe radiación en aquellas frecuencias cuya energía del fotón coincide con la diferencia de energía entre dos de sus estados mecánicos-cuánticos. La absorción que se produce debido a una transición entre estos estados se conoce como una línea de absorción y muchas de estas líneas componen el espectro de absorción característico de la molécula. Al igual que los electrones, el movimiento molecular está regido por la mecánica cuántica, en consecuencia la energía de las moléculas se cuantifica debido a la rotación y vibración de sus enlaces moleculares. Por ejemplo, el enlace químico de una molécula actúa como un sistema masa resorte a nivel cuántico, lo que genera diversos estados vibracionales, y a su vez, en la mecánica cuántica existen niveles de energía para cada momento angular y eje de rotación molecular, generando diversos estados rotacionales. Cada nivel vibracional tiene cierta cantidad de estados o bandas de rotación dentro de él. Por tal razón estos cambios mecánicos-cuánticos pueden ser debido a la rotación, por vibraciones, líneas electrónicas y/o transiciones rotacionales-vibracionales de las moléculas (cambio entre estados vibracionales y rotacionales a la vez). Los cambios del estado rotacional y vibracional de las moléculas se encuentran típicamente en el espectro de las microondas y en la región del infrarrojo medio, respectivamente. Una combinación de estos dos, debido a las transiciones de rotación-vibración, genera nuevas líneas de absorción. También, un cambio en el estado electrónico de un átomo o molécula genera líneas electrónicas que se encuentran típicamente en la región visible y ultravioleta.

El proceso óptico más importante para la detección espectroscópica de gases, se basa en la absorción. Sucede cuando una molécula absorbe la radiación electromagnética, es decir, los fotones son absorbidos por el material, esto ocurre cuando la energía del fotón (proporcional a su frecuencia) coincide con la diferencia de energía entre algún estado cuántico electrónico, vibracional o rotacional. La espectroscopia de absorción es una técnica que puede ser implementada mediante el uso de diversas herramientas o un conjunto de ellas para crear sistemas (sensores, métodos y técnicas) que permiten determinar si una sustancia en particular está presente en una muestra y permite además cuantificar y determinar su características de presión y temperatura en aplicaciones de detección de gases peligrosos en la industria [17], contaminantes del medio ambiente [9][18] en un amplio rango espectral [19][20].

La detección de gases mediante espectroscopia de absorción se basa en la aplicación de la Ley de Beer-Lambert [21], la cual permite calcular la intensidad de luz transmitida a través de un medio como:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)l} \quad 1$$

donde I es la intensidad de luz transmitida a través del medio, I_0 es la luz que incide sobre el medio con una longitud de onda específica, $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción de la muestra (típicamente con unidades de cm^{-1}) y l es la longitud de trayectoria óptica (típicamente con unidades de cm).

Habitualmente, los parámetros de intensidad transmitida e incidente son medidos y la longitud óptica es conocida, por tal razón la Ley de Beer-Lambert permite obtener de forma experimental el coeficiente absorción de una sustancia en estudio, por medio de la siguiente expresión:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{l} * \ln \frac{I}{I_0} \quad 2$$

A partir del coeficiente de absorción medido, permite a su vez conocer la concentración, debido a ser este, uno de los parámetros de interés en los estudios de detección de sustancias, y puede ser obtenida por medio de la siguiente expresión [22]:

$$C = \frac{K * \alpha(\lambda)}{S_n * f(T,P) * l} \quad 3$$

donde, K es una constante para obtener la concentración en partes por millón (ppm), $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción (obtenido en la ecuación 2), l es la longitud del camino óptico, S_n es la intensidad espectral de la línea y $f(T,p)$ es la función de forma de línea dependiente de la temperatura y la presión. Estos parámetros, pueden ser obtenidos mediante el uso de herramientas de simulación como será descrito en el siguiente numeral.

Finalmente, como se observa en la ecuación 3, la función de forma de la línea depende de parámetros como temperatura y presión, los cuales afectan las características espectrales de las líneas de absorción, como son descritos en el Anexo A.

1.3. Líneas espectrales de referencia

Las líneas de absorción de las moléculas más importantes a nivel ambiental han sido caracterizadas y ampliamente detalladas mediante programas y aplicaciones de simulación de espectros. Estas aplicaciones son herramientas que incorporan modelos que describen los espectros de absorción teniendo en cuenta los parámetros que afectan el mismo. Entre las aplicaciones más utilizadas se encuentra el uso de la base de datos del HITRAN (Por su acrónimo en inglés *High-resolution transmission molecular absorption database*), la cual es una compilación de parámetros espectroscópicos, que son interpretados por un programa computacional para predecir y simular la transmisión y emisión de luz de diferentes compuestos.

HITRAN es una base de datos administrada por la División de Física Molecular y Atómica del Centro Harvard-Smithsonian de Astrofísica en Estados Unidos y que continuamente se está actualizando debido al trabajo desarrollado por cientos de investigadores a nivel mundial. Su inicio se remonta a 1960 y comenzó con espectros que cubrían la región espectral de 1 a 100 μm de los siete compuestos principales en la atmosfera terrestre (H_2O , CO_2 , O_3 , N_2O , CO , CH_4 , y O_2) [23]. En las últimas décadas suele ser actualizada cada 4 años, y en su última versión (2016) incluye 48 moléculas (e isótopos), y permite hacer simulaciones para obtener los espectros del coeficiente de absorción, sección transversal de absorción, función de absorción, transmitancia y radiancia de todas las moléculas incluidas en su base de datos.

En la base de datos HITRAN se almacena para cada molécula y sus respectivos isótopos un listado con todas las transiciones moleculares. Para cada transición molecular está almacenado el número de onda a la que ocurre, la intensidad de dicha transición (S_n en la ecuación 3) y una serie de parámetros que permiten calcular la forma del espectro de absorción alrededor de la línea de absorción (función $f(T,p)$ en la ecuación 3). Las funciones de referencia, así como sus parámetros se describen en detalle en el Anexo A. Para simular un espectro de absorción haciendo uso de la información de HITRAN se debe seguir los siguientes pasos:

- A. Descargar los datos de HITRAN en el rango espectral deseado. Mediante la selección de la molécula de interés (mol_name), y los identificadores de molécula e isotopo (M e I). Selección del rango espectral deseado de la simulación (WNmin y WNmax).
- B. Simular el espectro. Se debe seleccionar el tipo de simulación que se desea (absorción, transmisión...), el perfil de línea (Voigt, Lorentz, Doppler, SDVoigt, los principales perfiles fueron explicados en el Anexo A.), los parámetros de temperatura y presión; para obtener los espectros de absorción, transmisión y radiancia es necesario suministrar la longitud del camino óptico.

Por ejemplo, para simular el espectro de absorción del agua entre 1529 nm y 1531.4 nm, directamente desde su aplicación, se debe especificar el rango de número de onda, entre 6530 a 6540 cm^{-1} y ésta nos da como resultado una gráfica donde se muestra cada transición y la intensidad asociada a cada transición dependiente del isótopo (Figura 3). A su vez, genera un archivo que se puede descargar con los principales datos de cada punto de transición, descritos en la Tabla 4 y Tabla 5 del Anexo A.

Figura 3. Intensidad de transición para diferentes isótopos del H₂O generados mediante simulación implementada en la página del HITRAN.

Tal y como se detalla en el Anexo A y es descrito en la ecuación 3, las características de las líneas de absorción, en particular el ancho espectral a mitad

del máximo o FWHM (por su nombre en inglés) son afectadas por dos factores fundamentales, la temperatura y la presión a la que se encuentra la molécula, por tal razón mediante los parámetros definidos en la base de datos del HITRAN, es posible observar el comportamiento de las líneas de absorción en función de estos factores, debido a que permite modificar los parámetros ambientales y teniendo en cuenta los parámetros internos del exponente de dependencia de temperatura y de cambio de línea inducido por la presión. A su vez, con estos datos, se puede simular el espectro con unas condiciones de concentración, presión y temperatura a partir de los modelos que describes en el Anexo A. Es importante aclarar que estos modelos funcionan bien para presiones y temperaturas cercanas a condiciones normales, para altas temperaturas estos modelos no valen y de ahí el desarrollo de HITEMP (High-temperature molecular spectroscopic database, por su nombre en inglés) [24]. En la Figura 4 se muestran distintas simulaciones para vapor de agua (H_2O) en el aire en distintas condiciones de presión y temperatura con concentración del 1%.

Figura 4. Línea de absorción del H_2O en el aire a diferentes valores de temperatura y presión.

Hay que aclarar, que la simulación consulta todos los parámetros propios de cada molécula, y la forma de hacerlo es mediante los identificadores, posteriormente se configura el tipo de simulación y se debe de suministrar los datos descritos y nombrados en las tablas del Anexo A.

1.4. Técnicas de espectroscopia

Para la detección de sustancias gaseosas se han desarrollado una variedad de técnicas, arquitecturas y esquemas que permiten la identificación oportuna de una o varias líneas de absorción, con alta sensibilidad, amplio rango de medición y de diferentes niveles de complejidad. Un esquema básico fue mostrado en la Figura 1, donde sobresalen la fuente de emisión (serán abordadas en secciones posteriores), la muestra, el esquema y las técnicas de detección. A continuación son descritas las principales técnicas de espectroscopía de absorción.

1.4.1. Absorción directa

La espectroscopía de absorción directa (DAS, Direct absorption spectroscopy) es la más simple de las técnicas de absorción. En DAS, se envía un haz de luz a través de una muestra de gas y la intensidad transmitida se mide con un detector. Si la longitud de onda de la luz está cerca de una línea de absorción, la luz se absorbe y la intensidad transmitida disminuye. La concentración de las especies absorbentes puede calcularse a partir del cambio relativo de la intensidad de acuerdo con la ley de Lambert-Beer (Ecuación 1).

En la Figura 5 se muestra un sistema básico de detección directa. En el cual se envía luz con intensidad I_0 a través de una muestra absorbente de longitud L y la intensidad transmitida I se mide con un fotodetector en función de la longitud de onda λ . La señal del detector es proporcional a la potencia incidente.

Figura 5. Sistema básico de detección directa DAS, conformado por un emisor que puede ser una fuente de espectro ancho o banda estrecha, una celda de camino óptico L que contiene la muestra y un detector.

Las características ópticas del emisor pueden ser variadas, pudiéndose utilizar fuentes de espectro ancho o de espectro estrecho. En el caso de utilizar una fuente de espectro ancho, la selectividad espectral se puede lograr mediante el uso de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) en combinación con filtros de banda espectral [25]. No obstante, requiere de equipos robustos en detección y un análisis detallado para la descomposición espectral. Una alternativa más reciente, son los sistemas basadas en peines de frecuencia ópticos o el doble peine de frecuencias ópticas, que permiten una fácil identificación del espectro como será descrito en secciones posteriores.

Como fue mencionado, esta técnica también puede ser implementada mediante el uso de fuentes ópticas de espectro angosto como los láseres. Para su implementación resulta muy ventajoso el uso de láseres de semiconductor, los cuales permiten que su longitud de onda de emisión se pueda ajustar mediante la sintonización de la corriente y temperatura de funcionamiento por medio de un controlador, fijándose en una longitud de onda igual a la de una línea de absorción. Gracias a la facilidad de los láseres para sintonizar su longitud de onda, es posible barrer un espectro en longitud de onda, o en otras palabras se puede barrer en su totalidad una o más líneas de absorción, este es el principio básico de una de las técnicas de espectroscopía de absorción más utilizadas, las cuales en conjunto con otras técnicas ampliamente implementadas, serán explicadas con más detalle en los siguientes numerales.

1.4.2. Espectroscopia de absorción laser de diodo sintonizable

La espectroscopía de absorción láser de diodo sintonizable (TDLAS, Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, por su nombre en inglés) se ha desarrollado durante varias décadas y es actualmente una técnica de análisis más atractiva para medir la concentración de ciertas especies en una mezcla gaseosa

utilizando láseres de diodos sintonizables y espectrometría de absorción directa. TDLAS muestra alta sensibilidad y selectividad, respuesta rápida y permite la detección de diferentes líneas espectrales. Su principio de funcionamiento consiste en el barrido de la longitud de onda de una fuente óptica a lo largo de una línea de absorción. Siendo los láseres las fuentes ópticas más utilizadas, debido a la facilidad para definir la longitud de onda de emisión, mediante la sintonización de la corriente y temperatura. Debido a que el espectro resultante en TDLAS es la forma de la línea de absorción, y teniendo en cuenta las características descritas en el anexo A, es posible no solo determinar la absorción, sino también, permite medir la temperatura, la presión, la velocidad y el flujo del gas bajo observación [26][27][28]. Por tal razón, TDLAS es la técnica de absorción basada en láser más común para evaluaciones cuantitativas de especies de gases en el monitoreo de la contaminación atmosférica [29], control de procesos industriales [30][31], el análisis médico del aliento [32], análisis químico [33] entre otras.

Las partes más importantes de cualquier configuración TDLAS son mostradas en la Figura 6, las cuales son: la detección y la emisión por medio un diodo láser, el cual es modulado por medio de una señal (habitualmente diente de sierra de baja frecuencia) que modifica la corriente o la temperatura de funcionamiento del láser, es decir, la longitud de onda de emisión del láser para barrer un determinado rango de longitud de onda que abarque una línea de absorción.

Figura 6. Arquitectura de un sistema basado en espectroscopía de absorción láser de diodo sintonizable, conformado por un emisor láser sintonizado por medio del controlador láser a una longitud de onda coincidente con una línea de absorción del gas en estudio, un generador de señales que genera una señal para barrer la línea de absorción (normalmente una señal triangular), un divisor del haz óptico para generar un segundo camino para la compensación de derivas, la muestra, detector de la señal transmitida y detector de la señal de referencia

Un inconveniente de esta técnica es que su sensibilidad está limitada por el ruido de baja frecuencia en la señal, que se origina principalmente por el ruido de intensidad del láser, inestabilidades mecánicas y otras fluctuaciones externas.

Para mitigar variaciones del sistema, se suele derivar una señal de referencia separada del propio láser, y posteriormente son detectadas y procesadas para compensar derivas. En principio, los enfoques de doble haz que dividen el haz de la señal en uno que pasa a través del medio de absorción, y en un haz de referencia, que no pasa a través del medio de absorción, debe permitir compensar las derivas y cambios en la potencia de emisión. Esta configuración requiere el uso de dos detectores y en la práctica, las mediciones convencionales de doble haz están limitadas por los requisitos de equilibrio en los dos canales de detección.

El ruido de baja frecuencia a menudo se conoce como el ruido $1/f$, porque su espectro de potencia escala aproximadamente con la inversa de la frecuencia. La influencia del ruido $1/f$ puede reducirse enormemente cambiando la detección a frecuencias más altas con el uso de técnicas de modulación. El método de modulación tradicional para aumentar la SNR (signal-to-noise ratio, por su nombre en inglés) en la espectrometría de absorción láser es modular el haz con un chopper mecánico (modulación en amplitud) y utilizar un amplificador Lock-in en el detector; el cual está compuesto de un detector homodino (etapa de radio frecuencia sintonizada a la frecuencia de modulación) y un filtro paso bajo, que sirve para mejorar la relación señal a ruido. Esta técnica tiene algunos problemas debido a la frecuencia del chopper o cuando la señal de fondo es de baja frecuencia e introduce vibraciones mecánicas adicionales. Por tal razón la modulación por longitud de onda se ha vuelto muy importante y la cual será descrita a continuación

1.4.3. Espectroscopia de modulación por longitud de onda

En la espectroscopia por modulación de longitud de onda, WMS (Wavelength Modulation Spectroscopy, por su nombre en inglés), la luz láser se modula por medio de dos señales, una señal de frecuencia baja que permite barrer la región de interés (como en TDLAS) y una señal de frecuencia más alta (f_m , generalmente en el rango de los kHz) que conduce a una modulación de la longitud de onda transmitida en la vecindad de la transición [34]. Esta técnica se implementa habitualmente mediante la modulación en corriente de un diodo láser, lo que conlleva que aparezca una modulación residual de la intensidad. La señal

del detector resultante se demodula luego en un número entero múltiplo de la frecuencia de modulación ($n \cdot f_m$, donde $n = 1, 2, 3, \dots$), con el uso de un amplificador Lock-in. La Figura 7 muestra cómo mediante la combinación de dos tipos de modulación, la primera por medio de un barrido de la línea de absorción mediante una señal habitualmente triangular (m_1) y la segunda por una pequeña señal sinusoidal (m_2), la cual interactúa con la forma de la línea de absorción. En función de la profundidad de la modulación en longitud de onda en relación al ancho de la línea de absorción, se pueden generar eficientemente armónicos de la señal. Generalmente se realiza la detección del segundo armónico, debido a que no tiene componente DC y proporciona un máximo en el centro de la línea. La amplitud y forma del segundo armónico tiene una relación directa del índice de modulación, en otras palabras, de la amplitud de la modulación sinusoidal (m_2) [35].

Figura 7. Señal del segundo armónico (derecha) generada cuando una línea de absorción es barrida con un láser modulado en longitud de onda con una señal.

Este procedimiento aumenta significativamente la sensibilidad; mientras que el TDLAS típicamente puede detectar absorbancias (relación logarítmica de la potencia transmitida y recibida, ecuación 2) en el rango de 10^{-2} a 10^{-3} , la técnica WMS puede detectar la absorbancia hasta 10^{-5} a 10^{-6} [36]. WMS es una técnica popular y simple de implementar sin requerir una electrónica compleja. Aunque, en teoría, no requiere una señal de compensación, como en TDLAS, generalmente están limitadas por la modulación de amplitud residual, ya sea del láser o de múltiples reflexiones en el sistema óptico (efectos de etalón).

La técnica WMS no solo permite mejorar el límite de detección, sino, y como fue mencionado anteriormente reduce el efecto del ruido $1/f$, lo cual permite mejorar la relación señal a ruido (SNR), debido a que aprovechan el hecho de que el ruido generalmente disminuye con el aumento de la frecuencia y mejoran la SNR

al codificar y detectar la señal de absorción a una frecuencia alta, donde el nivel de ruido es bajo.

WMS con detección de segundo armónico (2f-WMS), es una técnica muy popular que puede lograr una alta SNR con una configuración relativamente simple [37]. Sin embargo, la detección de armónicos más altos de WMS es más adecuada para reducir el efecto del ruido debido a realizar la detección en frecuencias más grandes y resolver los efectos superpuestos de otras especies gaseosas a presiones bajas, ya que permite una identificación más clara del pico de absorción [38], lo que proporciona información más precisa sobre los gases. Como resultado, WMS es una de las técnicas espectroscópicas más utilizadas para aplicaciones industriales en la actualidad.

1.5. Fuentes ópticas

Para la implementación de métodos espectroscópicos es posible usar diferentes tipos de fuentes ópticas, las cuales pueden ser clasificadas según diferentes parámetros como su característica espectral, longitud de onda de emisión, potencia, entre otras. En la clasificación según su característica espectral, se divide en las fuentes ópticas de banda estrecha y banda ancha. En las primeras se encuentran los láseres de semiconductor que emiten en diferentes longitudes de onda entre el visible e infrarrojo medio ($0.3\ \mu\text{m}$ a $10\ \mu\text{m}$) y donde se destacan los láseres con realimentación distribuida (DFB- distributed feedback laser, por su nombre en inglés) emitiendo en el infrarrojo cercano ($0.7\ \mu\text{m}$ a $2.5\ \mu\text{m}$) y los láseres de cascada cuántica (QCL, Quantum Cascade Laser) emitiendo en el infrarrojo medio ($2.5\ \mu\text{m}$ – $11\ \mu\text{m}$). En la actualidad, la zona del infrarrojo medio ha tomado mucha importancia, debido a que en esta zona, como fue mencionado anteriormente, existen las frecuencias fundamentales de las moléculas, en otras palabras, se encuentran ubicadas las líneas de absorción principales de las moléculas, por tal razón están siendo ampliamente utilizados los sistemas basados en fuentes QCL.

Dependiendo la aplicación o la técnica de espectroscopia implementada, puede ser necesario el uso de uno u otra fuente de luz, por ejemplo, en algunas aplicaciones como WMS, se busca que la fuente de luz sea monocromática, es decir, que el ancho del espectro de emisión sea lo más estrecho posible, y menor al ancho de la línea de absorción, para poder barrer de forma eficiente la línea absorción y generar una buena respuesta. Es ahí donde los láseres sobresalen sobre otras fuentes de emisión.

No obstante, para algunas aplicaciones, las mediciones requieren que los sistemas espectroscópicos tengan un gran ancho de banda espectral, que permita la observación de la estructura del nivel de energía global de muchas especies atómicas y moleculares diferentes [39]; también, alta resolución espectral para la identificación y análisis cuantitativo de características espectrales individuales [40], una alta sensibilidad para la detección de trazas de átomos o moléculas y para la identificación de características espectrales débiles, en conjunto con un tiempo de adquisición espectral rápido, que aprovecha la alta sensibilidad, para el estudio

de la dinámica. Todas estos requisitos pueden ser logradas mediante la implementación de un nuevo tipo de fuentes ópticas, basado en la generación de trenes de pulsos ultrarrápidos, los cuales generan un espectro electromagnético basado en una serie de modos discretos y equiespaciados, conocido como un peine de frecuencias ópticas (OFC, Optical Frequency comb, por su sigla en inglés) [41] .

En los apartados siguientes se describen dos tipos de fuentes ópticas de ancho espectral estrecho: los láseres de semiconductor en el infrarrojo cercano y los láseres de cascada cuántica que emiten en el infrarrojo medio, utilizados como fuentes ópticas para la detección de gases e implementados en las arquitecturas expuestas en el Capítulo III y IV. Finalmente se describe una fuente OFC (también conocida simplemente como comb o fuente multimodo), utilizada como fuente de espectro ancho para la caracterización de compuestos en estado líquido y/o sólido como será descrito en el capítulo V.

1.5.1. Láseres de semiconductor

Las fuentes de luz más utilizada en el infrarrojo cercano son los láseres de semiconductor, debido a su estrecho ancho de línea espectral, sintonización en longitud de onda, aunque en menor rango que otros dispositivos láseres, y sus excelentes prestaciones y relativo bajo costo.

Los diodos láser DFB tienen una mayor eficiencia espectral que el Fabry-Perot debido a las diferencias en el diseño de su cavidad resonante. Los láseres DFB tienden a ser mucho más estables que los láseres Fabry-Perot y se usan con frecuencia cuando se necesita una operación de modo único, debido a que en cavidades Fabry-Perot más de un modo es emitido por el láser. Además, el cambio de temperatura en el dispositivo produce un cambio en las dimensiones de la estructura interna del dispositivo, por ende es posible controlar la emisión de luz a una longitud de onda específica variando las condiciones de polarización del dispositivo.

Dependiendo del material semiconductor, se determina la longitud de onda del haz emitido. Habitualmente en láseres DFB y Fabry-Perot son utilizados una combinación de materiales de banda de energía baja y alta, como el arseniuro de galio (GaAs), el arseniuro de aluminio y galio (AlGaAs), y el fosfuro de arseniuro de indio y galio (GaInAsP), lo que produce una longitud de onda de emisión en el infrarrojo cercano. Otro tipo de láser semiconductor relevantes en espectroscopia son los diodos láser de emisión superficial con cavidad vertical (VCSEL, Vertical-

cavity surface-emitting lasers, por su nombre en inglés), como su nombre lo indica, tienen el eje de la cavidad óptica a lo largo de la dirección del flujo de corriente en lugar de perpendicular al flujo de corriente como en los diodos láser convencionales, lo que produce que la radiación salga por la superficie y no por el borde. Este tipo de láseres tienen ventajas respecto a los de emisión lateral sobre todo en el proceso de fabricación, ya que pueden ser implementados muchos de ellos en una sola oblea de silicio, e incluso pueden ser probados y validados durante el proceso, lo que reduce los costes de producción, y son de interés en aplicaciones de espectroscopia por su bajo coste, respecto a otros láseres.

En general los láseres de semiconductor son fuentes de luz muy eficientes, y gracias al desarrollo en las telecomunicaciones ópticas, sobre todo en las ventanas 2 y 3 (1310 nm y 1550 nm, respectivamente), ha permitido un crecimiento acelerado en el desarrollo de componentes ópticos y dispositivos láseres, lo que ha producido una reducción sustancial en el coste de los componentes en estas zonas del espectro y dispositivos con excelentes prestaciones en lo que se refiere a potencia, estabilidad y ancho de línea, entre otras.

Las características principales para un láser son la potencia de emisión, las cuales pueden variar dependiendo de la longitud de onda de emisión desde los mW hasta Watios (~ 2 W), no obstante la mayoría de láseres tienen potencia de emisión entre los 5 mW hasta los 50 mW, con anchos (FWHM) a nivel comercial del orden de los kHz (50 kHz o 4×10^{-4} pm). En general los láseres pueden ser sintonizados en longitud de onda en un rango de 2 nm típicamente. En la actualidad y gracias al desarrollo constante de sensores en el infrarrojo cercano, se encuentran disponibles láseres desde los 800 nm hasta los 2300 nm, por ejemplo para el sensado de moléculas como el monóxido de carbono (CO) [42] y de otras moléculas con características espectrales dentro de este rango.

1.5.2. Láseres de cascada cuántica

Actualmente, una de las fuentes ópticas más ampliamente utilizadas en el infrarrojo medio son los láseres de cascada cuántica (QCL), debido a sus características, donde sobresalen, la alta potencia de emisión, el amplio rango de sintonización, el estrecho FWHM del espectro de emisión, entre otras. Su principio de funcionamiento fue propuesto por Kazarinov y Suris en 1971 [43] y demostrado experimentalmente por primera vez en 1994 en los Laboratorios Bell, donde diseñaron un QCL pulsado a temperatura criogénica, emitiendo en una longitud de onda de 4 μ m [44]. La primera demostración de un QCL en onda continua fue

en 2002 con 10 mW de potencia, aproximadamente [45]. En las últimas décadas los QCL han experimentado rápidas mejoras en su potencia, eficiencia y rango de longitud.

Los láseres de cascada cuántica se basan en un principio fundamentalmente diferente al de los láseres semiconductores, ya que utilizan solo un tipo de portadores de carga, los electrones, que utilizan transiciones entre bandas intermedias, por lo que pueden llamarse láseres unipolares [44]. Como la longitud de onda de emisión de estos dispositivos se puede diseñar fácilmente modificando el pozo y el grosor de la barrera, es posible cubrir una amplia gama del infrarrojo medio. Actualmente, el interés se ha concentrado en el infrarrojo medio (3.5-13 μm) y en el rango de los THz (2-5 THz) porque son los rangos de interés para la detección de sustancias y explorar nuevas aplicaciones en la banda de los THz.

Los primeros dispositivos que fueron desarrollados se basaban en QCL de retroalimentación distribuida (DFB) [46]. Los DFB-QCL integran en la región activa del QCL una estructura periódica que proporciona retroalimentación distribuida para un solo modo de láser longitudinal en una longitud de onda seleccionada con precisión a través de la sintonización térmica del índice de refracción efectivo dentro de la cavidad del láser, lo que limita la sintonización en frecuencia entre 0.025 μm a 0.05 μm utilizando un solo dispositivo cuando se aplica la sintonización a baja temperatura [47]. En consecuencia, los DFB-QCL se utilizan para una molécula específica con una línea de absorción estrecha [48]. Aunque en los últimos años se ha propuesto una serie de DFB-QCL que logran una cobertura espectral de 0.6 μm (85 cm^{-1}) cerca de las 9 μm (1111 cm^{-1}) utilizando un diseño de región activa de límite a continuo [49].

En contraste, los QCL con cavidad externa (EC) no requieren un cambio en la temperatura del chip, ya que la selección de la longitud de onda del QCL se realiza variando el ángulo de la rejilla de difracción para ajustar la longitud de onda del láser en todo el rango de sintonización disponible ($> 1,2 \mu\text{m}$ (150 cm^{-1})) [50], dentro de la ganancia espectral disponible. Mediante el uso de un medio de ganancia heterogéneo es posible aumentar significativamente la cobertura espectral del láser hasta varios cientos de números de onda [51]. Sin embargo, y debido al tamaño de los elementos optomecánicos presentes, los EC-QCL se sintonizan con velocidades de escaneo inferiores a 50 Hz. En esta tesis doctoral se utiliza un EC-QCL emitiendo en 1247 cm^{-1} para la detección de una molécula de gas en el infrarrojo medio como será descrito en el capítulo III.

1.5.3. Peines de frecuencia ópticos

Un peine de frecuencia óptico (OFC) es una fuente óptica de espectro ancho conformado por una serie de modos discretos equiespaciados. Pueden ser generados mediante una fuente láser pulsada [52] y también mediante diferentes técnicas y dispositivos fotónicos [53].

La característica espectral en el dominio de la frecuencia de un OFC puede ser descrita mediante la siguiente expresión:

$$f(n) = f_o + n * f_T \quad 4$$

donde f_o es la frecuencia de offset, que se traduce en un desplazamiento de frecuencia distinto de cero, f_T es la separación entre dientes adyacentes y n es un número entero de modos.

El método básico para crear OFC se basa en la generación de un tren estable de pulsos ópticos ultrarrápidos en el tiempo, donde el periodo entre pulsos (T) es inversamente proporcional a la separación entre dientes adyacentes ($f_T=1/T$). Para la generación de OFC existen diferentes técnicas y herramientas, basadas en láseres en mode-locking [54], microresonadores ópticos [55], circuitos integrados [56] y basados en arquitecturas con elementos electro-ópticos [57][58]. Estos últimos son una alternativa interesante, debido a que son generados a través de la modulación de los láseres de onda continua. Estos ofrecen ventajas considerables, como:

- C. Mayor potencia de los componentes espectrales.
- D. Menor complejidad y costo.
- E. Permiten obtener OFC con espaciados entre modos fácilmente ajustables.
- F. Posibilidad de modificar la frecuencia central sin modificar la arquitectura del sistema.
- G. Espectros relativamente planos, aunque con un número moderado de modos.

A su vez, mediante la integración con técnicas de detección de doble peine, el potencial de esta técnica crece, debido a la facilidad en la detección de todos los modos y la facilidad para sintonizar todos los parámetros del sistema. El principio de funcionamiento de la espectroscopía de doble peine de frecuencia óptica se basa en el mapeo de los modos de un OFC al dominio de radiofrecuencia (RF). Para ello

se utiliza un segundo OFC con frecuencias de repetición ligeramente desplazadas con respecto al primer OFC, de manera que el batido de cada par de modos genera una frecuencia distinta en el dominio de RF, donde están disponibles herramientas y métodos de procesamiento de señales de alto rendimiento [58]. Gracias a estas herramientas, es posible caracterizar individualmente (obtener la amplitud y fase) de cada uno de los modos ópticos del peine.

En este contexto, las fuentes tradicionales de doble peine se han basado en esquemas de dos láser pulsados basados en mode-locking [59]. Sin embargo, la necesidad de sincronización entre los dos láseres, la frecuencia de repetición restringida o la complejidad inherente de estas arquitecturas son limitaciones que generalmente hacen que estos esquemas no sean adecuados para ser incorporados en aplicaciones de campo, a pesar de sus capacidades en términos de rango espectral de banda ancha y precisión. Por tal razón, en esta tesis se implementa un sistema Dual-OFC basado en elementos electro-ópticos, mediante la modulación de un solo láser.

Como fue mencionado anteriormente, una alternativa para generar OFCs es mediante la modulación de los láseres de onda continua, mediante moduladores, los cuales aprovechan el efecto lineal electro-óptico (también conocido como efecto Pockels)[60]. Estos moduladores pueden modular fase, amplitud o polarización a través de una señal moduladora que cambia el índice de refracción del cristal de forma proporcional al campo eléctrico de la señal moduladora. Siendo este el método de implementación utilizado en esta tesis doctoral.

1.6. Figuras de merito

Las virtudes y el rendimiento de las diferentes implementaciones de técnicas espectroscópicas pueden ser comparadas mediante diferentes figuras de mérito, las cuales evalúan una serie de parámetros para determinar qué tan buen es una técnica respecto a otra. Existen una amplia variedad de figuras de mérito, no obstante, es casi inevitablemente que una figura de mérito que tiene sentido en una aplicación tiene un valor limitado en otra, o es difícil de calcular.

Teniendo en cuenta las variables en los sistemas de espectroscopia, como han sido descritos, la respuesta de estos, tienen una fuerte dependencia con la potencia óptica, configuración, línea de absorción en estudio, entre otros. Son implementadas una variedad de figuras de mérito. Por ejemplo, una representación de la figura de mérito, puede depender de la característica de la fuente, en particular de la longitud de emisión, donde evalúan las técnicas en función de la región del espectro y los límites de detección.

Uno de los parámetros más utilizados para comparar las técnicas espectroscópicas son la longitud de la trayectoria en función del límite de detección, los cuales se pueden cuantificar como la absorción equivalente de ruido normalizada (NNEA, normalized noise equivalent absorption, por su nombre en inglés) o el coeficiente de absorción mínimo (α , cm^{-1}). En el caso de las técnicas donde la señal es proporcional a la potencia de excitación óptica, el rendimiento del sensor puede describirse de manera más eficiente por el valor independiente del láser dado por el coeficiente de absorción mínimo detectable, normalizado a la potencia y al ancho de banda de detección. De hecho, el coeficiente de absorción óptica mínimo detectable con un sensor está determinado por la condición de relación señal (S) a ruido (N) igual a 1 ($S/N=1$). Por lo general, la densidad de potencia de ruido puede considerarse constante dentro del ancho de banda del detector f (BW). En este caso, la magnitud del ruido promedio $N = \sqrt{BW}$. Por tal razón, la NNEA puede ser obtenida mediante la siguiente expresión [61]:

$$NNEA = \frac{\alpha_{min} I_0}{\sqrt{BW}} \quad 5$$

donde, α_{min} es el coeficiente de absorción mínimo detectable a una SNR=1, I_0 es la potencia óptica incidente y BW es el ancho de banda de ruido equivalente.

Teniendo en cuenta los parámetros de evaluación de los sistemas, como lo son el límites de detección en función de la longitud del camino óptico, la región del espectro de detección y el ancho de banda, algunas técnicas espectroscópicas cobran un mayor interés, como es la espectroscopia fotoacústica, debido a mejorar sustancial estas figuras de mérito, reduciendo significativamente la longitud óptica y con aplicaciones que cubren gran parte del espectro electromagnético [62]. Por tal razón, esta tesis centra su interés en esta técnica, y como será descrito en el capítulo siguiente, las variaciones de esta técnica, las cuales permiten una integración con las técnicas espectroscópicas mencionadas en este capítulo y un funcionamiento en un amplio rango del espectro usando fuentes en el infrarrojo cercano y medio, permiten la investigación de diferentes arquitecturas y sistemas para mejorar las características anteriormente mencionadas y contribuir en la reducción de la complejidad, una mayor integralidad, bajo coste y que permitan medidas en situ para una amplia variedad de compuestos con características diversas y en diferentes áreas de aplicación.

Capítulo II

Espectroscopia Fotoacústica

2.1. Efecto fotoacústico

El efecto fotoacústico permite medir de manera indirecta la intensidad de luz que absorbe un medio, como alternativa a la medida de la atenuación, utilizada en las técnicas de espectroscopia descritas en el apartado anterior. Cuando la fuente óptica que ilumina la muestra es modulada, la absorción de la luz por las moléculas genera energía térmica modulada y cambios periódicos de temperatura, dando lugar a una variación de presión periódica que se puede observar como una señal acústica [63][64] y puede ser detectada por sensores como los micrófonos, utilizados en los esquemas clásicos. Aunque la técnica PAS permite la detección de sustancias en estado sólido, líquido o gas, en esta tesis doctoral se centra su aplicación en la detección, identificación y cuantificación de sustancias en estado gaseoso. El contenido de este capítulo se complementa con el Anexo B en el que se describen los procesos de generación de calor y generación de onda acústica asociados a la técnica PAS.

El descubrimiento del efecto fotoacústico o también conocido como el efecto optoacústico se remonta al siglo XIX, gracias a los trabajos desarrollados por Alexandre Graham Bell en 1880, cuando experimentaba con un instrumento llamado el fotófono, tratando de transmitir sonido a larga distancia utilizando la luz solar como portadora, con el cual pudo transmitir señales vocales al reflejar la luz solar desde un espejo a un receptor de celdas solares, descubriendo que los discos delgados emitían sonido cuando se exponían a un rayo de luz solar interrumpido rápidamente. Como consecuencia de esta investigación descubrió que las muestras sólidas producían una onda de sonido cuando eran expuestas a rayos de luz solar modulados por una rueda con ranuras giratorias. Este experimento fue comprobado cuando utilizó el ocular de un espectroscopio y colocó una sustancia sólida en el punto focal del instrumento, y el sonido que esto generaba fue escuchado por medio de un tubo auditivo, encontrando sonidos en todas las partes del espectro electromagnético del sol. Mediante el uso del espectrófono, Bell descubrió que la intensidad del sonido escuchado dependía del color de la luz incidente, en otras palabras de la longitud de onda y concluyó que el efecto se debía a la absorción óptica. La evolución de la espectroscopia fotoacústica ha pasado por numerosas fases tal y como se recoge en [65][66][67][68][69], donde se destaca el uso de diversas fuentes ópticas y en especial diversas técnicas para mejorar la señal fotoacústica para aumentar el límite de detección, reducir el tamaño de la celda y

de la muestra, entre otras. Por tal razón en los siguientes numerales serán descritos las principales configuraciones y sistemas implementados en la espectroscopia fotoacústica.

2.2. Esquema básico de un sistema PAS

En la Figura 8 se muestra un esquema clásico de PAS, el cual consiste en una fuente de radiación que puede ser de banda ancha (lámpara y cuerpo negro, etc.) [70][71][72], o monocromática, como los láseres de semiconductor en el infrarrojo cercano o en el infrarrojo medio [73][74]. También, está conformado por un modulador de amplitud, una celda de gas, sensores para la detección de la onda acústica, y finalmente un sistema de adquisición y procesamiento de señales.

Figura 8. Arquitectura de un sistema clásico de PAS, compuesto por un emisor emitiendo en una longitud de onda característica y cuyo haz es modulado en amplitud por medio modulador chopper y atraviesa una celda con sensor acústico, que contiene una muestra gaseosa.

Como se muestra en la figura anterior, estos sistemas se basan en el efecto que tiene la radiación modulada o pulsada al pasar a través de una la celda llena con un gas específico, cuando el gas absorbe la luz, debido a que la longitud de onda con la que se ilumina la muestra, coincide con una línea de absorción de la sustancia en estudio. La modulación del rayo y la interacción con la muestra genera dos efectos, el primero es la producción de calor y luego la generación de la onda acústica, los cuales son descritos con más detalle en el Anexo B, este efecto genera una onda de presión que se produce dentro de la celda, la cual se puede detectar con sensores como: micrófonos comerciales, transductores piezoeléctricos,

cantiléver [75][76], micrófonos ópticos [77][78][79] en combinación con técnicas Lock-in sensibles a la fase.

La celda de gas, al contrario de la mayoría de las técnicas de espectroscopia de absorción descritas en el capítulo anterior que pueden ser utilizadas también en espacio libre, es un elemento imprescindible, necesario para alojar la muestra de gas y para transmitir la onda acústica. Sin embargo, una característica especial de PAS, en comparación con otras técnicas espectroscópicas, es que se pueden aprovechar las resonancias acústicas de la celda de gas. La interferencia constructiva de las ondas de sonido conduce a la formación de una onda estacionaria en la celda de muestra, que permite una amplificación de la señal y, por lo tanto, una mejora de la sensibilidad.

En estos sistemas el haz de luz debe de estar modulado a una frecuencia específica, por tal razón se debe hacer coincidir la frecuencia de modulación de una fuente de luz a una de las frecuencias naturales del resonador acústico. Esta frecuencia de modulación es generada por medio del chopper mecánico mostrado en la Figura 8, el cuál es el elemento responsable de modular la amplitud del haz de luz que ilumina la muestra mediante un disco giratorio que corta el paso del haz de luz con una frecuencia igual a la de uno de los modos de la celda resonante.

El diseño optimizado del resonador acústico es importante para mejorar la sensibilidad del sistema de detección de gas al mejorar la señal fotoacústica y reducir la influencia del ruido de fondo. A su vez, las frecuencias de resonancia de la celda dependen de factores como: su geometría, los modos excitados por el haz de luz, configuración física, material de construcción, temperatura, entre otros. Por tal razón en este capítulo se describen las técnicas y elementos más utilizados en PAS, que en capítulos posteriores serán diseñados, e implementados para mejorar las prestaciones.

2.3. Cavidades resonantes

Las características de la onda acústica o presión acústica tienen una alta dependencia con la geometría de la celda que contiene la muestra. Por tal razón, la presión acústica en el interior de la celda viene dada por las características físicas de la misma. Según los procesos descritos en el Anexo B, se obtiene que la señal fotoacústica generada en una celda resonante, por medio de un láser modulado en amplitud a frecuencia w , se expresa con la siguiente ecuación:

$$A_j(w) = \frac{\alpha P_0 L (\gamma - 1)}{V} \frac{Q_j}{w_j} \quad 6$$

donde la amplitud de la señal acústica ($A_j(w)$), es proporcional al coeficiente de absorción (α), a la potencia óptica incidente (P_0), a la longitud de la celda (L), y a la relación de calores específicos a presión y volumen constantes (γ) del compuesto y es inversamente proporcional a la frecuencia de modulación (w_j) y al volumen de la celda (V). El subíndice j , hace referencia a los modos propios de la cavidad. También se ve afectado por el factor de calidad (Q_j) de la celda, el cual aparece cuando la frecuencia de modulación es igual a una de las frecuencias propias de la cavidad. Después de un estado transitorio inicial, durante el cual la energía se acumula en una onda acústica estacionaria, se alcanza un estado estable. En la resonancia, la amplitud es Q veces mayor que la amplitud fuera de la frecuencia de resonancia, es decir, la amplificación es igual al valor del factor Q . Y es este factor el que difiere la señal fotoacústica generada en una celda no resonante. También, la señal fotoacústica, puede ser descrita como:

$$A_j(w) = S_{PA} = \alpha P_0 C_j(w) \quad 7$$

donde, a excepción de los valores del coeficiente de absorción y potencia óptica incidente (αP_0), los demás son características propias del sistema, y es conocido como la constante de celda ($C_j(w)$) expresado en ($\text{Pa} \cdot \text{cm}/\text{W}$), la cual describe la sensibilidad del sistema a una frecuencia de resonancia dada. La constante de celda a veces también se expresa en ($\text{V} \cdot \text{cm}/\text{W}$), que incluye la respuesta del micrófono dada en (V/Pa). La constante de celda depende del tamaño

del resonador, la frecuencia y el factor de calidad Q de la resonancia seleccionada para realizar la medición y la superposición espacial del rayo láser y la onda acústica [80]:

$$C_j(w) = \frac{L(\gamma-1)}{V} \frac{Q_j}{w_j} \quad 8$$

La ecuación anterior muestra que la constante de celda depende principalmente de la sección de la cavidad (V/L) y de la frecuencia (w_j) y el factor de calidad (Q_j).

Existen diferentes tipos de cavidades resonantes, no obstante en sistemas fotoacústicos las más utilizadas son las cavidades cilíndricas, en las que se pueden excitar diferentes modos de resonancia, dependiendo de la geometría de la misma y del diseño. A su vez, por la naturaleza resonante de las celdas, estas tienen asociado unas pérdidas que influyen en el factor de calidad. Esta característica y el comportamiento resonante de diferentes tipos de celdas serán descritos a continuación.

2.3.1 Modos de resonancia en una celda cilíndrica

Las celdas cilíndricas presentan varias ventajas, debido a su forma geométrica y a la posición con que ilumine el haz en su interior es posible excitar diversos modos, a su vez, la simetría geométrica coincide bien con la del haz del láser que se propaga a lo largo del eje y la simplicidad de la construcción. En una celda de resonancia cilíndrica es posible excitar tres tipos de modos diferentes: longitudinal, radial y azimutal. Teniendo en cuenta diferentes modelos [80][81] para describir las cavidades cilíndricas, en una cavidad abierta a ambos lados, las frecuencias propias (o modos de resonancia) depende de los parámetros físicos, como muestra la Figura 9, particularmente de la longitud (L) y el radio (R) y puede ser expresado con la siguiente expresión:

$$w_j = 2\pi f_j = \pi c \sqrt{\left(\frac{k}{L}\right)^2 + \left(\frac{\alpha_{mn}}{R}\right)^2} \quad 9$$

Figura 9. Parámetros físicos de una celda cilíndrica. R radio y L longitud total de la celda.

Los valores propios (k, m, n) representan los índices longitudinal, azimutal y radial, respectivamente. Para los modos normales de una cavidad, modos longitudinales puros ($m = n = 0$), se distinguen los modos azimutal ($k = n = 0$) y los modos radiales ($k = m = 0$). Los primeros valores de $\pi\alpha_{mn}$ para los modos azimutales y radiales de una celda acústica cilíndrica son mostrados en la Tabla 1. Y los modos de cada tipo para una cavidad abierta en ambos extremos se representan en la Figura 10.

Tabla 1. Valores de $\pi\alpha_{mn}$ para algunos de los primeros modos azimutal y radial de una cavidad acústica cilíndrica.

$\pi\alpha_{mn}$	n=0	n=1	n=2	n=3
m=0	0	3.832	7.016	10.173
m=1	1.841	5.331	8.526	11.706
m=2	3.054	6.706	9.969	13.170
m=3	4.201	8.015	11.3466	14.586

Figura 10. Modos de excitación de una celda cilíndrica

Los modos radial y azimutal están descritos por las funciones de Bessel y sus frecuencias resonantes no son múltiplos de la frecuencia fundamental. Los modos radiales concentran la energía a lo largo del eje del resonador, mientras que la simetría del eje es diferente para los modos azimutales, por ejemplo, los modos azimutales con ($k = 1$) tienden a concentrar la energía cerca de las paredes.

En la Figura 11 se puede observar la forma de excitación (representada por la flecha roja) de los tres diferentes modos para una celda cilíndrica (cilindro azul),

donde depende de la posición del haz incidente (flecha roja), y el tamaño de la celda. Las frecuencias de estos tres modos de excitación están dadas por las expresiones de la ecuación 10, lo que significa que las frecuencias obtenidas para cada modo son iguales a las frecuencias obtenida para los modos principales de una cavidad cilíndrica obtenidos en w_j en la ecuación 9.

$$f_{100} = \frac{c_s}{2L_{eff}} \quad f_{010} = \frac{\alpha_{10}c_s}{2R} \quad f_{001} = \frac{\alpha_{01}c_s}{2R} \quad 10$$

Figura 11. Excitación de los tres modos principales en una celda cilíndrica. a) excitación del modo longitudinal. b) Excitación del modo radial. c) Excitación del modo longitudinal.

2.3.2 Pérdidas y factor de calidad

Como fue dicho anteriormente, si la frecuencia de modulación es igual a una de las frecuencias propias acústicas de la cavidad, la energía de muchos ciclos de modulación se acumula en una onda estacionaria y el sistema funciona como un amplificador acústico. La amplificación de la señal final está determinada por las pérdidas totales del resonador.

El efecto de amplificación acústica está limitado por varios procesos de disipación. Estas pérdidas se pueden dividir en efectos de superficie y efectos volumétricos. Las pérdidas superficiales se deben a la interacción de la onda estacionaria con el sólido y pueden ser debido a disipación viscosa y térmica dentro de las capas límite en las superficies internas lisas y a la dispersión de las ondas en las obstrucciones de la superficie, como son la entrada de gas, el sensor y las ventanas como se observa en la Figura 8 y otras como las generadas por reflexión de la onda debido a las paredes de la cámara y por la disipación en el diafragma del micrófono. Las pérdidas atribuidas al diafragma requieren de un enfoque basado en consideraciones de disipación de energía, ya que la pérdida de energía a través del micrófono y la capacidad para detectar las variaciones de presión están relacionadas entre sí. Sin embargo, dado que la superficie del micrófono es pequeña (unos pocos mm^2), la pérdida de energía correspondiente puede omitirse [82].

Las pérdidas por reflexión dependen de la densidad y la velocidad de la onda en el gas y de la densidad y la velocidad de la onda en la pared reflectante y pueden determinarse utilizando leyes acústicas [83].

A lo largo de la mayor parte del volumen del resonador, la expansión y la contracción del gas ocurren adiabáticamente. Sin embargo, cerca de las paredes, el proceso se vuelve isotérmico por la alta conductividad térmica de la celda. Entonces este intercambio térmico no se puede omitir, debido que las fluctuaciones de la densidad de energía desaparecerán y la onda de sonido se disipará. Esto lleva a la conducción de calor dentro de una región de transición llamada capa límite térmica que es responsable del proceso de disipación térmica. Otra de las pérdidas a tener en cuenta es por la viscosidad. Las capas vecinas del fluido se mueven a diferentes velocidades cuando la onda de sonido viaja a través del resonador. Esto genera un esfuerzo cortante y por lo tanto, una fricción viscosa. El espesor de la capa por viscosidad (d_n) y por la disipación térmica (d_T) pueden ser obtenidos por las siguientes expresiones [82][83]:

$$d_T = \sqrt{\frac{2k}{c_p \rho \omega}} \quad y \quad d_n = \sqrt{\frac{2\eta}{\rho \omega}} \quad 11$$

donde, dependen de la densidad (ρ), viscosidad (η), calor específico a presión constante (c_p), y el coeficiente de conducción de calor (k).

Las pérdidas debido a la viscosidad y la conducción en el volumen del gas son descritas por las pérdidas de Stokes-Kirchhoff de la siguiente forma [82][84]:

$$\frac{1}{Q_j^\gamma} = \frac{\omega_j}{c} \left(\frac{4\eta}{3\rho c} + (\gamma - 1) \frac{k}{\rho c c_p} \right) \quad 12$$

Y la contribución de las pérdidas de superficie al factor de calidad para una cavidad cilíndrica con excitación del modo longitudinal viene dada por [84]:

$$Q_{sup,j}^{long} = \frac{R_c}{d_n + (\gamma - 1)d_T(1 + 2R_c/L)} \quad 13$$

donde R_c es el radio de la cavidad, L la longitud, γ la relación de calores específicos a presión y volumen constantes y d_n y d_T , el espesor de la capa por viscosidad y por la disipación térmica, respectivamente.

Finalmente, El factor de calidad Q que contiene pérdidas tanto superficiales como volumétricas está dado por:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_v} + \frac{1}{Q_s} \quad 14$$

2.3.3 Resonador acústico unidimensional

Teniendo en cuenta la ecuación 9, si las dimensiones de la sección transversal de un resonador son mucho más pequeñas que la longitud de onda acústica, el campo sonoro excitado desarrolla una variación espacial solo a lo largo de la longitud del resonador, es decir, se genera un campo acústico unidimensional. Un cilindro o tubo estrecho puede considerarse como un resonador acústico unidimensional, cuando su longitud es mucho mayor que el radio ($L \gg R$), y la frecuencia de resonancia puede ser descrita por el primer término de la ecuación 10:

$$f_r = \frac{n \cdot c}{2 \cdot L_{eff}} \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad 15$$

donde c es la velocidad del sonido, n el número de modo y L_{eff} es la longitud efectiva de la celda. Esta longitud de la celda depende de si el resonador es abierto a ambos lados o abierto/cerrado e incluye un factor de corrección debido al efecto de límite en los extremos del resonador [83][85] dado por $\Delta l = 0.6r$, por lo tanto, las frecuencias de resonancia de una tubería abierta no están relacionadas armónicamente, sino que están ligeramente alargadas.

El resonador acústico unidimensional es la cavidad cilíndrica con la simetría más simple de implementar, y teniendo en cuenta que trabajan en el rango de los detectores acústicos (kHz), ya que están excitados de manera muy eficiente en ese rango [86][87][88], lo cual es una de sus ventajas y permiten obtener valores del factor de calidad entre 10 y 50 para el resonador longitudinal obtenidos teniendo en cuenta la ecuación 14 [89][90].

Muchos estudios se han basado en optimizar esta cavidad, por tal razón han introducido variaciones y secciones para mejorar la señal acústica generada. Es el caso de los resonadores que incorporan volúmenes de búfer en los extremos del resonador cilíndrico como es mostrado en la Figura 12a, los cuales permiten un filtrado eficiente del ruido generado por la interacción del rayo láser con las ventana y el ruido ambiental [91], al igual que la implementación de celdas diferenciales (Figura 12b) [92].

Figura 12. Diferentes configuraciones de celdas resonantes para espectroscopia fotoacústica. a) Celda resonante con buffer que actúan como filtro acústicos. b) Celda resonante diferencial, implementa 2 sensores para compensar derivas.

Finalmente, son utilizados otros tipos de resonadores como los Helmholtz (Figura 13), los cuales consisten en la unión de dos volúmenes por medio de un conducto delgado, cuyo funcionamiento es el equivalente acústico de un oscilador mecánico simple compuesto de una masa y un resorte. Este resonador ofrece algunas ventajas como: el uso de pequeños volúmenes [93] con baja frecuencia de resonancia, alrededor de los centenares de Hz [94] y la posibilidad de aumentar la relación señal-ruido utilizando esquemas diferenciales [95].

Figura 13. Celda basada en un resonador Helmholtz, compuesto de dos volúmenes.

En esta tesis, fueron diseñadas celdas cilíndricas longitudinales con buffer como será descrito en el capítulo III y IV teniendo en cuenta las especificaciones de los sensores acústicos utilizados y las características de los gases objeto de medida.

2.4. Técnicas de espectroscopia fotoacústica

Como ha sido mencionado en el anterior capítulo, las ventajas de la espectroscopia fotoacústica en relación a las figuras de mérito, la característica de permitir una detección indirecta de la absorción, la versatilidad de las arquitecturas y sus excelentes prestaciones, la hace una técnica de mucho interés para su investigación. Además, teniendo en cuenta la arquitectura descrita en la Figura 8, un análisis y descripción detallada de las diferentes partes es de mucho interés para mejorar los sistemas, por tal razón las principales arquitecturas y principios serán descritos a continuación, en pro, de sentar las bases para investigar nuevos diseños y herramientas que mejoren las prestaciones de los sistemas PAS relativas a límites de detección, reducción en tamaño, coste, e integrabilidad.

2.4.1. Espectroscopia fotoacústica por modulación de la longitud de onda

Otro mecanismo para generar la modulación de la señal óptica en sistemas fotoacústicos diferente al generarlo mediante un chopper mecánico, se basa en la modulación directa de la corriente del láser para modular la longitud de onda de emisión, esto es conocido como la espectroscopia por modulación de longitud de onda, como fue descrito en Capítulo I mediante el esquema de la Figura 7. Esta técnica se basa en diodos láseres sintonizables y la detección se puede realizar en diferentes armónicos de la señal. Por lo tanto, WMS a menudo se prefiere sobre la modulación de amplitud (AM), debido a que esta no sufre de interferencia de ruido de fondo en la frecuencia de la señal fotoacústica y además no presenta inconveniente para utilizarse en celdas resonantes y otros sistemas [96][97][98].

Como fue mencionado en el capítulo anterior, WMS es generado mediante una modulación de unos pocos kHz, que coinciden con la frecuencia acústica resonante natural de las celdas implementadas en sistemas PAS. Además, al igual

que en WMS, es esencial optimizar la profundidad de modulación del láser en longitud de onda para maximizar la amplitud de la señal fotoacústica; por lo general, la amplitud de modulación óptima debería ser aproximadamente dos veces el ancho espectral a mitad del máximo de la línea de absorción seleccionada [96].

El uso conjunto de WMS y PAS tiene la ventaja de ser una técnica que elimina la influencia de la línea de base, suprimiendo la señal residual debido a la modulación de intensidad residual. Por ende el nivel de fondo de la señal WM-PAS es cero en cada armónico. También puede eliminar de manera efectiva las señales de fondo que surgen debido al efecto de las ventanas ópticas y las paredes del resonador, lo que a menudo limita la sensibilidad del Sistema de detección. Como se mencionó, en WM-PAS, la frecuencia del láser se puede modular con f (es decir, una de las frecuencias propias de la cavidad) y se detecta las señales a la frecuencia $2f$, u otro armónico de interés. También, el láser puede ser modulado a la mitad de la frecuencia de resonancia ($f/2$), y se detecta el segundo armónico en la frecuencia de resonancia del sistema (f) [99].

2.4.2. Espectroscopia fotoacústica mejorada por cavidad óptica resonante

La sensibilidad de la espectroscopia fotoacústica se puede aumentar utilizando una celda que permita múltiples pasos del haz óptico, con espejos que doblan la trayectoria del haz y aumentan la longitud de la trayectoria. Otra forma de lograr una alta sensibilidad es la combinación de la técnica de PA con una cavidad óptica de alta finura, en una configuración Fabry-Perot [100], de manera que se incrementa el término P (potencia óptica) en la ecuación 7. La mayoría del trabajo sobre la combinación de la técnica de PA con una configuración de múltiples pasos y operación intracavidad fue realizada por el grupo de Sigrist en Zurich [81] y el grupo de Harren en la Universidad de Nijmegen [101], respectivamente.

Para la disposición intracavidad, la celda PA se coloca dentro de un resonador óptico para que se pueda lograr una potencia láser más efectiva. Comúnmente, para la operación de múltiples pasos, se usa una estructura de tipo Herriott [102]; la celda PA está ubicada en el centro de la cavidad con dos espejos, y el rayo láser se refleja varias veces entre dos espejos. Sin embargo, debido a las pérdidas de reflexión de los espejos, la mejora de la señal de PA no es directamente proporcional al número de reflexiones. El principal inconveniente de este tipo de

configuraciones es la complejidad inherente del sistema. Por ejemplo, la longitud de la cavidad óptica debe estabilizarse activamente a un semi-entero de la longitud de onda del láser para permanecer en resonancia. Además, esta estabilización debe ser eficiente cuando se acopla a la cavidad acústica. Debido a que la generación de la señal de PA requiere que la luz incidente se module en una frecuencia acústica, se debe verificar que esta modulación adicional no afecte a toda la estabilización. Finalmente, la estabilidad mecánica de la cavidad óptica es un aspecto importante para evitar perder el seguimiento de la resonancia.

2.4.3. Espectroscopia fotoacústica mejorada por cuarzo

La espectroscopia fotoacústica mejorada por cuarzo o Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy (QUEPAS), se basa en el uso de un pequeño diapasón u horquilla de sintonía de cuarzo resonante (QTF, Quartz tuning fork) como un transductor acústico piezoeléctrico, el cual es un detector resonante extremadamente sensible debido a su alto factor de calidad, en el orden de 10^4 , a temperatura y presión atmosférica, siendo una variación al detector utilizado en el sistema fotoacústico clásico (generalmente un micrófono) y difiriendo de otros sistemas, donde el sistema resonante es la celda. Esta técnica fue descrita por primera vez en el año 2002 por el grupo de la Universidad de Rice [103], y entre sus ventajas se encuentra la alta sensibilidad en la detección acústica debido al alto factor de calidad del cuarzo y a la miniaturización de los sistemas.

Un QTF es un elemento piezoeléctrico de baja pérdida que resuena a 32.768 Hz en el vacío y convierte la deformación causada por las ondas de presión generadas en el proceso fotoacústico, que pueden medirse como voltaje o corriente. La única forma de hacer que el QTF resuene a través del efecto fotoacústico es producir la onda acústica en medio de sus dos puntas. La forma estándar de realizar tal condición es que el rayo láser de excitación pase a través del espacio entre las púas sin tocarlas (Figura 14). Debido al pequeño tamaño del QTF, la técnica QEPAS facilita la medición de gases en un módulo de detección acústico ultra pequeño con un volumen de muestra efectivo total de solo unos pocos mm^3 [104].

Acústicamente, el QTF es un cuadripolo lineal, lo que resulta en una excelente inmunidad al ruido ambiental, ya que las ondas sonoras de fuentes acústicas distantes tienden a mover las puntas QTF en la misma dirección, y esto no genera una respuesta eléctrica (Figura 14c), mientras si la presión es ejercida en

el centro los dientes se mueven hacia afuera (Figura 14b), la salida aumenta, ya que se crea una fuente de dipolo más eficiente [105].

Figura 14. Sistema QUEPAS. a) Configuración total de un sistema QUEPAS, donde el haz debe pasar por el interior de las mini celdas y en medio del diapasón. b) Generación de vibraciones debido al haz que cruza el QTF lo que genera una señal eléctrica. c) ondas o vibraciones externas que no generan señal eléctrica en el QTF.

De manera análoga al PAS convencional, la respuesta de QEPAS a la absorción óptica viene dada por:

$$S = \frac{K\alpha PQ}{f_c} \quad 16$$

La señal QEPAS detectada es directamente proporcional al coeficiente de absorción (α), la potencia del láser (P), el factor de calidad del sensor acústico resonante (Q) e inversamente proporcional a la frecuencia del QTF (f_c) [106]. El factor de calidad puede variar su valor entre 10^4 y 10^5 , debido a que se ve afectado por la presión del gas, y el ancho de la línea de absorción. Para lograr la mejor sensibilidad y selectividad de detección de un sistema QEPAS, es necesario seleccionar la presión de operación óptima. Mejorando en aproximadamente dos órdenes de magnitud el factor de calidad y puede ser implementado para pequeños volúmenes de muestra de gas [107]. Normalmente QEPAS es implementado en conjunto con WMS y se realiza la detección mediante el segundo armónico [108][109].

2.4.4. Espectroscopia fotoacústica mejorada con medida óptica

Otra de las variantes en la detección de la onda de presión en sistemas basados en espectroscopia fotoacústica, consiste en sustituir el micrófono por un elemento micromecánico, generalmente una membrana o un cantiléver (viga en voladizo), e interrogar el desplazamiento provocado por las variaciones de presión de la onda fotoacústica en este dispositivo por un sistema interferométrico.

Uno de los sistemas de mayor éxito ha sido la denominada espectroscopia fotoacústica mejorada con Cantiléver o Cantilever-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy (CEPAS), propuesta en el 2003 por un grupo de investigación de la universidad de Turku en Finlandia [110], y es el principio de funcionamiento de los dispositivos diseñados por la empresa GASERA [111]. Como elemento sensor de la onda acústica se utiliza una placa de silicio de dimensiones micrométricas (cantilever). Una de las ventajas que tiene la implementación de un cantiléver es el desplazamiento de su extremo libre debido a las variaciones de presión de la onda fotoacústica es de hasta dos órdenes de magnitud mayor que en el centro de una membrana de dimensiones similares. Por lo tanto, el voladizo puede detectar concentraciones de gas muy bajas.

El método más utilizado para medir el movimiento es mediante lectura interferométrica debido a que ofrece un rango dinámico más grande en comparación a otros métodos [112][113]. En la práctica, el cantiléver se instala en la celda PA y el haz de luz de lectura se guía a través de una ventana adicional en la pared de la celda. Por ejemplo, en dispositivo de GASERA el principal elemento del sistema es el micrófono óptico patentado que consta de un sensor en voladizo MEMS junto con un interferómetro de lectura láser que puede medir digitalmente los movimientos microscópicos del sensor en voladizo [114][115], con un rango dinámico mayor que cualquier circuito analógico pueda obtener [111]. Una arquitectura que integra estos sistemas es mostrado en la Figura 15.

Figura 15. Arquitectura de sistemas CEPAS. La señal fotoacústica es detectada mediante un cantilever y un interferómetro óptico. [19][76]

En la actualidad han sido propuestos técnicas y sistemas, los cuales están compuestos de pequeñas celdas, que permiten la reducción del volumen de muestra utilizados y un elemento sensor formado por una membrana o cantilever, que forma una cavidad Fabry-perot, estos en conjunto pueden funcionar como un micrófono óptico [116][117][118] y como el sistema PAS completo (Figura 16) [78] [119].

Figura 16. Sistema FPI basado en diafragma y fibra óptica para la detección de gases por medio de PAS. La generación de ondas PA ocurre dentro de la cavidad hueca del FPI (recuadro verde), mientras que la detección acústica se logra con el mismo FPI a través del movimiento del diafragma inducido por la presión [78].

2.4.5. Figuras de mérito para las técnicas PAS

Para evaluar los rendimientos de las diferentes técnicas descritas en este capítulo se implementan diversas figuras de mérito para la comparación entre técnicas como fueron mencionadas en el Capítulo I, por tal razón en la Figura 17, se muestra una gráfica comparativa respecto a la absorbancia equivalente de ruido

normalizada de las técnicas basadas en PAS, como lo son las basadas en celda resonantes, y otras como las espectroscopia mejorada por cuarzo (QUEPAS), la mejorada por cantiléver (CEPAS), y la que utiliza medidas ópticas en conjunto con micro-cavidades, explicadas en el numeral anterior.

Figura 17. Rendimiento resumido de diferentes técnicas de espectroscopia fotoacústica para la detección de gases en función de la longitud de la trayectoria óptica, respecto a la absorción equivalente de ruido normalizada (NNEA). PAS – Espectroscopia fotoacústica, QUEPAS – mejorada por cuarzo, CEPAS – mejorada por Cantiléver, I-QUEPAS espectroscopia fotoacústica mejorada con cuarzo. [68][120][121][122]

Como es mostrado en la figura anterior y fue descrito a lo largo de este capítulo, las diversas arquitecturas PAS ofrecen diferentes ventajas, que hacen de PAS una técnica robusta y versátil. Por tal razón, en esta tesis se busca aprovechar las ventajas de las diferentes arquitecturas PAS para investigar, desarrollar y proponer arquitecturas que integren diferentes técnicas espectroscópicas con PAS, buscando mejorar las diferentes partes del sistema, no solo respecto a las figuras de mérito, sino en características útiles para ser implementados en aplicaciones industriales. Por ende, se pone como objetivo, el diseño de cavidades y sensores de bajo coste, que permitan una rápida fabricación, contribuyendo a la reducción en los tiempos de implementación de los sistemas. A su vez, se busca una disminución en la complejidad, en pro de hacer sistemas portables, versátiles y adaptables para las necesidades de las diferentes campos de aplicación.

En este orden de ideas, en los capítulos III y IV, se investiga, implementa y valida, arquitecturas basadas en PAS, para la detección de compuestos peligrosos en estado gaseoso presente en diversos ambientes adversos, mediante el diseño de celdas resonantes en materiales resistentes de bajo coste, de rápida implementación y excelentes prestaciones, y sensores ópticos para la detección acústica que permita ser implementados en aplicaciones industriales expuestos a

altas interferencias electromagnéticas y que tengan en cuenta las características anteriormente mencionadas.

Capítulo III

Diseño y validación en la
detección de H₂S de una
celda fotoacústica
resonante de fabricación 3D

En este capítulo se propone una arquitectura basada en una celda resonante y espectroscopia fotoacústica para la detección de Sulfuro de Hidrógeno (H_2S) en el infrarrojo medio. La zona espectral de interés fue en el rango de los 1240 cm^{-1} , en donde existe un pico de absorción a 1247.2 cm^{-1} ($8.017\text{ }\mu\text{m}$) para el H_2S , que corresponde a sus transiciones rovibracionales del modo de flexión ν_2 (A_1). A su vez, para la caracterización de la celda y encontrar los parámetros óptimos de la fuente láser, fue utilizado un gas menos tóxico, como es el metano (CH_4) con un pico de absorción en 1247.7 cm^{-1} ($8.014\text{ }\mu\text{m}$) que corresponde al modo de flexión ν_4 (F_2) de esta molécula. En la Figura 18, son mostrados los espectros de absorción entre 1245 y 1248 cm^{-1} (8.032 y $8.012\text{ }\mu\text{m}$), calculados a presión atmosférica y temperatura ambiente basándose en la base de datos de HITRAN2012 [123].

Figura 18. Espectros de absorción del Metano (CH_4), escala y línea negras, y del Sulfuro de Hidrogeno (H_2S), escala y línea azul, en el rango entre 1245 y 1248 cm^{-1} , a 296 K de temperatura y 1 atm de presión.

En los numerales siguientes, será explicado todas las partes de un sistema de detección de sulfuro de hidrógeno en el infrarrojo medio, implementando espectroscopia fotoacústica con celdas resonantes en conjunto con espectroscopia de modulación en longitud de onda usando un láser de cascada cuántica de cavidad externa. Parte de este estudio fue desarrollado en la estancia realizada en el Instituto de Tecnologías Químicas y Análisis de la Universidad Técnica de Viena.

La detección de H_2S tiene interés en diferentes campos de estudio, debido a su alto nivel de toxicidad, su efecto corrosivo e inflamabilidad. Se encuentra comúnmente en las industrias de petróleo y gas, aguas termales y también resulta de condiciones sépticas durante la recogida y el tratamiento de aguas residuales. Es un gas incoloro, un poco más denso que el aire y se caracteriza por un fuerte olor a huevos podridos, aunque a exposiciones altas y prolongadas satura el sentido del olfato y ya no se detecta, por lo que dada su toxicidad resulta muy

peligroso. Debido a que puede ser venenoso, una detección sensible y confiable es esencial para proteger la salud humana y eliminar el impacto negativo de los procesos industriales, en campos como la petroquímica [5], el control del proceso y la seguridad [124] y el tratamiento biológico [125]. Como fue mencionado, es un gas corrosivo y por eso se propone la fabricación de una celda de plástico utilizando técnicas de fabricación aditivas (impresión 3D), mediante materiales resistentes y de bajo coste.

3.1 Diseño de una celda fotoacústica resonante

3.1.1 Diseño de una celda fotoacústica resonante

El diseño de la celda para PAS depende de muchos parámetros principalmente dados por los requisitos de las aplicaciones. En esta tesis se investiga la detección de sustancias peligrosas y se tiene como objetivo la implementación de celdas de bajo precio, que permita la implementación de sistemas de detección rápidos y en materiales resistentes. También, debe permitir la detección de varios tipos de gases corrosivos y peligrosos, así como la implementación y uso de varios sensores de detección de la señal acústica y de diferentes técnicas espectroscópicas como la fotoacústica y de la detección directa.

Para el diseño y construcción de la celda resonante, se tuvo en cuenta algunas características de las fuentes ópticas que se utilizarán para la generación de la señal fotoacústica. En todas las aplicaciones se usarán láseres de semiconductor y QCL con un reducido tamaño de haz, lo que permite el uso de un resonador con diámetro pequeño, de unos pocos milímetros. Además, la compatibilidad de estas fuentes con los elementos opto-mecánicos y ópticos ofrece la posibilidad de alinear fácilmente el haz láser en el resonador. Otro parámetro es el uso de fuentes ópticas en diferentes longitudes de onda, lo que produce que la celda diseñada, debe ser adaptable y debe permitir el cambio con facilidad de componentes como las ventanas a la entrada/salida de la celda y los sensores acústicos.

A su vez, y debido al interés de detectar sustancias corrosivas, con características espectrales diferentes y en condiciones ambientales normales, se requiere el diseño de una celda que soporte los diferentes gases, que el material de fabricación minimice la pérdida de adsorción del gas con las paredes de la celda [126]. También, se busca la reducción del ruido electrónico y acústico, que mejore la relación señal a ruido de la señal fotoacústica. Finalmente, se desea implementar un sistema multipaso; bajo todas estas premisas, a continuación se detallan los principales criterios de selección.

3.1.2 Selección de la geometría y longitudes

Para determinar la mejor geometría, las dimensiones de la cavidad se deben optimizar para obtener la mayor constante de celda. Además, también se investigó el efecto sobre el factor de calidad y la frecuencia de resonancia. Los modos azimutales no se consideraron, ya que necesitan una excitación de haz fuera del eje para ser eficientes, como son mostrados en la Figura 11, y así romper la simetría de la cavidad cilíndrica. Además, los modos azimutales presentan pérdidas importantes que reducen considerablemente la sensibilidad de la celda resonante. Sin embargo, la reducción de las pérdidas es posible, pero requiere celdas de gran volumen que las hacen incompatibles para hacer sistemas portátiles. Como la frecuencia de resonancia depende de la longitud (L) y del radio (R) del resonador como fue descrito en las ecuaciones 9, 10, 15, para los diferentes modos, se requiere un cálculo preciso para obtener las dimensiones óptimas del resonador. En la Figura 19 se muestra una comparación entre las frecuencias de resonancia del primer modo longitudinal y el primer modo radial en función de R y L.

Figura 19. Frecuencias de resonancia para dos modos de excitación diferentes: a) 1er modo longitudinal. b) 1er modo radial.

El rango de frecuencia de resonancia está restringido principalmente a varios kHz debido a dos razones: el límite inferior está limitado por el ruido acústico electrónico y ambiental $1/f$. En la práctica, una frecuencia de alrededor de 1 kHz se puede considerar como el límite inferior tolerable y el límite de frecuencia superior está limitado por el ancho de banda del micrófono. Los micrófonos

sensibles usualmente operan hasta 10-15 kHz. Estos dos límites de frecuencia tienen consecuencias directas sobre las dimensiones del resonador, que deben considerarse para determinar la longitud y el radio óptimos de la cavidad.

Considerando el primer modo longitudinal, la longitud máxima del resonador es de 170 mm, que corresponde a una frecuencia de aproximadamente 1 kHz. Las cavidades más largas conducirían a frecuencias inferiores y, por lo tanto, aumentarían el ruido $1/f$. Para el primer modo radial, un radio de 15 mm corresponde a una frecuencia de 14.2 kHz, por lo que es el límite inferior del valor de radio, ya que a menor frecuencia el radio aumenta. Otro factor importante es optimizar la constante de celda, según la ecuación 7, la máxima constante de celda para ambos modos se obtiene para pequeñas dimensiones de radio y para resonadores largos. Sin embargo, el radio no puede ser menor a 15 mm (para un resonador con excitación radial, debido a la condición de frecuencia de resonancia descrita anteriormente). Los valores ideales para el cálculo de la constante de celda se calculan considerando que el micrófono se instala en el centro y con una excitación láser axial. En la práctica, esto no es posible para celdas resonantes con excitación radial, ya que el haz óptico se propaga a lo largo del eje del resonador y es difícil colocar el micrófono lo más cerca al eje axial. Sin embargo, es posible una excitación diagonal o una detección de micrófono fuera de eje, pero resulta en una disminución de la constante de celda.

Teniendo en cuenta la reducción de tamaño, el volumen y las consideraciones anteriormente descritas, se decide el uso de celdas excitadas longitudinalmente, lo que produce que la frecuencia de resonancia este en los límites de frecuencia descritos anteriormente, con radios pequeños, en comparación con las celdas excitas en su modo radial.

Para el primer modo longitudinal, las dimensiones de la cavidad influyen en la constante de celda de diferentes maneras:

4. La frecuencia disminuye con L , por lo que es preferible una longitud más larga, ya que la señal varía en $1/f$.
5. Como muestra la ecuación 6, la señal fotoacústica varía directamente proporcional con la longitud e inversamente con el volumen de la celda ($L/V = 1/\pi R_c^2$), de modo que un radio pequeño contribuye positivamente a la constante de celda.
6. El factor de calidad está influenciado principalmente por el radio de la celda como lo muestra la expresión 13, por lo cual Q aumenta con R_c .

Al tomar en cuenta todas estas condiciones, resulta que (teóricamente) la constante de celda siempre aumenta proporcionalmente a la longitud del tubo e

inversamente proporcional a su radio. Sin embargo, en la práctica la longitud está limitada por la condición de frecuencia que no debe ser inferior a 1 kHz. Por tal razón, teniendo en cuenta todo lo anteriormente dicho, la longitud del resonador fue escogida de 88 mm. El tamaño del radio está limitado por restricciones prácticas de construcción y debe permitir que el haz pase a través del resonador sin tocar la pared para evitar el ruido, también se tuvo en cuenta que el haz láser pudiera pasar por el interior de la celda al menos dos veces para desarrollar un sistema multipaso. Por lo tanto, el radio ideal del tubo se encuentra en 2.5 mm.

Las premisas mencionadas anteriormente son válidas para un resonador abierto en ambos extremos. Los modos longitudinales excitados con un haz óptico axial o diagonal no pueden formarse en un resonador cerrado en ambos extremos, ya que la superposición integral en tal configuración se desvanece por razones de simetría. Las dimensiones geométricas definidas anteriormente (88 mm de largo y de 2.5 mm de radio) dan como resultado una frecuencia del primer modo longitudinal de 1917 Hz.

3.1.3 Reducción de ruido

Como fue mencionado en el capítulo II, la interacción del láser con las ventanas ópticas genera ruido debido a la absorción y en la entrada y salida del gas se crean turbulencias debido al flujo y a la geometría de la celda, lo cual contribuye a aumentar el ruido en la señal fotoacústica. También los tubos abiertos a ambos lados sufren pérdidas de radiación a través de las aberturas, por tal razón, no se puede ignorar este efecto en las celdas resonantes. Estos efectos pueden ser mitigados mediante el aumento de la impedancia de entrada acústica de los extremos abiertos en las celdas resonantes, esto se logra instalando filtros acústicos, los cuales son buffer en ambos extremos del resonador que evitan que el sonido se escape del resonador. En el caso de los resonadores acústicos unidimensionales, la radiación suele ser el mecanismo de pérdida dominante, que siempre debe tenerse en cuenta.

Para el diseño de los filtros acústicos, se suele describir el comportamiento de una onda acústica que se transmite a través de un tubo con el de una línea de transmisión eléctrica unidimensional y modelarse mediante impedancias acústicas discretas. La base de esta teoría ha sido descrita, extendida con un formalismo matricial y aplicada anteriormente [81][91][127]. Esto conlleva a modelar el resonador y el buffer como circuitos en serie en configuración en T completo, que consiste en elementos acústicos discretos. Y el objetivo es encontrar la impedancia

del buffer que garantice el mayor desajuste de impedancia acústica entre el resonador y los volúmenes. La impedancia de buffer que logre este desacople, puede ser cambiado a su equivalente acústico.

A su vez, estos buffer son cavidades con volúmenes de muestra extra, que cumplen una función como amortiguadores a la frecuencia de resonancia, debido que la absorción del haz del láser por las ventanas de la celda genera ondas acústicas a la misma frecuencia de resonancia del resonador. Además, el diámetro debe ser lo suficientemente grande como para colocar la entrada de gas y las ventanas. Por lo tanto, las dimensiones óptimas del volumen del búfer deben seleccionarse para actuar como un amortiguador en la frecuencia de resonancia [128]. Teniendo en cuenta la ecuación 10.10.7 de la referencia [129], esto se puede evaluar mediante el coeficiente de transmisión de ruido (NTC, Noise Transmission Coefficient, por su nombre inglés), por tal razón en Figura 20 se muestra el coeficiente de transmisión de ruido para diferentes radios de resonador, para una celda resonante con las dimensiones anteriormente descritas (2.5 mm de radio y 88 mm de longitud).

Figura 20. Coeficiente de transmisión de ruido para una celda de 88 mm de longitud y 2.5 mm de radio, en función de a) Longitud el buffer y de b) Radio del buffer.

Como se observa en las gráficas anteriores, la longitud y el radio óptimos para el buffer donde se obtiene el mínimo coeficiente de transmisión de ruido es cuando la longitud de buffer es $l_B = 44$ mm y radio de buffer $r_B = 15$ mm, la longitud corresponde a un cuarto de la longitud de onda acústica del resonador. También, se puede observar que aumentar el radio por encima de 15 mm no mejora el coeficiente, y en pro de optimizar el volumen de la celda, se estableció este valor como radio del buffer. El diseño y las dimensiones de la celda resonante finalmente diseñada son mostrados en la Figura 21.

Figura 21. Diseño y dimensiones de la celda resonante con buffer diseñada.

Como se observa en la figura anterior, en los extremos de los buffer fueron puesto dos orificios de 10 mm de diámetro para la instalación de las ventanas ópticas que permitieran el paso del haz de luz. Estas ventanas fueron instaladas con un pequeño ángulo, el cual generaba que las reflexiones no sean colineales con el haz incidente. La ventaja de tener la ventana de salida es que admitía la detección de absorción directa al mismo tiempo que la detección acústica. En la parte superior de los dos buffer fueron hechos dos pequeños huecos de 3 mm de diámetro para la conexión de la tubería que permitía el ingreso y la salida de los gases. Estos tenían 6 mm de largo y de 6 mm de diámetro exterior, que permitía un ajuste perfecto con la tubería de suministro. A su vez, otro orificio fue realizado en el centro del resonador para la instalación del sensor acústico.

3.1.4 Fabricación de una celda resonante para espectroscopia fotoacústica en impresora 3d.

La celda resonante fue fabricada mediante una impresora 3D, debido a la facilidad, y versatilidad que permite este tipo de herramientas, sumado a la existencia de una amplia gama de materiales plásticos y polímeros, que pueden ser usados en medios corrosivos e industriales. El diseño de la celda fue realizado utilizando software libre (tinkercad) que permitía obtener la figura en un formato para ser impresa en una impresora 3D directamente.

La celda fue construida en una pieza monolítica de alta calidad, con una altura de capa de 0.05mm para obtener una superficie lo más suave posible, que redujera en la medida de lo posible las pérdidas de superficie, y mejorara la conductividad térmica y las reflexiones. A pesar de la gran variedad de materiales que existen en el mercado para ser implementados en impresión 3D, los criterios de selección se basaron en materiales que puedan ser implementados en impresoras 3D comunes, resistentes, que no fueran higroscópico, es decir, que no absorbieran la humedad del aire circundante, por tal razón fueron descartados

materiales como el tereftalato de polietileno o PET, el cual es el plástico más comúnmente utilizado en el mundo, el nilón y el policarbonato. Por ende, la selección se realizó entre dos de los polímeros plásticos más usados en impresoras 3D, el Acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) y el polilactido (PLA), los cuales cuentan con excelentes características químicas, físicas, son de bajo coste, fácil de usar en diversas aplicaciones y en gran variedad de impresoras 3D. En la Tabla 2 se describen las principales características físico-químicas de los dos materiales.

Tabla 2. Características físico-químicas de dos polímeros utilizados para la fabricación en impresoras 3D.

Características	ABS	PLA
Densidad (g/cm³)	1.03-1.38	1.25
Módulo de elasticidad - Young (GPa)	1.7 a 2.8	2.4
Elongación a la rotura (%)	4.8	6
Resistencia a la flexión (MPa)	69 a 97	80
Resistencia a la radiación	Buena	Buena
Resistencia a ácidos	Buena	Normal
Resistencia a la corrosión	Buena	Buena
Conductividad térmica (W m⁻¹ K⁻¹)	0.17	0.13
Resistencia dieléctrica (KV mm⁻¹)	20-25	22

El material seleccionado para la construcción de la celda resonante es el ABS, debido a tener mayor resistencia térmica, química y mecánica que otros plásticos como en PLA [130]. La celda fue cubierta con un revestimiento de etileno vinil de acetato de 3mm de espesor que funcionaba como un impermeabilizante para evitar fugas en las uniones de la celda con los soportes de las ventanas ópticas y el sensor, a la vez este material funcionaba de adhesivo para el micrófono, el cual fue instalado en el centro del resonador y la superficie del micrófono se instaló a ras de la pared interna del resonador para detectar de manera eficiente la onda acústica. En la Figura 22a, se muestra el modelo 3D de la celda resultante con todos los detalles y en la Figura 22b se muestra la celda realizada en la impresora 3D, con los soportes para las ventanas instalados y el micrófono.

Figura 22. Celda resonante. a) Modelo 3D con todos los detalles para la instalación de los componentes. b) Celda construida en una impresora 3D con ABS y con recubrimiento.

3.1.4 Caracterización de la celda fotoacústica

Para la caracterización de la celda resonante, fue usado un micrófono capacitivo (FG-23329-P18, Knowles Electronics) como detector acústico, el cual tenía 3 mm de diámetro, una sensibilidad de -53 db y un ancho de banda hasta los 10 kHz. Como ventanas ópticas fueron instaladas dos ventanas de fluoruro de calcio (CaF_2) (ventana de 1/2 "de CaF_2 con ángulo, sin recubrimiento, Thorlabs).

La verificación de la frecuencia de resonancia de la celda de gas se realizó utilizando metano (CH_4), como fue dicho anteriormente, debido a su menor nivel de toxicidad, facilidad de instalación y mayor absorción en las longitudes de onda seleccionadas. El gas fue suministrado directamente por una botella a una concentración del 5% en volumen.

En la Figura 23 es mostrada la arquitectura implementada, donde la intensidad del haz generado por el láser de onda continua DFB-QCL es modulado por medio del chopper mecánico (Optical chopper system - MC2000B, Thorlabs), cuya frecuencia fue variada en el rango de 1 a 3 kHz para caracterizar el primer modo longitudinal de la celda de gas resonante. La señal PA se midió usando un amplificador lock-in digital de dos canales en tiempo real, con una constante de tiempo establecida en 1 s. Las señales (señal acústica, referencia y fotodetector) se digitalizaron usando un DAQ (USB-1602HS, MC-Measurement Computing), de

16 bits y 2MS/s con trigger externo. La adquisición de los datos y el lock-in digital fueron implementados por medio de LabView. La selección de la señal a detectar se realizaba por medio de un cable que nos permitía conectar o la salida del micrófono o la salida del fotodetector.

Figura 23. Setup de medición. CW DFB-QCL, láser de cascada cuántica; MC, micrófono; DAQ, adquisición de datos; y S, selector.

Los parámetros de la resonancia (frecuencia central, factor de calidad) se han extraído de un procedimiento de ajuste de los datos experimentales. La señal PA (Figura 24) se ajustó mediante una distribución lorentziana para determinar el factor de calidad y la frecuencia de resonancia de la celda de PA. El pico máximo para la señal fotoacústica se identificó a una frecuencia de 1.9 kHz, lo que cumple el diseño realizado previamente y se obtuvo un factor de calidad de 2.5. El bajo factor de calidad experimental obtenido se ha atribuido a las características del polímero utilizado en la construcción de la celda y a la calidad de la superficie interna del resonador. A pesar de esto, el uso de este tipo de celdas, reduce sustancial el tiempo de implementación de los sistemas, y al ser construidas en materiales resistentes contribuye a la detección de sustancias corrosivas y peligrosas, lo que mejora el uso de estos sensores en reducción de costes y versatilidad.

Figura 24. Señal fotoacústica medida a diferentes frecuencias de modulación, desde 1 a 3 kHz, cuando la longitud de onda del láser se ajustó a 1247.7 cm^{-1} en la línea de absorción del CH_4 .

3.2 Detección de bajas concentraciones de Sulfuro de Hidrogeno

3.2.1 Sistema de detección fotoacústica

La configuración experimental propuesta en este estudio se representa en la Figura 25, la cual se basó en un sistema compuesto por una celda resonante con excitación de su modo longitudinal principal y filtros acústicos en ambos extremos. La señal óptica proveniente del láser de onda continua (CW DFB-QCL) es modulada y el haz ilumina la muestra de gas dentro de una celda y la onda acústica generada es detectada por un micrófono instalado en la celda. También, fue detectada la absorción directa por medio de un detector y digitalizado y analizado mediante un lock-in digital.

Figura 25. Setup de medición. CW DFB-QCL, láser de cascada cuántica; PZT, controlador piezoeléctrico; MC, micrófono; DAQ, adquisición de datos; y s, selector.

La principal diferencia entre este set-up y el descrito para caracterizar la resonancia de la celda de gas radica en que es posible generar la señal fotoacústica mediante dos métodos de modulación. El primer método consiste en la modulación de amplitud de la potencia óptica incidente del láser CW_ EC-QCL por medio de un chopper externo. El segundo método consiste en la modulación de la longitud de onda del láser a través de la modulación de la corriente de inyección. Como ha sido descrito, la longitud de onda de emisión varía alrededor del pico de absorción, la cual permite detectar una señal acústica máxima al doble de la frecuencia de modulación (2f-WMS). Para 2f-WMS se ha demostrado que la profundidad de modulación de la longitud de onda óptima es 2.2 [96]. Teniendo en cuenta esto y como se muestra en la Figura 18, la línea de absorción de H₂S seleccionada presenta un ancho total a la mitad del pico máximo (FWHM) de aproximadamente 0.14 cm⁻¹ a temperatura y presión normales, lo que significa que la profundidad de modulación de la longitud de onda óptima para optimizar la señal PAS es de 0.3 cm⁻¹. Este número es aproximadamente 4.7 veces mayor que la profundidad de modulación permitida por el QCL utilizado. Se debe puntualizar, que la modulación de amplitud y de longitud de onda no se utilizaron al mismo tiempo; la modulación de amplitud se utilizó para calibrar la resonancia de la celda de gas y la modulación de la longitud de onda para la detección de H₂S.

La Figura 25 representa el sistema completo, donde una de las partes es para la configuración del láser (controlador de temperatura y corriente, generador de funciones y controladores PZT) y para la detección, adquisición y procesamiento de señales (fotodetector, DAQ y Lock-in digital). El controlador de temperatura y corriente establece el punto de operación del EC-QCL cerca de la línea de absorción seleccionada. Para ajustar la longitud de onda de emisión y barrer alrededor de la línea de absorción, el controlador PZT se accionó utilizando un generador de funciones (Ch2). Para generar la señal fotoacústica se moduló la longitud de onda a través de la modulación de corriente láser desde un generador de funciones (Ch1). Este sistema proporcionó dos señales de salida: la señal de un fotodetector (PIP-DC-200M-F-M4, sistema de Vigo) colocada en la salida de la celda de gas para una medición directa de la luz transmitida a través de la muestra de gas y que servía para compensar variaciones en la potencia óptica y monitorizar la línea de absorción y la otra señal de salida es la del micrófono (FG-23329-P18, Knowles Electronics) instalado en el centro de la celda de gas y que sensaba las ondas acústicas. Como fue mencionado, las señales (acústicas, fotodetector y referencia) se digitalizaron con un DAQ (y los datos se procesaron con un programa implementado en LabVIEW mediante un amplificador Lock-in digital de dos canales en tiempo real).

El H₂S y las mezclas se establecieron mediante un sistema de control de gas que cumplía con las regulaciones de seguridad en el lugar. Los diferentes niveles de concentración, que variaron de 0 a 500 partes por millón, se prepararon mediante dilución de N₂ (alta pureza) a partir de una botella de gas estandarizada de 500 ppm de H₂S con un mezclador de gas a medida. El flujo del sistema se estableció en un caudal constante de 0.2 l/min.

3.2.2 Caracterización de la fuente óptica en el infrarrojo medio

Para la excitación óptica en el infrarrojo medio se empleó un láser de cascada cuántica con cavidad externa de modo de onda continua (CW_MHF_EC-QCL, por sus siglas en inglés), modelo MHF-41078 de Daylight Solutions. Este láser tiene una longitud de onda central de 1268 cm⁻¹ (7.88 μm) y un amplio rango de sintonía (≈100 cm⁻¹ o ≈0.62 μm) desde los 1319 cm⁻¹ a 1217 cm⁻¹ (7.58 μm a 8.22 μm), con un ancho de línea de 3 × 10⁻³ cm⁻¹ (dos órdenes de magnitud más angosta que las líneas espectrales del H₂S y CH₄ descritas en la Figura 18). El láser emite una potencia óptica máxima de 180 mW y para su funcionamiento requiere de refrigeración externa por medio de la recirculación de agua.

En el modelo CW_MHF_EC-QCL, la posición angular de la rejilla interna se controla mediante el motor paso a paso incorporado que permite establecer la longitud de onda de emisión cerca de una línea de absorción específica del gas objetivo con un paso mínimo de 0.01 cm⁻¹ (1001-TLC, controlador Tunable QCL, Daylight Solutions). Se puede lograr una sintonización fina de la longitud de onda dentro de un rango de hasta 1.0 cm⁻¹ a través de un controlador piezoeléctrico accionado externamente (PZT) (MDT6894A, Thorlabs) que permite modular mecánicamente la rejilla. Este PZT permite la modulación de la longitud de onda de emisión en frecuencias máximas de decenas de hercios.

Para frecuencias de modulación más altas, hasta 2 MHz, es posible a través de la modulación directa de la corriente de polarización. Dado que el láser se puede modular en varios lugares de la curva de ganancia, la profundidad de la modulación de amplitud (AM) cambiará para diferentes longitudes de onda. Cabe señalar que ambos métodos de modulación/sintonización se pueden utilizar por separado y simultáneamente. El enfoque combinado se utiliza para la espectroscopia de modulación de longitud de onda (WMS).

La profundidad de modulación de la longitud de onda máxima se obtiene a través de la modulación de corriente sinusoidal utilizando una entrada externa

con una amplitud de 5 V; sin embargo, como medida de precaución, la amplitud de esta entrada se ajustó a 4.5 V, lo que corresponde a una profundidad de modulación de longitud de onda de 0.065 cm^{-1} como fue caracterizado [99]. A su vez, un comportamiento espectral del láser en el rango espectral de 1236 a 1234 cm^{-1} ($8.09 - 8.10 \text{ }\mu\text{m}$) fue descrito en el documento referenciado anteriormente.

Para una caracterización básica del láser, se verificó el espectro de absorción del CH_4 mediante una medición de absorción directa utilizando un fotodetector (PIP-DC-200M-F-M4, Vigo system) y una alta concentración del gas (la celda de gas se llenó con CH_4 al 5% a $24 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica), el cual se hizo circular por la celda con un flujo de 200 ml/min . El láser se sintonizó desde 1247 cm^{-1} hasta 1249 cm^{-1} controlando la posición angular de la rejilla interna de EC por medio del controlador del QCL. La traza de absorción obtenida (Figura 26b) se comparó con el perfil de absorción de referencia obtenido de la base de datos HITRAN (Figura 26a) para calibrar el controlador del QCL. Los parámetros utilizados para la simulación fueron configurados según la Tabla 4 del anexo A, donde se seleccionó la molécula CH_4 ($M=6$), el primer isótopo ($I=1$), en el rango de número de onda previamente mencionado, a presión de 1 atm y 297 K de temperatura, con un perfil línea Voigh, para una longitud óptica de 0.16 m , que corresponde con la longitud total de la celda de gas.

Figura 26. Línea de absorción del CH_4 medida (a) y simulada por medio de HITRAN (b).

3.2.3 Validación

Para la detección de H_2S , el CW_MHF_EC-QCL se sintonizó con la línea de absorción seleccionada de H_2S a 1247.2 cm^{-1} . El punto de trabajo del QCL se ajustó a una temperatura del láser de $18 \text{ }^\circ\text{C}$, y una corriente de inyección de 400 mA . La señal óptica iluminó la muestra de gas dentro de la celda resonante instalada a una distancia de 200 mm , que mantuvo un tamaño del spot constante (2.5 mm)

centrado a través de la celda de gas resonante. La potencia óptica efectiva emitida fue de 50 mW, teniendo en cuenta la eficiencia de transmisión del 90% de las ventanas. La celda de gas se llenó con 500 ppm de H_2S balanceada por nitrógeno a presión atmosférica y temperatura ambiente ($24\text{ }^\circ\text{C}$). La rejilla de la cavidad externa se moduló con una forma de onda de diente de sierra a 10 mHz en un rango para cubrir la línea de absorción de H_2S . La señal fotoacústica generada a través de la modulación de intensidad del láser por medio del chopper se midió para tres frecuencias diferentes (1.7, 1.9 y 2.1 kHz), y las respuestas son mostradas en la Figura 27. Esta prueba nos permitió confirmar la frecuencia de resonancia de la celda de gas y también identificar el pico de absorción a 1247.2 cm^{-1} , el FWHM de la línea de absorción es de 0.14 cm^{-1} a presión atmosférica.

Figura 27. Señal fotoacústica cuando el láser se sintoniza a través de la línea de absorción de H_2S a 1247.2 cm^{-1} con diferentes frecuencias de modulación de amplitud mediante un chopper.

La sensibilidad del sensor se investigó para mezclas de H_2S entre 100 ppm a 500 ppm. La señal fotoacústica se generó a través de la modulación directa de la corriente del láser o WMS por medio de una señal sinusoidal a 1.9 kHz. Como el sistema operaba a presión atmosférica, funcionaba por debajo del índice de modulación óptimo. La salida del micrófono fue digitalizada con un DAQ y procesada por un amplificador Lock-in digital en detección del segundo armónico. El tiempo de integración del Lock-in se estableció en 0.3 s. Las señales de salida del segundo armónico ($2f$) para diferentes concentraciones son mostrada en la Figura 28, donde un ajuste lineal de los datos demuestra la buena linealidad del sistema.

Figura 28. Señal del segunda armonico genrado con WMS y detectado con PAS a) Para un barrido de la linea de absorción de H_2S entre 1247 y 1247.5 cm^{-1} y b) Valor pico a pico (diferencia del máximo y el minimo) del segundo armónico para diferentes concentraciones del gas en prueba desde los 100 ppm hasta los 500 ppm a 1 bar de presión y temperatura ambiente.

Como fue mencionado en los capítulos anteriores, una figura de mérito común para evaluar las características de los sistemas se basa en el NNEA, por tal razón se mide el ruido de la señal 2f-WMS adquirida para Nitrógeno puro durante 5 minutos como se representa en la Figura 29. La desviación estándar (σ) del ruido fue de 2.45×10^{-8} V. La relación señal/ruido (SNR) fue de 33. Por lo tanto, la correspondiente absorción equivalente de ruido normalizada (NNEA) para H_2S fue de $1.07 \times 10^{-8} \text{ W cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$ con una pendiente del filtro de 18 dB/oct, lo que da un límite de detección para una relación señal a ruido de unidad ($\text{SNR} = 1$) de 0.3 ppm para una constante de tiempo típica de 30 s.

Figura 29. Señal de ruido para la señal 2f-WMS adquirida para N_2 puro

3.3 Discusión de resultados

En este capítulo fue descrito un sistema de detección fotoacústica clásico, basado en una fuente óptica emitiendo en el infrarrojo medio y una celda resonante construida mediante una impresora 3D. La implementación de la celda, resultó ser un diseño fiable, de bajo coste y compacto que permitía una alta versatilidad al momento de cambiar los parámetros de diseño, reducción en tiempo de fabricación y costes.

Tras un estudio previo, se concluyó que para frecuencias dentro del ancho de banda de los micrófonos eléctricos comerciales (~ 10 kHz), la mejor configuración de cavidades resonante son las cilíndricas con excitación de su primer modo longitudinal, sobre otros modos de excitación, sobre todo el modo de excitación radial. Otros tipos de resonadores como las mencionadas en el capítulo II (resonador Helmholtz, diferenciales), aunque no fueron descritas si fueron evaluadas, y se obtuvieron mejores resultados con la celda cilíndrica con excitación del 1er modo longitudinal. Esta configuración en comparación a la Helmholtz mejoraba la amplitud de la señal fotoacústica, con menor tamaño y volumen de muestra.

Otros autores han utilizado diseño 3D para el uso en sistemas PAS, es el caso de Rück, *et al* [131], aunque diseña parte de la celda por medio de impresoras 3D, en un polímero de acrilato que se compone de doce sustancias diferentes, el resonador fue construido en acero inoxidable, lo que no permite que sea una celda 100% construida mediante impresión 3D. En contraste, Bauer *et al* [132], construye una celda resonante completamente en 3D utilizando una impresora de estereolitografía, aunque logran obtener una celda de 1 cm de largo, con un factor de calidad de 15, este método de fabricación es más complejo y requiere de diversas etapas para obtener un producto funcional. Mientras que en esta investigación, se implementó una celda completamente construida en impresora 3D comerciales y con materiales comunes y teniendo en cuenta el gran auge que ha tomado la industria de las impresoras 3D en los últimos años, han hecho que mediante el uso de estas herramientas se puedan fabricar piezas de alta calidad, y a su vez, permiten el uso de una gran variedad de materiales, como polímeros, filamentos metálicos e incluso el uso de metales, lo que proporciona un amplio

abánico de posibilidad a la hora del diseño y la implementación, contribuyendo a construir celdas o sensores con excelentes prestaciones y a bajo coste.

El uso combinado PAS y 2f-WMS también ha demostrado ser una excelente herramienta como había sido previamente demostrado [133]. Debido, a que toma las ventajas de las dos técnicas y son fácilmente integrables en un sistema de medición. En la actualidad, la mayoría de sistemas PAS van con modulación en longitud de onda y detección del segundo armónico, lo que mejora la relación señal a ruido, el coeficiente de absorción de ruido normalizado, aumenta la sensibilidad y el límite de detección.

La arquitectura fue validada en la detección de bajos niveles de H₂S en condiciones estándar de temperatura y presión, en contraste con la mayoría de técnicas y sensores similares demostrados [108][134][135][136], los cuales utilizan instrumentos extras para disminuir la presión. Cuando se disminuye la presión del gas, la línea de absorción se estrecha (ver anexo A), lo que reduce el FWHM de la línea y por lo tanto la profundidad de modulación, esta característica en nuestro caso fue un impedimento, debido a las características del láser.

A nivel de figuras de mérito, fue posible obtener la absorción equivalente de ruido normalizada (NNEA) de $1.07 \times 10^{-8} \text{ W cm}^{-1/2}$ y límite de detección de 0.3 ppm (30 s tiempo de muestreo) para H₂S. Los valores fueron obtenidos mediante la implementación de un láser de cascada cuántica de cavidad externa en modo de onda continua (CW_MHF_EC-QCL) sintonizado en un pico de absorción específico de H₂S cuya longitud de onda se moduló mediante la modulación de su corriente de inyección. La amplitud de esta modulación se limitó por el láser y su instrumentación a un índice de modulación de ~ 0.5 de la FWHM de la línea de absorción en condiciones estándar. El uso de otros tipos de láseres que admitan un mayor rango de sintonización permitiría obtener un índice de modulación óptimo de 2.2 y, por lo tanto, mejorar la señal PA en un factor de 3 [96].

Capítulo IV

Diseño e implementación de
un micrófono óptico como
sensor Acústico en un
sistema PAS, validado en la
detección de amoníaco en
el NIR

En este capítulo se propone un micrófono óptico como sensor para la detección de la señal acústica en un sistema PAS, compuesto por un diafragma de polímero delgado colocado en el centro del tubo que actúa como un transductor acústico cuyo desplazamiento se mide utilizando un vibrómetro láser doppler de fibra (FLDV, Fiber Laser Doppler vibrometer) por su sigla en inglés [137], el cual no está limitado a frecuencias acústicas. El FLDV propuesto es un interferómetro de fase que no requiere estabilización láser, simplificando el sistema de lectura y aumentando la confiabilidad. También es utilizado un micrófono capacitivo para fines de comparación.

La arquitectura del sistema PAS propuesta es similar a la descrita en el capítulo anterior, no obstante, debido a que la señal fotoacústica se genera en una línea de absorción en el infrarrojo cercano cuya intensidad es más baja que las anteriores, en pro de mejorar la señal acústica son integrados diferentes herramientas como la amplificación óptica y un sistema multipaso del haz de excitación de la señal PAS. Como fuente de luz se utiliza un diodo láser, que es caracterizado para sintonizarlo en la línea de absorción del amoniac. El sensor óptico y el sensor eléctrico son instalados en el centro de la celda resonante llena con amoniac a diferentes concentraciones, y son utilizados para la detección de la señal acústica para permitir la comparación de los dos sensores en las mismas condiciones. A su vez, para la validación de la arquitectura es diseñado un sistema de mezclado de gases, como es descrito en los numerales posteriores.

4.1 Detector de la señal fotoacústica mediante un micrófono óptico.

Esta sección presenta las partes e implementación de un micrófono óptico, basado en un interferómetro óptico que mide la deformación de una membrana delgada que se ve afectada por las ondas acústicas generadas en un sistema PAS. Los principales componentes del micrófono óptico son la membrana o diafragma que actúa como transductor de las ondas acústicas generadas al interior de una cavidad por el efecto fotoacústico. Estas ondas generan deformaciones periódicas sobre la membrana, las cuales pueden ser detectadas por un sistema interferométrico que mida estas pequeñas vibraciones.

4.1.1 Deformación de una membrana circular utilizada como detector acústico

La membrana o diafragma es el elemento que sufre una deformación a causa de la onda acústica generada por el efecto fotoacústico. Es útil considerar diafragmas similares a los utilizados en los micrófonos eléctricos comerciales de bajo ruido compatible con umbrales bajos de detección. Habitualmente, están en contacto con la muestra en el interior de la celda resonante. En estos dispositivos, el diafragma es una lámina delgada de metal o plástico metalizado sobre la cual actúa una fuerza o presión. Las fuerzas que actúan en una membrana son mostradas en la Figura 30a, donde la fuerza (F) es proporcional a la presión ejercida sobre la membrana y los parámetros más relevantes de una membrana son descritas en la Figura 30b, donde w_0 es la deformación máxima, r_m es el radio de la membrana y t_m es el grosor de la misma. La forma de la deflexión está determinada por los momentos de flexión (F_2) que actúan especialmente en el borde donde la membrana se sujeta a una superficie.

Figura 30. Deformación de una membrana sometida a una presión acústica. a) Fuerzas que actúan en la membrana, F debido a la onda de presión, F_2 debido al momento de flexión. b) Dimensiones relevantes en la membrana; w_0 , deformación máxima; r_m , radio de la membrana y t_m , grosor de la misma.

La respuesta del diafragma está dominada por una tensión, y la presión generada en ella, el propósito de la tensión, F_2 , es aumentar el ancho de banda del micrófono y mantener una superficie plana de diafragma. El desplazamiento estático de baja frecuencia o su deflexión máxima w_0 , en el centro del diafragma producido por una presión aplicada uniforme puede ser expresado por la ecuación 17:

$$w_0 = \frac{pr_m^2}{4F_2} \quad 17$$

donde r_m es el radio del diafragma. La tensión F_2 y el desplazamiento radial depende entonces no solo de las coordenadas laterales sino también del radio r_m y se puede resolver directamente con geometría 3D. Entonces, la deflexión máxima w_0 de un disco circular delgado de grosor t_m , radio r_m , módulo de Young E_m y relación de Poisson ν_m a una presión dinámica p se da como [138]:

$$w_0 = \frac{3 r_m^4 (1-\nu_m^2)}{16 t_m^3 E_m} * p \quad 18$$

O también puede ser expresada la presión en función de la deformación sufrida como:

$$p = \frac{16 t_m^3 E}{3 r_m^4 (1-\nu_m^2)} * w_0 \quad 19$$

4.1.2 Características de una membrana circular utilizada como diafragma en un micrófono óptico

Como diafragma se utilizó una película delgada de politetrafluoroetileno (PTFE), también conocido como teflón, por sus propiedades físicas, mecánicas y químicas. Es un material que debido a su estructura molecular es extremadamente fuerte y estable químicamente. Es prácticamente inerte, no reacciona con otras sustancias químicas, tampoco se disuelve en ningún solvente y tiene bajo coeficiente de fricción. De igual modo la molécula es considerada inerte desde el punto de vista eléctrico o sin polaridad. Lo que lo hace óptimo para aplicaciones donde está expuesto a materiales químicos y efectos eléctricos. Finalmente tiene un elevado punto de fusión entre 320 a 342 °C, lo que lo hace útil para ambientes industriales.

Las principales características del teflón son mostradas en la Tabla 3, donde sobresale su módulo de Young de 0.5 GPa a temperatura ambiente [139], y una relación de Poisson de 0.46. En otras palabras, se considera un diafragma sensible para el sensor de presión debido a su grosor y capacidad de deformación elástica y rigidez.

Tabla 3. Principales características del teflón.

Propiedad	Valor
Densidad (g/cc)	2.2
Absorción de agua (%)	0.03
Resistencia a la tracción (MPa)	10-43
Módulo de elasticidad (GPa)	0.3-1.9
Relación de poisson	0.46
Punto de fusión (°C)	330

Además, es extremadamente resistente a las condiciones externas como las condiciones climáticas extremas, la luz y una característica crucial es su alta resistencia e impermeabilidad a los gases.

En la Figura 31 muestra la presión del diafragma a la que es sometida para obtener cierto desplazamiento (w_0) en una membrana circular de teflón teniendo en cuenta la ecuación 18. El radio de la membrana y el espesor es seleccionado de tal forma que exista una relación lineal entre la presión y la desviación de la membrana (ecuación 18) y no se vea afectado por otros factores como los descritos en la ecuación 53 de la bibliografía [140], por tal razón es seleccionada una membrana de 2,1 mm de radio con un espesor de 70 μm .

Figura 31. Comportamiento de la deformación en una membrana de teflón de 70 μm de espesor y 2,1 mm de radio en función de la presión.

El comportamiento de la gráfica se puede considerar lineal aproximadamente hasta una deflexión tan grande como el grosor de la membrana, lo que define este tipo de membranas como gruesas. Por tal razón debido al grosor de la membrana y en los rangos de presiones generados por el efecto fotoacústica (aproximadamente mPa, que generan deformaciones de nm), la curva característica tiene un comportamiento lineal. Por lo tanto, es una buena opción diseñar con una membrana gruesa (del orden de los μm), debido a linealidad entre la presión y la deflexión. Sin embargo, si se usa una membrana gruesa para un sensor de presión, es menos sensible. Por lo tanto, hay un compromiso entre la linealidad y la sensibilidad.

La sensibilidad a la presión en términos de deflexión inducida por la presión se calcula mediante la pendiente de la Figura 31, donde se obtiene una sensibilidad de 17 nm/Pa.

4.2 Interferómetro óptico para la medida de la deformación en una membrana

Las deformaciones inducidas en el diafragma de teflón se midieron mediante un vibrómetro láser Doppler de fibra utilizando una topología de trayectoria común [137]. Este es un interferómetro láser de dos haces que mide la diferencia de frecuencia (o fase) entre un haz de referencia interno y un haz de prueba. Su principio de funcionamiento se basa en dirigir un haz de prueba al objetivo en movimiento, y la luz dispersada del objetivo se recoge e interfiere con el haz de referencia en un fotodetector, generalmente un fotodiodo.

Para su implementación se utiliza una topología de trayectoria común representada en la Figura 32. Un rayo láser modulado se transmite al objetivo (Diafragma) a través de un circulador, el haz reflejado entra de nuevo en la fibra donde interfiere con el haz de referencia originado en la reflexión interna del extremo de la fibra, y regresa al detector a través del circulador. Esa topología, solo implementa un camino óptico, difiriendo de los sistemas FLDV clásicos, los cuales implementan dos ramas y elementos para desplazar la frecuencia. Lo que lo hace más sencillos de implementar.

Figura 32. Esquema para la lectura de desplazamiento interferométrico de un diafragma mediante topología común. PD; fotodetector, f_m ; frecuencia de modulación, f_{sy} ; señal de sincronismo.

Como se puede ver, la fibra actúa como un cable de conexión para conducir la luz al objetivo y la señal de interferencia al detector. Por lo tanto, las perturbaciones en la fibra tienen un impacto mínimo en el rendimiento del sistema basado en la configuración de ruta común.

La señal reflejada es procesada mediante una detección heterodina basada en una portadora generada por fase (PGC, Phase generated carrier, por su nombre en inglés). Esto se realiza mediante la modulación de la frecuencia óptica del láser utilizado para iluminar el sistema a través de su modulación de corriente de inyección. Por lo tanto, el desplazamiento de fase forzada por la modulación de la frecuencia óptica del láser en el interferómetro desequilibrado viene dada por:

$$\Delta\varphi_m = \frac{2\pi \cdot n \cdot \Delta\nu}{c} * L_{op} \quad 20$$

Donde $\Delta\varphi_m$ es la modulación de fase óptica o la señal portadora de fase, $\Delta\nu$ es la modulación de la frecuencia óptica del láser, c es la velocidad de la luz, n el índice de refracción del medio ($n_{Air} \approx 1$) y L_{op} es la longitud óptica, la cual es 2 veces la distancia entre el extremo de la fibra y el diafragma ($2L$).

No obstante, el desfase total viene dado por el forzado debido a la modulación del láser ($\Delta\varphi_m$, descrito en la ecuación 20) y el generado por la deformación de la membrana, donde el desfase debido a la deformación de la membrana puede ser descrito como:

$$\Delta\varphi_d = \frac{2\pi \cdot n}{\lambda} * \Delta L \quad 21$$

Donde $\Delta\varphi_d$ es el desplazamiento de fase óptico debido a al movimiento de la membrana, λ es la longitud de onda del láser monomodo y ΔL es la desviación de la membrana (es decir, el cambio de longitud debido a la señal fotoacústica).

O también la deformación de la membrana se puede obtener del cambio de fase medido en el interferómetro como:

$$\Delta L = \frac{\lambda}{2\pi * n} * \Delta\varphi_d \quad 22$$

Esto mejora la precisión de detección de la fase óptica, debido a que PGC introduce un cambio de fase fuera de la banda de la señal y elimina el efecto causado por grandes desviaciones ambientales [141], a su vez reduce la complejidad porque no es necesario estabilizar el interferómetro. Típicamente, se requiere un láser con un ruido de fase extremadamente bajo combinado con capacidades de modulación de frecuencia. En la demodulación PGC implementada la señal de interferencia obtenida del fotodetector (PD en la Figura 32) se mezcla con la portadora fundamental (fm) y con el segundo armónico para obtener dos componentes en cuadratura, en otras palabras se obtiene una componente seno y otra coseno (fase $\pi/2$ rad desplazada). Después de filtrar paso bajo cada componente, la señal de fase ($\Delta\varphi_d$) puede ser demodulada mediante la función arcotangente, una explicación detallada de este proceso es descrito en [142]. La demodulación PGC y el análisis de la señal son implementados en sistemas digitales [141] [143] para mejorar el tiempo de procesamiento, la integración y la portabilidad.

4.3 Sistema de mezclado y control de gases

Para una correcta caracterización, diseño, validación e implementación de sensores de gases es necesario la disposición de un entorno controlado para la medición de las muestras gaseosas, por tal razón se ha diseñado e incorporado como nueva facilidad en los laboratorios del grupo un sistema de mezclado de gases que permite manipular la concentración del gas de interés, también, con el uso conjunto con otros equipos se puede cambiar variables físicas como presión y temperatura. El principio de los sistemas de mezclado de gases se basa en combinar dos tipos de compuestos a diferentes flujos mediante el uso de controladores de flujo. Este mezclado se realiza generalmente con un gas inerte cuyo espectro de absorción no interfiere con el gas objeto de estudio, como puede ser el nitrógeno (N_2), lo cual permite cambiar la concentración del compuesto objetivo. A continuación es descrito el diseño y la implementación de un sistema de mezclado de gases basado en controladores de flujo.

4.3.1 Diseño del sistema

Como fue mencionado anteriormente, los componentes principales para el mezclado de gases son los controladores de flujo, estos permiten fijar las condiciones de concentración de una muestra de gas de interés mediante el mezclado de dos o más gases que se encuentran almacenados a alta presión en botellas.

El diseño completo del sistema de mezclado de gases es mostrado en la Figura 33, y mayor detalle del mismo es mostrado en [144]. El sistema está compuesto por dos controladores de flujos (FC), cada uno de ellos está instalado en dos conductos separados, por los que pasan dos gases de distinta composición procedentes de botellas, que deben ser mezclados en un punto para garantizar la homogenización de la mezcla. También, puede ser mezclado un gas con aire

procedente del ambiente, por tal razón en la entrada de aire es instalado un filtro que garantiza que no ingresen impurezas al sistema que provoque algún daño a los dispositivos o compuestos que alteren la composición de la mezcla. Para un control total del sistema y por motivos de seguridad en todas las entradas y salidas del sistema son instaladas válvulas manuales de cierre (V) para cortar el paso del gas, a su vez permite contener la muestra. En la salida de la celda de gas, se instala una válvula de precisión (P) que permite el cambio de flujo entre entrada-salida, generando un aumento en la presión del gas por si es de interés el trabajo a presiones mayores de la ambiente. A su vez, por medio de una bomba de vacío (B) se puede lograr presiones inferiores a la atmosférica, y son monitoreadas por un sensor de presión eléctrico (SP) que permite el control de la misma.

Figura 33. Diagrama del sistema de mezclado de gases. V: válvulas manuales de cierre, FC: controladores de flujo, F: filtro de aire, SP: sensor de presión, VP: válvula de precisión y B: bomba de vacío.

Para el desarrollo de aplicaciones de detección de sustancias, se suele utilizar volúmenes reducidos de muestra (decenas cm^3), y flujos bajos, que reducen el ruido que este genera en las entradas y salidas de las celdas de gas por citar un ejemplo, por ende los controladores de flujo no requieren una tasa elevada de flujo, y tasas de flujo de centenares de mililitros por minuto (ml/min) son adecuados. Para las conexiones entre los elementos del sistema, se utilizan dos tipos de tubería, una rígida (líneas negras mostradas en la Figura 33) y otra flexible (representada por líneas azules en la Figura 33), que permite versatilidad del sistema y una rápida conexión a las celdas de gases.

4.3.2 Implementación del sistema

El esquemático del sistema implementado es descrito en la Figura 34, donde se muestra la disposición propuesta para la instalación de todos los elementos y todas las longitudes de las secciones necesarias para su montaje. El sistema de control de gases fue instalado sobre una placa metálica perforada de acero

galvanizado de grosor 1.5 mm y cuyo largo y alto son 100 y 50 cm respectivamente. Sobre el panel fueron instaladas dos controladores de flujo (F-201CV-AGD-22-K, Bronkhorst) basados en electroválvulas normalmente cerrada de capacidad nominal 600 mln/min y 60 mln/min, aptas para trabajar con gases como amoniaco, dióxido de carbono, acetileno, entre otros. Los controladores tienen una precisión de $\pm 0.1\%$ a fondo de escala y soporta presiones máximas de 64 bares a una temperatura de trabajo de 20 °C. En la rama (a) en la entrada de aire es instalado un filtro de partículas de acero inoxidable (F) y juntas de teflón con un elemento filtrante de 10 a 15 μm .

Figura 34 Distribución del sistema para la instalación en placa metálica. a) Rama de entrada de gas inerte (N_2) o aire ambiente. b) Rama entrada de gas de estudio (NH_3). c) Sensor de presión y válvula de precisión a instalarse en la salida de la celda. Modificada de la referencia [145].

También, fueron instaladas válvulas de cierra de tipo bola de 2 vías (6323G4Y, Hoke) de acero inoxidable, con asientos y empaques de teflón que soportan el uso de gases corrosivos y una presión máxima de 103 bares. A la salida del sistema es conectada una válvula de control micrométrico (1315G4Y serie Milli-Mite, Hoke), seguida de un transductor de presión eléctrico (S04-0001-BAR-A-01-01-01, Hoke), con rango entre 0 y 1 bar absoluto, y salida eléctrica entre 4 a 20 mA. Los elementos principales están conectados mediante tubería rígida de acero inoxidable de diámetro exterior de $\frac{1}{4}$ ". El sistema finalmente implementado es mostrado en la Figura 35.

Figura 35. Controlador de gases implementado.

El mezclado de gases está automatizado por medio de un sistema de control (Figura 36) desarrollado en LabView y mediante protocolos de comunicación se realiza el control y la lectura de todos los datos del sistema.

Figura 36. Interfaz de usuario del sistema de control de gases.

Una vez construido y probado el sistema de gases, este fue utilizado para identificar la línea de absorción del gas objetivo, mediante el uso de un láser DFB emitiendo en el infrarrojo medio y validar la arquitectura PAS propuesta, como será descrito en los siguientes numerales.

4.4 Caracterización de un láser semiconductor en el infrarrojo cercano

Para la identificación de la línea de absorción, es utilizado un láser DFB emitiendo en la región del espectro del infrarrojo cercano. Como se ha mencionado a lo largo del documento, una de las características de los láseres de semiconductor, es la fácil sintonización de su longitud de onda, por medio del cambio de la temperatura y corriente de funcionamiento. Debido a su distribución interna, su topología es posible que el láser emita a una longitud de onda específica, que en nuestro caso debe corresponder con una línea de absorción del NH_3 , por tal razón es de interés caracterizarlo en función de los parámetros de corriente y temperatura.

Como fuente láser en el infrarrojo cercano es usado un diodo láser con realimentación distribuida (DFB) estabilizado en longitud de onda acoplado a fibra (QDFBLD-1530-20, Qphotonics) que emite a 1530 nm, debido a que es una fuente óptica compacta, eficiente y sintonizable que genera 20 mW de potencia óptica. La temperatura interna y la corriente de operación puede ser sintonizada desde los 15 a 30 °C y desde los 0 a 100 mA, respectivamente.

Para la caracterización del láser, la temperatura y la corriente son barridas por un controlador de diodo láser compacto (CLD1015-Thorlabs) con control de temperatura (TEC, por su sigla en inglés) y una base para un encapsulado tipo butterfly. La temperatura fue barrida entre los 20 a 30 °C y la corriente fue cambiada desde los 20 a 95 mA. La intensidad de la luz del diodo láser DFB determinada experimentalmente en función de la corriente de inyección y la temperatura se muestran en la Figura 37 la cual fue medida mediante un medidor de potencia óptica (PM100D, Thorlabs), en conjunto con un sensor de potencia compuesto de un fotodiodo con conexión de fibra óptica (S155C, Thorlabs).

Figura 37. Caracterización de la potencia de emisión del diodo láser QDFBLD-1530-20 en función de la corriente de inyección y la temperatura. a) Potencia de emisión entre 20 a 100 mA. b) Ampliación de la potencia emitida entre 80 y 95 mA.

El láser tiene una corriente de umbral de aproximadamente 20 mA, y es capaz de emitir una potencia óptica máxima de 21 mW cuando se opera a una temperatura de 20 °C y a una corriente de inyección de 95 mA.

Para la caracterización de la longitud de onda de emisión del láser, este fue alimentado a una corriente de operación de 70 mA y la temperatura fue cambiada desde los 20 a 30 °C. El espectro de emisión se obtuvo por medio de un analizador de espectro óptico (AQ6370D Telecom Optical Spectrum Analyzer 600 - 1700 nm, yokogawa) con una resolución en longitud de onda de 0.02 nm. Los espectros mostrados en la Figura 38, dan como resultado un coeficiente de sintonización en función de la temperatura del láser de aproximadamente 0.1 nm/°C, lo que permite un barrido en longitud de onda de aproximadamente 1 nm mediante el ajuste de temperatura.

Figura 38. a) Espectros ópticos de emisión del láser QDFBLD-1530-20 en función de la temperatura (20 a 30 °C) y a una corriente de sintonización de 70mA. b) Linealización de la longitud de onda de emisión en función de la temperatura de sintonización, obteniendo un coeficiente de sintonización de 0.1 nm/°C.

Para caracterizar el coeficiente de sintonización del diodo láser en función de la corriente en el rango de mayor emisión de potencia del láser, se varió la corriente del láser desde los 90 a 100 mA y la temperatura se mantuvo constante a 26 °C, los espectros obtenidos se muestra en la Figura 39a. Finalmente, el coeficientes de sintonización de la corriente del diodo láser DFB obtenido es de aproximadamente 0.01 nm/mA, como puede ser visto en la Figura 39b. Mediante la sintonización en corriente se puede hacer un ajuste fino de la longitud de onda de aproximadamente 0.1 nm.

Figura 39. a) Espectros ópticos de emisión del láser QDFBLD-1530-20 en función de la corriente (90 a 100 mA) a temperatura de 26 °C. b) Linealización de la longitud de onda de emisión en función de la corriente de sintonización, obteniendo un coeficiente de sintonización de 0.01 nm/mA.

4.5 Detección de bajas concentraciones de Amoniacó

Teniendo en cuenta el impacto que ocasiona el amoniacó en diversas aplicaciones, así como el alto riesgo que representa para la salud por su toxicidad y su alta presencia en el ambiente y en procesos industriales, es de interés su oportuna identificación. Por lo tanto, son investigadas y definidas las líneas de absorción en el rango del infrarrojo cercano en especial en el rango de emisión del láser previamente caracterizado (1532 nm) y posteriormente este gas es utilizado para caracterizar la celda y verificar el funcionamiento del sistema propuesto. Por tal razón la arquitectura PAS fue validado mediante la detección concentraciones de partes por billón como será demostrado en los siguientes numerales.

4.5.1 Selección de la línea de absorción

Como fue mencionado anteriormente, fue utilizado un diodo láser DFB para ser sintonizado en una línea de absorción del gas en estudio y generar la señal fotoacústica. Para identificar la línea de absorción en la longitud de onda de trabajo (1532 nm), el láser fue sintonizado en temperatura (sintonización gruesa, coeficiente de modulación de 0.1 nm/°C) y en corriente (sintonización fina, coeficiente de modulación de 0.01 nm/mA) y se identificaron las líneas de absorción en ese rango, mediante la detección de la señal fotoacústica. Una vez identificada la línea de absorción más relevante, se procedió a mejorar la señal fotoacústica generada, mediante la combinación de diferentes técnicas, como el uso de un amplificador óptico, mejorando la cavidad resonante, mediante la fabricación de una celda metálica y desarrollando un sistema multipaso.

La línea de absorción más fuerte del amoniacó fue encontrada en 1531.68 nm como muestra la Figura 40, en la cual se describe el coeficiente de absorción simulado por medio de HITRAN2016 (Línea negra) para las transiciones

rotacional-vibracional en la banda de combinación $v_1 + v_3$ y el tono $2v_3$ [146] en el rango elegido.

La identificación experimental de la línea de absorción (Figura 40, línea azul) se realizó midiendo la señal fotoacústica en el interior de la celda (diseñada en el capítulo III), por medio de un micrófono eléctrico. Esta fue llenada por medio del sistema de mezclado descrito anteriormente con una concentración de 5000 ppm de amoníaco y la fuente óptica fue modulada a la frecuencia teórica de 1.9 kHz. La señal fotoacústica generada se representa en la misma grafica (Figura 40), el láser fue sintonizado en corriente desde los 20 a 100 mA y desde los 16 a 30 °C de temperatura para obtener un barrido en longitud de onda de 2 nm desde los 1530 a 1532 nm.

Figura 40. Simulación de los espectros de absorción de NH_3 puro utilizando la base de datos HITRAN (línea negra) y el espectro de absorción medido (línea azul). La presión se ajusta a 1 atm, y la temperatura a 296K.

Como línea de absorción de interés fue seleccionada la que tenía un mayor coeficiente de absorción (1531.7 nm), esta fue medida para dos puntos diferentes de polarización del láser y de esta forma identificar los parámetros óptimos. La Temperatura fue estabilizada a 26 y 27 °C y se realizó una sintonización en corriente desde los 70 a 105 mA por medio de una señal triangular. La celda de gas resonante se llenó de nuevo con alta concentración de NH_3 (5000 ppm) y la señal fotoacústica se midió mediante un micrófono y un amplificador Lock-in. La Figura 41 muestra el espectro de absorción para los dos puntos de operación. Cabe señalar que hay dos líneas de absorción en esa región. El máximo de la señal fotoacústica se obtuvo con 26 °C temperatura, y una corriente de 95.4 mA, donde el láser emite una potencia óptica de 20.4 mW.

Figura 41. Línea de absorción del NH_3 a 1531,6 nm, con dos configuraciones de láser diferente en un rango de 70 a 105 mA, a 26 °C (Línea roja) y 27 °C (Línea negra).

Una vez identificada la línea de absorción más relevante del amoníaco en el rango de 1532 nm, este fue utilizado para la caracterización de la celda resonante implementada en la arquitectura PAS, como será descrito a continuación.

4.5.2 Caracterización de la celda resonante y sistema multipaso.

La celda de gas utilizada para la detección de amoníaco se basó en el diseño descrito en el capítulo III, con dos modificaciones principales: la primera es el material de construcción, esta nueva versión se fabricó en aluminio y la otra modificación, fue incluir un segundo orificio de 4.2 mm de diámetro en el centro del resonador para la instalación del diafragma, que hará parte del micrófono óptico.

Teniendo en cuenta las ecuaciones 10 y 15 para la frecuencia de resonancia de un resonador longitudinal y la instalación de un nuevo orificio, la nueva expresión para la frecuencia de resonancia viene dada por:

$$f_r = \frac{n \cdot c}{2 \cdot (l + \Delta l + \Delta H)} \quad 23$$

donde c es la velocidad del sonido, n el número de modo y l es la longitud de la celda. Δl es la corrección para el resonador de extremo abierto y además, debe ser incluida una nueva corrección ΔH , por la incursión de un nuevo agujero

(diámetro d_h) que provoca una variación sutil en la frecuencia de resonancia debido a los cambios en el flujo y las pequeñas variaciones de presión a causa del orificio ($\Delta H \approx 3d_h$) [147].

Las dimensiones y la nueva celda construida son mostradas en la Figura 42. La celda resonante se construyó en aluminio en tres secciones (2 buffer y 1 cilindro resonador), las cuales fueron ensambladas con rosca y en las juntas fue instalado un aislamiento. En los extremos de los buffer fueron instalados soportes para las ventanas ópticas, las cuales eran de sílice fundido con revestimiento anti-reflectante de banda ancha y de baja pérdida ($\varnothing 1/2$ "WG40530-C UVFS, recubierta de AR: 1050 - 1700 nm, $t = 3$ mm, Thorlabs). En los orificios del centro del resonador fueron instalados el micrófono y el diafragma.

Figura 42. Celda de gas resonante. a) Estructura de la celda de gas resonante (en mm). b) Celda resonante construida en aluminio con el nombre de los componentes..

La caracterización de la frecuencia de resonancia de la celda de gas se realizó utilizando un chopper mecánico para modular la intensidad de la señal óptica a diferentes frecuencias. La celda de gas se llenó con amoníaco a una concentración de 5000 ppm y la longitud de onda del láser se estableció en la línea de absorción del NH_3 previamente identificada (a 1531.7 nm). La frecuencia de modulación fue cambiada en el rango de 1.5 a 2 kHz. La respuesta en frecuencia se muestra en la Figura 43 y los resultados se ajustaron mediante una distribución lorentziana para determinar el factor de calidad y la frecuencia de resonancia. El pico máximo para la señal fotoacústica se identificó a una frecuencia de 1755 Hz (1.75 kHz) y se obtuvo un factor de calidad de 10 para la celda con el micrófono, aproximadamente 5 veces superior a la fabricada con polímero (descrita en el capítulo anterior), esto

a causa de la disminución de las pérdidas en la superficie internas de la celda, debido a las características del material de fabricación.

Figura 43. Señal fotoacústica a diferentes frecuencias de modulación, entre 1.5 y 2 kHz, cuando la longitud de onda del láser se estableció en la línea de absorción de NH_3 a 1531.68 nm. La frecuencia de resonancia se obtuvo a 1.75 kHz.

Con el fin de mejorar la detección de NH_3 y aprovechando la versatilidad de la arquitectura PAS propuesta, fue implementado un sistema multipaso, por medio de un espejo, que permitía el paso del haz óptico dos veces por el interior de la celda, produciendo el doble de la señal fotoacústica generada. Para tal efecto, se instaló un espejo al final de la celda, que refleja el rayo láser al interior del resonador para generar el sistema multipaso. El láser y el espejo se instalaron en un soporte cinemático de Ø1 "y Ø0.5" respectivamente y sobre bases manuales de traslación multi-eje para optimizar la señal multipaso. La longitud de onda del láser es variada desde los 1531.64 nm hasta 1531.74 nm y la amplitud es modulada por medio del chopper a la frecuencia de resonancia (1.75 kHz). La celda se llena con 3000 ppm de NH_3 y la señal fotoacústica detectada por el micrófono es procesada mediante un amplificador lock-in, y el resultado es mostrado en la Figura 44, donde se observa una mejora de la amplitud de la señal fotoacústica aproximadamente en un factor de 2.

Figura 44. Señal fotoacústica con un solo paso (línea negra) y con paso doble (línea roja) del haz de luz en el interior de la celda.

Finalmente, para mejorar más la señal fotoacústica y teniendo en cuenta que la sensibilidad depende de la potencia óptica incidente (como es descrito en la ecuación 7), y por lo tanto, obtener mejores límites de detección se usa un amplificador de potencia óptico, el cual aumentan la potencia óptica incidente a la muestra y de esta forma se contribuye a superar uno de los limitantes de los diodos láser (potencia óptica relativamente baja).

El amplificador óptico utilizado es un amplificador de fibra dopado con erbio (EDFA, por su sigla en inglés). Sistemas PAS con amplificación óptica han sido implementados desde el 2003 para la detección de NH_3 [148], obteniendo límites de detección de 6 ppb, con una potencia óptica de más de 500 mW. En nuestro experimento utilizamos un EDFA para amplificar la señal óptica en 6.9 dB, de manera que la potencia del haz que genera la señal PAS es de 100 mW.

4.5.3 Sistema de generación y detección fotoacústica

El sistema para la generación de la señal fotoacústica se basa en una configuración clásica, mejorada mediante la incursión de un amplificador de potencia óptica y usando una configuración que permite una implementación multipaso. La deformación generada por la onda acústica se detecta mediante sensores instalados en la celda de gas: el micrófono y el diafragma interrogado por medio de un interferómetro. El sistema completo es mostrado en la Figura 45, donde la generación de la señal fotoacústica es descrito en la Figura 45b y la

detección interferométrica es mostrada en la Figura 45a, basada en el sistema mencionada en numerales anteriores.

Figura 45. Set-up experimental: a) Interferómetro. DFB_1310 nm, láser de retroalimentación distribuida emitiendo a 1310 nm; PD, Fotodetector; LPF, filtro paso bajo; DAQ, adquisición de datos; y F1, F2 Colimadores. b) Sistema fotoacústico. DFB_1532 nm, láser de retroalimentación distribuida emitiendo a 1532 nm; LD, controlador láser; EDFA, amplificador de fibra dopada con erbio; CC, Chopper Controlador; D, diafragma; S, micrófono; M, Espejo; SD, divisor de señal; Amplificador Lock-in.

El diodo utilizado estaba acoplado a una fibra óptica y con un encapsulado butterfly, lo que lo hace una fuente compacta, eficiente y sintonizable, emitiendo una potencia óptica de 20.4 mW en la región molecular de la línea de absorción seleccionada. La temperatura interna y la corriente de operación fueron sintonizadas por un controlador de diodo láser compacto (LC) con control de temperatura y montaje para empaquetado butterfly (CLD1015-Thorlabs).

Para ajustar la longitud de onda de emisión y barrer alrededor de la línea de absorción utilizando WMS, se habilitó la entrada de modulación del controlador y el amplificador Lock-in (SR830 lock-in amplifier, Stanford research system) generó la señal de modulación utilizando la señal de salida.

La señal óptica incidente fue mejorada mediante el uso de un amplificador de potencia óptica, este dispositivo permitió obtener 5 veces más potencia óptica incidente sobre la muestra, lo que provocó una mejora en la señal fotoacústica generada, teniendo en cuenta la relación directa que existe entre potencia óptica y señal PAS, demostrada en los capítulos II y anexo A. Por tal razón la señal óptica

fue amplificada por el amplificador de fibra dopada con erbio (EDFA) (CEFA-C-PB-HP, Keopsys) a 900 mA de corriente de operación, que es aproximadamente 6.9 db de ganancia de potencia óptica (100 mW). El rayo láser se enfocó (F1) con colimadores ajustables (CFC-8X-C, thorlabs), y la modulación de amplitud se genera mediante un chopper mecánico (CC) (optical chopper system MC2000B with MC1F10HP chopper blade, Thorlabs). El haz óptico pasa a través de la celda dos veces, debido al espejo dieléctrico de banda ancha de sílice fundida (M) (BB05-E04, espejo dieléctrico de banda ancha de Ø1/2 ", 1280 - 1600 nm, thorlabs) instalado en el extremo de la celda de gas. El micrófono eléctrico (S) y el diafragma (D) se colocan en el centro del cilindro. Las señales se digitalizan y procesan con LabVIEW.

Los diferentes niveles de concentración de NH_3 entre el rango de 0-5000 ppmv, se obtienen mediante la dilución dinámica de un gas de calibración NH_3 certificado de 5000 ppm con N_2 de ultra pureza utilizando el sistema de acondicionamiento y mezcla de gas a medida, descrito en el numeral 4.3; **Error! Marcador no definido..** La presión en el interior del sistema se mantuvo a 1 atm, mientras que el flujo del gas fue constante a 60 ml/min.

Finalmente, mediante un programa desarrollado en la aplicación LabView fue posible tener el control completo del sistema, la monitorización de las variables, como la concentración, la presión, el flujo, la cantidad de gas en la botella de suministro, la adquisición y procesamiento de las mediciones con diferentes parámetros en tiempo real.

4.5.4 Linealidad y sensibilidad del sistema de detección de amoniaco

Para la caracterización del sensor óptico, el micrófono fue usado como referencia para conocer las presiones acústicas generadas dentro de la celda resonante a diferentes concentraciones, y estos valores fueron usados para investigar la presión mínima detectable del sistema. Asimismo, el rendimiento del sensor PAS con el micrófono óptico se probó mediante modulación de intensidad directamente y se comparó con el micrófono eléctrico en términos de sensibilidad y linealidad. Se estableció una modulación de frecuencia constante en el chopper mecánico a la frecuencia de resonancia de la celda (1.75 kHz) y la longitud de onda de emisión del DFB-LD se estableció en el centro de la línea de absorción (1531.7 nm) mientras la concentración fue variada.

La mezcla de calibración de 5000 ppm se diluyó a diferentes niveles de concentración a 1 atm y una velocidad de flujo constante de 60 ml/min. La señal PAS se midió con el micrófono y el sensor óptico durante 2000 segundos como se muestra en la Figura 46.

Figura 46. Curva de calibración de 0-2000 ppm de NH_3 para el micrófono (a) y el interferómetro (b). Cabe notar que mientras la concentración se estabilizaba, los datos en el interferómetro (b) no fueron medidos.

La amplitud de la señal en función de la concentración de NH_3 se representa en la Figura 47. Los valores del coeficiente de correlación lineal R^2 calculados son aproximadamente 0.991 y 0.999 para el diafragma y para el micrófono respectivamente. Después de un procedimiento de ajuste lineal, se logró una excelente linealidad para los dos sensores. Se obtiene una sensibilidad de 4.65×10^{-6} rad/ppm para el micrófono óptico implementado con un diafragma y el interferómetro.

Figura 47. Calibración y ajuste lineal. (a) Calibración del sistema con concentraciones entre 0 ppm y 2000 ppm de NH_3 diluido en N_2 . (b) Linealidad de los dos sensores en función de la presión de la onda acústica generada, desviación estandar de la medida con solo Nitrogeno.

Los diferentes niveles de concentración de NH_3 (0 a 2000 ppm) generaron dentro de la celda de gas ondas acústicas con presiones de 0 a 34.6 mPa, asumiendo la sensibilidad del micrófono de 22 mV/Pa. La Figura 47(b) muestra la amplitud de los dos sensores en comparación con la amplitud de la onda de presión, y también

presenta el piso de ruido medido con solo N₂. La salida medida es de 1.51×10^{-3} rad cuando el nivel de presión acústica es 4.5 mPa (a 300 ppm) para el diafragma, obteniendo una sensibilidad experimental de 40 nm/Pa. La amplitud en la misma condición para el micrófono electrónico fue de 1.01×10^{-4} V. Las desviaciones estándar del ruido con N₂ puro son 2.65×10^{-5} rad (diafragma) y 2.54×10^{-6} V (micrófono), lo que resulta en un mínimo de presión detectable de 79 $\mu\text{Pa}/\text{Hz}^{1/2}$ [149] para un ancho de banda de 1 Hz y de 113 $\mu\text{Pa}/\text{Hz}^{1/2}$ respectivamente.

4.5.5 Determinación de la profundidad óptima de modulación de longitud de onda

De nuevo como alternativa a la modulación de amplitud mediante un chopper mecánico, se generó la señal PAS mediante la modulación de la longitud de onda (WMS-PAS). En este método se utiliza la detección del segundo armónico (2f), debido a las ventajas que esta ofrecen y que han sido expuestas a lo largo de este documento, lo cual permite obtener altas sensibilidades en la detección del NH₃. Una pequeña señal sinusoidal modula la longitud de onda del láser directamente a la mitad de la frecuencia de resonancia ($f_r/2 = 877$ Hz), el micrófono detectó la señal fotoacústica y el amplificador lock-in detectó el segundo armónico. Esto permite obtener la amplitud y la fase de la señal, así como sus componentes real (X) e imaginario (Y). Por lo general, la señal se representa con el componente X, y se mide la diferencia entre el máximo (A_{max}) y el mínimo (A_{min}) (A_{max} y A_{min} en la Figura 48). Sin embargo, la detección interferométrica muestra la amplitud de la señal, por esta razón también se grafica la amplitud para el micrófono.

Para definir la modulación óptima, se establecieron diferentes amplitudes de modulación (A_{mod}) mientras la celda de gas estaba llena con 5000 ppm de NH₃. Para observar la línea de absorción completa, la corriente del láser se barrió entre 80 a 110 mA, cubriendo un ancho de banda espectral de 0.33 nm. En la Figura 48 se muestra la señal PAS de 2f-WMS para profundidades de modulación de 4.6 a 30 mA (0.048 a 0.333 nm) con pasos de 4.3 mA (0.048 nm) medidos con el micrófono (Figura 48a) y la amplitud de pico a pico de la señal PAS (diferencia entre máximo (A_{max}) y mínimo (A_{min})) en función de la profundidad de modulación (Figura 48b). Este rango de profundidades de modulación corresponde a entre 0.6 y 4 veces el FWHM de la línea de absorción (≈ 0.082 nm). La mejor respuesta se obtuvo con una profundidad de modulación de 0.140 nm.

Figura 48. (a) Señal fotoacústica 2f-WMS para profundidades de modulación de 0,048 nm a 0,333 nm de la misma línea de absorción de NH_3 . (b) Señal fotoacústica 2f-WMS de pico a pico en función de la profundidad de modulación. Todas las mediciones se realizaron con una mezcla de 5000 ppm de NH_3 en N_2 , presión atmosférica, temperatura ambiente y una constante de tiempo del amplificador lock-in de 300 ms.

4.5.6 Validación

Para la evaluación del límite de detección del sensor, se prepararon diferentes niveles de concentración de NH_3 dentro de un rango de 0 a 500 ppm diluyendo una mezcla certificada de calibración de 5000 ppm de NH_3 con nitrógeno puro (N_2 , 5.0). Cada paso de concentración se midió con el micrófono eléctrico y el micrófono óptico. La señal 2f se adquirió y procesó con una constante de tiempo de 0.3 s, una pendiente de filtro (roll-off) de 24 dB/octava para el micrófono eléctrico y un DAQ PXI con frecuencia de muestreo de 12 MHz, un tamaño de 40000 muestras y un promediado de 32 muestras, para el micrófono óptico. La señal medida de 2f-WMS (amplitud y componente x) correspondiente a diferentes niveles de concentración de NH_3 y la gráfica de linealidad para el

micrófono eléctrico son mostrados en la Figura 49. El valor de R^2 para los datos experimentales es 0.991.

Figura 49 Señal fotoacústica 2f-WMS medida por un micrófono para diferentes concentraciones de NH_3 (a) Amplitud. (b) Componente X y (c) Ajuste lineal. La presión se ajusta a 1 atm, y la temperatura a 296 K.

La curva de la amplitud de 2f-WMS para el micrófono óptico normalizada al ancho de banda se muestra en la Figura 50. Donde se observa una buena linealidad entre la señal y las concentraciones de NH_3 ($R^2 = 0.995$).

Figura 50. Amplitud (a) y ajuste lineal (b) de la señal fotoacústica 2f-WMS medida por Interferómetro para diferentes concentraciones de NH_3 . La presión se ajusta a 1 atm, y la temperatura a 296 K.

Finalmente, para estimar el ruido, la longitud de onda central del láser de excitación se ajustó a 1531.6 nm y el nivel de ruido se determinó a partir del nivel del ruido registrado con la celda de gas llena solo de N₂. La señal de salida del lock-in y el interferómetro fueron tomadas cada segundo durante 60 segundos, como se muestra en la Figura 51. A partir de este conjunto de datos, podemos concluir que la desviación estándar de la muestra de ruido (1σ) es igual a 2.35×10^{-7} V y 1.73×10^{-7} rad/Hz^{1/2}, que combinado con los datos de la señal pico a pico obtenidos a 30 ppm de concentración, genera una relación señal a ruido (SNR) de 35 y 49 para el micrófono eléctrico y óptico, respectivamente.

Figura 51. Señal de ruido para la señal fotoacústica 2f-WMS adquirida para N₂ puro. (a) Micrófono y (b) Interferómetro.

El límite de detección mínimo (SNR=1) teniendo en cuenta la desviación estándar del ruido (1σ) para el micrófono eléctrico se estimó en 535 ppb para una constante de tiempo de 0.3 s. Por lo tanto, el coeficiente de absorción de ruido equivalente normalizado (NNEA) correspondiente para NH₃ fue de 2.48×10^{-8} W cm⁻¹ Hz^{-1/2} obtenido con un ancho de banda de 0.26 Hz. Para el sensor óptico el límite de detección mínimo fue de 785 ppb, y se obtuvo un NNEA = 1.85×10^{-8} W cm⁻¹ Hz^{-1/2}, utilizando un enventanado de Hanning en la transformación rápida de Fourier (FFT) [150].

4.6 Discusión de resultados

En este capítulo se ha descrito la implementación de un sistema de detección de gases basado en la técnica PAS utilizando una celda de gas resonante y un sensor óptico para la detección de la señal fotoacústica, cuyo diseño y validación constituye una de las aportaciones más relevantes de esta tesis doctoral. El micrófono óptico diseñado está conformado por una membrana de polímero (teflón) que se instala en el centro de la celda resonante y un interferómetro óptico basado en un vibrómetro Doppler láser en configuración de trayectoria común fue el responsable de detectar las vibraciones generadas en la membrana debido a la fotoacústica.

El nuevo esquema propuesto para el micrófono óptico compuesto de membrana e interferómetro, permitió obtener un mínimo de presión detectable de $79.5 \mu\text{Pa}/\text{Hz}^{1/2}$, en el mismo rango de magnitud a otros sistemas basados en membranas [151], no obstante, este diseño no requiere de procesos especiales de fabricación, lo que simplifica la implementación del micrófono óptico y puede ser mejorada usando polímeros con módulo de Young más pequeños y cambiando las dimensiones físicas. También, la detección basada en un vibrómetro Doppler láser de fibra que utiliza una topología de ruta común con demodulación PGC demostró ser una configuración excelente, fácil de implementar y versátil, que permite obtener una buena linealidad y sensibilidad en combinación con una membrana de polímero. Esta configuración también reduce la complejidad porque el láser de interferómetro no necesita estabilizarse. Otra de las ventajas es el aumento del ancho de banda respecto a los micrófonos eléctricos, el cual con el sistema actual puede ser de hasta 1.2 MHz.

La arquitectura fue validada en la detección de bajos niveles de NH_3 en condiciones estándar de temperatura y presión, permitiendo alcanzar límites de detección de partes por millón (785 ppb). A su vez el coeficiente de absorción equivalente de ruido normalizado ($1.85 \times 10^{-8} \text{ W cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$) medido con un micrófono óptico con detección interferométrica tiene el mismo orden de magnitud que los resultados convencionales de PA, como los sistemas que utilizan voladizos disponibles comercialmente, detección fotoacústica mejorada con medida óptica [19] y sensores de NH_3 basado en QEPAS en el infrarrojo cercano

[152]. Esto se obtuvo debido a la optimización y las diversas mejoras realizadas al sistema, como la fabricación de una celda resonante con un factor de calidad mejor, la optimización del índice de modulación para la integración de WMS con PAS y la detección del segundo armónico justo a la frecuencia de resonancia de la celda (la señal fue modulada a la mitad de la frecuencia de resonancia), también a la incursión de elementos como amplificadores de potencia óptica y sistema multipaso que aumentaron la señal fotoacústica generada.

Capítulo V

Diseño y Validación de
aplicaciones basadas en
Peines de frecuencia
ópticos.

En el marco de esta tesis doctoral, se ha realizado una exploración de técnicas espectroscópicas basadas en peines de frecuencia ópticos duales (Dual-OFC, o también conocido como Dual-comb) para el desarrollo de aplicaciones prácticas para la detección de sustancias peligrosas o que constituyan causa de riesgo para las personas.

Un ejemplo particular, son las películas de hielo y agua que se forman en las vías, donde una identificación oportuna de estos, ayudan a un mantenimiento eficaz de las carreteras durante los periodos de vialidad invernal. Además, teniendo en cuenta el espesor de las capas que se forman (del orden de mm), es necesario utilizar sensores que midan en ese rango, ya que en la actualidad el mayor desarrollo de sensores y dispositivos se enfocan en medidas de espesores del orden de las micras

En pro de estos intereses y en el marco del proyecto SALICAR¹ de investigación, fue diseñado e implementado un sensor para la detección de hielo y agua que permite la detección de dichas sustancias sobre la superficie del pavimento. Dicho sensor fue verificado en campo durante las campañas de vialidad invernal 2017 y 2018. El principio de funcionamiento de dicho sensor se basaba en espectroscopia de absorción por reflexión difusa, utilizando para su implementación varios diodos láser de diferente longitud de onda (cuatro en el prototipo final). Para tal efecto, se tuvo en cuenta la diferencia del comportamiento espectral del agua en estado líquido y en estado sólido (hielo) en la zona del infrarrojo próximo que se muestra en la Figura 52. Como se puede comprobar, estos espectros, a diferencia de los espectros de absorción en gases vistos en los capítulos anteriores, presentan amplias características espectrales de decenas de nanómetros de ancho.

¹ Desarrollo de un sistema de vialidad invernal embarcado, medición continua de variables innovadoras en carreteras. Convocatoria de retos-colaboración de 2015 (referencia RTC-2015-4205-4) del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MINECO).

Figura 52. Espectros de absorción en función de la longitud de onda para el Hielo y agua.

Como se muestra en la figura anterior, para una identificación oportuna del espectro de estas sustancias se requiere de fuentes ópticas de espectro ancho, y como fue descrito en el capítulo I, los peines de frecuencia ópticos cumplen con dicha característica, por tal razón en esta tesis se explora este tipo de fuentes como sustituto de otro tipo de fuentes de espectro ancho o de múltiples emisores discretos. A su vez, a partir del proyecto de investigación mencionado se planteó el diseño de un instrumento o sensor para determinar el espesor de una capa de agua y hielo en la superficie del pavimento, por ende y en pro de desarrollar un dispositivo con dichas características, en este capítulo se plantea una fuente multimodo basada en peines de frecuencia óptica y validada mediante la medición de espesores.

5.1 Validación de una fuente OFC.

La configuración del sistema propuesto para la medida del grosor de láminas gruesas se representa en la Figura 53, el cual consiste en un Dual-OFC. Se destaca de este sistema que la frecuencia de repetición f_{OFC} del dual-comb, es decir, la separación entre modos de la fuente óptica, se puede ajustar para la medición con alta resolución independientemente del espesor que se va a medir. La luz de la fuente se divide en un brazo de medición y un brazo de referencia. El brazo de referencia proporciona la información del espectro óptico de la fuente del peine, mientras que el objeto de medición modifica el espectro del brazo de medición.

Figura 53. Diagrama de bloques de la configuración de medición, donde E , representa el objeto de muestra como un etalón; PD , son fotodetectores; FC , Colimador de fibra. La óptica guiada se representa en una línea azul continua, mientras que la propagación de espacio libre se muestra como una línea discontinua roja. La frecuencia de repetición de la fuente de peine es f_{OFC} , que es un parámetro configurable en la medición.

5.1.1 Espectro de transmisión de un etalón

El sistema propuesto se basa en el efecto etalón o de múltiples reflexiones. Un interferómetro Fabry-Perot o etalón se presenta cuando hay múltiples reflexiones internas entre dos superficies reflectoras, lo que genera un perfil de transmisión, con picos máximos equidistantes, cuya separación depende de la longitud de onda de la luz en el vacío (λ), del ángulo de la luz que atraviesa el etalón (θ), el espesor del etalón (l) y el índice de refracción del material entre las superficies reflectantes (n), como muestra la Figura 54.

Figura 54. Descripción gráfica de un etalón.

La transmitancia \$T\$ de un etalón sin pérdida ideal viene dada por:

$$T(\lambda) = \frac{1}{1 + F \sin^2(\delta(\lambda)/2)} \quad 24$$

donde \$F\$ es el coeficiente de Finesse

$$F = \frac{4R}{(1 - R)^2} \quad 25$$

y \$\delta\$ es la diferencia de fase entre haces ópticos:

$$\delta(\lambda) = \frac{4\pi n l \cos \theta}{\lambda} \quad 26$$

Siendo \$R\$ el coeficiente de reflexión de Fresnel (que se supone que es igual para ambas superficies. En la configuración óptica consideramos la incidencia normal (\$\cos \theta = 1\$), por lo que el rango espectral libre (FSR, por su nombre en inglés) del etalón, \$\Delta f_{FSR}\$, es dada por:

$$\Delta f_{FSR} = \frac{c}{2nl} \quad 27$$

donde \$\Delta f_{FSR}\$ es la separación de frecuencia óptica entre picos de transmisión adyacentes. Por lo tanto, si la transmitancia del etalón se mide a varias frecuencias conocidas dentro de la FSR, es posible calcular directamente el grosor del etalón.

La representación de la función de transmisión de un etalón para dos valores diferentes del coeficiente de reflexión \$R\$ se muestra en la Figura 55.

Figura 55. Descripción del comportamiento de un etalón de Fabry-Perot.

Si ahora se considera lo que sucede cuando se ilumina el etalón con un OFC. En esta situación, interrogamos la muestra con muchas frecuencias ópticas al mismo tiempo, realizando una medición paralela. Además, como el número de modos dentro del FSR y la separación óptica entre ellos se pueden cambiar con una simple variación de la frecuencia de repetición de los OFC, se puede ajustar la fuente óptica a las características reales de cualquier muestra. Por ejemplo, mientras que el rango espectral libre (separaciones entre los máximos de transmisión) a 1550 nm para un etalón de 10 mm es aproximadamente 10 GHz (un ancho espectral de aproximadamente 83 pm en la longitud de onda), la separación es 1000 GHz (83 nm) para una muestra de 10 μm de grosor. Por lo tanto, a pesar de la amplia disponibilidad de instrumentos ópticos para la medición de espesores de películas delgadas razonablemente baratos, la evaluación óptica del espesor de etalones en el rango milimétrico sigue siendo muy difícil. Sin embargo, y como se indicó anteriormente, las limitaciones en la resolución óptica que pueden lograr los diseños de espectrómetros tradicionales se superan con las arquitecturas basadas en OFC. En este caso, y para continuar con el ejemplo, la frecuencia de repetición se puede cambiar para obtener la mejor resolución y el rango óptico necesario para medir diferentes espesores de muestra. Las frecuencias de repetición entre 100 MHz y 1 GHz se pueden configurar de manera sencilla en un comb electro-óptico [58], lo que permite medir muestras de entre 2 y 12 mm de grosor, aproximadamente.

5.1.2 Arquitectura de medición basada fuentes OFCs

En la Figura 56 se detalla una fuente dual-OFC a partir de un solo diodo láser (Figura 56a), donde se destaca la parte de los elementos electro-ópticos responsables de la generación del dual-comb (Figura 56b) y elementos no lineales utilizados para aumentar el span óptico (Figura 56c) [153], los cuales permiten obtener un mayor ancho de banda (aumentar el número de modos) por tal razón son incluidos un amplificador de potencia óptica (EDFA) y una fibra óptica no lineal (HNLF, por su sigla en inglés).

Figura 56. Diagrama de bloques del instrumento dual-OFC electro-óptico. a) diodo láser; LD, fuente laser. b) Generación dual-comb; PM, modulador de fase; SG, Generador de Señal; Z, carga de RF; FPC, controlador de polarización de fibra; AOM, modulador acústico-óptico. c) Expansión del dual-comb y medición y detección; EDFA, amplificador de fibra dopada con erbio; HNLF, fibra altamente no lineal; FC, colimador de fibra; E, Etalón; PD, fotodetector.

Para la generación del Dual-OFC el haz generado por un láser de modo discreto (EP 1550-DM-HAA, Eblana Photonics Ltd., Dublín, Irlanda), que emite 7 mW de potencia óptica fue dividido en dos y cada salida fue modulada por moduladores de fase ópticos basados en moduladores electro-ópticos de Mach-Zehnder (MZ). Para la modulación, fueron seleccionados dos moduladores de fase de LiNbO₃ de baja pérdida (PM-5S4-10-PFA-PFA-UV, EOSPACE Inc., Washington, EE. UU), los cuales tenían una conexión de carga externa (Z) que permite altos voltajes de modulación. Se utilizó una potencia de RF de aproximadamente 33 dBm para la señal de modulación. Los dos moduladores siempre fueron modulados con frecuencias que diferían entre ellas en 100 kHz ($\Delta f = 100$ kHz) para generar el Dual-OFC, mientras que la frecuencia central (F_{OFC}) de

cada una de ellas se ajustó para un rendimiento óptimo de la medición. A su vez, en uno de los brazos, uno de los OFC se desplazó en frecuencia mediante un modulador acústico-óptico (AOM) (T-M040-0.5C8J-3-F2S, Gooch y Housego PLC, Ilminster, Reino Unido), modulado por una señal (SG3) de 40 MHz y 20 dBm.

Los dos haces fueron recombinados y la señal óptica resultante fue amplificada mediante un amplificador de fibra dopada con erbio (EDFA) y luego la señal óptica fue introducida en una fibra altamente no lineal (HNLF; longitud: 204 m; $D = 1.88 \text{ ps nm}^{-1} \text{ km}^{-1}$ @ 1550 nm; $S = 0.019 \text{ ps nm}^{-2} \text{ km}^{-1}$; Coeficiente no lineal $11.3 \text{ W}^{-1} \text{ km}^{-1}$, OFS, Dinamarca). La amplificación óptica, aunque no es necesaria la mayoría de las veces, es conveniente para obtener una buena sensibilidad en la operación de trayectoria abierta. La adición de la HNLF duplica aproximadamente el número de líneas espectrales disponibles para la interrogación espectral [154][155], lo cual proporciona la capacidad de duplicar la resolución óptica del espectrómetro, aumentando así la precisión en la estimación del período de interferencia.

Como se observa en la Figura 56, la señal óptica que sale de la fibra no lineal, es nuevamente dividida, y mientras una de las salidas se lleva a un detector de referencia, la otra se conecta a un colimador de fibra óptica (F810FC-1550, Thorlabs Inc., New Jersey, EE. UU). El haz colimado del dual-OFC pasa a través del etalón y es detectado por el fotodetector de medición y finalmente son adquiridas y procesadas por un tarjeta de adquisición.

5.1.3 Caracterización Dual-OFC

El objetivo de la fuente dual-OFC implementada para esta aplicación es, por un lado, permitir el ajuste de la separación entre modos (f_{OFC}) para garantizar suficiente resolución dentro del rango del Δf_{FSR} del etalón a medir (Figura 55), y por otro lado, mantener constante la diferencia entre las frecuencias de repetición (Δf) entre los dos combs para que el espectro de la señal RF generada tenga las mismas frecuencias independientemente del espesor del material a medir, así el sistema de detección y demodulación de las señales es fijo. La frecuencia de las señales moduladores para la generación de los OFC (SG1 y SG2), fueron variadas para obtener la mejor resolución en la medida de espesores y estas señales siempre diferían en 100 kHz, los espectros obtenidos para dos frecuencias centrales diferentes (f_{OFC}) son mostrados en la Figura 57. Esta figura corresponde a la caracterización de la fuente dual-OFC, antes del amplificador y la fibra no lineal. La Figura 57a muestra los espectros ópticos de un OFC cuando la frecuencia de

modulación del modulador de fase es $f_{\text{OFC}} = 500$ MHz, y la Figura 57b muestra los espectros del OFC con frecuencia de modulación de $f_{\text{OFC}} = 8$ GHz. Se puede ver que el intervalo óptico, para una potencia de RF dada, depende de la frecuencia de modulación, ya que el número de modos es similar en ambos casos. El número de modos útiles aumenta a medida que la potencia aplicada a la señal RF de los moduladores de fase aumenta. Además, se puede ver que el analizador de espectro óptico no puede resolver modos independientes si se utilizan frecuencias de modulación más bajas. Se requieren frecuencias de modulación más bajas cuando el espesor de la muestra es mayor. La Figura 57c-d muestran los modos de RF para frecuencias de modulación de 500 MHz y 8 GHz respectivamente. Se puede observar que el espaciado de RF es el mismo en ambos casos, ya que solo depende de la diferencia de frecuencia del dual-OFC, que siempre se establece en 100 kHz. Esta característica es una gran ventaja desde el punto de vista de la adquisición de datos y el procesamiento de señales.

Figura 57. Caracterización de los espectros ópticos y de RF del Dual-OFC para diferentes frecuencias de modulación y en función de la potencia aplicada a los moduladores de fase. Modificada de la referencia [153].

Para ilustrar el aumento del ancho de banda del Dual-OFC debido a la instalación de una fibra no lineal en la arquitectura, el espectro del peine de RF para una frecuencia de repetición (f_{OFC}) de 100 MHz y una potencia óptica de 25 dBm en la entrada del HNLF se muestra en la Figura 58. Los modos útiles para

medir el espesor son aquellos dentro de un ancho de banda de 20 dBm, por lo que se puede ver en la figura que el HNLF duplica el número de modos y, por lo tanto, la resolución de la medida.

Figura 58. Espectro del peine de RF. Sin HNLF (rojo) y con HNLF (negro).

5.1.4 Adquisición y procesamiento

La conversión de la potencia óptica en eléctrica se realiza por medio del fotodetector InGaAs PDA10CF-EC que funciona entre las longitudes de onda de 700 y 1800 nm, no obstante, son implementados dos fotodetectores, uno para la señal transmitida (la que atraviesa la muestra) y otro para la señal referencia. Posteriormente, la señal eléctrica es filtrada mediante una serie de filtros pasabanda y pasabajo (Pasa banda SIF-40+, ancho de banda 35-49 MHz - Pasa bajo SLP-70+, ancho de banda DC-60 MHz, de mini circuit), los cuales permiten la eliminación y reducción de productos de intermodulación y señales fuera de la banda de interés.

La frecuencia del modulador acústico óptico se establece en 40 MHz para el cambio de frecuencia de RF. Las señales son sub-muestreadas sincrónicamente a 36 MHz, mediante la tarjeta de adquisición PCI de doble canal con una resolución del ADC de 14 bits y frecuencia de muestreo de 100 Msamples/segundo, con reloj externo (PDA14, Signatec Inc., California, EE. UU). Al sub-muestrear las señales, la frecuencia central del OFC de RF fijada por la frecuencia del modulador acústico-óptico (40 MHz) tiene un alias de 4 MHz. El sub-muestreo limita el ancho de banda del peine de RF a aproximadamente 8 MHz. Con una diferencia de frecuencia (Δf) del Dual-OFC igual a 100 kHz, esto limita el número de modos a 80.

El tiempo de adquisición es de dos milisegundos para garantizar la adquisición de varios interferogramas y en paralelo [156]. El procesamiento se basa en el cálculo de la FFT del promedio de 200 interferogramas y luego, las amplitudes

de los modos de medición correspondientes son divididas por los modos adquiridos en la señal de referencia, obteniendo la transmitancia de la muestra dentro del rango del OFC. Después de la calibración, utilizando la función de transmitancia del etalón como referencia, se puede obtener el espesor de la muestra.

5.1.5 Validación

La validación experimental de la configuración se realizó midiendo el grosor de dos muestras ópticas, una ventana de sílice fundida UV de 5 mm de espesor (WG41050, Thorlabs Inc., New Jersey, EE. UU) y una ventana de alta precisión N-BK7 de 12 mm de espesor (WG12012, Thorlabs Inc., Nueva Jersey, EE. UU.). Debido a la versatilidad del dispositivo, fue posible variar la resolución espectral óptica cambiando la frecuencia de repetición del Dual-OFC para obtener los datos, sin ningún cambio adicional en la configuración.

Las mediciones (junto con los resultados del ajuste utilizando la ecuación 24) se muestran en la Figura 59 para las ventanas de 5 mm y 12 mm respectivamente, las mediciones se han suavizado para filtrar el ruido de alta frecuencia. Con respecto al ajuste, se ha otorgado una total libertad a los valores absolutos del coeficiente de finesse y la máxima transmisión para hacer frente a los cambios en la reflectividad de los objetivos y el ángulo de incidencia.

Figura 59. a) Las mediciones se realizaron con una ventana óptica de 5 mm de espesor (puntos) junto con el ajuste de los resultados (línea continua). La frecuencia de repetición del Dual-OFC se ajustó a 1 GHz, obteniendo un FSR = 20.13 GHz (o 169.5 pm en longitud de onda). b) Las mediciones se realizaron con una ventana óptica de 12 mm de espesor (puntos) junto con el ajuste de los resultados (línea continua). La frecuencia de repetición del Dual-OFC se ajustó a 300 MHz, obteniendo un FSR = 8,594 GHz (o 68.5 pm en longitud de onda).

Los índices de refracción calculados fueron de 1.501 y 1.44 para las ventanas de 5 mm y 12 mm, respectivamente y los resultados del ajuste, utilizando

la ecuación 27, proporcionan un grosor de 4.895 mm con una desviación estándar de 22 μm (calculada a partir del intervalo de confianza del ajuste) para la ventana de 5 mm, un valor dentro de las especificaciones dadas por el fabricante (5 ± 0.3 mm) y con una incertidumbre mucho más baja. De la misma forma, la caracterización de la ventana de 12 mm produjo un espesor de 12.121 ± 0.064 mm, de nuevo dentro y menos incertidumbre que las especificaciones del fabricante 12 ± 0.3 mm.

5.2 Discusión de resultados

En este capítulo fue propuesta una técnica de espectroscopia que implementaba una fuente de espectro ancho en el infrarrojo cercano. Para este propósito, algunos de las técnicas y fuentes más modernas del estado del arte han sido convenientemente utilizados para crear una excelente integración entre técnicas que ayudan a expandir la actual gama de dispositivos y herramientas disponibles para implementar espectrómetros de doble peine en diversas aplicaciones.

En especial se ha puesto énfasis en la implementación de peines de frecuencia óptica como fuentes ópticas de banda ancha para integrarlos con diferentes técnicas espectroscópicas, basándose en configuraciones y arquitecturas fáciles de operar que permiten la personalización externa de los principales parámetros ópticos, lo que los hace una herramienta versátil y muy práctica. De igual manera, fueron implementados técnicas de doble peine de frecuencia óptica, que permitían una detección fácil, debido a una de sus principales características, la cual permitía obtener el espectro RF de forma clara y sencilla.

La implementación de la fuente Dual_OFC, se realizó mediante elementos electro-ópticos, en particular moduladores de fase, que como fue descrito, son un elemento útil que permitió obtener una fuente de aproximadamente 50 modos ópticos. A su vez fueron implementadas técnicas para aumentar el número de modos, las cuales consistían en introducir un elemento no lineal, lo que generó un número mayor de estos, pudiendo duplicar el número de modos útiles, como fue demostrado. Esta configuración ofrece un control completo sobre muchos de los parámetros de diseño, permitiendo variar el ancho de banda, el espaciado entre modos, la potencia óptica de emisión, entre otros. Incluso el ancho de banda en el dominio de RF, que aquí fue establecido en 8 MHz, pero que puede ser ampliado por medio de un simple cambio en la frecuencia de sub-muestreo, lo que confirma la versatilidad de la arquitectura en todos los aspectos que la componen.

Las ventajas funcionales del diseño basado en fuentes OFC son notables, como:

- A. Ancho de banda regulable, como fue comprobado en la sección anterior, con solo el cambio de las frecuencias de modulación de los OFC, podemos variar el ancho de banda.
- B. Espaciado entre los modos configurables. Como fue validado en el diseño basado en láseres, la información relevante para caracterizar compuestos o diferenciarlos, no está contenida en todo el ancho de banda de absorción, sino con longitudes de onda específicas es posible caracterizarlos, por tal razón poder regular la distancia entre modos nos permite ubicarlos en las regiones de interés de forma fácil.
- C. La versatilidad del sistema en relación a la longitud de onda de emisión, por ser un OFC dependiente de solo un emisor láser, y por la diversidad de dispositivos en el infrarrojo cercano, de bajo coste y excelentes prestaciones, la sintonización en otras longitudes de onda es suficiente con cambiar un láser, en comparación a sistemas discretizados.
- D. La implementación de Dual-OFC simplifica la detección, al poder detectar todos los modos ópticos mediante de forma automática, no requiere que la fuente sea modulada o una detección síncrona.

La integración en sistemas de espectroscopia de estas fuentes fue comprobada mediante el uso de fuentes OFC y la interferometría Fabry-Perot en medición directa, demostrando la adaptabilidad de los sistemas propuestos y su potencial para la implementación en una variedad de aplicaciones. Y fue propuesta una aplicación de espectroscopia para la detección y caracterización de compuestos sólidos y líquidos mediante el uso de fuentes de peines ópticos.

El rendimiento de la fuente OFC se ha validado mediante la medición de espesores gruesos, debido a la importancia que tiene estos en la industria y al potencial que tiene para el desarrollo de nuevas aplicaciones, demostrado aquí mediante la determinación del grosor de dos ventanas ópticas.

La incertidumbre en la medida de espesores con el sistema espectroscópico propuesto es de 13 a 5 veces menor que el suministrado por el fabricante para las ventanas de 5 y 12 mm respectivamente. Lo que genera un sistema altamente confiable y con alta fidelidad para la medición de espesores.

La fuente dual-OFC permite que el instrumento aproveche al máximo la resolución óptica proporcionada por los peines, siendo posible ajustar

dinámicamente su valor para maximizar la precisión en la caracterización de una muestra. Las ventajas adicionales del enfoque electroóptico dual-OFC son la alta velocidad (el tiempo de integración empleado fue de 2 ms) que permite la operación en tiempo real, la alta potencia por elemento espectral y la simplicidad de la configuración.

La arquitectura presentada y la disposición experimental muestran que la resolución óptica de estas fuentes es una herramienta poderosa para la adaptación dinámica de la cobertura espectral, que puede emplearse para obtener sistemas que no se pueden combinar hoy en día con ninguna otra tecnología disponible. Además, el cambio en la complejidad de la implementación desde el dominio óptico al electrónico que ofrecen las OFC duales sobre otras técnicas de detección, ofrece muchas ventajas que pueden aprovecharse completamente en las mediciones de espectros de transmisión a medida que la adquisición y el procesamiento de la señal se hacen independientes de las características ópticas del peine.

Capítulo VI

Conclusions and future work

6.1 Conclusions

Throughout this PhD thesis, contributions have been presented in spectroscopy systems based on photoacoustic spectroscopy, over a wide range of the electromagnetic spectrum, in conjunction with other techniques, and implementing various elements for enhancing and improving the detection of hazardous substances with a focus on industrial environments.

The systems proposed in this thesis were validated by the detection of three different gaseous compounds (hydrogen sulphide, H_2S ; methane, CH_4 and ammonia, NH_3), in the mid-infrared (8 μm region), first by characterizing methane for tuning the quantum cascade laser to the appropriate wavelength and subsequently, in the detection of a highly dangerous compound such as hydrogen sulphide. The second validation was performed on the detection and characterization of ammonia in the near-infrared region (1.53 μm).

The first contribution of this thesis explores a PAS application for the detection of mid-infrared hydrogen sulphide using a resonant cell made by a 3D printer. This is the most important region of the electromagnetic spectrum for the detection of gaseous molecules, because it is in this region that the main rotational-vibrational frequencies, i.e. the strongest absorption lines of the molecules, are found. The proposed architecture was based on the generation of the acoustic wave by modulating the wavelength of a quantum cascade laser within a resonant cell. For this purpose, a resonant cell with longitudinal excitation of the first mode with a buffer for noise attenuation was designed and manufactured by means of a 3D printer, in acrylonitrile butadiene styrene (ABS) owing to its chemical and physical characteristics, its easy implementation and its low cost. The cell that was finally designed was composed of three parts, an 88 mm long and 2.5 mm radius resonator, with two buffers at the ends of 44 mm in length and 15 mm in diameter, which had a resonance frequency of 1.91 kHz and a quality factor of 2.5. The system was validated by measuring low concentrations of a hazardous gas such as H_2S under standard temperature and pressure conditions, and the detection was performed by the second harmonic by means of a digital lock-in amplifier, which allowed a signal-to-noise ratio (SNR) of 33 (standard deviation (σ) of the noise was

2.45×10^{-8} V) to be obtained. Therefore, a normalised noise equivalent absorption coefficient (NNEA) of 1.07×10^{-8} W cm⁻¹ Hz^{-1/2} was obtained with a filter slope of 18 dB/oct, which gives a detection limit for a signal-to-unit noise ratio (SNR = 1) of 300 ppb for a typical 30 s time constant.

Following the field of PAS architecture research, another contribution was a system for detecting part-by-billion ammonia levels using an optical microphone instead of the conventional microphone used in the previous case. The optical microphone is immune to electromagnetic disturbances, and also allows for working with resonant cells within ultrasonic ranges. The optical sensor was based on a thin polymer diaphragm placed in the centre of the resonator that operated as an acoustic transducer whose displacement is measured using a fibre Doppler laser vibrometer, which is not limited to acoustic frequencies. The proposed FLDV is a phase-shifting interferometer that does not require laser stabilization, simplifying the reading system and increasing reliability. A thin film of polytetrafluoroethylene (PTFE), also known as Teflon, was used as a diaphragm owing to its physical, mechanical and chemical properties. The membrane used is 2.1 mm in radius, and 70 μ m thick, which generates a pressure sensitivity in terms of induced deflection of 17 nm/Pa.

As mentioned above, the induced deformations in the Teflon diaphragm were measured by a fibre Doppler laser vibrometer using a common path topology (CPT). A traditional FLDV is an instrument that is used to perform non-contact vibration measurements on a surface. The reflected signal was processed by a phase-generated carrier (PGC) heterodyne detection by modulating the wavelength of the laser diode used in the interferometer. This improves optical phase detection accuracy and reduces complexity because it does not need to be stabilized.

For the correct characterization, design, validation and implementation of the architecture, it was necessary to establish a controlled environment for the measurement of gaseous samples, for this reason, a gas mixing system was designed to manipulate the concentration of the gas that was the subject of interest. Ammonia was used as a study gas, and by using simulation tools and the HITRAN database it was possible to identify the strongest absorption line at 1531.68 nm. This gas was circulated through a resonant cell of the same characteristics as that designed and explained in the first contribution, but this time made of metal (which increased its quality factor to a value of 10). The use of this gas allowed the experimental sensitivity of the optical microphone to be measured, which was 40 nm/Pa and a minimum detectable pressure of 79 μ Pa/Hz^{1/2}. For the evaluation of the detection limit of the gas sensor, different concentration levels of NH₃ were

prepared within a range of 0 to 500 ppm, and the minimum detection limit (SNR=1) taking into account that the standard noise indication (1σ) for the optical sensor was 785 ppb, and an NNEA = 1.85×10^{-8} W cm⁻¹ Hz^{-1/2} was obtained, using a Hanning window in the fast Fourier transform (FFT).

Finally, this thesis investigates the use of multimode sources based on optical frequency combs, in conjunction with dual-frequency comb detection (Dual-OFC, or also known as Dual-comb) and expanding its application range, by exploring spectroscopic techniques with wide-spectrum optical sources. The virtues of wide-spectrum optical sources using electro-optical OFCs are validated in a versatile spectroscopic system used for measuring the thickness of materials. Whereby measuring the transmission spectrum (equal to one etalon) for two windows which are 5 mm and 12 mm thick respectively, with calculated refractive indices of 1.501 and 1.44 respectively, an experimental thickness of 4.895 mm was obtained with a standard deviation of 22 μ m for the 5 mm window, a value that is well below the specifications given by the manufacturer (5 ± 0.3 mm) and the characterization of the 12 mm window produced a thickness of 12.121 ± 0.064 mm, again the result is lower than the manufacturer's specifications 12 ± 0.3 mm.

Demonstrations of systems based on photoacoustic spectroscopy resulted in architectures being easily integrated with other techniques, different sources, and a variety of optical sensors, resonant cells and a wide optical spectrum. Therefore, in those scenarios where the target compound being tested is in different environments or circumstances, these architectures can be easily restructured to achieve successful characterizations of different gaseous compounds. In addition to this, these methods can be easily adapted to different regions of the spectrum, to different target samples and different environmental circumstances.

The design and manufacture of a resonant cell using a 3D printer, in resistant plastic polymers, is an outstanding contribution of this doctoral thesis since it reduced the cost and time of implementation of the architecture. It also ensured proper operation with hazardous, corrosive and toxic substances such as hydrogen sulphide. This design implemented a longitudinal resonator with a buffer on both sides for noise reduction, and with excitation of its fundamental longitudinal mode. In the architecture described in Chapter IV, a resonant cell was also implemented in resistant materials such as aluminium.

The second outstanding contribution is the replacement of the conventional optical microphone, with an optical microphone that was designed and implemented for the detection of the acoustic signal, by integrating a thin membrane. The displacement of the membrane produced by the photoacoustic

signal was performed by interferometric reading, by means of a fibre laser Doppler vibrometer that uses a common path topology with PGC demodulation, which proved to be an excellent configuration, is easy to implement and versatile, and which allows for good linearity and sensitivity to be achieved in combination with the polymer membrane.

Although the near-infrared is undoubtedly the part of the spectrum where photoacoustic spectroscopy is most mature, it can be conveniently exploited in the mid-wavelength infrared, owing to the accelerated development currently presented by quantum cascade lasers, which emit in a wide range of the mid-infrared, in addition to the fact that this spectral region is of crucial interest to spectroscopy, since the force of molecular transitions (compared to the weak transitions of vibratory harmonics in the near-infrared) greatly increases detection sensitivity. In this context, this thesis has introduced and developed a system in this region of the spectrum, making use of a QCL, polymer resonant cells, using appropriate optics in that region and using detection of the second harmonic through a digital lock-in.

In order to expand the use of different optical sources, a wide-spectrum source, based on optical frequency combs and Dual-OFC, was characterized and validated in this thesis. The use of such sources for the characterization of near-infrared compounds proved to be an excellent combination, owing to the spectral coverage, resolution and frequency-adjusting capability of the configuration used. Taking these characteristics into account, the use of such sources as fully developed field instruments beyond the limits of research laboratories was extrapolated.

The implementation of OFC employing electro-optical components proved to be an excellent tool, owing to the great variety and excellent performance of these devices in this wavelength, which expands the range of applications of this type of sources while, at the same time, offering great versatility, adaptability and integrability, all with excellent stability, bandwidth, number of modes and detection features.

The carrying out of this thesis contributed to the reaching and development of the objectives in different research projects as was mentioned in the introduction, and in turn provided the research group with new techniques, equipment, tools and systems, for gas spectroscopy, the handling of gases, expansion of applications developed in the group and new areas of knowledge.

In short, this Phd thesis has helped broaden the range of possibilities for gas spectroscopy, with new tools and systems, which are becoming increasingly

versatile, integrable and mouldable, to meet the requirements and demands of industry and the world in general, by bringing into play viable and reliable systems of low complexity and cost.

6.2 Future work

As has been demonstrated in this thesis, photoacoustic spectroscopy is a powerful technique, and is particularly well adapted to on-site measurements. The compact and simple general configuration gives it a key advantage over standard absorption spectroscopy techniques. Although this technique has been widely used and developed, owing to the inventions and systems that are proposed every day, research into this technique does not stop here, as it is usually sought to optimize these architectures from different points of view, such as miniaturization, sensitivity, measurement time and working range

For this reason, the focus of much current research is on the resonant cell as one of the central elements of this work. Clearly, great progress has been made regarding this element and today it is possible to evaluate its competence in applications where the use of micro-cells, and even cells incorporating the measuring sensor in the same space, prevails, by using cavities containing the sample, while at the same time functioning as a detector. Also, the use of cells that excite other resonant modes efficiently is being studied, with small volumes and excellent performance. All this is focused on making sensors and architectures to work in industrial systems, and for common use. In addition, the use of 3D printers is becoming ever-more important at the level of design and manufacture of sensors, for this reason, new elements and compounds have been developed, such as metal plastics, which offer improvements in terms of strength, thermal conduction and manufacturing. This type of additive manufacturing substantially reduces cost, deployment time, and in some applications reduces the cost and maintenance time of deployed sensors.

Another perspective that has been researched into and demonstrated in this thesis, and which is of great interest, is that of improving the sensor for the detection of the acoustic wave; miniaturization and varied applications bring with them new challenges and, as a result, current studies are based on developing ultra-sensitive, small optical sensors in materials suitable for use in various applications. For this reason, a future task is to explore different materials, manufacturing and integration processes, to improve sensors, decrease manufacturing and implementation times, reduce the size and increase the field of operation.

Regarding the optical source for the generation of the photoacoustic signal, it is clear that the use of QCL will be widely used for PAS techniques, bearing in mind the advantages of working in the mid-infrared for gas detection, both for photoacoustic generation and for measuring the photothermal effect.

Considering the bandwidth of OFC-based optical sources, tuning and versatility can be adapted to measure over a wide spectral range. This leads to the detection of several compounds by simultaneously using photoacoustics, taking advantage of the advantages it offers us, such as the use of small volumes, integration with other techniques, excellent detection limits and compact systems.

Dual-comb sources offer great research potential, the migration of OFC to embedded devices is a topic of great interest within the scientific community motivated by the desire to create the most efficient and versatile source. Dual comb spectrometers based on QCL and microresonators are representative examples of this trend. In relation to dual-comb architectures based on electro-optical modulation, the main limitation of the current method is the bandwidth of the generation and detection system. However, new detectors and optical elements, such as high-end optical photomixers and Schottky diodes to expand the spectral coverage of the dual-comb source in many applications of interest in industrial and environmental environments, are increasingly being developed.

ANEXOS

A. Características espectrales de las líneas de absorción

Los espectros de absorción están formados por un número determinado de líneas de absorción en un rango de longitudes de onda específico. Sus características principales no solo dependen de los cambios de energía en un átomo, molécula o ion (frecuencia o longitud de onda específica donde están ubicadas las líneas de absorción), sino que tienen diferentes parámetros que son interesantes para su caracterización. Los parámetros más relevantes por los que se puede caracterizar o modelizar cada línea de absorción son: la amplitud, el ancho a mitad del máximo, abreviada FWHM (del inglés, Full Width at Half Maximum), el cual depende de la forma de línea. Las formas de línea pueden ser descritas por medio de funciones gaussianas, lorentzianas y Voight.

Uno de los parámetros más utilizados en la caracterización de líneas de absorción es la identificación del FWHM y otro parámetros de interés es la amplitud de la línea, que mediante herramientas de simulación y procesos analíticos que involucran la Ley Beer-Lambert (Ecuación 1), así como el comportamiento de las líneas de absorción en función de la presión y la temperatura, lo cual será descrito en los numerales siguientes, permite la determinación de la concentración de las sustancias. Los cambios de una línea de absorción, en general su ensanchamiento, se producen principalmente debido a tres factores: cambios de líneas naturales, por Doppler, y por colisión, generados por variaciones en la temperatura, la presión (o la concentración) y la fase [157][158][159].

- Ancho de línea naturales

El ensanchamiento de la línea natural se debe al tiempo de vida limitado (lifetime, por su nombre en inglés) [160] de los niveles de energía. Excepto el nivel fundamental, todos los niveles excitados se caracterizan por tener un tiempo de vida descrito de la siguiente forma:

$$\tau = \frac{1}{A_{ik}} \quad 28$$

Donde A_{ik} es el coeficiente de Einstein debido a la emisión espontánea, y puede ser relacionado con el coeficiente B_{ik} , el cual es básicamente la probabilidad de que un átomo realice una transición del estado i al estado k en un intervalo de tiempo dado, el coeficiente B_{ik} y su relación con el coeficiente de Einstein son descritos a continuación:

$$B_{ik} = \frac{8\pi^3}{3h^2c} |R_{ik}|^2 \quad A_{ik} = 8\pi h c v_{ik}^3 B_{ik} = \frac{64\pi^4 v_{ik}^3}{3h} |R_{ik}|^2 \quad 29$$

Donde $|R_{ik}|$ es el elemento de la matriz de momento dipolar, la cual describe la variación del momento eléctrico dipolar con la distancia entre las moléculas. El valor finito del tiempo de vida se manifiesta en una ampliación del nivel de energía ΔE , mediante la relación de incertidumbre de Heisenberg:

$$\tau * \Delta E \leq \hbar \quad 30$$

El ancho de la línea resultante combinando las ecuaciones 29 y 30 es:

$$FWHM_{nat} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{32\pi^3 v^3}{3hc} |R_{ik}|^2 \quad 31$$

Donde h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz en el vacío. Debido a la dependencia del ancho de línea natural ($FWHM_{nat}$) con el número de onda elevado al cubo (v^3), resulta mucho más grande para un estado electrónico excitado que para estados vibracionales y rotacionales, porque v es mucho mayor para estados de excitación electrónicos. Como cada átomo o molécula se comporta de manera idéntica, el ensanchamiento natural de la línea es un ensanchamiento homogéneo de la línea que da como resultado una forma característica de la línea de Lorentz. El ensanchamiento natural de la línea es muy pequeño para las transiciones vibracional-rotacional y no se observa experimentalmente en condiciones normales, ya que otros procesos (Doppler, ensanchamiento por colisión) dan como resultado un ensanchamiento mucho más importante.

- Variación en el Ancho de línea por desplazamiento Doppler

La variación del ancho de la línea por desplazamiento doppler se debe al movimiento térmico de los átomos, y la distribución de sus velocidades aleatorias se describe mediante la distribución de Maxwell. En otras palabras, cuando un átomo o una molécula tienen un componente de velocidad v_a que va en la misma dirección que la propagación de un haz de luz, se produce un cambio en la frecuencia al absorber un fotón. La frecuencia desplazada ν_D se puede expresar en función de la frecuencia de un átomo o una molécula en reposo ν_0 :

$$\nu_D = \nu_0 \left(1 \pm \frac{v_a}{c} \right) \quad 32$$

Debido a que el movimiento constante y la distribución de sus velocidades aleatorias se describen mediante la distribución de Maxwell, lo que resulta en ensanchamiento no homogéneo, que se caracteriza por una distribución gaussiana ($g_D(\nu)$) de la siguiente forma:

$$g_D(\nu) = \frac{1}{FWHM_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left(-\ln 2 \frac{\nu - \nu_0}{\Delta H^2} \right) \quad 33$$

Donde $FWHM_D$ es el ancho medido a mitad del máximo de la línea de absorción, y puede ser descrito como:

$$FWHM_D = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{M}} = 1.132 * 10^{-8} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad 34$$

Donde M, T y R, son la masa molar, la temperatura en K y la constante de los gases ($\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$), respectivamente. En la Figura 60 se muestra el espectro de absorción para el amoníaco ($M=0.017 \text{ Kg/mol}$) a una longitud de onda de 1512 nm (6673.75 cm^{-1}), mostrando el cambio en el FWHM debido al Doppler a causa del cambio en la temperatura. Cabe anotar que a mayor temperatura, se obtiene un mayor FWHM.

Figura 60. Variación del Ancho de línea por desplazamiento Doppler ($FWHM_D$) para NH_3 a 1512 nm (6613 cm^{-1}) en función de la temperatura.

- Variación en el Ancho de la línea por Colisiones

La forma de la línea de absorción también depende de la transferencia de energía debido a las colisiones entre los átomos de fase gaseosa o las moléculas, lo que genera una ampliación de los niveles de energía. Para modelar este comportamiento, suponemos que τ_{col} es el tiempo medio entre colisiones, y cada una de ellas genera una transición entre dos estados, produciendo una ampliación de la línea de la transición ($FWHM_c$), usando el principio de incertidumbre de Heisenberg, obtenemos:

$$FWHM_c \geq \frac{1}{2\pi\tau_{col}} \quad 35$$

Este proceso es homogéneo y la forma de línea puede ser modelada por una función Lorentziana ($g_L(v)$), como el ensanchamiento natural:

$$g_L(v) = \frac{FWHM_c}{\pi} \left[\frac{1}{(v-v_0)^2 + FWHM_c^2} \right] \quad 36$$

Como la probabilidad de colisiones aumenta con la presión y, por lo tanto, la trayectoria libre media disminuye, el ancho de la forma de la línea $FWHM_c$ aumenta con la presión total del gas p_0 a través de un coeficiente de ampliación g . También se produce una dependencia de $FWHM_c$ con la temperatura y se caracteriza por un coeficiente n , como es descrito en la siguiente ecuación:

$$\text{FWHM}_c = p_0 * g \left(\frac{T_{ref}}{T} \right)^n$$

37

Donde, el coeficiente de ampliación (g) depende de la composición del gas y la transición considerada, incluyendo el coeficiente de auto-ampliación y al coeficiente de ampliación del exterior, generalmente debido a la expansión del aire. T_{ref} es la temperatura de referencia en Kelvin (296 K) y el coeficiente de temperatura (n) está en rangos entre 0.4 a 0.8 [22].

En la Figura 61 se muestra el cambio en el FWHM para diferentes presiones debido al efecto de las colisiones para una línea de absorción del amoniaco a una longitud de onda de 1512 nm, se puede observar que a menor presión las líneas de absorción se hacen más estrechas (menor FWHM).

Figura 61. FWHM por colisión para NH_3 puro a 1512 nm (6613 cm^{-1}) a diferentes presiones y temperatura ambiente.

- Forma de línea – Perfil Voigth

Como se describió en los numerales anteriores, las formas de líneas son descritas con las funciones gaussianas y lorentziana, no obstante, en el caso común en el que el ensanchamiento Doppler y por colisión sobresalen, la forma de línea apropiada es una combinación de estas dos. Esta combinación de forma de línea conduce a un perfil de Voigt que es la convolución de la distribución de funciones Lorentziana y Gaussiana, dada por:

$$g_v(\nu) = \int_0^\infty g_L(\nu') g_D(\nu - \nu') d\nu' \quad 38$$

Se puede utilizar una relación aproximada que vincule el FWHM de un perfil Voigt (ΔF_v) con el Doppler y el ensanchamiento por colisión [73], en condiciones estándar de temperatura y presión ($T = 296 \text{ K}$, $p_0 = 1 \text{ atm}$):

$$\text{FWHM}_v = 0.5346 \text{FWHM}_c + [0.2166 \text{FWHM}_c^2 + \text{FWHM}_D^2]^{1/2} \quad 39$$

El ensanchamiento por colisión es aproximadamente un orden de magnitud mayor que el ensanchamiento Doppler, por lo que el perfil de Voigt se aproxima bien por una forma lorentziana como es mostrado en la Figura 62.

Figura 62. Comparación de formas lineales gaussianas, lorentzianas y Voigt con el mismo perfil FWHM para una línea de absorción del amoníaco a 1512 nm (6613 cm^{-1})

- Datos y parámetros proporcionados por la base de datos del HITRAN para las moléculas e isótopos

Los principales parámetros que tiene HITRAN almacenados para identificar cada molécula y para modelar y simular su espectro son descritos en la Tabla 4 y la Tabla 5, respectivamente, no obstante hay que aclarar que la base de datos tiene más de 20 parámetros de simulación para describir el espectro de las moléculas lo más detallado posible, y se realiza mediante el uso de identificadores (M e I, de la Tabla 4) y los datos de la Tabla 5.

Tabla 4. Datos en la base de datos de HITRAN para identificar las moléculas y sus isótopos.

Parámetro	Descripción
Identificador HITRAN (id)	Un número único para cada molécula e isótopo
Identificador de la molécula (M)	Un número asignado por HITRAN para la identificación de cada molécula
Isótopo (I)	Número asignado por HITRAN para la identificación de cada isótopo en una molécula concreta.
Nombre / nombre molécula (so_name/mol_name)	Describe el nombre de la molécula conteniendo el isótopo respectivo / Solo el nombre la molécula

Tabla 5. Datos más importantes en la base de datos de HITRAN para la simulación de los espectros de diferentes moléculas. Estos son los parámetros para cada línea, la base de datos permite descargar estos parámetros en un rango determinado de número de onda.

Parámetro	Unidades	Descripción
		Descripción
nu	cm ⁻¹	Número de onda de la transición de estados
Self-broadened halfwidth (γ_{self})	cm ⁻¹ / atm	Ensanchamiento de la línea debido a la presión por colisiones con la misma molécula FWHM a 296 K
Air-broadened halfwidth at half máximo (γ_{air})	cm ⁻¹ / atm	Ensanchamiento de la línea debido a la presión por colisiones con el aire FWHM a 296 K
Spectral line intensity (S_n)	cm / molec	Intensidad espectral de la línea calculada a 296 K, ponderada por la abundancia de isótopos
Exponente de dependencia de temperatura. (n)	-	Dependencia del FWHM por la temperatura para cada molécula.
Cambio de línea inducido por la presión (p)	cm ⁻¹ * atm ⁻¹	Coefficiente que describe la variación de la línea por la presión.

B. Generación de la señal acústica

Los dos pasos más importantes para la generación fotoacústica son la producción de calor por el efecto pulsado o modulado de una fuente de luz que genera transferencia de energía y el segundo aspecto se trata de la generación de ondas acústicas que está directamente relacionada con la producción de calor. Estos dos fenómenos son descritos a continuación.

- Generación de calor

La producción de calor en una muestra gaseosa excitada por un haz láser de intensidad modulada puede describirse mediante el uso de niveles de población de moléculas, el cual es el número promedio de moléculas en la muestra con cierta energía en equilibrio térmico [161] y viene dada por el número de moléculas en el nivel superior multiplicado por la tasa de relajación no radiante τ_n^{-1} y la energía promedio por molécula $h\nu$:

$$H = N h \nu \tau_n^{-1} \quad 40$$

H es la tasa de producción de calor y N es la densidad de población del estado excitado [162], y viene representado por:

$$N = \frac{N_0 \psi_0 \sigma \tau}{\sqrt{1 + w \tau^2}} e^{i(wt - \phi)} \quad 41$$

Donde ψ_0 es el flujo de fotones irradiados, para una fuente modulada, σ es la sección transversal de absorción de la transición, τ es la constante de tiempo de relajación, N_0 es aproximadamente la densidad de población total con una frecuencia de modulación (w), y ϕ es el cambio de fase entre la densidad de población N del nivel superior y del flujo de fotones. La producción de calor (H) puede ser escrita como:

$$H = H_0 e^{i(wt - \phi)} \quad 42$$

Con H_0 :

$$H_0 = \frac{N_0 I_0 \sigma}{\sqrt{1 + w\tau^2}} \quad 43$$

Teniendo en cuenta la siguiente expresión para la intensidad de radiación o potencia óptica incidente (I_0):

$$I_0 = \psi_0 h\nu \quad 44$$

Para bajas frecuencias de modulación ($w \ll 10^6 \text{ s}^{-1}$), se puede decir que el término $w\tau$ de la ecuación 43 es mucho menor a 1 ($w\tau \ll 1$), y siendo el cambio de fase prácticamente nulo [$\phi = \tan^{-1}(w\tau) = 0$], la producción de calor en el gas se puede derivar a la siguiente expresión:

$$H = \alpha I_0(r, t) \quad 45$$

donde α es el coeficiente de absorción de la muestra de gas. Con la intensidad de radiación (I_0) dependiente del tiempo y de la posición. Esta ecuación se aplica siempre que la frecuencia de modulación no sea mayor que decenas de los kHz, y los efectos de saturación son despreciables, lo que quiere decir que la tasa de excitación de las moléculas en el estado fundamental ($\psi_0 \sigma$), es menor a la tasa de relajación no radiante τ_n^{-1} . Se supone que la energía absorbida se transfiere completamente a calor a través de colisiones inelásticas. Lo cual nos lleva a concluir que la generación de calor, está estrechamente relacionado con el coeficiente de absorción de la muestra y la intensidad de luz modulada que incide sobre la muestra.

- Generación de la onda acústica

Las ondas acústicas y térmicas pueden ser descritas por la física clásica, como la mecánica de fluidos y la termodinámica. Las leyes físicas que gobiernan el sistema son las ecuaciones de Navier-Stokes, de difusión térmica, de continuidad y una ecuación de estado. Las cantidades físicas que caracterizan la PAS y los procesos fototérmicos son la temperatura T , la presión p , la densidad ρ y los tres componentes del vector de velocidad. Este problema complejo no se puede resolver para un caso general y deben incluirse algunas simplificaciones. Diferentes autores han abordado el modelado matemático de la generación de la

onda acústica [73][85] y a continuación es mostrado una breve descripción matemática.

Para el cálculo de la distribución de presión dentro de una cavidad, se requiere incluir las pérdidas. Por lo tanto, la ecuación de onda sin pérdida no es una descripción apropiada de la dinámica del fluido, pero las ecuaciones de equilibrio, representan un punto de partida adecuado. Por tal razón la ecuación de continuidad (balance de masa), la ecuación de balance de momentum (Navier-Stokes) y la ecuación que expresa el balance de energía (1ra ley de la termodinámica), nos permiten obtener una ecuación que relaciona las principales variables:

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} - \beta T \frac{dp}{dt} = \vec{\nabla}(\vec{k} \vec{\nabla} T) + \left(\mu - \frac{2\eta}{3}\right)(e_{ii}^2) + 2\eta(e_{ij})(e_{ij}) \quad 46$$

donde, ρ es la densidad, c_p es calor específico a presión constante, T temperatura absoluta, β coeficiente de expansión térmica, p es la presión, k coeficiente de conducción del calor, μ coeficiente de expansión de viscosidad, η coeficiente de viscosidad y e_{ij} es la tasa de deformación del tensor.

Un primer paso hacia la solución de estas ecuaciones es la linealización. Todas las cantidades de campo se dividen en una parte estática (T_0, p_0, ρ_0) y una pequeña parte variable debido a la generación de la señal fotoacústica ($\hat{T}, \hat{p}, \hat{\rho}$). Incluyendo estos térmicos en las ecuaciones diferenciales y la eliminación de todos los términos que son proporcionales a pequeñas cantidades, lleva a las contrapartes linealizadas de las ecuaciones de balance y estado. Cuando se combinan, se pueden derivar las siguientes dos ecuaciones [83]:

$$\vec{\nabla}^2 \hat{p} = \frac{\gamma}{c} \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - l_T c \frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla}^2 \right) (\hat{p} - \alpha_V \hat{T}) \quad 47$$

$$l_n c \vec{\nabla}^2 T = \frac{\partial}{\partial t} \left(\hat{T} - \frac{\gamma-1}{\alpha_V \gamma} \hat{p} \right) - \frac{\vec{H}}{\rho_0 c_p} \quad 48$$

La primera es la modificación de la ecuación de onda y la segunda del calentamiento, donde γ denota la relación de calor específico a presión constante (c_p) y el calor específico a volumen constante (c_v), α_V es $\frac{\partial p}{\partial T}$ y c es la velocidad del sonido. l_T y l_n hace referencia a la longitud debido a las pérdidas mecánicas por efecto de la conductividad térmica y a la viscosidad respectivamente.

La primera solución consiste en una onda acústica de una longitud de onda que va desde unos pocos centímetros hasta unos pocos metros. La segunda solución es una onda térmica fuertemente amortiguada de longitud de onda

submilimétrica que no puede propagarse lejos de la región calentada. Como las propiedades de estas dos ondas son muy diferentes, su detección se puede medir de forma independiente. La detección fototérmica es una técnica particular para medir la onda térmica [163][164] y no se considera aquí. La solución se puede obtener suponiendo que las dimensiones de la celda son grandes en comparación con la distribución de la onda térmica. Como esta onda está fuertemente amortiguada, esta condición generalmente se cumple en PAS. En estas condiciones, las segundas derivadas de $\hat{T}$ pueden ignorarse. Al combinarlas se obtiene una única ecuación de presión:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{p} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} + \frac{1}{c^2} D_v \frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla}^2 \vec{p} = -\frac{\gamma-1}{c^2} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad \text{con: } D_v = \frac{4\eta}{3\rho_0} + \frac{\mu}{\rho_0} \quad 49$$

Esta ecuación es una ecuación de onda amortiguada, donde el último término del lado izquierdo es un término de pérdida de viscosidad y la parte del lado derecho es una contribución de la fuente. Las condiciones de contorno permiten encontrar la solución de modos normales de la ecuación de onda homogénea. Estos modos normales son los modos acústicos para una cavidad y se describen para una cavidad cilíndrica de radio R y longitud L.

Estas condiciones de contorno determinan las soluciones de modo normal $\vec{p}_j$, de la ecuación de onda homogénea y para una celda cilíndrica puede ser escrita en coordenadas cilíndricas como:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(R \frac{\partial p_j}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 p_j}{\partial \Phi^2} + \frac{\partial^2 p_j}{\partial z^2} + k_j^2 p_j = 0 \quad 50$$

Con $k_j^2 = w^2/c^2$ y las soluciones a estas ecuaciones [83] vienen dadas por:

$$\vec{p} = \cos(m\Phi) [AJ_m(k_r r) + BY_m(k_r r)] [C * \sin(k_z z) + \cos(k_z z)] \quad 51$$

donde J_m y Y_m son las funciones de Bessel de primer y segundo orden, respectivamente. Para el caso de una cavidad abierta de ambos extremos, la condición de contorno en $z = 0$ y $z = L$ cambia y las impedancias acústicas de entrada y salida Z son iguales a cero, lo que da como resultado condiciones de contorno para los diferentes parámetros de la ecuación 51 para la componente longitudinal de $\vec{p}$:

$$B = D = 0 \quad ; \quad k_z = \frac{k\pi}{L}, k = 0, 1, 2, \dots \quad ; \quad k_r = \alpha_{mn} \frac{\pi}{R}, m = 0, 1, 2, \dots, n = 0, 1, 2, \dots \quad 52$$

Los modos normales de una cavidad abierta en ambos extremos están dados por $\vec{p}$:

$$\vec{p}_j = p_j \cos(m\Phi) \sin\left(\frac{k_z z}{L}\right) J_m\left(\alpha_{mn} \frac{\pi}{RC}\right) \quad j = [k, m, n] \quad 53$$

La presión acústica en el interior de la celda viene dada por la suma de todos los modos normales. Teniendo en cuenta este comportamiento y que la presión es una solución de la ecuación de onda homogénea, podemos reescribir la ecuación 49:

$$\sum_j A_j (w^2 - w_j^2) \vec{p}_j = -(\gamma - 1) i w \vec{H} \quad 54$$

Para mostrar explícitamente la dependencia de la señal acústica del gas, es necesario reemplazar la tasa de producción de calor ($\vec{H}$) descrita en el Anexo A (Ecuación 45) y teniendo en cuenta que la intensidad del haz se expresa considerando un haz de potencia total P_0 y de distribución normalizada $g(r)$, ($I_0 = P_0 g(r)$), obtenemos la siguiente ecuación:

$$A_j(w) = -\frac{i w (\gamma - 1)}{w_j^2} \frac{\alpha P_0 L}{V} \frac{1}{1 - \left(\frac{w}{w_j}\right)^2 - \frac{i w}{w_j Q_j}} \int \vec{p}_j^* \vec{g}(r) dV \quad 55$$

En el caso particular en el que el haz óptico es gaussiano con un radio a , y desarrollando la integral obtenemos que la energía acústica es proporcional al cuadrado de la presión y está dada por [165]:

$$E_j(w) = \frac{|A_j(w)|^2}{\rho c^2} = -\frac{(\gamma - 1)^2 (\alpha P_0 L p_j e^{-u_j})^2}{\rho c^2 V^2} \frac{w^2}{(w_j^2 - w^2)^2 + \left(\frac{w w_j}{Q_j}\right)^2} \quad 56$$

Teniendo en cuenta que cerca de la resonancia podemos aproximar la frecuencia ($\omega \sim \omega_j$), y que la ecuación 56 representa una distribución de Lorentz con el ancho a mitad del máximo dado por $\Delta w_j = \frac{w_j}{2Q_j}$, usando la ecuación

55 y desarrollando la ecuación 56 obtenemos:

$$A_j(w) = \frac{\alpha P_0 L (\gamma - 1) p_j Q_j}{V w_j} e^{-u_j} \quad 57$$

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Elosua, I. R. Matias, C. Bariain, and F. J. Arregui, "Volatile organic compound optical fiber sensors: A review," *Sensors*, vol. 6, no. 11, pp. 1440–1465, 2006.
- [2] World Health Organization, "Hydrogen Sulfide in Drinking-water," *Guidel. Drink. Qual. , 2nd ed.*, vol. 2, p. 4, 1996.
- [3] R. S. Khush *et al.*, "H₂S as an indicator of water supply vulnerability and health risk in low-resource settings: A prospective cohort study," *Am. J. Trop. Med. Hyg.*, vol. 89, no. 2, pp. 251–259, 2013.
- [4] J. W. Erisman *et al.*, "Instrument development and application in studies and monitoring of ambient ammonia," *Atmos. Environ.*, vol. 35, pp. 1913–1922, 2001.
- [5] E. Naranjo and M. Kornbech, "Hydrogen Sulfide Detection in Offshore Platforms," *SPE Middle East Health, Safety, Security, and Environment Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers, Doha, Qatar, 2008.
- [6] L. Fioran, S. Mannori, A. Pui, G. Giubileo, and W. Saleh, "QCL based photoacoustic spectrometer for food safety," *Ital. Natl. AGENCY NEW Technol. ENERGY Sustain. Econ. Dev.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–23, 2019.
- [7] B. Timmer, W. Olthuis, and A. Van Den Berg, "Ammonia sensors and their applications - A review," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 107, no. 2, pp. 666–677, 2005.
- [8] J. Kane, "Hydrogen Sulphide Gas in Sewers – the Challenges of Odour and Corrosion," *39th Annu. Queensl. Water Ind. Oper. Conf. Exhib.*, no. 75, pp. 75–81, 2014.
- [9] P. Laj *et al.*, "Measuring atmospheric composition change," *Atmos. Environ.*, vol. 43, no. 33, pp. 5351–5414, 2009.
- [10] M. A. Ganzoury, N. K. Allam, T. Nicolet, and C. All, "Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 50, pp. 1–8, 2015.
- [11] J. Jiang, Z. Wang, X. Han, and C. Zhang, "Multi-Gas Detection in Power Transformer Oil Based on Tunable Diode Laser Absorption Spectrum," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 26, no. 1, pp. 153–161, 2019.
- [12] S. Schiller, "Spectrometry with frequency combs," *Opt. Lett.*, vol. 27, no. 9, p. 766, 2007.
- [13] G. Millot *et al.*, "Frequency-agile dual-comb spectroscopy," *Nat. Photonics*,

- vol. 10, no. 1, pp. 27–30, 2016.
- [14] I. Coddington, N. Newbury, and W. Swann, “Dual-comb spectroscopy,” *Optica*, vol. 3, no. 4, p. 414, Apr. 2016.
 - [15] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*. Wiley, 2004.
 - [16] D. C. Harris and M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. Dover Publications, 1989.
 - [17] Y. Yun and X. Zhao, “Calculation of infrared absorption coefficients of dissolved gases in transformer oil,” *Proc. - Int. Conf. Electr. Control Eng. ICECE 2010*, no. 1, pp. 3431–3434, 2010.
 - [18] H. Karlsson and S. Sinisalo, “Air Quality Monitoring with Photoacoustic Spectroscopy,” *Opt. Photonik*, vol. 12, no. 1, pp. 36–39, 2017.
 - [19] H. Moser and B. Lendl, “Cantilever-enhanced photoacoustic detection of hydrogen sulfide (H₂S) using NIR telecom laser sources near 1.6 μm ,” *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 122, no. 4, pp. 1–11, 2016.
 - [20] G. Hancock, J. H. Van Helden, R. Peverall, G. A. D. Ritchie, and R. J. Walker, “Direct and wavelength modulation spectroscopy using a cw external cavity quantum cascade laser,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 20, pp. 14–16, 2009.
 - [21] U. Platt, J. Stutz, and J. Stutz, *Differential Absorption Spectroscopy*, vol. 174. 2008.
 - [22] L. S. Rothman *et al.*, “The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 96, no. 2 SPEC. ISS., pp. 139–204, 2005.
 - [23] L. S. Rothman, “The evolution and impact of the HITRAN molecular spectroscopic database,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 111, no. 11, pp. 1565–1567, 2010.
 - [24] L. S. Rothman *et al.*, “HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 111, no. 15, pp. 2139–2150, 2010.
 - [25] J. Schmitt and H. Flemming, “FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis,” *Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 41, pp. 1–11, 1998.
 - [26] H. Zeng, D. Ou, and G. Kang, “Multispecies combustion diagnostics using tunable diode laser absorption spectroscopy,” in *Proc.SPIE*, 2019, vol. 11046.
 - [27] X. Zhou, X. Liu, J. B. Jeffries, and R. K. Hanson, “Development of a sensor

- for temperature and water concentration in combustion gases using a single tunable diode laser," *Meas. Sci. Technol. Dev.*, vol. 14, pp. 1459–1468, 2003.
- [28] P. Sharma, W. J. Kessler, R. Bogner, M. Thakur, and M. J. Pikal, "Applications of the Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy : In-Process Estimation of Primary Drying Heterogeneity and Product Temperature During Lyophilization," *J. Pharm. Sci.*, vol. 108, no. 1, pp. 416–430, 2019.
- [29] D. T. Cassidy and J. Reid, "Atmospheric pressure monitoring of trace gases using tunable diode lasers," *Appl. Opt.*, vol. 21, no. 7, pp. 1185–1190, 1982.
- [30] M. Lackner, "Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) in the process industries- a review.," *Rev. Chem. Eng.*, vol. 23, 2007.
- [31] G. Haeffler, "Laser based gas analysis for process control in waste incineration applications," *VDI berichte*, no. 1667, pp. 1–7, 2002.
- [32] C. Wang and P. Sahay, "Breath Analysis Using Laser Spectroscopic Techniques: Breath Biomarkers, Spectral Fingerprints, and Detection Limits," *sensors*, pp. 8230–8262, 2009.
- [33] R. F. Curl *et al.*, "Quantum cascade lasers in chemical physics," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 487, no. 1–3, pp. 1–18, 2010.
- [34] P. Kluczynski, J. Gustafsson, Å. M. Lindberg, and O. Axner, "Wavelength modulation absorption spectrometry - An extensive scrutiny of the generation of signals," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 56, no. 8, pp. 1277–1354, 2001.
- [35] M. M. Jozdani, A. Khorsandi, and S. G. Sabouri, "Modulation index optimization for wavelength modulation spectroscopy," *Opt. Appl.*, vol. XLVI, no. 4, pp. 639–650, 2016.
- [36] UMEA University, "Direct absorption and wavelength modulation spectroscopy.," 2013.
- [37] J. Reid and D. Labrie, "Applied Physics Second-Harmonic Detection with Tunable Diode Lasers - Comparison of Experiment and Theory *," *Appl. Phys.*, vol. 26, pp. 203–210, 1981.
- [38] K. Sun, L. Tao, D. J. Miller, M. A. Khan, and M. A. Zondlo, "Inline multi-harmonic calibration method for open-path atmospheric ammonia measurements," *Appl. Phys. B*, vol. 110, pp. 213–222, 2013.
- [39] C. Oppenheimer, P. Francis, M. Burton, A. J. H. Maciejewski, and L. Boardman, "Remote measurement of volcanic gases by Fourier transform infrared spectroscopy," *Appl. Phys. B*, vol. 67, pp. 505–515, 1998.

- [40] T. Hellerer, A. M. K. Enejder, and A. Zumbusch, "Spectral focusing : High spectral resolution spectroscopy with broad- bandwidth laser pulses," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 25, no. 2004, pp. 1–4, 2012.
- [41] M. J. Thorpe, K. D. Moll, R. J. Jones, S. Benjamin, and J. Ye, "Broadband Cavity Ringdown Spectroscopy for Sensitive and Rapid Molecular Detection," *Science (80-.)*, vol. 311, no. March, pp. 1595–1600, 2006.
- [42] J. Dang, H. Yu, F. Song, Y. Wang, Y. Sun, and C. Zheng, "An early fire gas sensor based on 2.33 μm DFB laser," *Infrared Phys. Technol.*, vol. 92, no. May, pp. 84–89, 2018.
- [43] R. F. Kazarinov and R. A. Suris, "Possible amplification of electromagnetic waves in a semiconductor with a superlattice," *Sov. Phys.*, 1971.
- [44] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho, "Quantum Cascade Laser," *Science (80-.)*, vol. 264, pp. 553–556, 1994.
- [45] M. Beck, D. Hofstetter, and T. Aellen, "Continuous Wave Operation of a Mid-Infrared Semiconductor Laser at Room Temperature," *Science (80-.)*, vol. 295, pp. 301–305, 2002.
- [46] J. Faist *et al.*, "Distributed feedback quantum cascade lasers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, pp. 2670–2672, 1997.
- [47] A. Wittmann, Y. Bonetti, M. Fischer, J. Faist, S. Blaser, and E. Gini, "Distributed-Feedback Quantum-Cascade Lasers at 9 m Operating in Continuous Wave Up to 423 K," *IEEE PHOTONICS Technol. Lett.*, vol. 21, no. 12, pp. 814–816, 2009.
- [48] G. Wysocki *et al.*, "Widely tunable mode-hop free external cavity quantum cascade lasers for high resolution spectroscopy and chemical sensing," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 92, no. 3 SPECIAL ISSUE, pp. 305–311, 2008.
- [49] B. G. Lee *et al.*, "DFB Quantum Cascade Laser Arrays," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 45, no. 5, pp. 554–565, 2009.
- [50] T. Tsai and G. Wysocki, "External-cavity quantum cascade lasers with fast wavelength scanning," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 100, no. 2, pp. 243–251, 2010.
- [51] R. F. Curl *et al.*, "Quantum cascade lasers in chemical physics," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 487, no. 1–3, pp. 1–18, 2010.
- [52] S. A. Diddams *et al.*, "Direct Link between Microwave and Optical Frequencies with a 300 THz Femtosecond Laser Comb," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 22, 2000.
- [53] T. Fortier and E. Baumann, "20 years of developments in optical frequency

- comb technology and applications," *Commun. Phys.*, pp. 1–16, 2019.
- [54] Z. Wang *et al.*, "A III-V-on-Si ultra-dense comb laser," *Light Sci. Appl.*, no. December 2016, pp. 1–7, 2017.
 - [55] R. Summary, "Dissipative Kerr solitons in optical microresonators," *Science* (80-.), vol. 361, 2018.
 - [56] B. Stern, X. Ji, Y. Okawachi, A. L. Gaeta, and M. Lipson, "Battery-operated integrated frequency comb generator," *Nature*, 2018.
 - [57] D. A. Long *et al.*, "Multiheterodyne spectroscopy with optical frequency combs generated from a continuous-wave laser," *Opt. Lett.*, vol. 39, no. 9, p. 2688, 2014.
 - [58] P. Martin-Mateos, M. Ruiz-Llata, J. Posada-Roman, and P. Acedo, "Dual-comb architecture for fast spectroscopic measurements and spectral characterization," *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 27, no. 12, pp. 1309–1312, 2015.
 - [59] I. Coddington, W. C. Swann, and N. R. Newbury, "Coherent multiheterodyne spectroscopy using stabilized optical frequency combs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 1, pp. 11–14, 2008.
 - [60] Á. R. Criado, "New photonic architectures and devices for generation and detection of sub-THz and THz waves.," 2013.
 - [61] A. Elia, C. Di Franco, V. Spagnolo, P. M. Lugarà, and G. Scamarcio, "Quantum Cascade Laser-Based Photoacoustic Sensor for Trace Detection of Formaldehyde Gas," *Sensors*, vol. 9, no. 4, pp. 2697–2705, 2009.
 - [62] J. Hodgkinson and R. P. Tatam, "Optical gas sensing: A review," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 1, 2013.
 - [63] L. B. Kreuzer, *Optoacoustic Spectroscopy and Detection*, Academic P. New York: Elsevier, 1977.
 - [64] P. Hess, "Resonant photoacoustic spectroscopy," in *Physical and Inorganic Chemistry*, 1983, pp. 1–32.
 - [65] S. Manohar and D. Razansky, "Photoacoustics : a historical review
Photoacoustics : a historical review," *Adv. Opt. Photonics*, vol. 8, no. 4, pp. 586–617, 2016.
 - [66] F. J. M. Harren, J. Mandon, and S. M. Cristescu, "Photoacoustic Spectroscopy in Trace Gas Monitoring," *Encycl. Anal. Chem.*, pp. 2203–2226, 2012.
 - [67] E. Marín, "Escuchando la luz : Breve historia y aplicaciones del efecto fotoacústico," *Lat. Am. J. Phys. Educ.*, vol. 2, no. 2, pp. 209–215, 2008.

- [68] C. B. Hirschmann, *Cantilever-enhanced photoacoustic spectroscopy in the analysis of volatile organic compounds*. 2013.
- [69] Z. Bozóki, A. Pogány, and G. Szabó, "Photoacoustic instruments for practical applications: Present, potentials, and future challenges," *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 46, no. 1, pp. 1–37, 2011.
- [70] T. Autrey, N. Foster, D. Hopkins, and J. Price, "Tunable ultraviolet visible photoacoustic detection: Analysis of the sensitivity and selectivity provided by a xenon flash lamp," *Anal. Chim. Acta*, vol. 434, no. 2, pp. 217–222, 2001.
- [71] J. C. Kapil, P. K. Satyawali, and D. N. Sethi, "VIS - NIR overtone bands of snow: Photoacoustic spectroscopy," *Cold Reg. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 3, pp. 164–176, 2005.
- [72] K. H. Michaelian, T. E. May, and C. Hyett, "Photoacoustic infrared spectroscopy at the Canadian Light Source: Commissioning experiments," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 79: 014903, 2008.
- [73] J. P. Besson and L. Thévenaz, "Photoacoustic spectroscopy for multi-gas sensing using near infrared lasers," 2006.
- [74] A. Elia, P. M. Lugarà, C. di Franco, and V. Spagnolo, "Photoacoustic techniques for trace gas sensing based on semiconductor laser sources," *Sensors*, vol. 9, no. 12, pp. 9616–9628, 2009.
- [75] C. B. Hirschmann, "Cantilever-enhanced photoacoustic spectroscopy in the analysis of volatile organic compounds," 2013.
- [76] R. Oum Lissouck, R. Pommier, D. Breysse, L. M. Ayina Ohandja, and R. Dong A Mansié, "Cantilever enhanced photoacoustic detection of carbon dioxide using a tunable diode laser source," *J. Trop. For. Sci.*, vol. 28, no. 1, pp. 4–20, 2016.
- [77] B. Fischer, "Optical microphone hears ultrasound," *Nat. Photonics*, vol. 10, no. 6, pp. 356–358, 2016.
- [78] Y. Cao, W. Jin, H. L. Ho, and J. Ma, "Miniature fiber-tip photoacoustic spectrometer for trace gas detection.," *Opt. Lett.*, vol. 38, no. 4, pp. 434–436, 2013.
- [79] J. Ma, H. Xuan, H. L. Ho, W. Jin, Y. Yang, and S. Fan, "Fiber-optic Fabry-Perot acoustic sensor with multilayer graphene diaphragm," *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 25, no. 10, pp. 932–935, 2013.
- [80] A. Miklós, P. Hess, and Z. Bozóki, "Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 72, no. 4, pp. 1937–1955, 2001.

- [81] J. M. Rey, D. Marinov, D. E. Vogler, and M. W. Sigrist, "Investigation and optimisation of a multipass resonant photoacoustic cell at high absorption levels," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 80, no. 2, pp. 261–266, 2005.
- [82] R. D. Kamm and R. D. Kamm, "Detection of weakly absorbing gases using a resonant optoacoustic method," *J. Appl. Phys.*, vol. 47, 1976.
- [83] P. M. Morse and K. U. Ingard, *Theoretical Acoustics*. New York: McGraw-Hill, 1968.
- [84] A. Karbach and P. Hess, "High precision acoustic spectroscopy by laser excitation of resonator modes," *J. Chem. Phys.*, vol. 1075, no. 1985, 2003.
- [85] A. Miklós, P. Hess, and Z. Bozóki, "Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 72, no. 4, pp. 1937–1955, 2001.
- [86] E. Kritchman, S. Shtrikman, and M. Slatkine, "Resonant optoacoustic cells for trace gas analysis," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 68, no. 9, pp. 1257–1271, 1978.
- [87] S. Bernegger and M. W. Sigrist, "Co-laser photoacoustic spectroscopy of gases and vapours for trace gas analysis," *Infrared Phys.*, vol. 30, no. 5, pp. 375–429, Jan. 1990.
- [88] Z. Bozóki *et al.*, "Near-Infrared Diode Laser Based Spectroscopic Detection of Ammonia: A Comparative Study of Photoacoustic and Direct Optical Absorption Methods," *Appl. Spectrosc.*, vol. 56, no. 6, pp. 715–719, 2002.
- [89] J. Li, X. Gao, L. Fang, W. Zhang, and H. Cha, "Resonant photoacoustic detection of trace gas with DFB diode laser," *Opt. Laser Technol.*, vol. 39, no. 6, pp. 1144–1149, 2007.
- [90] A. Keller *et al.*, "Open photoacoustic sensor as smoke detector," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 104, no. 1, pp. 1–7, 2005.
- [91] M. Tavakoli, A. Tavakoli, M. Taheri, and H. Saghaififar, "Design, simulation and structural optimization of a longitudinal acoustic resonator for trace gas detection using laser photoacoustic spectroscopy (LPAS)," *Opt. Laser Technol.*, vol. 42, no. 5, pp. 828–838, 2010.
- [92] A. Miklós and P. Hess, "Peer Reviewed: Modulated and Pulsed Photoacoustics in Trace Gas Analysis," *Anal. Chem.*, vol. 72, no. 1, pp. 30 A–37 A, 2000.
- [93] V. Zéninari, B. Parvitte, D. Courtois, V. A. Kapitanov, and Y. N. Ponomarev, "Methane detection on the sub-ppm level with a near-infrared diode laser photoacoustic sensor," *Infrared Phys. Technol.*, vol. 44, no. 4, pp. 253–261, 2003.

- [94] M. P. P. M. Jorge *et al.*, "Resonant photoacoustic cell for low temperature measurements," *Cryogenics (Guildf.)*, vol. 39, no. 3, pp. 193–195, 1999.
- [95] V. Zeninari, V. A. Kapitanov, D. Courtois, and Y. N. Ponomarev, "Design and characteristics of a differential Helmholtz resonant photoacoustic cell for infrared gas detection," *Infrared Phys. Technol.*, vol. 40, no. 1, pp. 1–23, 1999.
- [96] S. Schilt and L. Thévenaz, "Wavelength modulation photoacoustic spectroscopy: Theoretical description and experimental results," *Infrared Phys. Technol.*, vol. 48, no. 2, pp. 154–162, 2006.
- [97] S. Schilt, L. Thévenaz, and P. Robert, "Wavelength modulation spectroscopy: combined frequency and intensity laser modulation," *Appl. Opt.*, vol. 42, no. 33, pp. 6728–6738, 2003.
- [98] S. Schilt, A. A. Kosterev, and F. K. Tittel, "Performance evaluation of a near infrared QEPAS based ethylene sensor," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 95, no. 4, pp. 813–824, 2009.
- [99] M. Helman, H. Moser, A. Dudkowiak, and B. Lendl, "Off-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy-based sensor for hydrogen sulfide trace gas detection using a mode-hop-free external cavity quantum cascade laser," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 123, no. 5, pp. 1–8, 2017.
- [100] A. Rossi, R. Buffa, M. Scotoni, D. Bassi, S. Iannotta, and A. Boschetti, "Optical enhancement of diode laser-photoacoustic trace gas detection by means of external Fabry-Perot cavity," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 041110, 2005.
- [101] F. G. C. Bijnen, H. Zuckermann, F. J. M. Harren, and J. Reuss, "Multicomponent trace-gas analysis by three intracavity photoacoustic cells in a CO laser: observation of anaerobic and postanaerobic emission of acetaldehyde and ethanol in cherry tomatoes," *Appl. Opt.*, vol. 37, no. 15, pp. 3345–3353, 1998.
- [102] M. Nägele and M. W. Sigrist, "Mobile laser spectrometer with novel resonant multipass photoacoustic cell for trace-gas sensing," *Appl. Phys. B*, vol. 70, no. 6, pp. 895–901, 2000.
- [103] A. A. Kosterev, Y. A. Bakhirkin, R. F. Curl, and F. K. Tittel, "Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy," *Opt. Lett.*, vol. 27, no. 21, pp. 1902–1904, 2002.
- [104] Y.-F. Ma, Y. Tong, Y. He, J.-H. Long, and X. Yu, "Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy Sensor with a Small-Gap Quartz Tuning Fork," *sensors*, vol. 18, no. 2047, pp. 1–9, 2018.

- [105] T. Rossing and D. A. Russell, "On the acoustics of tuning forks," *Am. J. Phys.*, 1992.
- [106] A. A. Kosterev and F. K. Tittel, "Applications of quartz tuning forks in spectroscopic gas sensing," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 79, no. 1–9, 2005.
- [107] P. Patimisco, G. Scamarcio, F. K. Tittel, and V. Spagnolo, "Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy: A review," *Sensors (Switzerland)*, vol. 14, no. 4, pp. 6165–6206, 2014.
- [108] V. Spagnolo, P. Patimisco, S. Borri, G. Scamarcio, B. E. Bernacki, and J. Kriesel, "Part-per-trillion level SF₆ detection using a quartz enhanced photoacoustic spectroscopy-based sensor with single-mode fiber-coupled quantum cascade laser excitation," *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 21, pp. 4461–4463, 2012.
- [109] J. P. Waclawek, R. Lewicki, H. Moser, M. Brandstetter, F. K. Tittel, and B. Lendl, "Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy-based sensor system for sulfur dioxide detection using a CW DFB-QCL," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 117, no. 1, pp. 113–120, 2014.
- [110] K. Wilcken and J. Kauppinen, "Optimization of a Microphone for Photoacoustic Spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, vol. 57, no. 9, pp. 1087–1092, 2003.
- [111] M. Ni, "Photoacoustic Detector," *Gasera*, 2009.
- [112] J. Kauppinen, K. Wilcken, I. Kauppinen, and V. Koskinen, "High sensitivity in gas analysis with photoacoustic detection," *Microchem. J.*, vol. 76, no. 1–2, pp. 151–159, Feb. 2004.
- [113] T. Kuusela and J. Kauppinen, "Photoacoustic Gas Analysis Using Interferometric Cantilever Microphone," *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 42, no. 5, pp. 443–474, Sep. 2007.
- [114] T. Laurila, H. Cattaneo, V. Koskinen, J. Kauppinen, and R. Hernberg, "Diode laser-based photoacoustic spectroscopy with interferometrically-enhanced cantilever detection," *Opt. Express*, vol. 13, no. 7, pp. 2453–2458, 2005.
- [115] J. Uotila, *Use of the optical cantilever microphone in photoacoustic spectroscopy*. 2009.
- [116] Y. Tan, C. Zhang, W. Jin, F. Yang, H. L. Ho, and J. Ma, "Optical Fiber Photoacoustic Gas Sensor with Graphene Nano-Mechanical Resonator as the Acoustic Detector," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 23, no. 2, 2017.
- [117] B. Liu, J. Lin, H. Liu, A. Jin, and P. Jin, "Microelectronic Engineering

- Extrinsic Fabry-Perot fiber acoustic pressure sensor based on large-area silver diaphragm," *Microelectron. Eng. J.*, vol. 166, pp. 50–54, 2016.
- [118] Q. Y. Qiaoyun Wang, "Polymer diaphragm based sensitive fiber optic Fabry-Perot acoustic sensor," *CHINESE Opt. Lett.*, vol. 8, no. 3, pp. 1–5, 2010.
- [119] K. CHEN *et al.*, "Fiber-optic photoacoustic sensor for remote monitoring of gas micro-leakage," *Opt. Express*, vol. 27, no. 4, pp. 4648–4659, 2019.
- [120] P. Patimisco, G. Scamarcio, F. K. Tittel, and V. Spagnolo, "Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy: A review," *Sensors (Switzerland)*, vol. 14, no. 4, pp. 6165–6206, 2014.
- [121] T. Yanzhen, Y. Fan, M. Jun, H. Hoi Lut, and J. Wei, "All-fiber photoacoustic gas sensor with graphene nano-mechanical resonator as the acoustic detector," *24th Int. Conf. Opt. Fibre Sensors*, vol. 9634, no. 2, p. 96341K, 2015.
- [122] S. Borri *et al.*, "Intracavity Quartz-Enhanced Photoacoustic sensor," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, pp. 2–6, 2014.
- [123] L. S. Rothman and I. E. Gordon, "The HITRAN2012 molecular spectroscopic database," *J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transf.*, vol. 130, no. SI, pp. 4–50, 2013.
- [124] S. Y. Joseph R. Stetter, William R. Penrose, "Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS," *J. Electrochem Soc.*, vol. 150, no. 2, pp. s11–s16, 2003.
- [125] B. Peng *et al.*, "Fluorescent probes based on nucleophilic substitution-cyclization for hydrogen sulfide detection and bioimaging," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 20, no. 4, pp. 1010–1016, 2014.
- [126] S. M. Beck, "Cell coatings to minimize sample (NH₃ and N₂H₄) adsorption for low-level photoacoustic detection," *Appl. Opt.*, vol. 24, no. 12, pp. 1761–1763, 1985.
- [127] A. Riddle and M. Selker, "Impedance-optimized photo-acoustic spectroscopy," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 85, no. 2–3, pp. 329–336, 2006.
- [128] F. G. C. Bijnen, J. Reuss, and F. J. M. Harren, "Geometrical optimization of a longitudinal resonant photoacoustic cell for sensitive and fast trace gas detection," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 67, no. 8, pp. 2914–2923, 1996.
- [129] L. E. Kinsler, A. R. Frey, A. B. Coppens, and J. V. Sanders, *Fundamentals of Acoustics*. 2001.
- [130] B. M. Tymrak, M. Kreiger, and J. M. Pearce, "Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-D printers under realistic

- environmental conditions," *Mater. Des.*, vol. 58, pp. 242–246, 2014.
- [131] T. Rück, R. Bierl, and F. M. Matysik, "Low-cost photoacoustic NO₂ trace gas monitoring at the pptV-level," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 263, no. 2, pp. 501–509, 2017.
 - [132] R. Bauer, G. Stewart, W. Johnstone, E. Boyd, and M. Lengden, "3D-printed miniature gas cell for photoacoustic spectroscopy of trace gases," *Opt. Lett.*, vol. 39, no. 16, p. 4796, 2014.
 - [133] O. E. Bonilla-Manrique, P. Martin-Mateos, P. Acedo, and M. Ruiz-Llata, "Comparison of photoacoustic and wavelength modulation spectroscopy in a 3D-printed resonant gas cell," *Proc. IEEE Sensors*, pp. 1–3, 2017.
 - [134] L. Dong, R. Lewicki, K. Liu, P. R. Buerki, M. J. Weida, and F. K. Tittel, "Ultra-sensitive carbon monoxide detection by using EC-QCL based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 107, no. 2, pp. 275–283, 2012.
 - [135] Y. Ma, R. Lewicki, M. Razeghi, and F. K. Tittel, "QEPAS based ppb-level detection of CO and N₂O using a high power CW DFB-QCL," *Opt. Express*, vol. 21, no. 1, p. 1008, 2013.
 - [136] G. Hancock, J. H. Van Helden, R. Peverall, G. A. D. Ritchie, and R. J. Walker, "Direct and wavelength modulation spectroscopy using a cw external cavity quantum cascade laser," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 20, pp. 14–16, 2009.
 - [137] J. E. Posada-Roman, D. A. Jackson, and J. A. Garcia-Souto, "Variable configuration fiber optic laser Doppler vibrometer system," *Photonic Sensors*, vol. 6, no. 2, pp. 97–106, 2016.
 - [138] W. K. Schomburg, *Introduction to Microsystem Design*, vol. 1. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
 - [139] P. J. Rae and D. M. Dattelbaum, "The properties of poly (tetrafluoroethylene) (PTFE) in compression," *Polymer (Guildf.)*, vol. 45, no. 22, pp. 7615–7625, 2004.
 - [140] W. K. Schomburg, "Introduction to Microsystem Design," vol. 1, 2011.
 - [141] L. Feng, J. He, J. Y. Duan, F. Li, and Y. L. Liu, "Implementation of phase generated carrier technique for FBG laser sensor multiplexed system based on compact RIO," *st Asia-Pacific Opt. Fiber Sensors Conf. APOS 2008*, no. 2, pp. 2–5, 2008.
 - [142] C. K. Kirkendall and A. Dandridge, "Overview of high performance fibre-optic sensing," *Phys. D Appl. Phys.*, 2004.

- [143] M. J. Connelly, "Digital synthetic-heterodyne interferometric demodulation," *J. Opt. A Pure Appl. Opt.*, vol. 4, no. 6, 2002.
- [144] O. E. Bonilla Manrique, "Diseño e Implementación de un Sistema de Mezclado de Gases para el Estudio de Técnicas de Espectroscopia," in *SAAEI*, 2018.
- [145] V. L. Sanz, "Diseño e implementación de un sistema de dosificación y mezclado de gases," 2017.
- [146] R. Claps, F. V. Englich, D. P. Leleux, D. Richter, F. K. Tittel, and R. F. Curl, "Ammonia detection by use of near-infrared diode-laser-based overtone spectroscopy," *Appl. Opt.*, vol. 40, no. 24, pp. 4387–4394, 2001.
- [147] V. Koskinen, J. Fonsen, K. Roth, and J. Kauppinen, "Progress in cantilever enhanced photoacoustic spectroscopy," *Vib. Spectrosc.*, vol. 48, no. 1, pp. 16–21, 2008.
- [148] M. E. Webber, M. Pushkarsky, and C. K. N. Patel, "Fiber-amplifier-enhanced photoacoustic spectroscopy with near-infrared tunable diode lasers," *Appl. Opt.*, vol. 42, no. 12, p. 2119, 2003.
- [149] M. Yu and B. Balachandran, "Acoustic Measurements Using a Fiber Optic Sensor System," *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, vol. 14, pp. 409–414, 2003.
- [150] G. Heinzel, A. Rudiger, and R. Schilling, "Spectrum and spectral density estimation by the Discrete Fourier transform (DFT), including a comprehensive list of window functions and some new at-top windows," 2002.
- [151] J. Ma, H. Xuan, H. L. Ho, W. Jin, Y. Yang, and S. Fan, "Fiber-optic fabry-pérot acoustic sensor with multilayer graphene diaphragm," *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 25, no. 10, pp. 932–935, 2013.
- [152] Y. Ma, Y. He, Y. Tong, X. Yu, and F. K. Tittel, "Ppb-level detection of ammonia based on QEPAS using a power amplified laser and a low resonance frequency quartz tuning fork," *Opt. Express*, vol. 25, no. 23, p. 29356, 2017.
- [153] B. Jerez, "Optimización de arquitecturas de generadores de peines de frecuencia óptica duales para aplicaciones industriales." 2015.
- [154] M. Hirano, T. Nakanishi, T. Okuno, and M. Onishi, "Silica-based highly nonlinear fibers and their application," *Sel. Top. Quantum Electron. IEEE J.*, vol. 15, no. 1, pp. 103–113, 2009.
- [155] E. Myslivets, B. P. P. Kuo, N. Alic, and S. Radic, "Generation of wideband frequency combs by continuous-wave seeding of multistage mixers with synthesized dispersion," *Opt. Express*, vol. 20, no. 3, p. 3331, 2012.

- [156] V. Durán, S. Tainta, and V. Torres-Company, "Ultrafast electrooptic dual-comb interferometry," *Opt. Express*, vol. 23, no. 23, p. 30557, 2015.
- [157] G. W. F. Drake, *Atomic, molecular, & optical physics handbook*. New York : American Institute of Physics, 1996., 1996.
- [158] G. Peach, "The width of spectral lines," *Contemp. Phys.*, vol. 16, no. 1, pp. 17–34, 1975.
- [159] G. C. W., "Shape of Spectral Lines," in *Stellar Atmospheres*, 2003, pp. 348–397.
- [160] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*. Chichester: John Wiley and Sons, 1999.
- [161] A. C. Tam, *Ultrasensitive Laser Spectroscopy*. New York: Elsevier.
- [162] V. P. Zharov and V. S. Letokhov, *Laser Optoacoustic Spectroscopy*, vol. 37. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1986.
- [163] W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara, and D. Fournier, "Photothermal deflection spectroscopy and detection," *Appl. Opt.*, vol. 20, no. 8, p. 1333, 2008.
- [164] J. P. Waclawek, "2 f -wavelength modulation Fabry-Perot photothermal interferometry," vol. 24, no. 25, pp. 28958–28967, 2016.
- [165] M. Trusler, *Physical acoustics and metrology of fluids*. CRC Press, 1991.