

Modelado y desarrollo de dispositivo de lente térmica multi-longitud de onda compacto para detección de trazas

Joaquín Rago Méndez



Tesis de licenciatura en Ciencias Físicas
Departamento de Física
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

agosto 2021

TEMA: Modelado y desarrollo de dispositivo de lente térmica multi-longitud de onda compacto para detección de trazas

ALUMNO: Joaquín Nahuel Rago Méndez

L.U. N°: 76/12

LUGAR DE TRABAJO: DEILAP – Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF)

DIRECTORA DEL TRABAJO: Dra. Nadia L. Barreiro

FECHA DE INICIACIÓN: octubre 2019

FECHA DE FINALIZACIÓN: agosto 2021

FECHA DE EXAMEN:

INFORME FINAL APROBADO POR:

Autor

Jurado

Directora

Jurado

Profesora de tesis de licenciatura

Jurado

Resumen

La espectroscopía de lente térmica es una técnica fototérmica ultrasensible para detección y monitoreo de trazas de sustancias en muestras líquidas. Se basa en la excitación luminosa (comúnmente láser) de una muestra absorbente con una longitud de onda resonante con una transición de la sustancia que se desea medir. De este modo se genera un incremento de temperatura localizado en la zona irradiada, proporcional a la absorbancia de la muestra, que da lugar a un gradiente de índice de refracción. La magnitud de este fenómeno, denominado lente térmica (LT), puede cuantificarse midiendo el desenfoque de un haz de prueba que atraviesa la muestra. La técnica de espectroscopía de lente térmica ha encontrado diversas aplicaciones como el análisis de muestras ambientales, sustancias nocivas o beneficiosas para la salud, determinaciones bioquímicas, entre varias otras.

A pesar de su alta sensibilidad, la disponibilidad de las aplicaciones de la técnica LT se ha visto limitada históricamente por varios factores. En primer lugar, el hecho de requerir excitación láser ha restringido muchos dispositivos LT a emplear una única longitud de onda para la excitación, limitando la sensibilidad de la técnica. En segundo lugar, los montajes desarrollados en investigaciones científicas han sido voluminosos, de elevado costo y baja portabilidad en comparación con los espectrofotómetros comerciales convencionales.

De la misma manera, desde el punto de vista de la teoría que describe el fenómeno de LT, los modelos disponibles, además de restringirse a excitaciones de longitud de onda única, presuponen un conjunto muy reducido de condiciones experimentales orientadas a dispositivos poco compactos. Por estos motivos, en este trabajo se obtiene un modelo teórico más general, que permita simular y estudiar las características de la formación y la detección experimental de la LT en un sistema multilongitud de onda, compacto, y apto para la detección de trazas. Además, se propone un dispositivo LT experimental de bajo costo con las características mencionadas, y se lo aplica a la medición de colorantes en solución, evaluando su adecuación para determinación de sustancias a muy bajas concentraciones.

Agradecimientos

Esta es la sección más difícil de escribir. Entraña un importante riesgo, que es el de no hacer plena justicia a quienes se agradece. Supongo que es algo inevitable, dada la finitud intrínseca de la condición humana, que vuelve imposible abarcar las innumerables contribuciones y vivencias que me atravesaron hasta llegar a este punto. He aquí, pues, una sección de agradecimientos parciales.

A Nadia, mi directora, científica y profesional de mi más alta estima (léase: "que tengo allá arriba, bien alto"). Es imposible exagerar el soporte que me brindaste. Tu disposición para ayudarme fue ilimitada (léase: no encontré todavía los límites, y nadie diga que no hice el intento). Siempre estuviste al pie del cañón para todo aquello que necesité, tanto para entender la teoría, para encontrar fierritos en el labo, para entender cómo preparar muestras, para verificar las alineaciones, para discutir todos los días mis elucubraciones teóricas, para escuchar siempre e intentar resolver todas mis inquietudes (hasta las más pequeñas), para guiarme, ayudarme a ordenarme en el laburo, priorizar y planificar... un larguísimo etcétera, con una disposición insuperable. Sin mencionar la paciencia, la perseverancia y la comprensión que nunca flaquearon y, en este último tiempo, siento que fueron la clave imprescindible para que este trabajo haya llegado a su finalización.

Mi paso por la facultad me ha dejado varios de los momentos más felices de mi vida. Le podría agradecer a la universidad o a la eventualidad, a la casualidad por poner a gente tan bella, tan maravillosa en mi camino, a quienes les debo esos tiempos de compañía y alegría. No: mejor agradecerles directamente a ellxs, lxs responsables. Gracias a los gordos capos: Agus, Fede, Max, Brunito, Juan, Orne, Cachito, por los viajes, las incontables comilonas, las birritas, vinos, reuniones: por endulzar, salar, y agregar umami a la vida. Gracias a Meli, Fer, Ulixes, Emi, Chule, Maxi, Juampi, Cami, Naza por incontables momentos compartidos en la facultad, fuera de ella, de existencia compartida, de memes, literatura, choris, empanadas fritas, tertulias, polémicas, compañía, catarsis, amistad.

Gracias a la FIFA, por los hermosos QNTT, las dionisiacas fiestas de la primavera, las pantagruélicas churreadas, los inigualables viajes de estudios y sus luchas por los intereses estudiantiles. Gracias a la JOFA por promover las EEOF-TOPFOT y las JJ donde año tras

año fui conociendo cosas que se hacen en el fascinante mundo de la óptica y a la gente tan copada y grossa (¡entre ellxs a Nadia!) que a ella se dedica.

Se dice que el amor consiste en la alegría por la mera existencia del otro. Más allá del acuerdo o no con esta definición, es cierto que hay personas cuya sola existencia me genera alegría, y son tan importantes en mi vida, que no puedo dejar de agradecerles. A Jule y Chechu, mis compañeras de secta, que son de las mujeres más extraordinarias, copadas y capas que tengo la suerte de conocer. A Maru, luchadora infatigable, compañera de marchas de la JR, anfitriona suprema de enorme corazón y afilado ingenio. A Lupa, militante ejemplar, que conozco desde mi más tierna juventud compartiendo unos viajes bizarros a Río Cuarto, por su prepotencia de trabajo, su optimismo, su sabiduría de encontrar el lado favorable de las cosas. A todas ellas, por resistir en los años difíciles. A Marco, tano inquieto, por compartirme sus vivencias, por el café espresso, por los libros de Robertito y por hacerme partícipe de todas sus aventuras, sin importar lo lejos que vuela. A Passaglia, hombre de una sagacidad que admiro, del que siento que nos reflejamos mucho el uno al otro, por la alegría y serenidad que me dan conocerlo y charlar con él, y por ayudar a entenderme mejor a mí mismo. A Fran y Curi, a quienes conozco desde hace infinito. Gracias por estar al lado, muy cerca, en nuestra transición a la etapa adulta. Gracias por la cercanía, por la cotidianidad, por otorgar sentido y continuidad a la vida, por el contacto humano en esta época de distanciamiento físico. Por interpretar, sugerir, reír juntxs, leer, escribir, poner la oreja, compartir los trucos, los sueños y la existencia.

A Martín: nos diste muchísimo a todxs, seguramente mucho más que lo que imaginaste. (¿Estaré subestimando tu imaginación?) A veces tomo conciencia de cómo perdura tu influencia en mi vida, y parece mentira. Gracias por todo. Es mucho de verdad. De la misma forma, todxs esperamos, quisimos, deseamos muchísimo de vos; por ahí sin permiso; tal vez demasiado. Perdón... Gracias.

A todxs mis estudiantes del espacio de física del Pelle. Todxs me enseñan, año a año, qué cosas potentes que son la curiosidad humana y el ímpetu juvenil cuando desean saber, comprender algo, construir cosas, lograr otras, cada vez más o mejor. Ellxs mantienen vivo el fuego de la maravilla ante el descubrimiento, enseñan a no dar por sentada nuestra realidad, y son un ejemplo formidable de apertura mental. Gracias, por lo tanto, a Mati Goldin y Nancy, cuya superlativa e ineludible confianza me trajo al Pelle, al que enseguida tomé cariño y se convirtió en un nuevo hogar para mí. Nancy, con su inagotable energía, la altura de su espíritu, su incondicional apoyo y su amorosa organización, hace que laburar en el Pelle sea un placer. Gracias a mis compañerxs del laboratorio del Pelle, un grupo muy cálido que, con su trato amoroso, me ha hecho sentir bienvenido y a gusto

en tantas mañanas y tardes y vespertinos, siempre dispuestos a escuchar, dar una mano y apoyarme en mis trabajos e inquietudes. Gracias a mis compañerxs docentes del CBC que a lo largo de tantos años me han hecho comprender tantas, muchísimas y diversas cosas, me han nutrido de su experiencia, me han planteado interrogantes importantísimos y me ayudaron a ampliar mi perspectiva una y otra vez, en el arduo y dulce camino de la docencia; en este sentido no quiero omitir mencionar a Flavia, Flora, Valeria, Ana, Liliana, Silvia, Juan Carlos, Matilde, Cristian y Roberto.

A Ubaldo, quien con su espectacular humanismo nos abrió (a mí y a muchxs otrxs, sin duda) el camino a interpelarnos profundamente nuestra comprensión de la realidad (la material y la otra) y plantó en mi espíritu las primeras semillas de la fascinación por la física, y algún que otro problema filosófico.

A mi grupo de terapia, coordinado por Grace, por su atenta escucha, sus incisivas reflexiones, su amoroso apoyo y sostén, sus interesantísimos interrogantes y sus conmovedoras historias y luchas que me permiten resonar, verme reflejado, contenido, prestar atención a mí mismo y a lxs demás y nos ayudan a encontrar caminos para actuar, para desenvolvernos, para sanar.

A mi hermano Marcos, a Romina y a mis preciosxs sobrinxs, Renata y Julián, por su generosidad en la vida familiar, por ser mi contacto cotidiano con la realidad, por preocuparse por mi ánimo y no permitirme caer hondo.

A mi mamá (oh! madre mía) y mi papá (Raguito). Por querer siempre lo mejor para mí, protegerme cuando fue necesario y comprender y acompañar mis decisiones aun cuando les resultaran dolorosas. Por su perseverante preocupación por mi felicidad, por incentivar y ayudarme a tener presente el eje de mi vida. Por sentir orgullo allí donde me costaba encontrar más que vergüenza.

Finalmente, agradezco a la educación pública, a todxs quienes con amor, vocación y profesionalismo trabajan en ella y la defienden para que sea el instrumento para transformar a la sociedad de la mejor forma posible.

Índice general

Resumen	i
Agradecimientos	iii
1. Introducción	1
2. Teoría y simulaciones de lente térmica	9
2.1. Formación de lente térmica	9
2.2. Detección	19
2.2.1. Modelo de lente parabólica	19
2.2.2. Modelo aberrante	22
2.3. Amplitud de señal en estado estacionario	32
2.3.1. Límite de camino óptico corto y campo lejano	37
2.3.2. Efecto de los términos cruzados	40
2.3.3. Linealidad de la señal	43
2.4. Dependencia con respecto a la geometría	45
2.5. Conclusiones parciales	50
3. Desarrollo de dispositivo LT multilongitud de onda	51
3.1. Dispositivo experimental	51
3.1.1. Excitación y modulación	52
3.1.2. Montaje experimental del sistema LT	54
3.1.3. Preparación de muestras	56
3.1.4. Sistema de adquisición	58
3.2. Resultados	60
3.2.1. Linealidad	61
3.2.2. Calibración y límites de detección	64
3.2.3. Mezcla de sustancias absorbentes	67
3.3. Conclusiones parciales	70

4. Conclusiones y perspectivas	73
A. Interferencia entre los haces de excitación	79
B. Diferencia entre los modelos de lente parabólica y aberrante	81
Bibliografía	85

1. Introducción

La espectroscopía de lente térmica es una técnica fototérmica que consiste en excitar ópticamente una muestra absorbente y estudiar la relajación de la energía transferida en forma de calor (no radiativa). La energía absorbida origina una perturbación térmica radialmente simétrica localizada en la región donde incide la luz. Esto genera un gradiente de índice de refracción en el medio excitado, que le confiere características asimilables a las de una lente. Se dice, entonces, que la excitación produce la formación de una *lente térmica* (LT) en la muestra. La potencia (inversa de la distancia focal) de dicha LT está relacionada con la magnitud de la perturbación térmica, que es consecuencia de la energía absorbida y depende de la absorbancia de la muestra.

El efecto de lente térmica es observable para haces láser con potencias del orden del mW o superior en muestras ordinariamente consideradas transparentes y resulta adecuado para la medición de absorbancias pequeñas en sistemas no fluorescentes. Su sensibilidad es relativamente mayor que la de métodos espectroscópicos tradicionales por transmisión o reflexión ya que la medición está basada directamente en la energía absorbida. En las últimas décadas, gracias a los avances en óptica, electrónica y ciencia de los materiales, se han desarrollado nuevos instrumentos con menor ruido de fondo, mayor sensibilidad y selectividad y más amplias aplicaciones. Como consecuencia, la espectroscopía de lente térmica ha quedado establecida como una técnica ultrasensible para análisis de trazas de sustancias químicas incluso en muestras de volumen pequeño[1].

En la figura 1.1 se muestra un dispositivo esquemático para espectroscopía de lente térmica que emplea dos haces láser colineales. En él, un haz de excitación genera un aumento de temperatura δT localizado en la muestra que da lugar a un elemento de lente térmica (LT). Un segundo haz de menor potencia (preferentemente fuera del espectro de absorción de la sustancia), llamado haz de prueba, se utiliza para estudiar la potencia de la LT. Detrás de la muestra analizada se sitúa una abertura o *pinhole* de área fija, alineada con el haz. La formación de la LT modifica el perfil espacial del haz (lo enfoca o desenfoca) y, por ende, la potencia de la luz Φ que ingresa en la abertura varía con respecto al valor Φ_0 en ausencia de excitación. La variación relativa de esta cantidad se denomina *señal de*

lente térmica:

$$s_{LT} = \frac{\Phi - \Phi_0}{\Phi_0} \quad (1.1)$$

Esta es la cantidad más inmediatamente accesible desde el punto de vista experimental que cuantifica la intensidad del fenómeno de LT. Al definirse la señal como un cociente de potencias, se elimina la dependencia respecto de los parámetros del haz de prueba, la respuesta del detector y el sistema de adquisición[2, pág. 373]. Si la abertura es mucho más pequeña que el ancho característico del haz de prueba, la ecuación (1.1) se puede expresar equivalentemente en términos de las intensidades lumínicas I , I_0 en la posición de la abertura. La señal de lente térmica está relacionada con la absorbancia; bajo ciertas condiciones, en los modelos teóricos más sencillos, se puede deducir una relación de proporcionalidad directa. Por ello, la caracterización de la s_{LT} permite la realización de análisis espectroscópico.

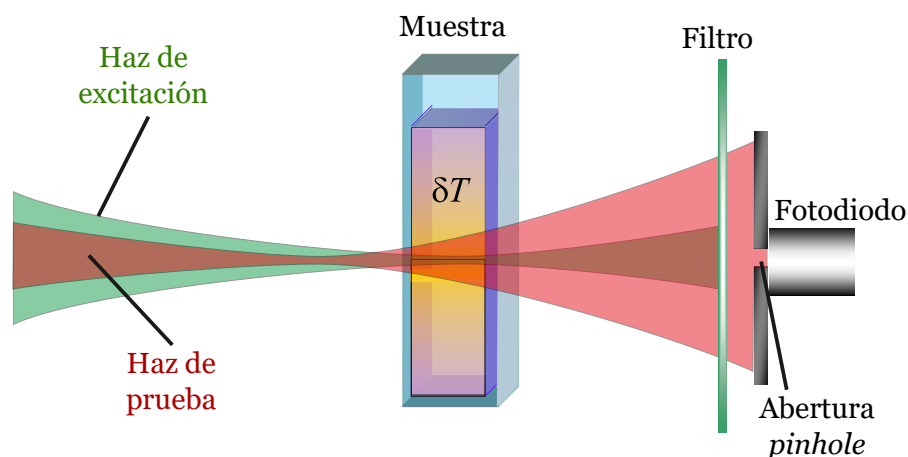


Figura 1.1.: Diagrama esquemático de un dispositivo para espectroscopía de lente térmica en una configuración de dos haces colineales. El aumento de temperatura δT generado por el haz de excitación en la muestra da lugar a la formación de un elemento de lente térmica que se monitorea mediante un haz de prueba.

La alta sensibilidad de la técnica de lente térmica la vuelve apropiada para la caracterización de trazas de sustancias químicas. Se han propuesto desarrollos basados en la técnica con aplicaciones al análisis de muestras ambientales y al estudio de procesos ambientales de relevancia. Su combinación con derivatización (reacciones químicas con reactivos colorantes o ligandos que incrementan la absorbancia y desplazan el pico de absorción hacia la longitud de onda de la excitación) u otras técnicas como cromatografía de intercambio iónico (IC), análisis por inyección en flujo (FIA) y electroforesis capilar per-

miten detectar contaminantes (pesticidas, fármacos) del suelo y del medio acuático[3-8]. Recientemente, se han estudiado métodos de espectroscopía de LT para determinación de compuestos con efectos nocivos o beneficiosos para la salud en productos agrícolas y alimentos. En combinación con cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) y FIA, el análisis de trazas permite realizar controles de calidad y detectar posibles adulteraciones en sustancias alimentarias[9-11].

La capacidad de efectuar análisis en volúmenes pequeños hacen apropiada la técnica de LT para aplicaciones bioquímicas o biomédicas, mejorando los límites de detección, simplificando las operaciones requeridas por los ensayos y reduciendo en dos órdenes de magnitud el tiempo de análisis[12-18]. El surgimiento de láseres en los infrarrojos cercano y medio ha permitido desarrollos para análisis de purezas isotópicas a nivel de trazas y de manera no destructiva[19-21]. Se han construido espectrofotómetros basados en LT para determinación de cinética de reacciones químicas con presencia de reactivos a concentraciones 100 veces menores que con métodos convencionales por transmisión[22, 23]. Finalmente, debido a la naturaleza de la técnica, es posible emplearla para obtener información precisa de propiedades termofísicas de los solventes, como el coeficiente termoóptico de variación de índice de refracción con respecto a la temperatura dn/dT y su conductividad térmica κ [24-26].

Los trabajos mencionados no constituyen una enumeración exhaustiva de las utilidades de la espectroscopía LT sino una muestra sumaria de las aplicaciones que se han propuesto y llevado a cabo aprovechando las características de la técnica[1].

En cuanto a la instrumentación, debe señalarse que la configuración mostrada en la figura 1.1 no es la única posible. Históricamente, los primeros dispositivos de LT consistían en arreglos de un solo haz, en los que el mismo haz de excitación se utiliza para detectar la lente térmica generada, y fueron aplicados durante años para estudiar la dependencia del efecto de LT con respecto a características del sistema tales como la potencia del láser, el líquido usado como muestra y la presencia de convección o flujo[27-29]; y, más adelante, en aplicaciones de análisis químico[30]. Su uso se ve favorecido por la simplicidad de su montaje en comparación con los dispositivos de dos haces. No obstante, a pesar de su elevada sensibilidad, la técnica de un solo haz no permite aprovechar por completo las posibilidades del método, debido a que la posición de enfoque que optimiza la señal no corresponde una máxima intensidad de radiación dentro de la muestra. Además, introduce dificultades para realizar análisis en múltiples longitudes de onda y demanda tiempos largos para el estudio de una muestra. Los dispositivos de dos haces permiten mejorar sustancialmente la sensibilidad de la técnica y agilizar el análisis, y posibilitan la

incorporación de múltiples longitudes de onda [31]. Además de la configuración colineal ilustrada en la figura 1.1, existen otras configuraciones como la transversal, en la que el haz de excitación se propaga perpendicular al haz de prueba[2].

A pesar de su alta sensibilidad, precisión y capacidad para realización de mediciones no invasivas e *in situ*, las aplicaciones de la técnica de LT no son tan difundidas como otros métodos espectroscópicos. Uno de los motivos más importantes es la baja selectividad, ya que la mayoría de los dispositivos publicados emplean una única longitud de onda de excitación, lo cual dificulta el uso del método para la identificación de muestras desconocidas y el análisis de mezclas de sustancias[32]. La necesidad de aumentar la selectividad de la técnica condujo a los primeros dispositivos con excitación sintonizable, que de hecho surgieron entre los primeros dispositivos de dos haces[33, 34]. Sin embargo, el prolongado tiempo que lleva barrer un rango de longitudes de onda impide su aplicación en procesos donde la variación continua de la composición de la muestra sobre el lugar de excitación requiere que todas las señales sean medidas en pocos segundos o en tiempo real, tales como análisis con muestra en flujo (cromatografía, electroforesis) o que involucran muestras con sustancias sujetas a fotodegradación. Además, los instrumentos sintonizables no permiten realizar mediciones simultáneas para varias longitudes de onda, las cuales pueden proveer información útil sobre la composición del analito[31].

Estas limitaciones motivaron el desarrollo de dispositivos denominados *multi-longitud de onda*, que presentan dos o más fuentes de excitación a distintas longitudes de onda, basados en láseres de argón multilínea. Estos sistemas, que han demostrado una sensibilidad comparable a la de los de longitud de onda única, abren la posibilidad de identificar diferentes compuestos en muestras líquidas o gaseosas comparando las señales para diferentes longitudes de onda y efectuar correcciones de la absorción de fondo para muestras que absorben en una única longitud de onda sin necesidad del uso de muestras "blanco" (solvente sin analito)[32, 35, 36]. Sin embargo, estos sistemas no realizan mediciones realmente simultáneas dado que son controlados por *choppers* o interruptores electrónicamente sincronizados, logrando una excitación secuencial, que no es adecuada para aplicaciones que requieren determinación simultánea en tiempo real. Además, la complejidad de los montajes empleados impide en la práctica incrementar el número de longitudes de onda y resulta en un dispositivo de difícil alineación. Para mitigar estas dificultades, Tran *et al.* incorporaron a un láser de argón multilínea un filtro acusto-óptico sintonizable (AOTF) al que se aplican diferentes señales de radiofrecuencia de manera que funcione como policromador, lo que logra una excitación multi-longitud de onda verdaderamente simultánea[37, 38].

Otra de las limitaciones más importantes que restringen la aplicabilidad de la técnica LT es el hecho de que los dispositivos desarrollados experimentalmente se basan en la detección de campo lejano, lo cual requiere caminos ópticos de varios metros. Así, los montajes resultan amplios y voluminosos en comparación con los espectrofotómetros comerciales convencionales, lo que los vuelve relativamente difíciles de alinear, más susceptibles a inestabilidades mecánicas y de baja portabilidad. Además, los instrumentos informados típicamente se apoyan en el uso de sistemas láser muy voluminosos y de elevado costo, que requieren laboratorios altamente equipados y especializados para la realización de cualquier análisis y no son aplicables para mediciones remotas o *in situ*, ni para desarrollos comerciales o territoriales, tales como monitoreo de aguas. Por lo tanto, avanzar hacia la miniaturización y simplificación de los dispositivos de LT, manteniendo la sensibilidad de la técnica, es de gran interés para aumentar su aplicabilidad y facilitar el acceso a ella por parte de más amplios sectores de la sociedad.

Long y Bialkowski han propuesto un instrumento excitado con láser TEA-CO₂ pulsado y basado en detección en campo cercano. Sin embargo, la ubicación óptima del plano de detección predicha por su modelo teórico (en el plano focal del haz de prueba) no pudo ser corroborada experimentalmente debido al tamaño finito de la apertura (i.e., no despreciable en comparación con el ancho del haz) que no había sido tomada en cuenta en la teoría[39]. Un importante avance en la miniaturización ha sido el desarrollo de microscopios de lente térmica (TLM), apropiados para determinaciones en muestras de volúmenes muy pequeños en dispositivos de microfluídica, y aplicados para análisis ultrasensible de muestras bioquímicas[1, 40]. Debido a la geometría microscópica involucrada en TLM, las superficies que delimitan la muestra cobran particular importancia en el fenómeno[41]. En cuanto a la dificultad de llevar luz láser a ubicaciones remotas, una posible solución estudiada en algunos trabajos es el uso de fibras ópticas para llevar el haz de prueba a la muestra o desde ésta hacia el fotodetector[31]. El trabajo más detallado que estudia la aplicabilidad de fibras ópticas y la optimización de sus parámetros (particularmente diámetro de fibra y distancia entre la muestra y el plano de detección) para maximizar la sensibilidad del instrumento se debe a Rojas et al, que lograron alcanzar un 90% de la señal máxima ubicando una fibra de 200 μm de diámetro como apertura a 10 cm de la muestra. Esto sugiere que se puede lograr un dispositivo sensible con detección en campo cercano. Sin embargo, no estudian las posibilidades de optimización del enfoque. En otro trabajo, los mismos autores incorporan un diodo de GaAlAs sintonizable por temperatura como fuente de excitación, a los fines de reducir el tamaño, el costo y la complejidad de operación y mantenimiento del sistema [42, 43].

Desde el punto de vista de la teoría que describe el fenómeno de lente térmica, los modelos disponibles, además de restringirse a excitaciones de longitud de onda única, presuponen el límite de campo lejano o bien desprecian los efectos de difracción que cobran importancia fuera de un conjunto muy reducido de condiciones experimentales que dificultan enormemente la posibilidad de un sistema compacto y de bajo costo. Además, en los trabajos que involucran excitación multilongitud de onda simultánea, se ha supuesto que las señales LT generadas por distintas longitudes de onda obedecen superposición lineal (esto es, la señal detectada al irradiar con múltiples fuentes es simplemente la suma de las señales generadas por cada fuente individualmente), sin una justificación teórica cuantitativa[38].

En este sentido, los objetivos de este trabajo son, por un lado, el desarrollo de un modelo más general para fundamentar de manera teórica y simular el armado de un dispositivo compacto, multilongitud de onda, de adquisición sencilla y apto para la detección de trazas, y, por el otro, la realización experimental de dicho instrumento. A continuación se enumeran algunas de las características del montaje propuesto en este trabajo. En primer lugar, se emplean diodos láser como fuentes de excitación y como haz de prueba. Esto contribuye a reducir el volumen y el costo del dispositivo, además de facilitar su operación y mantenimiento. Se incorpora más de una fuente de excitación con el objetivo de desarrollar un dispositivo multilongitud de onda con excitación simultánea. Se propone el uso de fibras ópticas a modo de *pinhole* o abertura para colectar la luz a la salida de la muestra, lo que simplifica considerablemente la alineación y permite reducir las dimensiones del montaje. Además, la excitación se modula de forma electrónica, reduciendo el costo y la complejidad del instrumento y evitando la introducción de vibraciones mecánicas que perjudiquen la sensibilidad del dispositivo. Se simplifica el sistema de adquisición empleando, en lugar de osciloscopio o amplificador *lock-in*, una placa microcontroladora Arduino, que además ofrece la posibilidad de procesamiento de señal en línea para monitorear en tiempo real el valor de la señal LT. El dispositivo propuesto se estudiará desde los puntos de vista tanto teórico como experimental, buscando determinar sus alcances y limitaciones.

En el capítulo 2 se desarrolla un modelo para formación y detección de lente térmica, basado en la teoría de lente aberrante, que busca describir y simular computacionalmente un sistema compacto con haces altamente enfocados y excitación modulada, multilongitud de onda y simultánea. El capítulo 3 describe el montaje en el laboratorio de un dispositivo LT con las características mencionadas, y la realización de pruebas de su capacidad para medición de trazas. Finalmente, en el capítulo 4 se establecen las conclusiones y se

presentan perspectivas de trabajo.

2. Teoría y simulaciones de lente térmica

El objetivo de este capítulo consiste en proponer un modelo teórico de formación de lente térmica compatible con un sistema compacto, altamente enfocado y con excitación multilongitud de onda simultánea. Se lo usará para simular los resultados de señal LT detectada, investigar su dependencia con respecto a los diversos parámetros experimentales y estudiar posibles limitaciones del dispositivo. Particularmente, se empleará el modelo para estudiar la linealidad del sistema con respecto a las excitaciones simultáneas a distintas longitudes de onda; es decir, bajo qué condiciones es cierto que la señal detectada al irradiar con múltiples fuentes es simplemente la suma de las señales generadas por cada fuente individualmente. Dicha propiedad es de gran importancia para permitir distinguir experimentalmente la contribución de cada longitud de onda de excitación a la señal, lo cual es necesario para realizar análisis espectroscópico[38].

2.1. Formación de lente térmica

La lente térmica es un fenómeno que se produce al excitar una muestra líquida con un compuesto disuelto, con radiación de una longitud de onda perteneciente a su espectro de absorción. La excitación produce una perturbación en el campo de temperaturas del medio, dando lugar a un gradiente de índice de refracción que afecta la propagación de luz a través de él, de manera similar a como lo hace una lente. De esta manera, las características ópticas de la lente térmica generada estarán dadas por la absorción de la muestra, la forma espacial de la variación de índice de refracción y su evolución temporal. A su vez, éstas quedan determinadas por la geometría del haz de excitación (esto es, su perfil espacial) y por los mecanismos de difusión del calor absorbido. Como se explicó en el capítulo 1, para detectar este fenómeno se hace pasar un haz láser de prueba a través de la muestra excitada. El enfoque (o desenfoque) producido sobre él por la LT se mide utilizando una abertura de área fija y un fotodetector.

En esta sección se propone un modelo teórico para resolver el problema de encontrar el campo de temperaturas T de una muestra excitada en condiciones experimentales típicas, por lo que se realizan las siguientes hipótesis:

1. La excitación se realiza con un haz que se propaga en la dirección del eje z , normal a una de las paredes de una cubeta de paso óptico l que contiene la muestra (ver figura 2.1).
2. La muestra se considera de extensión infinita en la dirección transversal a la propagación del haz. Es decir, se desprecian los efectos de borde en dichas direcciones. Esto es válido para una cubeta de dimensiones transversales mucho mayores que el diámetro de la excitación, de manera que la lente térmica se forma lejos de las paredes.
3. En las paredes de la cubeta normales a la dirección de propagación, se consideran efectos de convección con el medio circundante a una temperatura ambiente de equilibrio T_0 uniforme.
4. La relajación de la excitación es exclusivamente térmica; esto es, la energía entregada al medio no se transfiere a procesos fotoquímicos, de fluorescencia ni de radiación.
5. La concentración del compuesto absorbente en la muestra y, por ende, su coeficiente de absorción, son constantes en el tiempo y uniformes en el espacio. Esto es válido para una solución no saturada en estanco y puede dejar de serlo para un sistema en flujo o si hay una reacción química presente.
6. El haz de excitación es gaussiano en el modo TEM_{00} , se enciende a $t = 0$ y puede estar modulado (mediante interruptores o *choppers*, por ejemplo) siguiendo el perfil temporal dado por una función $f(t)$. Por este motivo la distribución de intensidades I es función únicamente de las coordenadas cilíndricas (r, z) y del tiempo t .
7. La distribución de intensidades del haz de excitación dentro de la muestra no se ve apreciablemente afectada por la LT, de manera que su expresión permanece inalterada. En el caso de excitación multilongitud de onda, también se supone que las distintas longitudes de onda no interfieren entre sí y que la intensidad total de luz se obtiene por superposición lineal. En el apéndice A se estima la magnitud de este efecto en la señal de lente térmica.

8. Cuando la excitación es multilongitud de onda, los distintos haces de excitación son colineales.

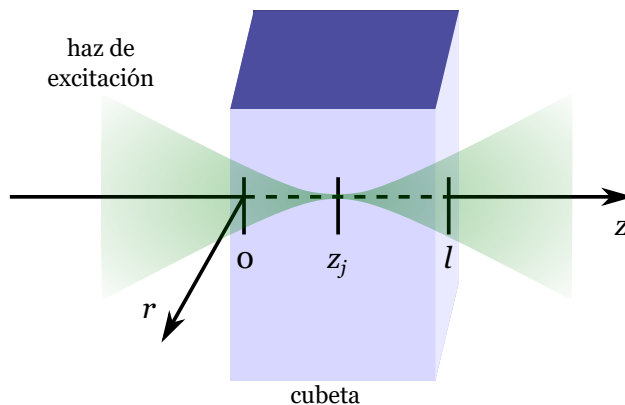


Figura 2.1.: Sistema de referencia para modelar la formación de lente térmica en una cubeta de paso óptico l . Los haces de excitación se propagan en la dirección z . Se muestra uno de ellos, con su plano focal situado en $z = z_j$.

El sistema de referencia considerado para una cubeta de paso l se muestra en la figura 2.1. Allí, la muestra está contenida en la región $0 \leq z \leq l$. Llamando $\delta T = T - T_0$ a la variación de temperatura de la muestra respecto del estado de equilibrio en ausencia de excitación T_0 , si $I(r, z, t)$ es la intensidad de la excitación, la ecuación del calor para el campo de temperaturas con término fuente resulta

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta T - D \nabla^2 \delta T = \frac{\alpha}{C_p \rho} e^{-\alpha z} I(r, z, t), \quad (2.1)$$

donde $\alpha = \alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción de la muestra, en unidades de longitud⁻¹, para una determinada longitud de onda λ ; C_p es el calor específico a presión constante, ρ es la densidad de masa y $D = \kappa / (C_p \rho)$ es la difusividad térmica, siendo κ la conductividad térmica. El factor exponencial da cuenta de la atenuación del haz a medida que atraviesa la muestra, según la ley de Beer-Lambert; si la atenuación es despreciable, en el sentido de que $\alpha l \ll 1$, el factor puede ser aproximado por la unidad y se dice que la muestra es *ópticamente delgada*.

La ecuación diferencial (2.1) se completa con condiciones de contorno que describen el intercambio térmico convectivo con el entorno en las paredes $z = 0$ y $z = l$. Si h es el

coeficiente de convección, las condiciones se escriben[41]

$$\left. \frac{\partial}{\partial z} \delta T \right|_{z=0} = \frac{h}{\kappa} \delta T \Big|_{z=0} \quad \left. \frac{\partial}{\partial z} \delta T \right|_{z=l} = - \frac{h}{\kappa} \delta T \Big|_{z=l}. \quad (2.2)$$

Además, se tienen condiciones de contorno homogéneas en la dirección transversal a la excitación:

$$\delta T(\mathbf{x}, t) \xrightarrow{r \rightarrow +\infty} 0, \quad (2.3)$$

y condiciones iniciales de ausencia de excitación antes del origen de tiempos, es decir, $\delta T(\mathbf{x}, t = 0) = 0$.

Para resolver la ecuación del calor con término fuente se elige el camino de integrar una función de Green con condiciones de contorno. Debido a la simetría del término que representa la excitación, se trabaja en coordenadas cilíndricas y se toma como función de Green $G(r, z, t; r', z', t')$ a la solución con simetría de revolución de la ecuación diferencial

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - D \nabla^2 \right) G = \frac{\alpha}{C_p \rho} \frac{\delta(r - r')}{r'} \delta(z - z') \delta(t - t') \quad (2.4)$$

con condiciones de contorno e iniciales

$$\left. \frac{\partial}{\partial z} G \right|_{z=0} = \frac{h}{\kappa} G \Big|_{z=0} \quad \left. \frac{\partial}{\partial z} G \right|_{z=l} = - \frac{h}{\kappa} G \Big|_{z=l} \quad (2.5a)$$

$$G \xrightarrow{r \rightarrow +\infty} 0 \quad G|_{t=0} = 0 \quad (2.5b)$$

donde $\delta(x)$ es la delta de Dirac. Utilizando el método de separación de variables para obtener una solución general de la ecuación (2.4) e imponiendo las condiciones de contorno apropiadas se obtiene

$$G(r, z, t; r', z', t') = \sum_{p=1}^{\infty} \int_0^{+\infty} dk \frac{\alpha}{C_p \rho} Z_p(z) Z_p(z') k J_0(kr) J_0(kr') \times e^{-D(\nu_p^2/l^2 + k^2)(t-t')}, \quad (2.6)$$

donde J_0 es la función de Bessel de primera especie y orden cero. Las funciones Z_p están

definidas por

$$Z_p(z) = \frac{\nu_p \cos(\nu_p z/l) + b \operatorname{sen}(\nu_p z/l)}{\sqrt{\frac{l}{2}(\nu_p^2 + b^2 + 2b)}}, \quad \text{siendo } b = \frac{hl}{\kappa}$$

y $(\nu_p)_{p \geq 1}$ es la sucesión creciente de soluciones positivas de la ecuación trascendente

$$\operatorname{tg} \nu_p = \frac{2b\nu_p}{\nu_p^2 - b^2},$$

cuyo conjunto de soluciones es equivalente a

$$\left\{ \nu_p : \operatorname{tg} \frac{\nu_p}{2} = \frac{b}{\nu_p} \right\} \cup \left\{ \nu_p : \operatorname{tg} \left(\frac{\nu_p + \pi}{2} \right) = \frac{b}{\nu_p} \right\}.$$

Así definidas, las $Z_p(z)$ son ortonormales, en el sentido de que

$$\int_0^l dz Z_p(z) Z_{p'}(z) = \delta_{pp'}.$$

De esta manera, la solución de la ecuación del calor (2.1) con término fuente se obtiene a partir de la función de Green por superposición:

$$\delta T(r, z, t) = \int_0^t dt' \int_0^l dz' \int_0^{+\infty} r' dr' G(r, z, t; r', z', t') e^{-\alpha z'} I(r', z', t'). \quad (2.7)$$

Estas ecuaciones expresan el campo de temperaturas en términos del perfil espaciotemporal $I(r, z, t)$ de la excitación.

La perturbación térmica δT genera un gradiente de índice de refracción $n(r, z, t)$ en la muestra, que da lugar a la formación de la lente térmica. Suponiendo una dependencia a orden 1 de n con respecto a la temperatura, se propone

$$n = n_0 + \frac{dn}{dT} \delta T$$

donde n_0 es el índice de refracción del medio solvente a temperatura ambiente T_0 y $\frac{dn}{dT}$ es el coeficiente termoóptico, negativo para la mayoría de los líquidos[2, pág. 306].

El método más general para tratar la lente térmica consiste en considerarla como un elemento óptico aberrante en el contexto de un modelo de difracción de Fresnel en aproximación paraxial. Su efecto consiste en agregar un corrimiento de fase adicional $\Delta\phi$ al campo eléctrico del haz de prueba. La propagación de la luz que atraviesa la LT se

determina, entonces, mediante la integral de difracción de Huygens-Fresnel.

El desfase para un haz que se propaga en la dirección del eje z puede encontrarse considerando el camino óptico $n dz$ a través de la muestra. En efecto, la variación de n introduce una diferencia en el camino óptico con respecto a la situación inicial (en ausencia de LT). Teniendo en cuenta que n presenta, a su vez, dependencia no trivial en z a través de δT , la diferencia neta de camino óptico al atravesar la muestra ($0 \leq z \leq l$) es

$$\int_0^l dz \frac{dn}{dT} \delta T(r, z, t).$$

En el caso en que δT es independiente de z , la integral en z se reduce a multiplicar por l . Esto es válido en condiciones en las que el haz de excitación no varía su radio apreciablemente dentro de la cubeta, pero deja de serlo en sistemas altamente enfocados como los que se consideran en este trabajo.

Si k_p es el número de onda del haz de prueba, entonces se define el desfase adicional generado por la LT, con respecto al eje óptico, como

$$\Delta\phi(r, t) = k_p \int_0^l dz \frac{dn}{dT} [\delta T(r, z, t) - \delta T(0, z, t)]. \quad (2.8)$$

Seguindo a Sheldon *et al.*[44], se calcula el desfase en cada r relativo al generado en el eje óptico $r = 0$. El término $\delta T(0, z, t)$ puede ser restado libremente en (2.8) ya que el agregado de una fase uniforme no modifica el cálculo de las intensidades ni, por tanto, de la señal de lente térmica. No obstante, esto garantiza que $\Delta\phi$ sea pequeño cerca del eje (para r pequeño), donde se encuentra la mayor contribución a la integral de difracción de Fresnel debido a los factores gaussianos que aparecen en tanto en ella como en el perfil de intensidad del haz de prueba. Esto es relevante para mejorar la validez de cálculos posteriores en los que se realiza la suposición de que $\Delta\phi$ es pequeño (específicamente, la ecuación (2.20) en sección 2.2.2).

Las ecuaciones (2.7) y (2.8) son válidas cualesquiera sean los haces de excitación considerados con dirección de propagación a lo largo del eje z y perfil de intensidades con simetría de revolución alrededor de éste. Debido a la linealidad de la ecuación del calor y sus soluciones, en el caso de excitación multilongitud de onda, tanto el campo de temperatura como el desfase pueden escribirse como una superposición lineal de las soluciones correspondientes a cada longitud de onda de excitación por separado, suponiendo que las distintas longitudes de onda no interfieren entre sí (hipótesis 7). Así, se considera que cada haz de excitación de longitud de onda λ_j genera un elemento LT_j caracterizado por

un gradiente de temperatura δT_j y el desfase $\Delta\phi_j$, calculados según (2.7) y (2.8).

A continuación se procede al cálculo de $\Delta\phi_j$ para un haz de excitación gaussiano en el modo TEM₀₀ de longitud de onda λ_j y potencia máxima P_j , modulado por una función $f_j(t)$ que toma valores entre 0 y 1. Su distribución espacial de intensidad viene dada por

$$I(r, z, t) = \frac{2P_j}{\pi w_j(z)^2} e^{-2\frac{r^2}{w_j(z)^2}} f_j(t),$$

donde $w_j(z)$ es el radio del haz en función de z , que está dado por

$$w_j(z) = w_{0j} \sqrt{1 + \left(\frac{z - z_j}{z_{0j}}\right)^2}, \quad (2.9)$$

donde z_j es la posición en el eje z del plano focal del haz, w_{0j} su cintura (es decir, el radio del haz en su plano focal) y $z_{0j} = \pi w_{0j}^2 / \lambda_j$ su distancia de Rayleigh. Con esto, la solución al campo de temperaturas en la muestra es

$$\begin{aligned} \delta T_j(\mathbf{x}, t) = & \int_0^t dt' \int_0^l dz' \int_0^\infty r' dr' \sum_{p=1}^{\infty} \int_0^{+\infty} dk \frac{\alpha_j}{C_p \rho} Z_p(z) Z_p(z') \times k J_0(kr) \times \\ & \times J_0(kr') e^{-D(\nu_p^2/l^2 + k^2)(t-t')} \times e^{-\alpha_j z'} \times \frac{2P_j}{\pi w_j(z')^2} e^{-2\frac{r'^2}{w_j(z')^2}} f_j(t'). \end{aligned}$$

Se ha agregado un índice j para explicitar que el coeficiente de absorción α_j también depende de la longitud de onda λ_j . Algunas de las integrales pueden resolverse en forma analítica usando la fórmula

$$\int_0^{+\infty} dr r J_0(ar) e^{-br^2} = \frac{e^{-a^2/(4b)}}{2b} \quad \text{para } \text{Re } b > 0. \quad (2.10)$$

En particular, se resuelve la integral en r' :

$$\int_0^{+\infty} r' dr' J_0(kr') e^{-2\frac{r'^2}{w_j(z')^2}} = \frac{w_j(z')^2}{4} e^{-\frac{1}{8}k^2 w_j(z')^2}$$

y luego la integral en k :

$$\int_0^{+\infty} k dk J_0(kr) e^{-Dk^2(t-t')} e^{-\frac{1}{8}k^2 w_j(z')^2} = 4 \frac{e^{-\frac{2r^2}{w_j(z')^2 + 8D(t-t')}}}{w_j(z')^2 + 8D(t-t')},$$

de manera que la solución al campo de temperaturas es

$$\delta T_j(r, z, t) = \frac{2P_j\alpha_j}{\pi C_p\rho} \int_0^t dt' \int_0^l dz' \sum_{p=1}^{\infty} Z_p(z) Z_p(z') e^{-\alpha_j z'} e^{-D\nu_p^2(t-t')/l^2} \times \\ \times \frac{e^{-\frac{2r^2}{w_j(z')^2 + 8D(t-t')}}}{w_j(z')^2 + 8D(t-t')} f_j(t'). \quad (2.11)$$

En la figura 2.2 se muestran las distribuciones espacial y temporal de temperatura correspondientes a la simulación de una configuración experimental típica, que consiste en una excitación monolongitud de onda modulada a una frecuencia de 7 Hz, agua como solvente y los valores de los parámetros que se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1.: Constantes termoópticas del agua y valores experimentales utilizados en el modelo.

Constante	Valor	Parámetro	Valor
D	$0,001\,43\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$	l	1 cm
C_p	$4,18\text{ J g}^{-1}\text{ K}$	P_j	80 mW
ρ	1 g cm^{-3}	α_j	$0,1\text{ cm}^{-1}$
h	$8 \times 10^{-4}\text{ W cm}^{-2}\text{ K}^{-1}$	λ_j	532 nm
κ	$0,005\,96\text{ W cm}^{-1}\text{ K}^{-1}$	w_{0j}	$5,51\text{ }\mu\text{m}$
b	$0,134$	z_{0j}	$179\text{ }\mu\text{m}$
$\frac{dn}{dT}$	$-0,91 \times 10^{-4}\text{ K}^{-1}$	z_j	$0,5\text{ cm}$

A partir de la solución (2.11) y de (2.8), se deduce el desfase introducido por la LT asociada a λ_j :

$$\Delta\phi_j(r, t) = \theta_j \times \frac{4D}{l} \int_0^l dz' \int_0^t dt' \gamma_j(z', t-t') \left[e^{-\frac{2r^2}{w_{Dj}(z', t-t')}} - 1 \right] f_j(t'). \quad (2.12)$$

Para reducir la expresión precedente se realizan las siguientes definiciones:

$$\theta_j = k_p \frac{dn}{dT} \frac{P_j}{4\pi\kappa} \alpha_j l \quad (2.13)$$

$$w_{Dj}(z', \tau) = w_j(z')^2 + 8D\tau \quad (2.14)$$

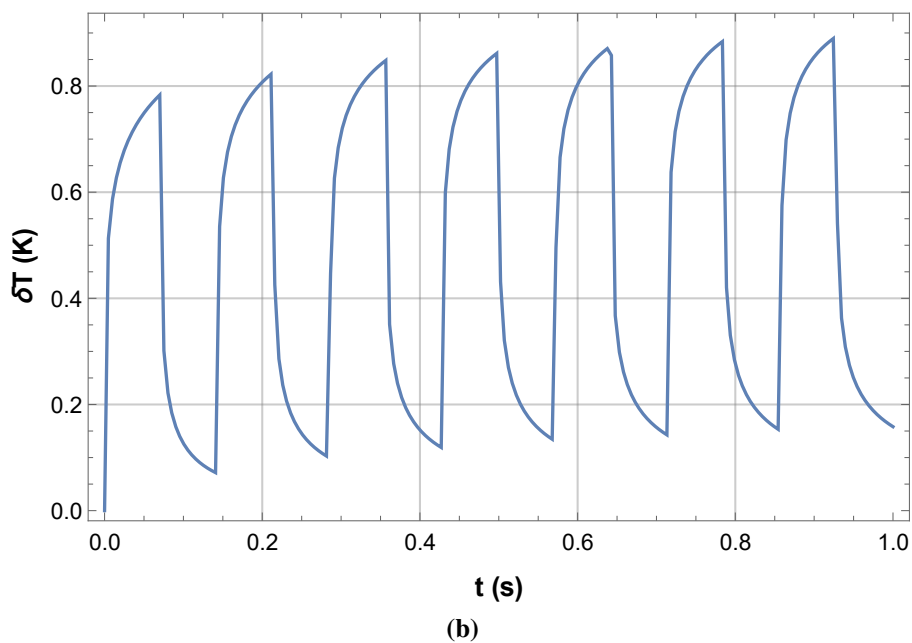
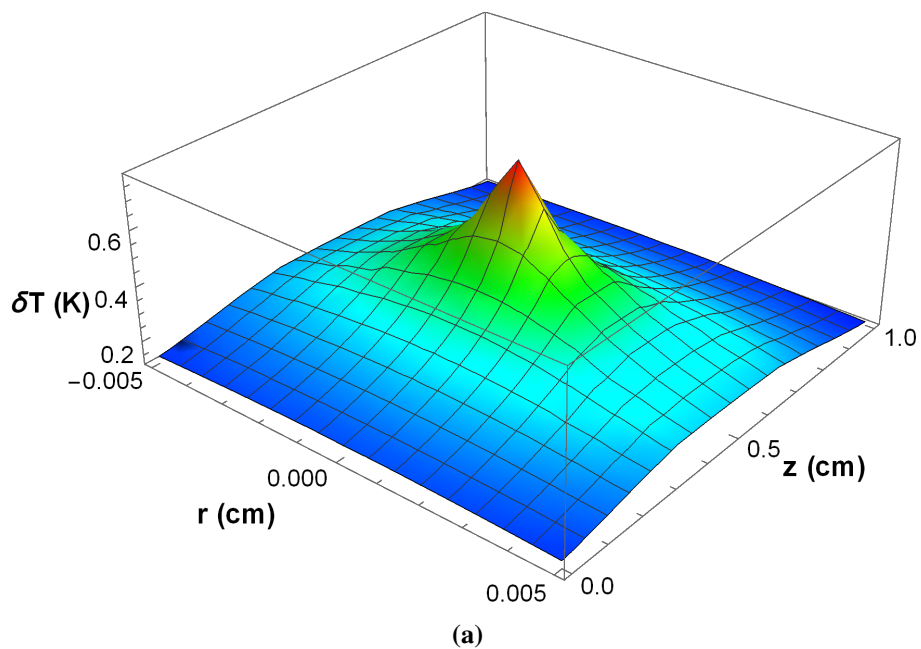


Figura 2.2.: (a) Perfil espacial de temperatura sobre la muestra en $t = 0,07$ s. (b) Perfil temporal de temperatura en la posición $z = 0,5$ cm (coincidente con el plano focal de la excitación) y $r = 0$. La excitación está modulada a una frecuencia de 7 Hz.

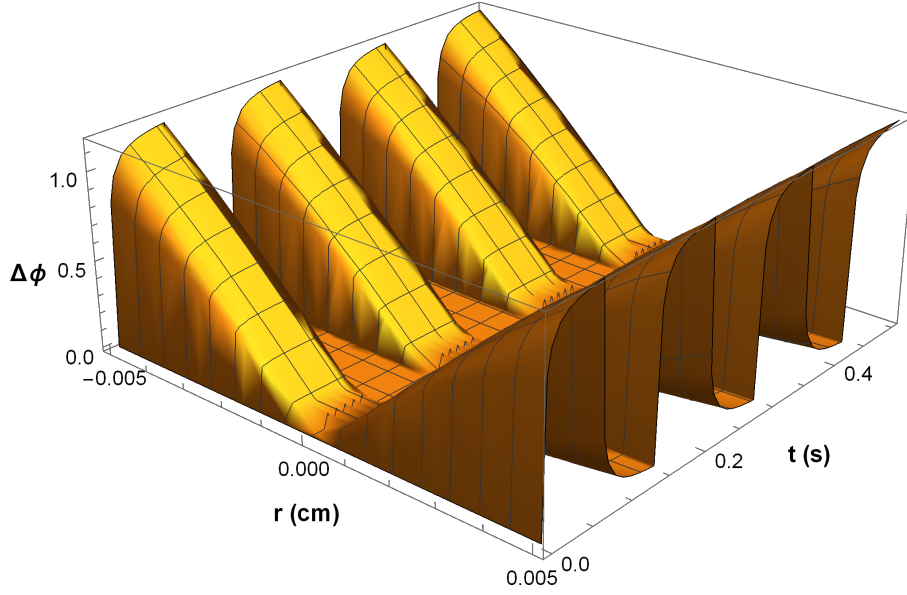


Figura 2.3.: Campo de desfasajes $\Delta\phi_j$ en función de r y t para una excitación monolongitud de onda modulada a una frecuencia de 7 Hz con los parámetros mostrados en la tabla 2.1.

Aquí, θ_j es un parámetro adimensional, proporcional a la potencia de energía absorbida por la muestra y a la variación de índice de refracción, que da cuenta de la magnitud del efecto de lente térmica. Por otro lado, $w_{Dj}(z', \tau)$ representa el tamaño característico de la fuente de calor, en unidades de área, determinado por el radio del haz de excitación y aumentado por la difusión térmica. Además, en el integrando se sustituye la expresión

$$\gamma_j(z', \tau) = 2 \sum_p I_p Z_p(z') e^{-\nu_p^2 D \tau / l^2} \frac{e^{-\alpha_j z'}}{w_{Dj}(z', \tau)} \quad (2.15)$$

que contiene la dependencia en z' y es independiente de r , donde

$$I_p = \int_0^l dz Z_p(z) = \sqrt{\frac{2l}{\nu_p^2 + b^2 + 2b}} \left[\text{sen } \nu_p - \frac{b}{\nu_p} (\cos \nu_p - 1) \right].$$

La forma (2.12) de escribir el desfasaje deja explícita la dependencia con r , que es la variable de integración para las integrales de difracción de Fresnel.

En la figura 2.3 se muestra el campo de desfasajes $\Delta\phi_j$ en función del tiempo correspondiente a los parámetros de la simulación de la tabla 2.1. Se observa que los desfasajes son pequeños para r cercanos al eje óptico y que no se produce en ellos una deriva a tiempos largos, a diferencia de lo que ocurre con δT (figura 2.2b). El hecho de haber restado

haber restado $\delta T(0, z, t)$ en la definición del desfase (2.8) permite compensar la deriva creciente (que, al ser uniforme, no debería afectar las propiedades de enfoque de la LT), evitando así que $\Delta\phi$ crezca sin límite.

2.2. Detección

A medida que se forma la lente térmica, el perfil de intensidad del haz de prueba al atravesar la muestra absorbente se modifica, cambiando la potencia Φ que incide a través de la abertura. Ésta es medida con un fotodetector y comparada con la potencia Φ_0 de luz detectada en ausencia de lente térmica. La diferencia entre estas cantidades, $\Phi - \Phi_0$, es la evidencia experimental de la presencia de la lente térmica. Si la abertura es mucho más pequeña que el ancho característico del haz de prueba, la señal LT (1.1)

$$s_{LT} = \frac{\Phi - \Phi_0}{\Phi_0}$$

se puede expresar equivalentemente en términos de las intensidades lumínicas I, I_0 en la posición de la abertura, que en este trabajo se supone centrada en el eje óptico ($r = 0$). A su vez, dentro del formalismo ondulatorio, las intensidades se recuperan tomando el módulo al cuadrado de las amplitudes complejas del campo eléctrico E . De este modo, definimos la señal de lente térmica según

$$s_{LT} = \frac{|E|^2 - |E_i|^2}{|E_i|^2} = \left| \frac{E}{E_i} \right|^2 - 1, \quad (2.16)$$

donde E es el campo eléctrico del haz de prueba en el plano de detección y en $r = 0$ y E_i es su valor en ausencia de lente térmica. En el resto de esta sección se aborda el cálculo de E y s_{LT} en términos de los parámetros experimentales.

2.2.1. Modelo de lente parabólica

El método más simple para obtener la señal LT consiste en describir la lente térmica como una lente ideal parabólica con distancia focal efectiva f . Es posible deducir f utilizando el formalismo matricial de trazado de rayos[2, págs. 216, 301]. El resultado se recupera aquí con óptica ondulatoria. Si se desarrolla el desfase introducido por la LT

(2.8) a segundo orden en r :

$$\Delta\phi(r, t) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \Delta\phi \Big|_{r=0} \times r^2 = \frac{1}{2} k_p \frac{dn}{dT} \int_0^l dz \frac{\partial^2}{\partial r^2} \delta T \Big|_{r=0} \times r^2,$$

es posible asimilar la expresión $e^{-i\Delta\phi}$ con la función de transmisión compleja correspondiente a una lente delgada ideal $e^{ik_p r^2/(2f)}$. Así, se deduce que la distancia focal efectiva de la LT viene dada por

$$\frac{1}{f}(t) = -\frac{dn}{dT} \int_0^l dz \frac{\partial^2}{\partial r^2} \delta T \Big|_{r=0} (z, t) = -\frac{dn}{dT} l \frac{\partial^2}{\partial r^2} \delta T \Big|_{r=0},$$

donde la segunda igualdad vale bajo la suposición adicional de que el calentamiento δT producido en la muestra es uniforme en z . A partir de esta relación, es posible obtener un resultado ampliamente utilizado que relaciona la señal de LT con dicha distancia focal[2, pág. 374]:

$$s_{LT} = \frac{2z'}{f(t)} \propto 2z' \frac{dn}{dT} \frac{l \alpha_j P_j}{w_e^2}, \quad (2.17)$$

donde $z' = \frac{l}{2} - z_p$ es la distancia entre el centro de la muestra y la cintura del haz de prueba (negativa si el haz de prueba está enfocado después de la muestra). Así, queda establecida una proporcionalidad directa entre la s_{LT} y el coeficiente de absorción α_j , resultado que es muy utilizado en aplicaciones de detección de trazas, motivo por el cual el modelo de lente parabólica se considera una buena aproximación al comportamiento óptico de la LT. No obstante, la expresión (2.17) supone varias aproximaciones:

1. Se debe trabajar en campo lejano, de manera que la distancia d entre la muestra y el plano de detección (fotodiodo o *pinhole*) es mucho mayor que $|z'|$.
2. Al truncarse todos los términos posteriores al segundo orden en el desarrollo de $\Delta\phi$, la aproximación es válida para valores de r significativamente menores que el ancho característico de la perturbación térmica. Por este motivo, sólo es aplicable si el ancho del haz de prueba se mantiene pequeño en comparación con el haz de excitación a lo largo de la muestra.[2, pág. 302]
3. Como resultado de la condición anterior, se supone que $|z'|$ debe estar acotado para que el ancho del haz de prueba se mantenga pequeño, y se considera que debería ser del orden de su distancia de Rayleigh z_0 o menor.[2, pág. 373]

4. El calentamiento δT de la muestra es uniforme en z . Esto puede lograrse cuando el paso l de la cubeta es muy corto comparado con la distancia de Rayleigh del haz de excitación z_{0j} , de manera que puede despreciarse la variación de su perfil de intensidades a lo largo de la muestra, y su radio de haz se puede caracterizar mediante un único valor w_e .
5. La LT debe ser débil, de manera que su distancia focal sea suficientemente larga, en el sentido de que $|f| \gg |z'|$, lo cual permite despreciar términos de orden cuadrático en $1/f(t)$.

Estas condiciones imponen fuertes limitaciones a las características, disposición y enfoque de los haces a emplear para la validez de (2.17). En particular, la aproximación 1 requiere que la abertura o *pinhole* que colecta luz del haz de prueba esté ubicada a una distancia de la cubeta cercana a un metro o mayor, lo cual dificulta el armado de un dispositivo compacto y lo vuelve más susceptible a inestabilidades en la alineación. La condición 2 exige que el haz de prueba tenga un tamaño pequeño a lo largo de toda la muestra, lo cual va en desmedro de la optimización de la señal y, al igual que la 4, no es válida en un sistema altamente enfocado¹.

Una consecuencia aparente de (2.17) es que la señal s_{LT} parecería optimizarse tomando z' , la distancia entre la muestra y el plano focal del haz de prueba, arbitrariamente grande. Sin embargo, al aumentar $|z'|$ se pierde la validez de las aproximaciones 2 y 3, con lo cual (2.17) deja de describir adecuadamente la señal. Experimentalmente, se ha observado que, en una configuración donde el haz de excitación está enfocado en el centro de la cubeta, la señal LT óptima se obtiene para $|z'| = \sqrt{3}z_0$ [45]. Por otro lado, en el caso de dispositivos de un único láser en emisión continua –donde el mismo haz de excitación se usa como prueba–, al tener en cuenta la dependencia de $f(t)$ en z' a través del radio del haz $w_j(z)$, la (2.9) implica una señal óptima para $|z'| = z_0$; en cambio, utilizando teoría de difracción se predice la condición $|z'| = \sqrt{3}z_0$, corroborada empíricamente[44]. El resultado también es válido para sistemas de dos láseres en configuración *mode-matched* (adaptados en modo), en la que el haz de excitación y el de prueba se enfocan en el mismo plano y tienen la misma cintura. Sin embargo, estas conclusiones no son necesariamente válidas en sistemas altamente enfocados o de volúmenes muy pequeños[41].

La condición 4 impone que el radio de cada haz deba ser caracterizado por un único valor fijo a lo largo de toda la muestra (por ejemplo, w_e para la excitación), lo cual no es

¹En efecto, si el haz de prueba tuviera una cintura pequeña, debido a su divergencia, el haz de excitación debería tener un radio considerable para mantenerse más ancho que aquél, lo cual impediría que esté altamente enfocado.

posible en sistemas altamente enfocados, como los que se busca estudiar en este trabajo. En tal caso, es necesario tener en cuenta la dependencia de la geometría de los haces en la dirección z , como se ha hecho en la sección anterior.

En el caso de excitación multilongitud de onda, se supone que cada haz genera dentro de la muestra un elemento de LT delgada con distancia focal dada por $1/f_j$ y una señal $s_{LT}^{(j)}$ de manera individual. Si se desprecia la distancia entre las distintas LT, de acuerdo con la óptica geométrica su combinación actúa como una única lente con potencia $1/f = \sum_j 1/f_j$. Dentro del modelo parabólico (2.17), considerando ahora que s_{LT} es producida por dicha combinación, resulta

$$s_{LT} \propto \frac{1}{f} = \sum_j \frac{1}{f_j} \propto \sum_j s_{LT}^{(j)},$$

con lo cual se verificaría su linealidad con respecto a las distintas excitaciones. Sin embargo, fuera de dichas aproximaciones, podrían presentarse efectos de interferencia entre las distintas LT que resulta necesario tener en cuenta mediante un modelo más general para evaluar la validez de esta propiedad.

2.2.2. Modelo aberrante

Si bien el modelo parabólico provee una primera aproximación al comportamiento de la lente térmica, para todos los casos en que no se verifican las restrictivas condiciones 2 y 3, los efectos de aberración, introducidos por los términos de orden superior a r^2 en el desarrollo de $\Delta\phi$, son muy significativos. En el apéndice B se muestra cuantitativamente, en un caso de estudio, la diferencia entre el resultado del modelo parabólico y el del que se desarrolla en esta sección.

Puesto que el objetivo de este trabajo es proponer un diseño óptimo, compacto, multilongitud de onda y de bajo costo, resulta necesario obtener un modelo teórico libre de las restricciones enumeradas, para lo cual es indispensable el uso de teoría de difracción de Fresnel para propagar el haz de prueba a través de los elementos LT y obtener una caracterización correcta de la señal LT[46].

La detección de las lentes térmicas formadas en la muestra se hace con un haz de prueba que satisface las siguientes hipótesis:

1. El haz es gaussiano de emisión continua en el modo TEM_{00} y es colineal con la excitación.
2. Su longitud de onda λ_p no forma parte del espectro de absorción de la muestra.

3. Su potencia es por lo menos un orden de magnitud menor que las de los haces de excitación.

Las últimas dos hipótesis permiten asegurar que el paso del haz de prueba no genera efectos adicionales de lente térmica, además de los producidos por los haces de excitación.

La hipótesis 1 permite escribir el campo escalar del haz incidente sobre la muestra, en el formalismo complejo, como [2, pág. 202]

$$E_1(r, z) = E_0 \frac{w_0}{w(z)} e^{-i[k_p z - \eta(z)]} e^{-i \frac{k_p}{2R(z)} r^2} e^{-\frac{r^2}{w(z)^2}}$$

donde E_0 es la amplitud (compleja) del campo, w_0 es la cintura o radio mínimo del haz, $k_p = 2\pi/\lambda_p$ su número de onda, $w(z)$ su semiancho, $R(z)$ su radio de curvatura y $\eta(z)$ la llamada fase de Guoy, dados por

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z - z_p}{z_0}\right)^2}$$

$$R(z) = (z - z_p) \left[1 + \left(\frac{z_0}{z - z_p}\right)^2\right]$$

$$\eta(z) = \text{arc tg} \frac{z - z_p}{z_0},$$

donde z_p es la posición en el eje z del plano focal del haz (donde el haz alcanza su cintura w_0) y z_0 es la distancia de Rayleigh, relacionada con la cintura por $z_0 = \frac{1}{2} k_p w_0^2$. La misma expresión se puede escribir de forma más compacta y conveniente para el cálculo de integrales, definiendo un parámetro complejo de haz $q(z)$, o radio de curvatura complejo, por

$$q(z) = z - z_p + iz_0 = \left(\frac{1}{R(z)} - i \frac{2}{k_p w(z)^2}\right)^{-1}$$

de manera que [47, pág. 664]

$$E_1(r, z) = E_0 \frac{q(z_p)}{q(z)} e^{-ik_p z} e^{-i \frac{k_p}{2q(z)} r^2}.$$

A continuación se considera la propagación del haz de prueba a través de una muestra excitada con N haces de longitud de onda λ_j . Como se muestra en la figura 2.4, cada uno de ellos genera un elemento de lente térmica LT_j que introduce un desfase $\Delta\phi_j$. A los

efectos de aplicar la teoría de Fresnel, se definen las superficies donde ocurren el desfasaje y la difracción como $z = z_j$, que son los planos focales de los haces de excitación λ_j . Esta aproximación se considera válida siempre que las distancias entre los elementos LT_j sean por lo menos un orden de magnitud mayor que la extensión longitudinal de cada elemento, la cual se considera del orden de la distancia de Rayleigh del haz z_{0j} . En contraste con esto, en otros trabajos que emplean teoría de lente aberrante[44, 46, 48], el paso l de la cubeta se considera muy pequeño en relación a las distancias características del sistema (profundidades de foco de los haces, distancias entre focos y cubeta y distancia entre cubeta y plano de detección) de manera que la ubicación del plano de difracción dentro de la muestra es indistinta (experimentalmente se suele tomar su punto medio) ya que se desprecia su dimensión longitudinal.

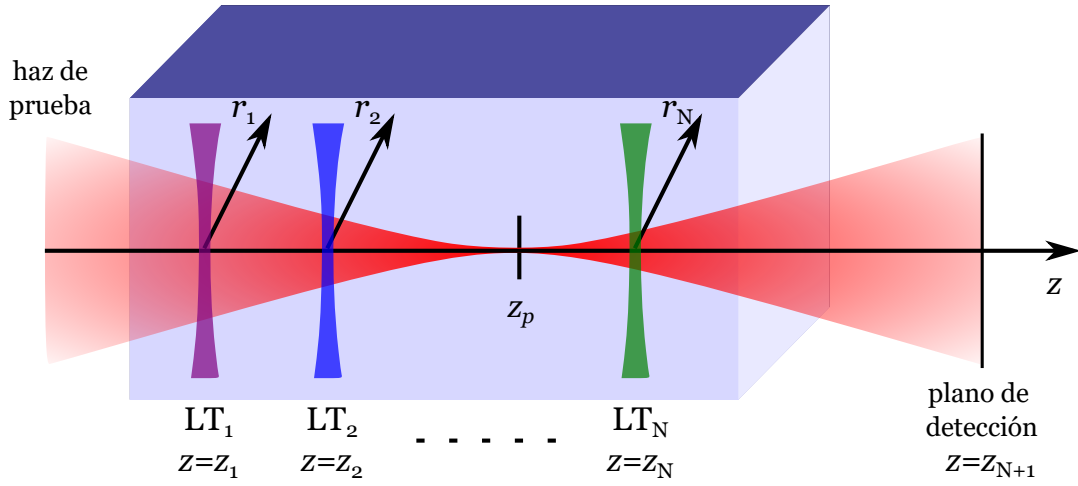


Figura 2.4.: Detección de las lentes térmicas formadas dentro de la muestra. Cada longitud de onda de excitación genera un elemento LT_j localizado en su plano focal $z = z_j$. El haz de prueba tiene plano focal $z = z_p$ y el plano de detección es $z = z_{N+1}$. Para mayor claridad se ha exagerado la dimensión longitudinal de la cubeta.

Dado el campo eléctrico E_j a la entrada del elemento LT_j , el campo eléctrico E_{j+1} a la entrada del siguiente elemento se calcula mediante la integral de difracción de Huygens-Fresnel:

$$E_{j+1}(\mathbf{x}_{j+1}, t) = \frac{ie^{-ik_p d_j}}{\lambda_p d_j} \int d^2 x_j e^{-i \frac{k_p}{2d_j} |\mathbf{x}_{j+1} - \mathbf{x}_j|^2} e^{-i \Delta \phi_j(\mathbf{x}_j, t)} E_j(\mathbf{x}_j, t), \quad (2.18)$$

donde $\mathbf{x}_j = (x_j, y_j)$ parametriza los distintos puntos de la superficie $z = z_j$ de la LT_j y

d_j es la distancia entre los planos $z = z_j$ y $z = z_{j+1}$, es decir

$$d_j = z_{j+1} - z_j.$$

El factor $e^{-i\Delta\phi_j}$ es, justamente, el corrimiento de fase aberrante introducido por la LT_j . Abreviando el núcleo de Huygens[47, pág. 636]:

$$\tilde{K}(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_{j+1}) = \frac{ie^{-ik_p d_j}}{\lambda_p d_j} e^{-i\frac{k_p}{2d_j} |\mathbf{x}_{j+1} - \mathbf{x}_j|^2}$$

cada integral de difracción se puede reescribir

$$E_{j+1}(\mathbf{x}_{j+1}, t) = \int d^2x_j \tilde{K}(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_{j+1}) e^{-i\Delta\phi_j(\mathbf{x}_j, t)} E_j(\mathbf{x}_j, t).$$

En el caso particular que se trata en este trabajo, se supone que tanto el haz incidente E_1 como los desfases producidos presentan simetría de revolución. Usando que

$$|\mathbf{x}_{j+1} - \mathbf{x}_j|^2 = r_{j+1}^2 + r_j^2 - 2r_j r_{j+1} \cos \varphi$$

para reescribir la integral en coordenadas cilíndricas, cuando $\Delta\phi_j(r_j, t)$ y $E_j(r_j, t)$ son independientes de $\cos \varphi = \check{\mathbf{r}}_{j+1} \cdot \check{\mathbf{r}}_j$, se puede resolver la integral en φ :

$$\int_0^{2\pi} d\varphi e^{i\frac{k_p}{d_j} r_j r_{j+1} \cos \varphi} = 2\pi J_0\left(\frac{k_p r_j r_{j+1}}{d_j}\right)$$

de manera que la integral de difracción resulta

$$E_{j+1}(r_{j+1}, t) = \int_0^\infty dr_j K(r_j, r_{j+1}) e^{-i\Delta\phi_j(r_j, t)} E_j(r_j, t)$$

con el núcleo radialmente simétrico

$$K_{j,j+1} = K(r_j, r_{j+1}) = \frac{ik_p}{d_j} e^{-ik_p d_j} e^{-i\frac{k_p}{2d_j} r_{j+1}^2} \times r_j J_0\left(\frac{k_p r_j r_{j+1}}{d_j}\right) e^{-i\frac{k_p}{2d_j} r_j^2}.$$

La amplitud de campo E_{N+1} en el plano de detección, cuya posición se define como

$z = z_{N+1}$, se obtiene iterando la integral (2.18) desde $j = 1$ hasta $j = N$:

$$\begin{aligned}
 E_{N+1} &= \int d^2 x_N \tilde{K}(\mathbf{x}_N, \mathbf{x}_{N+1}) e^{-i\Delta\phi_N(\mathbf{x}_N, t)} \int d^2 x_{N-1} \tilde{K}(\mathbf{x}_{N-1}, \mathbf{x}_N) \times \\
 &\quad \times e^{-i\Delta\phi_{N-1}(\mathbf{x}_{N-1}, t)} \times \dots \times \int d^2 x_1 \tilde{K}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) e^{-i\Delta\phi_1(\mathbf{x}_1, t)} \times E_1(\mathbf{x}_1, z_1) \\
 &= \int_0^\infty dr_N K_{N, N+1} \dots \int_0^\infty dr_1 K_{12} \times e^{-i\Delta\phi_N} \dots e^{-i\Delta\phi_1} \times E_1(r_1, z_1)
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

Esta sucesión de integrales iteradas es de difícil cálculo, puesto que cada uno de los desfases $\Delta\phi_j$ está expresado en términos de integrales numéricas en las variables auxiliares z', t' .

Para obtener una simplificación, se tiene en cuenta que, al trabajarse a nivel de trazas, los coeficientes de absorción α_j serán pequeños, y por ello también lo serán los $\Delta\phi_j$, de manera que se propone aproximar cada exponencial allí al orden más bajo no trivial:

$$e^{-i\Delta\phi_j} \approx 1 - i\Delta\phi_j. \tag{2.20}$$

De esta manera, a orden uno en cada $\Delta\phi_j$, el factor $e^{-i\Delta\phi_N} \dots e^{-i\Delta\phi_1}$ se escribe

$$\begin{aligned}
 \prod_{j=1}^N (1 - i\Delta\phi_j) &= 1 - i \sum_{j=1}^N \Delta\phi_j - \sum_{j_1 < j_2} \Delta\phi_{j_1} \Delta\phi_{j_2} + \dots + \\
 &\quad + (-i)^{N-1} \sum_{j_1 < \dots < j_{N-1}} \Delta\phi_{j_1} \dots \Delta\phi_{j_{N-1}} + (-i)^N \prod_{j=1}^N \Delta\phi_j,
 \end{aligned}$$

Así, se tiene una sumatoria con términos lineales en los $\Delta\phi_j$ más "términos cruzados", es decir, donde aparecen multiplicados desfases debidos a lentes térmicas distintas. Es posible imaginar que para $\Delta\phi_j$ suficientemente pequeños todos los términos cruzados son despreciables por ser de orden superior y por lo tanto despreciables, lo que implicaría que la amplitud E_{N+1} es lineal en el desfase inducido por cada haz de excitación. No obstante, en este trabajo se busca investigar bajo qué condiciones la señal LT es lineal en las excitaciones, por lo que es de interés estudiar numéricamente la importancia relativa del efecto de los términos cruzados (específicamente, si la señal de la combinación de haces es igual a la suma de las señales producidas individualmente como se mencionó en la aproximación de lente parabólica). Por este motivo, se elige preservar los términos

cruzados de orden más bajo no trivial, de manera que se toma

$$e^{-i\Delta\phi_N} \dots e^{-i\Delta\phi_1} \approx 1 - i \sum_{j=1}^N \Delta\phi_j - \sum_{j < k} \Delta\phi_j \Delta\phi_k.$$

Al reemplazar esta expresión en (2.19) y especializar en $r_{N+1} = 0$ se obtiene la requerida amplitud de campo E en el plano de detección y en el eje óptico:

$$E = E_{N+1}(r_{N+1} = 0, t) = E^{(0)} - i \sum_{j=1}^N E^{(j)} - \sum_{j < k} E^{(jk)} \quad (2.21)$$

donde, para abreviar, se definen

$$\begin{aligned} E^{(0)} &= \int_0^\infty dr_N K_{N,N+1} \dots \int_0^\infty dr_1 K_{12} \times E_1(r_1, z_1) \Big|_{r_{N+1}=0} \\ E^{(j)} &= \int_0^\infty dr_N K_{N,N+1} \dots \int_0^\infty dr_1 K_{12} \times \Delta\phi_j(r_j, t) \times E_1(r_1, z_1) \Big|_{r_{N+1}=0} \\ E^{(jk)} &= \int_0^\infty dr_N K_{N,N+1} \dots \int_0^\infty dr_1 K_{12} \times \Delta\phi_k(r_k, t) \Delta\phi_j(r_j, t) \times E_1(r_1, z_1) \Big|_{r_{N+1}=0}. \end{aligned}$$

Es decir, el campo es una combinación de términos en los que solamente una lente térmica produce desfasaje ("términos lineales") más otros términos que dependen de la contribución simultánea de dos lentes térmicas distintas ("términos cruzados"). Las expresiones se pueden simplificar en mayor medida haciendo uso de la identidad de cascada de la integral de difracción de Huygens-Fresnel[47, pág. 637]:

$$\int d^2x_k \tilde{K}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}) \int d^2x_j \tilde{K}(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k) f(\mathbf{x}_j) = \int d^2x_j \tilde{K}(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}) f(\mathbf{x}_j)$$

que puede demostrarse para una función f arbitraria con transformada de Fourier definida. Además, cuando f corresponde a un haz gaussiano, como ocurre con $E_1(r, z)$, el resultado de la integral es simplemente propagar el haz hasta la coordenada z de la segunda superficie:

$$\int d^2x_j \tilde{K}(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k) E_1(\mathbf{x}_j, z_j) = E_1(\mathbf{x}_k, z_k)$$

El resultado es válido incluso cuando $z_k - z_j \rightarrow 0$. Por lo tanto, en cada término de (2.21) pueden colapsarse todas las integrales sobre lentes térmicas que no introduzcan desfasaje

adicional, resultando

$$E^{(0)} = E_1(0, z_{N+1}) \quad (2.22a)$$

$$E^{(j)} = \int_0^\infty dr_j K_{j,N+1} \Delta\phi_j(r_j, t) E_1(r_j, z_j) \Big|_{r_{N+1}=0} \quad (2.22b)$$

$$E^{(jk)} = \int_0^\infty dr_k K_{k,N+1} \Delta\phi_k(r_k, t) \int_0^\infty dr_j K_{j,k} \Delta\phi_j(r_j, t) E_1(r_j, z_j) \Big|_{r_{N+1}=0} ; \quad (2.22c)$$

es decir, en cada término se realiza una sola integral por cada lente térmica que contribuya a él.

Finalmente, teniendo en cuenta que el campo en ausencia de excitación E_i está dado exactamente por $E^{(0)}$, la señal de lente térmica (2.16) a este orden de aproximación se escribe en términos de las amplitudes relativas:

$$s_{LT} = \left| 1 - i \sum_{j=1}^N \frac{E^{(j)}}{E^{(0)}} - \sum_{j < k} \frac{E^{(jk)}}{E^{(0)}} \right|^2 - 1. \quad (2.23)$$

Para encontrar expresiones analíticas de (2.22b), (2.22c) y las amplitudes relativas en (2.23) es necesario calcular la integral de difracción

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dr_j K_{jk} \Delta\phi_j E_1(r_j, z_j) &= E_0 \frac{q(z_p)}{q(z_j)} \frac{ik}{z_k - z_j} e^{-ikz_k} e^{-\frac{ik}{2(z_k - z_j)} r_k^2} \theta_j \frac{4D}{l} \times \\ &\times \int_0^l dz' \int_0^t dt' \gamma_j f_j \int_0^\infty dr_j r_j J_0 \left(\frac{kr_k r_j}{z_k - z_j} \right) e^{-\frac{ik}{2} \left(\frac{1}{z_k - z_j} + \frac{1}{q(z_j)} \right) r_j^2} \left[e^{-\frac{2}{w_{Dj}} r_j^2} - 1 \right] \end{aligned} \quad (2.24)$$

donde se ha utilizado la expresión (2.12) para el desfase $\Delta\phi_j$. La integral en r_j puede resolverse usando la fórmula (2.10). El resultado de (2.24) es

$$E_0 q(z_p) e^{-ikz_k} \theta_j \frac{4D}{l} \int_0^l dz' \int_0^t dt' \gamma_j f_j \left[\frac{e^{-i\frac{k}{2q_j(z_k)} r_k^2}}{q_j(z_k)} - \frac{e^{-i\frac{k}{2q(z_k)} r_k^2}}{q(z_k)} \right], \quad (2.25)$$

donde se han hecho las siguientes abreviaciones:

$$q_j(z) = q(z) + \frac{4(z - z_j)}{ik_p w_{Dj}(z', t - t')} q(z_j) \quad (2.26)$$

$$\tilde{q}_j(z) = \frac{q_j(z)}{1 + \frac{4}{ik_p w_{Dj}(z', t - t')} q(z_j)}.$$

Los términos $E^{(j)}$ se obtienen a partir de (2.25) poniendo $N + 1$ en el lugar de k y evaluando en $r_{N+1} = 0$. La amplitud relativa de campo resulta:

$$\frac{E^{(j)}}{E^{(0)}} = \theta_j \frac{4D}{l} \int_0^l dz' \int_0^t dt' \gamma_j f_j \left[\frac{q(z_{N+1})}{q_j(z_{N+1})} - 1 \right]. \quad (2.27)$$

Por otro lado, los términos cruzados $E^{(jk)}/E^{(0)}$ se obtienen realizando una vez más la integral de difracción del campo (2.24) sobre la superficie $z = z_k$ hasta el plano de observación $z = z_{N+1}$ y evaluando en $r_{N+1} = 0$. El resultado es

$$\frac{E^{(jk)}}{E^{(0)}} = \theta_j \theta_k \left(\frac{4D}{l} \right)^2 \int_0^l dz' \int_0^l dz'' \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \gamma_j f_j \gamma_k f_k \times \left(\frac{1}{q_{jk}} - \frac{1}{q_j} - \frac{1}{q_k} + \frac{1}{q} \right) q \Big|_{z=z_{N+1}}, \quad (2.28)$$

donde, adicionalmente, se define

$$q_{jk}(z) = q_j(z) + \frac{4(z - z_k)}{ik_p w_{Dk}(z'', t - t'')} q_j(z_k)$$

y se sobreentiende que las funciones con subíndices j y k dependen, respectivamente, de (z', t') y de (z'', t'') .

Como prueba del modelo se simuló la detección de una señal de LT (2.23) para excitación simultánea con láseres verde y violeta modulados a distintas frecuencias, sobre una muestra que absorbe en ambas longitudes de onda. Los parámetros de los haces y la geometría del sistema corresponden a un diseño experimental compacto y altamente enfocado, y se muestran en la tabla 2.2. Las propiedades termo-ópticas del solvente (agua) son las descritas en la tabla 2.1.

Como ilustración del tipo de respuesta que se espera observar, en la figura 2.5a se muestran las señales correspondientes a los casos en que sólo una de las excitaciones se encuentra encendida. En cada caso, se observa una sucesión de ondas cuadradas “suavizadas” o cuasi-cuadradas cuya frecuencia coincide con la de modulación. Cada período se compone de un semiciclo ascendente, en el que la formación de la lente térmica lleva a la

Tabla 2.2.: Valores de los parámetros utilizados en las simulaciones del modelo de formación y detección de lente térmica con excitación con dos longitudes de onda.

Parámetro		Excitación 1	Excitación 2	Haz de prueba	
Longitud de onda	λ_j	405 nm	532 nm	λ_p	635 nm
Posición del plano focal	z_j	0,25 cm	0,50 cm	z_p	0,609 cm
Cintura de haz	w_{0j}	4,09 μm	5,51 μm	w_0	6,65 μm
Frecuencia de modulación		4 Hz	7 Hz		
Potencia	P_j	100 mW	100 mW		
Coef. de absorción	α_j	0,0241 cm^{-1}	0,0218 cm^{-1}		
Posición del plano de detección	z_{N+1}		2,25 cm		

señal hacia un valor asintótico o estacionario; mientras que en el semiciclo descendiente, la LT se disipa y la señal decae a cero. El signo positivo de la señal se puede explicar por el signo negativo de dn/dT para el solvente, con lo cual el calentamiento genera, desde el punto de vista de una aproximación parabólica, una lente divergente. Para la geometría particular escogida, ésta se forma antes del plano focal del haz de prueba y se produce un efecto de “enfoco” (el ancho del haz en el plano de detección disminuye y la intensidad allí aumenta).² Los gráficos de la figura 2.5a son consistentes con observaciones experimentales típicas en dispositivos con excitación modulada con una longitud de onda a la vez[36, 37]. Por otro lado, en la figura 2.5b se grafica la suma de las señales, que es el resultado que espera obtenerse con excitación multilongitud de onda simultánea si el sistema fuera lineal en las excitaciones.

El resultado de la señal LT completa en función del tiempo calculada según (2.23) se muestra en la figura 2.6. Como se puede ver, la forma funcional es consistente con la sumatoria de señales individuales (figura 2.5), no obstante lo cual se observan diferencias significativas en la amplitud en los instantes en que ambas LT se encuentran simultáneamente formadas (hasta el 10%). Cuando sólo una de las excitaciones está presente, la diferencia es despreciable. En la figura 2.6 se grafica además la señal calculada descar-

²Si la posición relativa de los planos focales de excitación con respecto al del haz prueba se invirtiera, se produciría un efecto de “desenfoco” sobre el plano de observación y se observaría señal negativa.

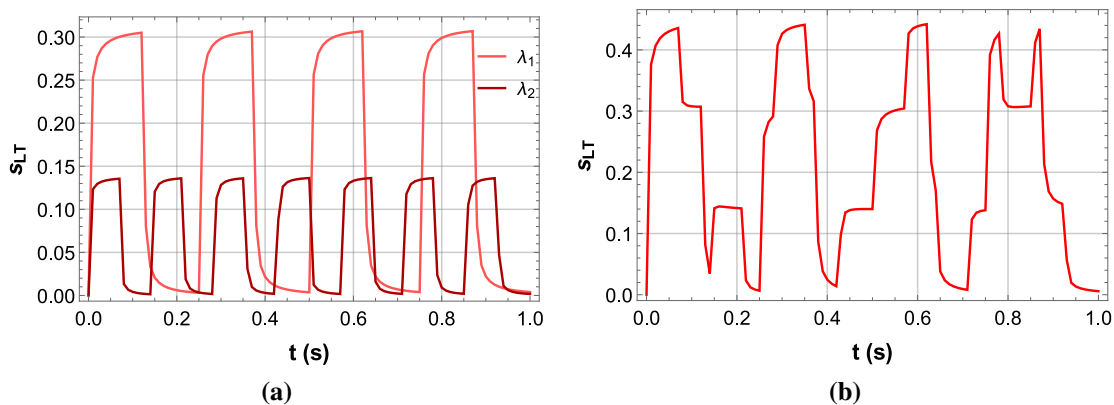


Figura 2.5.: (a) Simulación de las señales de lente térmica en los casos en que sólo una longitud de onda de excitación λ_j se encuentra encendida. Para cada una, se observa una sucesión de ondas cuasi-cuadradas cuya frecuencia coincide con la de modulación. (b) Suma de las señales simuladas en (a).

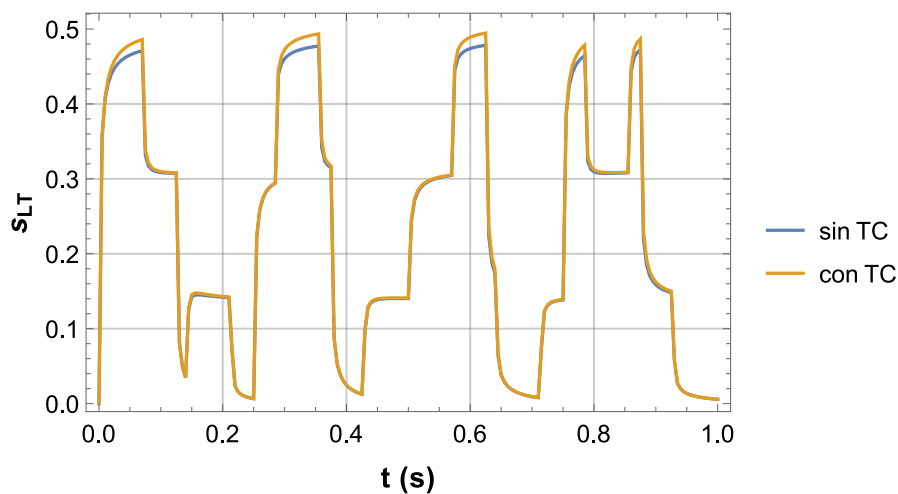


Figura 2.6.: Simulación de la señal LT (2.23) con los parámetros y los haces modulados de excitación descritos en la tabla 2.2 simultáneamente encendidos. La forma del gráfico es similar a la suma de señales individuales (figura 2.5) pero los valores máximos llegan a ser 10 % superiores. Además, se grafica el resultado de la señal si se despreciaran los términos cruzados $E^{(jk)}/E^{(0)}$ ("sin TC" en la figura), que llega a ser hasta un 3 % menor que con TC.

tando los términos cruzados (TC) $E^{(jk)}/E^{(0)}$ en el desarrollo del campo en el punto de observación. Resulta relevante ver en qué medida estos términos afectan el resultado de la simulación, dado que su cálculo, que involucra integrales en múltiples dimensiones y sumatorias dobles, toma un elevado tiempo computacional. Según se observa, la forma también es consistente con la sumatoria de señales, pero en los intervalos en que las dos LT se encuentran formadas simultáneamente la amplitud llega a ser hasta un 3% menor que si se tienen en cuenta los TC.

De lo expuesto anteriormente se deduce que existen condiciones teóricas en las que las distintas LT interfieren entre sí, generando una diferencia con respecto a la suma de señales que cada excitación genera individualmente. En secciones posteriores (2.3.3) se estudia cómo esta diferencia depende de los parámetros del modelo y en qué circunstancias puede considerarse que la señal total es lineal con respecto a las excitaciones.

2.3. Amplitud de señal en estado estacionario

De las figuras 2.5 y 2.6 que muestran los resultados de las simulaciones se desprende que cada excitación produce una señal con forma de onda cuasi-cuadrada con la misma frecuencia (similar a una sucesión de cargas y descargas RC). A su vez, la excitación multilongitud de onda parece dar lugar a una superposición de las distintas ondas individuales. La determinación del carácter lineal de esta superposición es de sumo interés para análisis espectroscópico y su estudio estará basado en los resultados de esta sección.

En experiencias monolongitud de onda se ha observado que, para bajas frecuencias, la señal LT crece aproximándose a un valor máximo en cada ciclo de excitación, al cual llamaremos valor estacionario. En este estado, decimos que la lente térmica ha terminado de formarse. En esta sección se busca investigar la amplitud de dicho valor, que es, en definitiva, la medida experimental cuantitativa de la intensidad del fenómeno de lente térmica en un sistema con excitación modulada, para frecuencias suficientemente bajas.

A los efectos de calcular tal valor estacionario, se estudia la señal s_{LT} a orden más bajo no trivial para excitación en una única longitud de onda genérica λ_j , y se la considera de emisión continua, lo cual equivale a tomar $f_j(t') = 1$ para la función de modulación. Para ello es necesario considerar la amplitud relativa (2.27)

$$\frac{E^{(j)}}{E^{(0)}} = \theta_j \frac{4D}{l} \int_0^l dz' \int_0^t dt' \gamma_j(z', t - t') \left[\frac{q(z_{N+1})}{q_j(z_{N+1})} - 1 \right]$$

y las expresiones, definidas en (2.15) y (2.26):

$$\gamma_j(z', \tau) = 2 \left(\sum_p I_p Z_p(z') e^{-\nu_p^2 D \tau / l^2} \right) \frac{e^{-\alpha_j z'}}{w_{Dj}(z', \tau)}.$$

$$q_j(z) = q(z) + \frac{4(z - z_j)}{ik_p w_{Dj}(z', t - t')} q(z_j).$$

Dentro de γ , se observa que la función

$$\beta(z', \tau) = \sum_p I_p Z_p(z') e^{-\nu_p^2 D \tau / l^2} \quad (2.29)$$

es independiente de las características de la excitación, de su detección y del espectro de absorción de la muestra y depende únicamente de la geometría y de las propiedades hidrodinámicas y térmicas del medio solvente. Dadas una sustancia empleada como solvente y la dimensión l de la cubeta que contiene la muestra, estas características permanecen fijas a la hora del armado experimental. Sus valores se muestran en la primera columna de la tabla 2.1. A partir de ellos, se pueden obtener las curvas de β en función de z' para distintos valores de τ que se muestran en la figura 2.7. Dada la periodicidad de la señal LT observada tanto en simulaciones como en experimentos (cuya frecuencia es la misma que la de la modulación), en este cálculo basta considerar valores de τ menores que un segundo. Para estos valores, sin embargo, se observa que las funciones $\beta(z', \tau)$ son aproximadamente iguales a 1 en todo el dominio $0 \leq z' \leq l$ con un error absoluto menor que el 0,6 % (el error en media cuadrática es incluso menor). Por lo tanto, para tiempos no demasiado largos (< 1 s) se considera válida la aproximación

$$\gamma_j(z', t, t') \approx \frac{2e^{-\alpha_j z'}}{w_{Dj}(z, t - t')} = \frac{2e^{-\alpha_j z'}}{w_j(z')^2 + 8D(t - t')}, \quad (2.30)$$

donde se ha sustituido w_{Dj} por su definición de acuerdo con (2.14). La precisión de esta aproximación podría deberse al valor pequeño (para el solvente y la geometría de cubeta utilizados, tabla 2.1) del parámetro geométrico $b = hl/\kappa$ que mide la convección, y debería ser reevaluada en sistemas con b cercano o mayor que 1, o donde los tiempos de formación de la LT y el período de la modulación sean de mayor orden de magnitud.

Bajo la aproximación (2.30), haciendo el cambio de variables $u = w_j(z')^2 + 8D(t - t')$

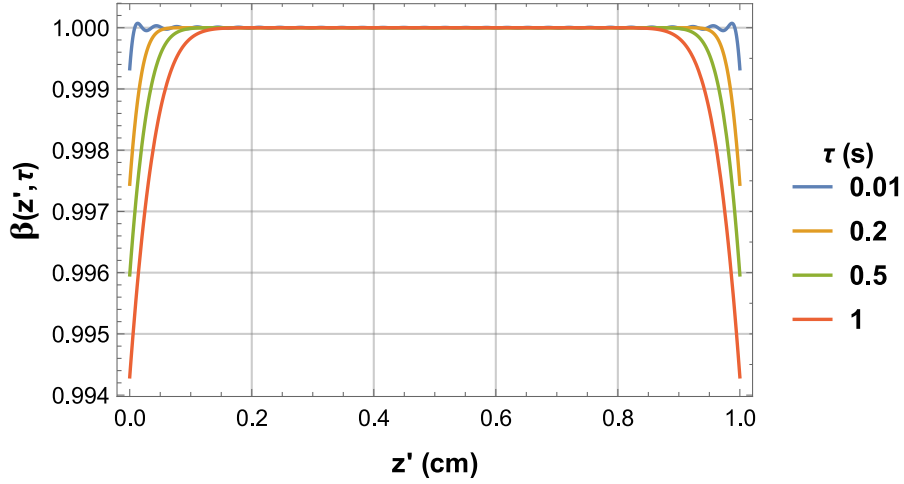


Figura 2.7.: Gráfico de la expresión $\beta(z', \tau)$ definida por (2.29) en función de z' para el dominio $0 \leq z' \leq l$ y para distintos valores de τ . Los parámetros empleados en β corresponden a una cubeta de paso $l = 1$ cm con agua como solvente y se muestran en la tabla 2.1.

para la integral (2.27) respecto de t' y reemplazando la función q_j , resulta

$$\begin{aligned} \frac{E^{(j)}}{E^{(0)}} &= \frac{\theta_j}{l} \int_0^l dz' e^{-\alpha_j z'} \int_{w_j(z')^2}^{w_j(z')^2 + 8Dt} du \frac{1}{u} \left[\frac{q(z_{N+1})}{q(z_{N+1}) + \frac{4(z_{N+1} - z_j)}{ik_p u} q(z_j)} - 1 \right] \\ &= \frac{\theta_j}{l} \int_0^l dz' e^{-\alpha_j z'} \int_{w_j(z')^2}^{w_j(z')^2 + 8Dt} du \left[\frac{1}{u + c_j} - \frac{1}{u} \right], \end{aligned}$$

siendo c_j la constante compleja dada por

$$c_j = \frac{4(z_{N+1} - z_j) q(z_j)}{ik_p q(z_{N+1})}.$$

Al realizar la integral

$$\int du \left(\frac{1}{u + c_j} - \frac{1}{u} \right) = \ln \left(1 + \frac{c_j}{u} \right),$$

se toma en cuenta que el valor estacionario buscado corresponde al límite en un t suficientemente largo como para que la lente térmica ya esté formada. Una forma de expresar esta condición es que que $8Dt \gg w_j(z')^2$ en el dominio de interés $0 \leq z' \leq l$. En tal

caso, el límite superior de la integral en u es $+\infty$ y se obtiene

$$\frac{E^{(j)}}{E^{(0)}} \approx -\frac{\theta_j}{l} \int_0^l dz' e^{-\alpha_j z'} \ln \left(1 + \frac{c_j}{w_j(z')^2} \right). \quad (2.31)$$

Adicionalmente se puede realizar la suposición de muestra ópticamente delgada $\alpha_j l \ll 1$ que se considera válida para soluciones suficientemente diluidas (lo que se espera a la hora de trabajar con trazas), de manera de aproximar el factor exponencial por 1. Con ello, se llega a la expresión

$$\frac{E^{(j)}}{E^{(0)}} = -\theta_j \xi_j \quad (2.32)$$

donde

$$\xi_j = \frac{1}{l} \int_0^l dz' \ln \left(1 + \frac{c_j}{w_j(z')^2} \right) \quad (2.33)$$

es un parámetro adimensional. La expresión (2.32) es sumamente notable ya que individualiza, en la amplitud relativa de campo, por un lado la contribución de los parámetros físicos a través de θ_j (que cuantifica la intensidad del fenómeno de lente térmica al involucrar el coeficiente de absorción de la muestra, la potencia de radiación y los coeficientes termoópticos del solvente) y, por el otro, el parámetro complejo ξ_j que es puramente geométrico, determinado por el enfoque y posición de los haces, su perfil de intensidades a través de la función $w_j(z')$ y la posición del plano de observación.

Teniendo en cuenta la expresión general de $w_j(z')$ (2.9), es posible sustituir las cantidades adimensionales $\zeta = (z' - z_j)/z_{0j}$ y $d_j = c_j/w_{0j}^2$ para obtener

$$\xi_j = \frac{z_{0j}}{l} \int_{\zeta_{1j}}^{\zeta_{2j}} d\zeta \ln \left(1 + \frac{d_j}{1 + \zeta^2} \right),$$

donde $\zeta_{2j} = (l - z_j)/z_{0j}$ y $\zeta_{1j} = -z_j/z_{0j}$. Esto permite expresar la integral de forma analítica,

$$\begin{aligned} F_j(\zeta) &= \int d\zeta \ln \left(1 + \frac{d_j}{1 + \zeta^2} \right) \\ &= 2 \left(\sqrt{1 + d_j} \operatorname{arc\,tg} \frac{\zeta}{\sqrt{1 + d_j}} - \operatorname{arc\,tg} \zeta \right) + \zeta \ln \left(1 + \frac{d_j}{1 + \zeta^2} \right) \end{aligned}$$

con lo cual se puede escribir

$$\xi_j = \frac{z_{0j}}{l} [F_j(\zeta_{2j}) - F_j(\zeta_{1j})] = \frac{F_j(\zeta_{2j}) - F_j(\zeta_{1j})}{\zeta_{2j} - \zeta_{1j}}. \quad (2.34)$$

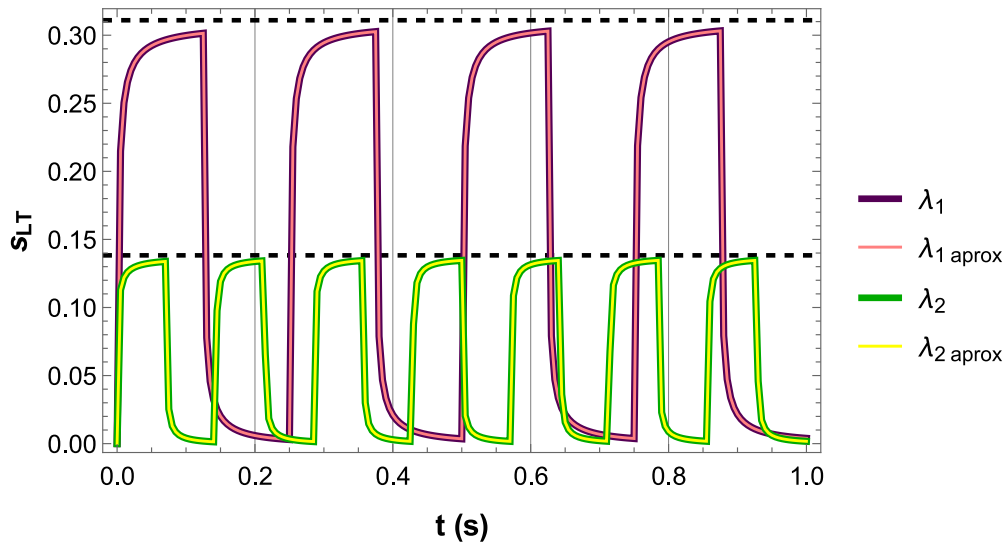


Figura 2.8.: Gráfico simultáneo de las señales LT (2.23) generadas individualmente por las excitaciones descritas en la tabla 2.2 considerando tanto la forma exacta de la integral $E^{(j)}/E^{(0)}$ (a trazos gruesos) como su aproximación con (2.30) (a trazos delgados y colores más claros). Para cada longitud de onda, las curvas son gráficamente indistinguibles. Además, se muestran en líneas punteadas los valores estacionarios calculados según (2.31).

En la figura 2.8 se grafican simultáneamente las señales LT generadas individualmente por las excitaciones descritas en la tabla 2.2, considerando tanto la forma exacta de la función $\beta(z', \tau)$ como la aproximación (2.30), junto con los valores estacionarios para cada señal obtenidos a partir de (2.31). La superposición entre las curvas obtenidas con y sin la aproximación (2.30) es tal que son imposibles de distinguir gráficamente. Además, se observa cómo en cada semiciclo ascendente cada señal se aproxima a su valor estacionario calculado. Para la excitación violeta, la diferencia es de un 2,5 % con respecto a la señal máxima registrada y para la excitación verde, un 2,7 %. Las diferencias se deben a que, para las frecuencias elegidas, pueden existir regiones de la muestra donde la LT requiera mayor tiempo para terminar de formarse. Debido al estrecho enfoque del haz, el tiempo característico de formación, dado por $t_c = w_j(z')^2 / (8D)$, varía ampliamente con la posición z' en la muestra y sus valores máximos son de 0,049 s y 0,021 s para las excitaciones violeta y verde, respectivamente. Puesto que los semiciclos de encendido de

las excitaciones simuladas duran 0,125 s y 0,071 s respectivamente, no es estrictamente válida la igualdad $t \gg t_c$ en toda la muestra; sin embargo, el t_c es mucho menor en la mayor parte de la cubeta y la LT allí tarda menos en formarse (y destruirse), lo cual se evidencia en la rápida variación de las señales en los primeros instantes de cada semiciclo. Por lo tanto, es de esperar que la aproximación de la señal máxima al valor asintótico (2.31) sea más precisa para frecuencias de modulación menores.

2.3.1. Límite de camino óptico corto y campo lejano

Resulta de interés recuperar el límite en el que se considera una cubeta de camino óptico reducido y se trabaja con detección en campo lejano. Este límite, que es el caso explorado por la literatura[44, 46, 48], supone que el ancho del haz de excitación no varía significativamente a lo largo de la cubeta. Esto implica que la muestra puede tratarse como plana, despreciando tanto su extensión en la dimensión longitudinal z como la variación de los perfiles de intensidades de los haces. En consecuencia, se simplifica el tratamiento teórico y se logra un único valor de t_c para toda la muestra. Analíticamente, esto consiste en poner $l \ll z_{0j}$, que equivale a $\zeta_{2j} - \zeta_{1j} \ll 1$. Debido al teorema del valor medio, se tiene

$$\xi_j = \frac{F_j(\zeta_{2j}) - F_j(\zeta_{1j})}{\zeta_{2j} - \zeta_{1j}} = \operatorname{Re} F'_j(t_1) + i \operatorname{Im} F'_j(t_2)$$

siendo $t_{1,2}$ valores medios comprendidos entre ζ_{1j} y ζ_{2j} . Ahora bien,

$$F'_j(t_{1,2}) = \ln \left(1 + \frac{d_j}{1 + t_{1,2}^2} \right) \approx \ln(1 + d_j)$$

ya que se verifica también que $|t_{1,2}| \ll 1$. Por lo tanto, resulta

$$\xi_j \approx \ln(1 + d_j).$$

Esto equivale a suponer que el intervalo de integración $0 \leq z' \leq l$ de (2.33) es tan pequeño (en relación a z_{0j}) que el integrando permanece prácticamente constante. Físicamente, corresponde a la situación en que el paso de la cubeta es suficientemente corto (o la divergencia del haz suficientemente pequeña) como para que el radio del haz $w_j(z')$ a lo largo de ella se pueda considerar constante e igual a w_{0j} . Por lo tanto, dentro de este

límite, la (2.32) resulta

$$\frac{E^{(j)}}{E^{(0)}} \approx -\theta_j \ln(1 + d_j)$$

con

$$d_j = \frac{c_j}{w_{0j}^2} = \frac{4(z_{N+1} - z_j) q(z_j)}{ik_p w_{0j}^2 q(z_{N+1})}.$$

Por otro lado, en la aproximación de campo lejano $z_{N+1} \gg z_{0p}, z_p, z_j$ se tiene

$$\frac{z_{N+1} - z_j}{q(z_{N+1})} = \frac{z_{N+1} - z_j}{z_{N+1} - z_p + iz_{0p}} \approx 1$$

con lo cual

$$d_j \approx \frac{4q(z_j)}{ik_p w_{0j}^2} = \frac{2m}{1 - iv'},$$

donde se definen los parámetros adimensionales

$$v' = \frac{z_j - z_p}{z_0} \quad m = \left(\frac{w(z_j)}{w_{0j}} \right)^2 = \frac{2z_0}{kw_{0j}^2} (1 + v'^2).$$

El parámetro m cuantifica la relación entre el tamaño del haz de prueba y el de la lente térmica (dado, a su vez, por el ancho de la excitación) y se ha denominado *degree of mismatch*[46]. Para experimentos de un único haz o con haces de prueba y de excitación en configuración tipo *mode-matched*, se tiene $m = 1$. Por otro lado, v' mide la distancia entre la lente térmica y el plano focal del haz de prueba, y tradicionalmente se ha supuesto que su valor para optimización de la señal LT es $\sqrt{3}$. Así, en esta aproximación se logra recuperar la expresión para la señal LT de Shen *et al.*,

$$\begin{aligned} S_1 &= \left| 1 - i \frac{E^{(j)}}{E^{(0)}} \right|^2 - 1 = \left| 1 + i\theta_j \ln \left(1 + \frac{m}{1 - iv'} \right) \right|^2 - 1 \\ &= \left(1 + \theta_j \operatorname{arc\,tg} \frac{2mv'}{1 + 2m + v'^2} \right)^2 + \left(\frac{\theta_j}{2} \ln \frac{(1 + 2m)^2 + v'^2}{1 + v'^2} \right)^2 - 1. \end{aligned} \quad (2.35)$$

No obstante, en dicho trabajo se observa que la curva de S_1 en función de θ_j tiene una forma incompatible con los datos experimentales, excepto que se deseché el término lo-

garítmico:

$$S = \left(1 + \theta_j \operatorname{arc\,tg} \frac{2mv'}{1 + 2m + v'^2} \right)^2 - 1, \quad (2.36)$$

en cuyo caso el ajuste resulta muy bueno. Según los autores, esto se debe a que el desarrollo completo de $e^{-i\Delta\phi_j}$ como serie de potencias en $\Delta\phi_j$ da lugar a términos de orden superior en la señal LT que contrarrestan el término logarítmico. Dichos términos cobran importancia dado que el desfase $\Delta\phi_j$ no se mantiene pequeño cuando el *mismatch* m toma valores altos (significativamente mayores que 1). Por lo tanto, descartar el término logarítmico permite que la expresión resultante (2.36) cubra un rango dinámico mayor, independientemente de la validez estricta de la condición $|\Delta\phi_j| \ll 1$.

Estas observaciones sugieren que, en el modelo más general presentado en este trabajo (fuera de la aproximación de camino óptico reducido y campo lejano), la señal con campos a primer orden (2.23) debería recibir un tratamiento análogo al hecho sobre (2.35) para obtener la corrección (2.36). En efecto, debido (principalmente) a la geometría compacta propuesta y a las absorbancias elevadas utilizadas en la simulación, no es estrictamente cierto que $|\Delta\phi_j| \ll 1$. Por lo tanto, resulta de sumo interés estimar la diferencia entre la señal que considera el efecto completo del desfase $e^{-i\Delta\phi_j}$ y las que lo aproximan a distintos órdenes en $\Delta\phi_j$.

A tal efecto, se calcula la señal de LT (2.16) $s_{LT} = \left| \frac{E}{E_i} \right|^2 - 1$ utilizando distintos órdenes N_t de aproximación de $e^{-i\Delta\phi_j}$ como polinomio de Taylor $\sum_{m=0}^{N_t} (-i\Delta\phi_j)^m / m!$ en la integral de difracción que da la amplitud de campo (2.19):

$$E = \int_0^\infty dr_j K_{jN+1} e^{-i\Delta\phi_j} E_1(r_j, z_j) \Big|_{r_{N+1}=0}.$$

El desfase $\Delta\phi_j$ es el correspondiente a la excitación $j = 2$ descrita en la tabla 2.2 a tiempo $t = 0,5$ s de encendido continuo, para asegurar que se aproxima al estado estacionario. La integral se realizó numéricamente con valores de $\Delta\phi_j$ hasta $r = 300 \mu\text{m}$ empleando la regla de los trapecios. Se estimó que la diferencia con la integral en $r \in (0, +\infty)$ es menor que 1×10^{-8} en términos relativos. En la figura 2.9 se muestra la s_{LT} en función del valor absoluto del parámetro de intensidad de LT θ_j usado en el desfase, manteniendo los parámetros geométricos constantes. Para la curva $N_t = \infty$ se emplea la exponencial exacta en la integral de difracción. Con una línea punteada se marca el valor de $\theta_j = -0,958$ correspondiente a los valores de P_j y α_j de la tabla 2.1 y con una línea llena, el valor $\theta_j = -0,260$ asociado a los parámetros de la 2.2. En todo el intervalo

elegido, se evidencia que la señal obtenida al desarrollar a orden 1 constituye una aproximación bien ajustada a la señal con $N_t = \infty$, con un error máximo de 2,6 % (que, para los θ_j marcados, es incluso menor, de 0,8 % y 0,1 % respectivamente), siendo solamente mejorada por el desarrollo con $N_t = 4$, de manera que no se observa la severa incompatibilidad señalada por Shen *et al.* y no se considera necesario efectuar correcciones a la s_{LT} monolongitud de onda. Téngase en cuenta, sin embargo, que en el presente modelo la señal LT no depende solamente de θ_j sino que se puede ver influida significativamente por la geometría del enfoque y de la detección, reflejadas en el parámetro complejo ξ_j .

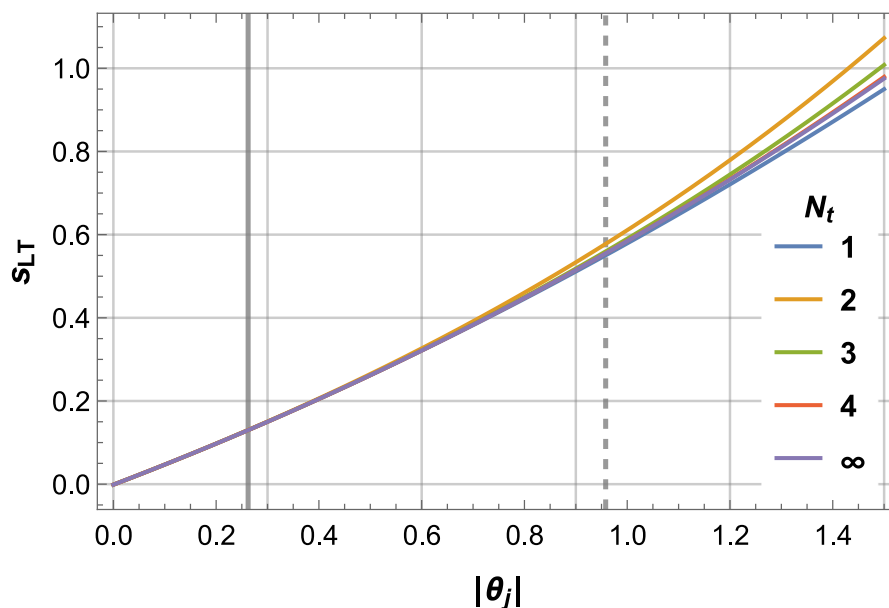


Figura 2.9.: Amplitudes de señal LT para el haz de excitación verde ($j = 2$), con geometrías descritas en la tabla 2.2, para distintos valores del parámetro θ_j de intensidad de LT y para distintos órdenes N_t de aproximación de $e^{-i\Delta\phi_j}$ en la integral de difracción como serie de potencias en $\Delta\phi_j$.

2.3.2. Efecto de los términos cruzados

En la sección 2.2, a los efectos del cálculo de la amplitud de campo E con integrales de difracción de Fresnel, se realizó una aproximación lineal del desfase introducido por las LT $e^{-i\Delta\phi_j} \approx 1 - i\Delta\phi_j$ (2.20). Esto permite resolver analíticamente las integrales de difracción en r_j y simplificar notablemente la integración, con lo cual se llega a la señal

LT multilongitud de onda (2.23)

$$s_{LT} = \left| 1 - i \sum_{j=1}^N \frac{E^{(j)}}{E^{(0)}} - \sum_{j < k} \frac{E^{(jk)}}{E^{(0)}} \right|^2 - 1,$$

en la cual se han preservado los términos cruzados en $\Delta\phi_j$ al orden más bajo no trivial, que se manifiestan en las amplitudes relativas $E^{(jk)}/E^{(0)}$. Por otro lado, es posible considerar la señal en el caso en que esos términos cruzados sean despreciables, lo que debería ocurrir para $\Delta\phi_j$ suficientemente pequeños:

$$s_{LT} \approx \left| 1 - i \sum_{j=1}^N \frac{E^{(j)}}{E^{(0)}} \right|^2 - 1. \quad (2.37)$$

En la figura 2.6 se pone en evidencia que la diferencia entre (2.23) y (2.37) es despreciable excepto cuando las dos lentes térmicas se hallan simultáneamente formadas, es decir, en el estado estacionario simultáneo de las dos excitaciones. Debido al elevado tiempo computacional demandado por las integrales $E^{(jk)}/E^{(0)}$ en la expresión (2.23), resulta de interés evaluar en qué medida su incorporación logra acercar la señal LT a su valor exacto, es decir, sin realizar la aproximación $e^{-i\Delta\phi_j} \approx 1 - i\Delta\phi_j$ (2.20).

Para tal fin es necesario realizar una simulación que evite el uso de (2.20). En el caso $N = 2$, la amplitud de campo del haz de prueba sobre el eje óptico ($r_{N+1} = 0$) y en el plano de detección $z = z_{N+1}$ viene dada por la doble integral de difracción de Fresnel (2.19):

$$E = \int_0^\infty dr_2 \int_0^\infty dr_1 K_{2,N+1} K_{12} e^{-i\Delta\phi_1} e^{-i\Delta\phi_2} E_1(r_1, z_1) \Big|_{r_{N+1}=0}.$$

Al sustituir los núcleos radialmente simétricos $K_{12}, K_{2,N+1}$ y el campo incidente E_1 , resulta

$$\frac{E}{E_i} = \frac{q(z_{N+1})}{q(z_1)} \frac{-k_p^2}{(z_{N+1} - z_2)(z_2 - z_1)} \int_0^\infty dr_2 \int_0^\infty dr_1 r_1 r_2 J_0 \left(\frac{k_p r_1 r_2}{z_2 - z_1} \right) \times \\ \times e^{-\frac{ik_p}{2} \left[\left(\frac{1}{z_{N+1} - z_2} + \frac{1}{z_2 - z_1} \right) r_2^2 + \left(\frac{1}{z_2 - z_1} + \frac{1}{q(z_1)} \right) r_1^2 \right]} e^{-i\Delta\phi_1} e^{-i\Delta\phi_2}$$

lo cual permite calcular la señal LT según (2.16), $s_{LT} = \left| \frac{E}{E_i} \right|^2 - 1$, de forma numérica. Esto se hace para las funciones $\Delta\phi_j(r_j, t)$ correspondientes a las excitaciones descritas en la tabla 2.2 a tiempo $t = 0,5$ s de encendido continuo, para asegurar que se aproximan

al estado estacionario. Suponiendo, por simplicidad, que los parámetros de intensidad de LT verifican $\theta_1 = \theta_2 = \theta$, en la figura 2.10 se grafica la s_{LT} para distintos valores de θ , y se las compara con las dos aproximaciones anteriores (2.23) y (2.37). Allí se observa, como se esperaba para $\Delta\phi_j$ bajos, que para valores pequeños de θ las tres expresiones no presentan diferencia significativa (menor que el 3% para $|\theta| < 0,3$). En todo el intervalo de θ de interés, la aproximación con los TC sobreestima el cálculo exacto y la curva sin los TC lo subestima. No obstante, esta última es más cercana en términos absolutos a la curva exacta; en $\theta = -0,8$ (que corresponde a un coeficiente de absorción relativamente elevado), si bien (2.37) la subestima en un 8%, se tiene que (2.23) la sobreestima en un 14%. Es decir, la incorporación del término cruzado no sólo demanda tiempos computacionales mucho mayores, sino que además produce una sobrecompensación excesiva, resultando en un mayor error. Por este motivo, en ocasión de requerir una aproximación lineal a la señal de lente térmica, se considera más adecuada la expresión (2.37) que descarta los términos cruzados.

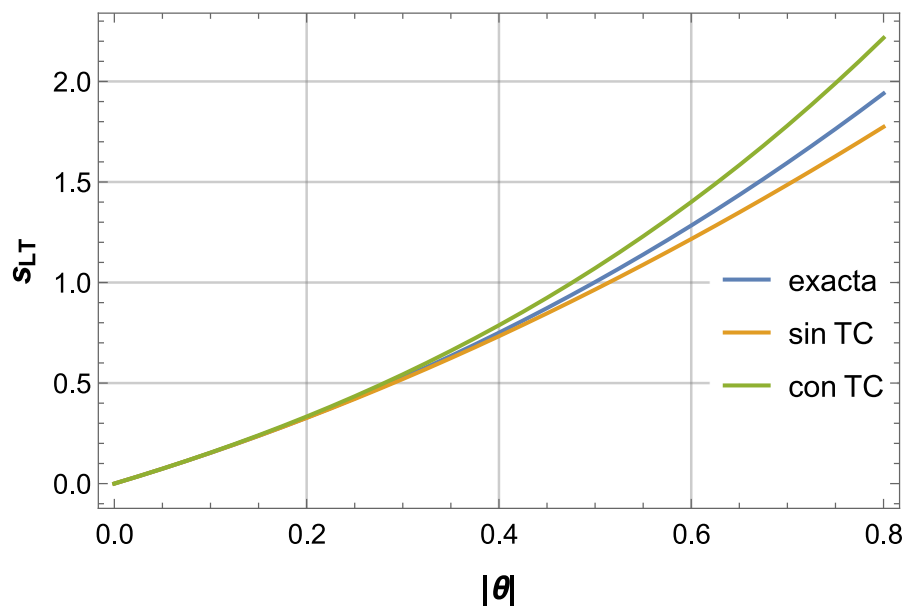


Figura 2.10.: Amplitudes de señal LT en el estado estacionario simultáneo de las excitaciones descritas en la tabla 2.2, en función del parámetro de intensidad de LT $\theta = \theta_1 = \theta_2$, para las aproximaciones con términos cruzados (2.23) (“con TC”) y sin ellos (2.37) (“sin TC”) y para la señal “exacta”, es decir, que no tiene aproximaciones lineales en los desfases.

2.3.3. Linealidad de la señal

Los trabajos conocidos que involucran excitación multilongitud de onda simultánea han supuesto que las señales LT generadas por distintas longitudes de onda λ_j obedecen superposición lineal: esto es, que la señal detectada al irradiar con múltiples fuentes es simplemente la suma de las señales $s_{LT}^{(j)}$ generadas por cada longitud de onda individualmente, en ausencia de las otras excitaciones [38]. Sin embargo, allí no se da una justificación teórica cuantitativa.

El objetivo de esta sección es estudiar bajo qué condiciones experimentales se puede considerar que la señal de lente térmica se comporta de manera lineal respecto de las distintas excitaciones, en el sentido recién mencionado. La señal de lente térmica $s_{LT}^{(j)}$ producida por λ_j en ausencia de las otras excitaciones está dada, a primer orden en los desfases $\Delta\phi_j$ introducidos por los elementos LT, según

$$s_{LT}^{(j)} = \left| 1 - i \frac{E^{(j)}}{E^{(0)}} \right|^2 - 1 = 2 \operatorname{Im} \frac{E^{(j)}}{E^{(0)}} + \left| \frac{E^{(j)}}{E^{(0)}} \right|^2$$

mientras que, de (2.37), se tiene, para la excitación multilongitud de onda simultánea,

$$\begin{aligned} s_{LT} &= \left| 1 - i \sum_{j=1}^N \frac{E^{(j)}}{E^{(0)}} \right|^2 - 1 \\ &= \sum_{j=1}^N \left[2 \operatorname{Im} \frac{E^{(j)}}{E^{(0)}} + \left| \frac{E^{(j)}}{E^{(0)}} \right|^2 \right] + 2 \operatorname{Re} \sum_{j < k} \left[\frac{E^{(j)}}{E^{(0)}} \right]^* \frac{E^{(k)}}{E^{(0)}} \\ &= \sum_{j=1}^N s_{LT}^{(j)} + 2 \operatorname{Re} \sum_{j < k} \left[\frac{E^{(j)}}{E^{(0)}} \right]^* \frac{E^{(k)}}{E^{(0)}}. \end{aligned}$$

A partir de esta expresión, se evidencia que las contribuciones no lineales se originan por los productos entre integrales de difracción $E^{(j)}/E^{(0)}$. Por claridad, se centra la atención en estos últimos términos en el estado estacionario, ya que en definitiva la información experimental más relevante es la amplitud de las señales.

En el límite de señal estacionaria y de muestra ópticamente delgada, se tiene (2.34)

$$\frac{E^{(j)}}{E^{(0)}} = -\theta_j \xi_j$$

Así, los términos no lineales de interés quedan expresados como

$$2 \operatorname{Re} \sum_{j < k} \left[\frac{E^{(j)}}{E^{(0)}} \right]^* \frac{E^{(k)}}{E^{(0)}} = 2 \sum_{j < k} \theta_j \theta_k \operatorname{Re} (\xi_j^* \xi_k) \quad (2.38)$$

En este orden de aproximación, para excitación con dos longitudes de onda, la diferencia relativa de la señal total s_{LT} con respecto a la suma de señales individuales $\sum_j s_{LT}^{(j)}$ queda dada por

$$\epsilon = \frac{s_{LT} - \sum_j s_{LT}^{(j)}}{\sum_j s_{LT}^{(j)}} = \theta_1 \theta_2 \frac{2 \operatorname{Re} (\xi_1^* \xi_2)}{-2 \operatorname{Im} (\theta_1 \xi_1 + \theta_2 \xi_2) + |\theta_1 \xi_1|^2 + |\theta_2 \xi_2|^2},$$

donde la segunda igualdad vale para $N = 2$. En la figura 2.11 se grafica el error relativo ϵ en función de θ_1 y θ_2 para las excitaciones con los parámetros de la tabla 2.2. Suponiendo que $|\theta_j|$ no superan el orden de 1, el error será pequeño siempre que uno de los $|\theta_j|$ sea de orden menor que el otro. Por este motivo se observa, como en la figura 2.6, que la contribución de los términos no lineales es sólo apreciable cuando ambas LT están simultáneamente formadas.

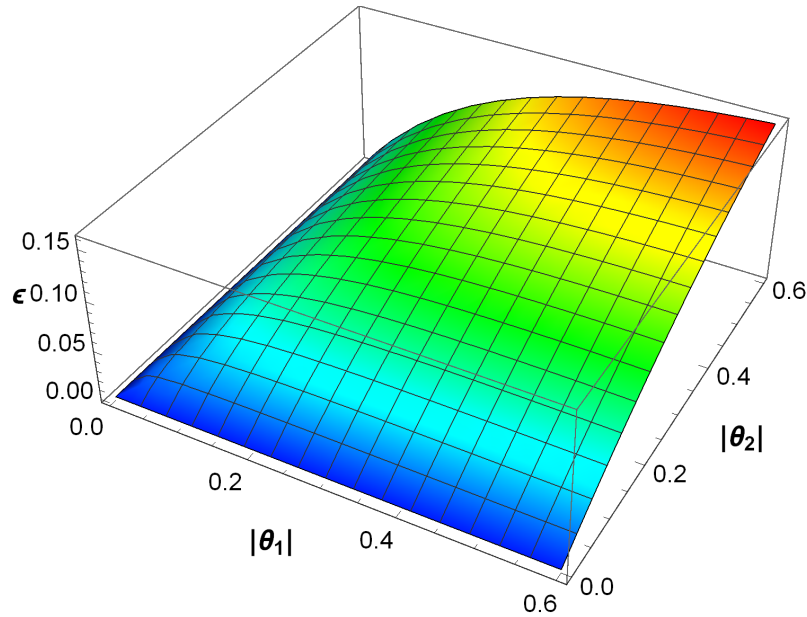


Figura 2.11.: Diferencia relativa ϵ de la señal LT total dada por (2.37) con respecto a la suma de las señales producidas de manera individual $\sum s_{LT}^{(j)}$, en función de los parámetros de intensidad $\theta_{1,2}$.

Por lo tanto, la mayor diferencia se da cuando θ_1 y θ_2 son ambos altos simultáneamente.

Suponiendo un caso en el cual $\theta_1 \approx \theta_2 \approx \theta$, el error es menor que ϵ para

$$|\theta| < \frac{2 \operatorname{Im}(\xi_1 + \xi_2)}{2 \operatorname{Re}(\xi_1^* \xi_2) - \epsilon (|\xi_1|^2 + |\xi_2|^2)} \epsilon$$

Para la geometría descrita en la tabla 2.2, el error es menor que el 5 % para $|\theta| < 0,16$ y menor que el 1 % para $|\theta| < 0,03$. Estas condiciones se corresponden con los experimentos típicos de medición de trazas, en los que se supone que θ es del orden de 0,1 o menor [1, 44], por lo que allí no debería evidenciarse un efecto no lineal. No obstante, para coeficientes de absorción superiores debería empezar a apreciarse una alinealidad significativa. Para las características termoópticas del agua (tabla 2.1) y potencias de excitación P_j de 100 mW, esto ocurre cuando el coeficiente de absorción α_j supera los $0,013 \text{ cm}^{-1}$.

2.4. Dependencia con respecto a la geometría

Para finalizar este capítulo, se investigará la dependencia de la amplitud de la señal LT para una excitación monolongitud de onda con respecto a distintos parámetros geométricos del sistema LT. Como se ha visto en la sección 2.3, en cada ciclo de excitación la señal LT

$$s_{LT} = \left| 1 - i \frac{E^{(j)}}{E^{(0)}} \right|^2 - 1$$

tiende a alcanzar un valor estacionario. Su amplitud depende de la integral

$$\frac{E^{(j)}}{E^{(0)}} = -\theta_j \xi_j,$$

que está sujeta a una contribución de los parámetros físicos que determinan θ_j y a otra del adimensional ξ_j que es puramente geométrico. En cada caso, los parámetros que no se varían se consideran fijados en los valores establecidos en las tablas 2.1 y 2.2, y se estudia la señal producida por la excitación $j = 2$ (haz verde).

En la figura 2.12 se muestra la señal LT para distintas posiciones del plano de observación z_{N+1} , que es donde se coloca el *pinhole* o el acople a fibra. En el gráfico se observa que la señal alcanza muy rápidamente un valor asintótico para z_{N+1} superior al orden de 2 cm, es decir a más de 1 cm del extremo posterior de la cubeta, y no mejora significativamente al seguir incrementando z_{N+1} . Esto sugiere que en el experimento en cuestión, el límite de “campo lejano” se alcanzaría con distancias del orden del centíme-

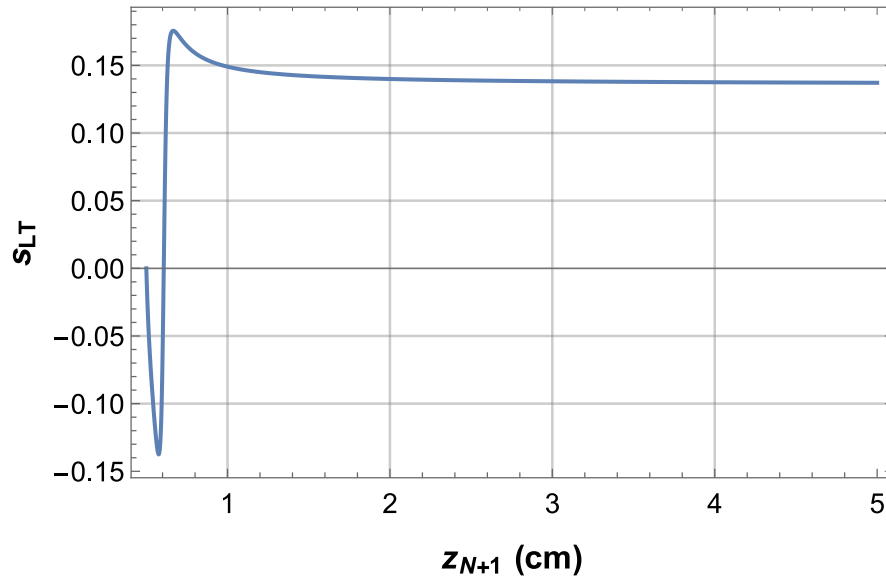


Figura 2.12.: Señal de lente térmica s_{LT} en función de la posición z_{N+1} del plano de observación, donde se coloca el *pinhole* o el acople a fibra.

tro, debido al alto enfoque de los láseres, con distancias de Rayleigh z_{0j}, z_{0p} del orden de las decenas de micrones. Se ve, entonces, que en un sistema con estas características no son necesarias distancias del orden del metro o superiores para alcanzar el límite de campo lejano, y resulta válida la posibilidad de un diseño compacto. No obstante, debe remarcarse que el cálculo de la señal LT, y particularmente la expresión (2.33) empleada para ξ_j , no presuponen dicho límite.

La señal negativa inicial se debe a que el plano de observación queda ubicado delante del plano focal del haz de prueba $z = z_p$. Desde un punto de vista geométrico, como la LT es divergente, hace que el haz de prueba se enfoque más lejos. Por lo tanto, si el detector pudiera colocarse antes de z_p , llegaría una menor intensidad de luz a su centro. Este resultado es consistente con el dado por Bialkowski a partir de óptica geométrica[2, p. 394].

La figura 2.13 muestra la dependencia de la señal LT con respecto a la cintura (radio mínimo) del haz de excitación w_{0j} . El gráfico permite investigar el efecto del enfoque del haz, ya que un menor valor de w_{0j} corresponde a un haz más altamente enfocado. Allí se observa que la señal disminuye al ensanchar la cintura w_{0j} , lo cual es esperable ya que, al disminuir la densidad espacial de energía, el elemento de lente térmica debería ser menos potente. En la aproximación parabólica (ver ecuación (2.17)), dicha relación está dada por la proporcionalidad de s_{LT} con $1/w_e^2$, donde w_e es el radio del haz de excitación (supuesto constante a lo largo de la muestra). No obstante, el hecho de enfocar

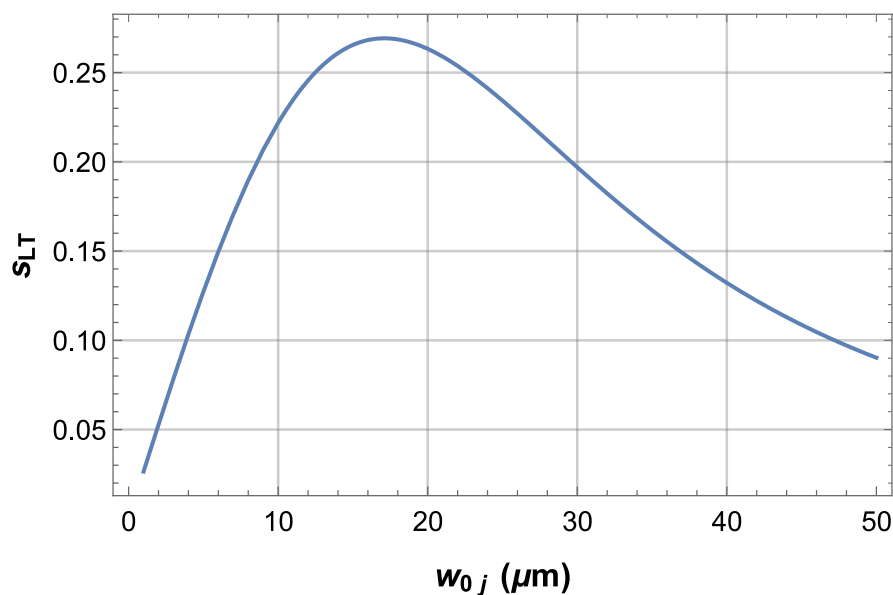


Figura 2.13.: Señal de lente térmica s_{LT} en función de la cintura del haz de excitación w_{0j} , la cual es menor para un haz más altamente enfocado.

más estrechamente el haz no permite aumentar la señal indefinidamente. En efecto, si la cintura w_{0j} es muy pequeña entonces el haz tiene una divergencia alta, lo cual hace que su radio $w_j(z')$ aumente muy significativamente en puntos z' alejados del plano focal pero todavía en el interior de la cubeta. De esta manera, al disminuir w_{0j} eventualmente se reduce la contribución al efecto de LT por parte de dichos puntos z' . Como la región donde el haz está bien enfocado se acorta, disminuye la magnitud de la señal LT. El compromiso entre ambos límites se puede observar en el máximo de señal del gráfico de la figura 2.13. Sin embargo, es de esperarse que en un sistema altamente enfocado, si la longitud de la cubeta l es reducida, se evidencie menos el efecto detrimental del aumento de la divergencia del haz. Por otro lado, achicar las distancias confocales z_{0p} y z_{0j} permite, como se evidencia en la figura 2.12, ubicar el detector mucho más cerca de la muestra. Además de favorecer un montaje compacto, esto tiene la ventaja de hacer el sistema menos sensible a inestabilidades mecánicas y derivas de alineación, de manera que se obtiene una reducción del ruido y una potencial mejora de los límites de detección[49].

En las figuras 2.14a y 2.14b se muestra la s_{LT} en función, respectivamente, de la posición del plano focal del haz de prueba z_p y de la posición del plano focal del haz de excitación z_j . Al variar z_p , se fija $z_j = 0,5$ cm mientras que, al variar z_j , la posición z_p está fija en 0,609 cm. En el gráfico de 2.14a se observa que la señal aumenta en valor absoluto con la distancia del foco del haz de prueba al del haz de excitación (en el centro de

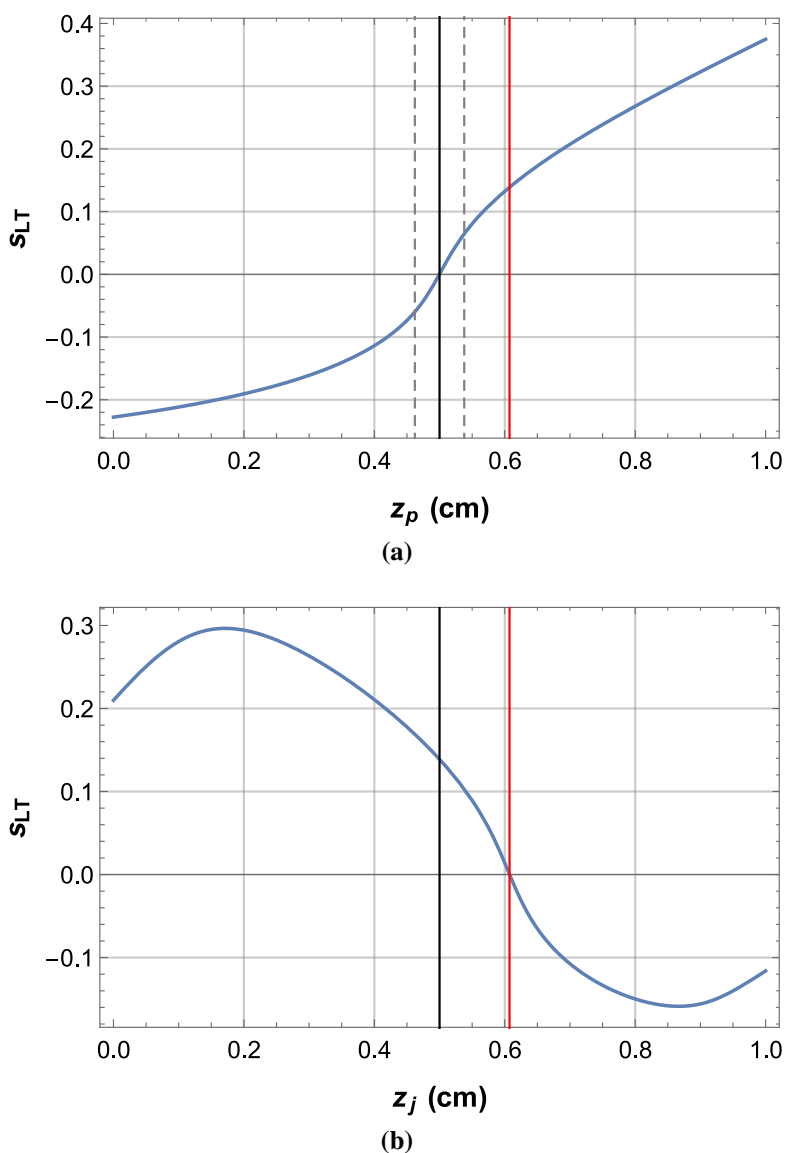


Figura 2.14.: Señal de lente térmica s_{LT} en función de la posición de los planos focales (a) del haz de prueba z_p y (b) del haz de excitación z_j . Al variar una posición, la otra permanece constante, en los valores $z_j = 0,5$ cm (línea vertical negra) y $z_p = 0,609$ cm (línea vertical roja). En (a), se muestran con líneas punteadas las posiciones donde se cumple la condición $z_p - z_j = \pm\sqrt{3}z_{0p}$, donde z_{0p} es la distancia de Rayleigh del haz de prueba.

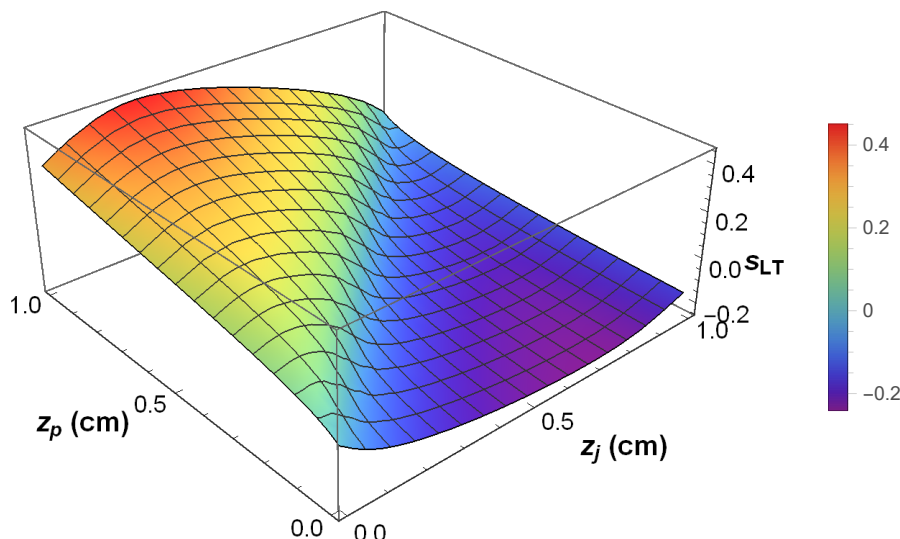


Figura 2.15.: Señal de lente térmica s_{LT} en función de las posiciones de los planos focales del haz de prueba z_p y de excitación z_j .

la cubeta), mientras que el signo depende de su posición relativa. Esto puede entenderse ya que la lente generada por la excitación térmica enfocada en $z = z_j$ es divergente; si el haz de prueba está enfocado en $z_p < z_j$, la lente genera un efecto de “desenfoque”, con lo cual su intensidad en el plano de observación se ve disminuida y la señal es negativa. En cambio, si $z_p > z_j$, el objeto es virtual y el efecto de “enfoque” se manifiesta en el signo positivo de la señal. Por otro lado, en la figura se muestran en líneas punteadas las posiciones

$$z_p - z_j = \pm\sqrt{3}z_{0p}, \quad (2.39)$$

que diversos trabajos[2, p. 396, 44, 45, 46] han considerado como la distancia relativa óptima entre lente térmica y foco del haz de prueba, donde se maximizaría la señal de LT. Sin embargo, no se observa una señal óptima ni allí, ni en ninguna otra posición dentro de la muestra. Esto deja en evidencia que en el sistema presentado en este trabajo, con haces cuyas distancias de Rayleigh son de orden menor que l , no es válida la condición de optimización (2.39). El gráfico de la figura 2.14b muestra una tendencia similar en cuanto a que s_{LT} se ve, en principio, aumentada con la distancia entre los planos focales de excitación y de prueba. Sin embargo, en este caso, al variar el enfoque de la excitación, se observa que el valor absoluto de la señal empieza a registrar una disminución cuando z_j se aproxima a $z = 0$ ó $z = l$. Esto podría deberse a la divergencia del haz: si su foco se acerca a uno de los extremos de la cubeta, entonces una parte cada vez mayor de la región

donde el haz de excitación está altamente enfocado empieza a caer fuera de la muestra, donde no puede contribuir al efecto de LT; mientras que las contribuciones de puntos z' de la muestra más alejados se ven disminuidas, ya que el radio del haz $w_j(z')$ aumenta.

La señal s_{LT} para todos los posibles valores de z_p y z_j en el intervalo $0 \leq z \leq l$ se grafica en la figura 2.15. Allí se destacan regiones de señal positiva donde $z_p > z_j$ y negativa cuando $z_p < z_j$, separadas por una bisectriz donde $z_p \approx z_j$ y la s_{LT} es cercana a 0. Se observa también la tendencia general de los gráficos anteriores, es decir, la señal aumenta en valor absoluto al aumentar la distancia de z_j a z_p , excepto cuando el foco de la excitación z_j se acerca a los bordes de la región que contiene la muestra.

2.5. Conclusiones parciales

En este capítulo se ha desarrollado una descripción teórica del fenómeno de lente térmica y su detección, válida para condiciones experimentales muy generales. Se incluye en ella la posibilidad de un sistema compacto, altamente enfocado y con excitación multilongitud de onda simultánea. Uno de los aspectos más importantes es la consideración de las lentes térmicas como elementos ópticos aberrantes, ya que los efectos de difracción (no tenidos en cuenta por la aproximación parabólica) se vuelven muy significativos. Además, se toma en cuenta que la excitación de la muestra puede darse en múltiples longitudes de onda de manera simultánea. El modelo desarrollado también considera el tamaño finito de la cubeta con respecto a los haces, muy relevante para un sistema altamente enfocado, la convección en las paredes normales a la propagación y la posible atenuación de la excitación al atravesar la muestra absorbente.

A partir de ello, se estudió la señal de lente térmica con parámetros que simulan un experimento con las características mencionadas. Particularmente, se obtuvo la forma temporal de la señal ante una excitación multilongitud de onda simultánea, y se encontró la dependencia cuantitativa de la amplitud de señal en el estado estacionario con respecto a los parámetros del sistema. Esto resultó de utilidad para estudiar bajo qué condiciones el desfase puede aproximarse a primer orden, y cuándo existe linealidad en la señal LT para excitación multilongitud de onda simultánea. Finalmente, el modelo permite determinar sencillamente la dependencia de la señal con respecto a los parámetros geométricos, encontrando valores que la maximizan. En el capítulo siguiente se describe el estudio del fenómeno de LT desde el punto de vista experimental, a partir de un sistema construido en el laboratorio.

3. Desarrollo de dispositivo LT multilongitud de onda: construcción y experimentos

En este capítulo se presenta el desarrollo de un dispositivo LT multilongitud de onda con excitación modulada basada en punteros láser. El objetivo consiste en construir un sistema compacto y portátil, con equipamiento de bajo costo y un montaje de menor complejidad, pero que sea adecuado para detección de trazas. Se estudiará su potencialidad realizando pruebas de su funcionamiento con colorantes de baja toxicidad en soluciones acuosas: se analizará la linealidad del sistema en el contexto del modelo elaborado en el capítulo anterior y se propondrá un mecanismo para determinar la señal correspondiente a cada una de las longitudes de onda que excitan la muestra de manera simultánea. Finalmente, se calibra el sistema para evaluar su capacidad de medir a nivel de trazas y de aumentar la selectividad de la técnica en mezclas de compuestos absorbentes.

3.1. Dispositivo experimental

En aplicaciones de química analítica resulta necesario poder distinguir y medir en forma precisa múltiples sustancias dentro de una muestra. Para ello resulta importante mejorar la selectividad de la técnica, es decir, incrementar su capacidad para diferenciar componentes disueltos en ella[32]. En técnicas clásicas como la cromatografía, la separación se hace en una columna mediante una serie de procesos físico-químicos[11]. Otros métodos, como la colorimetría, permiten modificar el espectro de absorción de la sustancia de interés mediante una reacción selectiva[50]. En el caso de la técnica de lente térmica, uno de los métodos propuestos para mejorar la selectividad consiste en incorporar longitudes de onda de excitación adicionales al sistema. Este agregado permite no sólo distinguir sustancias en una muestra sino que también posibilita aplicaciones diferenciales en las que se busca eliminar la señal de un solvente parcialmente absorbente (llamada señal de

fondo)[32, 35, 36].

Con este propósito se han desarrollado instrumentos con excitación sintonizable. Sin embargo, estos son inadecuados para diversas aplicaciones, como las mediciones en flujo, que requieren excitar la muestra en muchas longitudes de onda en forma simultánea. A tal fin, se han descrito dispositivos que permiten la excitación simultánea en varias longitudes de onda basados en láseres de argón multilínea y filtros acusto-ópticos sintonizables[37, 38]. En este trabajo se propone el uso de punteros láser accesibles, modulados electrónicamente para contribuir a lograr un sistema de menor costo que sea adecuado para análisis de trazas con alta sensibilidad y bajo límite de detección. En el mismo sentido, se propone un montaje experimental que utiliza una fibra óptica para coleccionar la luz del haz de prueba y una única lente de distancia focal corta, lo cual a su vez permite reducir considerablemente las dimensiones del sistema, facilitar su alineación y mejorar su estabilidad mecánica. Se describe el armado de muestras para realizar pruebas en el sistema, basadas en un colorante común con agua pura como solvente. Finalmente, se introduce un sistema de adquisición basado en una placa microcontroladora Arduino para sustituir dispositivos más costosos utilizados tradicionalmente tales como osciloscopios y amplificadores *lock-in*.

3.1.1. Excitación y modulación

Para llevar adelante el experimento en montaje multilongitud de onda, se emplearon dos punteros láser como fuentes de excitación: uno verde (532 nm) y uno violeta (405 nm). Éstos tienen como desventajas una potencia de emisión inestable y que no pueden ser utilizados para irradiar en forma continua por tiempos prolongados, ya que sus componentes internos sufren daños por problemas de disipación térmica. Esto excluye la posibilidad de modularlos por medios mecánicos (*choppers*). En cambio, lo que se propone es modular la emisión de forma electrónica de manera tal que el tiempo de encendido (*duty cycle*) no supere el 50 % de cada ciclo. Esto permite una adecuada disipación del calor en los láseres y evitar que se dañen al usarlos por tiempos largos, prolongando su vida útil. Además, el uso de *choppers* o interruptores (*shutters*) electrónicos precisos resulta más costoso, expone al sistema a posibles vibraciones mecánicas y aumenta la complejidad del montaje, especialmente cuando se incorporan más longitudes de onda de excitación[36, 51].

La modulación de la emisión se realiza con el circuito electrónico sencillo de la figura 3.1. En él, un contador-oscilador binario CD4060 envía una señal a la puerta (*gate*) de un transistor MOSFET IRF840, que funciona como interruptor para alimentar el láser en forma modulada con una tensión provista por un regulador LM317. La alimentación se

3.1 Dispositivo experimental

realiza con una fuente de *switching* de 9 V conectada a la línea. El CD4060 se configura en modo de oscilador RC, cuya frecuencia está determinada aproximadamente[52] por la resistencia variable R_X y la capacidad C_3 según:

$$f = \frac{1}{2,2R_X C_3}.$$

Así, la frecuencia de modulación se puede variar a discreción, tanto ajustando el potenciómetro R_X como eligiendo una etapa (bit) distinta del contador como salida. En particular, en el circuito esquematizado en la figura 3.1 se usa el pin 4 que corresponde a la etapa Q6, de manera que la salida consiste en una onda cuadrada con frecuencia aproximadamente igual a $f/2^6$. Un capacitor (C_4 en la figura) suaviza la trepada de la onda cuadrada generada por el contador binario para evitar dañar los láseres.

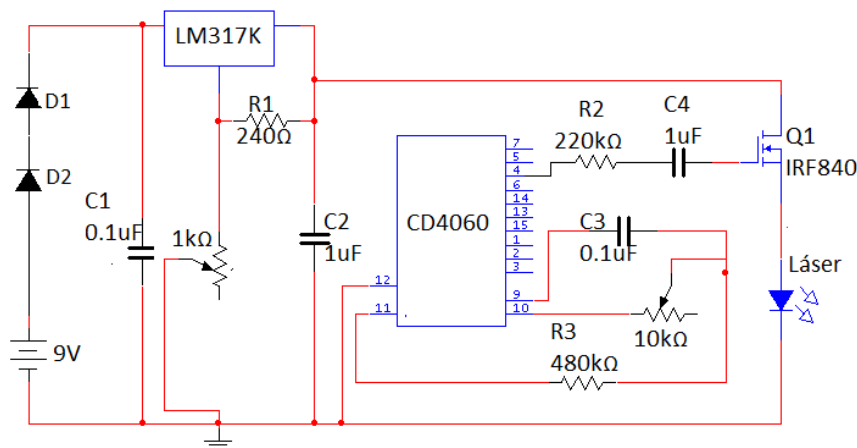


Figura 3.1.: Circuito de modulación para el haz de excitación.

Para elegir las frecuencias de modulación, se deben considerar frecuencias no demasiado elevadas, para que en cada ciclo de encendido haya tiempo suficiente para la formación completa de la lente térmica; lo contrario resultaría en una disminución en la amplitud de las señales de LT. Se utiliza un medidor piroeléctrico de potencia Gentec ED200-LA para caracterizar la evolución temporal de la potencia de emisión desde el momento en que se enciende el láser por primera vez en una jornada, obteniéndose el gráfico de la figura 3.2. Así, se determinó que la emisión del haz verde varía en potencia hasta que el láser termaliza a los 40 minutos. Además, se ha encontrado que aumentar la frecuencia de modulación resulta en una disminución de la potencia media. En el caso del haz violeta, la emisión permanece inestable a tiempos largos cuando se modula a 7 Hz, mientras que a 4 Hz las fluctuaciones son menores y la potencia mayor, estabilizándose tras unos 50 minutos en potencias cercanas a 25 mW. Por último, las potencias de las excitaciones pueden variar

a lo largo de un experimento debido a cambios en la temperatura ambiente. Por estos motivos, resulta necesario monitorear su evolución para normalizar las mediciones de señal de lente térmica.

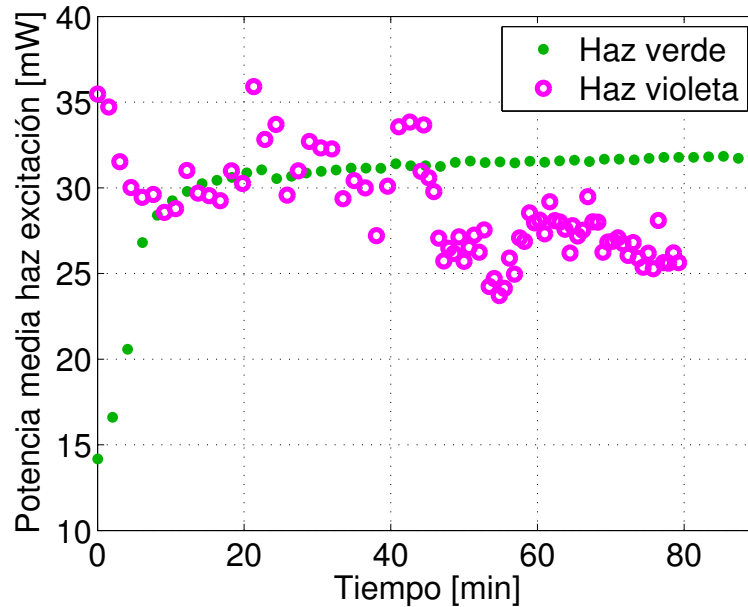


Figura 3.2.: Evolución temporal de la potencia de los haces de excitación desde el instante de encendido. El haz verde está modulado a 7 Hz y el violeta a 4 Hz.

3.1.2. Montaje experimental del sistema LT

Con el objetivo de lograr un sistema LT potencialmente portátil, fácil de alinear y menos sensible a perturbaciones en la alineación, se busca construir un montaje compacto y robusto. El dispositivo desarrollado se muestra en la figura 3.3. Como haz de prueba se utiliza un diodo láser rojo (LP, Thorlabs, 635 nm, 3 mW) con emisión continua. Los haces de excitación se alinean de modo colineal con aquél mediante el uso de dos espejos dicróicos. Una lente Edmund de N-SF5 de distancia focal 18 mm enfoca los haces sobre la muestra.

La muestra está contenida en una cubeta de vidrio de 10 mm de paso. Luego de atravesarla, los haces indican sobre una fibra óptica colocada en un posicionador xy aproximadamente a 2 cm de la cubeta. La fibra tiene 200 μm de diámetro y funciona a modo de *pinhole* para captar la luz y conducirla hasta un fotodiodo armado en el laboratorio (tiempo de trepada 1 ns). A la salida, se interpone un filtro pasabanda de 636(10) nm para que el fotodiodo detecte únicamente la luz proveniente del haz de prueba. Tanto la lente

3.1 Dispositivo experimental

de enfoque como la cubeta y el posicionador xy están montados de forma solidaria en una misma pieza en forma de U, lo cual permite alinear simultáneamente y de forma estable los tres componentes. Como se ve, el reemplazo del *pinhole* por la fibra óptica simplifica notablemente el montaje y puede contribuir a reducir sus dimensiones, ya que no es necesario alinear simultáneamente la abertura con los haces y el fotodetector. La lente está contenida en una pieza roscada, lo que permite variar su distancia a la cubeta para lograr enfocar los haces en ella de manera de maximizar la señal LT.

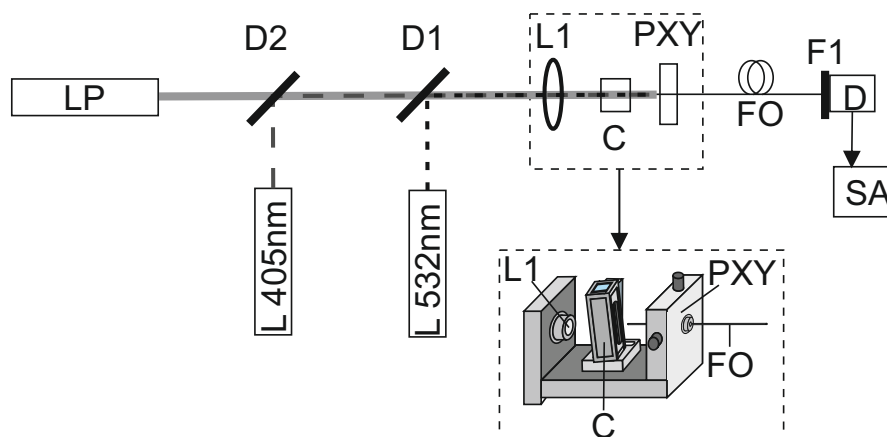


Figura 3.3.: Esquema del dispositivo experimental de lente térmica compacto con excitación simultánea a dos longitudes de onda L405nm y L532nm. D1 y D2 son espejos dicróicos; LP: la fuente del láser de prueba; L1: lente de enfoque; C: cubeta con muestra absorbente; PXY: un posicionador xy con un acople a fibra óptica FO; F1: filtro pasabanda angosto; D: fotodiodo y SA: sistema de adquisición.

Los perfiles espaciales de los láseres a utilizar antes de ser enfocados se caracterizaron mediante el método de la cuchilla[47, cap.17], empleando un medidor piroeléctrico de potencia Gentec ED200-LA. Las curvas de potencia obtenidas fueron ajustadas con funciones error para determinar el radio w de los haces correspondientes a una distribución gaussiana, obteniéndose $w_{\text{rojo}} = 632(14) \mu\text{m}$, $w_{\text{verde}} = 636(7) \mu\text{m}$ y $w_{\text{violeta}} = 840(80) \mu\text{m}$ (esta última medida posee mayor incerteza debido a que el haz, al provenir de un diodo, no tiene un perfil exactamente gaussiano). La aberración cromática de la lente SF5 elegida para el enfoque permite asegurar que los planos focales y las cinturas de los haces no son coincidentes, como se muestra en la figura 3.4. Como se dedujo en la sección 2.4 y se afirma en múltiples trabajos[2, 31, 45, 46], esta diferencia contribuye a mejorar la amplitud de la señal LT.

Una vez caracterizados los haces, se procedió a la alineación del sistema. En primer lugar, se orientaron el haz rojo y los espejos dicróicos de manera de colocar todos los

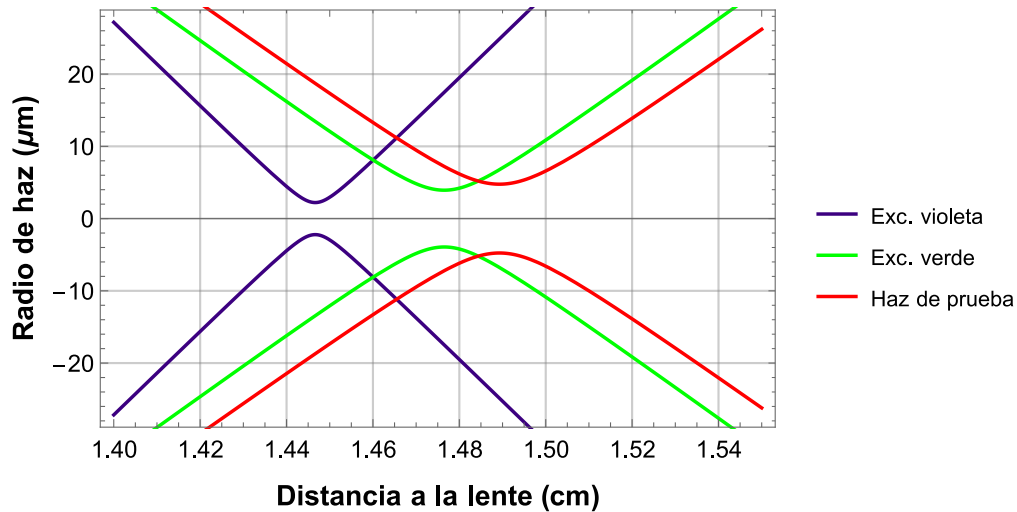


Figura 3.4.: Posiciones de enfoque de los haces al atravesar la lente de SF5. Las curvas corresponden a los radios de haz en función de la distancia a la lente y se obtienen a partir de los radios de haz obtenidos experimentalmente.

haces de manera colineal y centrados en la lente de enfoque. Como la respuesta del sistema es muy sensible a la alineación, se continuó monitoreando la señal detectada por el fotodiodo con un osciloscopio HP 54616B, a medida que se realizaban pequeños ajustes en la orientación de los haces. En ausencia de excitación, utilizando el posicionador xy , se ubicó la fibra de modo de captar la máxima intensidad del haz de prueba. Luego se encendió el haz verde y se observaron las oscilaciones en la intensidad detectada. Se ajustó finamente la alineación hasta lograr maximizar la señal LT, es decir, la amplitud de las oscilaciones. El mismo trabajo se realizó a continuación excitando solamente con el haz violeta.

3.1.3. Preparación de muestras

Las pruebas en el sistema LT se realizaron con el colorante de baja toxicidad naranja II (*Acid Orange 7*, CAS 633-96-5), el cual posee absorbancias del mismo orden en las longitudes de onda de las dos excitaciones. En la figura 3.5 se muestra el espectro de absorción de una solución acuosa de naranja II, obtenido con un espectrómetro para visible Avantes AvaSpec-3648 de resolución espectral 2 nm. Como fuente de luz se utiliza una lámpara de tungsteno-halógeno AvaLight-HAL-MINI alimentada con 12 V de corriente continua, que emite en un rango de 360 nm a 2500 nm. En la figura 3.5 se grafica la absorbancia A ,

3.1 Dispositivo experimental

definida por

$$A = -\log_{10} T = -\log_{10} (I/I_0)$$

donde la transmitancia $T = I/I_0$ se define como la relación entre los datos obtenidos por el espectrómetro, que son la intensidad de luz I detectada en presencia de colorante y la intensidad de fondo I_0 . Experimentalmente, se obtienen coeficientes de extinción máxicos de $40,2 \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ L}$ a 405 nm y $36,3 \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ L}$ a 532 nm .

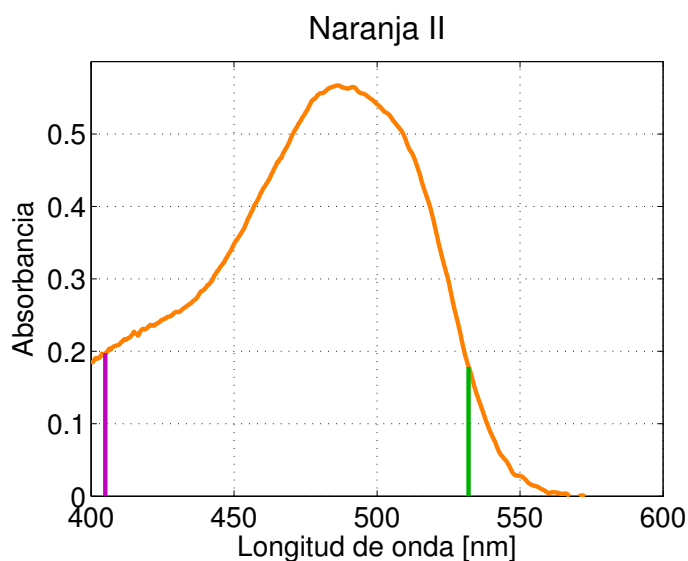


Figura 3.5.: Espectro de absorción de una solución acuosa del colorante naranja II. Con segmentos verticales se indican las longitudes de onda correspondientes a los haces de excitación violeta (405 nm) y verde (532 nm).

Para probar el sistema LT, se propone obtener una calibración de su respuesta ante soluciones patrón conocidas. En primer lugar se elabora una solución madre de $0,0085(1) \text{ g}$ de naranja II en 100 mL de agua pura desionizada. Cada muestra a analizar se prepara diluyendo un volumen conocido de solución madre en 10 mL de agua desionizada. Este procedimiento se repite para preparar varias soluciones acuosas de naranja II de concentraciones conocidas. Particularmente, la muestra utilizada en la alineación del dispositivo LT era de 9 mg L^{-1} . Para la obtención del espectro de absorción con el espectrómetro (figura 3.5) se utilizó una solución un orden de magnitud más concentrada para que pudiera ser detectada. La masa de colorante se determinó con una balanza digital analítica Radwag AS-220 R2. Las soluciones fueron preparadas en matraces aforados y los volúmenes para la dilución se midieron con micropipetas automáticas. Todo el material de vidrio utilizado se lavó antes de cada uso, dejando reposar los elementos en una solución

al 2% de detergente alcalino (Cicarelli) durante 24 horas. Pasado este tiempo, el material se enjuagó numerosas veces con agua desionizada y etanol absoluto (Cicarelli P.A.).

3.1.4. Sistema de adquisición

Con el objetivo de reemplazar dispositivos tales como amplificadores *lock-in* u osciloscopios para la adquisición y digitalización de la señal, se incorporó una placa microcontroladora Arduino Mega 2560, que posee entradas analógicas para tensiones entre 0 y 5 V. Como dichas entradas son de 10 bits, la resolución en tensión se limita a $5\text{ V}/2^{10} \approx 4,88\text{ mV}$, que es insuficiente para la adquisición de señales en el dispositivo LT diseñado. Por este motivo, se agregó a la placa Arduino un conversor analógico-digital externo Adafruit ADS1115, que le permite realizar adquisiciones con resolución de 15 bits y posee un amplificador de ganancia programable. No obstante, la placa Arduino presenta algunas limitaciones: posee poca memoria para almacenar datos (8 kB de RAM) y la transferencia a la PC es por un puerto USB, que resulta relativamente lento, tomando del orden de un segundo para transferir 1024 números de 15 bits.

Para probar la adquisición con Arduino, se utilizó un generador de funciones Siglent SDG1050 para introducir señales de distintas formas y amplitudes con frecuencias por debajo de los 10 Hz. En todos los casos pudo verse que la adquisición respeta la forma y amplitud de la señal programada y que los tiempos totales de medición son compatibles con una frecuencia de muestreo de 111 Hz. Si bien este valor es mucho menor que los que permite un osciloscopio convencional, se lo considera suficiente para la adquisición de señales LT resueltas en el tiempo, ya que la modulación de las excitaciones se realiza a frecuencias mucho menores.

Una de las características de la medición con osciloscopio es que permite promediar pantallas antes de la adquisición para aminorar el ruido. Con el objetivo de emular esta capacidad, se desarrolló a tal fin un código en el *sketch* para la placa Arduino. El algoritmo encuentra el nivel de disparo de forma automática para que cada adquisición esté en fase con la anterior, al igual que en un osciloscopio. Luego mide un número prefijado de ventanas temporales, o series de datos de aproximadamente un segundo de duración, las promedia aritméticamente y el resultado se transfiere a la PC. En la figura 3.6 se observa una señal de lente térmica generada por excitación verde en una muestra de naranja II diluido, promediada y adquirida con Arduino. Allí se evidencia que la forma de la señal no responde estrictamente a la prevista en las simulaciones (sección 2.2.2, figura 2.5) ya que el perfil temporal de emisión del haz no sigue exactamente la onda cuadrada que lo modula.

3.1 Dispositivo experimental

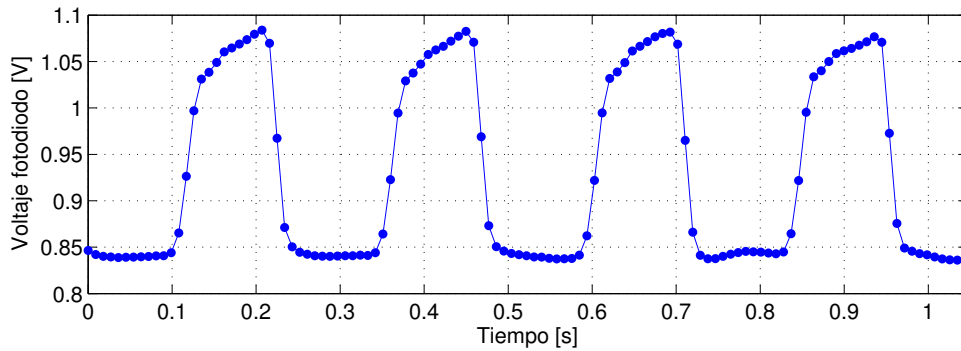


Figura 3.6.: Señal LT de longitud de onda única adquirida con Arduino Mega 2560 y promediada 8 veces.

Una limitación de esta metodología es que sólo es útil cuando el período de la señal es fácilmente identificable, su amplitud varía poco y, más crucialmente, la señal tiene un solo intervalo de subida (o bajada) en cada período. Por ello, no puede ser utilizada en presencia de varias frecuencias de excitación, en cuyo caso la señal es como se muestra en la figura 3.7. En este caso, en lugar de promediar señales de corta duración, se realiza una única adquisición con la mayor duración posible para realizar estadística con las amplitudes de señal de lente térmica. Debido a la limitación de memoria de la placa Arduino, el número máximo de muestras que se pueden adquirir antes de transferir a la PC es del orden de $N = 1024$.

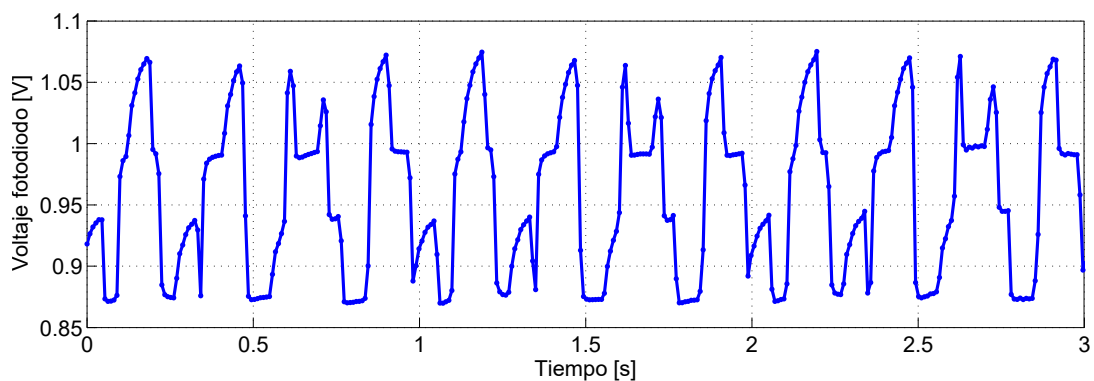


Figura 3.7.: Señal LT multilongitud de onda típica adquirida con Arduino Mega 2560. La adquisición dura aproximadamente 9 s; por claridad, se muestra únicamente un recorte. La frecuencia de muestreo resulta de 111 Hz.

3.2. Resultados

En esta sección se prueba la respuesta del sistema LT para muestras de colorantes. Particularmente, se analiza la linealidad de la señal con respecto a las dos longitudes de onda de excitación. Para ello se realiza una calibración con naranja II para encontrar el límite de detección y determinar si el dispositivo construido es adecuado para detección de trazas. Además, se propone un método de análisis por espectro de Fourier para individualizar la contribución de cada longitud de onda a la señal LT.

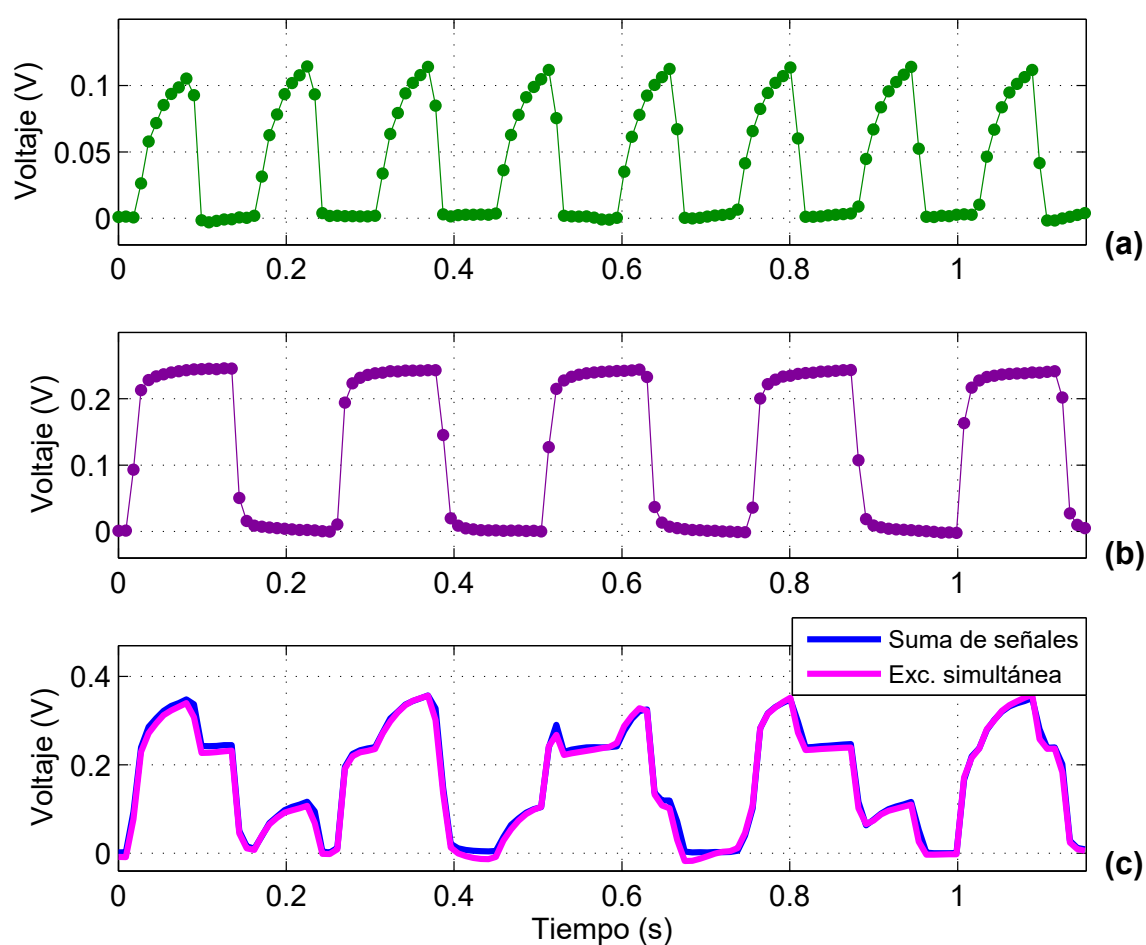


Figura 3.8.: Adquisición de la intensidad de haz de prueba registrada por el fotodiodo para (a) excitación verde (b) excitación violeta y (c) excitación simultánea de ambos haces, sobre una muestra de solución acuosa de naranja II $3,4 \text{ mg L}^{-1}$. En (c) se grafica, además, la suma de los gráficos de (a) y (b). En todos los casos se resta la intensidad de base para facilitar la comparación.

En la figura 3.8 se muestran ejemplos de adquisiciones de la intensidad de luz del haz de prueba registrada por el fotodiodo para una muestra con solución acuosa de naranja II $3,4 \text{ mg L}^{-1}$, al ser excitada con cada láser por separado (fig. 3.8a y b) y simultáneamente con ambos haces (fig. 3.8c). Además se grafica la sumatoria de las señales producidas por cada excitación individualmente, y se observa que existe coincidencia con la señal obtenida con excitación simultánea. Por claridad, se ha restado la intensidad de base a todas las señales para facilitar la superposición. Esto sugiere que existen condiciones dentro del experimento realizado en las que puede considerarse que el sistema LT se comporta de forma lineal con respecto a las distintas excitaciones: es decir, que cada láser contribuye a la señal de forma independiente.

3.2.1. Linealidad

La teoría y simulaciones del capítulo 2 predicen (sección 2.3.3) que el sistema LT multilongitud de onda tiene una respuesta lineal en las excitaciones a distintas longitudes de onda para absorbancias suficientemente pequeñas. Con esto se quiere indicar que la señal de LT producida por irradiación multilongitud de onda simultánea puede obtenerse simplemente como la sumatoria de las señales LT obtenidas si se excitara el sistema con una excitación a la vez. No obstante, el modelo también indica que surgen contribuciones no lineales significativas al aumentar la absorbancia. En esta sección se busca determinar empíricamente, dentro de las condiciones de nuestro experimento, en qué rango de concentraciones de colorante (que determinan las absorbancias de la muestras) puede considerarse que la señal con excitación multilongitud de onda verifica (o no) dicha propiedad de linealidad.

La posibilidad de modular electrónicamente cada haz a una frecuencia distinta permite generar una respuesta temporal en la que se pueda individualizar la contribución a la señal LT de cada longitud de onda, sin necesidad de interrumpir un láser de forma manual. Como se ve en la figura 3.7, al modular el haz verde a 7 Hz y el violeta a 4 Hz, en una adquisición de $N = 1024$ muestras (que dura unos 9 s), se pueden observar numerosos ciclos donde sólo una de las lentes térmicas está formada y otros donde ambas están formadas simultáneamente.

A partir de una concentración determinada de naranja II, se preparan tres muestras de forma idéntica. Para cada una de ellas se realiza una adquisición y se obtienen señales LT

s_{LTj} individuales para cada longitud de onda λ_j , definidas como:

$$s_{LTj} = \frac{I_{LT} - I_0}{I_0}, \quad (3.1)$$

donde I_{LT} es la máxima intensidad de luz en los instantes en que la respectiva lente está formada e I_0 es la intensidad de base. Como se señaló anteriormente, esta forma de definir la señal elimina la dependencia respecto de los parámetros del haz de prueba y la respuesta del detector (incluyendo pérdidas en la fibra óptica). De cada adquisición se obtienen múltiples valores, así que se toma el promedio de estos como valor representativo de s_{LTj} y su desviación estándar como incerteza. Por otro lado, se obtienen de manera análoga valores de señal s_{LT} a excitación simultánea, obtenidas a partir de la intensidad cuando ambas lentes se encuentran simultáneamente formadas.

En la figura 3.9 se muestra un gráfico de señales de lente térmica a excitaciones individuales y simultáneas, para un rango de concentraciones de naranja II. Cada par de barras corresponde a una muestra analizada. Las señales s_{LTj} individuales se apilan en una única barra para facilitar la comparación de $s_{LT1} + s_{LT2}$ con la señal producida por excitación simultánea. Para cada concentración C se muestran los datos correspondientes a las tres muestras por separado, ya que la potencia media de los láseres P_j , que determina la magnitud de la señal, en general varía de una a otra. En este sentido, las diferencias que pueden observarse en señales a igual concentración, se deben principalmente a dicha variación de P_j . Por este mismo motivo es esperable también que la señal no sea necesariamente proporcional a C . Esto se evidencia, por ejemplo, en las muestras de mayor concentración ($C \geq 3,4 \text{ mg L}^{-1}$), donde la potencia del haz violeta aumenta significativamente respecto de las anteriores.

En el gráfico de la figura 3.9 se observa que la señal de lente térmica cuando los dos láseres están simultáneamente encendidos es indistinguible de la suma de las señales generadas por cada haz individualmente. Por lo tanto, se puede considerar que, dentro de la incerteza experimental, el sistema empleado presenta linealidad con respecto a las excitaciones a distintas longitudes de onda. Esta conclusión tiene validez en todo el rango de concentraciones analizadas de naranja II, y para las potencias medias de emisión medidas, que están comprendidas entre 25 mW y 40 mW. Según el estudio teórico realizado en sección 2.3.3, la linealidad de la señal de lente térmica mejora al disminuir la absorbancia, de manera que esta propiedad se mantiene válida para concentraciones menores. Esto es especialmente importante teniendo en cuenta que la mayor utilidad de la técnica de LT es para análisis de muestras muy diluidas o a nivel de trazas.

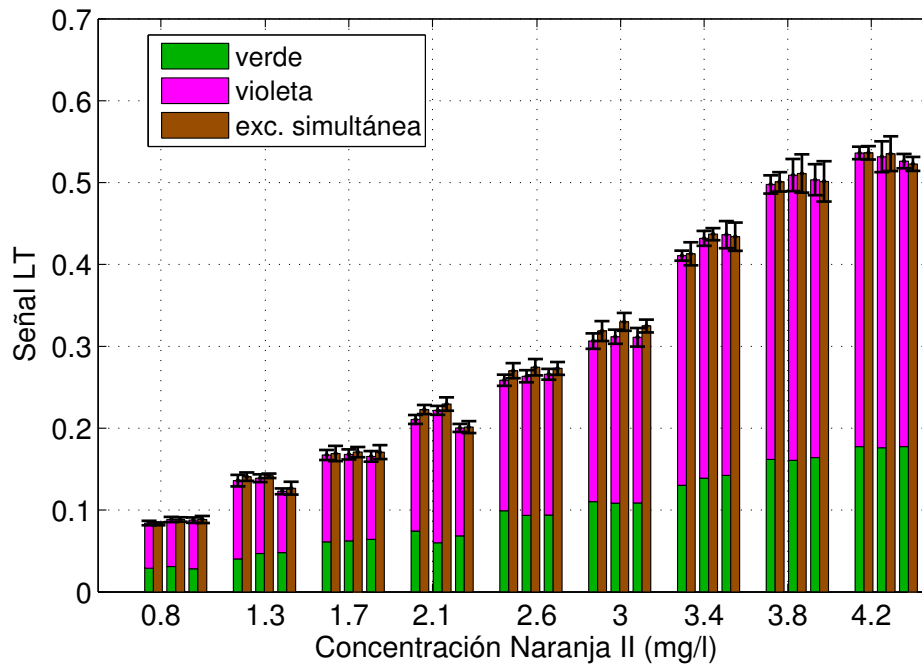


Figura 3.9.: Señales de lente térmica correspondientes a muestras de naranja II excitado simultáneamente con láseres verde y violeta. En cada caso se muestran las señales producidas por cada excitación individualmente (barras apiladas) y por la excitación simultánea. Para cada concentración, se analizaron tres muestras. Cada par de barras corresponde a una muestra.

Se destacan dos aspectos importantes de estos resultados. En primer lugar, el rango de concentraciones donde el sistema presenta linealidad es más amplio que el que se esperaba de acuerdo al análisis teórico realizado en la sección 2.3.3. En efecto, para una de las concentraciones más elevadas, $C = 3,8 \text{ mg L}^{-1}$, se estima que los parámetros de intensidad de lente térmica (definidos en ecuación (2.13), sección 2.1) verifican $\theta_1 \approx -1,5$ y $\theta_2 \approx -1$. En las condiciones antes simuladas, se deduce de allí una diferencia relativa entre la señal simultánea y la sumatoria de señales individuales superior al 15% (ver figura 2.11). En segundo lugar, las amplitudes de señal LT observadas en la figura 3.9 son significativamente menores que las obtenidas en el capítulo 2 para los correspondientes valores de θ_j (ver, por ejemplo, figura 2.9). Sin embargo, debe tenerse en cuenta que las simulaciones realizadas corresponden a un determinado conjunto de valores de los parámetros geométricos relacionados con el enfoque de los haces, que no necesariamente son los mismos que en el montaje realizado experimentalmente. Como se vio en la sección 2.4, la geometría del sistema afecta muy significativamente los valores de señal LT. En la figura 3.4 puede observarse que las distancias entre los planos focales y las cinturas de

haz son menores que en los casos simulados, lo cual es consistente con una disminución en la magnitud de las señales (ver figuras 2.13 y 2.14). Además resultaría de interés investigar cómo la geometría influye en el rango de absorbancias para las cuales se verifica linealidad.

En general, la determinación cuantitativa de los parámetros geométricos exactos del enfoque de un sistema LT (incluyendo las cinturas de los haces enfocados y las posiciones de sus planos focales con respecto a la cubeta) es una tarea ardua y una fuente de error considerable[44, 46]. Se debe considerar también que los modelos de formación y detección de lente térmica y las determinaciones de perfiles espaciales y enfoque de los haces suponen que son gaussianos en modo TEM_{00} , lo cual puede dejar de ser válido según la calidad de la fuente. Por estos motivos, es muy importante realizar una calibración del sistema para caracterizar su respuesta ante muestras con la sustancia absorbente de interés, lo cual permitirá determinar la sensibilidad del sistema y su límite de detección.

3.2.2. Calibración y límites de detección

Para calibrar un dispositivo LT para detección de un determinado compuesto, se investiga, para cada longitud de onda de excitación λ_j , la relación entre la señal de lente térmica s_{LTj} que ésta produce y la concentración C de la sustancia absorbente. Sin embargo, como se afirmó anteriormente, s_{LTj} se ve afectada por la potencia de excitación P_j . Como ésta puede variar a lo largo del experimento, se la monitorea para normalizar la s_{LTj} . Si, en aproximación al orden más bajo, la señal es proporcional a la potencia y a la concentración:

$$s_{LTj} = k_j P_j C$$

entonces

$$\frac{s_{LTj}}{P_j} = k_j C.$$

De esta manera, al estudiar la señal normalizada s_{LTj}/P_j se puede obtener una constante de calibración k_j que depende de la excitación λ_j , la sustancia absorbente, el montaje y la alineación del dispositivo LT, pero es independiente de la potencia del haz de excitación. Esta normalización permite, a su vez, agrupar mediciones de distintas muestras a igual concentración, aunque haya variación en la potencia.

Con respecto a la excitación simultánea, corresponde realizar una observación impor-

tante. En la sección anterior 3.2.1 se buscó comparar aquella con la suma de señales LT individuales. En la misma aproximación que antes, se tiene

$$s_{LT1} + s_{LT2} = (k_1 P_1 + k_2 P_2) C.$$

Como P_1 y P_2 pueden variar de forma independiente a medida que se analizan distintas muestras, no es posible normalizar la suma de señales en general. Por este motivo, para realizar dicha comparación en el gráfico de la figura 3.9, no se normalizan las s_{LTj} .

En la sección 3.2.1 anterior se concluyó que, dentro de las condiciones del experimento, cada excitación contribuye a la señal de forma independiente. Esto permite utilizar un método de separación de señales por espectro. Al modular cada haz de excitación a una frecuencia distinta, la magnitud de la señal LT generada por cada uno puede ser diferenciada por análisis de Fourier. Así, para obtener la s_{LTj} correspondiente a cada longitud de onda de excitación, se halla la transformada rápida de Fourier (FFT) de la señal adquirida del fotodetector y se considera como s_{LTj} a la amplitud espectral correspondiente a su frecuencia de modulación. Para el estudio de la sección 3.2.1 se registraron las amplitudes de pico cuando solo una lente térmica estaba formada a la vez, pero este proceso es muy difícil de automatizar y podría volverse imposible al aumentar la cantidad de longitudes de onda de excitación simultánea. En cambio, el análisis por espectro (de frecuencias de modulación) permite obtener las s_{LTj} de todas las longitudes de onda presentes en una única ventana temporal, de una forma más representativa (ya que obtiene información no sólo de los ciclos donde sólo una excitación está presente sino durante todo el muestreo) y automática.

Dada la dificultad de promediar adquisiciones para aminorar los efectos del ruido, se decide mejorar la precisión del análisis por FFT realizando una única adquisición de la mayor duración posible. Con una frecuencia de muestreo de $f_m = 111$ Hz y $N = 1024$ muestras por adquisición, la resolución espectral de la FFT resulta de $\delta f = f_m/N \approx 0,108$ Hz. En la figura 3.10 se muestran las amplitudes de FFT para dos adquisiciones con naranja II a distintas concentraciones, donde se distinguen adecuadamente las contribuciones producidas por las excitaciones violeta y verde, moduladas a 4 Hz y 7 Hz respectivamente.

En este contexto, definimos la señal de lente térmica, para cada excitación, como la amplitud espectral, dividida por I_0 (la intensidad base del haz de prueba) y normalizada por la potencia del haz P_j . Experimentalmente este procedimiento se repite analizando tres muestras preparadas de modo idéntico, y la incerteza en la señal se define como la

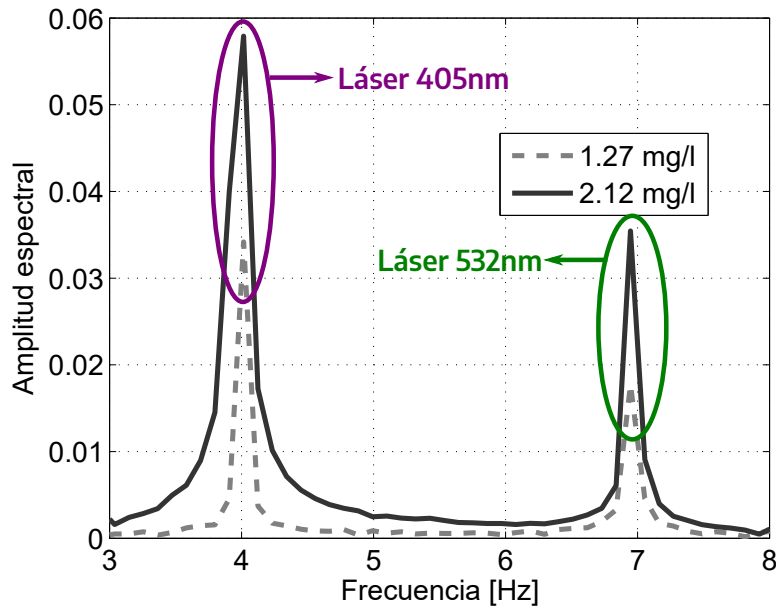


Figura 3.10.: Amplitud espectral de Fourier obtenida a partir de FFT de señales correspondientes a dos concentraciones diferentes de naranja II. Cada pico espectral se identifica con la excitación que está modulada a la frecuencia correspondiente (405 nm y 532 nm modulados a 4 Hz y 7 Hz, respectivamente).

desviación estándar entre los tres resultados. Obsérvese que esta definición no coincide con la señal dada por amplitud de intensidad en el dominio temporal, ecuación (3.1). Sin embargo, si la señal producida por cada excitación mantiene su forma temporal a lo largo de la experiencia, entonces ambas cantidades diferirán únicamente en un factor constante que es absorbido en la constante de calibración.

En la figura 3.11 se muestra la calibración de señal de lente térmica normalizada en función de la concentración de naranja II para las dos longitudes de onda con sus respectivos ajustes lineales. La sensibilidad de la técnica está dada por las pendientes de las rectas (iguales a las constantes de calibración k_j). Los datos a concentración nula corresponden a la señal producida por el solvente (esto es, para muestras de agua pura sin agregado alguno de compuesto absorbente), denominada señal de fondo.

La calibración permite determinar el límite de detección, definido para cada longitud de onda λ_j como

$$LD_j = \frac{3\sigma_j}{k_j}$$

donde σ_j es la desviación estándar de la señal de fondo. Esta cantidad se interpreta como

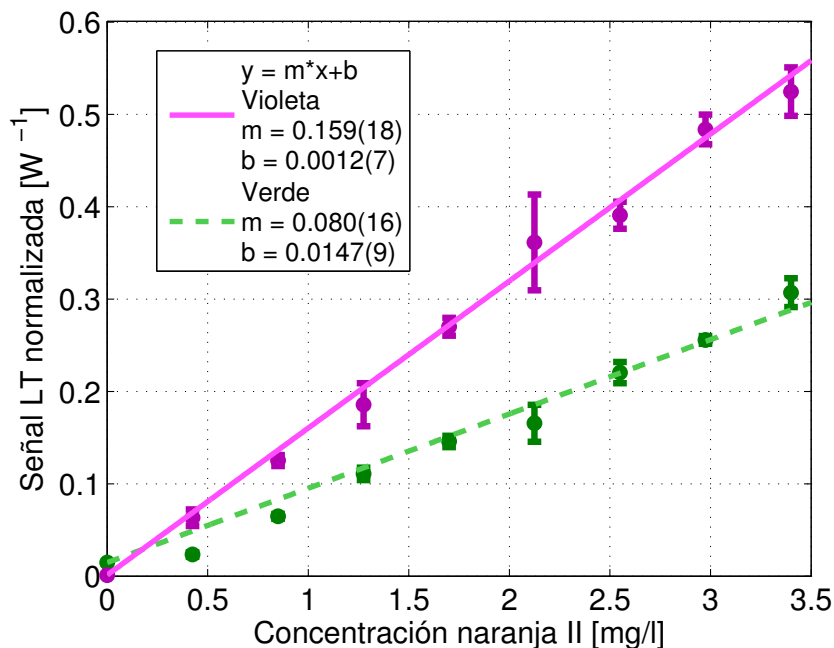


Figura 3.11.: Curvas de calibración de señal de lente térmica (definida a partir de amplitud espectral) en función de concentración de colorante naranja II, para cada longitud de onda de excitación.

la concentración de compuesto que debería tener una muestra para que la s_{LT} generada sea distinguible de la señal de fondo con un nivel de confianza de 99,7%. Los límites de detección obtenidos resultan ser $LD_{verde} = (33 \pm 7) \mu\text{g L}^{-1}$ y $LD_{violeta} = (13,0 \pm 1,5) \mu\text{g L}^{-1}$. De este modo, se pudo comprobar que el dispositivo permite la medición en dos longitudes de onda simultáneamente con alta sensibilidad, dada la linealidad de s_{LT} respecto de la absorbancia. Esto sugiere que el sistema propuesto es adecuado para monitoreo de trazas.

3.2.3. Mezcla de sustancias absorbentes

Debido a que las soluciones con las que se trabaja en LT son muy diluidas, y dadas las conclusiones de la sección 3.2.1, es razonable suponer que, ante la presencia de varios compuestos absorbentes, si no ocurren reacciones químicas, la señal LT producida por cada uno al irradiar la solución es la combinación lineal de las que habría al medir cada sustancia en forma independiente. El sistema multilongitud de onda permite poner a prueba esta suposición. Para ello, se realizó una calibración empleando muestras de naranja II diluido en agua pura con un agregado del colorante violeta de genciana (VG). Éste es un

colorante de baja toxicidad no fluorescente, que absorbe en 532 nm pero no en 405 nm. Su espectro de absorción se muestra en la figura 3.12.

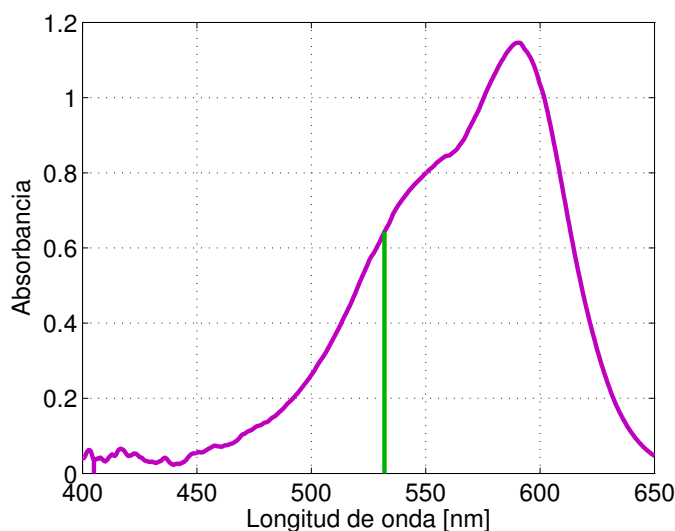


Figura 3.12.: Espectro de absorción de una solución acuosa del colorante violeta de genciana. Con segmentos verticales se indican las longitudes de onda correspondientes a los haces de excitación violeta (405 nm) y verde (532 nm). Se observan fluctuaciones cerca de 400 nm debido a que la absorbancia es muy pequeña y esa longitud de onda es cercana al límite inferior del espectro de emisión de la fuente de luz.

Se elaboran soluciones acuosas a concentraciones variables de naranja II, tales que la de VG es de $300 \mu\text{g L}^{-1}$ en todas ellas. En este caso, el VG actúa como un compuesto secundario absorbente para la excitación verde, y se supone que la absorción en violeta es despreciable. El resultado puede observarse en la figura 3.13. La señal LT se obtiene a partir de las amplitudes espectrales como en la sección anterior. Al comparar los parámetros del ajuste lineal con la calibración para naranja II (figura 3.11), no se observan cambios significativos en las constantes de calibración (es decir, en las pendientes de los ajustes), sino un corrimiento en la curva correspondiente a la excitación verde, que es justamente la absorbida por el VG agregado. Esto sugiere que la señal (normalizada) se puede escribir como

$$s_{LT} = F + k^{(NII)}C_{NII} + k^{(VG)}C_{VG} \quad (3.2)$$

donde $k^{(NII)}$ y $k^{(VG)}$ son las constantes de calibración para naranja II y violeta de genciana, respectivamente, y C_{NII} y C_{VG} sus concentraciones. F es la señal de fondo debida a la absorción del solvente.

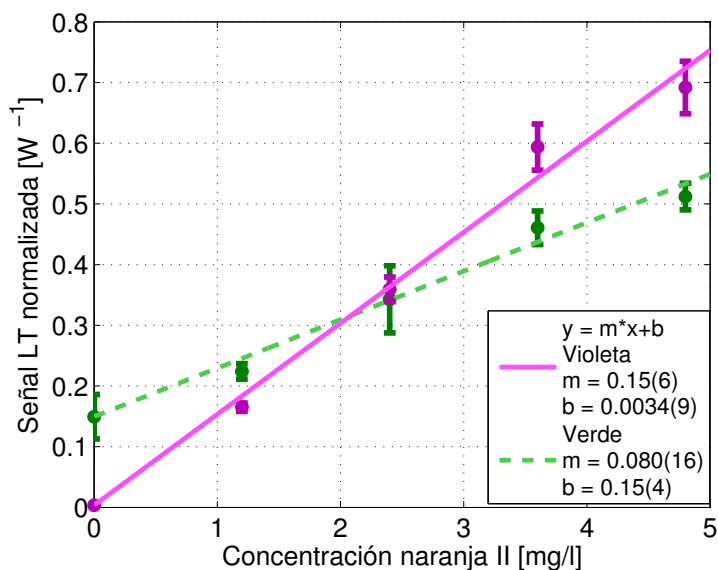


Figura 3.13.: Curvas de calibración de señal de lente térmica en función de concentración de colorante naranja II en un fondo de agua desionizada con violeta de genciana a $300 \mu\text{g L}^{-1}$ en todas la muestras.

Si se considera la excitación violeta, resulta que el límite de detección para esta nueva calibración es de $(19 \pm 8) \mu\text{g L}^{-1}$, que es indistinguible del obtenido anteriormente. Es decir, la presencia del VG como sustancia interferente no afecta significativamente el límite de detección en 405 nm , donde no absorbe. Por otro lado, en el caso de la excitación verde, el agregado de VG no sólo afecta la señal en ausencia de naranja II sino también su desviación estándar de manera considerable, por lo que el límite de detección supera 1 mg L^{-1} . Esto podría deberse a incertezas en el armado de las soluciones con sustancia interferente.

La figura 3.14 muestra una calibración de violeta de genciana para excitación verde, para la cual se obtiene un límite de detección de $(25 \pm 1) \mu\text{g L}^{-1}$. A partir de ella es posible recuperar la concentración de VG en las muestras con los compuestos absorbentes mezclados. Tomando la ordenada al origen (con incerteza) del ajuste para la excitación verde en la figura 3.13 como señal LT en el ajuste de la figura 3.14, se deduce una concentración de VG de $(340 \pm 110) \mu\text{g L}^{-1}$. El intervalo incluye al valor de referencia con que se prepararon las muestras ($300 \mu\text{g L}^{-1}$) aunque el error es elevado, debido principalmente a la incerteza en la ordenada al origen en el ajuste de la calibración 3.13. Ésta podría mejorarse realizando una calibración con más puntos en 3.13 para disminuir la incerteza de los parámetros del ajuste. De todas maneras, los resultados encontrados muestran la posibilidad que ofrece el sistema multilongitud de onda para medir dos sustancias simul-

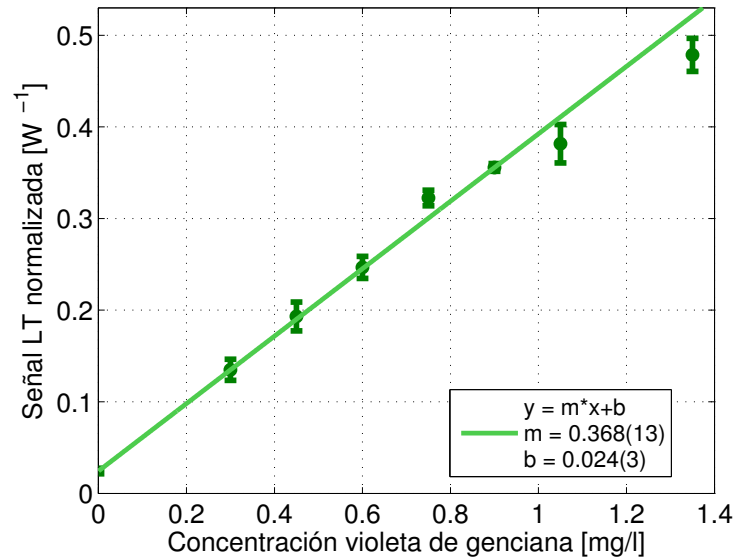


Figura 3.14.: Curva de calibración de señal de lente térmica en función de concentración de violeta de genciana en solución acuosa, para excitación a 532 nm.

táneamente, a partir de sendas calibraciones, lo que contribuye a mejorar la selectividad de la técnica LT.

3.3. Conclusiones parciales

En este capítulo se ha mostrado el desarrollo de un dispositivo experimental LT multilongitud de onda que busca constituir un sistema compacto, portátil, con equipamiento de bajo costo y un montaje de menor complejidad. A tales fines, se introdujeron punteros láser modulados electrónicamente para lograr una excitación multilongitud de onda verdaderamente simultánea. El montaje incorpora una única lente de enfoque de distancia focal corta y una fibra óptica a modo de *pinhole*, lo que permite acortar las distancias características del sistema, volviéndolo más compacto y de alineación más sencilla. El sistema de adquisición se basa en una placa microcontroladora Arduino que reemplaza a otros equipos más costosos (osciloscopio u amplificador *lock-in*). El funcionamiento del dispositivo se probó con un colorante de baja toxicidad en solución acuosa. Se observó la forma característica de la intensidad del haz de prueba registrada por el fotodetector y se determinó que la señal de lente térmica ante excitación multilongitud de onda simultánea resultó coincidente con la sumatoria de las señales producidas por cada excitación en forma individual en las condiciones estudiadas. Esta propiedad de linealidad

3.3 Conclusiones parciales

se aprovechó para proponer un método de separación de señales por espectro, que permite individualizar la contribución a la señal por parte de cada longitud de onda, incluso durante excitación simultánea. Esto es posible gracias a la posibilidad de modular cada haz a una frecuencia distinta. Finalmente, se realizaron calibraciones con colorantes, se determinaron límites de detección que indican que el sistema construido es adecuado para detección de trazas y se realizó una prueba de determinación de una mezcla de sustancias absorbentes para ilustrar una posibilidad que ofrece el sistema multilongitud de onda para mejorar la selectividad de la técnica LT.

4. Conclusiones y perspectivas

La espectroscopía de lente térmica (LT) es una técnica fototérmica que involucra la excitación óptica de muestras absorbentes con radiación láser. Su sensibilidad es relativamente mayor que la de métodos espectroscópicos convencionales por transmisión o reflexión ya que su detección (la señal LT) se basa directamente en la energía absorbida. Esto resulta en una técnica altamente sensible y con bajo límite de detección y potencialidad para realizar análisis de trazas de sustancias químicas, tanto en forma independiente como en combinación con otras como colorimetría, análisis por inyección de flujo (FIA) y cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC). Una de sus limitaciones más importantes es su baja selectividad, debido a que la mayoría de los dispositivos emplean una única longitud de onda de excitación. En respuesta a esto se introdujeron diseños con excitación sintonizable, pero su incapacidad de analizar distintas longitudes de onda en forma simultánea excluye diversas aplicaciones. Por otro lado, los dispositivos propuestos han resultado ser amplios, voluminosos y de elevado costo en comparación con los espectrofotómetros comerciales convencionales, lo cual dificulta su uso fuera de un laboratorio especializado, como ser en aplicaciones comerciales o territoriales (tales como monitoreo de aguas *in situ*). Por este motivo, resulta de interés el desarrollo de un dispositivo LT con excitación multilongitud de onda simultánea, que sea compacto, portátil y de menor costo y complejidad pero que al mismo tiempo mantenga una elevada sensibilidad y un bajo límite de detección y apto para la medición de trazas. En este trabajo se ha abordado el estudio de un tal sistema LT desde los puntos de vista teórico y experimental para conocer sus alcances y limitaciones.

En primera instancia, se desarrolló una descripción teórica de la formación y detección de LT en condiciones más generales que otros modelos teóricos disponibles. Esto permitió estudiar sistemas compactos, altamente enfocados y con excitación multilongitud de onda simultánea. Una de las características más importantes del modelo es la consideración del carácter aberrante de la lente térmica y de los efectos de difracción que, en las condiciones buscadas, devienen muy significativos y son muchas veces ignorados, utilizando en su lugar la aproximación parabólica, ampliamente divulgada. Particularmente,

el efecto de la lente térmica se modela como un corrimiento de fase variable que se introduce en el campo eléctrico del haz de prueba. Además se toma en cuenta el tamaño finito de la cubeta con respecto a los haces, la convección en las paredes normales a la propagación y la posible atenuación de la excitación al atravesar la sustancia absorbente. La teoría desarrollada se utiliza para obtener el resultado de la señal de lente térmica en un dispositivo simulado con las características buscadas. Se observó la forma temporal de la señal correspondiente a excitación modulada, como ondas cuasi-cuadradas y se determinó la dependencia de la amplitud en el estado estacionario con el parámetro θ_j de intensidad de lente térmica (determinado, entre otros, por la absorbancia de la muestra y la potencia de radiación). Se logró recuperar el límite de camino óptico corto y campo lejano caracterizado en otros trabajos que introducen la teoría de lente aberrante. Se investigó el error cometido al aproximar linealmente los desfases introducidos por la LT en los campos eléctricos, obteniéndose que la expresión a primer orden sin términos cruzados en los desfases resulta adecuada. En los sistemas multilongitud de onda resulta de gran interés determinar bajo qué condiciones la señal LT s_{LT} producida por excitación simultánea puede expresarse linealmente como la sumatoria de las señales $s_{LT}^{(j)}$ generadas por cada excitación en forma independiente, lo cual es muy importante para el análisis espectroscópico. El modelo desarrollado fue empleado para determinar la diferencia entre la señal simultánea s_{LT} y la suma de las individuales $s_{LT}^{(j)}$ según el parámetro de intensidad θ_j . Se encontró un rango de parámetros de intensidad θ_j donde esta alinealidad se vuelve despreciable, y se evidenció que esto ocurre para θ_j pequeños, particularmente en condiciones de medición de trazas. Finalmente, el modelo ha permitido investigar la dependencia de la $s_{LT}^{(j)}$ con respecto a parámetros geométricos del dispositivo, tales como la cintura del haz de excitación, la distancia al plano de observación y las posiciones de los planos focales de los haces de excitación y de prueba. Se destaca allí, por un lado, que el uso de haces altamente enfocados permite alcanzar una condición de observación en campo lejano a pocos centímetros de la cubeta que contiene la muestra. Por el otro, se ha encontrado que la condición $z_p - z_j = \pm\sqrt{3}z_{0p}$ (donde $z_p - z_j$ es la distancia entre los planos focales del haz de excitación y del haz de prueba y z_{0p} es la distancia de Rayleigh del haz de prueba), considerada por múltiples trabajos como la que optimiza la señal LT, deja de ser válida en el sistema altamente enfocado que se ha estudiado.

En segunda instancia, se llevó adelante el estudio experimental de un dispositivo LT con excitación multilongitud de onda simultánea compacto, de baja complejidad y costo reducido. Para ello se desarrolló un montaje a partir de punteros láser modulados electrónicamente como fuentes de excitación; una única lente de foco corto para lograr un

arreglo de haces altamente enfocados; y una fibra óptica que funciona a modo de abertura de área fija para coleccionar la luz del haz de prueba. Esto permite independizar el dispositivo de sistemas láser voluminosos y de alto costo, evita el uso de *choppers* o interruptores electrónicos que pueden complejizar el montaje, y permite reducir considerablemente las dimensiones del sistema, ya que la detección se realiza a los pocos centímetros de la muestra, lo cual también simplifica la alineación. Además, el sistema de adquisición se basa en una placa microcontroladora Arduino para reemplazar instrumentos tales como osciloscopio o amplificador *lock-in*. Las pruebas del dispositivo se realizaron con soluciones acuosas de colorante comercial preparadas en el laboratorio. Se observó la forma temporal de la señal LT modulada y se verificó que la respuesta del sistema ante excitación simultánea multilongitud de onda corresponde a la sumatoria de las señales originadas por las excitaciones independientes. Esta propiedad de linealidad se verificó para todo el rango de concentraciones empleadas, incluso para valores de θ_j significativamente mayores que los que predice la simulación teórica realizada. Además, las señales LT observadas tienen una magnitud significativamente inferior a los resultados modelados. Estas diferencias pueden deberse a que el sistema simulado no posee los parámetros geométricos del dispositivo montado en el laboratorio, los cuales son difíciles de determinar experimentalmente en forma precisa. La linealidad del sistema fue aprovechada para proponer un método de separación de señales por espectro, que permite individualizar la contribución a la señal por parte de cada longitud de onda. Por último, se realizaron calibraciones con colorantes que permitieron encontrar límites de detección adecuados para análisis a nivel de trazas y realizar pruebas para estudiar muestras con mezcla de sustancias absorbentes, ilustrando la mejora de la selectividad que ofrece el sistema LT multilongitud de onda.

Las perspectivas para investigaciones futuras a partir de este trabajo se presentan tanto en el aspecto teórico-computacional como en el experimental. Desde el punto de vista teórico, el modelo desarrollado supone que la contribución de cada longitud de onda de excitación sobre el efecto de lente térmica, es a través de una integral de difracción sobre un único plano, que se sitúa en el plano focal del haz de excitación. Esto es válido por lo menos en dos situaciones: (i) si las distancias de Rayleigh de los haces z_{0j} son mucho más cortas que las distancias entre los planos focales de las excitaciones, con lo cual cada LT se encuentra altamente localizada en el plano focal, y se puede despreciar su extensión a lo largo del eje óptico; (ii) si el camino óptico (el paso de la cubeta l) es mucho menor que las distancias de Rayleigh z_{0j} , z_{0p} , y que la distancia al plano de observación, lo cual permitiría despreciar la dimensión longitudinal de la cubeta. Sería de gran interés ampliar el modelo considerado en este trabajo de manera de abarcar un caso más general, que no

suponga que la contribución a la difracción del haz de prueba se localiza necesariamente en un único plano. En la sección 2.3.2 se determinó que la aproximación lineal del campo eléctrico E sin términos cruzados es adecuada:

$$E = E^{(0)} - i \sum_{j=1}^N E^{(j)}$$

(Ver ecuación 2.21). Aquí $E^{(0)}$ es el campo eléctrico del haz de prueba en ausencia de excitación y $E^{(j)}$ es su perturbación de primer orden, generada por la excitación con longitud de onda λ_j . Por lo tanto, una posibilidad para lograr lo buscado sería expresar $E^{(j)}$ como una sumatoria de contribuciones (cada una de ellas una integral de difracción) debidas a las variaciones de temperatura en los distintos elementos de longitud δz a lo largo de la cubeta.

Por otro lado, la teoría elaborada considera que la intensidad del haz de prueba se mide en el eje óptico. Esta suposición se funda en el hecho de que la posición de la abertura o *pinhole* de área fija se suele ajustar de manera de optimizar la señal detectada experimentalmente. Si se considera el modelo de lente parabólica, es claro que el máximo de intensidad ocurre en el eje óptico, pero esto podría dejar de ser cierto en el caso de sistemas donde los efectos de difracción son significativos, especialmente si la detección es en campo cercano (véase [48] para el caso de excitación pulsada). Sería interesante la realización de un estudio del perfil de intensidades del haz de prueba en el plano de observación bajo las condiciones propuestas en este trabajo para determinar la posición de los extremos de intensidad y si éstos ocurren en el eje óptico.

Una mejora que puede introducirse en el dispositivo experimental LT es el uso de un sistema de adquisición integrado con una FPGA. Por su mayor memoria interna, se podría realizar el procesamiento de la señal en la placa para automatizar la adquisición de señal. El uso de esta placa permite, además, medir a frecuencias de muestreo más elevadas. Esto haría posible incorporar nuevas longitudes de onda de excitación con frecuencias de modulación mayores, evitando superposición con los armónicos de las otras señales. En este sentido, el agregado de longitudes de onda permitiría el estudio de muestras de múltiples componentes en forma simultánea.

Liu y Franko han mostrado la posibilidad de hacer una experiencia LT basada en una fuente de excitación incoherente[53]. Por este motivo, se sugiere la posibilidad del diseño de un sistema basado en lámparas o LED de alta potencia. Esto requeriría adecuar el modelo para describir la formación de lente térmica a partir de haces con perfiles espaciales diferentes del gaussiano. Experimentalmente, esto requiere colimar el LED sin pérdida

excesiva de energía para lograr una elevada intensidad en el lugar de excitación, problema que aún no ha sido resuelto para sistemas de lente térmica.

A. Interferencia entre los haces de excitación

Una de las hipótesis más importantes para el tratamiento teórico de la formación de la lente térmica en una muestra (sección 2.1) es la no interferencia entre los haces correspondientes a distintas longitudes de onda de excitación. Es decir, se supone que la distribución de intensidades de un haz de excitación $I_k(r, z, t)$ está determinado independientemente de la presencia o no de otra excitación con longitud de onda λ_j , con $j \neq k$. Este apéndice utiliza material de las secciones 2.1, 2.2.2 y 2.3.

En principio, la excitación k podría generar una lente térmica que afecte apreciablemente la propagación de la excitación j y, por ende, modifique su distribución de intensidades $I_j(r, z, t)$ en la muestra. En este apéndice se muestran estimaciones de la magnitud de ese efecto considerando las excitaciones típicas ($j = 1$ violeta y $j = 2$ verde) correspondientes a la tabla (2.2). Se utiliza la teoría de lente aberrante con integral de difracción de Fresnel desarrollada en la sección (2.2.2) para calcular la amplitud compleja de campo eléctrico \tilde{E} del haz verde tras ser difractado por el haz violeta:

$$\tilde{E}(r_2, z_2) = \int_0^\infty dr_1 K_{12} e^{-i\Delta\phi_1} E_{\text{inc}}(r_1, z_1)$$

donde E_{inc} es el campo eléctrico incidente del haz verde, supuesto gaussiano en el modo TEM₀₀, evaluado en $z = z_1$ donde se forma la lente térmica producida por el haz violeta. El desfase $\Delta\phi_1(r_1, t)$ producido por el haz violeta se calcula a partir de la ecuación (2.12) de la sección 2.1, evaluada en el estado estacionario (sección 2.3).

En la figura A.1a se muestra la distribución de intensidades del haz verde difractado $\tilde{I}_2 = |\tilde{E}|^2$ en función de z sobre el eje óptico $r = 0$. Se observa un leve efecto de desenfoque, pues la intensidad máxima correspondiente al plano focal $z_2 = 0,5$ cm se desplaza unos 0,0032 cm más lejos. El perfil de intensidades en función de r en esta nueva posición se muestra en la figura A.1b. Allí, el ancho W_0 del haz se determina a partir del segundo momento del perfil de intensidades a lo largo de una coordenada cartesiana[54],

según

$$W_0 = 2\sqrt{\frac{\int d^2x I(x, y) x^2}{\int d^2x I(x, y)}} = \sqrt{2\frac{\int_0^{+\infty} dr r^3 I(r)}{\int_0^{+\infty} dr r I(r)}},$$

donde la segunda igualdad supone un haz con simetría de revolución. La integral se realiza numéricamente y se obtiene que W_0 es un 4,9% mayor que la cintura del haz original.

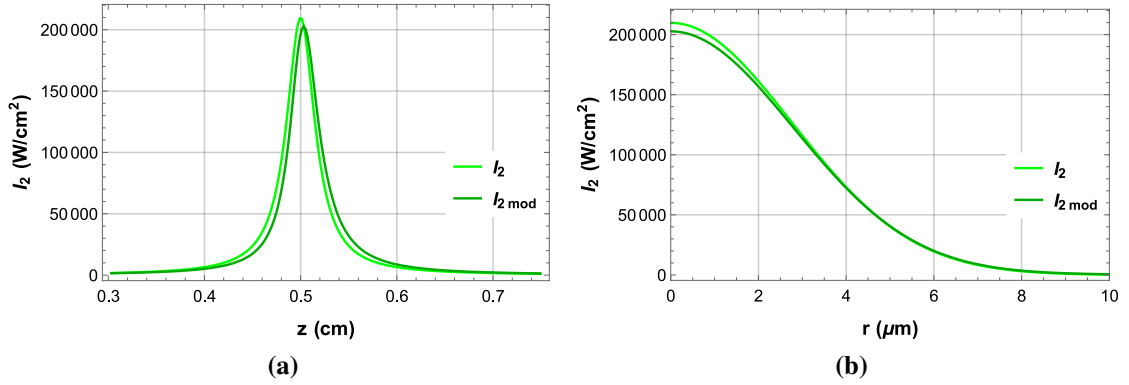


Figura A.1.: Modificación de la distribución de intensidades del haz verde I_2 debido a su difracción por la lente térmica producida por el haz violeta y su comparación con la función original. Los datos son los de tabla 2.2. **(a)** Intensidad en el eje óptico ($r = 0$) en función de la coordenada longitudinal z . El máximo de intensidad se desplaza 0,0032 cm en la dirección de propagación. **(b)** Perfil transversal de intensidades en la coordenada z de máxima intensidad.

Por lo tanto, corresponde evaluar cómo se ve afectada la señal de LT (2.37)

$$s_{LT} = \left| 1 - i \sum_{j=1}^2 \frac{E^{(j)}}{E^{(0)}} \right|^2 - 1$$

ante las modificaciones observadas en la distribución de intensidades del haz verde, en comparación con la señal que se calcula a partir de las funciones I_j originales. Para ello, se aplica la expresión de $E^{(j)}/E^{(0)}$ para el estado estacionario (2.31) corrigiendo la posición del plano focal del haz verde (a $\tilde{z}_1 = 0,5032$ cm) e incrementando su cintura w_{0j} en 4,9%. Como resultado, la señal LT se incrementa en un 0,7%, diferencia que se considera despreciable frente a los errores experimentales típicos, y que se vuelve incluso menor para muestras con absorbancias más pequeñas que las de la tabla 2.2 (con compuestos absorbentes disueltos a nivel de trazas).

B. Diferencia entre los modelos de lente parabólica y aberrante

En la sección 2.2.1 se mencionan los fundamentos de la aproximación de lente parabólica para el modelado de la lente térmica, y se afirma que sus hipótesis la vuelven inapropiada para el sistema altamente enfocado que se estudia en este trabajo. En este apéndice se busca ilustrar cuantitativamente los resultados de simular dicho modelo con los parámetros de las tablas 2.1 y 2.2, en comparación con la teoría de lente aberrante.

Según el modelo de lente parabólica, el efecto de la excitación es el de generar una lente con distancia focal efectiva dada por[2, pág. 303]

$$\frac{1}{f}(t) = -\frac{dn}{dT} \int_0^l dz \left. \frac{\partial^2 \delta T}{\partial r^2} \right|_{r=0}(z, t) \quad (\text{B.1})$$

Como se desprecian los efectos aberrantes de la lente, si el haz de prueba usado es gaussiano en modo TEM₀₀, su intensidad en el plano de observación tras atravesar la muestra puede hallarse usando óptica matricial[2, pág. 374]. De esta manera, si $z' = z_j - z_p$ es la distancia desde el plano focal del haz de prueba $z = z_p$ hasta el plano focal del haz de excitación $z = z_j$, se deduce que la señal de lente térmica es

$$s_{LT} = \frac{\frac{2z'}{f} - \frac{z'^2}{f^2}}{1 - \frac{2z'}{f} + \frac{z'^2}{f^2}} \quad (\text{B.2})$$

en la aproximación de campo lejano. Aquí se utiliza que la longitud de Rayleigh del haz de prueba z_{0p} y la distancia d entre la muestra y el plano de observación satisfacen $z_{0p} \ll |z'|$ y $d \gg |z'|$ respectivamente. Finalmente, para muestras suficientemente diluidas, se supone que el efecto fototérmico es débil y que es válida la aproximación de lente térmica larga $|z'/f| \ll 1$, bajo la cual

$$s_{LT} \approx \frac{2(z_j - z_p)}{f}. \quad (\text{B.3})$$

En esta ecuación se utiliza la solución al campo de temperaturas (2.11) hallada en la sección 2.1. Además, puesto que lo que se busca es cuantificar la amplitud de la señal de lente térmica tras un tiempo de encendido continuo, se trabajará aquí en el estado estacionario, de manera análoga a lo hecho en la sección 2.3.

Para hallar $1/f$, se tiene en cuenta, en primer lugar, que el único factor dependiente de r en el campo de temperaturas es la función gaussiana

$$e^{-\frac{2r^2}{w_j(z')^2 + 8D(t-t')}}.$$

para la cual

$$\left. \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left(e^{-\frac{2r^2}{w_j(z')^2 + 8D(t-t')}} \right) \right|_{r=0} = -\frac{4}{w_j(z')^2 + 8D(t-t')}.$$

En segundo lugar, cuando se realiza la integral con respecto a z (B.1), surge la función $\beta(z', \tau)$, estudiada en la sección 2.3, figura 2.7, considerando los parámetros geométricos del sistema dados en la tabla 2.1. De acuerdo con ello, para los tiempos de interés se considera válida la aproximación (2.30)

$$\beta(z', \tau) = \sum_p I_p Z_p(z') e^{-\nu_p^2 D(t-t')/l^2} \approx 1.$$

Además, en la forma temporal de la modulación se toma $f_j(t') = 1$ para representar excitación continua. Así, resulta

$$\frac{1}{f}(t) = \frac{dn}{dT} \frac{8P_j \alpha_j}{\pi C_p \rho} \int_0^t dt' \int_0^l dz' \frac{e^{-\alpha_j z'}}{[w_j(z')^2 + 8D(t-t')]^2}.$$

La integral con respecto a t' se puede resolver con el cambio de variables $u = w_j(z')^2 + 8D(t-t')$, obteniéndose

$$\int_0^t dt' \frac{1}{[w_j(z')^2 + 8D(t-t')]^2} = \frac{1}{8D} \left[\frac{1}{w_j(z')^2} - \frac{1}{w_j(z')^2 + 8Dt} \right]$$

Para aproximar el valor en el estado estacionario, se toma el límite cuando $t \rightarrow +\infty$, con

lo que resulta finalmente

$$\frac{1}{f}(t) = \frac{dn}{dT} \frac{P_j \alpha_j}{\pi \kappa} \int_0^l dz' \frac{e^{-\alpha_j z'}}{w_j(z')^2}. \quad (\text{B.4})$$

Se observa que la distancia focal de la lente térmica presenta el mismo signo que el coeficiente termoóptico dn/dT . Como los líquidos típicamente empleados como solventes disminuyen su índice de refracción ante un aumento de temperatura, la lente térmica así generada es divergente. También puede evidenciarse, para absorbancias α_j suficientemente pequeñas, la linealidad de $1/f$ y de la s_{LT} con respecto a α_j (por (B.3), válida dada la pequeñez de $1/f$).

En la figura B.1 se compara la señal de lente térmica de la excitación verde $j = 2$ obtenida según el modelo parabólico, tanto la expresión (B.2) como su aproximación (B.3), con el resultado de la teoría de lente aberrante desarrollada en las secciones 2.2.2 y 2.3. Los gráficos son en función de la absorbancia α_j . Allí se ve, en todos los casos, que el modelo parabólico sobreestima la señal de lente térmica para todo el rango de absorbancias. Las curvas correspondientes a (B.2) y (B.3) tienden a converger para α pequeño, lo que corresponde a una lente térmica de foco más largo y por lo tanto una mayor validez de la condición $|z'/f| \ll 1$. En la figura B.1b, en cambio, se muestra el cociente entre las señales (B.2) y (B.3) y el resultado del modelo aberrante. El gráfico pone de manifiesto que la sobreestimación de señal del modelo parabólico no está relacionada con la absorbancia de la muestra y que no desaparece en el límite de medición de trazas; antes bien, tiende a ser aproximadamente 3,12. La diferencia, en cambio, se explica porque este modelo supone que el haz de prueba sufre un desfase que depende de r de manera cuadrática. Esto puede ser válido sólo para puntos de la muestra cercanos al eje, $r \approx 0$, donde r es pequeño comparado con el ancho característico de la perturbación térmica, dada por el ancho del haz de excitación. Para que el haz de prueba se vea afectado solamente en esa región, su ancho debería mantenerse pequeño comparado con el de la excitación en toda la extensión de la muestra, lo cual decididamente no ocurre en la geometría considerada. (Por ejemplo, en el centro de la muestra los anchos de los haces de excitación y de prueba son $5,5 \mu\text{m}$ y $33 \mu\text{m}$, respectivamente). Si la perturbación térmica tiene una forma similar a una gaussiana, una aproximación cuadrática produce, a distancias mayores que el ancho característico, una gran sobreestimación del desfase[2, pág. 302], resultando en la sobreestimación observada de la señal LT.

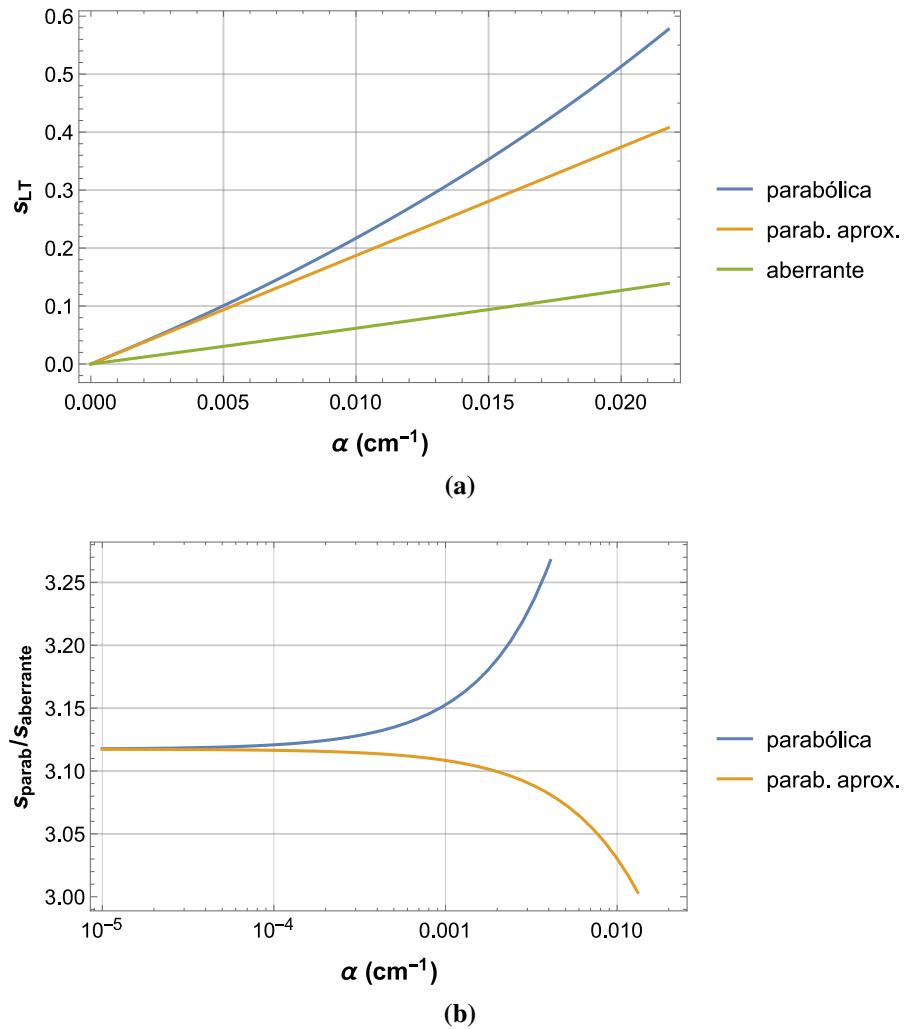


Figura B.1.: Comparación entre la señal de lente térmica s_{LT} obtenida por modelo de lente parabólica, según ecuación (B.2) y su aproximación (B.3) con la que resulta de la teoría aberrante, en función de la absorbancia α_j de la muestra. En (b) se grafica el cociente entre las señales de los diferentes modelos, observándose que la sobreestimación no desaparece al tender α_j a cero. La diferencia, pues, es de índole geométrica.

Bibliografía

- ¹M. Franko y C. D. Tran, “Thermal lens spectroscopy”, en *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, ed. por R. A. Meyers (John Wiley & Sons Ltd, 2010).
- ²S. Bialkowski, *Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis* (Wiley, New York, 1996).
- ³B. Divjak, M. Franko y M. Novič, “Determination of iron in complex matrices by ion chromatography with UV–Vis, thermal lens and amperometric detection using post-column reagents”, *J. Chromatogr. A* **829**, 167-174 (1998).
- ⁴W. Faubel, S. Heissler, U. Pyell y N. Ragozina, “Photothermal trace detection in capillary electrophoresis for biomedical diagnostics and toxic materials (invited)”, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 491-494 (2003).
- ⁵M. B. Kralj, P. Trebše y M. Franko, “Applications of bioanalytical techniques in evaluating advanced oxidation processes in pesticide degradation”, *Trends in Analytical Chemistry* **26**, 1020-1031 (2007).
- ⁶A. Madžgalj, M. L. Baesso y M. Franko, “Flow injection thermal lens spectrometric detection of hexavalent chromium”, *Eur. Phys. J. Special Topics* **153**, 503-506 (2008).
- ⁷B. S. Seidel y W. Faubel, “Miniaturized capillary electrophoretic drug analysis with photothermal detection”, en *Proceedings of the 10th international conference on photoacoustic and photothermal phenomena* (1999).
- ⁸M. Šikovec, M. Franko, F. G. Cruz y S. A. Katz, “Thermal lens spectrometric determination of hexavalent chromium”, *Anal. Chim. Acta* **330**, 245-250 (1996).
- ⁹M Franko, “Recent applications of thermal lens spectrometry in food analysis and environmental research”, *Talanta* **54**, 1-13 (2001).
- ¹⁰S. Luterotti, M. Franko y D. Bicanic, “Fast quality screening of vegetable oils by HPLC-thermal lens spectrometric detection”, *Journal of the American Oil Chemists' Society* **79**, 1027-1031 (2002).

- ¹¹S. Luterotti, K. Marković, M. Franko, D. Bicanic, N. Vahčić y O. Doka, “Ultratraces of carotenes in tomato purées: HPLC-TLS study”, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 684-686 (2003).
- ¹²M. Harada, M. Shibata, T. Kitamori y T. Sawada, “Application of coaxial beam photothermal microscopy to the analysis of a single biological cell in water”, *Anal. Chim. Acta* **299**, 343-347 (1995).
- ¹³M. Harada, M. Shibata, T. Kitamori y T. Sawada, “Sub-Attomole Molecule Detection in a Single Biological Cell in-vitro by Thermal Lens Microscopy”, *Anal. Sci.* **15**, 647-650 (1999).
- ¹⁴H. Kimura, M. Mukaida, T. Kitamori y T. Sawada, “Quantitation of Drug Concentration by Photo-Thermal Microscopy in a Renal Tubule of Fixed Kidney.”, *Anal. Sci.* **13**, 729-734 (1997).
- ¹⁵H. Kimura, H. Kojima, M. Mukaida, T. KITAMORI y T. Sawada, “Analysis of Serum Proteins Adsorbed to a Hemodialysis Membrane of Hollowfiber Type by Thermal Lens Microscopy”, *Anal. Sci.* **15**, 1101-1107 (1999).
- ¹⁶K. Sato, M. Yamanaka, T. Hagino, M. Tokeshi, H. Kimura y T. Kitamori, “Microchip-based enzyme-linked immunosorbent assay (microELISA) system with thermal lens detection”, *Lab. Chip* **4**, 570 (2004).
- ¹⁷V. P. Zharov, V. Galitovskiy, C. S. Lyle y T. C. Chambers, “Superhigh-sensitivity photothermal monitoring of individual cell response to antitumor drug”, *J. Biomed. Opt.* **11**, 064034 (2006).
- ¹⁸V. P. Zharov, E. I. Galanzha y V. V. Tuchin, “In vivo photothermal flow cytometry: Imaging and detection of individual cells in blood and lymph flow”, *J. Cell. Biochem.* **97**, 916-932 (2006).
- ¹⁹A. Lopez-Calvo y C. E. Manzanares, “Vibrational Overtone Spectroscopy of Saturated Hydrocarbons Dissolved in Liquefied Ar, Kr, Xe, and N₂”, *J. Phys. Chem. A* **112**, 1730-1740 (2008).
- ²⁰C. Tran y V. Grishko, “Thermal Lens Technique for Sensitive and Nonintrusive Determination of Isotopic Purity”, *Anal. Biochem.* **218**, 197-203 (1994).
- ²¹C. D. Tran y V. I. Grishko, “Measuring Infrared Absorption in the Visible: Sensitive Determinations of Chemical and Isotopic Purity of Solvents by the Thermal Lens Effect”, *Appl. Spectrosc.* **48**, 96-100 (1994).
- ²²M. Franko y C. D. Tran, “Thermal lens technique for sensitive kinetic determinations of fast chemical reactions. Part I. Theory”, *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 2430-2437 (1991).

- ²³M. Franko y C. D. Tran, "Thermal lens technique for sensitive kinetic determination of fast chemical reactions. Part II. Experiment", *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 2438-2442 (1991).
- ²⁴M. Franko y C. D. Tran, "Temperature effect on photothermal lens phenomena in water: Photothermal defocusing and focusing", *Chem. Phys. Lett.* **158**, 31-36 (1989).
- ²⁵M. Franko y C. D. Tran, "Thermal lens effect in electrolyte and surfactant media", *J. Phys. Chem.* **95**, 6688-6696 (1991).
- ²⁶M. S. Baptista y C. D. Tran, "Structural Investigation of the Effects of Nonelectrolytes and Surfactants on Water by Thermal Lens Spectrometry", *J. Phys. Chem.* **99**, 12952-12961 (1995).
- ²⁷K. E. Rieckhoff, "Self-induced divergence of cw laser beams in liquids — a new nonlinear effect in the propagation of light", *Appl. Phys. Lett.* **9**, 87-88 (1966).
- ²⁸J. Whinnery, D. Miller y F. Dabby, "Thermal convection and spherical aberration distortion of laser beams in low-loss liquids", *IEEE J. Quantum Electron.* **3**, 382-383 (1967).
- ²⁹S. Akhmanov, D. Krindach, A. Migulin, A. Sukhorukov y R. Khokhlov, "Thermal self-actions of laser beams", *IEEE J. Quantum Electron.* **4**, 568-575 (1968).
- ³⁰N. J. Dovichi y J. M. Harris, "Laser induced thermal lens effect for calorimetric trace analysis", *Anal. Chem.* **51**, 728-731 (1979).
- ³¹M. Franko y C. D. Tran, "Analytical thermal lens instrumentation", *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 1-18 (1996).
- ³²M. Franko y C. D. Tran, "Simultaneous determination of two-component mixtures and pHs by dual-wavelength thermal lens spectrometry", *Appl. Spectrosc.* **43**, 661-668 (1989).
- ³³M. Long, R. Swofford y A. Albrecht, "Thermal lens technique: a new method of absorption spectroscopy", *Science* **191**, 183-185 (1976).
- ³⁴A. Twarowski y D. Kliger, "Multiphoton absorption spectra using thermal blooming", *Chem. Phys.* **20**, 259-264 (1977).
- ³⁵M. Franko y C. D. Tran, "Development of a double-beam, dual-wavelength thermal-lens spectrometer for simultaneous measurement of absorption at two different wavelengths", *Anal. Chem.* **60**, 1925-1928 (1988).
- ³⁶M. Xu y C. D. Tran, "Multi-wavelength thermal lens spectrophotometer", *Anal. Chim. Acta* **235**, 445-449 (1990).

- ³⁷C. D. Tran y V. Simianu, "Multiwavelength thermal lens spectrophotometer based on an acousto-optic tunable filter", *Anal. Chem.* **64**, 1419-1425 (1992).
- ³⁸C. D. Tran, R. J. Furlan y J. Lu, "Development of a Multiwavelength Thermal Lens Spectrophotometer Based on an Acousto-Optic Tunable Filter as a Polychromator", *Appl. Spectrosc.* **48**, 101-106 (1994).
- ³⁹G. R. Long y S. E. Bialkowski, "Pulsed infrared laser thermal lens spectrophotometric determination of trace-level gas-phase analytes: quantitation of parts per billion dichlorodifluoromethane", *Anal. Chem.* **56**, 2806-2811 (1984).
- ⁴⁰M. Harada, K. Iwamoto, T. Kitamori y T. Sawada, "Photothermal microscopy with excitation and probe beams coaxial under the microscope and its application to microparticle analysis", *Analytical Chemistry* **65**, 2938-2940 (1993).
- ⁴¹M. Liu, D. Korte y M. Franko, "Theoretical description of thermal lens spectrometry in micro space", *J. Appl. Phys.* **111**, 033109 (2012).
- ⁴²D. Rojas, R. J. Silva, J. D. Spear y R. E. Russo, "Dual-beam optical fiber thermal lens spectroscopy", *Anal. Chem.* **63**, 1927-1932 (1991).
- ⁴³D. Rojas, R. J. Silva y R. E. Russo, "Thermal lens spectroscopy using a diode laser and optical fibers", *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 2989-2993 (1992).
- ⁴⁴S. J. Sheldon, L. V. Knight y J. M. Thorne, "Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model", *Applied Optics* **21**, 1663 (1982).
- ⁴⁵T. Berthoud, N. Delorme y P. Mauchien, "Beam geometry optimization in dual-beam thermal lensing spectrometry", *Anal. Chem.* **57**, 1216-1219 (1985).
- ⁴⁶J. Shen, R. Lowe y R. Snook, "A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry", *Chem. Phys.* **165**, 385-396 (1992).
- ⁴⁷A. E. Siegman, *Lasers* (University Science Books, Mill Valley, Calif, 1986).
- ⁴⁸J. F. Power, "Pulsed mode thermal lens effect detection in the near field via thermally induced probe beam spatial phase modulation: a theory", *Appl. Opt.* **29**, 52 (1990).
- ⁴⁹C. A. Carter y J. M. Harris, "Thermal lens absorption measurements on small volume samples", *Anal. Chem.* **56**, 922-925 (1984).
- ⁵⁰E. Sandell, *Colorimetric determination of traces of metals* (Interscience Publ, New York, NY, 1959).

- ⁵¹C. W. Earle y N. J. Dovichi, “Simultaneous Two-Color Two-laser Beam Thermo-Optical Absorbance Detector for Capillary Zone Electrophoresis”, *J. Liq. Chromatogr.* **12**, 2575-2585 (1989).
- ⁵²*CMOS 14-Stage Ripple-Carry Binary Counter/Divider and Oscillator*, CD4060B Types, Texas Instruments (2003).
- ⁵³M. Liu y M. Franko, “An incoherent light source excited thermal lens microscope”, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 121110 (2012).
- ⁵⁴A. E. Siegman, “How to (Maybe) Measure Laser Beam Quality”, en *DPSS (Diode Pumped Solid State) Lasers: Applications and Issues* (1998), MQ1.

Tesis disponible bajo licencia Creative Commons Atribución - No Comercial -
Compartir Igual (*by-nc-sa*) 2.5 Argentina

Buenos Aires, 2021