

Este exemplar corresponde
à redação final da tese de conclusão
por Francisco Roberto Fernandes Cavalcante e
a aprovação pela comissão em 30/09/1975

[Assinatura]

TÍTULO: Automação, Desenvolvimento e Performance
de um Espectrômetro Fotoacústico.

AUTOR: Francisco Roberto Fernandes Cavalcante

ORIENTADOR: Prof. Dr. Helion Vargas

FRANCISCO ROBERTO FERNANDES CAVALHEIRO

" AUTOMAÇÃO, DESENVOLVIMENTO E PERFORMANCE DE
UM ESPECTRÔMETRO FOTOACÚSTICO "

Tese apresentada na Faculdade
de Engenharia da Universidade
Estadual de Campinas, para a
obtenção do título de Mestre
em Eletrônica.

Campinas - 1985

RESUMO

O presente trabalho consisté no desenvolvimento de um circuito para interfacear um espectrômetro fotoacústico com um microcomputador. A aquisição, tratamento e representação dos espectros fotoacústicos são idênticos àqueles obtidos nos sistemas comerciais. O sistema permite uma grande versatilidade, com possibilidades para automatizar outros processos experimentais. O sistema pode ser reproduzido a partir de componentes nacionais a um custo relativamente baixo.

ABSTRACT

This work consists in the development of a circuit to interface a photoacoustic spectrometer with a microcomputer. The obtained spectra are identical to those obtained in commercial photoacoustic spectrometers.

The system permits a great versatility and it has possibilities to automatize other types of experiments. The system can be duplicated from national components and at a relatively low cost.

Agradeço a todos que colaboraram com este trabalho:

- Ao Prof. Helion Vargas, que muito mais do que excelente o rientador e pesquisador, é um amigo excepcional de seus o rientandos.
- Ao Prof. Wilmar Bueno de Freitas, que co-orientou-me e pos sibilitou a utilização dos Laboratórios do LED para a cons trução da Interface.
- Aos Técnicos Antonio Campineiro e Gláucio Gomes, pelos tra balhos técnicos prestados.
- Aos colegas Dinah, Nélia, Osvaldo, José Wilson, Prof. Curt, Daniel e Antonio, que contribuíram prontamente, de várias formas, para a reali_ção deste trabalho.
- À Valdira Alexandre Costa, pelo seu trabalho de datilogra fia.
- À Sueli Campos dos Santos, pelos desenhos.
- Ao IEAv, pelo apoio financeiro.

Aos meus pais, Dalva e Cunegondo,
e a minha esposa, Célia Cristina.

ÍNDICE

CAP I - INTRODUÇÃO	01
CAP II - O EFEITO FOTOACÚSTICO	03
.1 - Introdução Histórica	03
.2 - Introdução Conceitual	04
.3 - Absorção Óptica	07
.4 - Difusão Térmica	09
.5 - Vantagens da Espectroscopia Fotoa cústica	09
Referências do CAP II	11
CAP III - MONTAGEM EXPERIMENTAL	12
.1 - O Espectrômetro Fotoacústico	12
.2 - Aquisição, tratamento e Representa ção dos dados	16
.3 - Análise do Perfil de Profundidade.	17
Referências do CAP III	23
CAP IV - CIRCUITOS ELETRÔNICOS	24
.1 - Sistema Fotoacústico	26
.2 - Sistema Computacional	26
.3 - Representação Gráfica	27
.4 - Sistema Interfaceador	28
.5 - Conversor Analógico-Digital	28
.6 - Multiplexador Analógico	32
.7 - Conversor Digital-Analógico	33

.8 - Portas de Controle	34
.9 - Sinais de Controle	36
.10 - Circuito Decodificador	38
.11 - Diagrama de Blocos da Interface ...	39
.12 - Operação	41
Referências do CAP IV	43
 CAP V - SOFTWARE	44
.1 - Inicialização	45
.2 - Aquisição de Espectros	46
.3 - Normalização ou Cálculo de Fase	50
.3.1 - Normalização	51
.3.2 - Cálculo de Fase	53
.4 - Leitura do Cassete	54
.5 - Escrita no Cassete	55
.6 - Leitura do Disco	57
.7 - Escrita no Disco	57
.8 - Gráficos	59
Referências do CAP V	61
 CAP VI - AQUISIÇÃO DE ESPECTROS: PERFORMANCE	62
Referências do CAP VI	73
 CAP VII - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	74

CAPÍTULO I

No Brasil, nestes últimos anos tem-se constatado uma notável utilização dos microcomputadores em quase todos os setores da vida moderna. A grande disponibilidade destes instrumentos no mercado nacional tem possibilitado um crescente conhecimento em relação à sua flexibilidade e potência. Observa-se uma grande diversificação em suas aplicações para suprir específicas necessidades, particularmente na indústria onde sua utilização se destina ao controle de qualidade; e no comércio, onde o seu desenvolvimento e aplicações se voltam para a área financeira fundamentalmente na rede bancária. No setor da pesquisa, em particular nas Universidades, a utilização dos microcomputadores para a aquisição, tratamento e representação de dados resultantes dos mais variados instrumentos, é muito recente.

O objetivo deste trabalho, é o estudo da compatibilidade de um Espectrômetro Fotoacústico com um microcomputador CBM (4032, COMMODORE). O trabalho desenvolvido consiste na automação e controle para a obtenção de espectros fotoacústicos, cobrindo as regiões do ultravioleta (UV), do visível (VI) e do infravermelho próximo (IV).

No capítulo II, apresentamos considerações concernentes ao fenômeno da espectroscopia fotoacústica e aos parâmetros físicos responsáveis pela geração do sinal.

O capítulo III consiste na descrição da montagem experimental e respectivas componentes básicas: a fonte de radiação empregada, a célula fotoacústica, o microfone e a

normalização do sinal acústico.

No capítulo IV, descrevemos os circuitos eletrônicos do interfaceamento e modificações introduzidas.

No capítulo V, apresentamos a descrição do programa para o monitoramento do sistema desenvolvido.

O capítulo VI é destinado a aquisição e performance do sistema.

As conclusões e perspectivas deste trabalho, constituem o capítulo VII.

CAPÍTULO II

O EFEITO FOTOACÚSTICO

II.1 - Introdução Histórica

O notável ressurgimento nos últimos anos do efeito fotoacústico como um método espectroscópico e microscópico para obter informações sobre as propriedades óticas e térmicas dos sólidos coincidiu com o centenário de sua descoberta. O efeito foi observado pela primeira vez em 1880 por A.G. Bell (1) quando pretendia construir o "photofone", um aparelho que tinha como objetivo principal a transmissão da voz a longas distâncias. Com o "photofone" Bell percebeu que, quando um sólido, dentro de uma célula de vidro fechada, sofria a incidência de um feixe de luz solar cuja intensidade era modulada, ele emitia um som audível. O efeito despertou interesse e, na época, era uma nova e excitante descoberta, atraindo ilustres cientistas (2). Entretanto, decorridos alguns anos, o efeito foi relegado ao esquecimento, sendo considerado uma mera curiosidade, sem nenhuma aplicação prática, tanto pela incompreensão dos mecanismos responsáveis pelo fenômeno, como pela completa ausência de fontes de radiação (3).

Com o advento do microfone, em 1938, o efeito fotoacústico - com o nome de efeito "ótico-acústico" -, começou a ser empregado como um método para o estudo de gases (4), na região do infra-vermelho. Nos anos subsequentes, com uma sempre crescente sensibilidade e resolução, o método foi razoa

velmente bem explorado e compreendido.

Nos dias atuais, com o emprego dos lasers como fontes de excitação, o método fotoacústico é provavelmente o preferido, para o estudo e análise de composições químicas e isotópicas. Misturas gasosas de concentrações aníveis abaixo de algumas partes por bilhão (ppb), e com baixos coeficientes de absorção, da ordem de 10^{10} cm^{-1} , têm sido detectados (5).

As primeiras aplicações do efeito fotoacústico em amostras sólidas (6) ocorreram a partir de 1973. Com o desenvolvimento da moderna eletrônica, de células bem projetadas, de fontes coerentes de radiação e de modernos microfones, as áreas de aplicação do efeito fotoacústico se alargaram. Observa-se uma grande diversificação em suas aplicações, para suprir específicas necessidades. Isto é muito aparente, quando se considera o grande número de conferências e revistas científicas, nas quais a utilização do método fotoacústico é relatada (7).

No Brasil, o efeito fotoacústico começou a ser estudado em 1977, no Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas. Desde então, a técnica fotoacústica tem sido usada em importantes aplicações, na pesquisa fundamental e em áreas aplicadas.

II. 2 - Introdução Conceitual

O efeito fotoacústico (ou optoacústico) consiste na geração de um sinal acústico dentro de uma célula fechada, em consequência de uma oscilação térmica na superfície da amostra, devido à absorção intermitente de luz modulada

pela amostra. Na figura 1, observa-se a célula fotoacústica na qual uma amostra sólida ou semi-sólida repousa num suporte ("backing") transparente, estando em contato com um gás, que pode ser ar. A luz, que tem sua intensidade modulada por uma pã giratória, pode incidir na amostra de maneira dianteira (através de uma janela transparente) ou traseira (através do suporte). Em ambos os casos, a amostra é aquecida periodicamente e uma camada relativamente fina de gás, adjacente à superfície do sólido, responde à flutuação térmica da amostra, expandindo-se e contraindo-se periodicamente.

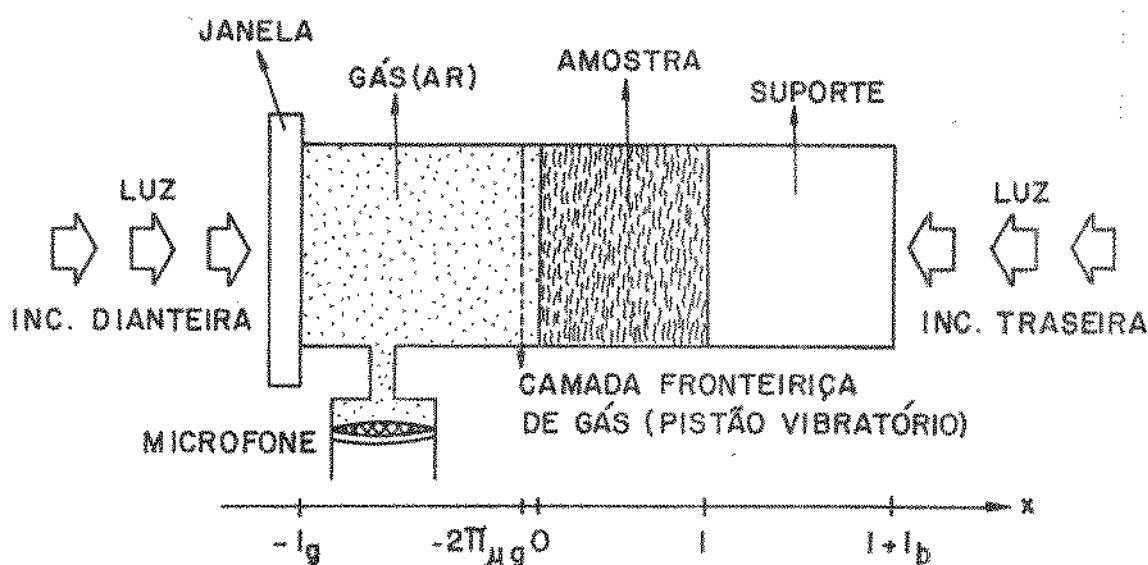


FIG. 1: ESQUEMA DE UMA CÉLULA FOTOACÚSTICA. É suficiente considerar apenas uma dimensão, podendo a luz ter incidência dianteira ou traseira. Mostra-se a posição da amostra, do suporte e da coluna de gás.

Essa camada fronteira de gás pode ser encarada como um pistão vibratório que cria o sinal acústico detectado por um microfone. Finalmente, o sinal observado, é processado por técnicas de amplificação, podendo-se medir sua intensidade, ou sua fase. Como o valor do sinal observado está relacionado com o coeficiente de absorção da amostra, o espectro obtido, em função do comprimento de onda da luz incidente, corresponde ao espectro de absorção ótica da amostra.

Percebe-se, pelo esquema de detecção mostrado na figura 1, algumas características peculiares e próprias do método fotoacústico. Como a amostra se constitui no próprio detector, nenhum equipamento fotoelétrico é necessário. Assim, estudos em uma grande faixa do comprimento de onda do espectro ótico e eletromagnético, são possíveis, sem a necessidade de mudança do sistema de detecção óptica.

Notemos ainda, que como uma absorção de luz é necessária antes de qualquer sinal ser gerado, a luz que é refletida, espalhada ou transmitida, não interfere no sinal fotoacústico. Esta capacidade ímpar do método, permite a obtenção de espectros de absorção ótica, em materiais espalhadores fortes de luz, tais como pós, substâncias amorfas, etc. Possibilita também a obtenção de espectros óticos de materiais que são completamente opacos a luz transmitida, cujos estudos por outros métodos óticos convencionais de transmissão ou reflexão sejam difíceis, se não impossíveis.

Finalmente, cabe ressaltar que, embora as discussões acima estivessem restritas a geração de sinais fotoacústicos pela absorção da luz visível, que tais sinais podem

ser produzidos pela absorção de outras formas da energia eletromagnética: ondas de radiofrequência, microondas (8), raios-X (9), etc.

II.3 - Absorção Óptica

A interpretação teórica do efeito fotoacústico está baseada num modelo unidimensional desenvolvido por Rosencwaig e Gersho (10). O primeiro processo físico a ser analisado é a absorção da luz pela amostra.

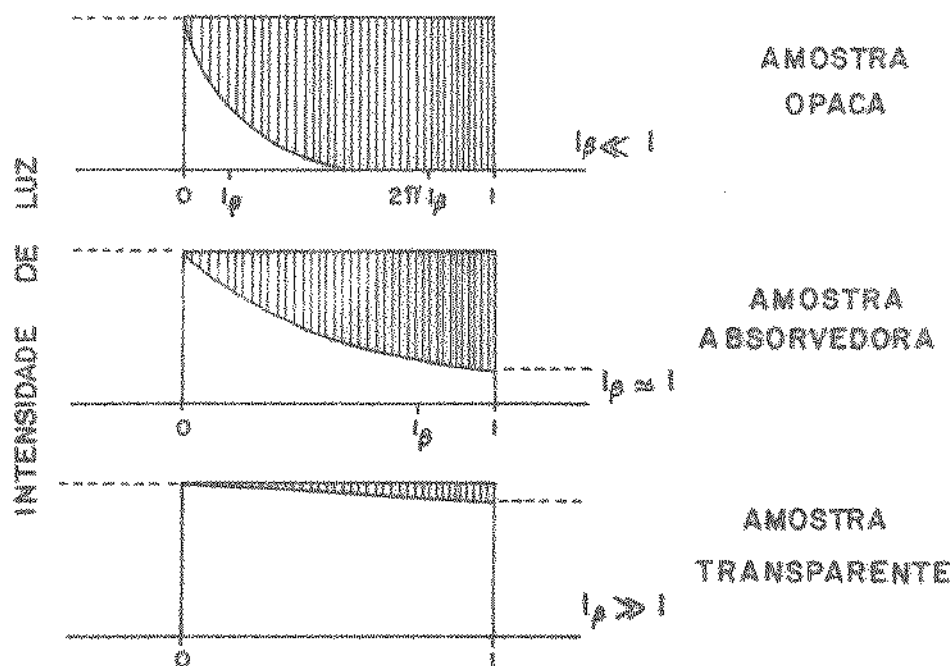


FIG. 2: ABSORÇÃO ÓPTICA. A absorção na amostra é determinada pela distância l_p que a radiação luminosa penetra na amostra. Como a geração de calor em um ponto depende da luz ali incidente, mais calor será gerado próximo à superfície da amostra.

Em geral, a luz não é absorvida totalmente na superfície e à medida que a radiação penetra no material, as moléculas deste vão interagindo com os fótons e absorvendo-os, de maneira que a intensidade do feixe luminoso vai diminuindo exponencialmente. Mede-se macroscopicamente a absorção pela distância que o feixe penetra até sua intensidade inicial ser reduzida a $1/e$. Em materiais opacos, esse comprimento de absorção óptica (l_B) é bem menor que a espessura da amostra l (fig. 2).

Microscopicamente, quando a onda eletromagnética interage com uma molécula, ela excita um estado eletrônico (no caso da luz visível ou ultravioleta) ou vibracional (no infravermelho). Quando o elétron é excitado, ele retorna rapidamente ao estado fundamental (em tempos menores que 10^{-8} segundos) e, a não ser que um novo fóton seja emitido (luminescência) ou uma reação fotoquímica estimulada, a energia é transferida para os estados vibracionais da molécula. Isto corresponde a um aumento da temperatura em um ponto da amostra.

Dois processos de transferência da energia térmica gerados em cada ponto da amostra então ocorrem. Primeiramente há uma transmissão dissipativa de calor para o resto do material por condução, ou seja, por difusão térmica. Por outro lado, ocorre o fenômeno da expansão térmica, e a excitação térmica inhomogênea da amostra gera ondas elásticas que se propagam de maneira não-dissipativa para o resto da amostra.

II.4 - Difusão Térmica

O parâmetro que mede a velocidade com que o calor se espalha numa amostra é a difusividade térmica α . É necessário distingui-la da condutividade k , que mede o fluxo de calor em função do gradiente da temperatura. O primeiro descreve tipicamente processos transientes ou periódicos de transmissão de calor, e o segundo processos estacionários. Dada apenas a condutividade de um material, não se conhece a taxa de difusão, pois um mesmo fluxo pode se dar para diferentes quantidades de calor difundindo em velocidades diferentes. Para expressar a difusão em termos de k , é necessário definir a quantidade de calor armazenada por volume em uma dada temperatura, que é expresso por $\rho \cdot C_p$, o produto da densidade com o calor específico. A difusividade é então dada por $\alpha = k / \rho \cdot C_p$. Se um ponto for aquecido, seu calor difundirá para outros pontos da amostra, que sofrerão um aumento e diminuição de temperatura, semelhante a um pulso.

II.5 - Vantagens da Espectroscopia Fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica (PAS) fornece o espectro de absorção de um material, em função do comprimento de onda λ . Dentre suas vantagens sobre a espectroscopia ótica convencional, estão:

- 1) É uma medida direta da absorção, de modo que a luz transmitida, refletida ou espalhada em geral não interferem nas medidas, mesmo para ca

sos de baixa absorção (11).

- 2) É possível obter o espectro de amostras ótica
mente opacas.
- 3) É uma técnica não-destrutiva, não sendo necessá
rio submeter a amostra a qualquer tratamento.
- 4) A informação é oferecida não só pela intensidade
do sinal, mas também por sua fase.
- 5) A PAS permite analisar o perfil de profundidade,
e efetuar uma microscopia.
- 6) Aplica-se para uma larga faixa do espectro ele
tromagnético (visível, UV, IV, raio X, microon
da) sem necessidade de trocar o detetor ótico.
- 7) Não só as propriedades óticas, mas também as
têrmicas, são passíveis de estudo. O efeito fo
toacústico é também uma forma de calorimetria,
e com um microfone sensível, é possível detetar
variações na temperatura do gás da ordem
de 10^{-6} °C. Conhecendo-se as propriedades óti
cas de uma amostra, é possível medir sua difusi
vidade têrmica.

REFERÊNCIAS

1. Bell, A.G. (1880) - Am. Sci. 20, 305.
2. Rayleigh (Lord) (1881) - Nature 23, 274.
 Roentgen, W.C. (1881) - Philos. Mag. 11, 308.
 Tyndall, J. (1881) - Proc. Soc. Lond. 31, 307.
3. Rosencwaig, A. (1980) em "Photoacoustic Spectroscopy" -
 John Wiley and Sons N.Y. - USA.
4. Viengorov, M.L. (1938) - Dokl. Akad. Nauk. USSR 19, 687.
5. Patel, C.K.N. (1978) - Phys. Rev. Lett. 40, 535.
6. Rosencwaig, A. (1973) - Opt. Commun. 7, 305.
7. Veja por exemplo:
 A. Rosencwaig em "Photoacoustic Spectroscopy" -
 John Wiley - N.Y. - USA. (1980)
8. H. Vargas - "Photoacoustic Effect, Principles and
 Applications" - Editado por: E. Lusher, H. Coufal - View
 (1981).
9. H. Vargas - Medical Phys. 11, 74 (1984).
10. Rosencwaig, A. and Gersho, A. (1976) - J. Appl. Phys. 47,
 64.
11. Yasa, Z.A., Jackson, W.B.; Amer, N.M. - "Photothermal
 Spectroscopy of Scattering Media", em "Appl. Opt.",
 21 (1), 1982, 21-31.

CAPÍTULO III

MONTAGEM EXPERIMENTAL

III.1 - O Espectrômetro Fotoacústico

A montagem do aparato para a medição do espectro de absorção pelo efeito fotoacústico, na faixa de luz visível, ultravioleta e infravermelho próximas, está esquematizada na figura 3.

A fonte de luz consiste de uma lâmpada de arco de xenônio a alta pressão, de 1000 watts, da Oriel Corp. A luz gerada pela lâmpada passa então por um interruptor ou modulador ("chopper") da Princeton Appl. Res., que consiste numa pá que gira de maneira estável. Uma fotocélula no "chopper" fornece ao amplificador sintonizado o sinal de referência da modulação, em relação ao qual é estabelecida a fase do sinal fotoacústico.

A luz modulada é então difratada e um certo comprimento de onda é selecionado em um monocromador de varredura, modelo Elbert, de 50 cm, da Jarrel-Ash Div. Utilizamos uma rede de difração com 1180 linhas por milímetro, e o "blaze" em 500 nm., o que permite varrer de 300 até 900 nm. A resolução da luz monocromática que obtivemos é de 12 nm., o que é satisfatório para a espectroscopia fotoacústica.

A existência de ordens superiores de difração obriga o uso de um filtro amarelo, da FUNBEC que, acima de 580 nm, corta os picos de segunda ordem que começam a sair pela fenda.

O feixe é então colimado por meio de dois espelhos côncavos, da FUNBEC, colocados de forma que o feixe tenha incidência vertical na célula fotoacústica.

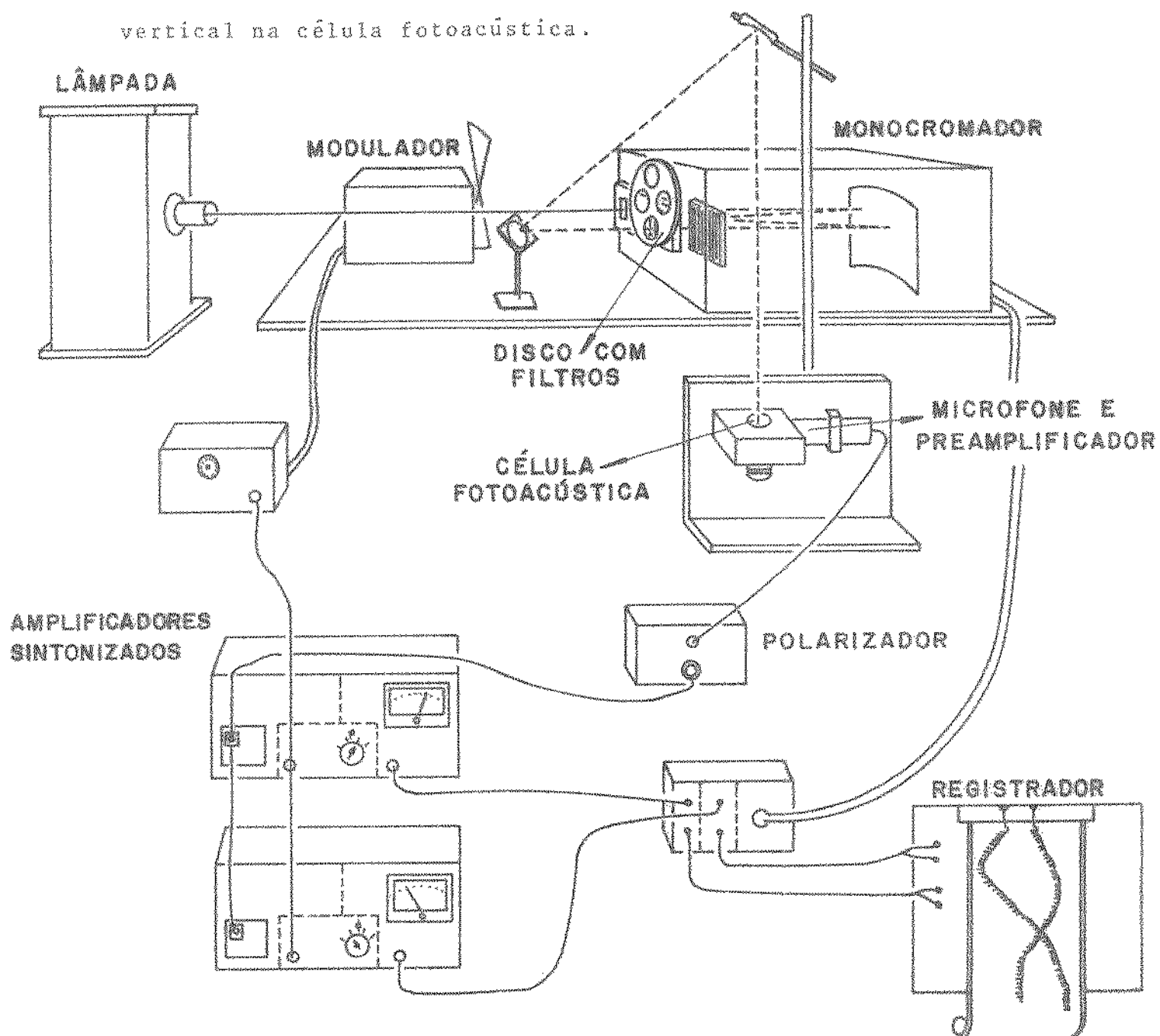


FIG. 3: ESPECTRÔMETRO FOTOACÚSTICO. A luz proveniente de uma lâmpada de Xe é modulada, difratada num monocromador e um comprimento de onda é selecionado para incidir na célula. Dois amplificadores sintonizados ("lock-in") determinam a intensidade e a fase do sinal e alimentam o registrador.

A célula fotoacústica (fig. 4) que utilizamos tem forma cilíndrica, com diâmetro de 12 mm, e uma altura de 2 mm. Ela se localiza num bloco metálico e a amostra é inserida junto com um suporte que se enrosca por baixo do bloco, até fechar a cavidade. A amostra repousa num disco de quartzo, que é pouco absorvente. A janela através da qual entra luz também é de quartzo, pois é transparente inclusive no ultravioleta. Na estreita face lateral da cavidade se encontra um furo de 0,8 mm que leva ao microfone. Um duto que sai da cavidade do microfone impede que ocorra uma sobrepressão no condensador do microfone quando o suporte é enroscado, sendo que durante as medidas ele é tapado.

O microfone condensador, da Brüel & Kjaer, modelo 4166, de alta sensibilidade (50 mV/Pa), é instalado no bloco metálico e acoplado ao pré-amplificador associado. Para a obtenção de espectros de transmissão não-normalizados, utiliza-se um detetor piroelétrico modelo Pl-33, da Molelectron, instalado sob um porta-amostra furado, atrás da amostra. Este tipo de detetor consiste num material altamente dielétrico, LiTaO_3 , contido entre duas placas capacitores, cuja constante dielétrica varia acentuadamente com a temperatura.

O sinal do microfone é levado ao amplificador sintonizado ou "lock-in". Esse instrumento mede a amplitude e a fase de sinais fracos que estão misturados com ruídos, recuperando o sinal. Utilizamos para nossas medidas dois amplificadores "lock-in", da Princeton Appl. Res., modelo 124A, que mede sinais de alguns nanovolts até 500 mV, em frequências de 0,2 Hz até 210 kHz. Os dois amplificadores são usa

dos para obter sinais em quadratura, de maneira que se obtém tanto a intensidade quanto a fase do sinal fotoacústico.

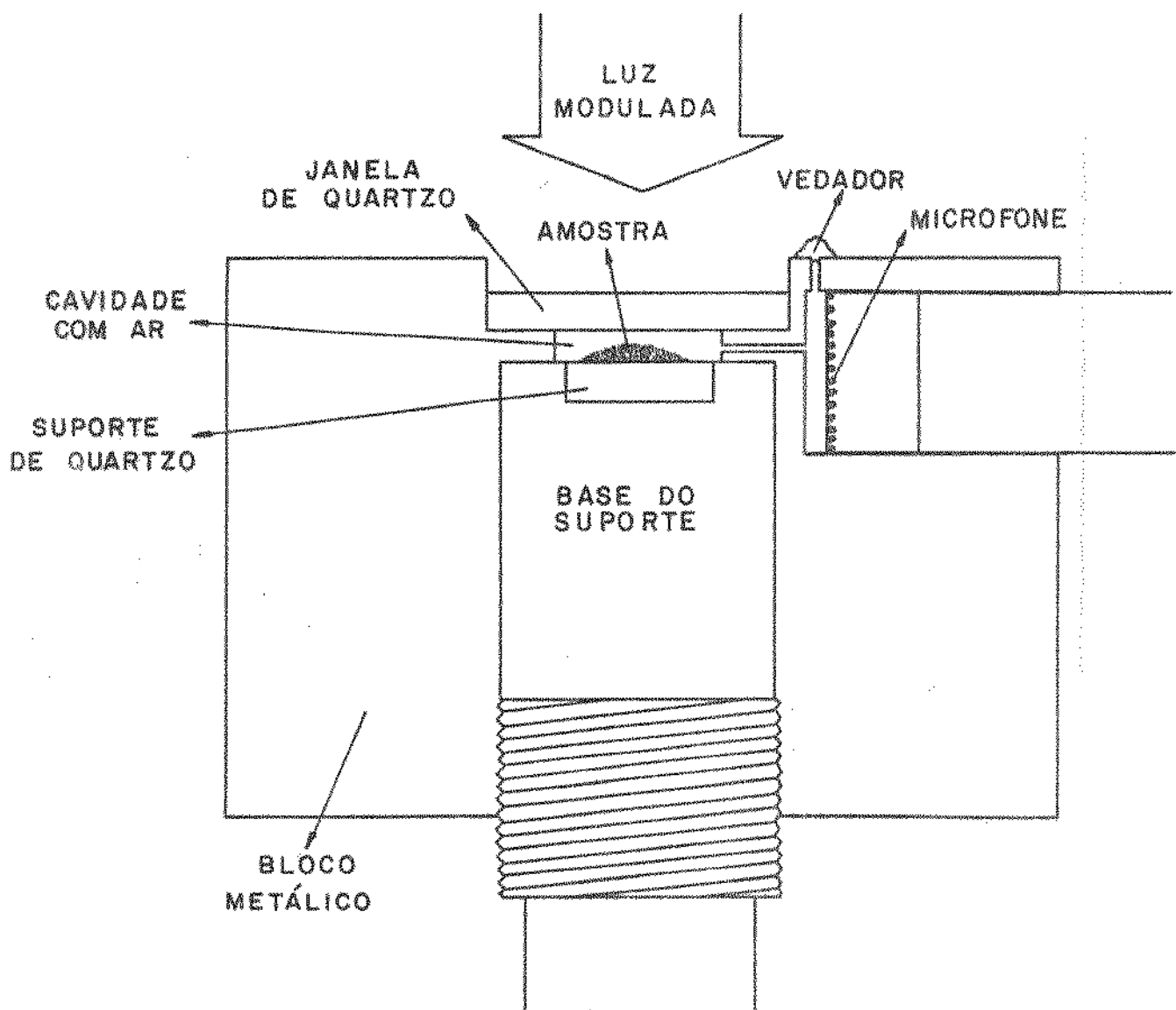


FIG. 4: CÉLULA FOTOACÚSTICA USADA. A cavidade de ar (a célula) é cilíndrica, de diâmetro de 12 mm e altura de 2 mm. Um pequeno duto leva o som gerado ao microfone, e um vedador removível evita uma sobrepressão, quando é enroscado a base do suporte, que pode ter vários formatos (para amostras sólidas, em pó, líquidas, ou para transmissão).

III.2 - Aquisição, Tratamento e Representação dos Dados

Antes de terminar o nosso trabalho de automação junto ao laboratório de Efeito Fotoacústico, a variação do sinal com o comprimento de onda da luz, era registrado num rolo de papel milimetrado por um registrador X-t de duas penas. O espectro obtido possuía pequenas marcas a cada nanômetro de comprimento de onda. Os espectros gráficos eram interpretados, ajustados, recodificados e digitados em um computador de grande porte, para processamento e representação gráfica final. Esta tarefa consumia no mínimo 2 dias. A interpretação dos espectros era árdua e imprecisa, decorrente da limitação da acuidade visual do pesquisador. Ajustes eram necessários devido à utilização de filtro ótico em determinada região do espectro luminoso. Após proceder aos ajustes, o pesquisador recodificava os dados para que fossem digitados no computador. O processamento aguardava sua vez na escala de prioridade dos usuários. Convém lembrar que o custo do processamento em um computador de grande porte é elevado. O computador utilizado era um VAX 11/780 do I.F. da UNICAMP. Tínhamos um programa que corrigia a curva quando ocorria alguma mudança de escala e que normalizava o espectro, dividindo-o ponto por ponto pelo espectro de emissão de lâmpada. (Fig. 5). O espectro normalizado era então impresso por um "plotter", finalizando a aquisição, tratamento e representação dos dados.

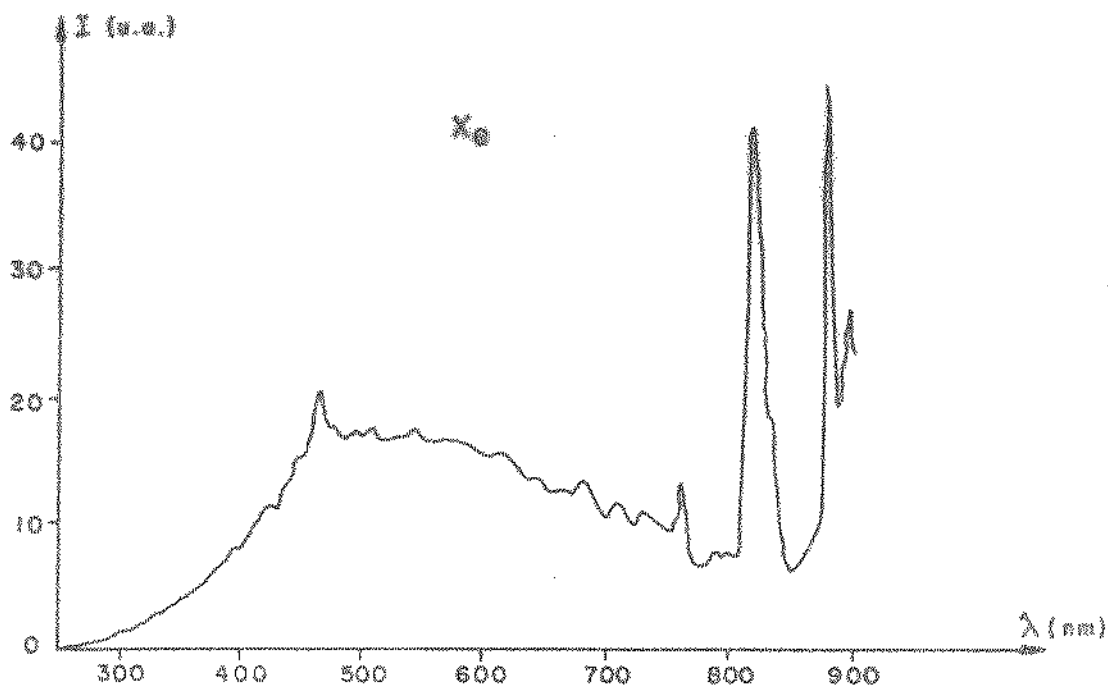


FIG. 5: ESPECTRO DE EMISSÃO DA LÂMPADA DE XENÔNIO. A faixa espectral usada por nós, entre 300 e 700 nm, não apresenta grandes flutuações de intensidade. Este espectro é usado para normalizar os espectros fotoacústicos experimentais.

III.3 - Análise do Perfil de Profundidade

III.3a - O Método das Fases

Do ponto de vista experimental, a análise do perfil de profundidade pode ser realizada através do efeito fotoacústico, por duas maneiras diferentes. Na primeira delas, mede-

se a amplitude do sinal em função de frequência de modulação, isto é, variando-se o comprimento de difusão térmica da amostra, definido da seguinte forma:

$$\mu = \frac{2 \alpha}{\omega}^{1/2}, \text{ onde } \alpha = \frac{\lambda}{\rho C}$$

representa a difusividade térmica do material, sendo λ a condutividade térmica, ρ é a densidade, C é o calor específico e ω é a frequência angular de modulação. Assim, pode-se seleccionar o sinal de camadas cada vez mais superficiais, aumentando-se a frequência de modulação ω , conforme a figura 6.

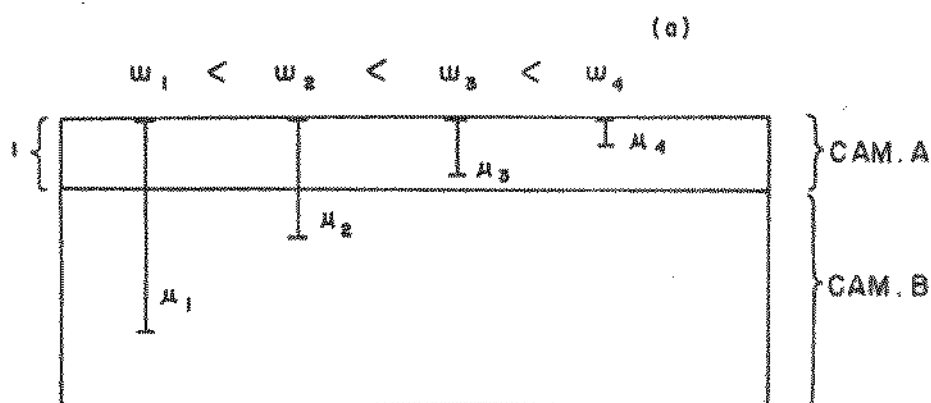


FIG. 6: PERFIL DE PROFUNDIDADE POR VARIAÇÃO DA FREQUÊNCIA. O aumento em ω diminui o comprimento de difusão térmica μ , seleccionando progressivamente o sinal da camada A.

Na figura 7  se claramente um caso em que a análise da fase fornece informação mais distinta do que a da intensidade, em um espectro simulado de uma amostra com duas camadas. No espectro de intensidade a absorção da fina camada superior (em 500 nm) é mascarada pela forte absorção da camada interna (em 600 nm), mas no espectro da fase ambas as contribuições são visíveis (ref. 12).

O método de separação de espectros na fase (MS ϕ)

analisa o perfil de profundidade de amostras com duas camadas, ou seja, separa os espectros de absorção de diferentes camadas, através da análise de qual é a fase dos sinais S_A e S_B de cada camada (ref. 13). Vários sistemas físicos de interesse podem ser aproximados por um modelo de duas camadas de absorções diferentes: películas em componentes ópticos, camadas epiteliais crescidas em semicondutores, filmes moleculares, tecidos biológicos como pele ou folha, etc.

Como foi visto na seção III.1, a maneira que usamos para medir a intensidade (S_F) e a fase (ϕ_F) fotoacústicas foi medir dois sinais em quadratura, S_0 e S_{90} , que por convenção estão nas fases 0° e 90° . É conveniente representar o sinal fotoacústico por meio de um vetor $S_F = \vec{S}_F e^{i\phi_F}$ (fig. 8), e podemos escrever $S_F^2 = S_0^2 + S_{90}^2$ e $\phi_F = \text{tg } S_{90}/S_0$. Por outro lado, o sinal composto S_F é a soma dos vetores das duas camadas, $\vec{S}_A$ e $\vec{S}_B$, que estão defasados entre si em $\psi = \phi_B - \phi_A$ (ref. 14).

O MS ϕ parte dos dois espectros em quadratura, $S_0(\lambda)$ e $S_{90}(\lambda)$, e efetua a composição de espectros para várias fases ϕ , a partir da relação $S_\phi = S_0 \cdot \cos \phi + S_{90} \cdot \sin \phi$

(fig. 9) (refs. 13, 15). Digamos que se conhecem os espectros das duas camadas; pelo aspecto das curvas $S_{\phi}(\lambda)$ obtidas para vários ϕ , encontrar-se-ão ângulos ϕ' e ϕ'' nos quais os espectros conhecidos $S_A(\lambda)$ e $S_B(\lambda)$ são reproduzidos.

Sabemos que em ϕ' (onde se reproduz $S_A(\lambda)$) o sinal S_B está a 90° , pois ele em nada contribui para S_{ϕ} , (refs. 13, 16). Assim sabemos que o sinal da camada inferior S_B está na fase $\phi_B = \phi' \pm 90^\circ$. Analogamente, o sinal S_A está na fase $\phi_A = \phi'' \pm 90^\circ$ (fig. 10).

A vantagem do $MS\phi$ está em que ele é válido mesmo quando não se conhecem de antemão os espectros das duas camadas.

Existe, no entanto, uma outra maneira de atacar o problema, a partir do estudo da fase do sinal fotoacústico. Tanto a intensidade quanto a fase do sinal fotoacústico dependem da profundidade χ_0 do ponto onde a luz é absorvida. A fase aumenta linearmente com χ_0 , e a intensidade decresce exponencialmente com χ_0 , o que pode ser encarado como uma vantagem em se trabalhar com a fase, adicionado ao fato da fase não variar com eventuais flutuações na intensidade de luz.

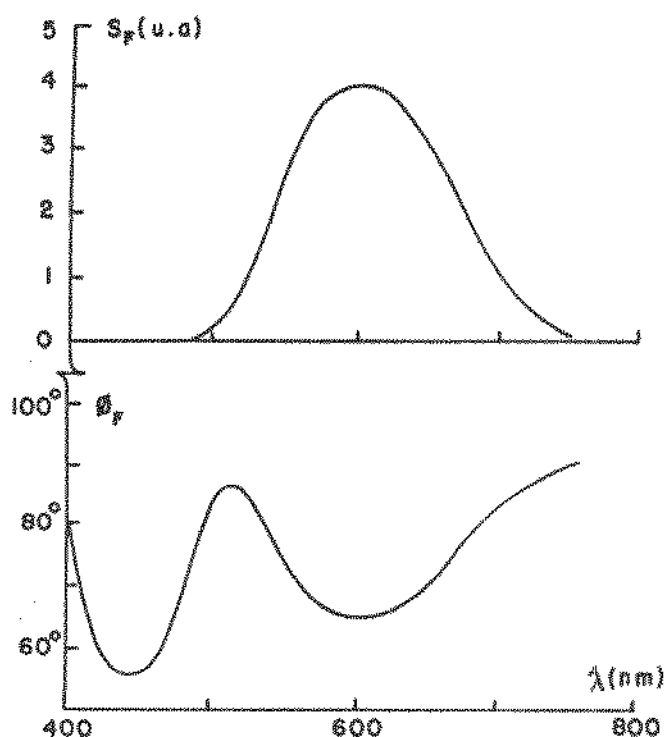


FIG. 7: VANTAGENS DAS MEDIDAS DE FASE SOBRE AS DE INTENSIDADE. Comparação entre a resposta de intensidade e de fase fotoacústicas para um sistema de duas camadas. Esta simulação supõe que as absorções são gaussianas, estando o pico da cam. A em 500 nm, e o da cam. B em 600 nm, com absorções máximas dadas por $\beta_A = 500 \text{ cm}^{-1}$ e $\beta_B = 10 \text{ cm}^{-1}$, larguras de linha dadas respectivamente por 0,10 e 0,15 eV, espessuras de $l_A = 10^{-4} \text{ cm}$ e $l_B = 10^{-1} \text{ cm}$, e mesmas propriedades térmicas. O espectro da fase exhibe bem mais distintamente as diferentes absorções das camadas (ref. 12).

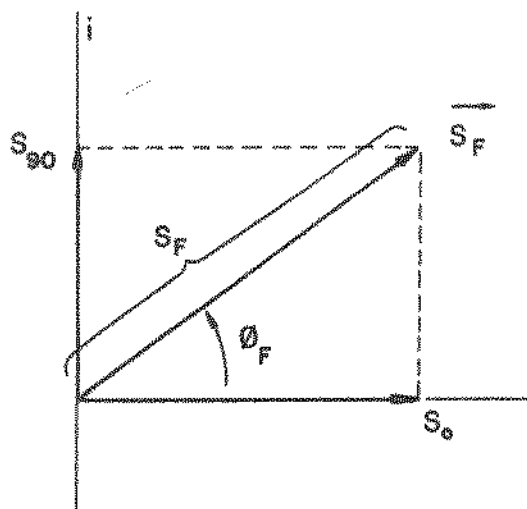


FIG. 9: COMPOSIÇÃO DO ESPECTRO EM VÁRIAS FASES. O $MS\phi$ parte da composição dos sinais em quadratura (S_0 , S_{90}) em várias fases entre -90° e 90° . O espectro em uma fase ϕ arbitrária é composto de acordo com:

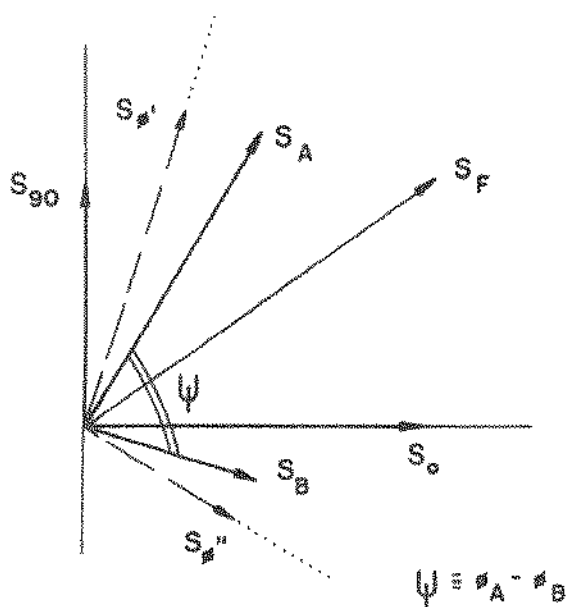
$$S_\phi = S_0 \cos \phi + S_{90} \sin \phi.$$


FIG. 8: VETOR DO SINAL FOTOACÚSTICO. O sinal fotoacústico $\vec{S}_F$, num dado comprimento de onda λ , pode ser representado por um vetor no plano complexo, de intensidade S_F e fase ϕ_F , sendo medido por dois amplificadores "lock-in" sintonizados em fases em quadratura, S_0 e S_{90} .

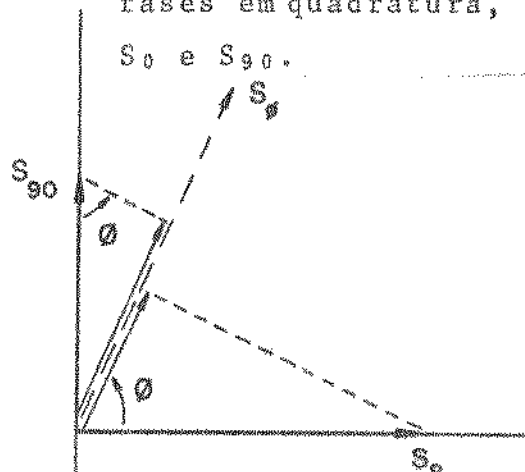


FIG. 10: OS SINAIS DAS CAMADAS E SUA SEPARAÇÃO. Mostram-se os sinais S_A e S_B de duas camadas diferentes, cuja adição fornece o sinal fotoacústico S_F medido. O $MS\phi$ identifica a fase ϕ_A em que está o sinal S_A , a partir da composição na fase ϕ'' , na qual todas as características espectrais de S_A desaparecem (e analogamente para o sinal S_B).

REFERÊNCIAS

12. Mandelis, A.; Teng, Y.C.; Royce, B.S.H.: "Phase Measurements in the Frequency Domain Photoacoustic Spectroscopy", em "J. Appl. Phys. ", 50 (11), 1979, 7138-46.
13. César, C.L.; Vargas, H.; Pelzl, J.; Miranda, L.C.M.: "Phase Resolved Photoacoustic Microscopy: Application to Ferromagnetic Resonance", em "J. Appl. Phys.", 55 (10), 1984, 3460-4.
14. Adams, M.J.; Beadle, B.C.; King, A.A.; Kirkbright, G.F.: "Analytical Optoacoustic Spectrometry; Part II: Ultraviolet and Visible Optoacoustic Spectra of Some Inorganic, Biochemical and Phytochemical Samples", em "Analyst" 101, 1976, 553-61.
15. Betteridge, D.; Lilley, T.; Meyler, P.J.; "Computer Generated Optoacoustic Spectra for a Two-Layer Solid Sample System", em "Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie", 296, 1979, 28-31.
16. Moore, T.A.; O'Hara, E.P.; Anjo, D.M.; Tom, R.; Benin, D.: "Photoacoustic Spectroscopy and Related Techniques applied to Biological Materials", em "Journal de Physique", 44, supplément au nº 10 1983, pgs. C6-339-45.

CAPÍTULO IV

CIRCUITOS ELETRÔNICOS

Para a automação de um processo, existem três aspectos fundamentais:

- Características do equipamento convencional utilizado no processo;
- Características do elemento inteligente que substituirá a mão de obra do pesquisador;
- Características do elemento de interfaceamento que implementará o relacionamento entre o equipamento convencional e o elemento inteligente. Através do conhecimento das duas primeiras características, determinam-se as características do último.

Com esta configuração, o sistema automatizado consiste de um elemento inteligente, supervisionando e efetuando a aquisição de dados do sistema convencional, por intermédio de uma interface. Esta tarefa ocorre em tempo real, ou seja, os eventos são processados no exato instante em que eles ocorrem. Uma outra etapa do processamento, compreendida pela normalização, cálculos, gráficos, etc ..., acontece em tempo remoto, isto é, sem nenhum compromisso temporal com o instante em que os eventos ocorrem.

Neste capítulo, abordaremos os aspectos do circuito eletrônico (HARDWARE) que implementará a automação. Descreveremos as características elétricas dos sistemas fotoacústico, computacional e interfaceador, através dos seguintes itens:

1. Sistema fotoacústico.
2. Sistema computacional.
3. Representação gráfica.
4. Sistema interfaceador.
5. Conversor analógico digital.
6. Multiplexador analógico.
7. Conversor digital analógico.
8. Portas de controle.
9. Sinais de controle.
10. Circuito decodificador.
11. Diagrama em blocos da interface.
12. Operação.

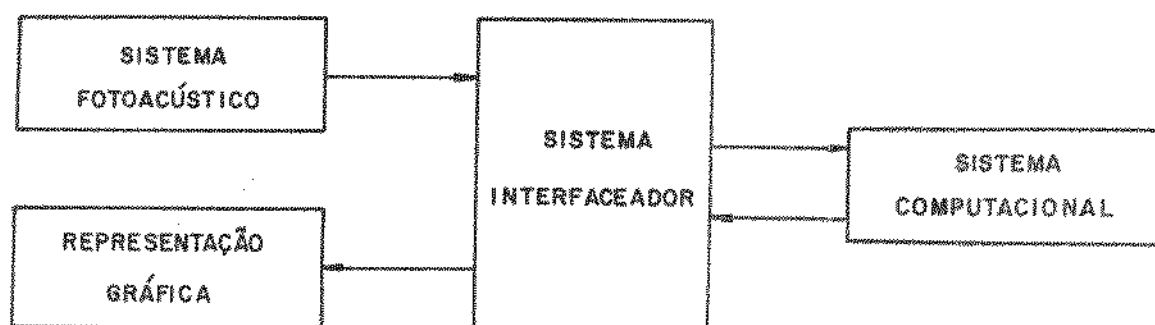


FIG. 11: Nesta figura, temos um diagrama em blocos do sistema fotoacústico automatizado.

IV.1 - Sistema Fotoacústico

Em nosso trabalho experimental, para que o sistema possibilite o emprego do método das fases, definimos três sinais de saída do equipamento fotoacústico a serem interfaceados com o microcomputador:

- Sinal de referência do monocromador: é um pulso positivo com largura de 40 ms e amplitude de 5 V, gerado pelo monocromador a cada variação de 10 Angstroms no comprimento de onda da luz proporcionado por este.
- Sinal fotoacústico (2 sinais): proveniente dos amplificadores sintonizados e com amplitude variando dentro do intervalo de + 10 V a - 10 V.

O elemento básico empregado para o interfaceamento é um conversor analógico - digital, que será descrito posteriormente.

IV.2 - Sistema Computacional

O sistema computacional é constituído de um microcomputador CBM 4032 (COMMODORE), uma unidade de disco flexível e um cassete recorder.

O microcomputador possui um barramento para dados com 8 linhas (8 bits) e outro para endereçamento (16 bits). (Refs.: 17, 18). O sistema de representação numérica é binário, ou seja, os números são representados através de combinações de dois elementos: 0 e 1. Cada bit pode assumir dois

valores lógicos de tensão, 0 ou 5V, correspondendo a 0 ou 1 respectivamente. A cada bit é atribuído um peso: 2^0 , 2^1 , 2^2 , 2^3 , 2^4 , 2^5 , 2^6 , e 2^7 para os bits de 0 a 7 respectivamente (18).

IV.3 - Representação Gráfica

Utilizaremos um registrador X-Y para a representação gráfica dos resultados. O registrador representa graficamente uma tensão analógica que lhe é aplicada aos terminais da pena. O elemento básico de interfaceamento será o conversor Digital-Analógico, descrito mais adiante.

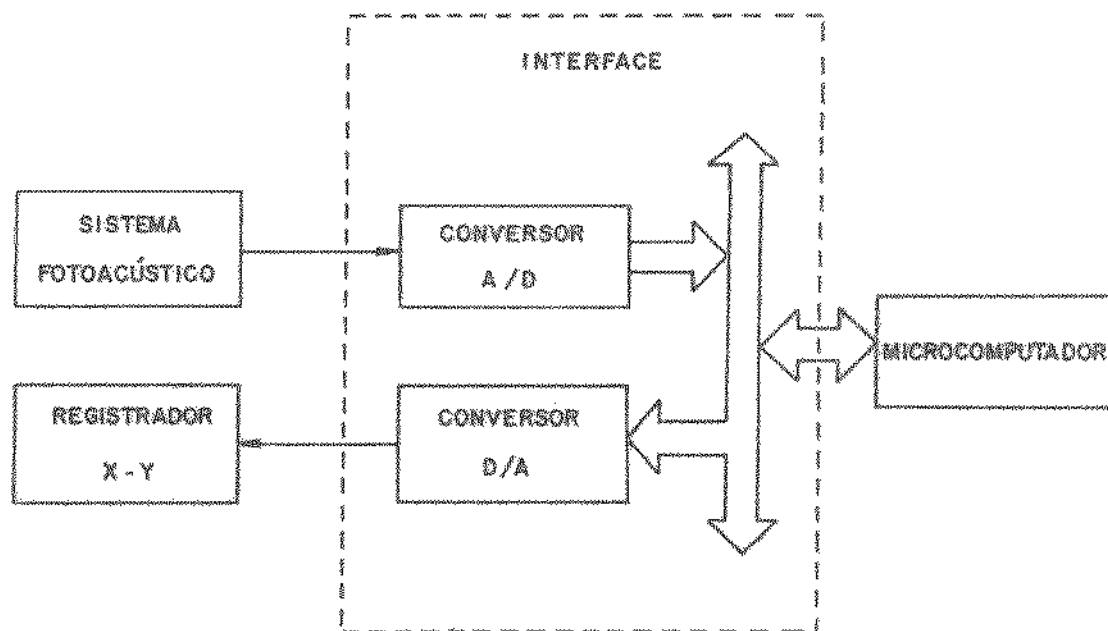


FIG. 12: A Figura mostra os elementos principais de interfaceamento: o conversor analógico-digital e o digital-analógico.

IV.4 - Sistema Interfaceador

Devido à diferente linguagem de representação de dados do computador e do sistema, faz-se necessário a presença de um dispositivo de interfaceamento dos sinais (Ref. 18) , compatibilizando-os para a transmissão de um equipamento para outro. Esta interface codificará os sinais analógicos em digitais e vice-versa. A codificação é feita através de conversores analógico-digital e digital-analógico.

Veremos nos itens a seguir, o detalhamento do sistema interfaceador.

IV.5 - Conversor Analógico-Digital

O conversor analógico-digital transforma a tensão analógica, codificando-a na forma digital. O número de bits do conversor fixa sua resolução. A resolução é a razão entre a faixa de tensão que ele converte e o número de combinações que ele possibilita.

$$n_c = 2^n$$

onde: n_c é o número de combinações possíveis.

n é o número de bits do conversor.

$$r = \frac{\Delta V}{n_c}$$

Onde: ΔV é a faixa de tensão que pode ser convertida,
 r é a resolução do conversor.

A resolução do conversor será melhor quanto maior for a quantidade de bits que ele possui.

Para uma resolução de 5mV em $\pm 10V$ ($\Delta V = 20V$), o número de combinações necessárias é:

$$n_c = \frac{\Delta V}{r} = \frac{20}{5 \times 10^{-3}} = 4000 \text{ combinações}$$

Com 12 bits temos:

$$n_c = 2^n = 2^{12} = 4096 \text{ combinações}$$

e a resolução será:

$$r = \frac{\Delta V}{n_c} = \frac{20}{4096} = 4,88 \text{ mV}$$

Para projetos que operam em tempo real, o tempo de conversão é de grande importância. No nosso caso ele não é crítico, pois a frequência de amostragem e a velocidade de varredura do monocromador são baixas, conforme a tabela abaixo:

Veloc. (angstroms/min)	Período de Amostr. (s)
500	1,2
250	2,4
125	4,8

O período de amostragem deve englobar o tempo de conversão e o tempo para processamento, caso este ocorra:

$$T_a > t_p + t_c$$

Onde: T_a é o período de amostragem
 t_p é o tempo de processamento
 t_c é o tempo de conversão

O tempo de conversão deve ser suficientemente pequeno para que duas conversões sucessivas possam ser consideradas como simultâneas.

Para os conversores analógicos-digitais de 12 bits, o tempo de conversão é da ordem de algumas dezenas de microssegundos (Ref.: 19). Pela tabela de velocidade de varredura do monocrômador, tem-se que para duas amostragens sucessivas, ocorrerá uma defasagem de 10^{-4} Angstrons aproximadamente. Esta defasagem é suficientemente pequena para satisfazer plenamente a condição de simultaneidade. O momento de maior demanda computacional entre duas amostragens consecutivas, processará 90 instruções em linguagem BASIC, a um tempo médio de execução por instrução igual a 1 ms.

$$t_p = \bar{t}_i n_i$$

Onde: $\bar{t}_i$ é o tempo médio de execução por instrução.
 n_i é o tempo de instrução a serem executadas.

Em situações onde o tempo de processamento é maior do que o período de amostragem, é possível reduzir-se o tempo de processamento programando-se o microcomputador diretamente em linguagem de máquina. Este procedimento subtrai o tempo dispendido pelo interpretador BASIC para decodificar

as instruções de alto nível.

Utilizamos um conversor Analógico-Digital ADC80 (Analog Devices), de 12 bits e com tempo de conversão igual a 25 microsegundos, operando uma faixa de conversão de - 10V a + 10V. A resolução é de 4,88 mV. (Ref. 20,21).

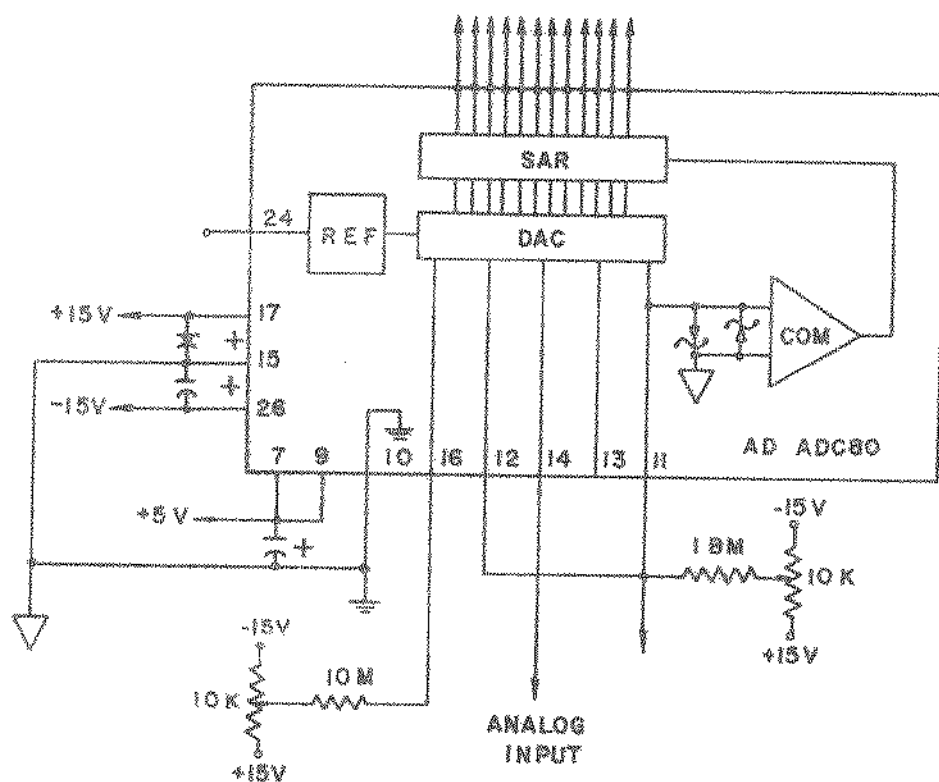


FIG. 13: Diagrama esquemático do conversor Analógico-digital ADC 80.

IV.6 - Multiplexador Analógico

Os sinais analógicos que serão convertidos para digitais são em número de três. Para evitar a utilização de três conversores analógicos-digitais, acrescentamos ao projeto, um multiplexador analógico MPC8D (BURR-BROWN) de 8 canais (Ref. 21). Com este componente, o sistema pode supervisionar até 8 sinais analógicos, em menos de 200 microsegundos, empregando um único conversor analógico-digital. O rol de aplicações deste sistema é ampliado de forma significativa com a inclusão do multiplexador no projeto.

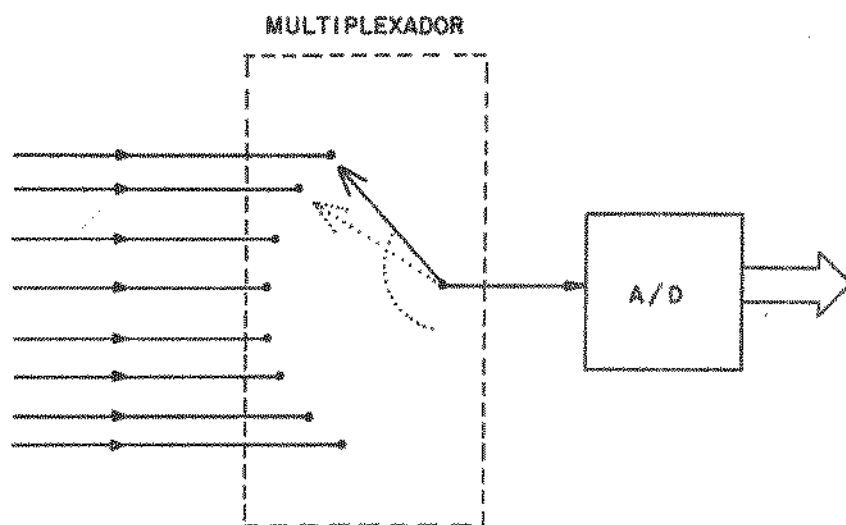


FIG. 14: Diagrama esquemática do multiplexador analógico.

IV.7 - Conversor Digital-Analógico

A escolha do conversor Digital-Analógico, que implementará o interfaceamento do microcomputador com o registrador X-Y, não requer maiores cuidados, uma vez que o registro gráfico dos espectros não é executado em tempo real. Escolheu-se dois conversores digital-analógicos DAC9349 (Hybrid Systems) (Ref. 22), sendo um para o eixo X e o outro para o eixo Y. Estes conversores são de 12 bits e convertem uma faixa de tensão analógica compreendida entre 0 e 10V.

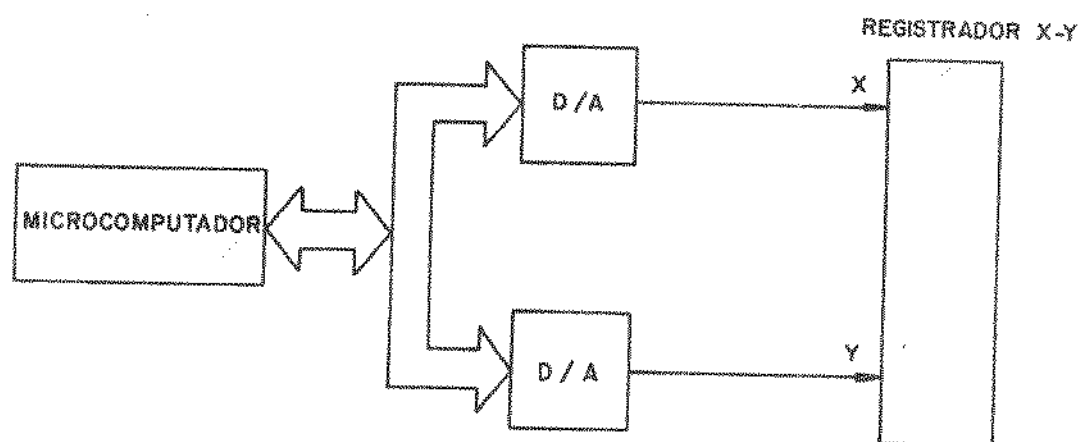


FIG. 15: Dois conversores digital-analógicos implementam a interface com o registrador gráfico X-Y.

IV.8 - Portas de Controle

Interligando os conversores ao barramento de dados do microcomputador, empregamos portas de controle (74LS373 e 74LS244) (Ref. 23) para isolar os conversores do barramento de dados, durante o período em que não ocorre transmissão de dados do sistema de aquisição para o microcomputador.

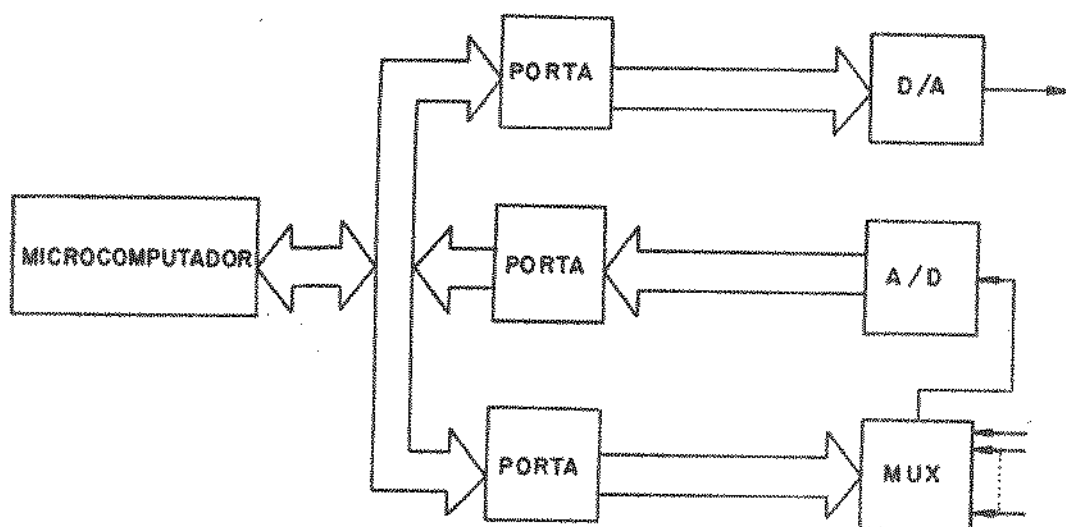


FIG. 16: As portas de controle proporcionam o isolamento entre o microcomputador e o sistema fotoacústico, controlando as transferências de dados.

As portas têm também a função de compatibilizar os 8 bits do barramento do microcomputador com os 12 bits dos conversores. Consegue-se isto através da multiplexação e demultiplexação de palavras. A multiplexação consiste em dividir-se a palavra de 12 bits em duas:

- uma contendo os 8 bits menos significativos (LSB)

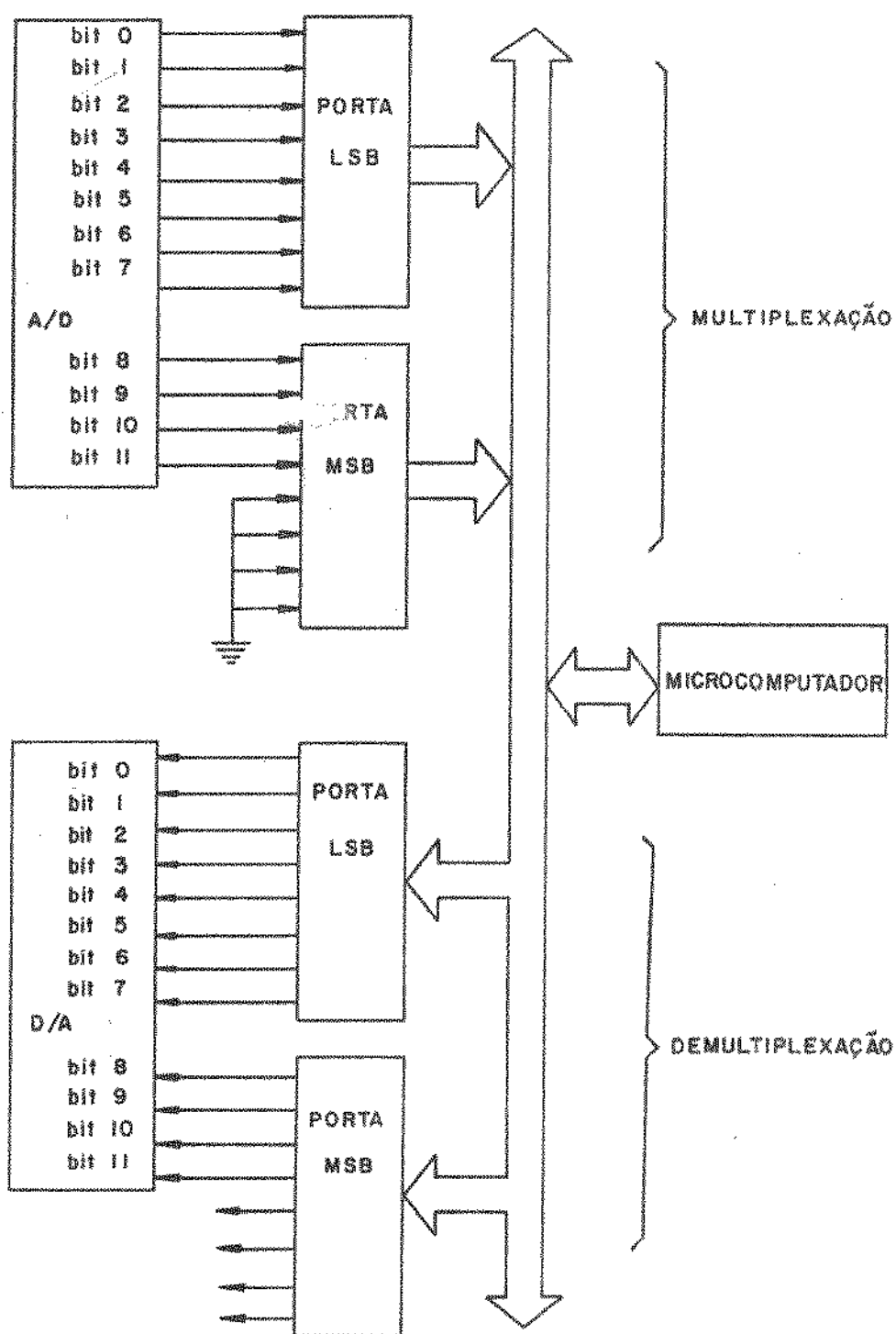


FIG. 17: A multiplexação possibilita a transmissão de 12 bits pelo barramento de 8 bits. A demultiplexação reconstitui a palavra de 12 bits proveniente do barramento de 8 bits.

e outra contendo os 4 bits mais significativos (MSB).

A demultiplexação consiste no inverso da multiplexação, isto é, agrupa-se as duas palavras em uma:

- uma palavra contém os 8 bits menos significativos (LSB) e outra os 4 mais significativos (MSB), resultando em uma palavra de 12 bits.

IV.9 - Sinais de Controle

Os sinais de controle-leitura, escrita e sincronismo-enviados pelo microcomputador, são decodificados juntamente com os endereços das portas, para que os dados sejam colocados ou recebidos no barramento do microcomputador, no instante correto (Ref. 18).

O sinal de leitura indica que o microcomputador vai ler um dado no barramento, devendo para isto, ser colocado nele pela porta de saída do sistema. O sinal de escrita indica que o microcomputador vai enviar um dado para a interface e esta, deve abrir a porta de entrada para recebê-lo. Para que os dados sejam transmitidos no instante em que o microcomputador está pronto para recebê-los, bem como sejam lidos pela interface no instante em que eles estão válidos no barramento, o microcomputador envia o sinal de sincronismo, indicando a ocorrência deste instante.

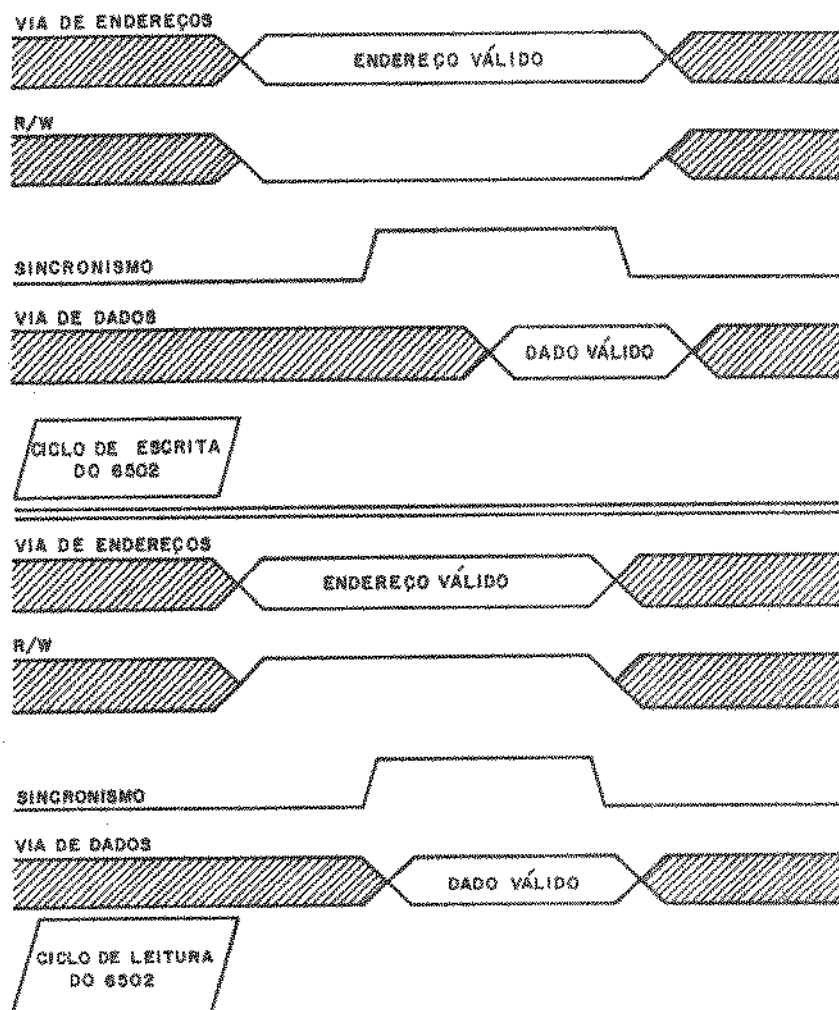


FIG. 18: Mapa temporal dos sinais de controle para os ciclos de leitura e escrita na memória (Ref.: 18).

IV. 10 - Circuito Decodificador

As portas de controle são acessadas por um circuito decodificador (8205, 74LS32, 74LS04, 74LS259) (Ref. 23). Este circuito decodifica endereços e sinais de controle enviados pelo microcomputador.

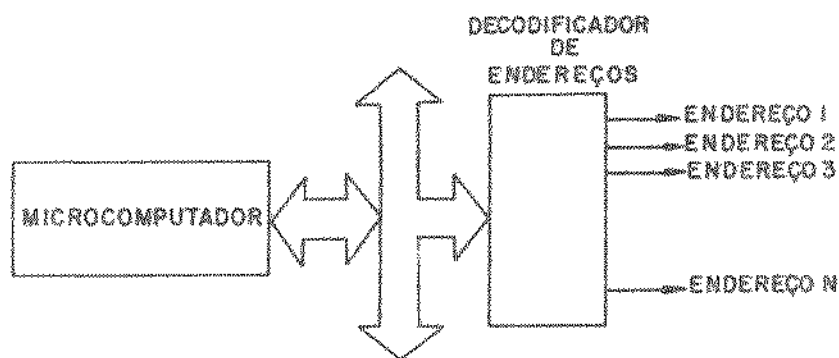


FIG. 19: O circuito decodificador opera logicamente os si nais de controle e os endereços enviados pelo microcomputador.

A divisão da palavra de 12 bits em duas é implementada por duas portas: uma para cada palavra. Cada uma destas portas tem um endereço específico. Para cada conversor existem duas portas e consequentemente, dois endereços. Também para o multiplexador existe uma porta e um endereço. Através desta porta seleciona-se uma das oito entradas analógicas para que seja conectada ao conversor analógico-digital.

Um outro endereço está reservado para comandar o início de conversão. Este endereço acessa diretamente o conversor, sem o intermédio de portas de controle. O sinal é diferenciado por um filtro do tipo RC (resistor-capacitor) para garantir que sejam satisfeitas as condições do fabricante do conversor:

- o pulso de "START CONVERSION" (início de conversão) deve ter uma duração compreendida entre 400 ns a 2000 ns (Ref. 21). O diferenciador proporciona um pulso de largura igual a 1 microsegundo.

IV. 11 - Diagrama em Blocos da Interface

Na Fig. 20, temos o diagrama em blocos completo do circuito eletrônico da interface. Os barramentos, ou vias, nela representados, correspondem aos barramentos do microcomputador.

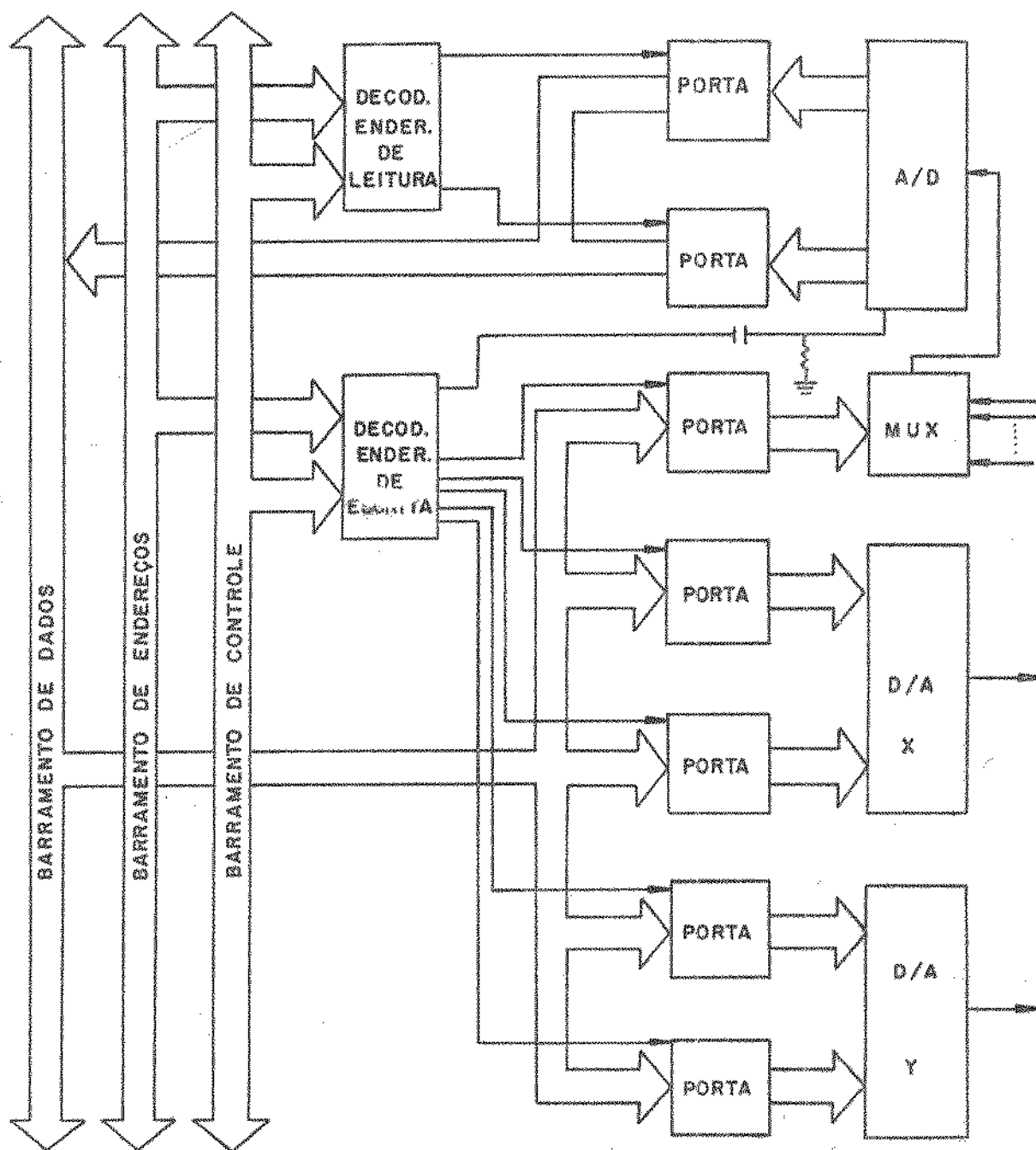


FIG. 20: Diagrama em blocos da interface. A interface ocupa 8 posições do espaço para expansão de memória do microcomputador, para o acesso às entradas, saídas e controles.

Os circuitos foram montados em duas placas de circuito impresso de dupla face. Uma placa contém o circuito do conversor D/A e a outra, o circuito do conversor A/D.

IV. 12 - Operação

Nesta seção, descrevemos o funcionamento e a maneira com que o microcomputador opera a interface.

As portas de entrada e saída de dados são acessadas diretamente por comandos da linguagem BASIC. A escrita de dados (transferência de dados do microcomputador para a interface) é executada através da instrução POKE e a leitura (transferência de dados da interface para o microcomputador), através da instrução PEEK.

O formato da instrução POKE é:

POKE end. I/O, dado

E o formato da instrução PEEK é:

PEEK (end. I/O)

onde: end. I/O é o endereço da porta de entrada ou saída;

dado é o dado a ser transmitido.

Estas instruções colocam o endereço de porta a ser acessada no barramento de endereços. No barramento de controle, a linha R/W é sinalizada, indicando que será executada uma operação de leitura (instrução PEEK) ou de escrita (instrução POKE). Ao ocorrer o pulso de sincronismo, o dado é lido do barramento de dados pelo microcomputador (PEEK); ou é escrito no barramento pelo microcomputador (POKE) e está válido para a transmissão.

Na interface, ao ser enviado o endereço da porta a ser acessada, ele é decodificado juntamente com a linha R/W e o sincronismo. No instante em que ocorre o pulso de sincronismo,

nismo, a porta de controle é habilitada. Para a instrução PEEK (leitura), a porta coloca o dado no barramento e ele é lido pela CPU. Para a instrução POKE (escrita), a porta recebe o dado e ele é lido pela interface.

REFERÊNCIAS

17. Fisher, E. and Jensen, C.W. - "PET/CBM and the IEEE 488 BUS (GPIB)". Osborne/McGraw. - Hill - 1982.
18. Downey, J.M. and Rogers, S.M. - "PET INTERFACING" - Howard W. Sans & Co., INC - USA - 1981.
19. National Semiconductor Corporation - "Linear Databook" - USA - 1982.
20. Analog Devices - "Analog to Digital Converters" - Vol. I, Cap. 11 - pg. 29 - USA.
21. Burr-Brown Research Corporation - "Bulletin-ADC80AGZ, MPC8D" - USA - 1978.
22. Hybrid Systems Corporation - "Bulletin DAC 9349" - USA - 1979.
23. National Semiconductor Corporation - "LOGIC DATABOOK" - USA - 1981.

CAPÍTULO V

SOFTWARE

A linguagem de programação utilizada é o BASIC.

O sistema computacional consiste de um microcomputador, uma unidade de disco flexível 5 1/4" e um gravador cassette.

A técnica utilizada para o projeto do software baseia-se na divisão em módulos do software (Ref. 24). Esta técnica facilita a interpretação, a modificação, testes, manutenção e utilização do software por outras pessoas que não participaram de seu projeto. Isto diminui a possibilidade de ocorrer erros durante o processamento. O software está dividido em 8 módulos (Ref. 25):

1. INICIALIZAÇÃO
2. AQUISIÇÃO DE ESPECTROS
3. NORMALIZAÇÃO OU CÁLCULO DE FASE
4. LEITURA DO CASSETE
5. ESCRITA NO CASSETE
6. LEITURA DO DISCO
7. ESCRITA NO DISCO
8. GRÁFICOS

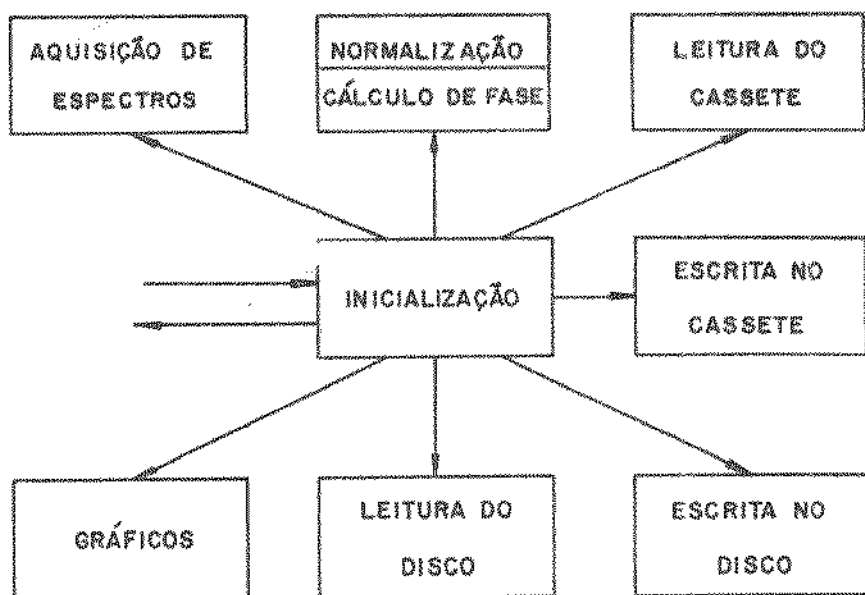


FIG. 21: A figura mostra a estrutura do software dividido em módulos. O módulo de inicialização controla o acesso aos outros módulos, guardando uma independência dos módulos entre si.

V.1 - Inicialização

Neste módulo, o operador programa a sequência de eventos desejada. A cada evento está associado um módulo. Um vetor conterá a sequência de eventos associada a cada passo. Ao final de cada módulo, o programa retorna ao módulo de inicialização onde será desviado para o passo seguinte da sequência pré-programada.

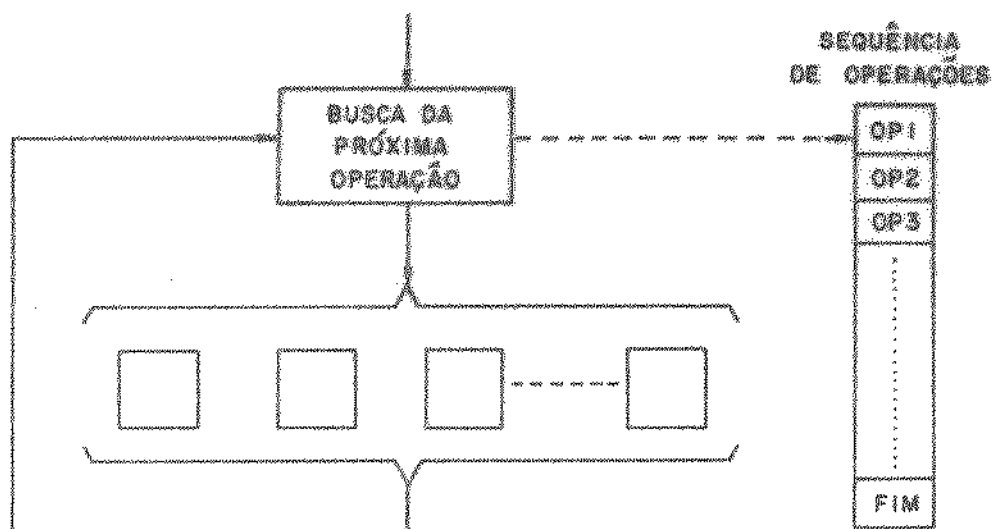


FIG. 22: O módulo de inicialização, busca a operação pré-programada. Em seguida, acessa o módulo correspondente. Após o processamento do módulo, o controle é retornado para a inicialização.

V.2 - Aquisição de Espectros

Alguns parâmetros são introduzidos neste módulo via teclado: comprimento de onda inicial; comprimento de onda final; número de fases a serem adquiridas (1 ou 2); faixa do espectro que será percorrida (UV, VI, IV) e, no caso de duas fases, a relação de ganho entre as fases.

O programa executa um LOOP de espera, amostrando a entrada analógica conectada à referência do monocromador. O monocromador envia um pulso positivo de amplitude igual a 5 V e duração de 40 ms, a cada comprimento de onda múltiplo de 10 angstroms. Ao ocorrer o pulso de referência, o programa sai do LOOP de espera e executa a amostragem do sinal fotoacústico. No caso de duas fases, serão amostradas duas entra

das analógicas correspondentes às duas fases. As amostragens são armazenadas sob a forma vetorial, em função do comprimento de onda. A cada amostragem, o comprimento de onda corrente na memória do microcomputador é incrementada de 10 angstroms. Após a amostragem, o programa retorna ao LOOP de espera do novo pulso de referência. Este ciclo permanece até que atinja-se o comprimento de onda final, quando então o programa passa para o módulo seguinte da sequência programada.

Na região do espectro visível, é necessária a colocação de um filtro ótico em 5000 angstroms, para não entrar a segunda ordem dos comprimentos de onda de 2500 a 5000 angstroms. Esta segunda ordem, proveniente da rede de difração, corresponde a faixa de 5000 a 10000 angstroms, ou seja, é o dobro do comprimento de onda que o filtro corta. A finalidade deste filtro é a de evitar que o sinal fotoacústico correspondente à segunda ordem, some-se ao sinal proveniente da primeira ordem, interferindo no resultado. Após a inserção do filtro, o sinal fotoacústico sofre uma atenuação devido à presença deste. Esta atenuação provoca uma descontinuidade no espectro. Para compensar a atenuação, aplica-se um fator multiplicativo de correção. Este fator de correção é uma média aritmética entre 20 pares de amostragens. Cada par de amostragem consiste de duas amostragens de mesmo comprimento de onda, uma com o filtro e outra sem o filtro. O programa executa este procedimento, amostrando o sinal fotoacústico até 6000 angstroms sem o filtro ótico. O programa entra num LOOP de espera, informando o operador para retornar o monocromador para 5800 angstroms e colocar o filtro ótico. Após o opera

dor executar estas instruções, ele informa o fato ao microcomputador. O programa sai do LOOP e procede a uma nova amostragem no intervalo de 5800 a 6000 angstroms. A cada amostragem executada, agora já com o filtro ótico, é calculada a média aritmética entre ela e a correspondente sem o filtro. Os valores médios vão sendo somados. Imediatamente após a amostragem de 6000 angstroms, obtem-se o fator de correção relacionando-se a soma acumulada com o número de duplas de amostragens medidas.

$$m = \frac{F_s(\ell) + F_c(\ell)}{2}$$

$$M = M + m$$

$$F_{cor} = \frac{M}{n}$$

onde: ℓ é o comprimento de onda.

F_s é o sinal fotoacústico sem o filtro ótico.

F_c é o sinal fotoacústico com o filtro ótico.

m é a média entre 2 amostragens de mesmo comprimento de onda, uma com filtro e outra sem filtro.

M é a somatória das médias.

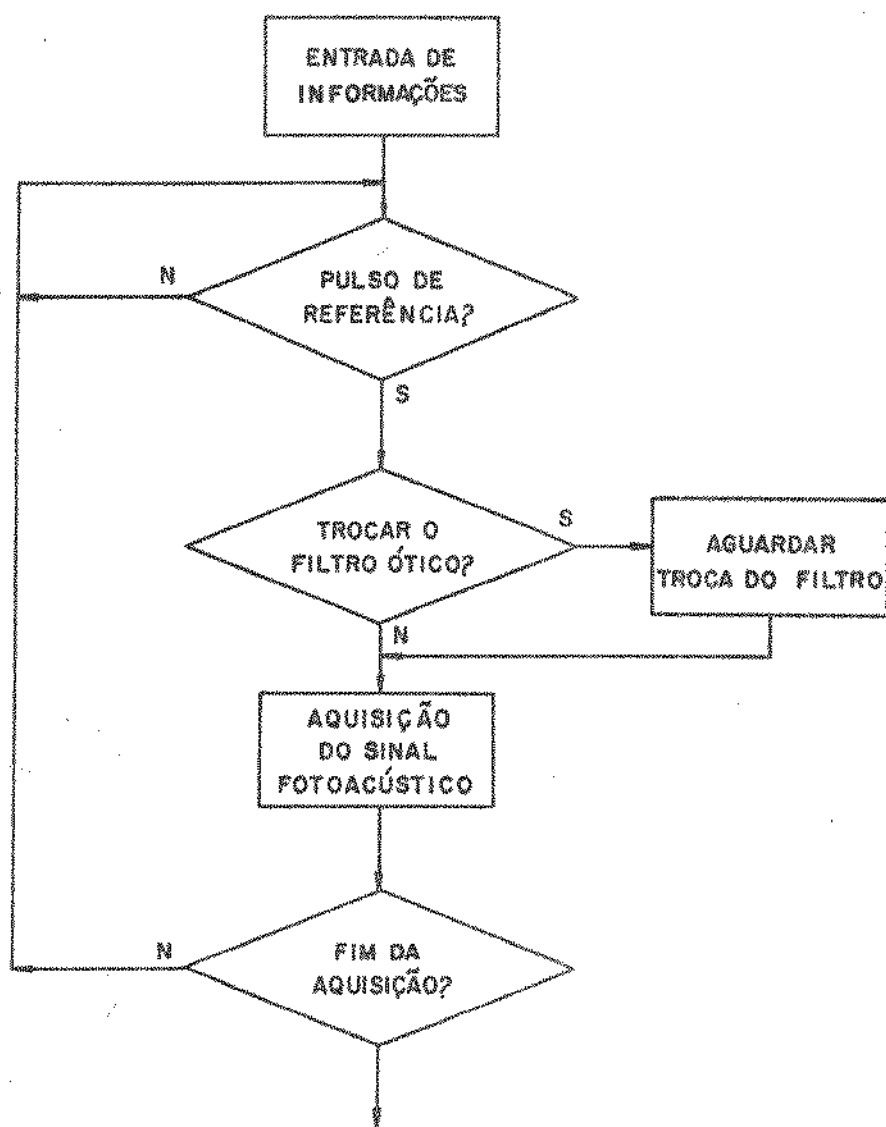


FIG. 23: Alguns parâmetros são fornecidos ao módulo, conforme visto acima. A aquisição de dados é feita ao ocorrer o sinal de referência do monocromador. O programa acompanha a varredura do monocromador, afim de informar a mudança de filtro, se necessária, como também reconhecer o extremo final de varredura do espectro.

Em seguida ao cálculo do fator de correção, o vetor acumulado após 5800 angstroms, com o uso do filtro, é corrigido através da multiplicação dos valores amostrados pelo fator de correção, até 6000 angstroms. Daí por diante, prosseguem normalmente as amostragens, as quais sofrerão a correção em seguida à sua ocorrência. No caso de duas fases, são calculados dois fatores de correção, um para cada fase.

Utilizando a técnica de duas fases, normalmente adquire-se os sinais fotoacústicos com ganhos diferentes, porque o sinal a 90 graus possui amplitude bem menor do que o sinal a 0 graus. Para o cálculo de fases, é necessário que ambas as fases tenham o mesmo ganho. Então fornece-se ao programa, no módulo de inicialização, a relação entre os ganhos em que foram adquiridas as fases a 0 e 90 graus. O programa utiliza esta relação para a equiparação de ganhos entre as duas fases.

V.3 - Normalização ou Cálculo de Fase

Este módulo está subdividido em dois:

- Normalização e
- Cálculo de fase.

As duas tarefas são concorrentes: o programa executa uma ou outra.

A normalização consiste em uma relação entre o espectro adquirido e o espectro de emissão da lâmpada, chamado referência. A emissão da lâmpada não é linear, variando em função do comprimento de onda da luz. Para tornar o espectro

adquirido independente da intensidade da fonte luminosa, efetua-se a normalização.

O cálculo de fase é uma composição vetorial das duas fases adquiridas. Através da soma das projeções destas duas fases sobre o eixo real, obtém-se a resultante do sinal fotoacústico. Promovendo-se uma rotação dos eixos de -90° a $+90^\circ$, mapeia-se a absorção luminosa da amostra em função da profundidade desta.

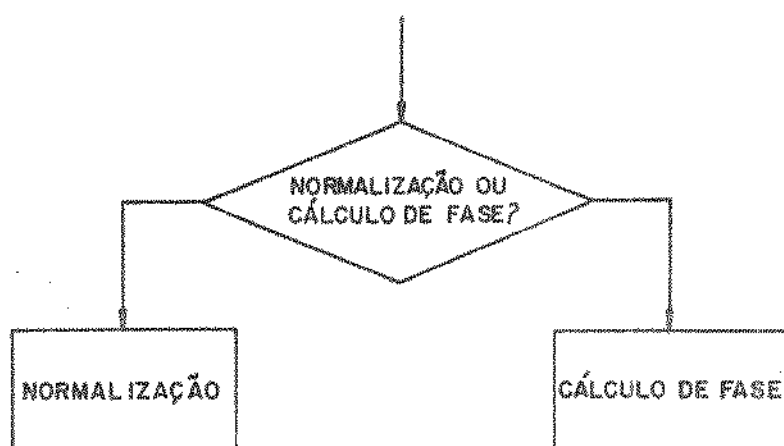


FIG. 24: Os acessos ao cálculo de fase e à normalização, são os mesmos, embora as tarefas sejam diferentes e independentes. As duas tarefas, ainda que contidas em um único módulo, são tratadas como módulos independentes entre si.

V.3.1 - Normalização

A normalização pode ser de uma ou duas fases. A relação entre o sinal adquirido e a referência, exige que os valores relacionados correspondam ao mesmo comprimento de on

da. A referência abrange integralmente a emissão da fonte luminosa para cada uma das três regiões do espectro luminoso. O espectro de absorção da amostra, é adquirido em uma porção da região de interesse. O programa utiliza o comprimento inicial do espectro adquirido, para localizar o valor da referência que corresponde a este comprimento. Uma vez localizado, a normalização é executada até que seja atingido o comprimento de onda final do espectro a ser normalizado. No caso da normalização de duas fases, estas têm necessariamente os mesmos comprimentos de onda inicial e final. A tarefa de normalização é exatamente como foi descrito, apenas com a diferença de que para cada valor da referência, duas relações são feitas: uma para cada fase. O vetor ou vetores normalizados permanecem na memória do microcomputador, de onde serão posteriormente arquivados em disco ou em fita.

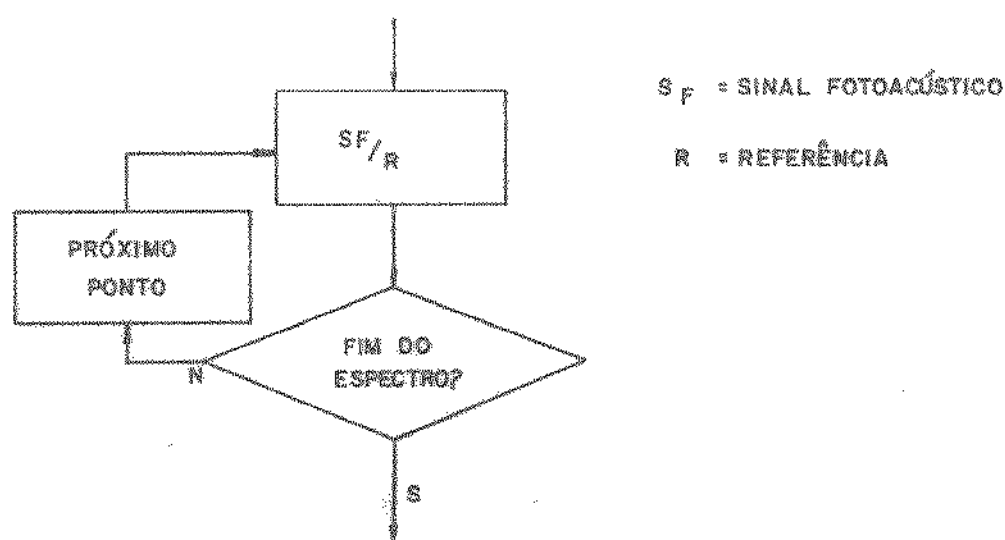


FIG. 25: A normalização consiste na divisão, ponto a ponto, do espectro a ser normalizado, pelo espectro de referência. O módulo executa a busca do ponto do espectro de referência que corresponde ao comprimento inicial do espectro a ser normalizado. Então a nor

malização é executada até o comprimento final do espectro em normalização.

V.3.2 - Cálculo de Fase

Esta tarefa acessa o módulo de gráficos através do módulo de inicialização, executa a representação gráfica e retorna para novo cálculo de fase. O operador fornece o ângulo de fase de interesse e o programa aplica a equação:

$$S_R = S_0(\ell) \cos\theta + S_{90}(\ell) \sin\theta$$

onde: θ é o ângulo de rotação dos eixos.

ℓ é o comprimento de onda.

S_0 é o sinal fotoacústico da fase 0° .

S_{90} é o sinal fotoacústico da fase 90° .

S_R é o sinal fotoacústico resultante no ângulo θ .

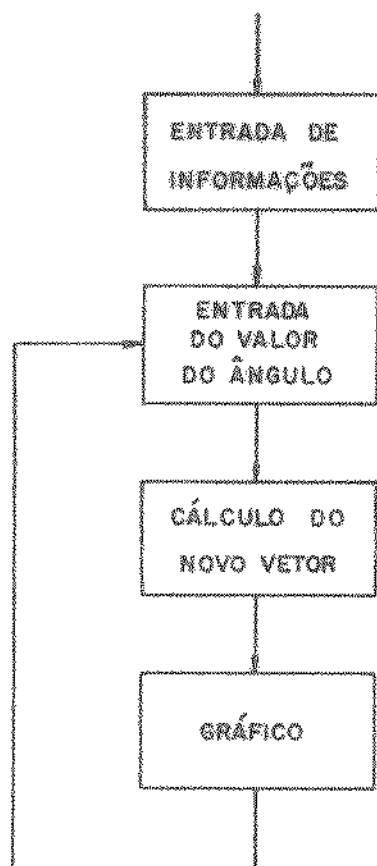


FIG. 26: O cálculo de fase consiste numa projeção da resultante do sinal fotoacústico, sobre o eixo real, onde o ângulo θ corresponde a uma rotação do sistema de eixos, no sentido anti-horário.

V.4 - Leitura do Cassete

Este módulo executa a leitura de espectros gravados em fita, sob a forma de arquivo seqüencial. Existe a opção para leitura de uma ou duas fases. O módulo solicita ao operador o nome do arquivo para leitura. Em seguida ele procura o arquivo, abre-o e armazena os dados, sob a forma de vetor, na memória de microcomputador. Terminada a leitura,

ele fecha o arquivo e desvia o fluxo do programa para o módulo de inicialização, onde será encaminhado para o passo seguinte de seqüência pré-programada.

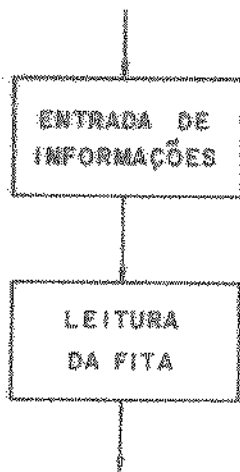


FIG. 27: A leitura do cassete produz dois vetores para cada fase lida: um contém o comprimento de onda e o outro o valor relativo ao espectro. Estes dois vetores estão associados um ao outro pelo índice do vetor. Os dois primeiros dados lidos do cassete, correspondem respectivamente aos comprimentos inicial e final do espectro a ser lido.

V.5 - Escrita no Cassete

A escrita no cassete também proporciona a opção de uma ou duas fases. O operador fornece o nome do arquivo, ele é aberto e o espectro é gravado. Terminada a gravação, o arquivo é fechado e ocorre a busca do próximo passo a ser executado.

Os dois primeiros dados escritos no cassete, correspondem aos comprimentos de onda inicial e final do espec

tro.

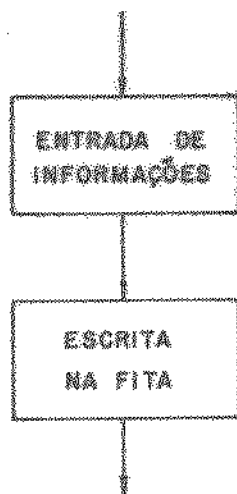


FIG. 28: Espectros importantes, mas de uso pouco frequente, são armazenados em fita, visando otimizar a utilização dos discos.

Quando se opta pela gravação de duas fases, é gravada a primeira fase, o arquivo é fechado e outro arquivo é aberto, com outro nome, para a gravação de outra fase. Ambos os arquivos contêm como dados primeiros, os comprimentos de onda que delimitam o espectro.

A utilização do cassete é bem reduzida devido à lentidão com que ele opera. Seu emprego é justificado para armazenamento de arquivos por longos períodos de tempo sem uso. Arquivos de uso corrente são armazenados em disco, pois este imprime maior velocidade ao sistema. A opção de se criar a biblioteca de espectros em fita é devido ao custo reduzido desta em face ao disco.

V.6 - Leitura do Disco

O módulo de leitura do disco, é semelhante ao módulo de leitura do cassete.

A diferença básica é a velocidade de transmissão de dados, a qual é muito maior para a unidade de disco.

São lidos os comprimentos de onda inicial e final do espectro, o vetor dos comprimentos de onda e o dos valores relativos ao espectro da amostra. O arquivo é sequencial e organizado em duplas de dados que correspondem ao comprimento de onda e a amplitude do sinal fotoacústico.

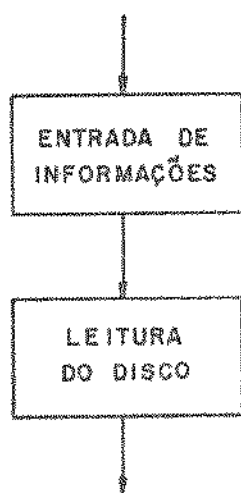


FIG. 29: A grande vantagem de utilização dos discos, é o fácil e rápido acesso aos dados.

V.7 - Escrita no Disco

Também a escrita no disco, não difere da escrita no cassete, salvo na velocidade de recepção de dados que é maior para a unidade de disco.

No disco são armazenados os espectros mais usuais, como por exemplo, as referências. Justifica-se este procedimento devido à velocidade de operação da unidade de disco. Este fato proporciona maior rapidez na execução do processo experimental.

Podem ser escritas no disco, as fases recém-adquiridas, as fases lidas do cassete, as fases normalizadas e as fases lidas do disco. Esta última opção, permite copiar arquivos de um disco em outro.



FIG. 30: O registro de dados em disco é feito, visando a otimização do espaço de memória RAM do microcomputador, bem como criar um arquivo permanente. Um novo "software", já desenvolvido e implementado no laboratório de Espectroscopia Fotoacústica da UNICAMP, registra os dados já normalizados, simultaneamente à sua aquisição.

V.8 - Gráficos

Este módulo permite graficar:

- As fases recém-adquiridas.
- As fases normalizadas.
- As fases lidas do cassete.
- As fases lidas do disco.
- A fase resultante do cálculo de fase.

O pesquisador programa este módulo com os espec tros que ele pretende graficar. Os espectros são lidos exaus tivamente, em busca de seus máximos e mínimos. Estes valores são fornecidos ao pesquisador. De posse deles, o pesquisador escolhe novos valores de máximo e mínimo, os quais devem eng lobar os valores fornecidos, de forma a obter uma escala de representação gráfica que melhor convier ao pesquisador.

Antes de iniciar os gráficos, a pena do regíst ra dor é posicionada na origem, para que o pesquisador ajuste a origem dos eixos cartesianos. Executado este ajuste, a pena é posicionada no fundo de escala, quando então o pesquisador ajusta o extremo dos eixos onde ele deseja. Uma vez termi na dos estes ajustes, os espectros seleccionados são graficados um a um.

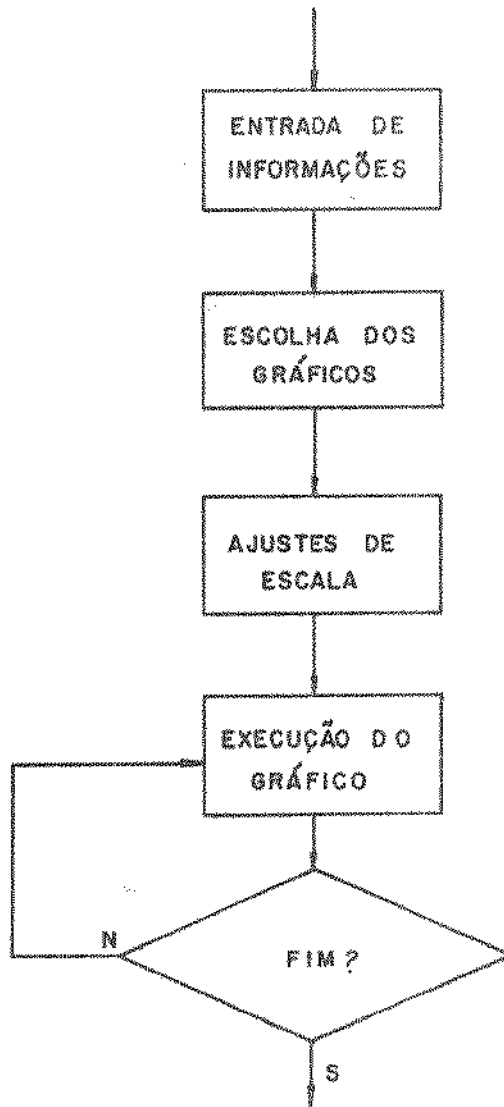


FIG. 31: O módulo gráfico permite registrar espectros na escala que convier ao pesquisador, bem como na posição que desejar. Estamos implantando o controle da pena, visando facilitar o trabalho do pesquisador.

REFERÊNCIAS

24. Pressman, R.S. - "SOFTWARE ENGINEERING - Apractitioner's Approach", McGraw-Hill.
25. Eaton, H.E. and Stuart, J.D. - "Microcomputador Assisted, Single Beam, Photoacoustic Spectrometer System for the Study of Solids", Anal. Chem, Vol. 50, nº 4, pág. 587 (1978).

CAPÍTULO VI

AQUISIÇÃO DE ESPECTROS: "PERFORMANCE"

O trabalho de adquirir, armazenar e registrar os dados, pode ser realizado de várias maneiras. Entretanto, certos procedimentos básicos devem ser seguidos. Por exemplo, o sinal proveniente do pré-amplificador do microfone, deve ser processado por um amplificador sintonizado na frequência de modulação, com a finalidade de maximizar a relação sinal/ruído. Se o sinal desejado é a fase ou a amplitude, ou ainda, se sinais muito fracos devem ser medidos, então um amplificador sensível à fase (phase-sensitive lock-in amplifier) deve ser utilizado acoplado ao espectrômetro, conforme a Figura 3.

Para um simples espectrômetro como o nosso, precauções devem ser tomadas para remover do espectro fotoacústico, estruturas espectrais devidas à lâmpada, ao monocromador e à ótica do sistema. Isto é feito, geralmente, através de um absorvedor negro, usualmente o carvão. Então, o sinal fotoacústico desejado é normalizado (dividido) pelo espectro fotoacústico do absorvedor.

Este capítulo tem por objetivo, mostrar o desempenho da automatização e a performance do nosso espectrômetro, através da obtenção de espectros fotoacústicos, cobrindo as regiões do ultravioleta, do visível e do infravermelho próximo.

A figura 32 mostra o espectro fotoacústico normali-

zado do Cr_2O_3 (Óxido de cromo) em pó, na região de 300 a 800 nm. O espectro obtido, impossível de sê-lo pelas técnicas convencionais, é idêntico a espectros obtidos por espectroscopia de reflexão (Ref. 26), mas, em monocristais. Entretanto, o espectro fotoacústico, mesmo para amostra em forma de pó, apresenta uma resolução espectral muito melhor do que a dos métodos convencionais. A razão disso, conforme relatado no capítulo II, é que a luz refletida, ou espalhada, não interfere na obtenção do sinal fotoacústico.

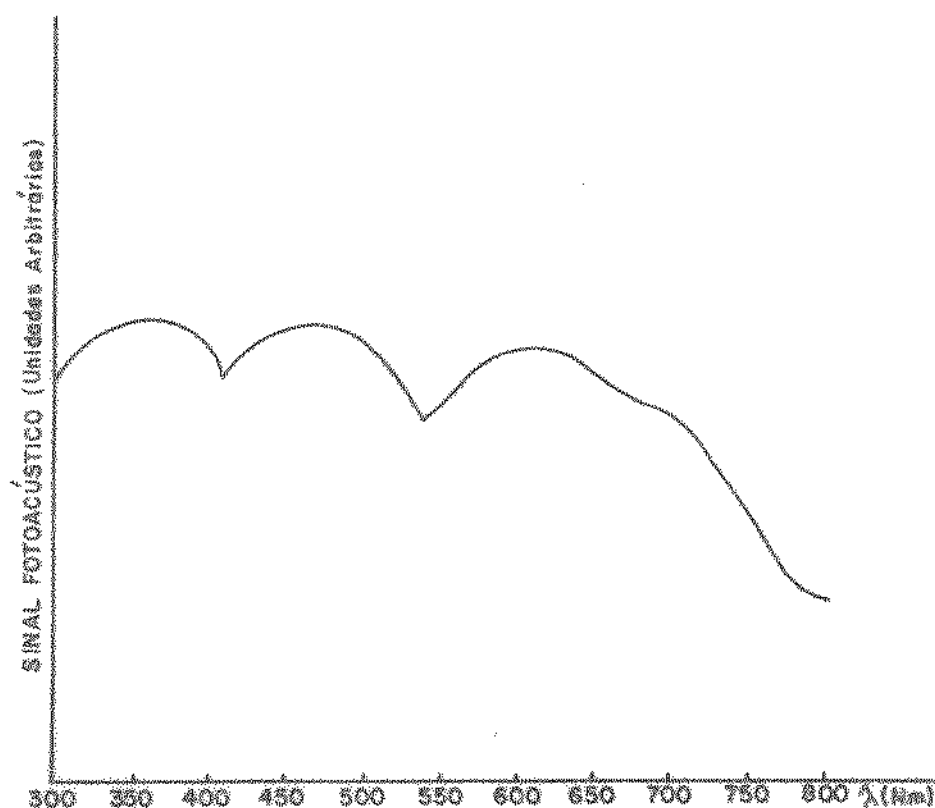


FIG. 32: Espectro fotoacústico normalizado do Cr_2O_3 em pó.

Uma das áreas mais promissoras para o uso do método fotoacústico, é a de estudos de sistemas biológicos, por

que nestes casos, a maioria dos materiais a serem estudados, encontram-se, muitas vezes, em uma forma que os tornam difíceis de serem investigados por outras técnicas óticas. A espectroscopia fotoacústica, através de sua capacidade de fornecer dados óticos de sistemas biológicos intactos, mesmo em materiais que são opacos, tem se constituído nos últimos anos, em um método de pesquisa e diagnóstico, extremamente útil na biologia e em medicina.

A Figura 33, apresenta o espectro fotoacústico normalizado das células do sangue (hemoglobina), por nós obtido. Os picos observados, mostram claramente a estrutura das proteínas portadoras de oxigênio, a hemoglobina. O espectro por nós obtido é idêntico àqueles obtidos por outros autores (Ref. 27).

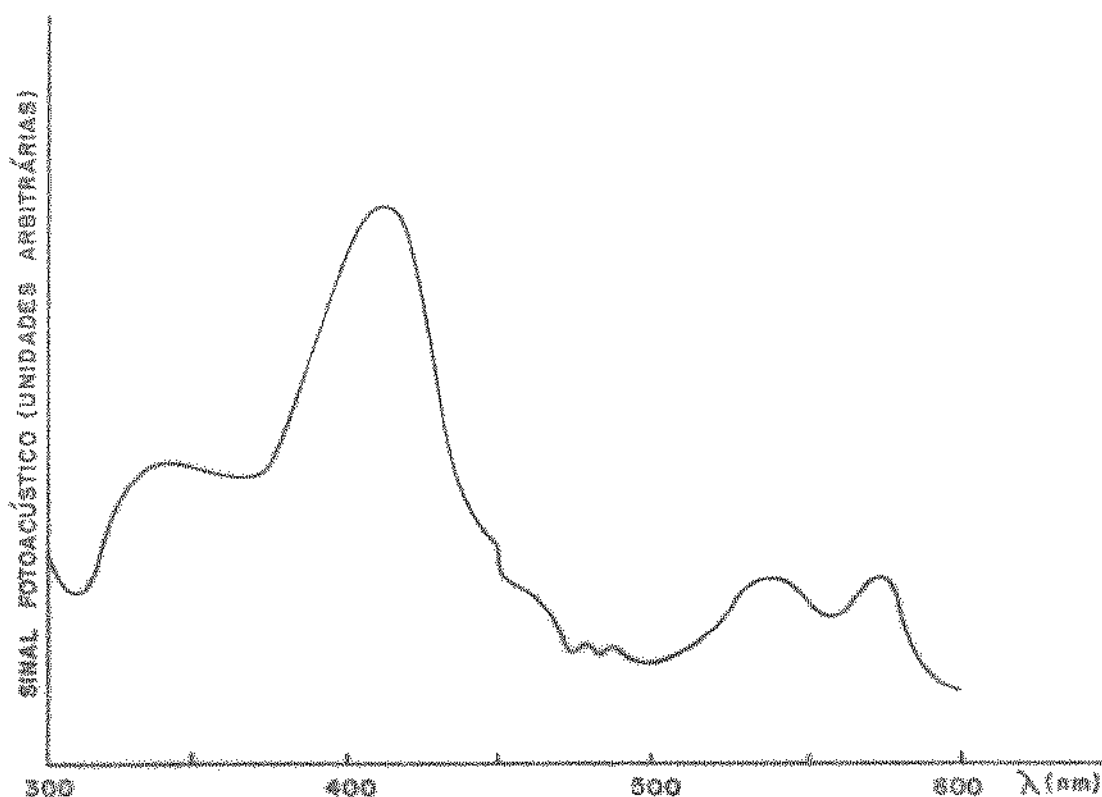


FIG. 33: Espectro fotoacústico normalizado da hemoglobina.

A Figura 34 expõe a amplitude do sinal fotoacústico de uma folha de espinafre intacta. O espectro mostra diferenciadamente os componentes: caroteno (450 nm), cutícula (315 nm), clorofila β (675 nm) e clorofila α (600 nm).

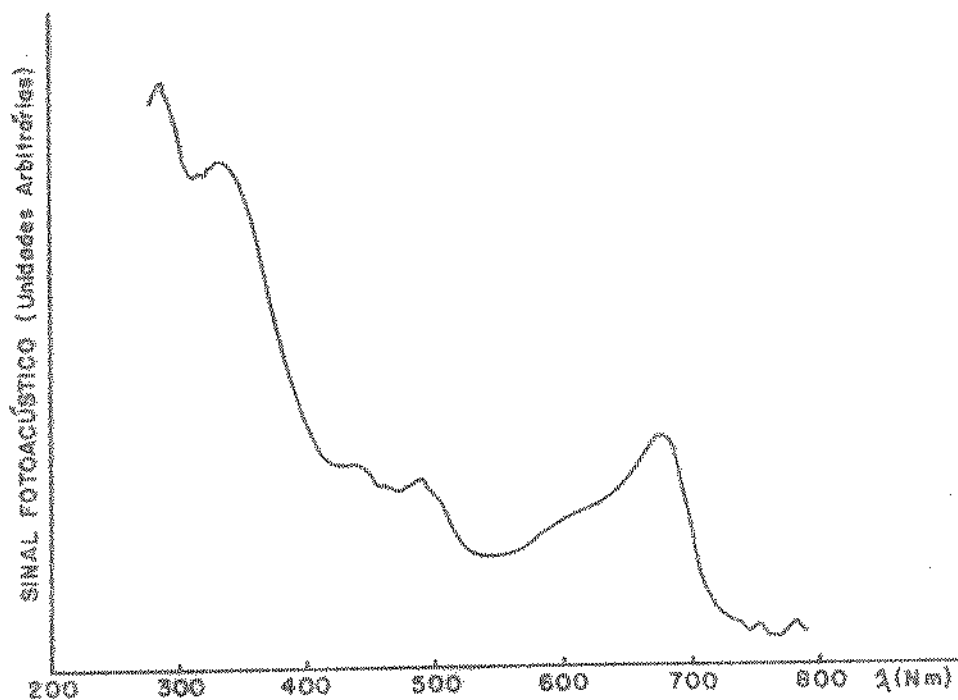


FIG. 34: Espectro fotoacústico normalizado da folha de espinafre.

O espectro observado, corresponde exatamente àquele observado através do espectrômetro fotoacústico comercial da firma inglesa EDT (modelo OAS 400).

As Figuras 35 e 36 mostram o espectro fotoacústico normalizado de dois compostos em forma de pó: Pb_3O_4 e PbO . Esses compostos não são acessíveis à espectroscopia convencional de transmissão ou de reflexão. As amostras foram cedidas pela PIRELLI S/A, e são ingredientes importantes na fabricação de cabos de transmissão de energia elétrica. Os es

pectros registrados, na mesma frequência de modulação e mesmo ganho instrumental, identificam-se exatamente com os espectros registrados com o espectrômetro da PAR.

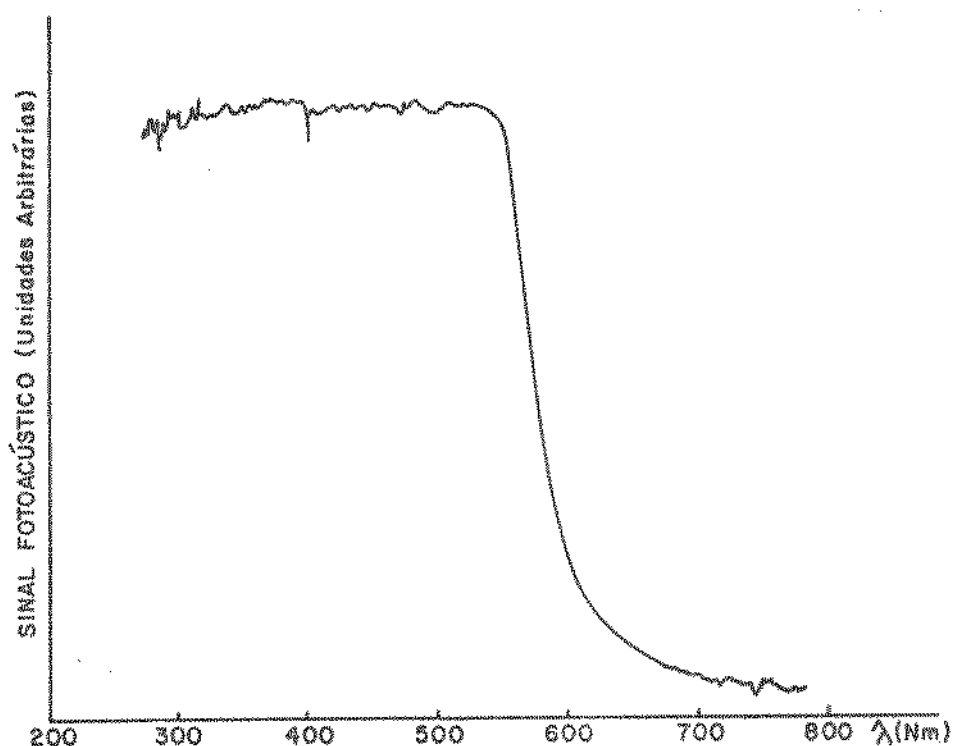


FIG. 35: Espectro fotoacústico normalizado do Pb_3O_4 em pó.

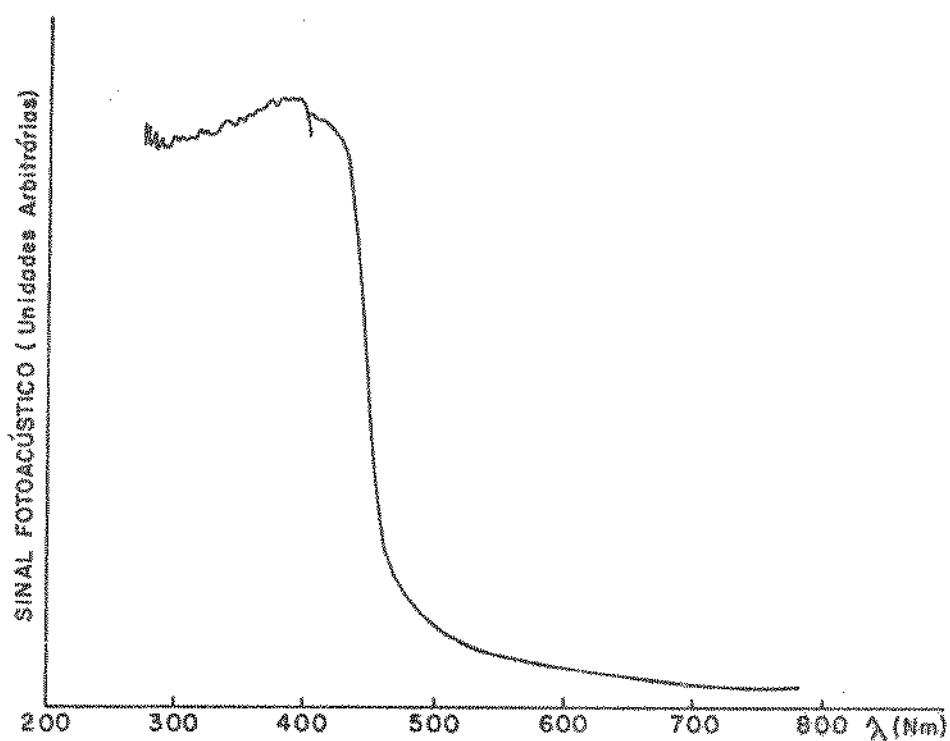


FIG. 36: Espectro fotoacústico normalizado do PbO em pó.

Uma importante aplicação da agilização e automação do espectrômetro fotoacústico por nós realizada, é a análise do perfil de profundidade através do método das fases (Ref. 28). Conforme relatado no capítulo III, o método de espectros na fase, analisa o perfil de profundidade de a mostra com duas camadas, ou seja, separa os espectros de absorção de diferentes camadas, através da análise de qual é a fase dos sinais S_A e S_B de cada camada. Vários sistemas físicos de interesse podem ser aproximados por um modelo de duas camadas de absorções diferentes: películas, em componentes óticos; camadas epitaxiais crescidas, em semicondutores; e tecidos biológicos, como por exemplo as folhas. Nas figuras 37a e 37b, estão os espectros em quadratura obtidos, que correspondem às fases de 0° e 90° . Foi possível separar o espectro superior da cutícula, do espectro da camada inferior de pigmentos (Figuras 37c e 37d). A título de comparação, o espectro do extrato bruto de carotenóides e o da clorofila extraído em acetona (Figuras 37e e 37f), são mostrados. Como podemos observar, o espectro da cutícula foi isolado na fase $\phi' = 85^\circ$ e o dos pigmentos, na fase $\phi = -30^\circ$. Através de uma representação vetorial, conforme mostrado na figura 38, podemos constatar que o sinal da camada superior está a $\phi_A = 60^\circ$ e o da inferior, a $\phi_B = -5^\circ$. Os sinais estão portanto, defasados entre si em $\psi = 65^\circ$.

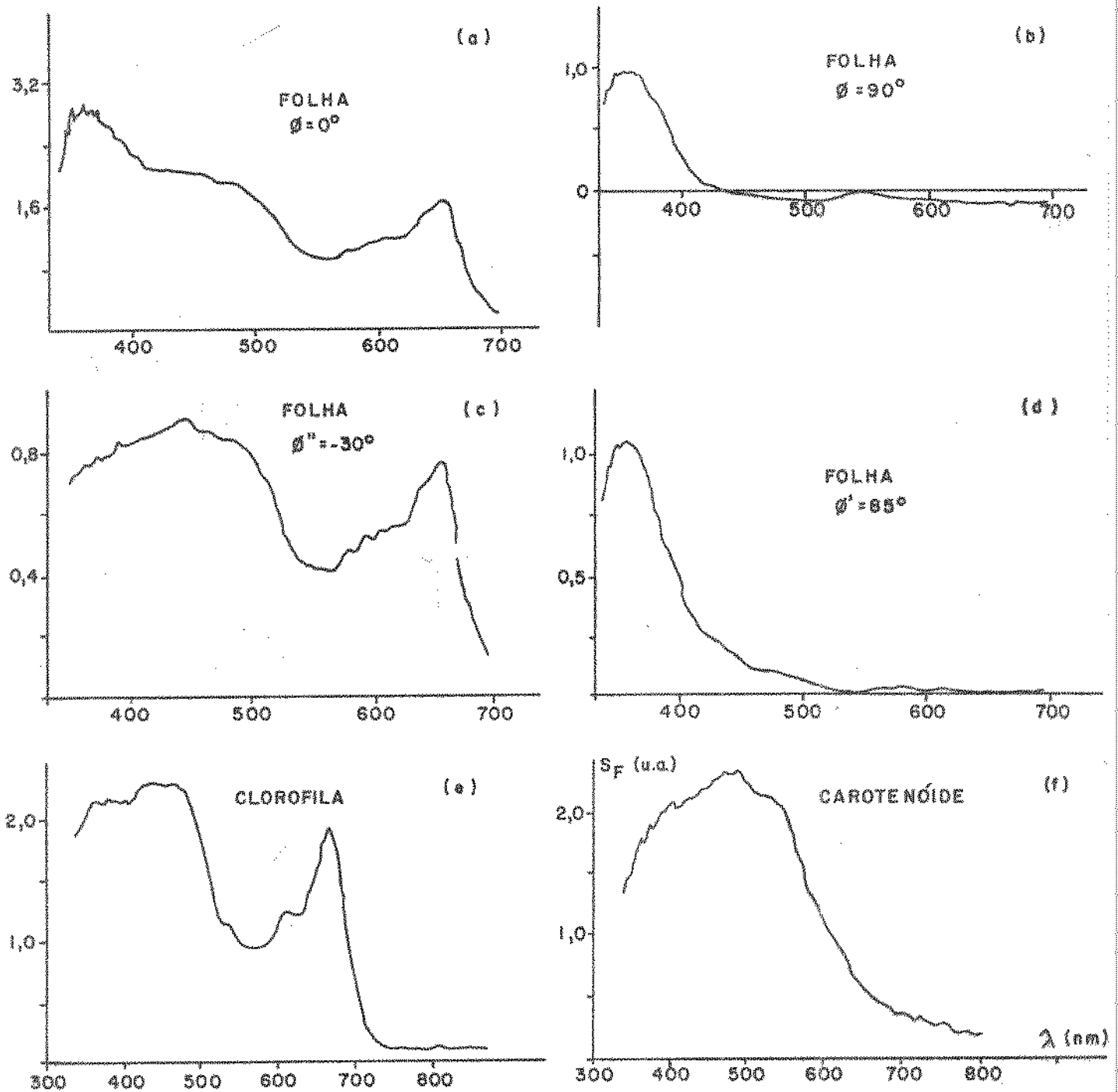


FIG. 37: A partir dos espectros em quadratura, compõem-se os sinais e obtêm-se o espectro da camada de cutícula na fase $\phi' = 85^\circ$, e dos pigmentos em $\phi'' = -30^\circ$. Assim, o sinal da cutícula está em $\phi_A = 60^\circ$ e o de pigmentos em $\phi_B = -5^\circ$.

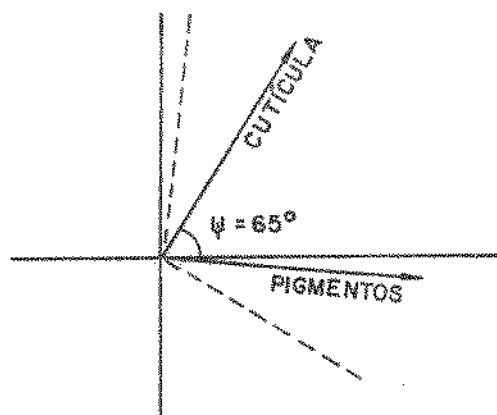


FIG. 38: A defasagem entre os sinais da camada superior e inferior é de 65° , pois $\phi_A = 60^\circ$ e $\phi_B = -5^\circ$.

Uma aplicação importante do método das fases, está no acompanhamento de processos temporais em amostras extratificadas. Um exemplo destes processos que vem sendo estudado no Laboratório de Fotoacústica, é a ação de herbicidas e de doenças, como a ferrugem na folha do café, em materiais biológicos. A Figura 39 mostra a monitoração da ação do herbicida PARAQUAT (cátion divalente de 1,1' - dimetil - 4,4' - bipyridínio) sobre as folhas do café. Observamos, inicialmente, os espectros já separados das duas camadas (cutícula e pigmentos) e ao decorrer do tempo, após a aplicação do herbicida PARAQUAT. A diminuição da defasagem ϕ ao longo do tempo, mostrado na Figura 39, corresponde à destruição da camada superficial, quer a absorção no U.V. seja devida somente à cutícula, quer esta absorção ocorra também no tecido celular da folha. A diminuição da defasagem, em ambos os casos, em princípio vem sendo explicada devido a um possível achata

mento por desidratação da epiderme. Uma outra hipótese, que vem sendo pesquisada, que também explicaria a diminuição da defasagem, é que a difusividade térmica da camada externa, aumenta sob a ação do PARAQUAT. (Ref. 29).

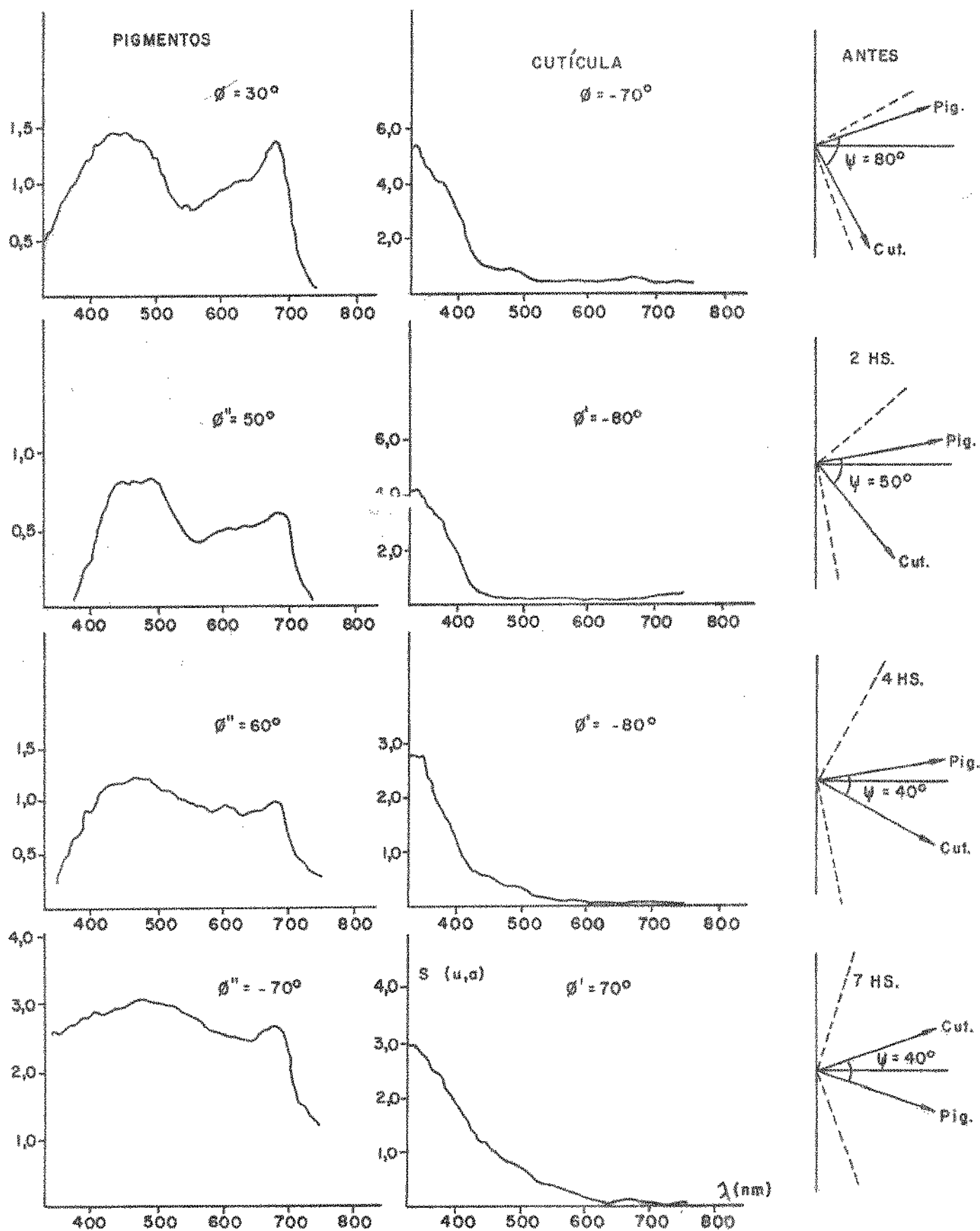


FIG. 39: MONITORAÇÃO DA AÇÃO DO HERBICIDA. A ação do herbici

da PARAQUAT foi acompanhada pelo $MS\phi$ na folha do ca
fê. Quatro espectros foram obtidos, antes da aplicaç
ão, e 2, 4 e 7 horas após. A figura mostra os es
pectros de ambas as camadas já separados pelo $MS\phi$,
e observa-se a diminuição da defasagem ψ entre eles,
indicando a destruição da camada externa.

REFERÊNCIAS

26. McClure, D.S. (1963), J. Chem. Phys., 38, 2289.
27. Rosencwaig, A. (1973), Science, 181, 657.
28. Pessoa Jr, O. - Tese de Mestrado - "Aplicações de Medidas de Fase do Sistema Fotoacústico" - Inst. Física da UNICAMP - (1985).
29. Neri, J.W. - Tese de mestrado a ser defendida no Instituto de Física da UNICAMP em 85/86.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O presente trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de um circuito eletrônico para interfacear um espectrômetro fotoacústico com um microcomputador CBM 4032 da COMMODORE. A automação e controle para a obtenção de espectros fotoacústicos cobrindo as regiões do ultravioleta, visível e infravermelho, foi plenamente verificada.

O sistema desenvolvido permite uma grande versatilidade, com amplas possibilidades para automatizar outros processos experimentais tais como, a Ressonância Paramagnética Eletrônica, a Ressonância Magnética Nuclear e Efeito Raman.

O sistema pode ser facilmente reproduzido a partir de componentes nacionais, a um custo relativamente baixo. Em consequência disso, por certo poderá haver uma completa nacionalização da tecnologia, diminuindo-se a dependência externa.

APENDICE

```

10 REM"* SISTEMA OPERACIONAL PARA  *"
15 REM"* CONTROLE DE INTERFACE E OS  *"
17 REM"* PERIFERICOS DO COMPUTADOR  *"
18 REM"*                               *"
20 REM"* FRANCISCO ROBERTO FERNANDES*"
22 REM"* CAVALHEIRO                    *"
23 REM"*                               *"
25 REM"* JANEIRO DE 1985               *"
26 REM"                               "
27 REM"                               "
30 REM"++++ (0) INICIALIZACAO  +++++"
35 PRINT"      SISTEMA OPERACIONAL PROGRAMAVEL"
40 PRINT"      ESCOLHA A SEQUENCIA DE OPERACAO"
41 PRINT" (1) AQUISICAO DE ESPECTRO"
42 PRINT" (2) GRAFICO"
43 PRINT" (3) NORMALIZACAO OU CALCULO DE FASE"
44 PRINT" (4) ESCREVER NO DISCO"
45 PRINT" (5) LER O DISCO"
46 PRINT" (6) ESCREVER NO CASSETE"
47 PRINT" (7) LER O CASSETE"
48 PRINT" (8) FIM"
50 DIM A(10)
51 FOR I=1TO9
55 PRINT"    O PASSO";I;"SERA:"
56 INPUT"    ";A(I)
57 PRINT"    "
58 PRINT"TTTTT"
59 IF A(I)=8 THEN I=9
60 NEXT I
70 P=1
75 PRINT"OPASSO";P;"OPERACAO";A(P)
80 IFA(P)=1GOTO500
81 IFA(P)=2GOTO1000
82 IFA(P)=3GOTO1500
83 IFA(P)=4GOTO2000
84 IFA(P)=5GOTO2500
85 IFA(P)=6GOTO3000
86 IFA(P)=7GOTO3500
87 IFA(P)=8GOTO4000
500 REM"+ (1) AQUISICAO DE ESPECTRO +"
501 PRINT"    AQUISICAO DE ESPECTRO"
510 INPUT" INICIO DO ESPECTRO";B1
511 INPUT" FIM DO ESPECTRO";B2
512 INPUT" QUANTAS FASES?1 OU 2";FX
513 INPUT" (UV),(VI) OU (IV)";RA#
525 PRINT"ACIONE O MONOCROMADOR"
530 B3=B2-B1+1
531 C1=B1:FS=1:SF=1
532 DIM Y1(B3)
533 IFFX=2THENDIM Y2(B3)
600 FOR I=1TOB3
601 REM"#####ESPACO RESERVADO#####"
610 KL=B1+I-1
612 IFR#0"VI"GOTO650

```

```

615 IFKL=601THENGOSUB750
650 POKE37888,7
660 POKE37889,0
670 C2=PEEK(37891):IFC2>5GOTO660
671 GOTO700
680 REM"** FASE 2 **"
685 POKE37888,1:POKE37889,0
686 A1=PEEK(37891):A2=PEEK(37890)
687 YA=INT(1000*((40920.0246-19.99024*(A2+256*A1))/4095))
688 Y2(I)=INT(YA*SF)
689 PRINTB1+I-1,Y1(I),,Y2(I)
690 GOTO705
700 POKE37888,0:POKE37889,0
701 A1=PEEK(37891):A2=PEEK(37890)
702 YA=INT(1000*((40920.0246-19.99024*(A2+256*A1))/4095))
703 Y1(I)=INT(YA*FS):IFFX=2GOTO680
704 PRINTB1+I-1,Y1(I)
705 FORT=1TO10
706 NEXTT:NEXTI
710 GOTO998
750 REM" SUB MEDIC "
751 PRINT"COLOCAR FILTRO"
752 PRINT"RETORNE MONOCROMADOR PARA 580"
753 PRINT"PRESSIONE QUALQUER TECLA PARA CONTINUAR"
754 GETW$:IFW$=""GOTO754
755 KL=579:R=I-22:FS=0:SF=0:PRINT"OK"
756 KL=KL+1:R=R+1
760 POKE37888,7
770 POKE37889,0
772 C2=PEEK(37891):IFC2>5GOTO770
773 POKE37888,0:POKE37889,0
774 A1=PEEK(37891):A2=PEEK(37890)
775 YA=INT(1000*((40920.0246-19.99024*(A2+256*A1))/4095))
776 FS=Y1(R)/YA+FS
777 Y1(R)=YA
778 IFFX=1GOTO796
779 REM"FASE 2"
780 POKE37888,1:POKE37889,0
781 A1=PEEK(37891):A2=PEEK(37890)
782 YA=INT(1000*((40920.0246-19.99024*(A2+256*A1))/4095))
783 Y2(R)=YA:SF=Y2(R)/YA+SF
784 PRINTKL,Y1(R),Y2(R)
785 GOTO797
796 PRINTKL,Y1(R)
797 IFKL=600GOTO801
798 FORT=1TO10
799 NEXTT
800 GOTO756
801 FS=FS/21:SF=SF/21:KL=601
802 R=I-22
803 R=R+1
804 Y1(R)=INT(Y1(R)*FS):IFFX=2THENY2(R)=INT(Y2(R)*SF)
805 IFR<I-1GOTO803
806 FORT=1TO10
807 NEXTT
810 RETURN
998 P=P+1
999 GOTO75

```

```

1000 IF KW=10 THEN GOTO 1007: REM " (2) GRAFICO"
1001 PRINT " VAMOS EFETUAR OS GRAFICOS"
1002 PRINT "QUAIS ESPECTROS VOCE DESEJA GRAFICAR?"
1003 PRINT " (1) FASE 1 RECENTE ADQUIRIDA"
1004 PRINT " (2) FASE 2 RECENTE ADQUIRIDA"
1005 PRINT " (3) CALCULO DE FASE"
1006 PRINT " (4) FASE 1 LIDA DO DISCO"
1007 PRINT " (5) FASE 2 LIDA DO DISCO"
1008 PRINT " (6) FASE 1 LIDA DO CASSETE"
1009 PRINT " (7) FASE 2 LIDA DO CASSETE"
1010 PRINT " (8) FIM"
1011 DIM GR(S)
1012 FOR I=1 TO 8
1013 PRINT "O GRAFICO"; I; "SERÁ:"
1014 INPUT " "; GR(I)
1015 PRINT " "
1016 PRINT "TTTTT"
1017 IF GR(I)=8 THEN I=8
1018 NEXT I
1019 REM "++ LEITURA DOS ESPECTROS ++"
1020 II=9999: FF=0: CO=15+255/256
1021 PRINT "DOS MAXIMOS E MINIMOS DOS ESPECTROS SÃO:"
1022 FOR I=1 TO 8
1023 IF GR(I)=1 GOTO 1040
1024 IF GR(I)=2 GOTO 1041
1025 IF GR(I)=3 GOTO 1042
1026 IF GR(I)=4 GOTO 1043
1027 IF GR(I)=5 GOTO 1044
1028 IF GR(I)=6 GOTO 1045
1029 IF GR(I)=7 GOTO 1046
1030 IF GR(I)=8 GOTO 1047
1040 REM "+ RETORNO DOS Y'S +"
1041 INPUT "NOVO VALOR PARA YMAX="; MA
1042 INPUT "NOVO VALOR PARA YMIN="; MI
1043 DM=FF-II
1044 REM "+ AJUSTE DE ESCALA +"
1045 INPUT "DESEJA AJUSTAR ESCALA?S/N"; IT$
1046 IF IT$="N" GOTO 1065
1047 POKE 37376,0: POKE 37377,0
1048 POKE 37378,0: POKE 37379,0
1049 PRINT "POSICIONADO NA ORIGEM"
1050 PRINT "PRESSIONE QUALQUER TECLA PARA CONTINUAR"
1051 GET W$: IF W$="" GOTO 1057
1052 POKE 37376,255: POKE 37377,15
1053 POKE 37378,255: POKE 37379,15
1054 PRINT "POSICIONADO EM FUNDO DE ESCALA"
1055 PRINT "PRESSIONE QUALQUER TECLA PARA CONTINUAR"
1056 GET W$: IF W$="" GOTO 1062
1057 REM "+ GRAFICOS +"
1058 POKE 37376,0: POKE 37377,0
1059 POKE 37378,0: POKE 37379,0
1060 PRINT "VAMOS TRACAR OS GRAFICOS"
1061 J=0
1062 J=J+1
1063 PRINT "ABRAXE A PENA": PRINT "PRESSIONE QUALQUER
TECLA PARA CONTINUAR"

```

```

1072 GETW$: IFW$="" GOTO1072
1073 PRINT"¿ME ESTAMOS TRACANDO O GRAFICO?";J
1081 IFGR(J)=1GOTO1300
1082 IFGR(J)=2GOTO1310
1083 IFGR(J)=3GOTO1320
1084 IFGR(J)=4GOTO1330
1085 IFGR(J)=5GOTO1340
1086 IFGR(J)=6GOTO1350
1087 IFGR(J)=7GOTO1360
1088 IFGR(J)=8GOTO1370
1089 REM"RET PLOT"
1090 PRINT"¡LEVANTE A PENA"
1091 PRINT"¡¡¡¡¡PRESSIONE CUALQUIER TECLA PARA CONTINUAR"
1092 GETW$: IFW$="" GOTO1092
1093 POKE37376,0:POKE37377,0
1094 POKE37378,0:POKE37379,0
1095 IFJ<8GOTO1070
1300 REM"PLOT Y1"
1301 IX=B1:I=0
1302 I=I+1
1304 S=(Y1(I)-MI)*CO/(MA-MI)
1305 YH=INT(S):YL=(S-YH)*256
1306 GOSUB1390
1308 IFI<8GOTO1302
1309 GOTO1090
1310 REM"PLOT Y2"
1311 IX=B1:I=0
1312 I=I+1
1314 S=(Y2(I)-MI)*CO/(MA-MI)
1315 YH=INT(S):YL=(S-YH)*256
1316 GOSUB1390
1318 IFI<8GOTO1312
1319 GOTO1089
1320 REM"PLOT Y3"
1321 IX=I1:I=0
1322 I=I+1
1324 S=(Y3(I)-MI)*CO/(MA-MI)
1325 YH=INT(S):YL=(S-YH)*256
1326 GOSUB1390
1328 IFI<8GOTO1322
1329 GOTO1089
1330 REM"PLOT Y5"
1331 IX=I3:I=0
1332 I=I+1
1334 S=(Y5(I)-MI)*CO/(MA-MI)
1335 YH=INT(S):YL=(S-YH)*256
1336 GOSUB1390
1338 IFI<8GOTO1332
1339 GOTO1089
1340 REM"PLOT Y6"
1341 IX=I3:I=0
1342 I=I+1
1344 S=(Y6(I)-MI)*CO/(MA-MI)
1345 YH=INT(S):YL=(S-YH)*256
1346 GOSUB1390
1348 IFI<8GOTO1342
1349 GOTO1089
1350 REM"PLOT Y7"
1351 IX=I5:I=0
1352 I=I+1
1354 S=(Y7(I)-MI)*CO/(MA-MI)

```

```

1355 YH=INT(S):YL=(S-YH)*256
1356 GOSUB1390
1358 IF L<D560T01352
1359 GOTO1089
1360 REM"PLDT Y8"
1361 IX=I5:I=0
1362 I=I+1
1364 S=(Y8(I)-MI)*CO/(MA-MI)
1365 YH=INT(S):YL=(S-YH)*256
1366 GOSUB1390
1368 IF L<D570T01362
1369 GOTO1089
1370 REM"PLDT MARGENS"
1385 IF HR#<"2"GOTO1498
1386 P=P-1:KN=10:DNCFGOTO1752,1772,1792
1389 GOTO1498
1390 REM"EINO X"
1391 S=(IX-II+I-1)*CO/(DM)
1392 XH=INT(S):XL=(S-XH)*256
1393 POKE37376,XL:POKE37377,XH
1394 POKE37378,YL:POKE37379,YH
1399 RETURN
1400 REM"Y1"
1401 MA=0:MI=0
1402 FORJ=1TOB3
1403 IF Y1(J)>MATHENMA=Y1(J)
1404 IF Y1(J)<MITHENMI=Y1(J)
1405 NEXTJ
1406 PRINT"MAX1=";MA,"MIN1=";MI
1407 IF B1<IITHENI1=B1
1408 IF B2>FFTHENFF=B2
1409 GOTO1480
1410 REM"Y2"
1411 MA=0:MI=0
1412 FORJ=1TOB3
1413 IF Y2(J)>MATHENMA=Y2(J)
1414 IF Y2(J)<MITHENMI=Y2(J)
1415 NEXTJ
1416 PRINT"MAX2=";MA,"MIN2=";MI
1417 IF B1<IITHENI1=B1
1418 IF B2>FFTHENFF=B2
1419 GOTO1480
1420 REM"Y3"
1421 MA=0:MI=0
1422 FORJ=1TOD1
1423 IF Y3(J)>MATHENMA=Y3(J)
1424 IF Y3(J)<MITHENMI=Y3(J)
1425 NEXTJ
1426 PRINT"MAX1=";MA,"MIN1=";MI
1427 IF I1<IITHENI1=I1
1428 IF F1>FFTHENFF=F1
1429 GOTO1480
1430 REM"Y5"
1431 MA=0:MI=0
1432 FORJ=1TOD3
1433 IF Y5(J)>MATHENMA=Y5(J)
1434 IF Y5(J)<MITHENMI=Y5(J)
1435 NEXTJ
1436 PRINT"MAX1=";MA,"MIN1=";MI

```



```

1437 IF I3<I1 THEN I1=I3
1438 IF F3>FF THEN FF=F3
1439 GOTO 1480
1440 REM "Y6"
1441 MA=0:MI=0
1442 FOR J=1 TO D3
1443 IF Y6(J)>MATHEMMA=Y6(J)
1444 IF Y6(J)<MITHEMMI=Y6(J)
1445 NEXT J
1446 PRINT "MAX1=";MA,"MIN1=";MI
1447 IF I3<I1 THEN I1=I3
1448 IF F3>FF THEN FF=F3
1449 GOTO 1480
1450 REM "Y7"
1451 MA=0:MI=0
1452 FOR J=1 TO D5
1453 IF Y7(J)>MATHEMMA=Y7(J)
1454 IF Y7(J)<MITHEMMI=Y7(J)
1455 NEXT J
1456 PRINT "MAX1=";MA,"MIN1=";MI
1457 IF I5<I1 THEN I1=I5
1458 IF F5>FF THEN FF=F5
1459 GOTO 1480
1460 REM "Y8"
1469 GOTO 1480
1470 REM "SAIDA DOS Y'S"
1471 PRINT "EXPRESSÃO QUALQUER TECLA PARA CONTINUAR"
1472 GETW$:IF W$="" GOTO 1472
1479 GOTO 1040
1480 NEXT I
1490 P=P+1
1499 GOTO 75
1500 REM "+ (3) NORMALIZACAO +"
1501 PRINT "#### (1) VAMOS NORMALIZAR"
1502 PRINT "#####OU"
1503 PRINT "####(2) CALCULAR A FASE"
1504 INPUT "####(1) OU (2)";NR$
1505 IF NR$="1" GOTO 1510
1506 IF NR$="2" GOTO 1700
1507 PRINT "ERRO":GOTO 1504
1510 REM "NORMALIZAR "
1530 I=0
1531 I=I+1
1532 IFL5(I)=B1 GOTO 1545
1535 GOTO 1531
1545 IF FX=2 THEN INPUT "FATOR DE PROPORCIONALIDADE 0/90 =" ;QM
1550 DW=I-1:I=0
1551 I=I+1
1552 Y1(I)=Y1(I)/Y5(I+DW)
1553 IF FX=2 THEN Y2(I)=Y2(I)/(Y5(I+DW)*QM)
1554 IF I<B3 GOTO 1551
1555 GOTO 1990
1700 REM "CALCULO DE FASE"
1701 PRINT "####CALCULO DE FASE"
1705 PRINT "#####CALCULO SERA SOBRE:"
1710 PRINT "####(1) FASES RECENTE ADQUIRIDAS"
1712 PRINT "####(2) FASES LIDAS DO CASSETE"

```

```

1714 PRINT"####(3) FASES LIDAS DO DISCO"
1720 INPUT"####(1),(2)QU(3)";CF
1721 IFCF=1GOTO1750
1722 IFCF=2GOTO1770
1723 IFCF=3GOTO1790
1724 GOTO1720
1750 REM "CALC FASE Y1 E Y2"
1751 DIMY3(B3):I1=B1:F1=B2:D1=B3
1752 INPUT" ANGULO FI=";FI:I=0
1753 FI=FI* $\pi$ /180
1754 I=I+1
1755 Y3(I)=Y1(I)*COS(FI)+Y2(I)*SIN(FI)
1757 IFI<D1GOTO1754
1758 GOTO1998
1770 REM "CALC FASE Y7 E Y8"
1771 DIMY3(D5):I1=I5:F1=F5:D1=D5
1772 INPUT" ANGULO FI=";FI:I=0
1773 FI=FI* $\pi$ /180
1774 I=I+1
1775 Y3(I)=Y7(I)*COS(FI)+Y8(I)*SIN(FI)
1777 IFI<D1GOTO1774
1778 GOTO1998
1790 REM "CALC FASE Y5 E Y6"
1791 DIMY3(D3):I1=I3:F1=F3:D1=D3
1792 INPUT" ANGULO FI=";FI:I=0
1793 FI=FI* $\pi$ /180
1794 I=I+1
1795 Y3(I)=Y5(I)*COS(FI)+Y6(I)*SIN(FI)
1797 IFI<D1GOTO1794
1798 GOTO1998
1998 P=P+1
1999 GOTO75
2000 REM"+ (4) ESCREVER NO DISCO +"
2001 PRINT"####GRAVANDO EM DISCO"
2004 PRINT"####QUAIS ESPECTROS SERAO GRAVADOS:"
2005 PRINT" (1) FASE 1 RECENTE ADQUIRIDA"
2006 PRINT" (2) FASE 2 RECENTE ADQUIRIDA"
2007 PRINT" (4) FASE 1 LIDA DO DISCO"
2008 PRINT" (5) FASE 2 LIDA DO DISCO"
2009 PRINT" (6) FASE 1 LIDA DA FITA"
2010 PRINT" (7) FASE 2 LIDA DA FITA"
2011 PRINT" (8) FIM"
2020 DIMDD(8):I=0
2021 I=I+1:PRINT"####O ESPECTRO";I;"SERA:"
2022 INPUT" ";DD(I)
2023 IFDD(I)=3GOTO2022
2026 PRINT" "
2027 PRINT"TTTTT"
2028 IFDD(I)=8 THENI=8
2029 IFI<8GOTO2021
2030 I=0
2031 I=I+1
2032 IFDD(I)=1GOTO2420
2033 IFDD(I)=2GOTO2430
2034 IFDD(I)=4GOTO2440
2035 IFDD(I)=5GOTO2450
2036 IFDD(I)=6GOTO2460
2037 IFDD(I)=7GOTO2470
2038 IFDD(I)=8GOTO2480

```

```

2039 REM" RET DE REC "
2040 IF I<8 GOTO 2031
2050 GOTO 2498
2420 REM"REC Y1"
2421 INPUT"¿HOME DO ESPECTRO?";N1$
2422 OPEN1,8,14,"0:"+"N1$+",SEQ,WRITE":S=B1:E=B2
2423 PRINT#1,S:PRINT#1,E
2424 CT=0
2425 CT=CT+1
2426 PRINT#1,S+CT-1:PRINT#1,Y1(CT)
2427 IF CT<8 GOTO 2425
2428 NEXT#1
2429 GOTO 2039
2430 REM"REC Y2"
2431 INPUT"¿HOME DO ESPECTRO?";N2$
2432 OPEN1,8,14,"0:"+"N2$+",SEQ,WRITE":S=B1:E=B2
2433 PRINT#1,S:PRINT#1,E
2434 CT=0
2435 CT=CT+1
2436 PRINT#1,S+CT-1:PRINT#1,Y2(CT)
2437 IF CT<8 GOTO 2435
2438 NEXT#1
2439 GOTO 2039
2440 REM"REC Y5"
2441 INPUT"¿HOME DO ESPECTRO?";N5$
2442 OPEN1,8,14,"0:"+"N5$+",SEQ,WRITE":S=I3:E=F3
2443 PRINT#1,S:PRINT#1,E
2444 CT=0
2445 CT=CT+1
2446 PRINT#1,S+CT-1:PRINT#1,Y5(CT)
2447 IF CT<8 GOTO 2445
2448 NEXT#1
2449 GOTO 2039
2450 REM"REC Y6"
2451 INPUT"¿HOME DO ESPECTRO?";N6$
2452 OPEN1,8,14,"0:"+"N6$+",SEQ,WRITE":S=I3:E=F3
2453 PRINT#1,S:PRINT#1,E
2454 CT=0
2455 CT=CT+1
2456 PRINT#1,S+CT-1:PRINT#1,Y6(CT)
2457 IF CT<8 GOTO 2455
2458 NEXT#1
2459 GOTO 2039
2460 REM"REC Y7"
2461 INPUT"¿HOME DO ESPECTRO?";N7$
2462 OPEN1,8,14,"0:"+"N7$+",SEQ,WRITE":S=I5:E=F5
2463 PRINT#1,S:PRINT#1,E
2464 CT=0
2465 CT=CT+1
2466 PRINT#1,S+CT-1:PRINT#1,Y7(CT)
2467 IF CT<8 GOTO 2465
2468 NEXT#1
2469 GOTO 2039
2470 REM"REC Y8"
2471 INPUT"¿HOME DO ESPECTRO?";N8$
2472 OPEN1,8,14,"0:"+"N8$+",SEQ,WRITE":S=I5:E=F5
2473 PRINT#1,S:PRINT#1,E
2474 CT=0
2475 CT=CT+1

```

```

2476 PRINT#1,S+CT-1:PRINT#1,Y8(CT)
2477 IF CT<D5GOTO2475
2478 NEXT#1
2479 GOTO2039
2480 REM"FIN REC"
2481 GOTO2498
2498 P=P+1
2499 GOTO75
2500 REM"+ (5) LER O DISCO +"
2501 PRINT"#####LEND O DISCO"
2505 INPUT"#####QUANTAS FASES SERAO LIDAS":DF
2530 REM" READ Y5 "
2532 INPUT"#####NOME DO ESPECTRO":N5#
2533 OPEN1,8,14,"@ "+N5$+",SEQ,READ"
2535 INPUT#1,S:INPUT#1,E
2536 I3=S:F3=E:D3=F3-I3+1
2537 DIMY5(D3),L5(D3)
2538 DD=0
2539 DD=DD+1
2540 INPUT#1,L5(DD):INPUT#1,Y5(DD)
2545 IF DD<D3GOTO2539
2546 NEXT#1
2550 IF DF=200GOTO2560
2551 GOTO2998
2560 REM" READ Y6 "
2562 INPUT"#####NOME DO ESPECTRO":N6#
2563 OPEN1,8,14,"@ "+N6$+",SEQ,READ"
2565 INPUT#1,S:INPUT#1,E
2566 I3=S:F3=E:D3=F3-I3+1
2567 DIMY6(D3),L6(D3)
2568 DD=0
2569 DD=DD+1
2570 INPUT#1,L6(DD):INPUT#1,Y6(DD)
2575 IF DD<D3GOTO2569
2576 NEXT#1
2998 P=P+1
2999 GOTO75
3000 REM"+ (6) ESCREVER NO CASSETE +"
3001 PRINT"#####GRAVANDO EM FITA"
3005 PRINT"#####QUAIS ESPECTROS SERAO GRAVADOS:"
3006 PRINT" (1) FASE 1 RECENTE ADQUIRIDA"
3007 PRINT" (2) FASE 2 RECENTE ADQUIRIDA"
3009 PRINT" (4) FASE 1 LIDA DO DISCO"
3010 PRINT" (5) FASE 2 LIDA DO DISCO"
3011 PRINT" (6) FIN"
3020 DIMCA(6):I=0
3021 I=I+1:PRINT"### O ESPECTRO":I;"SERÁ:"
3022 INPUT" ";CA(I)
3023 IF CA(I)=3GOTO3022
3024 IF CA(I)=6GOTO3022
3025 IF CA(I)=7GOTO3022
3026 PRINT" "
3027 PRINT"TTTTT"
3028 IF CA(I)=8 THEN I=8
3029 IF I<3GOTO3021
3030 I=0
3031 I=I+1
3032 IF CA(I)=16GOTO3420

```

```

3033 IFCA(I)=2GOTO3430
3035 IFCA(I)=4GOTO3450
3036 IFCA(I)=5GOTO3460
3037 IFCA(I)=8GOTO3470
3039 REM" RET DE REC "
3040 IFI<8GOTO3031
3050 GOTO3498
3420 REM"REC Y1"
3421 INPUT"NOME DO ESPECTRO=";N1$
3422 OPEN1,1,1,N1$;S=B1:E=B2
3423 PRINT#1,S:PRINT#1,E
3424 CT=0
3425 CT=CT+1
3426 PRINT#1,S+CT-1:PRINT#1,Y1(CT)
3427 IFCT<B3GOTO3425
3428 CLOSE1
3429 GOTO3039
3430 REM"REC Y2"
3431 INPUT"NOME DO ESPECTRO=";N2$
3432 OPEN1,1,1,N2$;S=B1:E=B2
3433 PRINT#1,S:PRINT#1,E
3434 CT=0
3435 CT=CT+1
3436 PRINT#1,S+CT-1:PRINT#1,Y2(CT)
3437 IFCT<B3GOTO3435
3438 CLOSE1
3439 GOTO3039
3440 REM"REC Y3"
3441 INPUT"NOME DO ESPECTRO=";N3$
3449 GOTO3039
3450 REM"REC Y5"
3451 INPUT"NOME DO ESPECTRO=";N5$
3459 GOTO3039
3460 REM"REC Y6"
3461 INPUT"NOME DO ESPECTRO=";N6$
3469 GOTO3039
3470 REM"FIM REC"
3471 GOTO3498
3498 P=P+1
3499 GOTO75
3500 REM"+ (7) LER O CASSETE +"
3501 PRINT"CARREGANDO A FITA"
3505 PRINT"QUAIS ESPECTROS SERAO LIDOS:"
3506 PRINT" (1) FASE 1 "
3507 PRINT" (2) FASE 2 "
3508 PRINT" (8) FIM"
3520 DIMCL(3):I=0
3521 I=I+1
3522 PRINT"O ESPECTRO";I:"SERÁ:"
3523 INPUT" ";CL(I)
3524 IFCL(I)=3GOTO3522
3525 IFCL(I)=4GOTO3522
3526 IFCL(I)=5GOTO3522
3527 IFCL(I)=6GOTO3522
3528 IFCL(I)=7GOTO3522
3529 PRINT" "
3530 PRINT"TTTTT"

```

```

3531 IFCL(I)=8 THENI=S
3532 IFI<360TO3521
3540 I=0
3541 I=I+1
3542 IFCL(I)=1GOTO3920
3543 IFCL(I)=2GOTO3930
3544 IFCL(I)=8GOTO3940
3545 REM" RET DE READ"
3546 IFI<360TO3541
3920 REM" READ Y7"
3921 INPUT"¿NOME DO ESPECTRO=";N1$
3922 OPEN1,1,0,N1$
3923 INPUT#1,S:INPUT#1,E
3924 CT=0:D5=E-S+1:DIML7(D5),Y7(D5)
3925 CT=CT+1
3926 INPUT#1,L7(CT):INPUT#1,Y7(CT)
3927 IFCT<D5GOTO3925
3928 CLOSE1:I5=S:F5=E
3929 GOTO3545
3930 REM" READ Y8"
3931 INPUT"¿NOME DO ESPECTRO=";N2$
3932 OPEN1,1,0,N2$
3933 INPUT#1,S:INPUT#1,E
3934 CT=0:D5=E-S+1:DIML8(D5),Y8(D5)
3935 CT=CT+1
3936 INPUT#1,L8(CT):INPUT#1,Y8(CT)
3937 IFCT<D5GOTO3935
3938 CLOSE1:I5=S:F5=E
3939 GOTO3545
3940 REM"END READ"
3945 GOTO3998
3998 P=P+1
3999 GOTO75
4000 REM"+ (8) FIM +"

```