

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

REPOTENCIAMIENTO Y OPTIMIZACIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DE UN EQUIPO GASMAS (GAS IN SCATTERING MEDIA ABSORPTION SPECTROSCOPY) Y CONSIDERACIONES ESTADÍSTICAS DE LA PROPAGACIÓN DE LA LUZ EN EL MEDIO EN DEPENDENCIA DE LA GEOMETRÍA DE INCIDENCIA

TRABAJO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICO

PROYECTO DE INVESTIGACION

JOSÉ CAMILO DÍAZ BUSTAMANTE

jose.diaz@epn.edu.ec

DIRECTOR: CÉSAR COSTA VERA, Ph.D.

cesar.costa@epn.edu.ec

Quito, noviembre del 2016

DECLARACIÓN

Yo, José Camilo Díaz Bustamante, declaro bajo juramento que el trabajo aquí escrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentada para ningún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normatividad institucional vigente.



José Camilo Díaz Bustamante

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

El presente trabajo ha sido elaborado en gran medida por José Camilo Díaz. En particular los aportes concretos se detallan a continuación.

La idea de rehabilitar el equipo GASMAS existente y repotenciarlo añadiéndole la capacidad de medir vapor de agua para un estudio complementario al oxígeno fue propuesta por parte del director de trabajo. A partir de este planteamiento se decidió optimizar los parámetros instrumentales de cada una de las partes constitutivas del equipo para su adecuado funcionamiento, así como el realizar experimentos y simulaciones sobre dispersión de luz para obtener parámetros metodológicos y geométricos complementarios para mejorar la técnica. Para esto, el estudiante se ha encargado de rehabilitar el equipo y realizó el repotenciamiento caracterizando ambos diodos láser para aumentar la capacidad de medir vapor de agua de manera secuencial a la de oxígeno molecular. Para ambas especies gaseosas el estudiante encontró parámetros óptimos de operación instrumental de manera independiente.

El estudiante se ha encargado de realizar el diseño experimental y metodológico, así como de hacer todas las mediciones de los experimentos complementarios al estudio de la técnica GASMAS. Tales como, la adquisición con fotografía de los perfiles de dispersión a diferentes polarizaciones de la luz, el procesamiento de las imágenes obtenidas en el programa ImageJ® y el análisis de la variación de la señal GSM a diferentes ángulos de incidencia sobre la muestra en un equipo GASMAS. La simulación de “Random Walk” presentada en el presente trabajo fue realizada por el estudiante con colaboración del director del trabajo en el programa “Mathematica®”. El código de adquisición automática de datos desde el osciloscopio Keysight DSOX2002A al computador realizado en MATLAB® fue realizado por el estudiante.

Todo este trabajo ha sido correctamente referenciado en su contenido con bibliografía pertinente al estudio.

La discusión de los resultados en su totalidad ha sido realizada por el autor con la supervisión del Dr. César Costa Vera

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por José Camilo Díaz Bustamante bajo mi supervisión.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'César', is written over a horizontal line.

César Costa Vera, Ph.D.
DIRECTOR DE PROYECTO

DEDICATORIA

A MI ABUELITO ALFONSO

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente el apoyo, la comprensión, y paciencia infinita que me brindó mi familia durante esta etapa de mi vida. En especial, agradezco a mis padres, José y Lourdes, porque lograron educarme con los mejores valores, principios e ideales en un hogar lleno de afecto. A mi hermano Martín que con su carácter y sinceridad extrema me ha sosegado en momentos precisos. A todos mis tíos por siempre preocuparse y velar por mi bienestar, y en particular a German por alentarme a siempre estar con una sonrisa y ver siempre lo cómico de cualquier situación.

A mis maestros por su inagotable tolerancia, en especial agradecimiento a César Costa que, más que mi tutor, ha sido un gran amigo que me brindó su valiosa amistad y consejo en diferentes dilemas académicos y personales.

A Narcisa Romero por su apoyo y siempre preocuparse por mi como mi segunda madre.

A Mauricio Toapanta quien a más de ser un gran amigo contribuyó en mi formación personal.

A mis amigos de la EPN por acompañarme durante toda esta etapa día tras día, por soportar mis bromas y payasadas varias. En particular a Jaime Calderón, Jaime Páez y Mauro Mendizábal por su sincera amistad.

A Santiago Llanos por su constante apoyo y sabio consejo en cada situación de mi vida. A mis amigos de toda la vida José Briones, Miguel Ángel Carrión, Joan Cabrera por su leal y verdadera amistad a través de los años.

El agradecimiento más apasionado es para mi abuelito, Alfonso Bustamante, por todo el tiempo que compartió a mi lado siendo un ejemplo de vida.

ÍNDICE

índice	VII
Índice de tablas	X
Índice de figuras	XI
RESUMEN	XII
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 TEMA DEL PROYECTO	1
1.2 OBJETIVO DEL PROYECTO	4
1.2.1 OBJETIVO GENERAL	4
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
2 FUNDAMENTO TEÓRICO DE LA TÉCNICA GASMAS	5
2.1 INTERACCIÓN DE LA LUZ CON LA MATERIA	5
2.1.1 REFLEXIÓN Y REFRACCIÓN	5
2.1.2 DISPERSIÓN	5
2.1.3 ABSORCIÓN	6
2.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN	7
2.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE GASES EN MEDIOS DISPERSIVOS (GASMAS)	8
2.3.1 PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE GASMAS	8
2.3.2 EL DIODO LÁSER	10
2.3.3 EL MEDIO DISPERSIVO	11
2.3.4 MEDICIÓN DE OXÍGENO Y AGUA EN MEDIOS DISPERSIVOS CON GASMAS	12
2.3.5 PROCEDIMIENTO DE MEDIDA DE LA SEÑAL GSM	13
2.4 ESTADÍSTICA DE LA PROPAGACIÓN DE FOTONES	14
3 METODOLOGÍA	18
3.1 EXPERIMENTAL	18
3.1.1 EQUIPAMIENTO E INSUMOS	18
3.1.2 REHABILITACIÓN REPOTENCIAMIENTO Y OPTIMIZACIÓN DEL EQUIPO GASMAS	18

3.2	MEDICIONES GASMAS CON DIFERENTES GEOMETRÍAS DE INCIDENCIA	23
3.3	SIMULACIONES Y REGISTRO EXPERIMENTAL DE PERFILES DE DISPERSIÓN DE LUZ.....	24
3.4	MODELIZACIÓN RANDOM WALK PARA LA PROPAGACIÓN DE FOTONES	25
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
4.1	RESULTADOS DE LA OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS PARA LOS DIODOS.....	27
4.2	RESULTADOS DE MEDICIONES GASMAS CON DIFERENTES GEOMETRÍAS DE INCIDENCIA	46
4.3	RESULTADO DE LAS SIMULACIONES Y DEL REGISTRO EXPERIMENTAL DE PERFILES DE DISPERSIÓN DE LUZ.....	47
5	CONCLUSIONES	53
6	Bibliografía	55
	Anexo A	58
	Anexo B.....	60
	Anexo c	62
	Anexo D	63

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. PARÁMETROS DE OPERACIÓN ENCONTRADOS PARA LOS DIODOS DE OXÍGENO MOLECULAR Y VAPOR DE AGUA CON EL EQUIPO GASMAS.	45
TABLA 2. SEÑAL GSM SOBRE UNA ESFERA DE POLIESTIRENO DE 8CM DE DIÁMETRO PARA DIFERENTES ÁNGULOS DE INCIDENCIA. A LA DERECHA SE MUESTRA EL CAMBIO DE LA SEÑAL GSM EN FUNCIÓN DEL ÁNGULO DE INCIDENCIA EN UN GRÁFICO.	47

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 ESQUEMA DEL EQUIPO GASMAS.	9
FIGURA 2.2 LÍNEAS DE ABSORCIÓN DEL OXÍGENO MOLECULAR.	12
FIGURA 2.3 LÍNEAS DE ABSORCIÓN DEL VAPOR DE AGUA EN DIAL.	13
FIGURA 2.4 ILUSTRACIÓN DE LAS SEÑALES OBSERVADAS CON LA TÉCNICA GASMAS.	13
FIGURA 2.5 ILUSTRACIÓN DE LA PROPAGACIÓN DE FOTONES SIMULADA POR RANDOM WALK 3D.	15
FIGURA 2.6 ILUSTRACIÓN DE LAS EXPRESIONES ANALÍTICAS DEL "RANDOM WALK"	16
FIGURA 2.7 EJEMPLO DE "RANDOM WALK" 2D.	17
FIGURA 3.1 EMISIÓN DEL DIODO QLD-760-10S.	19
FIGURA 3.2 EMISIÓN DEL DIODO QLD-930-300S.	20
FIGURA 3.3 SENSITIVIDAD DEL PMT VS VOLTAJE DE OPERACIÓN.	21
FIGURA 3.4 ESQUEMA DEL EQUIPO GASMAS AMPLIADO.	22
FIGURA 3.5 ILUSTRACIÓN DEL EXPERIMENTO PARA MEDIR LA SEÑAL GASMAS CON DIFERENTES ÁNGULOS DE INCIDENCIA.	23
FIGURA 3.6 ARREGLO EXPERIMENTAL PARA LA OBTENCIÓN DE PERFILES DE DISPERSIÓN.	24
FIGURA 3.7 EJEMPLO DE LOS 2 MODELOS "RANDOM WALK" UTILIZADOS.	26
FIGURA 4.1 SEÑALES DE DIFERENTES FRECUENCIAS DE LA RAMPA EN EL DIODO DE OXÍGENO MOLECULAR.	28
FIGURA 4.2 SEÑALES DE DIFERENTES VPP DE LA RAMPA EN EL DIODO DE OXÍGENO MOLECULAR.	30
FIGURA 4.3 SEÑALES REGISTRADAS DE DIFERENTES VOLTAJES DE OPERACIÓN DEL PMT.	32
FIGURA 4.4 SEÑALES DE DIFERENTES FRECUENCIAS DE MODULACIÓN EN EL DIODO DE OXÍGENO MOLECULAR.	34
FIGURA 4.5 SEÑALES DE DIFERENTES VOLTAJES DE MODULACIÓN EN EL DIODO DE OXÍGENO MOLECULAR.	36
FIGURA 4.6 SEÑALES DE DIFERENTES FRECUENCIAS DE LA RAMPA EN EL DIODO DE VAPOR DE AGUA.	38
FIGURA 4.7 SEÑALES DE DIFERENTES VPP DE LA RAMPA EN EL DIODO DE VAPOR DE AGUA.	40
FIGURA 4.8 SEÑALES DE DIFERENTES FRECUENCIAS DE MODULACIÓN EN EL DIODO DE OXÍGENO MOLECULAR.	42
FIGURA 4.9 SEÑALES DE DIFERENTES VOLTAJES DE MODULACIÓN EN EL DIODO DE VAPOR DE AGUA.	44
FIGURA 4.10 ILUSTRACIÓN DE LOS CONOS DE PROPAGACIÓN Y ACEPTACIÓN DE LA LUZ EN LA MEDICIÓN DE LA SEÑAL GASMAS CON DIFERENTES GEOMETRÍAS DE INCIDENCIA.	46
FIGURA 4.11 SEÑAL GSM EN FUNCIÓN DEL ÁNGULO DE INCIDENCIA.	47
FIGURA 4.12 PERFILES DE LUZ OBTENIDOS EN IMAGEJ DEL ANÁLISIS DE IMÁGENES EXPERIMENTALES.	48
FIGURA 4.13 AJUSTES GAUSSIANOS DE LAS IMÁGENES EXPERIMENTALES.	49
FIGURA 4.14 IMAGEN EXPERIMENTAL DE DISPERSIÓN DE LA LUZ EN PROFUNDIDAD.	50
FIGURA 4.15 HISTOGRAMAS E HISTOGRAMAS SUAVIZADOS PARA LOS MODELOS (A) Y (B).	51
FIGURA 4.16 IMÁGENES SIMULADAS DE LA DISPERSIÓN PARA AMBOS MODELOS (A) Y (B).	51
FIGURA 4.17 AJUSTE 3D PARA LOS MODELOS (A) Y (B).	52
FIGURA 4.18 PERFIL DE UNA IMAGEN EXPERIMENTAL VS PERFIL DE UNA IMAGEN OBTENIDA POR SIMULACIÓN.	52

RESUMEN

El presente proyecto de investigación realizado en el Laboratorio de Espectroscopia, Departamento de Física de la Escuela Politécnica Nacional, tuvo como motivación el rehabilitar un instrumento de espectroscopia de absorción de gases en materiales porosos, GASMAS, tal que tenga la capacidad de medir oxígeno molecular, y repotenciarlo ampliando su base de operación. Para esto se añadió la posibilidad de medir la concentración relativa de vapor de agua atmosférico. En este trabajo, fue necesario determinar las condiciones técnicas de medición y funcionamiento para cada gas, esto es, el diodo láser, el detector adecuado, condiciones del sistema de amplificación y las fuentes para la modulación de la señal. Finalmente, se validó el funcionamiento del equipo en cada especie gaseosa por separado, haciendo mediciones en muestras estándar, como espuma de poliestireno, frutas, esponjas. Con esto se buscó definir las condiciones óptimas de funcionamiento del sistema en comparación con el rendimiento reportado previamente e implementar y calibrar los parámetros instrumentales y metodológicos óptimos de operación para el sistema ampliado.

Se estudió de forma particular el efecto de la geometría de incidencia del láser en varios ángulos sobre la muestra, y su efecto sobre la señal GASMAS, lo cual no ha sido previamente reportado en la literatura. De manera adicional se automatizó la adquisición secuencial de datos desde el osciloscopio digital hacia la computadora del laboratorio con un código en MatLab.

Adicionalmente, se realizó un estudio teórico y experimental del proceso de propagación de luz que se produce en los medios dispersivos en GASMAS con el objetivo de comprender de mejor manera la distribución estadística de los caminos que siguen los fotones dentro del material y la contribución relativa de los mecanismos de dispersión y absorción de luz. Para esto, se analizaron los resultados obtenidos con la incidencia del láser de iluminación bajo diferentes ángulos y geometrías sobre la muestra. Se realizó un procesamiento y evaluación experimental de imágenes de los perfiles de dispersión con diferentes estados de polarización del haz. Estos estudios se correlacionaron con un modelo de "random-walk" para la simulación computacional de la propagación de fotones considerando

las dimensiones y tipo de material dispersivo, etc. Esto permitió evaluar las hipótesis estadísticas subyacentes al análisis de las mediciones GASMAS en las que típicamente se asumen modelos similares del proceso estocástico real subyacente.

Finalmente, en función de los experimentos y del análisis estadístico, se determinaron condiciones óptimas instrumentales, geométricas, y metodológicas para una aplicación adecuada y eficaz de la técnica GASMAS para la medición sucesiva de oxígeno molecular y vapor de agua en medios dispersivos.

ABSTRACT

The main purpose of this work was to rehabilitate a GASMAS setup (Gas in scattering media absorption spectroscopy) at the Spectroscopy Laboratory in the Physics Department at Escuela Politécnica Nacional to being able of measuring molecular oxygen, and to additionally improving its operation capabilities by introducing the ability to measure the relative concentration of water vapor in scattering media, in a sequential manner. For this it was necessary determining the technical operation conditions for the measurement of each gas, taking into account the corresponding laser diode, a suitable detector, the conditions on the amplification system, and the parameters of the laser diode modulation.

The equipment was tested separately for each case by using different standard samples like fruits and polystyrene foam. Optimal operation conditions were determined and compared with the previously reported performance. A MatLab code was written to automate the data acquisition from the digital oscilloscope to the computer.

Additionally, we have studied the effect of the laser incidence geometry, at different angles, on the sample and its effects on the GASMAS signal, which has not been reported before. A situation in which lateral incidence as oppose to transmission or backscattering geometries is preferable in terms of sensitivity was determined.

A theoretical and experimental research about light propagation in dispersive mediums was performed in order to have a better understanding of the statistic distribution of the propagation trajectories of the photons across the material, and their corresponding relative contribution to light dispersion and absorption. This study was made to evaluate the consistency of the underlying statistical assumptions in GASMAS relative to the signal interpretation. These studies complemented the experimental studies of propagation in polystyrene at different incidence angles. For the simulations, a random-walk model was used to simulate the photon propagation taking into consideration the dimensions and the type of dispersive material. Results show the pertinence of the underlying assumptions in terms of randomness and scattering mechanisms typical of the evaluation of the transmitted intensity in GASMAS.

Finally, optimal instrumental, geometric and methodological conditions were determined that allow making an efficient application of the GASMAS technique to sequential measurement of molecular oxygen and water vapor in dispersive mediums.

1 INTRODUCCIÓN

La técnica GASMAS (Gas in Scattering Media Absorption Spectroscopy) permite detectar a un gas que se encuentra en las cavidades de un material dispersivo mediante espectroscopia de absorción utilizando un diodo láser, y en particular posibilita determinar la concentración relativa del gas dentro del material [1]. Entre las aplicaciones de esta técnica están: el diagnóstico médico de enfermedades [2,3], el control de calidad de envases alimenticios [4,5] o de medicinas y recipientes transparentes [6], además sirve como técnica para medir porosidad, porosimetría óptica [7], procesos de secado [8], entre otros.

GASMAS fue introducido en 2001 por Svanberg y sus colaboradores [1]. La técnica está relacionada con espectroscopia láser convencional de alta resolución y la espectroscopia de absorción de gases (por ejemplo, *Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy*, TDLAS) [9], con la diferencia que el gas está dentro de los materiales sólidos, y eso da lugar a diferencias importantes entre las técnicas [1].

La técnica consiste en modular un diodo láser tal que su espectro de emisión contenga la longitud de onda de absorción del gas que se desea analizar. La luz al viajar por el medio poroso experimenta procesos de dispersión y absorción. La luz que atraviesa el medio es captada por un detector. La señal recogida por el detector contiene la información correspondiente al proceso de absorción de la luz por el gas. Esta señal es amplificada mediante técnicas de amplificación modulada (lock-in). De esta manera se puede cuantificar la concentración relativa del gas dentro del medio [1,5,10,11].

1.1 TEMA DEL PROYECTO

El presente proyecto de investigación se divide en 3 partes principales, que son:

a) *Rehabilitación del equipo existente*

Se determinó el estado del equipo existente. Para esto se comprobó el correcto funcionamiento de los instrumentos involucrados, es decir, generadores de

funciones, controles de temperatura y corriente, monturas de los diodos láser, tubo fotomultiplicador, sensores de luz, amplificador de modulación lock-in, fibras ópticas, divisores de señal. Además, se comprobó la correcta emisión de los diodos láser en el rango de longitud de onda adecuado para la medición de las especies gaseosas estudiadas.

Se caracterizó la longitud de onda de emisión y la intensidad lumínica de los diodos con cambios en sus controles de temperatura y corriente, para conocer con precisión su funcionamiento.

Para la rehabilitación del equipo GASMAS se acoplaron sus partes constitutivas siguiendo esquemas y configuraciones previas hasta que el equipo tuvo la capacidad de medir O_2 . Luego se realizó un estudio sistemático de parámetros de operación para el diodo de O_2 .

b) Repotenciamiento, ampliación de su base de operación y mejora de capacidades técnicas para medir H_2O

Se implementó la medición de H_2O al equipo GASMAS, con otra montura de diodo láser y diferentes controles de temperatura y corriente, para que el equipo permita medir el H_2O sin tener que desacoplar el O_2 .

Se realizaron pruebas del funcionamiento en muestras estándar variadas, como espuma de poliestireno, frutas, esponjas.

Se realizó un estudio sistemático para los parámetros de operación tanto instrumentales como metodológicos para obtener una mejor señal del equipo con cada uno de los diodos.

c) Estudio teórico experimental de la propagación de fotones en medios dispersivos

Se estudió experimentalmente la propagación de fotones en medios dispersivos bajo diferentes ángulos de incidencia del láser, para determinar el efecto en la señal de salida y el rol relativo de la absorción y dispersión.

Se registraron con una cámara digital imágenes experimentales del perfil de salida de un haz láser a través de medios dispersivos modelo (espuma de poliestireno), para diferentes anchos del medio, y con diferentes estados de polarización de la luz. Se analizaron y evaluaron las imágenes obtenidas de los perfiles con el programa ImageJ®.

Se realizó un modelo computacional en Mathematica®, tomado como base principios de la física estadística, donde se propuso un modelo tipo “Random Walk” en tres dimensiones, que deberá emular el comportamiento de la propagación de fotones dentro del medio dispersivo.

Se hicieron comparaciones cuantitativas y cualitativas de correlación entre el análisis de las imágenes experimentales y las distribuciones obtenidas computacionalmente con la simulación.

En este trabajo, se presenta en el Capítulo 2 los fundamentos físicos del proceso de absorción en medios porosos, y los aspectos metodológicos básicos de la técnica GASMAS. En el Capítulo 3 se describe la metodología del trabajo experimental y de simulación computacional, cuyos resultados se presentan y discuten en el Capítulo 4. Con estos resultados y su interpretación, se presenta un conjunto de condiciones óptimas, tanto instrumentales como metodológicas, para el mejor desempeño y utilización de la técnica y el equipo en sí. A partir de esta discusión se presentan las conclusiones en el Capítulo 5. En el Capítulo 6 se tienen las referencias bibliográficas que sustentan este trabajo. A continuación, en los anexos correspondientes se entregan códigos de programación y simulación, y especificaciones instrumentales concretas para el trabajo con el instrumento GASMAS.

1.2 OBJETIVO DEL PROYECTO

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

Realizar el repotenciamiento y optimización del funcionamiento de un equipo de espectroscopia de absorción de gases en materiales porosos, GASMAS, para el estudio complementario de dos especies gaseosas (oxígeno molecular y vapor de agua) y estudiar los procesos estadísticos de la propagación de la luz en el medio dispersivo correspondientes al esparcimiento y la absorción.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Rehabilitar un instrumento GASMAS existente y restablecer la capacidad de medir la concentración relativa de oxígeno molecular.
- ii. Añadir la capacidad de medir la concentración relativa de vapor de agua de forma complementaria y secuencial.
- iii. Buscar parámetros óptimos de operación instrumental y metodológica para el equipo GASMAS ampliado a la medición de dos especies gaseosas, oxígeno molecular y vapor de agua, y automatizar partes del proceso de medición y registro de datos.
- iv. Aplicar modelos sencillos de la física estadística a los procesos de migración de fotones en medios dispersivos para comparar con mediciones experimentales adecuadas para evaluar la validez de las hipótesis estadísticas subyacentes a la interpretación de las mediciones GASMAS.

2 FUNDAMENTO TEÓRICO DE LA TÉCNICA GASMAS

2.1 INTERACCIÓN DE LA LUZ CON LA MATERIA

En general, cuando la radiación electromagnética que incide sobre la materia es de baja intensidad, de tal forma que efectos no lineales puedan ser despreciables, y cuya longitud de onda no cause ionización, se puede tener reflexión, absorción y/o dispersión [12]. La presencia de los tres fenómenos simultáneamente es normal, dependiendo del material con el que interactúen, una o dos de estas interacciones pueden dominar sobre las otras [12,13].

2.1.1 REFLEXIÓN Y REFRACCIÓN

Cuando un haz de luz monocromática incide sobre la frontera que separa dos medios con diferente índice de refracción puede ser reflejada o refractada. La reflexión está caracterizada por la reemisión de radiación desde la frontera de dos medios hacia el medio de la luz incidente, con la misma longitud de onda y fundamentalmente, bajo un ángulo de reflexión igual al de incidencia, ambos medidos desde la normal a la superficie de la interfaz [14].

La refracción se define como el cambio de inclinación del haz luminoso que ocurre cuando la luz penetra en un medio transparente de diferente índice de refracción al medio del que proviene la luz. Este cambio de inclinación se explica fácilmente por la diferencia en las velocidades de la luz en los diferentes medios [12].

2.1.2 DISPERSIÓN

La dispersión o esparcimiento de la luz, ocurre cuando la luz que incide en el medio, interactúa con un centro dispersivo, el fotón choca elásticamente y es reemitido en una distribución de direcciones aleatoria. Debido a estas desviaciones, la distancia que viajan los fotones en un medio dispersor es mayor al ancho geométrico de la muestra[1,15,16]. La dispersión puede ocurrir en diferentes regímenes, dependiendo del material dispersor y de la longitud de onda de la radiación electromagnética incidente. Si los centros dispersivos que causan el efecto son pequeños comparados a la longitud de onda, se llama dispersión de Rayleigh o Raman. Si el tamaño de los centros dispersivos es comparable o grande en comparación con la longitud de onda, se le llama dispersión de Mie. Las dispersiones de Rayleigh y Mie son efectos elásticos, es decir, la energía es

conservada en el proceso. La dispersión Raman es inelástica, esto significa que la energía de los fotones incidentes cambia en el proceso [16,17].

2.1.3 ABSORCIÓN

En términos del electromagnetismo clásico, la absorción es el fenómeno por el cual los materiales no transparentes atenúan cualquier onda electromagnética que pasa a través de ellos, la energía absorbida se puede convertir en calor o generar nueva radiación que se reemite [17].

A nivel de los fotones, la absorción es el fenómeno por el cual la energía de un fotón es tomada por otra partícula, como por ejemplo un átomo cuyos electrones de valencia efectúan una transición entre dos niveles de energía electrónica. El fotón resulta entonces "destruido" en el fenómeno, la energía electromagnética es absorbida y convertida en energía electrónica en el átomo. Las moléculas y átomos pueden absorber energía resonantemente a ciertas frecuencias o longitudes de onda precisas. Esto es un efecto de su estructura electrónica y los niveles de energía de vibración y rotación [16,17]. Todo átomo o molécula tiene un conjunto único de líneas de absorción, a modo de huella digital [1,16–18]. Esto hace posible la identificación de, por ejemplo, un gas por medio de una o varias signatures características en su espectro de absorción [17].

En un medio no dispersivo, la absorción pura puede describirse por la ley de Beer-Lamber [1,16,17] que relaciona la intensidad de luz entrante en un medio con la intensidad saliente después de que en dicho medio se produzca absorción. La relación entre ambas intensidades puede expresarse a través de la siguiente relación:

$$I(\nu, x) = I_0(\nu)e^{-\sigma(\nu)cx} \quad (1)$$

donde, la intensidad final $I(\nu, x)$ resulta de la atenuación exponencial de la intensidad inicial I_0 en un factor que depende de $\sigma(\nu)$, que es la sección eficaz de absorción que depende de la frecuencia, x la longitud de camino recorrido y c la concentración de átomos o moléculas que absorben la radiación [17].

Cuando no hay dispersión, la longitud de camino recorrido por la luz es la misma que el ancho físico de la muestra [16,17]. Entonces, dependiendo de su capacidad dispersiva, todo material absorbe distintamente dependiendo de su estado y composición física. Las propiedades de absorción de sólidos y líquidos tienen una

muy baja dependencia de la longitud de onda a diferencia de los gases libres, que manifiestan rasgos extremadamente finos de absorción [1,16,17].

2.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN

La espectroscopia de absorción es una técnica espectroscópica que mide la absorción de la radiación EM como una función de la frecuencia o longitud de onda, debido a su interacción con una muestra [20]. La muestra absorbe la energía, es decir, los fotones, de la radiación incidente lo que se muestra en cambios del espectro de la luz transmitida. Como se puede deducir de la Ec. 1, la absorción es proporcional al número de centros absorbentes (átomos, moléculas, etc.), o en últimas, a su concentración.

Con la espectroscopia de absorción es posible investigar cualitativa y cuantitativamente el contenido de alguna sustancia libre o atrapada dentro de un medio dispersivo de manera absoluta o relativa [16,19]. Todo átomo o molécula tiene un conjunto único de líneas de absorción, definido por sus niveles cuánticos de energía [17].

Un equipo de espectroscopia de absorción consta típicamente de tres partes importantes: una fuente de luz, la muestra absorbente y un sistema de detección [19,20]. La luz incide sobre la muestra donde es absorbida y luego es detectada y medida en un espectrómetro, por ejemplo [20]. La luz incidente y detectada son comparadas (espectralmente) para estimar la absorción por la muestra.

Cuando las fuentes de luz usadas son diodos láser sintonizables, y la muestra a ser analizada es una mezcla de especies gaseosa, se tiene la técnica conocida en inglés como 'Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy', TDLAS [9,20]. La ventaja de TDLAS sobre otras técnicas para la medición de la concentración es su capacidad para lograr límites de detección muy bajos (del orden de ppb) y la especificidad inherente a las técnicas espectroscópicas [1,20].

Cuando a diferencia de la técnica TDLAS, la especie gaseosa a ser analizada está contenida en las cavidades de un material poroso, se utiliza la técnica denominada en inglés como "Gas in Scattering Media Absorption Spectroscopy", GASMAS [1, 22–25].

2.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE GASES EN MEDIOS DISPERSIVOS (GASMAS)

La técnica GASMAS (Gas in Scattering Media Absorption Spectroscopy) permite detectar y caracterizar de manera no destructiva a una especie gaseosa, que se encuentra contenida en las cavidades de un material poroso, mediante espectroscopia de absorción utilizando un diodo láser, y en particular posibilita determinar la concentración relativa del gas dentro del material [1,10,22]. Entre las aplicaciones de esta técnica están: el diagnóstico médico de enfermedades [2,3], el control de calidad de envases alimenticios[4] o de medicinas[1] y recipientes transparentes [6,23], además sirve como técnica para medir porosidad, porosimetría óptica [7], procesos de secado [8], entre otros.

2.3.1 PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE GASMAS

La técnica consiste en modular un diodo láser tal que su espectro de emisión contenga la longitud de onda de absorción del gas que se desea analizar [1,9]. La luz al viajar por el medio poroso experimenta procesos de dispersión y absorción. La luz que atraviesa el medio es captada por un detector. La señal recogida por el detector contiene la información correspondiente al proceso de absorción de la luz por el gas. Esta señal es amplificada mediante técnicas de amplificación modulada (lock-in). De esta manera se puede cuantificar la concentración relativa del gas dentro del medio [1,5,10,24].

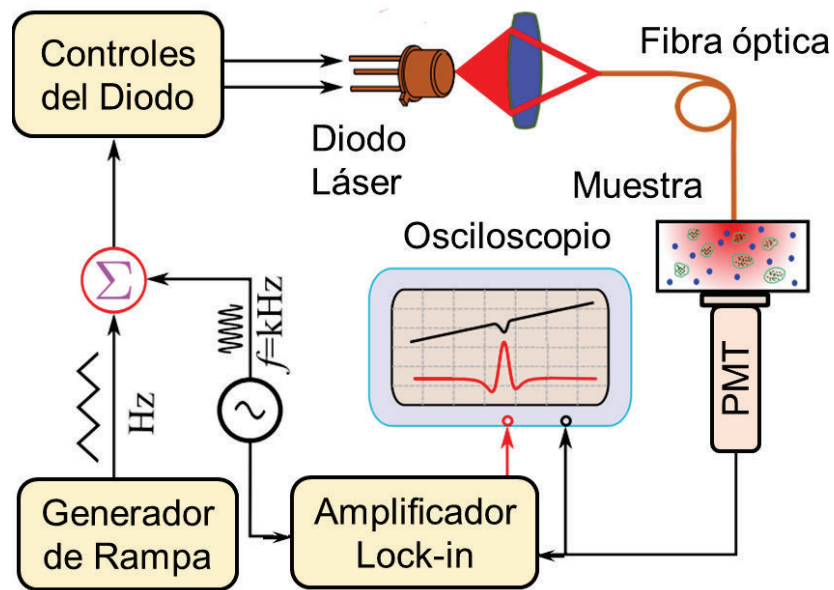


Figura 2.1 Esquema del equipo GASMAS. Disposición de los instrumentos constitutivos del GASMAS en geometría en transmisión[22].

La Figura 2.1 muestra un esquema de la disposición de los instrumentos del equipo GASMAS usado en este trabajo. La fuente de luz es un diodo láser. Por ser un diodo láser, se necesita manipular su corriente y temperatura con controladores adecuados. El controlador de corriente necesita ser acoplado a un generador de funciones que produce una rampa en la corriente de operación para que la longitud de onda de emisión oscile alrededor de la línea de absorción a ser analizada [20]. Esto es necesario para la sintonización de la luz láser en la longitud de onda correspondiente a la especie gaseosa de estudio. La luz láser es enviada a través de una fibra óptica a la muestra dispersora. La muestra refleja y absorbe parte de esa luz y el resto es dispersada por el medio, una fracción de la luz dispersada es detectada por el PMT. La señal de salida del PMT, que es netamente la intensidad de luz que atraviesa el medio, se subdivide en dos partes. Una señal se envía directamente a un osciloscopio y es llamada señal directa. La otra parte es enviada a un amplificador lock-in. El amplificador lock-in compara la señal directa del PMT con la señal de modulación de alta frecuencia entregada directamente desde la fuente. Este instrumento convoluciona las dos señales, y amplifica y demodula la señal de absorción a partir de esta convolución. Finalmente, la señal demodulada es enviada al osciloscopio para su cuantificación.

Dentro del análisis de modulación en GASMAS es conveniente usar la segunda derivada de la señal. Esto se debe a que el factor que entrega la segunda derivada no es sensitivo a la pendiente de la señal directa. En GASMAS la frecuencia de modulación está en el rango de los kilohertzios [1,14].

2.3.2 EL DIODO LÁSER

Un diodo láser es un dispositivo semiconductor bombeado eléctricamente en el que el medio activo está formado por una unión p-n de un diodo semiconductor, similar a la unión encontrada en un diodo LED. Una de las ventajas para la espectroscopia de absorción es que cada diodo láser puede sintonizarse en intervalos reducidos de longitud de onda [19,26].

Las capas de los materiales semiconductores que conforman el diodo, están distribuidas de un modo tal que se crea una región activa en la unión p-n del diodo en la que aparecen fotones como consecuencia del proceso de recombinación (electrón+agujero) característico de los diodos. En los diodos láser la radiación emitida se crea por la recombinación de los portadores a través de la juntura que está confinada por una minúscula guía de onda óptica [11]. La energía liberada en la recombinación es aproximadamente igual a la brecha de energía del diodo, que está determinada por los materiales que lo componen y por su estructura cristalina. Las caras del semiconductor cristalino están cortadas para comportarse como espejos de una cavidad óptica resonante [27,28].

Si la corriente de un diodo láser está alrededor del llamado valor umbral, la inversión de población se activa y se genera emisión estimulada amplificada con lo que la estructura comienza a trabajar como un láser [27,28]. Cuando la corriente es baja con respecto al valor umbral, los fotones se emiten por emisión aleatoria espontánea de luz, como en el caso de los diodos-LED. Más allá del valor umbral, la intensidad de emisión láser crece rápidamente con la corriente [11,28].

La emisión de luz de un diodo láser también depende de su temperatura [11,28]. El calentamiento de la cavidad resonante, que se encuentra en contacto térmico con la montura del diodo hace que el gap energético de la banda del semiconductor se reduzca en las zonas más calientes. La contracción de banda prohibida trae más transiciones electrónicas. La reducción o aumento en el gap de la banda provoca el cambio de la longitud de onda de emisión del diodo respecto a su temperatura [6,28].

2.3.3 EL MEDIO DISPERSIVO

Cuando un haz de luz incide sobre un medio dispersivo, el haz puede ser reflejado o transmitido, dependiendo del ángulo de incidencia y el índice de refracción del material. A su vez, la luz en el medio puede ser absorbida y/o dispersada, en procesos altamente dependientes de la longitud de onda [1,29,30].

Un análisis GASMAS puede realizarse típicamente en dos diferentes geometrías: transmisión y retro-dispersión [1,4,29,31]. En el presente trabajo, fue restringido en gran medida a la geometría de transmisión, sin embargo, se consideró diferentes ángulos de incidencia de la luz respecto al detector para encontrar una geometría óptima de la técnica.

La precisión en la determinación del camino total recorrido por la luz dentro del medio presenta gran dificultad debido a los procesos de dispersión durante la transmisión en el medio; por lo tanto, la cuantificación de la concentración absoluta del gas contenido en las cavidades, es bastante complicado. En particular, la dificultad proviene del hecho de que en el perfil de absorción GASMAS se mezcla fuertemente la absorción y la dispersión de la luz [1,23].

En algunas aplicaciones, no es necesario conocer la concentración absoluta de gas en el medio dispersivo y es suficiente con hacer comparaciones relativas, y en estos casos, es suficiente introducir una magnitud llamada longitud de camino recorrido equivalente, como una medida relativa de la concentración del gas en la muestra. Esta magnitud equivale a la longitud de camino que le sería necesario recorrer al haz en aire, para obtener la misma absorción que la observada [1,18,19]. Basta un análisis cualitativo cuando se trata de comparar la concentración a diferentes tiempos sobre una misma muestra para hacer estudios cinéticos de cambio de concentración en el tiempo [1,4,10,18,31].

La mayoría de las sustancias orgánicas y muchos materiales naturales y artificiales porosos contienen gas libre distribuido a través de su matriz básica.

En el presente trabajo se utiliza la espuma de poliestireno como modelo de material de dispersión, debido a su fácil adquisición, alta homogeneidad relativa, fuertes propiedades de dispersión, y alto contenido de gas, es decir, los factores que contribuyen a una fuerte señal GASMAS. La espuma de poliestireno también tiene una gran importancia industrial y comercial ya que se utiliza ampliamente como un material de aislamiento y envasado [24].

2.3.4 MEDICIÓN DE OXÍGENO Y AGUA EN MEDIOS DISPERSIVOS CON GASMAS

GASMAS se utiliza para realizar mediciones de la concentración del oxígeno molecular[1][5]. Este gas normalmente se difunde desde el medio ambiente en materiales porosos. Adicionalmente, el oxígeno es un gas esencial en la fisiología de los seres vivos. Las líneas de absorción de la molécula de oxígeno de interés en GASMAS son aquellas líneas que se encuentran en la llamada banda vibro-rotacional A, cuyas longitudes de onda se encuentran alrededor de los 760nm [1,5,26] como se muestra en la Figura 2.2.

La alta concentración de oxígeno molecular en el aire (20.8%) facilita el estudio de condiciones de operación y calibración de equipos GASMAS [1,9]. La técnica GASMAS puede ser usada de manera general con otros gases para lo cual basta encontrar un diodo láser adecuado, si existe. El detector podría también ser cambiado para que sea más sensitivo en el rango de longitud de onda específico, de ser necesario [19,26].

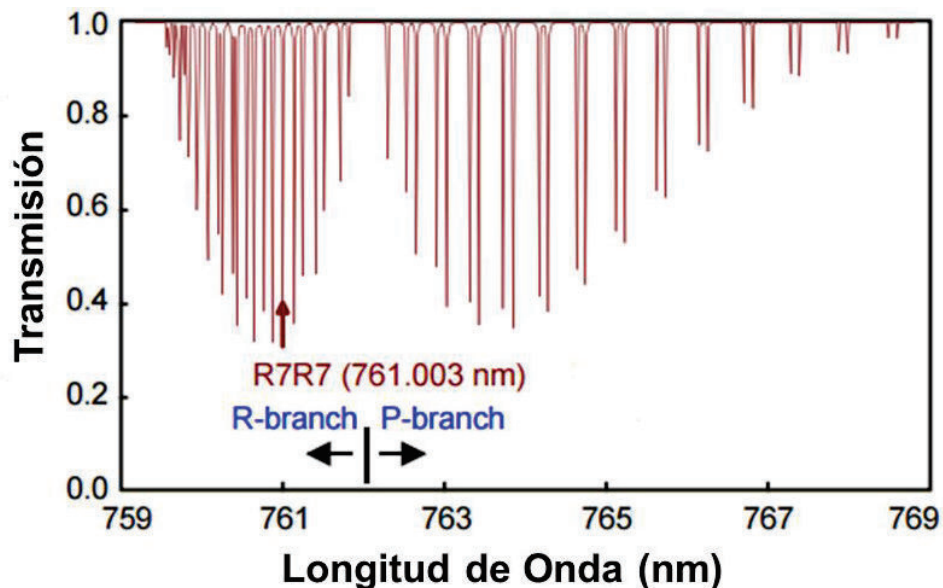


Figura 2.2 Líneas de absorción del oxígeno molecular. Se observan las ramas P y R de las líneas de absorción del oxígeno molecular alrededor de 760nm. La línea R7R7 usada en la mayoría de experimentos GASMAS [32].

Algunas de las especies gaseosas más interesantes para ser investigadas son el dióxido de carbono y el vapor de agua, que son biológicamente importantes, ya que monitorizados simultáneamente al oxígeno en el interior de los materiales orgánicos podrían ser utilizados para diagnosticar los procesos metabólicos [10]. El estudio del vapor de agua, cuyas líneas de absorción se muestran en la Figura 2.3,

correlacionado con el estudio de oxígeno molecular, permite hacer un mejor análisis en muestras orgánicas dispersivas, debido a que se puede relacionar con aspectos termodinámicos básicos en el entorno de la inclusión que permiten por ejemplo, intentar una cuantificación absoluta. También es de interés el estudio porosimétrico con la técnica GASMAS, donde el intercambio de gases H_2O y O_2 puede permitir medir el volumen que abarcan los poros y sus dimensiones [7,21].

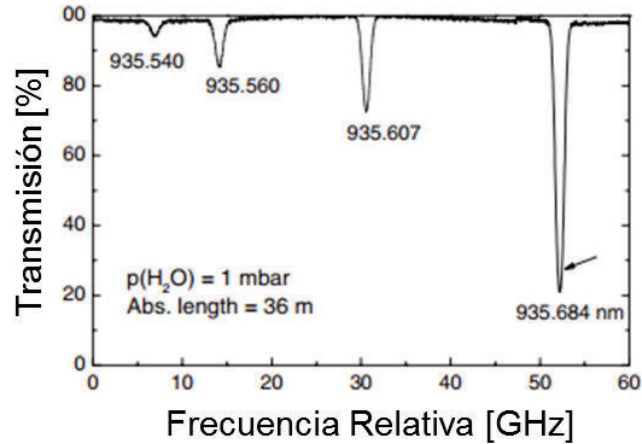


Figura 2.3 Líneas de absorción del vapor de agua en DIAL. Se observan la región alrededor de 935.5nm de las líneas de absorción de vapor de agua [33].

2.3.5 PROCEDIMIENTO DE MEDIDA DE LA SEÑAL GSM

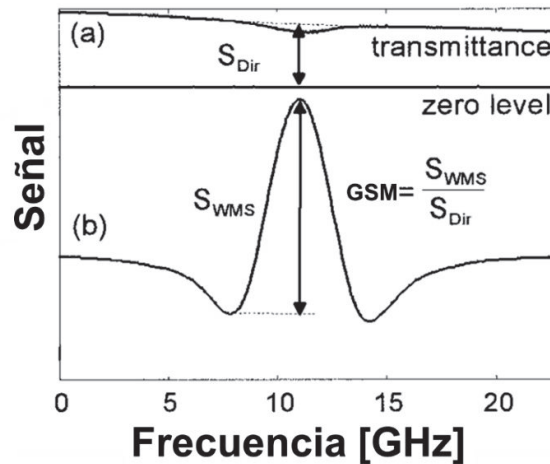


Figura 2.4 Ilustración de las señales observadas con la técnica GASMAS. (a) Señal de absorción directa, donde se observa una pequeña señal de absorción. (b) La misma señal pero amplificada con el lock-in, Señal S_{WMS} (segundo armónico). El factor GSM corresponde a la señal GASMAS que se usa en el análisis[34].

Como se muestra en la Figura 2.4 cuando se realizan las medidas de absorción en el arreglo experimental GASMAS se obtienen dos señales en el osciloscopio: a) la señal de absorción directa, esto es, la intensidad de luz que atraviesa el medio y es registrada directamente por el tubo foto multiplicador, o por el sensor de luz y, b) la segunda derivada de la señal amplificada en el Lock-in, sincronizadas con la frecuencia de barrido. La señal directa se utiliza para normalizar la señal lock-in, reduciendo substancialmente los efectos de las fluctuaciones naturales de la intensidad del láser y otros aspectos externos de difícil control. La señal normalizada la llamaremos señal GASMAS y se denotará como GSM.

La señal GASMAS GSM está definida de la siguiente manera:

$$GSM = \frac{S_{WMS}}{S_{Dir}} \quad (2)$$

dónde la señal S_{WMS} (WSM corresponde a *wavelength modulation spectroscopy*), es la amplitud del pico de absorción en el espectro modulado, esta amplitud se mide desde el punto medio de los valles adyacentes al pico y la señal S_{Dir} es la de intensidad de luz medida directamente por el PMT, en la posición del máximo del pico de absorción modulada. Para esto, la señal directa y la señal modulada se registran simultáneamente en dos canales de un osciloscopio digital [1,22,33].

2.4 ESTADÍSTICA DE LA PROPAGACIÓN DE FOTONES

La determinación de las propiedades ópticas promedio en un material dispersivo presenta dificultades. Esto se aplica en particular para los problemas de transmisión y propagación de fotones en medios dispersivos. El camino de los fotones se corresponde con conceptos fundamentales de la teoría de las probabilidades. La teoría de "Random Walk" es aplicable a una gran variedad de fenómenos, especialmente en problemas que consideran el límite de un abundante número de eventos [34,35].

El random walk es una formalización matemática de la trayectoria que resulta de hacer sucesivos pasos aleatorios sin memoria de pasos previos. La distribución del paso es típicamente independiente de la posición o del tiempo transcurridos, una propiedad del proceso llamada homogeneidad. De cualquier modo, la formulación de random walk es extremadamente general y permite tratar muchos problemas

interesantes [37]. Los random walks se pueden conceptualizar en cualquier número de dimensiones y pueden ser discretos o continuos en el tiempo y/o espacio [34,35]. Establecer modelos de propagación de fotones con métodos de Monte Carlo es un enfoque flexible y riguroso para simular el transporte de fotones y es perfectamente compatible con modelos de random walk [36]. En este método, las reglas locales de transporte de fotones se expresan como distribuciones de probabilidad que describen el tamaño del paso de movimiento de fotones entre los sitios de interacción, centros dispersivos, y los ángulos de desviación en la trayectoria de un fotón cuando se produce un evento de dispersión [36]. Esto es equivalente a la modelización del transporte de fotones analíticamente por la ecuación de transporte radiativo, que describe el movimiento de fotones utilizando una ecuación diferencial. Sin embargo, las soluciones de forma cerrada de la evaluación en tiempo real a menudo no son posibles; para algunas geometrías, la aproximación de difusión se puede utilizar para simplificar la ecuación de transporte radiativo. En contraste, las simulaciones Monte Carlo se pueden hacer de una manera arbitraria y precisa mediante el aumento del número de fotones[36].

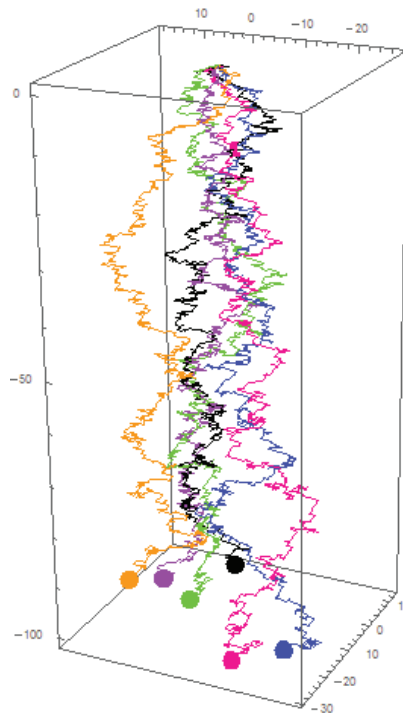


Figura 2.5 Ilustración de la propagación de fotones simulada por Random Walk 3D. La simulación considera 6 partículas que empiezan en el origen, en la parte superior, en cada paso se propagan aleatoriamente en el plano XY y avanzan en dirección Z.

En un proceso de random walk, $P_N(R)dR$ es la probabilidad de que una partícula viaje una distancia entre R y $R + dR$ en N pasos. Se ha demostrado que cuando $N \rightarrow \infty$ [37]:

$$P_N(R) \sim \frac{2R}{N} e^{-R^2/N} \quad (3)$$

Para el análisis de random walk isotrópico se considera una partícula que se mueve aleatoriamente y que se encuentra inicialmente en el origen de coordenadas en d dimensiones como se muestra en la Figura 2.6. En cada paso la partícula varía su posición en ΔX_N , escogida a partir de una distribución de probabilidad $p_N(r)$ (p minúscula). Para este análisis se consideró el caso donde los pasos tienen una idéntica distribución de probabilidades, pero independiente uno de otro (correspondiente a *Independent, Identically Distributed steps*, en inglés, IID), entonces $p_N(r) = p(r)$. Además, se asumió que los pasos son isotrópicos, de modo que $p(r)$ es una función de la distancia radial $r = |r|$ solamente. Esta condición también elimina automáticamente cualquier desviación, entonces $\langle \Delta X_N \rangle = 0$.

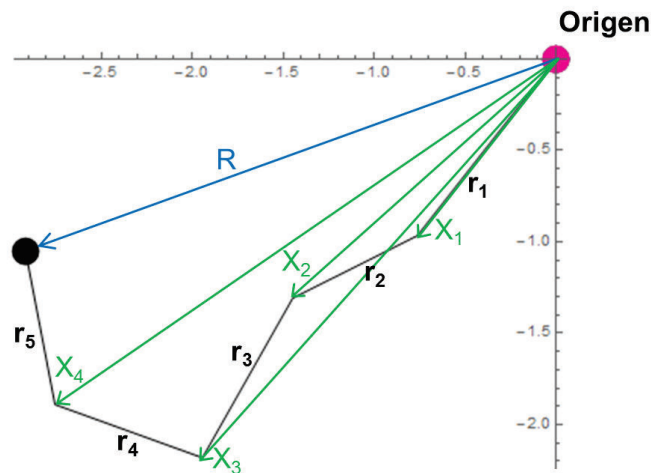


Figura 2.6 Ilustración de las expresiones analíticas del "Random Walk". Simulación para una sola partícula con $N=5$. Donde X_n es la posición de la partícula después de N pasos, R la posición final y r_n el desplazamiento en cada paso.

Sea X_N la posición de la partícula después de N pasos, y sea $P_N(R)$ la función de densidad de probabilidad (*probability density function*, PDF) asociada. Para desplazamientos IID, tenemos la siguiente función de recursividad para la PDF [37]:

$$P_{N+1}(R) = \int p(r)P_N(R - r)d^d r \quad (4)$$

En una sola dimensión ($d = 1$) esta se conoce como la ecuación de Bachelier. La suposición clave es la independencia de los pasos, que permite calcular la probabilidad de transición del punto $R - r$ a R en el N -ésimo paso dentro del término de la integral como la multiplicación de dos probabilidades. En la Figura 2.7 se puede ver un ejemplo de “random walk” 2D [37].

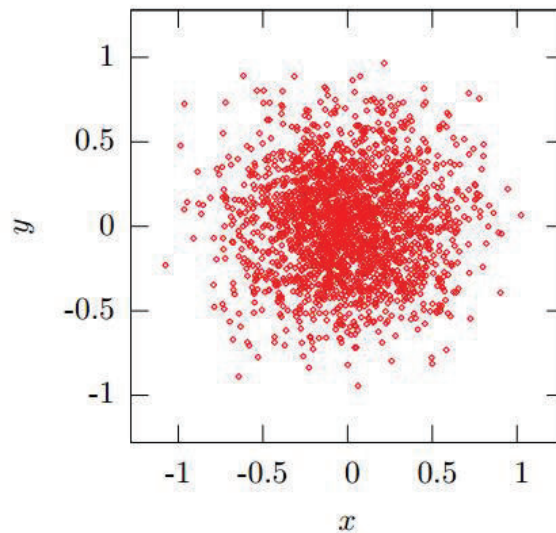


Figura 2.7 Ejemplo de “Random Walk” 2D. Posiciones de 2000 random walks después de $N=2000$ pasos de magnitud $a=0.01$ empezando en el origen de coordenadas [37].

3 METODOLOGÍA

3.1 EXPERIMENTAL

3.1.1 EQUIPAMIENTO E INSUMOS

En este trabajo se utilizaron los siguientes insumos y materiales:

- Generador de la rampa (TG215, Thurlby Thandar Instruments, UK).
- Generador de la modulación (TG1010A, Thurlby Thandar Instruments, UK).
- Controles de temperatura para el diodo láser (TED200C, ThorLabs, NJ).
- Controles de corriente para el diodo láser (LDC202 y LDC205C, ThorLabs, NJ).
- Monturas de los diodos láser (TCLDM9, ThorLabs, NJ).
- Tubo fotomultiplicador (R5070A, Hamamatsu, Japón).
- Filtro óptico pasa altos (RG715, Melles Griot, FL).
- Sensor de luz (DET110, ThorLabs, NJ).
- Amplificador de Lock-in (SR810, Stanford Research Systems, CA).
- Osciloscopio (DSOX2002A, Keysight Technologies, CA).
- Espectrómetro (*HR4000CG-UV-NIR*, Ocean Optics, FL).
- Fibra Óptica (Lab-grade Patch Cords, Ocean Optics, FL).
- Diodos láser (QLD-760-10S y QLD-930-300S, Qphotonics LLC, MI).
- Puntero láser “TYLaser 303” de 532nm.
- 2 filtros polarizadores LEYBOLD, Alemania.
- Cámara web genérica 1.3 Megapíxeles.
- Planchas y esferas de espuma flex (espuma de poliestireno) obtenida en el mercado local.
- Agua destilada.

3.1.2 REHABILITACIÓN REPOTENCIAMIENTO Y OPTIMIZACIÓN DEL EQUIPO GASMAS.

Las actividades realizadas para esta tarea fueron:

1. Se determinó el estado del equipo existente, para esto se comprobó el correcto funcionamiento de los instrumentos involucrados mencionados anteriormente.

Diodos

2. Se caracterizaron los diodos láser utilizados en función de la corriente y la temperatura entregadas por los controladores correspondientes. Se midió con el espectrómetro *HR4000CG-UV-NIR* (Ocean Optics) la intensidad (en cuentas) del pico en función de la longitud de onda de emisión y la forma del pico de emisión dentro de la resolución del espectrómetro, mientras se variaban los parámetros de operación en sus controles de temperatura y corriente. Esto se describe a continuación y en detalle. Con esto, se encontraron las condiciones para la correcta emisión de los diodos láser en el rango de longitud de onda adecuado para la medición de las especies gaseosas a ser estudiadas. Para esto fue necesario finalmente determinar con el arreglo completo la presencia o ausencia de señal GASMAS.

Para realizar espectroscopia de oxígeno molecular se utiliza un diodo láser QLD-760-10S fabricado por Qphotonics [38]. Para la caracterización del diodo se debe comprobar la emisión en el rango de longitud de onda de absorción del oxígeno molecular, para esto se realizaron 2 experimentos con los controles de temperatura y corriente como se muestra en la Figura 3.1: **a)** con el control de corriente fijo en 100mA se registró el espectro de emisión del diodo para diferentes temperaturas en intervalos de 5° centígrados desde 15° hasta 40° grados, y **b)** con el control de temperatura fijo en 20° centígrados se registró el espectro de emisión del diodo para diferentes corrientes de operación en intervalos de 10mA desde 50mA hasta 110mA.

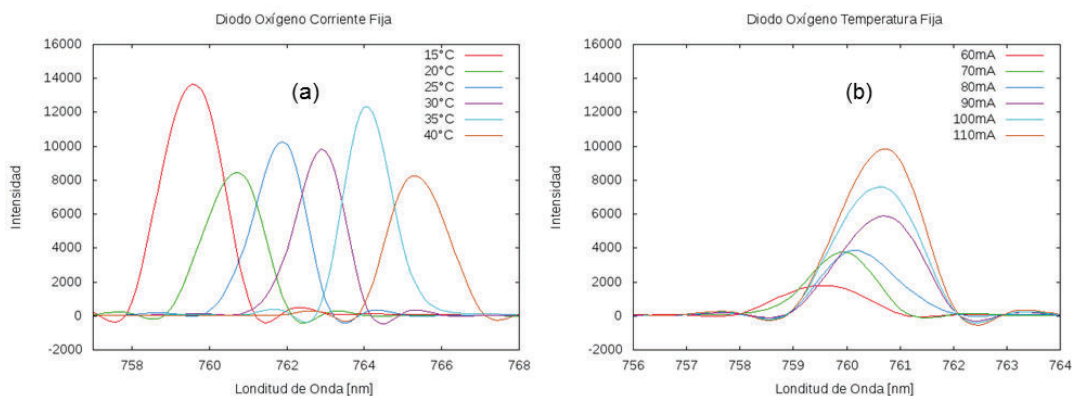


Figura 3.1 Emisión del diodo QLD-760-10S. (a) Cambio de la temperatura de operación a corriente fija. (b) Cambio en la corriente de operación a temperatura fija.

El diodo “QLD-760-10S” emite en un rango de longitud de onda de entre 760nm a 766nm y su longitud de onda cambia en una razón de 0.23nm por cada grado centígrado que se cambie en su control de corriente de operación, y en una razón de 0.02nm por cada mA que se cambie en su control de corriente de operación. Los desplazamientos se midieron entre los picos de las funciones de Gauss.

- Para realizar espectroscopia de vapor de agua se utiliza un diodo láser QLD-930-300S fabricado por Qphotonics [39]. Para la caracterización del diodo se debe comprobar la emisión en el rango de longitud de onda de absorción del vapor de agua, para esto se realizaron 2 experimentos con los controles de temperatura y corriente como se muestra en la Figura 3.2: **a)** con el control de corriente fijo en 240mA se registró el espectro de emisión del diodo para diferentes temperaturas en intervalos de 5° centígrados desde 15° hasta 40° grados, y **b)** con el control de temperatura fijo en 20° centígrados se registró el espectro de emisión del diodo para diferentes corrientes de operación en intervalos de 40mA desde 100mA hasta 340mA.

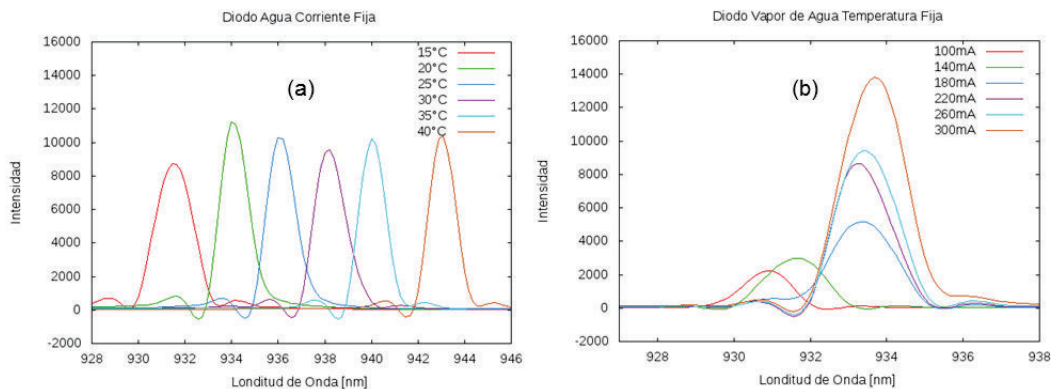


Figura 3.2 Emisión del diodo QLD-930-300S. (a) Cambio de la temperatura de operación a corriente fija. (b) Cambio en la corriente de operación a temperatura fija

El diodo “QLD-930-300S” emite en un rango de longitud de onda de entre 932nm a 943nm y su longitud de onda cambia en una razón de 0.45nm por cada grado centígrado que se cambie en su control de corriente de operación, y en una razón de 0.02nm por cada mA que se cambie en su control de corriente de operación. Los desplazamientos se midieron entre los picos de las funciones de Gauss.

Caracterización del tubo fotomultiplicador (PMT)

En GASMAS, la intensidad de luz detectada puede llegar a ser muy débil, especialmente cuando ésta es atenuada en el medio dispersivo extenso. La intensidad de luz de salida se detecta con un tubo foto-multiplicador (Hamamatsu R5070A, Shizuoka, Japón), de alta sensibilidad en el rango entre 480nm y 800n [40,41]. Para evitar señales parásitas que no provengan del láser, se colocó un filtro óptico pasa altos (RG715, 690-1200nm, Melles Griot) que evita el ingreso de luz exterior [17]. El alto voltaje es provisto por una fuente de alto voltaje externo hecha en casa. Es de gran importancia no excederse en el suministro de alto voltaje al PMT [41] porque puede dañar el detector.

4. Para caracterizar la sensibilidad del PMT se incidió luz de 760nm, generada por el diodo QLD-760-10S, directamente a través del filtro óptico pasa altos RG715 y se registró el voltaje que el PMT arrojaba al osciloscopio mientras se aumentaba el voltaje suministrado por la fuente en pasos de 25V. El resultado se muestra en la Figura 3.3.

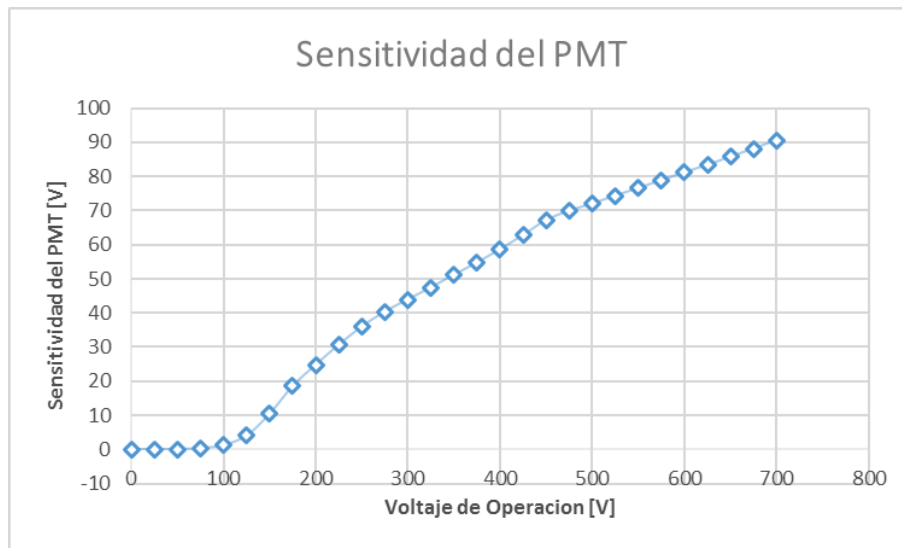


Figura 3.3 Sensibilidad del PMT vs Voltaje de Operación. El PMT “Hamamatsu R5070A” utilizado posee una región casi lineal óptima para su operación después de 200V, su respuesta debajo de 100V su sensibilidad es casi nula.

Como se puede observar en la Figura 3.3 la respuesta del PMT no es lineal, ya que a bajo voltaje de operación su sensibilidad es demasiado baja, sin embargo, en el rango 200-450VDC se puede considerar un régimen casi

lineal y adecuado para su operación. Otra zona de linealidad va de 450VDC a 750VDC, el valor máximo probado.

Obtención de perfiles GASMAS

5. Una vez la emisión del diodo “QLD-760-10S” ha sido caracterizada al variar los controles de temperatura y corriente. Se sintonizó el diodo en una longitud de onda apropiada para la absorción del oxígeno molecular, se lo acoplo al resto del equipo GASMAS, siguiendo esquemas reportados en la literatura [1,11,23] y manteniendo como base parámetros de operación previamente registrados para el equipo se analizó el cambio en la forma y señal GSM mientras se cambiaban estos parámetros uno a la vez en múltiples experimentos independientes uno de otro.
 - a) Cambio en la frecuencia de la rampa.
 - b) Cambio en la amplitud de la rampa.
 - c) Cambio en el voltaje de operación del PMT.
 - d) Cambio de frecuencia de modulación.
 - e) Cambio de la amplitud de modulación de alta frecuencia.
6. Para el vapor de agua se utilizó el diodo “QLD-930-300S” con el que se siguió el mismo proceso excepto el punto c), donde se utiliza para la detección un sensor de luz DET110 (ThorLabs). En la Figura 3.4 se muestra el esquema del equipo ampliado.

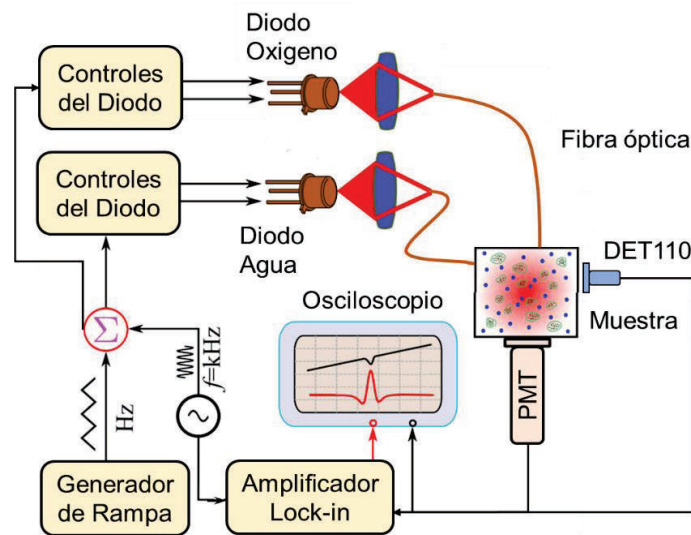


Figura 3.4 Esquema del equipo GASMAS ampliado. Al esquema presentado en la sección 2.3 Se agregó el diodo QLD-930-300S con sus respectivos controles de temperatura y corriente y un sensor DET110 para detectar vapor de agua en la muestra. No se puede medir de manera simultánea ambos gases ya que solo se dispone de un amplificador Lock-in.

3.2 MEDICIONES GASMAS CON DIFERENTES GEOMETRÍAS DE INCIDENCIA

Se estudió experimentalmente la propagación de fotones en medios dispersivos a diferentes ángulos de incidencia del láser sobre la muestra en un equipo GASMAS para evaluar el efecto en la señal GSM, y el rol relativo de la absorción y dispersión en las diferentes configuraciones geométricas, lo cual no ha sido previamente reportado en la literatura. Para el experimento se utilizó una esfera de espuma de poliestireno de 8cm de diámetro y se registró el cambio en la señal GSM para el diodo QLD-760-10S de oxígeno molecular (medida como se indicó antes) para ángulos de 0° , 30° , 45° , 60° y 90° de incidencia relativa a la posición del PMT.

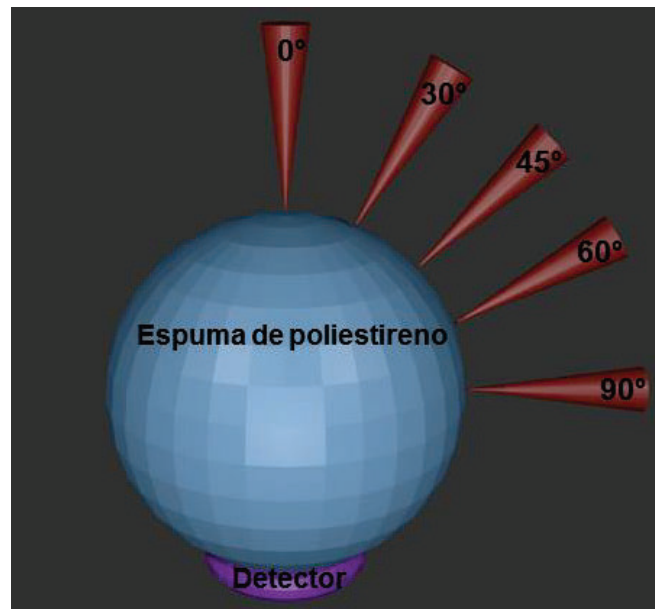


Figura 3.5 Ilustración del experimento para medir la señal GASMAS con diferentes ángulos de incidencia. Se puede notar el detector (PMT) en la parte inferior. Los conos rojos ilustran el aumento progresivo del ángulo de incidencia en el experimento. Originalmente se montaba el equipo con una configuración de 0° para realizar las mediciones.

3.3 SIMULACIONES Y REGISTRO EXPERIMENTAL DE PERFILES DE DISPERSIÓN DE LUZ

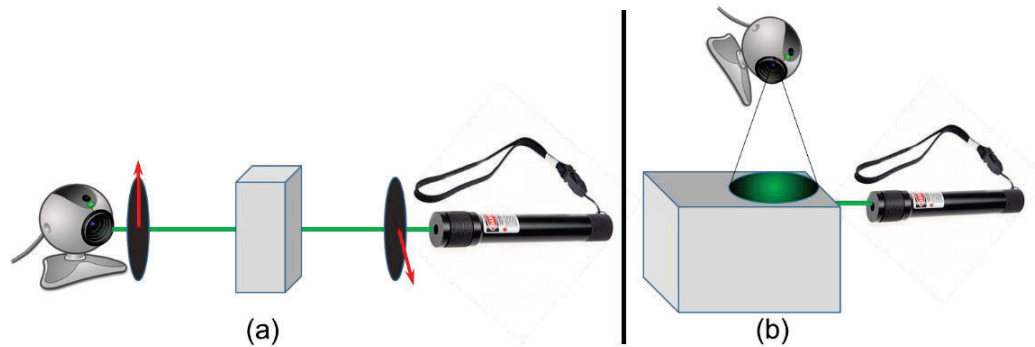


Figura 3.6 Arreglo experimental para la obtención de perfiles de dispersión. (a) Se alineó un puntero láser, un filtro polarizador de luz, la muestra (planchas de espuma de poliestireno) perpendiculares al haz, un segundo filtro polarizador y una cámara web que registraba las imágenes. (b) se incidió normalmente en la cara de un bloque de espuma de poliestireno un haz láser, se registró con una cámara web la imagen en la cara del bloque de forma perpendicular a la emisión del láser.

Se estudió experimentalmente mediante fotografía digital utilizando una cámara web genérica de 1.3 Megapíxeles la propagación de fotones en espuma de poliestireno para evaluar visualmente el rol relativo de la absorción y dispersión en la técnica GASMAS.

1. Se hizo incidir de forma normal la luz de un láser de 532nm, se utilizó el puntero laser en una cara de la plancha de poliestireno, y se fotografió la mancha en la superficie de salida. Esto se realizó para diferentes anchos del medio 1cm, 2cm y 3cm, y con diferentes estados de polarización de la luz, variando el ángulo entre polarizadores en pasos de 10° . Se alineó un puntero láser, un filtro polarizador de luz, la muestra (planchas de espuma de poliestireno) perpendiculares al haz, un segundo filtro polarizador y una cámara web que registraba las imágenes como se muestra en la Figura 3.6(a).
2. Se incidió normalmente en la cara de un bloque de espuma de poliestireno un haz láser, se registró con una cámara web la imagen en la cara del bloque de forma perpendicular a la emisión del láser. Con esto se obtuvo una imagen de la dispersión de la luz en profundidad con una fotografía lateral como se muestra en la Figura 3.6(b).

3. Se analizaron y evaluaron las imágenes obtenidas de los perfiles con el programa ImageJ® [42,43].
4. Se hicieron comparaciones entre el análisis de las imágenes experimentales y las distribuciones obtenidas computacionalmente con la simulación de camino aleatorio. Estas imágenes se obtuvieron como se explica abajo, en la sección correspondiente.

3.4 MODELIZACIÓN RANDOM WALK PARA LA PROPAGACIÓN DE FOTONES

Se realizó un modelo computacional sencillo en Wolfram Mathematica®, (v10.4, Wolfram Inc., Champaign, IL) [44], tomando como base principios de la física estadística, donde se propuso un modelo tipo “Random Walk” en tres dimensiones que emula el comportamiento de la propagación de fotones dentro del medio dispersivo. Se simularon diferentes condiciones de densidad volumétrica de centros dispersivos, direccionalidad de cada paso, magnitud de cada paso, cantidad de pasos en la simulación y número de fotones. El resultado a comparar será la forma y tamaño del perfil de salida del haz a través del medio haciendo un ajuste en 3D de la simulación para encontrar una función matemática analítica representativa de los resultados.

Se realizaron dos tipos de simulación, el modelo (a) presentado en el Anexo A, discreto, donde cada fotón tenía la posibilidad de moverse en el plano XY, y se propaga en Z, de tal forma que avanza aleatoriamente un paso de una unidad, hacia “-X”, o “X”, o “-Y”, o “Y”, o de permanecer en la posición anterior en donde todas las opciones tenían la misma probabilidad como se ilustra en la Figura 3.7(a). En el modelo (b) presentado en el Anexo B, continuo, cada fotón podía moverse en cualquier dirección en el plano XY con un paso variable continuamente en un rango de 0 y 1, y se propaga en Z como se ilustra en la Figura 3.7(b). En ambos casos se consideró que todos partían del origen como posición inicial y que en cada interacción los fotones siempre avanzaban en dirección Z.

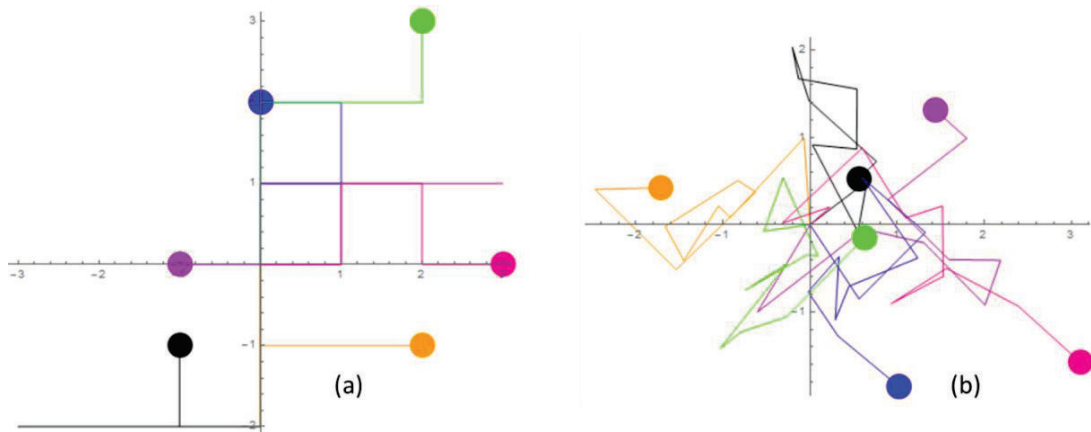


Figura 3.7 Ejemplo de los 2 modelos “random walk” utilizados. Simulación para 6 eventos cada uno con $N=10$ pasos.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 RESULTADOS DE LA OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS PARA LOS DIODOS

Los perfiles GASMAS para O₂ se midieron como se indicó previamente y se estudió su forma e intensidad en función de algunos parámetros. Los parámetros fueron:

- a) Cambio en la frecuencia de la rampa.
- b) Cambio en el voltaje pico a pico de la rampa.
- c) Cambio en el voltaje de operación del PMT.
- d) Cambio de frecuencia de modulación.
- e) Cambio de la amplitud de modulación de alta frecuencia.

Para los perfiles GASMAS para H₂O se siguió el mismo proceso excepto el punto c), donde se utiliza para la detección un sensor de luz DET110 (ThorLabs).

A continuación, se muestran los resultados de estos experimentos, para obtener las imágenes se utilizó el software libre gnuplot (v5, GNU Project, MA).

- a) Cambio en la frecuencia de la rampa.

Para el experimento se mantuvieron fijos los siguientes parámetros: $V_{pp}=4.4V$, frecuencia de modulación=10kHz, amplitud de la modulación=350mV, voltaje del PMT=550V.

Como se puede observar en la Figura 4.1 el ancho del pico, medido desde los valles adyacentes al pico, en la señal WMS decrece a medida que aumenta la frecuencia de la rampa, y el tamaño del mismo decrece cuando aumenta la frecuencia de la rampa, es por esto que se requiere añadir amplificación en el lock-in, sin embargo, al añadir amplificación en el lock-in produce amplificación en la señal de modulación alrededor del pico y deformaciones en los valles de la señal. La flecha azul bajo ciertas señales indica que la señal fue amplificada extra por el lock-in en relación con las anteriores. La flecha morada bajo ciertas señales indica que la señal fue amplificada 2 veces extra por el lock in. En la Figura 4.1 se puede ver el pico de absorción en la señal directa (roja), sin embargo, la señal directa pierde linealidad cuando aumenta la frecuencia de la rampa. Por lo cual es óptimo operar con una frecuencia de entre 3-5Hz para que el pico sea lo suficientemente fino sin que disminuya dramáticamente el tamaño del pico, la elección depende de la saturación del canal es decir de las amplificaciones y del ancho de la muestra.

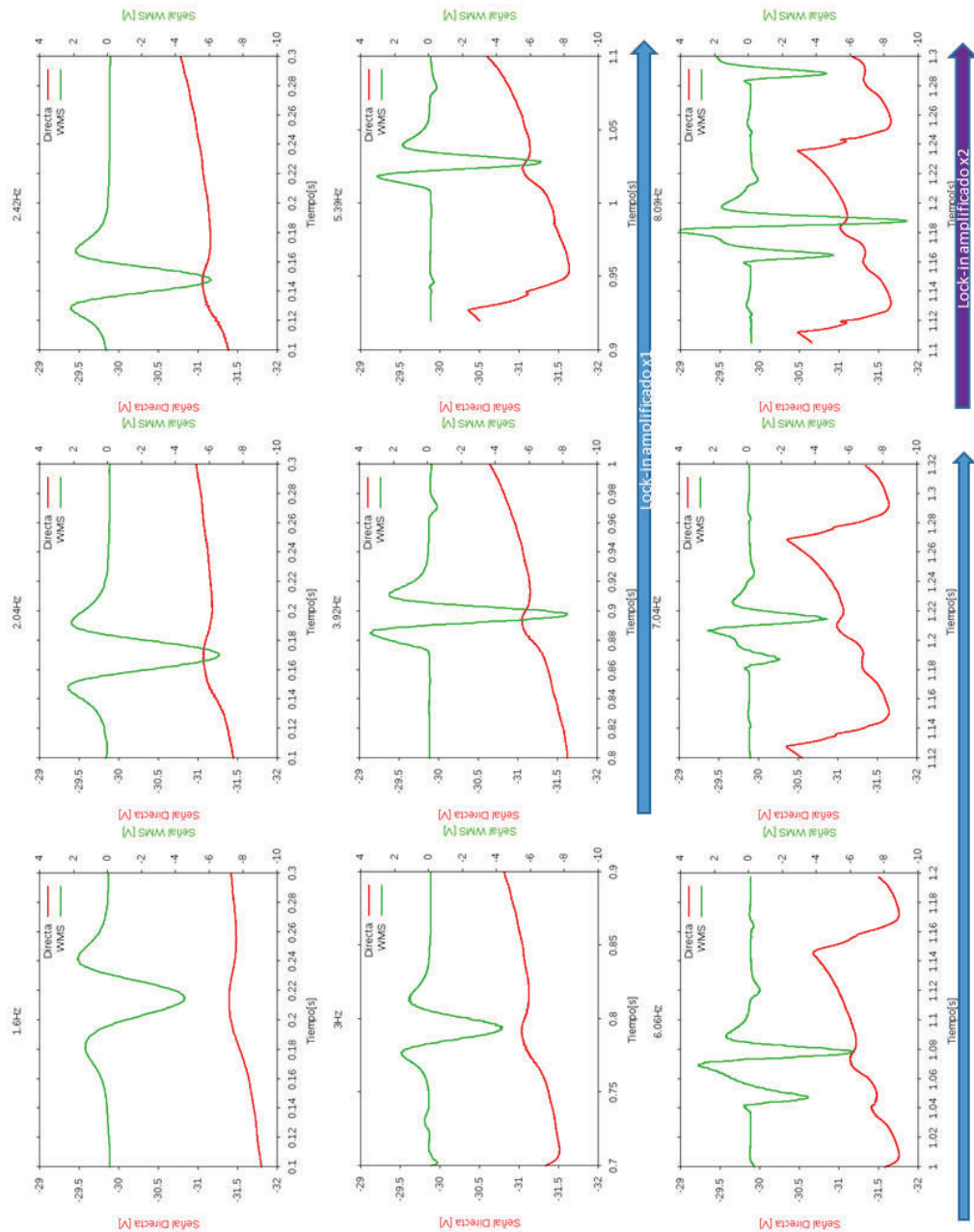


Figura 4.1 Señales de diferentes frecuencias de la rampa en el diodo de oxígeno molecular. En el eje izquierdo la escala de la señal directa, en el derecho la escala de la señal WMS. El ancho del pico en la señal WMS disminuye con el aumento de frecuencia y su tamaño decrece significativamente. La flecha azul bajo ciertas señales indica amplificación extra del lock-in una vez. La flecha morada bajo ciertas señales indica amplificación extra del lock-in dos veces.

b) Cambio en la amplitud (voltaje pico a pico, V_{pp}) de la rampa.

Para el experimento se mantuvieron fijos los siguientes parámetros: frecuencia de la rampa=4.75Hz, frecuencia de modulación=10kHz, amplitud de la modulación=350mV, voltaje del PMT=550V.

En la Figura 4.2 se puede ver el pico de absorción en la señal directa (roja). Se puede observar que la señal directa no pierde linealidad con el aumento del voltaje pico a pico. También se puede observar que existe una dependencia del ancho del pico en la señal WMS con el voltaje pico a pico de la rampa, mientras el voltaje pico a pico aumenta el ancho del pico en la señal WMS disminuye. Cuando el voltaje pico a pico aumenta el tamaño del pico decrece, eso sucede debido a que el cambio en longitud de onda de emisión del diodo es muy rápido, entonces no se producen fotones suficientes con la longitud de onda adecuada para que el oxígeno molecular los pueda absorber.

En la Figura 4.2 se puede observar el pico de absorción en la señal directa (roja). Por lo cual es óptimo operar con un voltaje pico a pico de entre 3-4V para que el pico sea lo suficientemente fino y sin perder significativamente tamaño en el pico de la señal WMS.

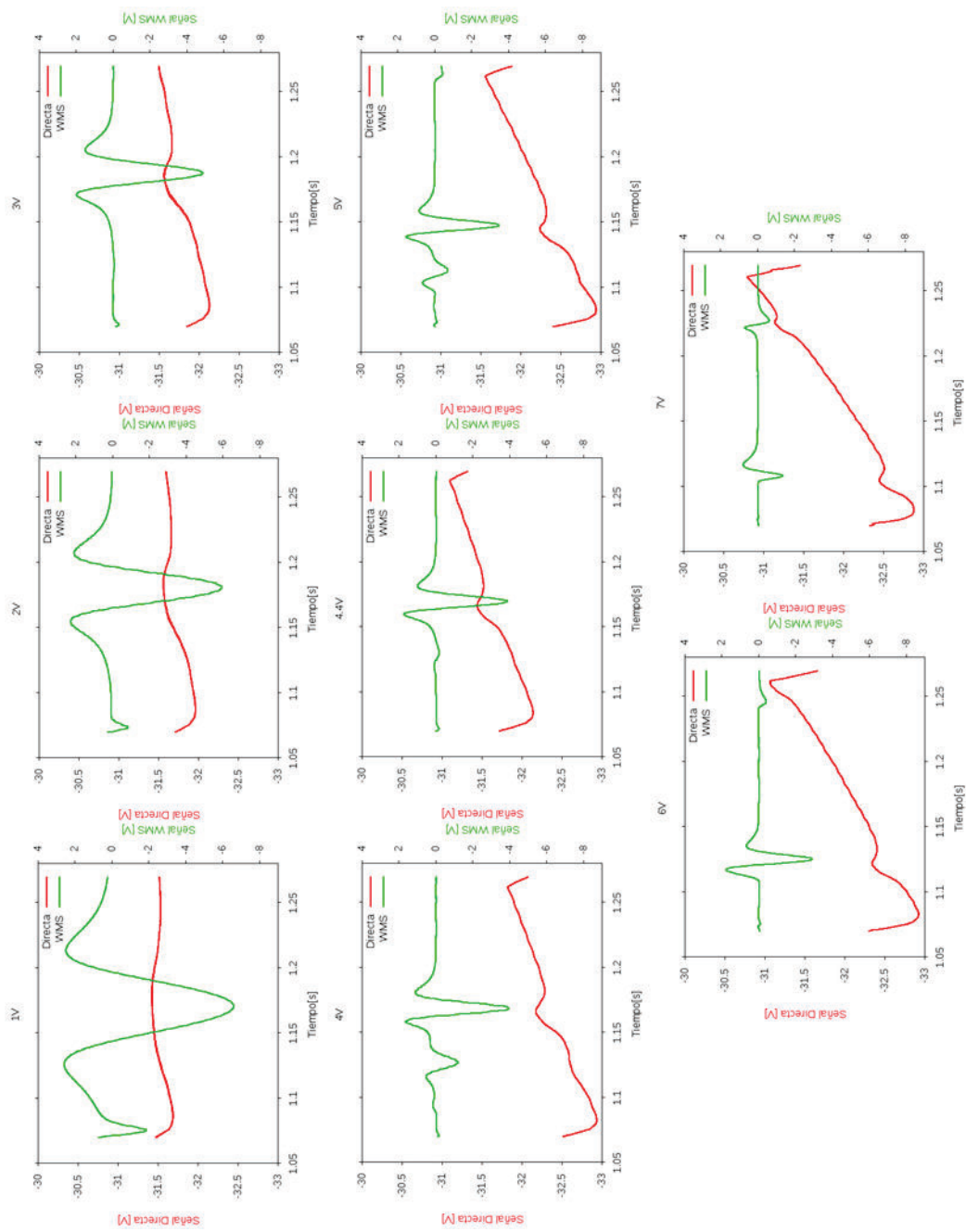


Figura 4.2 Señales de diferentes Vpp de la rampa en el diodo de oxígeno molecular. En el eje izquierdo la escala de la señal directa, en el derecho la escala de la señal WMS. Se puede observar como el ancho del pico en la señal WMS disminuye con el aumento del Vpp y como el tamaño del pico disminuye.

c) Cambio en el voltaje de operación del PMT.

Para el experimento se mantuvieron fijos los siguientes parámetros: frecuencia de la rampa=4.75Hz, $V_{pp}=2.6V$ frecuencia de modulación=10kHz, amplitud de la modulación=350mV, voltaje del PMT=550V. Se aumentó el voltaje de operación del PMT en pasos de 50V desde 400V a 700V.

Como se puede observar en la Figura 4.3 el voltaje de operación del PMT no afecta al ancho del pico en la señal WMS, únicamente es afectado el tamaño del pico en la señal WMS. Un bajo voltaje de operación implica un tamaño del pico reducido, sin embargo, un voltaje de operación muy alto implica también la disminución del tamaño en el pico, esto se produce debido a que se satura del PMT y no es capaz de distinguir la variación de intensidad lumínica producto de la rampa en el control de corriente del diodo láser. Por lo cual es óptimo suministrar un voltaje de operación al PMT tal que maximice la diferencia entre el máximo y el mínimo de la señal directa detectada.

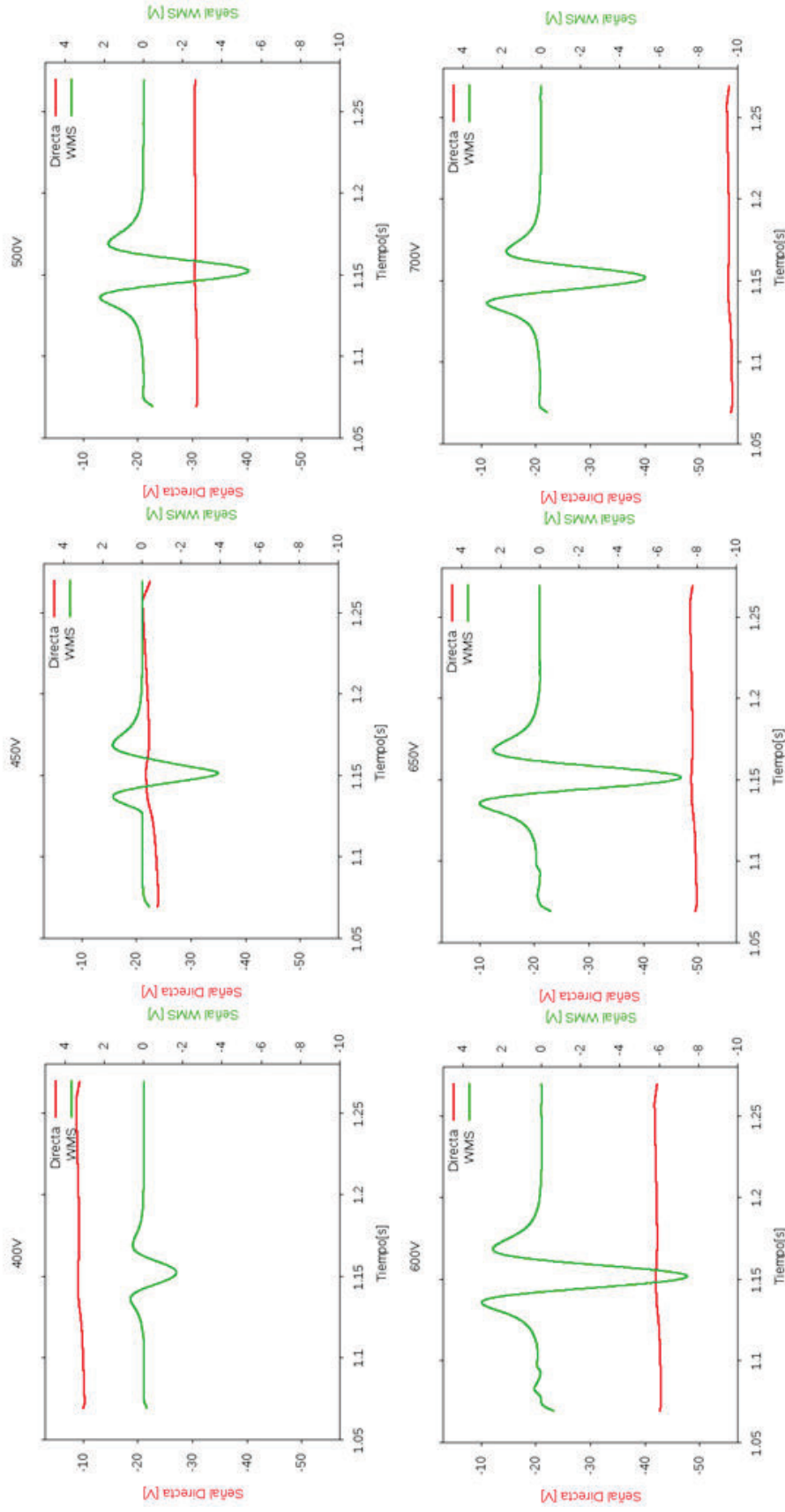


Figura 4.3 Señales registradas de diferentes voltajes de operación del PMT. En el eje izquierdo la escala de la señal directa, en el derecho la escala de la señal WMS. Se puede observar como el ancho del pico en la señal WMS no depende del voltaje de operación del PMT. El tamaño del pico de la señal WMS depende del voltaje de operación del PMT.

d) Cambio de frecuencia de modulación (alta frecuencia).

Para el experimento se mantuvieron fijos los siguientes parámetros: frecuencia de la rampa=4.75Hz, $V_{pp}=2.6$, amplitud de la modulación=350mV, voltaje del PMT=550V.

En la Figura 4.4 se puede ver el pico de absorción en la señal directa (roja). Se aprecia que la señal directa no pierde linealidad con el aumento de la frecuencia de modulación. Además para bajas frecuencias de modulación se evidencia en la señal directa un engrosamiento en la línea, producto de la modulación misma.

Se puede observar que la frecuencia de modulación no afecta el ancho del pico en la señal WMS, sin embargo, valores muy bajos o muy altos en esta frecuencia atenúan la altura del pico.

Por lo cual es óptimo modular el equipo GASMAS con una frecuencia de 5000Hz para obtener el máximo en el tamaño del pico para el análisis del oxígeno molecular en particular.

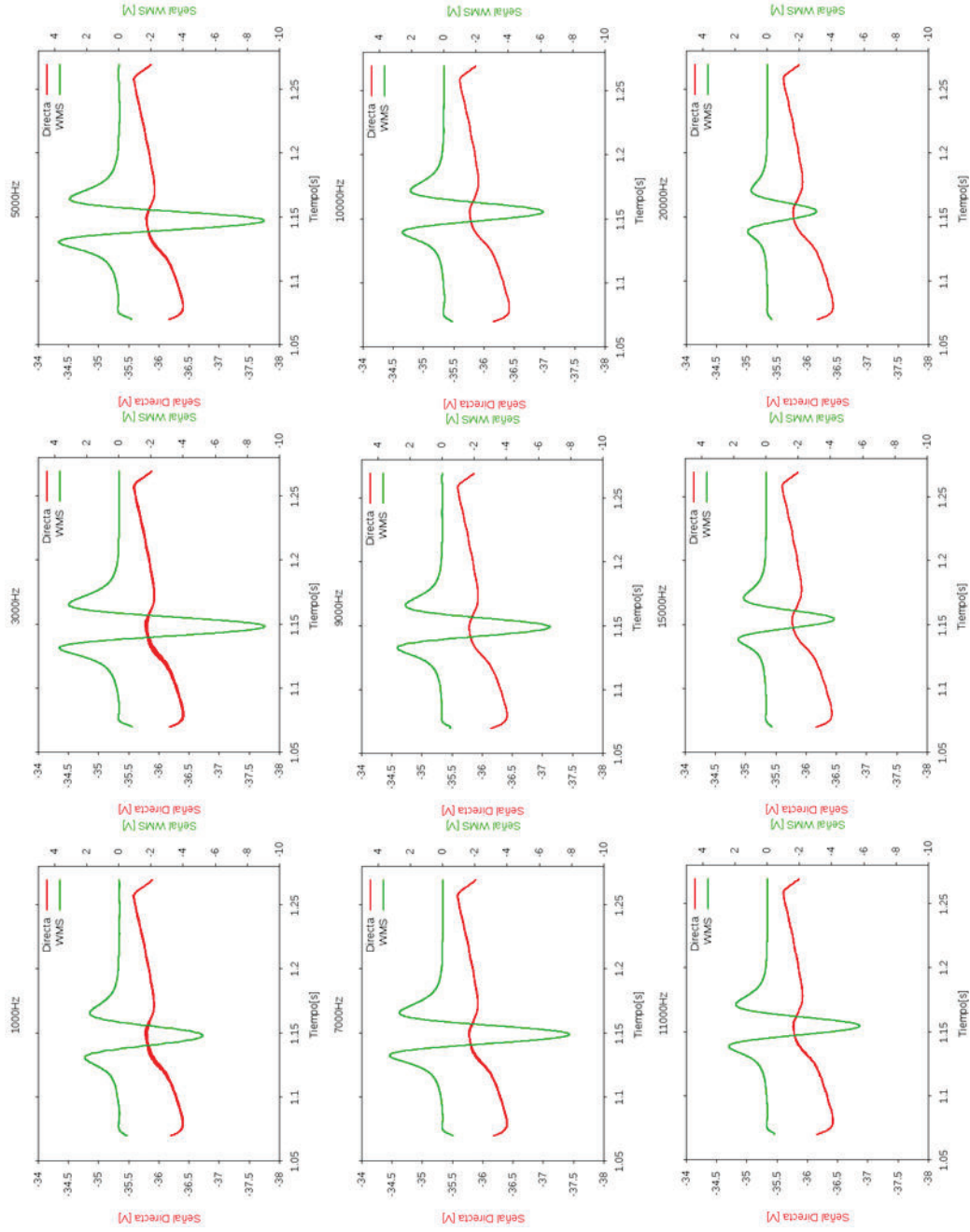


Figura 4.4 Señales de diferentes frecuencias de modulación en el diodo de oxígeno molecular. En el eje izquierdo la escala de la señal directa, en el derecho la escala de la señal WMS. Se puede observar como el ancho del pico en la señal WMS no depende de la frecuencia de modulación. El tamaño máximo del pico se alcanza en 5000Hz.

e) Cambio de la amplitud de modulación de alta frecuencia.

Para el experimento se mantuvieron fijos los siguientes parámetros: frecuencia de la rampa=4.75Hz, $V_{pp}=2.6$, frecuencia de modulación=10kHz, voltaje del PMT=550V.

En la Figura 4.5 se puede ver el pico de absorción en la señal directa (roja). Se puede observar que la señal directa no pierde linealidad con el aumento de la amplitud de modulación. Además se puede observar que no existe una dependencia entre el voltaje de modulación y el ancho del pico en la señal WMS para valores bajos. Después de 450mV el ancho del pico de la señal WMS aumenta con el voltaje de modulación. El cambio en el tamaño del pico en la señal WMS crece a medida que el voltaje aumenta es por lo cual es óptimo modular el equipo GASMAS con un valor de voltaje de entre 350-450mV para el análisis del oxígeno molecular, para maximizar el tamaño del pico sin que el ensanchamiento sea significativo.

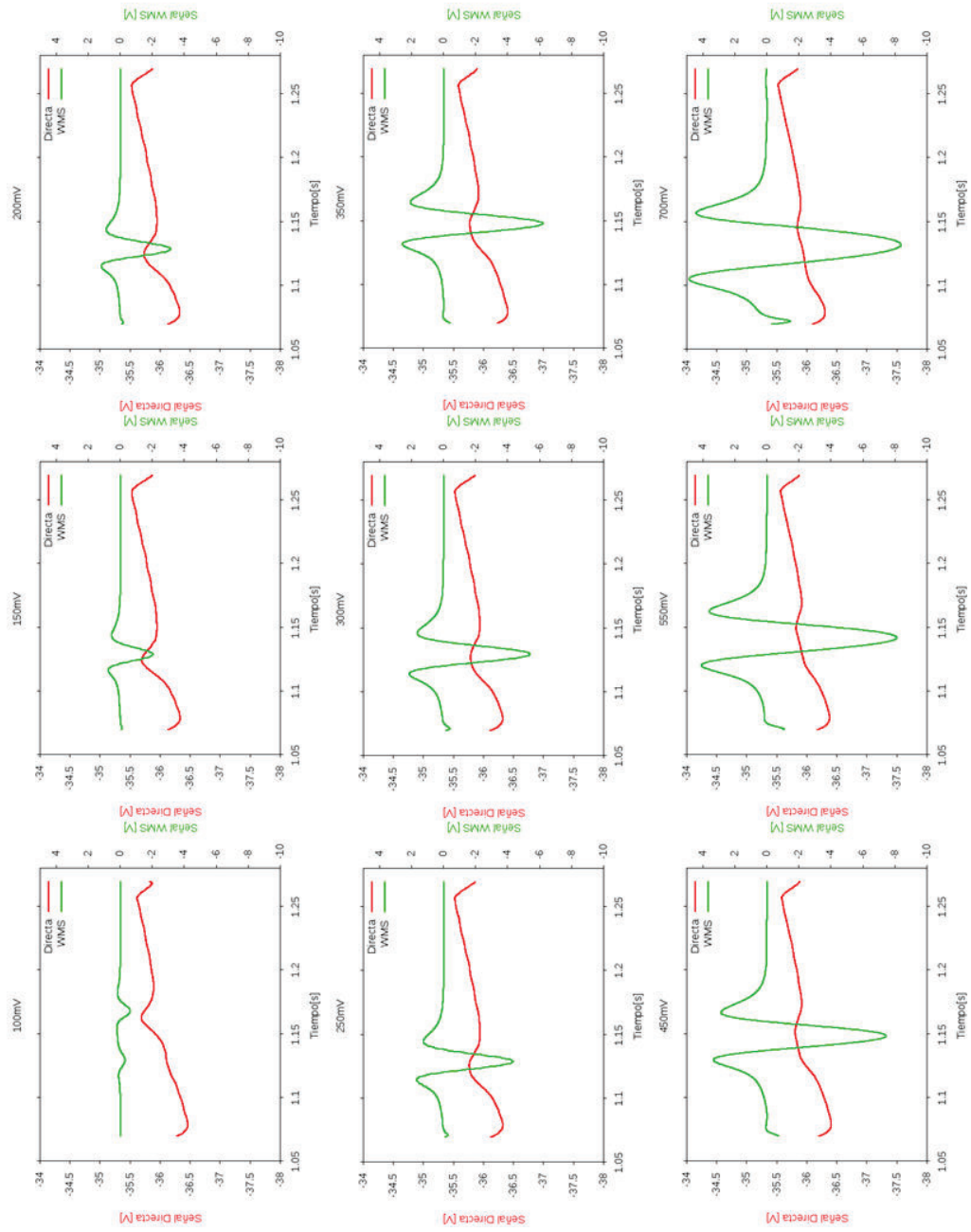


Figura 4.5 Señales de diferentes voltajes de modulación en el diodo de oxígeno molecular. En el eje izquierdo la escala de la señal directa, en el derecho la escala de la señal WMS. Se puede observar como el ancho del pico en la señal WMS no depende del voltaje de modulación para valores bajos. El tamaño máximo del pico aumenta con el voltaje de modulación sin embargo se ensancha después de 450mV.

Para el diodo H₂O

a) Cambio en la Frecuencia de la rampa.

Para el experimento se mantuvieron fijos los siguientes parámetros: $V_{pp}=7.2V$, frecuencia de modulación=10kHz, amplitud de la modulación=350mV.

En la Figura 4.6 se puede ver el pico de absorción en la señal directa (roja). Se puede observar que la señal directa no pierde linealidad con el aumento de la frecuencia de la rampa. Se puede observar que el ancho del pico en la señal WMS decrece a medida que aumenta la frecuencia de la rampa, el cambio es más significativo en valores de frecuencia por debajo de 3Hz. El tamaño del pico decrece cuando aumenta la frecuencia de la rampa, hasta ser comparable el tamaño del pico con la modulación insertada en la señal WMS. Se requirió decrecer la amplificación en el lock-in en las primeras señales para que no se sature el canal. La flecha azul bajo ciertas señales indica que la señal fue amplificada extra por el lock-in en relación con las señales anteriores a la flecha.

Es óptimo operar con una frecuencia de entre 4.75-6Hz para que el pico sea lo suficientemente fino sin que disminuya dramáticamente la amplitud del pico, la elección depende de la saturación del canal es decir de las amplificaciones y del ancho de la muestra.

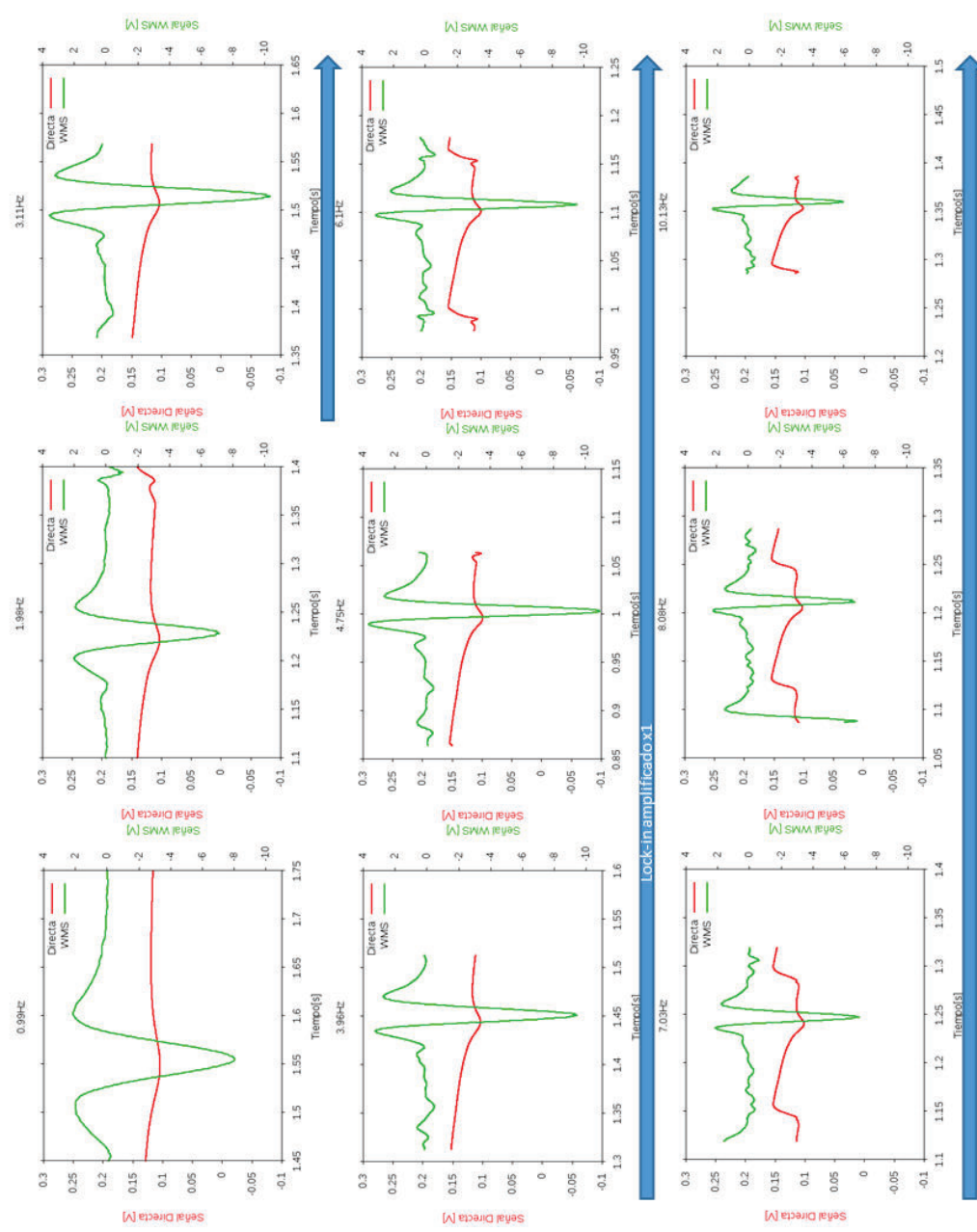


Figura 4.6 Señales de diferentes frecuencias de la rampa en el diodo de vapor de agua. En el eje izquierdo la escala de la señal directa, en el derecho la escala de la señal WMS. El ancho del pico en la señal WMS disminuye con el aumento de frecuencia y su tamaño decrece significativamente. La flecha azul bajo ciertas señales indica amplificación extra del lock-in una vez.

b) Cambio en la amplitud (voltaje pico a pico, V_{pp}) de la rampa.

Para el experimento se mantuvieron fijos los siguientes parámetros: frecuencia de la rampa=4.7Hz, frecuencia de modulación=10kHz, amplitud de la modulación=350mV.

En la Figura 4.7 se puede ver el pico de absorción en la señal directa (roja). Se puede observar que la señal directa no pierde linealidad con el aumento del voltaje pico a pico de la rampa. Se puede observar que existe una dependencia del ancho del pico en la señal WMS con el voltaje pico a pico de la rampa. Cuando el voltaje aumenta el ancho del pico en la señal WMS disminuye. Cuando el voltaje pico a pico aumenta el tamaño del pico decrece, eso sucede debido a que el cambio en longitud de onda de emisión del diodo es muy rápido, entonces no se producen fotones suficientes con la longitud de onda adecuada para que el vapor de agua los pueda absorber.

La flecha azul bajo ciertas señales indica que la señal fue amplificada extra por el lock-in en relación con las anteriores.

Por lo cual es óptimo operar con un voltaje pico a pico de entre 6-7V para que el pico sea lo suficientemente fino y sin perder significativamente tamaño en el pico de la señal WMS.

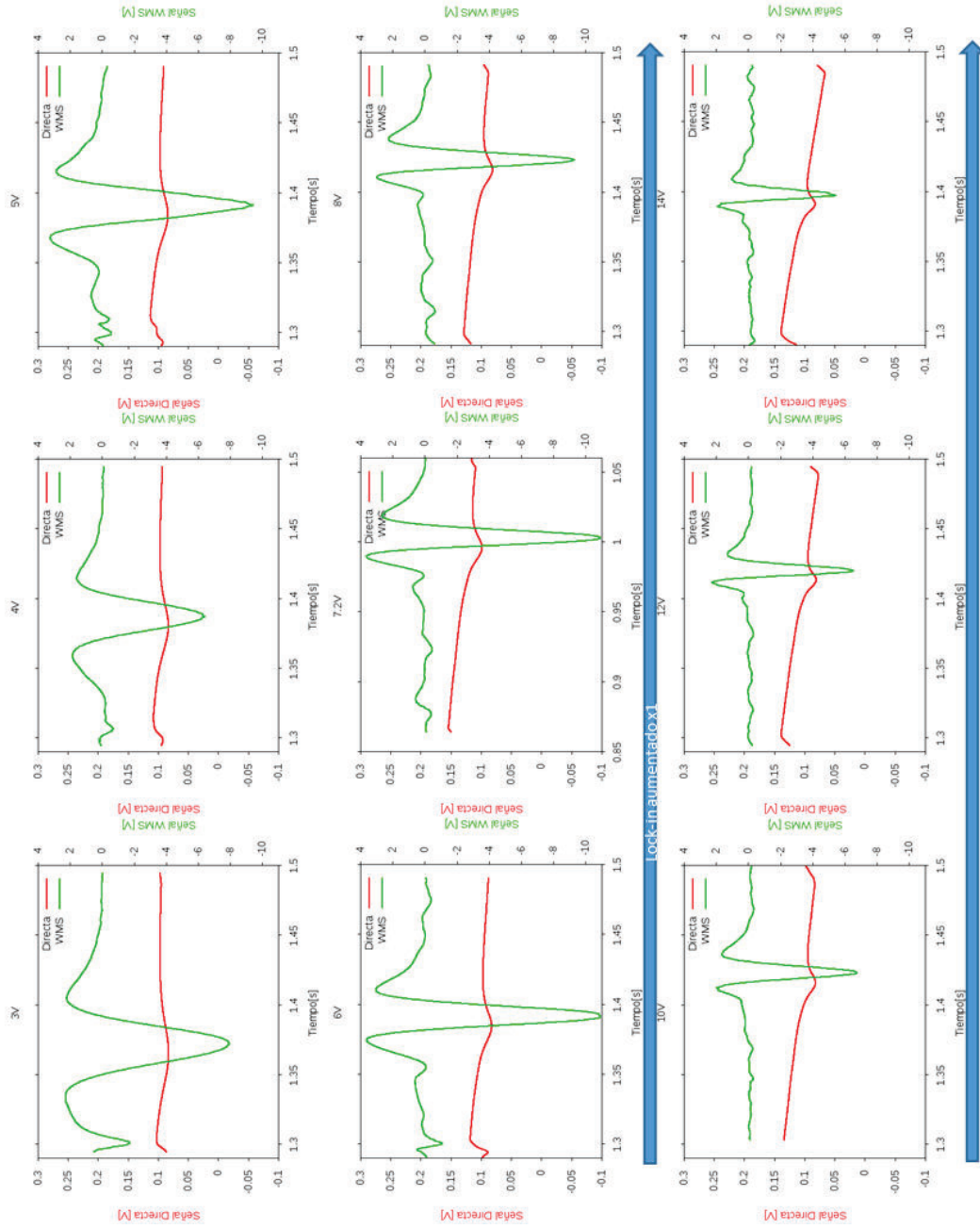


Figura 4.7 Señales de diferentes Vpp de la rampa en el diodo de vapor de agua. En el eje izquierdo la escala de la señal directa, en el derecho la escala de la señal WMS. Se puede observar como el ancho del pico en la señal WMS disminuye con el aumento del Vpp y como el tamaño del pico disminuye.

c) Cambio de frecuencia de modulación (alta frecuencia).

Para el experimento se mantuvieron fijos los siguientes parámetros: frecuencia de la rampa=4.7Hz, $V_{pp}=7.2V$, amplitud de la modulación=350mV.

En la Figura 4.8 se puede observar levemente el pico de absorción en la señal directa (roja). Se puede observar que la señal directa no pierde linealidad con el aumento de la frecuencia de la señal de modulación. Se puede observar que la frecuencia de modulación no afecta el ancho del pico en la señal WMS. Valores muy altos en esta frecuencia atenúan la altura del pico. Valores muy bajos frecuencia para la modulación incrementan el tamaño del pico significativamente por lo que se tuvo que reducir la amplificación del lock-in en las primeras señales registradas, sin embargo, muy bajas frecuencias de modulación también producen aumento en la detección de la modulación la señal WMS.

La flecha azul bajo ciertas señales indica que la señal fue amplificada extra por el lock-in en relación con las anteriores. La flecha morada bajo ciertas señales indica que la señal fue amplificada 2 veces extra por el lock in.

Por lo cual es óptimo modular el equipo GASMAS con una frecuencia de 7-9kHz para que el tamaño del pico sea considerable y la señal de modulación no aparezca en la señal WMS.

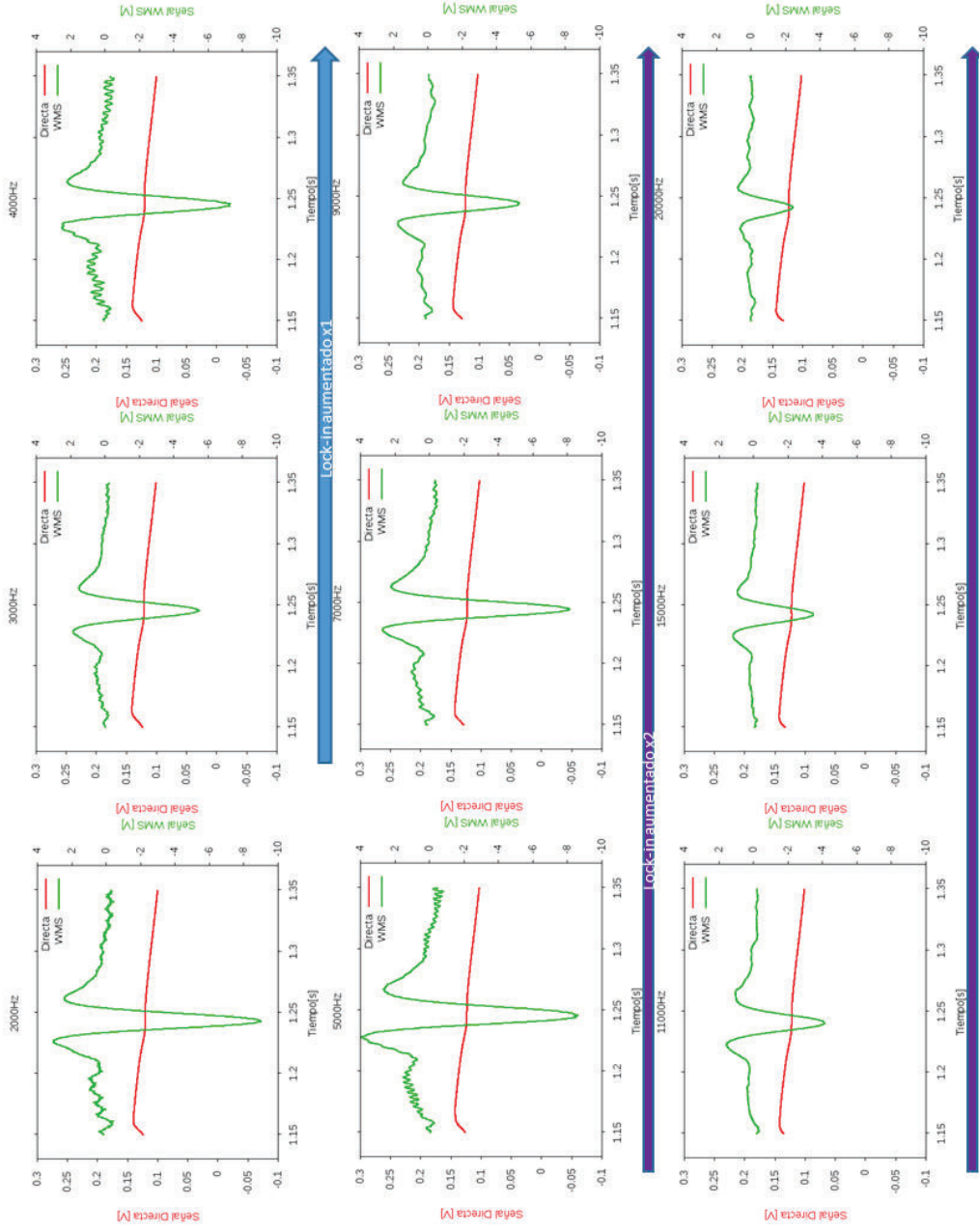


Figura 4.8 Señales de diferentes frecuencias de modulación en el diodo de oxígeno molecular. En el eje izquierdo la escala de la señal directa, en el derecho la escala de la señal WMS. Se puede observar como el ancho del pico en la señal WMS no depende de la frecuencia de modulación. El tamaño del pico decae con la frecuencia de modulación.

d) Cambio de la amplitud de modulación de alta frecuencia.

Para el experimento se mantuvieron fijos los siguientes parámetros: frecuencia de la rampa=4.7Hz, $V_{pp}=7.2V$, frecuencia de modulación=10kHz.

En la Figura 4.9 se puede observar levemente el pico de absorción en la señal directa (roja). Se puede observar que la señal directa no pierde linealidad con el aumento de la amplitud de modulación de la señal de modulación. Se puede observar que no existe una dependencia significativa entre el voltaje de modulación y el ancho del pico en la señal WMS. El tamaño del pico en cambio decrece para bajos voltajes de modulación y además existe presencia de la señal de modulación en la señal WMS. A medida que se aumenta el voltaje de modulación el tamaño del pico WMS decrece significativamente por lo que requiere ser amplificado por el lock-in.

La flecha azul bajo ciertas señales indica que la señal fue amplificada extra por el lock-in en relación con las anteriores. La flecha morada bajo ciertas señales indica que la señal fue amplificada 2 veces extra por el lock in.

Por lo cual el óptimo de operación para el equipo está entre 350-450mV ya que se elimina la detección de la señal de modulación en la señal WMS y no disminuye mayormente el tamaño del pico.

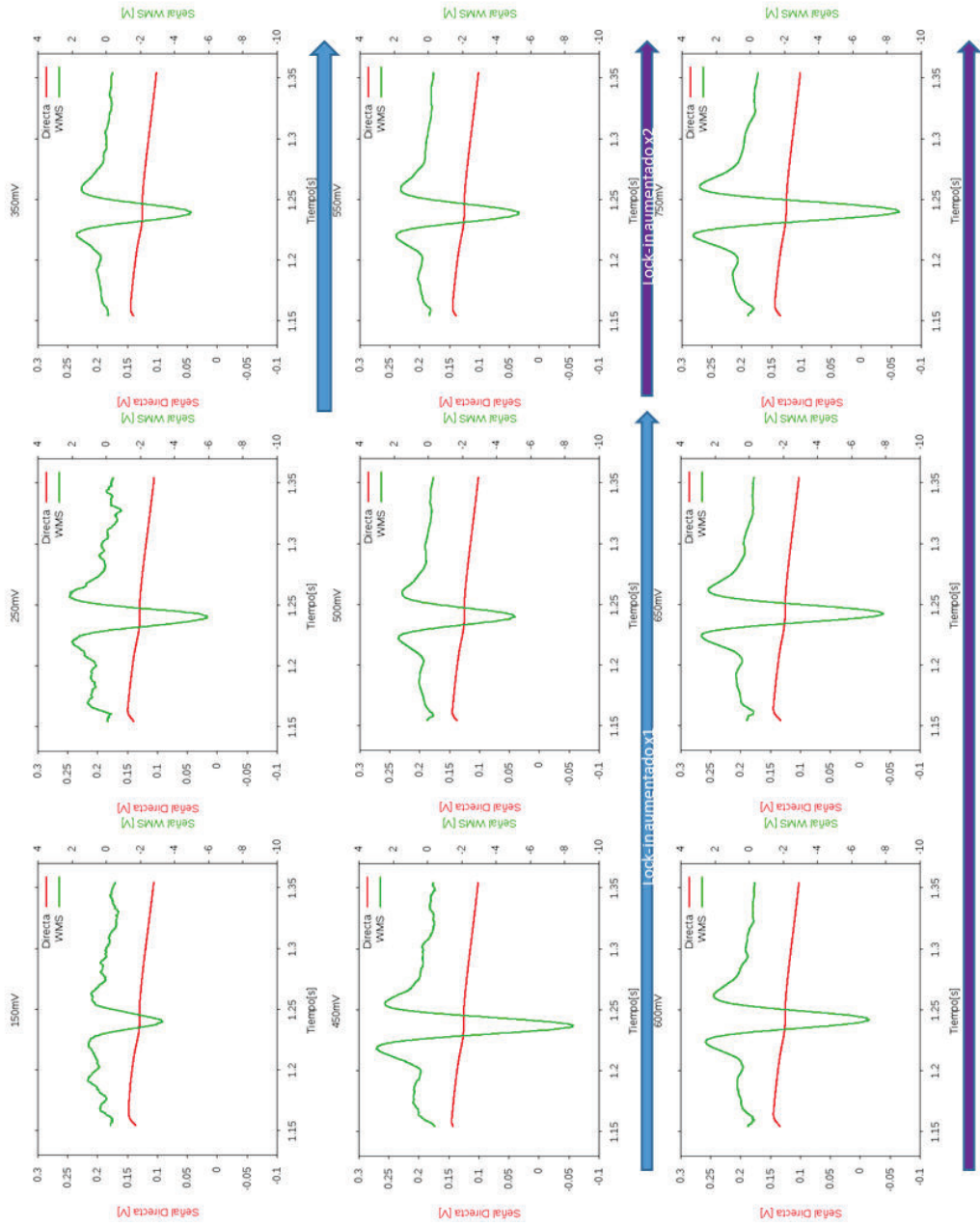


Figura 4.9 Señales de diferentes voltajes de modulación en el diodo de vapor de agua. En el eje izquierdo la escala de la señal directa, en el derecho la escala de la señal WMS. Se puede observar como el ancho del pico en la señal WMS no depende del voltaje de modulación. El tamaño máximo del pico decrece cuando aumenta el voltaje de modulación sin embargo con bajos voltajes de modulación existen deformaciones en la señal WMS.

A continuación, en la Tabla 1 se presentan parámetros de operación encontrados para los diferentes diodos.

	O₂	H₂O
Frecuencia de la rampa	4.5Hz	5.5Hz
Amplitud de la rampa	3V	7V
Frecuencia de modulación	5kHz	7kHz
Amplitud de modulación	350mV	350mV
Voltaje del PMT	550V	N/A
Corriente de operación	95mA	350mA
Temperatura de operación	18.51°C	23.73°C

Tabla 1. Parámetros de operación encontrados para los diodos de oxígeno molecular y vapor de agua con el equipo GASMAS.

Además, durante el trabajo de investigación realizado se automatizó con el programa Matlab® un código de adquisición secuencial de datos desde el osciloscopio digital hacia la computadora del laboratorio. El código se encuentra adjunto en el Anexo C.

4.2 RESULTADOS DE MEDICIONES GASMAS CON DIFERENTES GEOMETRÍAS DE INCIDENCIA

Como se indicó, se midió la señal GASMAS bajo diferentes geometrías de incidencia sobre la muestra, con el fin de determinar las mejores condiciones para aumentar la sensibilidad en la señal GSM. En este experimento se evidenció un aumento considerable en la señal GSM a medida que el ángulo de incidencia en el material aumentaba como se muestra en la Tabla 1.

Esto se explica debido a que el procedimiento de medida de la señal GSM, como se muestra en capítulo 2, se utiliza la señal directa para normalizar la señal GSM. La señal directa es una medida de la intensidad de luz que llega hasta el detector. Al variar el ángulo de incidencia la intensidad que registra el detector disminuye, sin embargo, los fotones que llegan al mismo tuvieron que necesariamente interactuar, es decir ser dispersados por el material poroso, para haber desviado su trayectoria de esta manera se escoge al conjunto de fotones que más interacciono con el material para detectarlos y eliminar los que lo atraviesan directamente. Esto se puede aclarar con la Figura 4.10, donde se ilustra el experimento muestran los conos de propagación y el cono de aceptación de luz del detector (ángulo sólido). Los resultados de la medición para 5 ángulos diferentes se presentan en la Tabla 1.

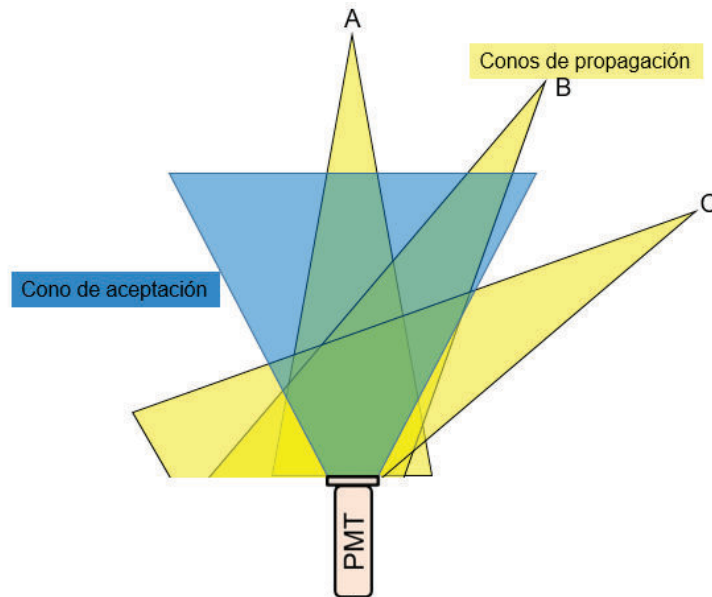


Figura 4.10 Ilustración de los conos de propagación y aceptación de la luz en la medición de la señal GASMAS con diferentes geometrías de incidencia. Se muestran los conos de propagación de luz desde 3 posiciones diferentes A,B,C y el cono de aceptación de luz del PMT en ángulo sólido. Se puede evidenciar las secciones de intersección de cada cono de propagación de luz con el cono de aceptación del PMT.

Ángulo	Señal GSM
0	43.06
30	55.70
45	61.07
60	63.03
90	66.10

Tabla 2. Señal GSM sobre una esfera de poliestireno de 8cm de diámetro para diferentes ángulos de incidencia. A la derecha se muestra el cambio de la señal GSM en función del ángulo de incidencia en un gráfico.

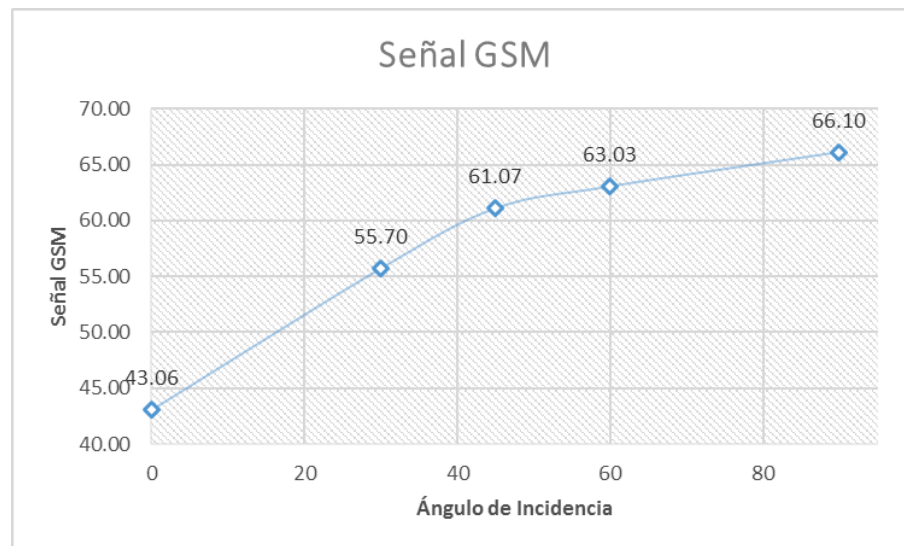


Figura 4.11 Señal GSM en función del ángulo de incidencia. Para los valores de la tabla 1. Se observa como la señal GSM crece a medida que aumenta el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra.

4.3 RESULTADO DE LAS SIMULACIONES Y DEL REGISTRO EXPERIMENTAL DE PERFILES DE DISPERSIÓN DE LUZ

Como se indicó en la sección 3.3 y se esquematizó en la Figura 3.5(a), se registraron mediante una cámara web digital USB, con una resolución de 1.3 megapíxeles imágenes del perfil de salida de un haz láser a través de espuma de poliestireno, generado por un puntero láser de 532nm, para diferentes anchos de la muestra, 1cm, 2cm y 3cm. El experimento se realizó con diferentes estados de polarización de la luz, desde 0° hasta 90°, en pasos de 10°. Para esto se utilizaron 2 filtros polarizadores con un grado de polarización de 99%, con el objetivo de comprobar que no existe ningún tipo de polarización inducida debido a la interacción de la luz con el material o algún efecto en el cambio de forma del perfil de la luz cuando atraviesa el medio.

Se analizaron y evaluaron las imágenes obtenidas de los perfiles con el programa ImageJ [42,43,45] para obtener los perfiles del haz de salida del láser en el material. Se presentan los perfiles obtenidos y la distribución de fotones para casos representativos del experimento en la Figura 4.12.

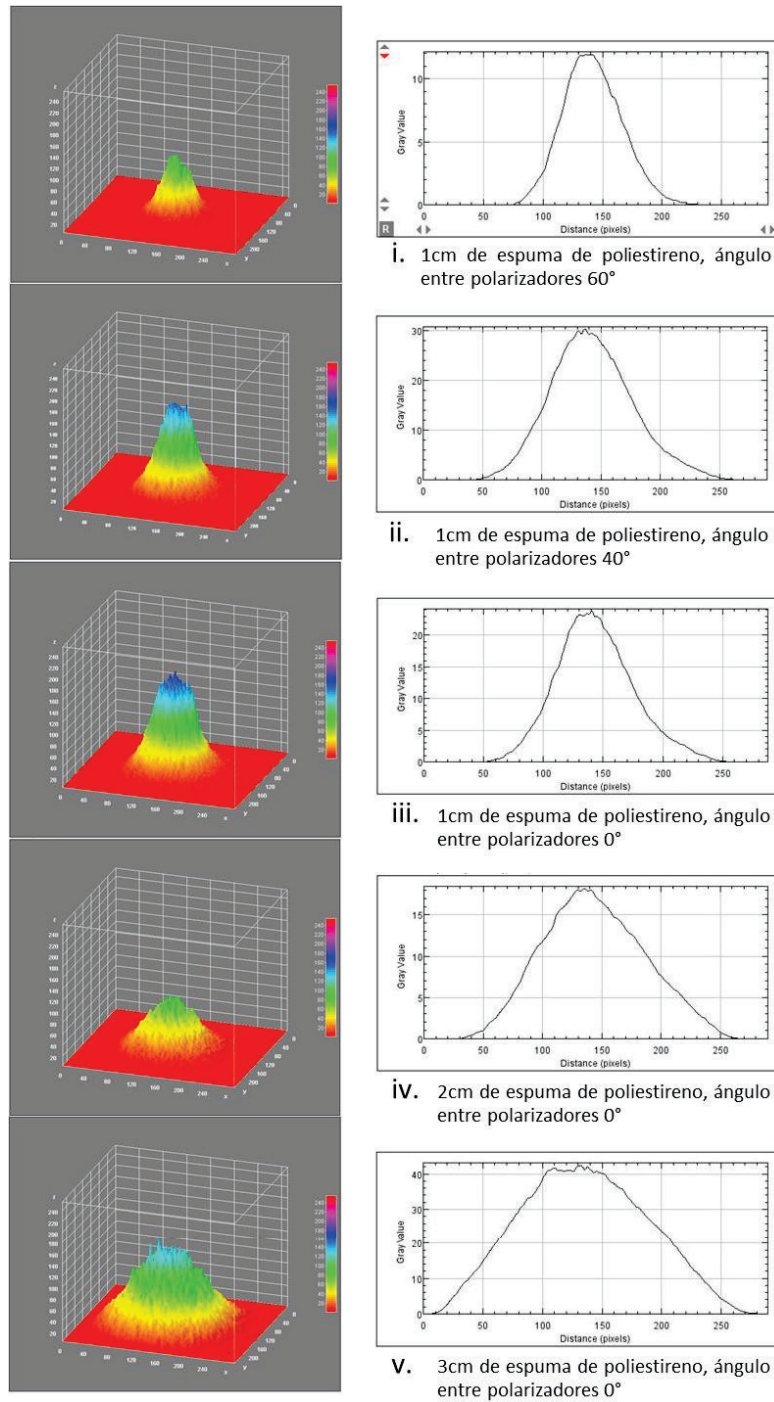


Figura 4.12 Perfiles de luz obtenidos en ImageJ del análisis de imágenes experimentales. Las imágenes de la izquierda corresponden a los perfiles 3D, su respectiva escala de intensidad. En la derecha se muestra el perfil integrado radialmente.

No se encontró dependencia en la forma del perfil a diferentes estados de polarización de la luz. Tampoco se evidencio despolarización de la luz al interactuar con el medio. Como se esperaba únicamente existe atenuación o aumento de la intensidad lumínica para diferentes estados de polarización de la luz. En la Figura 4.13 se presentan los ajustes gaussianos de las curvas experimentales presentadas anteriormente, se puede observar que en todos los casos existe un valor de R^2 mayor de 0.99.

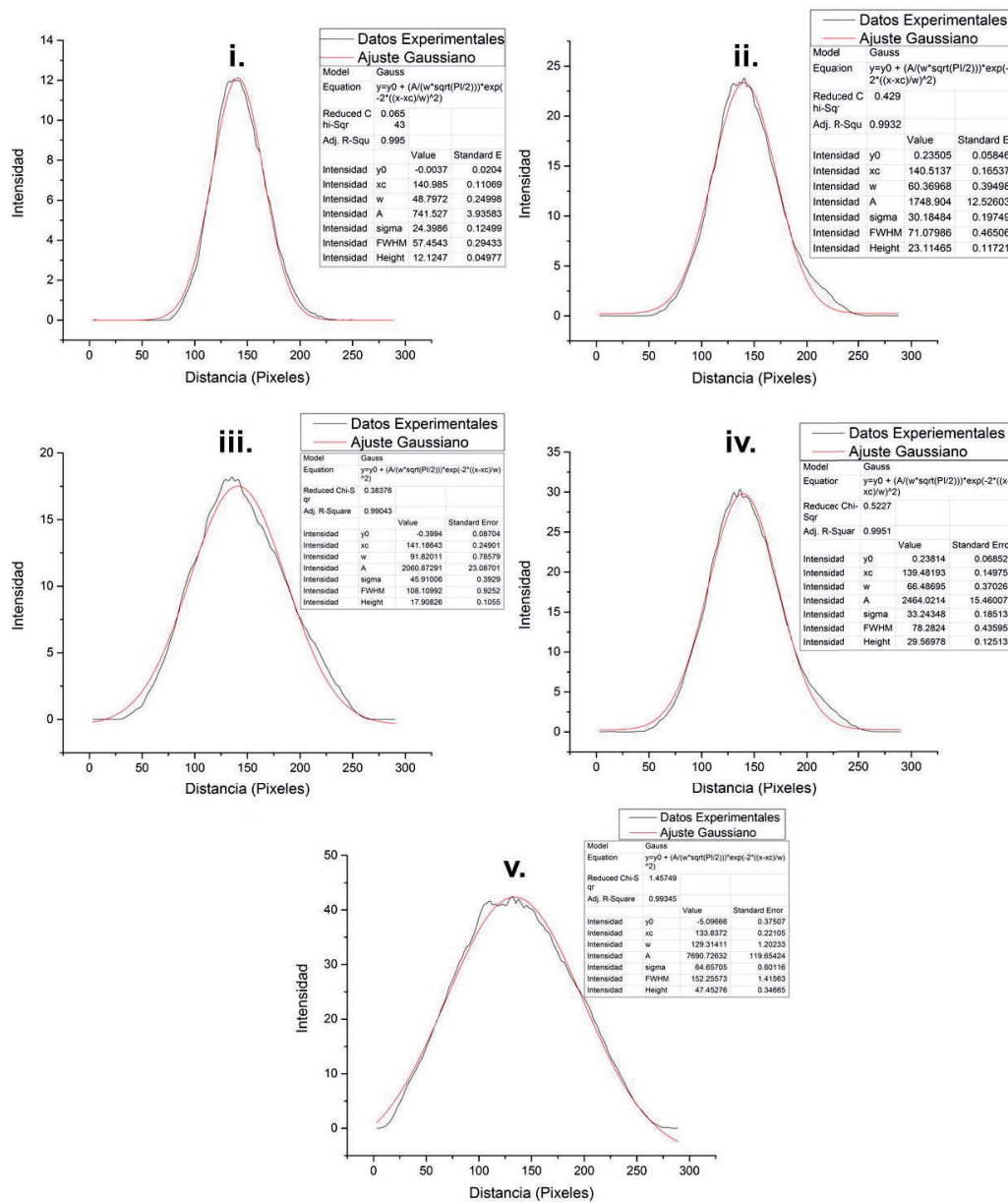


Figura 4.13 Ajustes gaussianos de las imágenes experimentales. Se presenta los datos experimentales con sus respectivos ajustes gaussianos de los experimentos presentados en la figura anterior. Se puede observar que para todos los casos existe un R^2 mayor a 0.99.

Para la parte (b) del experimento como se muestra en la Figura 3.5(b) . Se hizo incidir normalmente un haz láser en la cara de un bloque de espuma de poliestireno, se registró con una cámara web la imagen en la cara del bloque de forma perpendicular a la emisión del láser. Con esto se obtuvo una imagen de la dispersión de la luz en profundidad con una fotografía lateral en la parte superior de la Figura 4.14 se puede observar la fotografía obtenida y en la parte inferior la imagen procesada con el programa ImageJ® donde se puede evidenciar la atenuación de la intensidad de la luz a medida que penetra en el material.

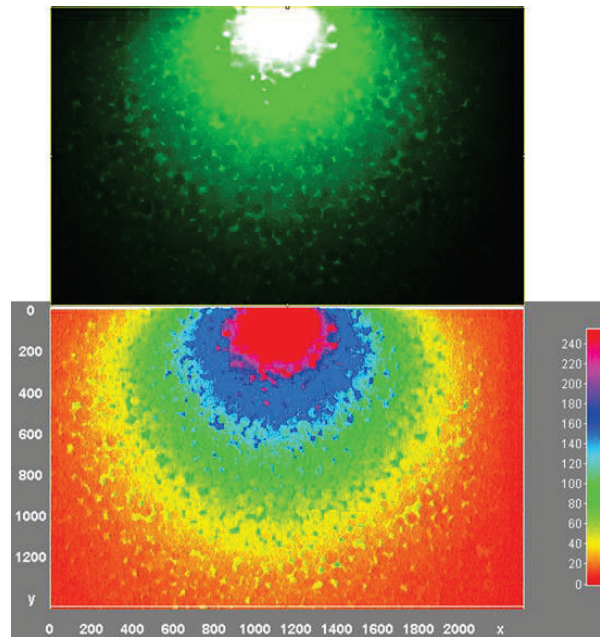


Figura 4.14 Imagen experimental de dispersión de la luz en profundidad. Se puede observar que la luz se atenúa mientras penetra en el medio. En el lado derecho se puede ver la escala de la intensidad lumínica.

Para la simulación expuesta en la sección 3.4 con ambos modelos planteados se obtuvieron los histogramas e histogramas suavizados de las posiciones finales para 25000 random walks después de 5000 pasos cada uno como se muestra en la Figura 4.15.

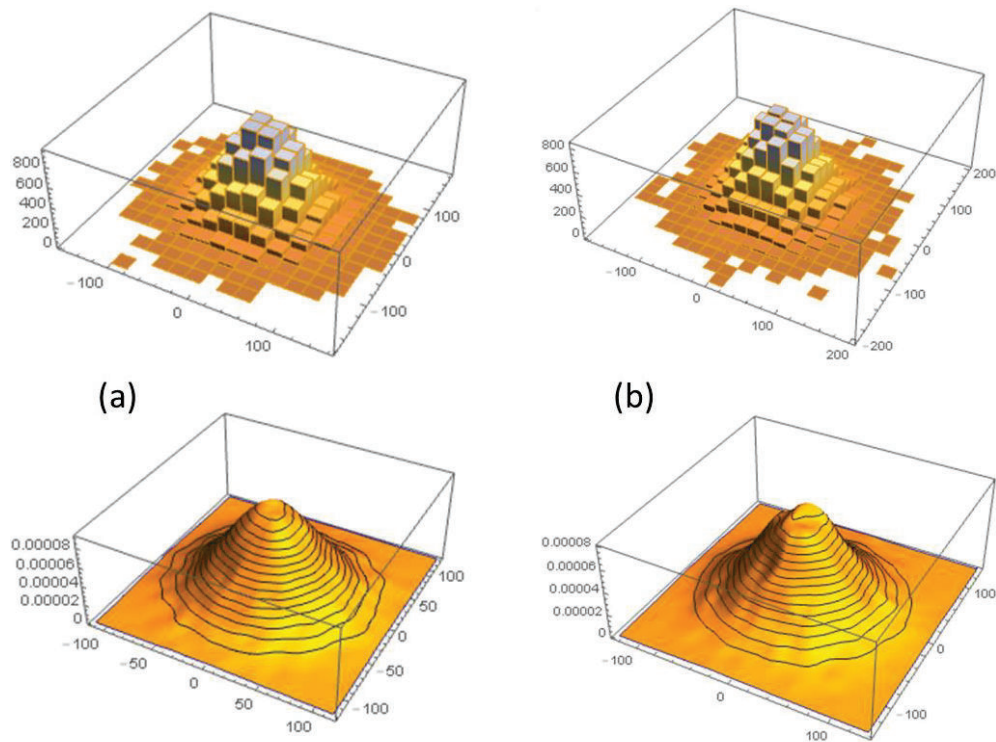


Figura 4.15 Histogramas e histogramas suavizados para los modelos (a) y (b). Simulando 25000 fotones con $N=5000$ pasos cada uno.

A continuación, se obtuvieron imágenes de la dispersión, análogas a las imágenes experimentales descritas en la sección 3.4, esta vez obtenidas computacionalmente como se muestra en la Figura 4.16, con el fin de replicar el comportamiento de las imágenes experimentales con las simuladas después de analizarlas.

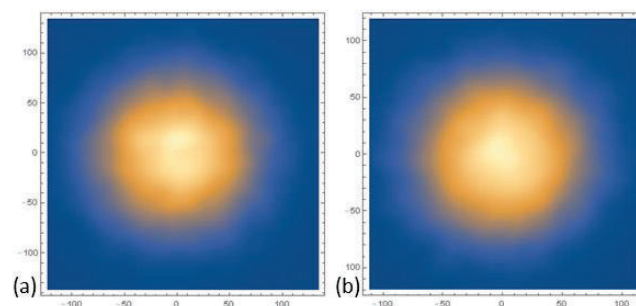


Figura 4.16 Imágenes simuladas de la dispersión para ambos modelos (a) y (b). Simulando 25000 fotones con $N=5000$ pasos cada uno.

Al final del proceso se ajustó la distribución de posiciones finales obtenidas con la simulación de ambos modelos a curvas gaussianas haciendo un fitting en 3D como se muestra en la Figura 4.17, ya que como se mostró en la Figura 4.13 los perfiles experimentales se ajustan a gaussianas con un R^2 de más de 0.99 en todos los casos.

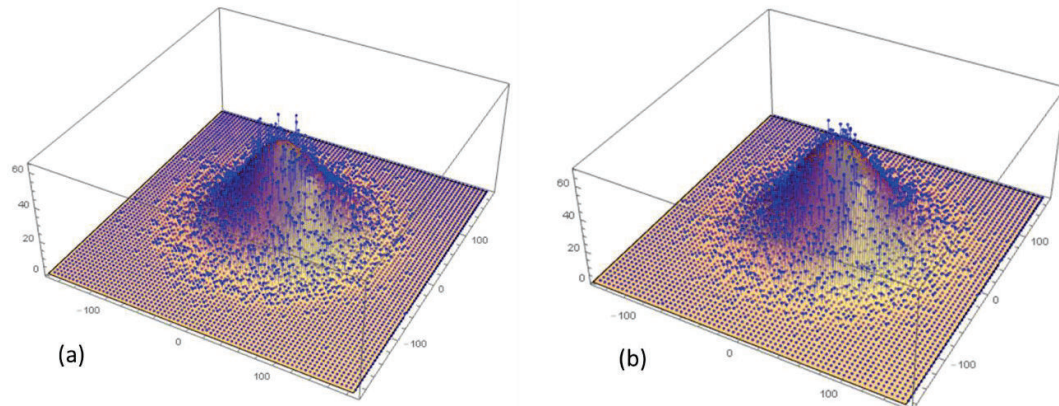


Figura 4.17 Ajuste 3D para los modelos (a) y (b). Simulando 25000 fotones con $N=5000$ pasos cada uno.

Analizando una de las imágenes obtenidas mediante simulación expuesta en la Figura 4.16, con el software ImageJ® y comparándola el resultado con el perfil obtenido para una placa de poliestireno de 1cm de ancho y con 0° de polarización podemos evidenciar similitudes en la Figura 4.18.

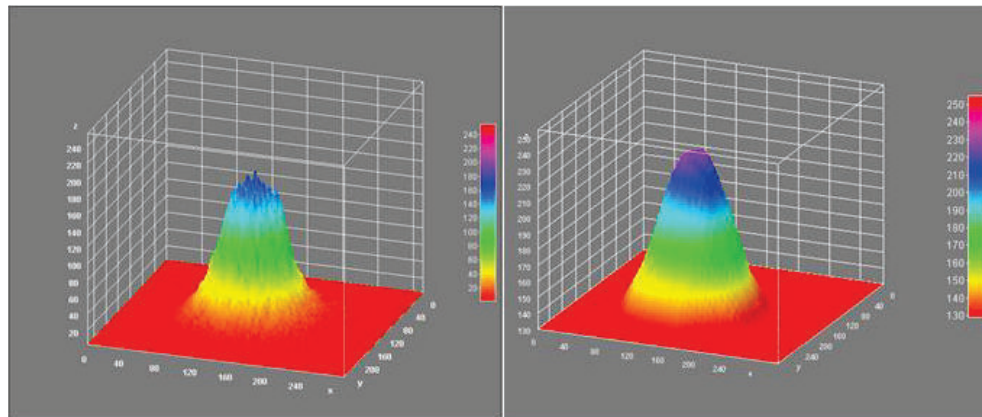


Figura 4.18 Perfil de una imagen experimental vs perfil de una imagen obtenida por simulación. Se puede observar la similitud entre la imagen experimental obtenida a 0° de polarización sobre una plancha de espuma de poliestireno y una imagen producto de la simulación de 25000 fotones con 10000 pasos cada uno.

5 CONCLUSIONES

Se rehabilitó el equipo GASMAS con su capacidad de medir la concentración relativa de oxígeno molecular y se realizó el repotenciamiento y optimización del equipo añadiéndole la capacidad de medir la concentración relativa de vapor de agua de una manera secuencial.

Se determinaron parámetros instrumentales y metodológicos óptimos de operación para el sistema ampliado, es decir, para ambos diodos láser, vapor de agua y oxígeno molecular. Esto permitirá realizar estudios de procesos de secado y porosimetría en futuros trabajos. Los parámetros descritos para cada diodo se presentan en el Anexo D.

Se estudió los procesos de la propagación de la luz en el medio dispersivo correspondientes al esparcimiento y la absorción. Se estudió experimentalmente mediante fotografía digital, la propagación de fotones en materiales dispersivos para evaluar visualmente el rol relativo de la absorción y dispersión en la técnica GASMAS. Las imágenes mostraron que los perfiles de salida de luz luego de atravesar el medio pueden ajustarse a un perfil gaussiano de manera muy precisa. En forma complementaria, se aplicó un modelo sencillo, coherente con el resultado anterior, para simular el proceso de migración de fotones en medios dispersivos, el modelo elegido por su sencillez y por arrojar resultados semejantes fue el de "Random Walk 3D". Comparando cualitativa y cuantitativamente los modelos, ambos se corresponden evidenciando el perfil gaussiano después de un proceso de dispersión dentro del material.

Adicionalmente, con el experimento de fotografía digital no se encontró evidencia de polarización inducida por la interacción con la muestra, ni tampoco de una dependencia en la forma del perfil a diferentes estados de polarización de la luz.

Además, se estudió experimentalmente la propagación de fotones en medios dispersivos a diferentes ángulos de incidencia del láser sobre la muestra en un equipo GASMAS para evaluar el efecto en la señal GSM, lo cual no ha sido previamente reportado en la literatura. En este experimento se evidenció un aumento considerable en la señal GSM a medida que el ángulo de incidencia en el material aumentaba.

Esto se produce debido a que cambiando el ángulo de incidencia la intensidad que registra el detector disminuye, sin embargo, los fotones que llegan al mismo tuvieron que necesariamente interactuar, es decir ser dispersados por el material dispersivo para haber desviado su trayectoria, de esta manera se escoge al conjunto de fotones que más interactuó con el material para detectarlos y eliminar los que lo atraviesan directamente.

Por otro lado, se automatizó con un código de adquisición secuencial de datos desde el osciloscopio digital hacia la computadora del laboratorio. El código se encuentra adjunto en el Anexo C a este trabajo de titulación. Esto permitirá hacer estudios de evolución temporal de la señal GASMAS en estudios que actualmente están siendo desarrollados en el laboratorio.

Con todos los resultados obtenidos en el presente trabajo de titulación se pretende dejar el equipo de espectroscopia de absorción de gases en materiales porosos, GASMAS, listo para operar eficientemente, en futuros proyectos donde sea de utilidad en el laboratorio de espectroscopia, en la carrera de física y para toda la Escuela Politécnica Nacional.

6 Bibliografía

- [1] M. Sjöholm, G. Somesfalean, J. Alnis, S. Andersson-Engels, and S. Svanberg, "Analysis of gas dispersed in scattering media.," *Opt. Lett.*, vol. 26, no. 1, pp. 16–18, 2001.
- [2] A. Bruzelius, "Sensing of free gas in human tissue with diode laser spectroscopy Application to lung monitoring in premature neonates." 2010.
- [3] L. Persson, M. Andersson, M. Cassel-Engquist, K. Svanberg, and S. Svanberg, "Gas monitoring in human sinuses using tunable diode laser spectroscopy.," *J. Biomed. Opt.*, vol. 12, no. 5, p. 54001, 2011.
- [4] L. Persson, H. Gao, M. Sjöholm, and S. Svanberg, "Diode laser absorption spectroscopy for studies of gas exchange in fruits," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 44, no. 7, pp. 687–698, 2006.
- [5] J. Huang, H. Zhang, T. Li, and G. Zhao, "Studies of Oxygen and Oxygen Exchange in Fruits Using Gas in Scattering Media Absorption Spectroscopy," pp. 1251–1255, 2014.
- [6] M. Lewander, Z. G. Guan, L. Persson, A. Olsson, and S. Svanberg, "Food monitoring based on diode laser gas spectroscopy," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 93, no. 2–3, pp. 619–625, 2008.
- [7] T. Svensson, E. Alerstam, J. Johansson, and S. Andersson-Engels, "Optical porosimetry and investigations of the porosity experienced by light interacting with porous media.," *Opt. Lett.*, vol. 35, no. 11, pp. 1740–2, 2010.
- [8] M. Andersson, L. Persson, M. Sjöholm, and S. Svanberg, "Spectroscopic studies of wood-drying processes.," *Opt. Express*, vol. 14, no. 8, pp. 3641–53, 2006.
- [9] P. Werle, R. Mücke, and F. Slemr, "The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy (TDLAS)," *Appl. Phys. B Photophysics Laser Chem.*, vol. 57, no. 2, pp. 131–139, 1993.
- [10] J. Alnis, B. Anderson, M. Sjöholm, G. Somesfalean, and S. Svanberg, "Laser spectroscopy of free molecular oxygen dispersed in wood materials," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 77, no. 6–7, pp. 691–695, 2003.
- [11] S. Svanberg, "Optical Analysis of Trapped Gas — Gas in Scattering Media Absorption Spectroscopy 1," vol. 20, no. 1, pp. 68–77, 2010.
- [12] E. Hecht, *Optics 4th edition*, vol. 1. 2001.
- [13] M. Born and E. Wolf, "Principles of optics," *Principles of Optics Electromagnetic Theory of Propagation Interference and Diffraction of Light 2nd edition by Max Born Emil Wolf New York NY Pergamon Press 1964*. pp. 1–952, 1999.
- [14] M. Bass, *Handbook of Optics, vol 3*. 1995.
- [15] P. Werle, R. Mücke, and F. Slemr, "The Limits of Signal Averaging in Atmospheric Trace Gas Monitoring by Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy," vol. B.57, pp. 131–139, 1993.
- [16] O. K. Dudko, G. H. Weiss, V. Chernomordik, and A. H. Gandjbakhche, "Photon migration in turbid media with anisotropic optical properties.," *Phys. Med. Biol.*, vol. 49, pp. 3979–3989, 2004.
- [17] S. Svanberg, *Atomic and Molecular Spectroscopy*, vol. 53, no. 9. 2004.
- [18] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, vol. 98. 1983.
- [19] P. Werle, "Tunable diode laser absorption spectroscopy: recent findings and novel approaches," *Infrared Phys. Technol.*, vol. 37, no. 1, pp. 59–66, 1996.
- [20] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, vol. 1, no. May 2011. 2008.
- [21] T. Svensson, M. Lewander, and S. Svanberg, "Laser absorption spectroscopy of

- water vapor confined in nanoporous alumina: wall collision line broadening and gas diffusion dynamics.,” *Opt. Express*, vol. 18, no. 16, pp. 16460–73, 2010.
- [22] L. (Lund U. D. Mei, G. Somesfalean, and S. Svanberg, “Pathlength Determination for Gas in Scattering Media Absorption Spectroscopy,” *Sensors*, vol. 14, no. 3, pp. 3871–3890, 2014.
- [23] S. Svanberg, “Gas in scattering media absorption spectroscopy - GASMAS,” *Proc. SPIE*, vol. 7142, pp. 714202-714202–11, 2008.
- [24] M. Lewender, Z. G. Z. Guan, L. Persson, a. Olsson, and S. Svanberg, “Gas analysis in food packages using tunable diode laser spectroscopy,” *2008 Asia Opt. Fiber Commun. Optoelectron. Expo. Conf.*, pp. 2–4, 2008.
- [25] S. Svanberg, “Optical analysis of trapped Gas—Gas in Scattering Media Absorption Spectroscopy,” *Laser Phys.*, vol. 20, no. 1, pp. 68–77, 2010.
- [26] V. Liger, A. Zybin, Y. Kuritslyn, and K. Niemax, “Diode-laser atomic -absorption spectrometry by the double beam double modulation technique,” *Spectrochim. Acta B*, vol. 52, no. September 2016, p. 1125, 1997.
- [27] F. J. Hyde, *The Physics of Semiconductors*, vol. 13, no. 5. 1967.
- [28] H. Mathieu, *The physics of semiconductors and electronic components*, 5th ed. Dunod, 2004.
- [29] X. Lou, G. Somesfalean, and Z. Zhang, “Gas detection by correlation spectroscopy employing a multimode diode laser.,” *Appl. Opt.*, vol. 47, no. 13, pp. 2392–8, 2008.
- [30] G. Somesfalean, J. Alnis, U. Gustafsson, H. Edner, and S. Svanberg, “Long-path monitoring of NO₂ with a 635 nm diode laser using frequency-modulation spectroscopy.,” *Appl. Opt.*, vol. 44, no. 24, pp. 5148–51, 2005.
- [31] L. Persson, K. Svanberg, and S. Svanberg, “On the potential of human sinus cavity diagnostics using diode laser gas spectroscopy,” *Appl. Phys. B*, vol. 82, no. 2, pp. 313–317, 2006.
- [32] G. Somesfalean, *Environmental Monitoring using Diode-Laser-based Spectroscopic Techniques*, no. November. Lund University, 2005.
- [33] G. Poberaj, A. Fix, A. Assion, M. Wirth, C. Kiemle, and G. Ehret, “Airborne all-solid-state DIAL for water vapour measurements in the tropopause region: System description and assessment of accuracy,” *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 75, no. 2–3, pp. 165–172, 2002.
- [34] G. Somesfalean, M. Sjöholm, J. Alnis, C. af Klinteberg, S. Andersson-Engels, and S. Svanberg, “Concentration measurement of gas embedded in scattering media by employing absorption and time-resolved laser spectroscopy.,” *Appl. Opt.*, vol. 41, no. 18, pp. 3538–3544, 2002.
- [35] S. Svanberg, “Gas in scattering media absorption spectroscopy - from basic studies to biomedical applications,” *Laser Photonics Rev.*, vol. 7, no. 5, pp. 779–796, 2013.
- [36] G. H. Weiss, J. M. Porra, and J. Masoliver, “The continuous - time random walk description of photon motion in an isotropic medium,” *Opt. Commun.*, vol. 146, pp. 268–276, 1998.
- [37] S. C. H. Rycroft and M. Z. Bazant, “Introduction to Random Walks and Diffusion,” vol. I, pp. 1–6, 2005.
- [38] “QLD-760-10S Datasheet.” Qphotonics, 2008.
- [39] “QLD-930-300S Datasheet.” Qphotonics, 2008.
- [40] C. Marmonier, “Photomultiplier tubes principles & applications,” no. September, 2002.
- [41] “Operation Manual R5070A.” Hamamatsu Photonics, pp. 1–2, 2004.
- [42] C. a Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, “NIH Image to ImageJ: 25 years

- of image analysis,” *Nat. Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 671–675, 2012.
- [43] M. D. Abràmoff, P. J. Magalhães, and S. J. Ram, “Image processing with imageJ,” *Biophotonics International*, vol. 11, no. 7, pp. 36–41, 2004.
- [44] “Wolfram Mathematica®.” Wolfram Inc., Champaign, IL.
- [45] “ImageJ®.” National Institutes of Health, Bethesda, MD, 2016.

ANEXO A

1 Código del modelo (a) de Random Walk en Mathematica®

```

RandomWalk3DLattice[N_]:=Module[{l={0,0,0},x={0,0,0},r,paso},
  Do[
  paso=0.1;
  r=Random[];
  x+=Which[
  r<=1/6,{1,0,-1 paso},
  r<=2/6,{0,1,-1 paso},
  r<=3/6,{0,0,-1 paso},
  r<=4/6,{-1,0,-1 paso},
  r<=5/6,{0,-1,-1 paso},
  r<=6/6,{0,0,-1 paso}
  ];
  l=Append[l,x],
  {N}
  ];
]

rw=RandomWalk3DLattice[10000];
rw1=RandomWalk3DLattice[10000];
rw2=RandomWalk3DLattice[10000];
rw3=RandomWalk3DLattice[10000];
rw4=RandomWalk3DLattice[10000];
rw5=RandomWalk3DLattice[10000];
Show[{Graphics3D[{Line[rw],{PointSize[.05],Point[rw[[-1]]]}],Axes-> True},
Graphics3D[{Hue[0.1],{Line[rw5],{Hue[0.1],PointSize[.05],Point[rw5[[-1]]]}],Axes-> True},
Graphics3D[{Hue[0.8],{Line[rw4],{Hue[0.8],PointSize[.05],Point[rw4[[-1]]]}],Axes->
True},Graphics3D[{Hue[0.7],{Line[rw2],{Hue[0.7],PointSize[.05],Point[rw2[[-1]]]}],Axes-> True},
Graphics3D[{Hue[0.3],{Line[rw3],{Hue[0.3],PointSize[.05],Point[rw3[[-1]]]}],Axes->
True},Graphics3D[{Hue[0.9],{Line[rw1],{Hue[0.9],PointSize[.05],Point[rw1[[-1]]]}],Axes->
True}],AspectRatio->Automatic]

RandomWalk2DLattice[N_]:=Module[{l={0,0},x={0,0},r,paso},
  Do[
  paso=1;
  r=Random[];
  x+=Which[
  r<=1/5,{1,0},
  r<=2/5,{0,1},
  r<=3/5,{0,0},
  r<=4/5,{-1,0},
  r<=5/5,{0,-1}
  ];
  l=Append[l,x],
  {N}
  ];
]

w=RandomWalk2DLattice[10000];
w1=RandomWalk2DLattice[10000];
w2=RandomWalk2DLattice[10000];
w3=RandomWalk2DLattice[10000];
w4=RandomWalk2DLattice[10000];
w5=RandomWalk2DLattice[10000];
Show[{Graphics[{Line[w],{PointSize[.05],Point[w[[-1]]]}],Axes-> True},
Graphics[{Hue[0.1],{Line[w5],{Hue[0.1],PointSize[.05],Point[w5[[-1]]]}],Axes-> True},

```

```

Graphics[{Hue[0.8],{Line[w4]},{Hue[0.8],PointSize[.05],Point[w4[[-1]]]},Axes->
True},Graphics[{Hue[0.7],{Line[w2]},{Hue[0.7],PointSize[.05],Point[w2[[-1]]]},Axes-> True},
Graphics[{Hue[0.3],{Line[w3]},{Hue[0.3],PointSize[.05],Point[w3[[-1]]]},Axes->
True},Graphics[{Hue[0.9],{Line[w1]},{Hue[0.9],PointSize[.05],Point[w1[[-1]]]},Axes->
True}],AspectRatio->Automatic]
LaunchKernels[]
Kernels[]
t=Table[Last[RandomWalk2DLattice[10000]],{i,25000}]/Parallelize;
Histogram3D[t,ChartElementFunction->"GradientScaleCube"]
SmoothHistogram3D[t]
mxX=Max[Transpose[t][[1]]]
mnX=Min[Transpose[t][[1]]]
mxY=Max[Transpose[t][[2]]]
mnY=Min[Transpose[t][[2]]]
DensityHistogram[t]
SmoothDensityHistogram[t]
{g,{binCounts}}=Reap[Histogram3D[t]/Evaluate,80,Function[{xbins,ybins,counts},Sow[counts]]];
{g,MatrixPlot[First@binCounts]}

pasoX=((mxX-mnX) 1.)/Length[binCounts[[1]]];
pasoY=((mxY-mnY) 1.)/Length[binCounts[[1]]];
montana=Table[{mnX+i pasoX,mnY+j
pasoY,binCounts[[1]][[i,j]],{i,1,Length[binCounts[[1]]]},j,1,Length[binCounts[[1]]]};
ListPointPlot3D[montana,PlotRange->All,Filling->Axis,PlotStyle->Blue]

mimodelito=NonlinearModelFit[Flatten[montana,1],{a Exp[-((x-xc)^2+(y-
yc)^2)/b^2]},{a},{b,15},{xc,0},{yc,0},{x,y},MaxIterations->1000,AccuracyGoal->10]/Normal
Show[ListPointPlot3D[montana,PlotRange->All,Filling->Axis,PlotStyle->Blue],Plot3D[mimodelito,{x,mnX,mxX},
{y,mnY,mxY},PlotRange->All,Mesh->None,PlotStyle->Opacity[0.5]]]

```

ANEXO B

Código del modelo (b) de Random Walk en Mathematica®

```

RandomWalk3DLattice[N_]:=Module[{l={{0,0,0}},x={0,0,0},r,paso},
  Do[
    paso=0.1;
    r=Random[];
    x+=Which[
      r<=1/6,{1,0,-1 paso},
      r<=2/6,{0,1,-1 paso},
      r<=3/6,{0,0,-1 paso},
      r<=4/6,{-1,0,-1 paso},
      r<=5/6,{0,-1,-1 paso},
      r<=6/6,{0,0,-1 paso}
    ];
    l=Append[l,x],
    {N}
  ];
  l
]

rw=RandomWalk3DLattice[10000];
rw1=RandomWalk3DLattice[10000];
rw2=RandomWalk3DLattice[10000];
rw3=RandomWalk3DLattice[10000];
rw4=RandomWalk3DLattice[10000];
rw5=RandomWalk3DLattice[10000];
Show[{Graphics3D[{Line[rw],{PointSize[.05],Point[rw[[-1]]]}],Axes-> True},
Graphics3D[{Hue[0.1],{Line[rw5]},{Hue[0.1],PointSize[.05],Point[rw5[[-1]]]}],Axes-> True},
Graphics3D[{Hue[0.8],{Line[rw4]},{Hue[0.8],PointSize[.05],Point[rw4[[-1]]]}],Axes->
True},Graphics3D[{Hue[0.7],{Line[rw2]},{Hue[0.7],PointSize[.05],Point[rw2[[-1]]]}],Axes-> True},
Graphics3D[{Hue[0.3],{Line[rw3]},{Hue[0.3],PointSize[.05],Point[rw3[[-1]]]}],Axes->
True},Graphics3D[{Hue[0.9],{Line[rw1]},{Hue[0.9],PointSize[.05],Point[rw1[[-1]]]}],Axes->
True}],AspectRatio->Automatic]

RandomWalk2DLattice[N_]:=Module[{l={{0,0}},x={0,0},r,pasox,pasoy},
  Do[
    r=Random[];
    pasox=Random[];
    pasoy=Random[];
    x+=Which[
      r<=1/4,{pasox,pasoy},
      r<=2/4,{pasox,-pasoy},
      r<=3/4,{-pasox,pasoy},
      r<=4/4,{-pasox,-pasoy}
    ];
    l=Append[l,x],
    {N}
  ];
  l
]

]w=RandomWalk2DLattice[10000];
w1=RandomWalk2DLattice[10000];
w2=RandomWalk2DLattice[10000];
w3=RandomWalk2DLattice[10000];
w4=RandomWalk2DLattice[10000];
w5=RandomWalk2DLattice[10000];
Show[{Graphics[{Line[w],{PointSize[.05],Point[w[[-1]]]}],Axes-> True},
Graphics[{Hue[0.1],{Line[w5]},{Hue[0.1],PointSize[.05],Point[w5[[-1]]]}],Axes-> True},
Graphics[{Hue[0.8],{Line[w4]},{Hue[0.8],PointSize[.05],Point[w4[[-1]]]}],Axes->
True},Graphics[{Hue[0.7],{Line[w2]},{Hue[0.7],PointSize[.05],Point[w2[[-1]]]}],Axes-> True},
Graphics[{Hue[0.3],{Line[w3]},{Hue[0.3],PointSize[.05],Point[w3[[-1]]]}],Axes->
True},Graphics[{Hue[0.9],{Line[w1]},{Hue[0.9],PointSize[.05],Point[w1[[-1]]]}],Axes->
True}],AspectRatio->Automatic]

```

```

LaunchKernels[]
Kernels[]
t=Table[Last[RandomWalk2DLattice[10000]],{i,25000}]/Parallelize;
Histogram3D[t,ChartElementFunction->"GradientScaleCube"]
SmoothHistogram3D[t]
mxX=Max[Transpose[t][[1]]]
mnX=Min[Transpose[t][[1]]]
mxY=Max[Transpose[t][[2]]]
mnY=Min[Transpose[t][[2]]]
DensityHistogram[t]
SmoothDensityHistogram[t]
{g,{binCounts}}=Reap[Histogram3D[t//Evaluate,80,Function[{xbins,ybins,counts}, Sow[counts]]]];
{g,MatrixPlot[First@binCounts]}

pasoX=((mxX-mnX) 1.)/Length[binCounts[[1]]];
pasoY=((mxY-mnY) 1.)/Length[binCounts[[1]]];
montana=Table[{mnX+i pasoX,mnY+j
pasoY,binCounts[[1]][[i,j]],{i,1,Length[binCounts[[1]]]},{j,1,Length[binCounts[[1]]]}}];
ListPointPlot3D[montana,PlotRange->All,Filling->Axis,PlotStyle->Blue]

mimodelito=NonlinearModelFit[Flatten[montana,1],{a Exp[-((x-xc)^2+(y-yc)^2)/b^2]},{a},{b,15},{xc,0},{yc,0},{x,y},MaxIterations->1000,AccuracyGoal->10//Normal
Show[ListPointPlot3D[montana,PlotRange->All,Filling->Axis,PlotStyle->Blue],Plot3D[mimodelito,{x,mnX,mxX},
{y,mnY,mxY},PlotRange->All,Mesh->None,PlotStyle->Opacity[0.5]]]

```

ANEXO C

Código de adquisición Automática desde el osciloscopio Keysight DSOX2002A

- Conectar el osciloscopio encendido con un cable USB tipo B a la computadora.
- Iniciar el programa “Keysight Connection Expert” en la computadora y sincronizar el osciloscopio
- Abrir y correr el programa hecho en MatLab llamado dso.m
- Indicar el número de muestras a tomar.

El código del programa dso.m presentado a continuación:

```
clear;
clc;
n_muestras=input('Ingrese el número de muestras a tomar:');
for i = 1:n_muestras
    disp('muestra número...')
    disp(i)
    [x1_data,y1_data]=acquire_osc(1);plot(x1_data,y1_data);hold
on ;[x2_data,y2_data]=acquire_osc(2);plot(x2_data,y2_data,'g');hold off;
    x{i}=x1_data; %tiempo data
    y1{i}=y1_data; %chan1 data
    y2{i}=y2_data; %chan2 data
    pause (60) % número de segundos entre adquisiciones
    plot(x{i},y1{i});hold on;plot(x{i},y2{i},'G');hold off; %plot ultima adquisición
    xlabel('Time [s]');
    ylabel('Volts [V]');
    drawnow
end
disp('Para acceder a los datos escribir: yCH{i} donde i= al número de la muestra; CH= número del canal,
ejemplo: y2{1} retorna los datos del CH2 en su primera muestra')
```

ANEXO D

Parámetros de operación para el diodo de Oxígeno Molecular (QLD-760-10S).

- Frecuencia de la rampa: 4.5Hz
- Amplitud de la rampa (V_{pp})=3V
- Frecuencia de modulación=5kHz
- Amplitud de la modulación=350mV
- Voltaje del PMT=550V. (depende el ancho de la muestra)
- Corriente de operación del diodo=95mA (No debe llegar al límite 110mA cuando lo module la rampa)
- Temperaturas donde se evidencio líneas de absorción=19.9°C, 20.9°C y 18.51°C (se pueden desplazar más finamente variando la corriente)

Parámetros de operación para el diodo de Vapor de Agua (QLD-930-300S).

- Frecuencia de la rampa: 5.5Hz
- Amplitud de la Rampa (V_{pp})=7V
- Frecuencia de modulación=7kHz
- Amplitud de la modulación=350mV
- Corriente de operación del diodo=300mA (No debe llegar al límite 350mA cuando lo module la rampa)
- Temperaturas donde se evidencio líneas de absorción=22.52, 23.73 y 24.01°C (se pueden desplazar más finamente variando la corriente)