

CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS FOTOACÚSTICOS GASOSOS

Marivaldo Parma

Orientador : Prof. Dr. Daniel Pereira

Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida pelo aluno Marivaldo Parma e aprovada pela comissão julgadora . 28 de Março de 1995. Daniel Pereira

monografia de tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin", como parte dos pré-requisitos à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

- Novembro de 1994 -

Banca Examinadora

Prof. Dr. Daniel Pereira (IFGW - Unicamp)

Prof. Dr. Antônio Manoel Mansanares (IFGW - Unicamp)

Prof. Dr. Francisco B. T. Pessine (IQ - Unicamp)

Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva (IFGW - Unicamp)

Prof. Dr. Armando Mirage (IPEN)

Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido com a cooperação, a participação de diversas pessoas de maneiras muito diferentes. Algumas, entretanto tiveram papel decisivo para a sua realização. São elas :

- O prof. Daniel Pereira, que me orientou durante todo este tempo, sempre com muita paciência.
- O prof. Artêmio Scalabrin, que acreditou e apoiou este trabalho.
- Os meus companheiros Edjar (esse amigo que muito me ensinou no dia-a-dia do laboratório), Joca, Flávio, João Vitor e Georgina (pela sua cooperação valiosa).
- O técnico Maurício, que se mostrou sempre competente, disponível e paciente quando dele precisei.
- O técnico Polaquini cuja competência e dedicação foram essenciais para o desenvolvimento do trabalho, sem contar a amizade.
- O João Batista, que me ajudou bastante durante todo este tempo.
- A Cora, a Miyoko e a Melita (DEQ) e a Cidinha, Armando e Márcia (Secret. da Pós-Grad.) a quem devo muitos agradecimentos pelos inúmeros serviços de secretaria que me prestaram.
- O Zé Carlos e o Roberto da vidraria, a quem dei muito trabalho.
- Os amigos Bá, Aninha, Miriam, Christian e Ângela, que me deram um suporte especial durante os momentos de cansaço e desânimo e também força nos momentos de euforia.
- O meu povo : meu pai, minha mãe, Maurício, Marcelo, Márcio e Márcia que me apoiaram muito para a realização deste trabalho.
- Todos os meus amigos de fora da Unicamp, que me proporcionaram segurança para perseverar nas dificuldades.

A todos estes devo muito deste meu trabalho.
E, por isso, agradeço aqui.

Abstract

In this work we intended to characterize and compare a set of gaseous photoacoustic systems constructed and mounted during the time referring to this thesis. Particularly we analyzed a configuration named Double Differential Helmholtz Resonator which largely reduces the spurious signal relative to the absorption by the cell windows of part of radiation used for the optical pumping of the sample. The objective was, finished this work, to have some characterized gaseous photoacoustic systems for a possible future utilization in experiments on measuring atmospheric pollutants concentrations.

As for the arrangement of the monograph, we present in chapter I the motivation for this work. In chapter II a little explanation on photoacoustic effect and historical aspects related to the photoacoustic technique are presented.

In sequence, in chapter III we discuss more systematically some theoretical aspects relevant to this technique. We begin presenting concepts associated to the classification of various laser spectroscopic methods, concluding that photoacoustics is a calorimetric method with strong dependence on sample+system characteristic relaxation times. Soon after, we discuss the steps relating to the generation and analysis of photoacoustic signals (radiation absorption, acoustic signal production and detection) as also the noise sources and systems design, considering their practical application.

In chapter IV, we present the experimental arrangements and discuss the experimental results obtained, considering the theoretical aspects in chapter III and our interests associated to this work. The systems characterization is presented exploring the photoacoustic signal dependencies (on the modulation frequency, on pressure, on the pumping laser power and use of resonance, for example). Also in this chapter we analyze data relating to the systems performance related to gaseous sample analysis, exploring S/N ratio, NEP and minimum equivalent absorption coefficient values.

Finally, in chapter V, we conclude this monograph presenting the next steps in the initiated research and its perspectives.

Resumo

Neste trabalho procuramos fazer uma caracterização e comparação de um conjunto de sistemas fotoacústicos gasosos construídos e montados durante o período referente a esta tese de mestrado. Em particular, analisamos uma configuração de Duplo Ressonador Diferencial de Helmholtz que reduz largamente os níveis de sinal espúrio devido à absorção pela janela de parte do feixe de bombeamento ótico da amostra, sinal espúrio este que é, na maioria dos sistemas fotoacústicos gasosos, o fator limitante na sensibilidade. O objetivo era, ao final deste trabalho, termos no laboratório alguns sistemas fotoacústicos gasosos caracterizados, com a possibilidade de sua futura utilização em experimentos de medida de concentração de poluentes atmosféricos.

Quanto à disposição da tese, apresentaremos, no capítulo I, a motivação pelo desenvolvimento do trabalho. No capítulo II, uma breve explanação sobre o efeito fotoacústico e aspectos históricos relativos à técnica fotoacústica.

A seguir, no capítulo III, discutiremos mais sistematicamente alguns aspectos teóricos relevantes a ela. Começaremos pela apresentação dos conceitos associados à classificação dos diversos métodos espectroscópicos a laser, concluindo que o fotoacústico é um método calorimétrico, com forte dependência nos tempos de relaxação característicos de sistema + amostra. A seguir, discutiremos os passos referentes à geração e análise dos sinais fotoacústicos (a saber : absorção da radiação, produção do sinal acústico e detecção do sinal), bem como as fontes de ruído e o desenho de sistemas fotoacústicos, tendo em vista sua aplicação prática.

No capítulo IV discutiremos os arranjos experimentais utilizados e os resultados experimentais obtidos nesta tese, considerando-se os aspectos teóricos do capítulo III e os interesses associados ao nosso trabalho. A caracterização desses sistemas será apresentada, explorando-se as várias dependências do sinal fotoacústico (com a frequência de modulação, com a pressão, com a potência do laser de bombeamento e o uso das ressonâncias, por exemplo). Neste mesmo capítulo discutiremos dados referentes à performance dos sistemas para a detecção de amostras gasosas, explorando para isso, dados referentes à razão Sinal/Ruído, a NEP e coeficiente de absorção equivalente para amostras gasosas.

Finalmente, no capítulo V, fazemos a conclusão da tese e discutimos sobre os próximos passos na pesquisa iniciada e as perspectivas para a continuação do trabalho.

Índice

Capítulo I (Motivação)	1
Capítulo II (O efeito fotoacústico em gases)	
Princípio	4
Histórico	5
Capítulo III (Aspectos Teóricos)	
III.1 Classificação de métodos espectroscópicos a laser	7
III.2 A absorção da radiação	10
III.3 A produção do sinal fotoacústico	
Cálculo da variação temporal da pressão	15
Amplitude dos modos normais	19
III.4 A detecção do sinal	24
III.5 As fontes de ruído e o desenho dos sistemas	
<u>As fontes de ruído</u>	
Ruído de flutuação térmica	29
Ruídos de aparelhos elétricos	30
Sinal de fundo das janelas	31
Sinal de fundo da amostra	33
<u>O desenho de sistemas fotoacústicos</u>	
O fator S/N	34
O fator NEP	35
O fator α_{eq}	36

Capítulo IV (Sistemas experimentais e resultados)

IV.1 O arranjo experimental 37

O laser de CO₂ 38

Os sistemas experimentais 41

A calibração dos microfones 41

As celas fotoacústicas

Cavidade Fabry-Perot 44

O ressonador de Helmholtz 46

O duplo ressonador diferencial de Helmholtz 48

IV.2 As dependências do sinal fotoacústico

com a frequência de modulação 51

com a potência do laser 57

com a pressão de operação 60

com os parâmetros do microfone 65

IV.3 A avaliação dos sistemas 66

Capítulo V (Conclusão) 76

Referências 78

Capítulo I : Motivação

Existe hoje uma crescente preocupação com o aumento da poluição ambiental, não só pelo aspecto ético da relação homem/meio ambiente, mas também por causa dos aspectos econômicos, científicos e tecnológicos relacionados à questão [1,2,3,4]. A origem da poluição ambiental está nas mais diversas fontes, em sua maioria oriundas do progresso tecnológico. Distinguem-se poluentes primários (SO₂, NO, N₂O, hidrocarbonetos, etc.) que são emitidos para a atmosfera por fontes diretas (indústria, tráfego, etc.) e poluentes secundários (óxidos nítricos NO_x, ozônio, aldeídos, peroxiacetileno, etc.). Estes últimos são produzidos a partir dos poluentes primários por processos químicos e fotoquímicos ocorrendo na atmosfera, parcialmente sob a radiação ultravioleta proveniente do sol. A concentração destas substâncias poluentes varia dentro de uma faixa de subppb (< 10⁻⁹) a ppm (10⁻⁶).

A detecção sensitiva e seletiva destes traços gasosos não é simples, sendo um pré-requisito para o entendimento da complexa físico-química da atmosfera e do próprio processo de poluição do ar. A importância e a necessidade dessas medidas para o desenvolvimento científico e tecnológico e para a busca de uma melhor interação entre homem e meio ambiente tem estimulado o aparecimento de novas técnicas de monitoramento ambiental 'in situ' [5,6] e laboratorial. Avanços recentes no desenvolvimento de fontes de radiação coerente de alta intensidade (lasers) tem contribuído de maneira significativa neste sentido, tornando técnicas espectroscópicas de grande interesse prático. De fato, em contraste com os esquemas convencionais, métodos espectroscópicos apresentam vantagens únicas tais como a de permitir detecção simultânea e seletiva de várias substâncias. Uma das técnicas mais promissoras desenvolvida nos últimos anos é a de espectroscopia fotoacústica [7].

O efeito fotoacústico será explicado em mais detalhes, mas consiste na formação de ondas acústicas, resultado da absorção de radiação por uma amostra (desde que absorvedora) dentro de uma cela fechada. Como a amplitude dessas oscilações acústicas é proporcional à magnitude da radiação incidente e à concentração da espécie absorvedora, esse processo sugere uma alternativa de método para a detecção de poluentes atmosféricos. De fato, a utilização da técnica fotoacústica a laser para a determinação de baixíssimas concentrações (traços) de amostras gasosas têm-se mostrado excelente, pois combina uma simplicidade ótica a uma alta sensibilidade, apresentando resultados superiores aos de outras técnicas convencionais (espectroscopia ótica, cromatografia gasosa, etc.) [7]. Isto se deve ao desenvolvimento de lasers cobrindo grandes intervalos espectrais e emitindo radiação com alta potência.

Desta maneira, as condições de sensibilidade e seletividade, que estão relacionadas à fonte de radiação, são satisfeitas adequadamente em um espectrômetro fotoacústico a laser.

Para a detecção de traços gasosos na atmosfera, a frequência de emissão do laser deve sobrepor-se com tantas bandas de absorção de diferentes moléculas quantas forem possíveis, e que estejam dentro do espectro da chamada "janela atmosférica" (8 a 14 μm). Nesse sentido, o laser de CO_2 é das mais importantes fontes de excitação ótica para espectrômetros fotoacústicos gasosos na faixa do infravermelho, com suas mais de 100 linhas de emissão na região de 9 a 11 μm , alta potência de saída e pureza espectral. Como um grande número de espécies moleculares de interesse para a questão da poluição atmosférica (tais como amônia, metanol, etanol, ozônio, tolueno e etileno, entre outras) apresentam bandas de absorção nesta faixa, o laser de CO_2 tem se tornado um dos mais utilizados em tal aplicação. Uma das características do laser construído e utilizado neste trabalho, contrastando com uma boa parte dos trabalhos já desenvolvidos nesta área, é o fato de usar uma cavidade do tipo guia-de-onda, o que permite trabalhar a uma pressão maior que os lasers convencionais. Isto resulta em uma maior sintonizabilidade (cerca de 300 MHz em torno do centro da linha de emissão, no nosso caso) em comparação à dos lasers convencionais (cerca de 60 MHz em torno do centro da linha de emissão). Isto permite uma quantidade maior de coincidências com absorções das espécies moleculares de interesse (sendo o número de coincidências uma das limitações da técnica [8]), ou seja, amplia a aplicabilidade de um sistema deste tipo.

Com respeito à detecção de concentrações ultra baixas de traços gasosos na atmosfera, a otimização dos limites de detecção de sistemas fotoacústicos tem sido um tópico constante de estudos teóricos e experimentais. Como consequência, numerosos sistemas fotoacústicos gasosos, ressonantes e não ressonantes, foram desenvolvidos e caracterizados [9,10]. Normalmente, o fator limitante na sensibilidade final dos sistemas fotoacústicos na região do infravermelho é o sinal espúrio produzido pelo aquecimento das janelas da cela, resultado da absorção de parte da radiação de bombeamento por elas. Na literatura encontram-se propostas de variadas formas de celas e tipos de sistemas para a minimização de tal problema, entre elas uma configuração especial apresentada recentemente, denominada Duplo Ressonador Diferencial de Helmholtz [11], que será descrita mais à frente e que representa uma proposta interessante para a eliminação do sinal espúrio das janelas.

Minha motivação inicial pelo desenvolvimento de uma linha de pesquisa nesta área levou-me ao laboratório 104 do Departamento de Eletrônica Quântica do Instituto de Física, onde acabei por retomar, entre as linhas de pesquisa do laboratório, a da espectroscopia fotoacústica para o objetivo específico de estudo de poluentes atmosféricos. Outras motivações, surgidas

durante o trabalho, foram a verificação do enorme campo de pesquisa relacionado a esta área, a carência a nível nacional de pessoal trabalhando com tal problema, mas o interesse de entidades governamentais como a Cetesb para o desenvolvimento de sistemas alternativos de monitoração de poluição atmosférica.

Capítulo II : O Efeito Fotoacústico em Gases

Princípio

O efeito fotoacústico pode ser verificado tanto em amostras gasosas quanto de matéria condensada, sendo o tratamento teórico ligeiramente diferente. Vamos considerar aqui uma amostra gasosa em um recipiente fechado. Se incidirmos alguma radiação modulada sobre o gás (através de uma janela transparente) e se o gás absorver parte da intensidade desta radiação então, sob certas condições, poderá ser observada uma onda acústica formada dentro deste recipiente. A detecção desta onda pode ser feita com um microfone ligado aos aparelhos eletrônicos necessários para o processamento do sinal. Um esquema simplificado de experimento para estudos de fotoacústica em gases é dado pela figura abaixo.

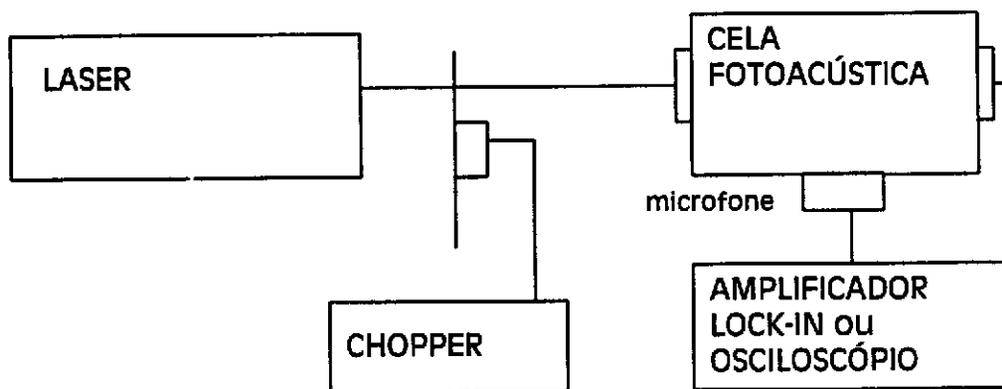


Fig. 1. Esquema simplificado.

A formação da onda acústica é resultado do aquecimento periódico causado pela absorção parcial da radiação modulada. A amostra sujeita a este aquecimento periódico "responde" através de uma alteração modulada da pressão, que é a onda acústica, cujo mecanismo de formação estaremos abordando. A este processo damos o nome de Efeito Fotoacústico.

Histórico

O efeito fotoacústico foi primeiramente observado por volta de 1880, por A. G. Bell [12,13], J. Tyndall [14] e W. C. Roentgen [15]. Após a sua descoberta, o efeito fotoacústico foi praticamente esquecido até o ano de 1938, quando M. L. Viengorov [16] o utilizou para a análise quantitativa e qualitativa de amostras gasosas.

Com o tempo, o efeito fotoacústico foi sendo aplicado em tarefas diversas, servindo de base para o desenvolvimento de novas técnicas espectroscópicas (por exemplo, como no estudo do tempo de relaxação do estado vibracional excitado correspondente à banda de absorção em $4,3\mu\text{m}$ da molécula de CO_2 realizado por P. V. Slobodskaya em 1967 [17]) e de novos instrumentos (como o desenvolvido por M. E. Golay, em 1946 [18] para a medição de baixas intensidades de radiação infravermelha). Também foi demonstrada a sua aplicação em diferentes faixas do espectro, tais como nas regiões de microondas, infravermelho, visível e ultravioleta.

O surgimento dos lasers, a partir da década de sessenta, possibilitou um grande desenvolvimento do método fotoacústico. Os primeiros a usar radiação laser em um experimento de fotoacústica foram E. L. Kerr e J. G. Atwood [19]. Em seu trabalho, descrevem dois sistemas fotoacústicos para o estudo de gases com baixa absorção : o primeiro usando um laser de rubi pulsado e, como gás absorvedor, vapor de água em ar; o segundo usando um laser de CO_2 em operação contínua e, como gás absorvedor, CO_2 em Nitrogênio.

Em 1971, L. B. Kreuzer usou o método fotoacústico na detecção de impurezas moleculares em gases [20]. Com um laser de HeNe, operando em $3,39\mu\text{m}$, mediu a absorção de uma concentração de 10 ppb de metano em nitrogênio. Demonstrou, mais tarde, em conjunto com N. D. Kenyon e C. K. N. Patel [21,22], o potencial do método utilizando, como fontes, lasers de CO_2 e CO para estudos de misturas gasosas.

Simultaneamente a todo este processo de desenvolvimento da fotoacústica como técnica espectroscópica, foram sendo sugeridas várias alterações importantes para o método. Em 1973, por exemplo, C. F. Dewey Jr., R. D. Kahm e C. E. Hackett [23] investigaram a utilização de cela fotoacústica ressonante na detecção de n-butano em baixa concentração. Para o aumento da sensibilidade de celas ressonantes um sistema ótico com múltiplas passagens foi realizado por P. D. Goldan e R. Goto em 1974 [24]. O desenvolvimento de celas fotoacústicas que permitissem a aplicação de campos magnéticos e elétricos sobre as amostras possibilitou o estudo fotoacústico de gases que apresentam, respectivamente, efeito Zeeman (como exemplo os trabalhos de T. J. Bridges e E. G. Burkhardt [25] e C. K. N. Patel, R. J. Kerl e E. G. Burkhardt [26]) e efeito Stark (como, por exemplo, os trabalhos de P. Minguzzi et al. [27] e de D. Pereira et al.

[28]). Resultados promissores para o acréscimo da seletividade na análise de misturas complexas foram obtidos por Kreuzer [29] usando uma cela fotoacústica combinada a um cromatógrafo. Estas são algumas alterações sugeridas na literatura, havendo outras aqui não abordadas.

Durante as últimas décadas o uso de lasers tem ampliado muito as áreas de aplicação do método fotoacústico. Muitos trabalhos teóricos e experimentais têm sido reportados na literatura para demonstrar não só aplicações em espectroscopia, mas também em vários outros campos da física [10], química, biologia, medicina e ciências agrícolas. Tais aplicações podem variar desde o auxílio na descoberta de novas linhas laser [30,31] até estudos in-vivo em plantas [32].

Capítulo III : Aspectos teóricos

III.1 Classificação de Métodos Espectroscópicos a Laser

Tipos de Métodos - Classificação

A absorção de fótons por uma amostra (seja ela gasosa ou de matéria condensada) pode produzir uma série de efeitos. Tal absorção segue regras espectroscópicas definidas sendo, por isso, os métodos de estudo que se baseiam em tais efeitos chamados de métodos espectroscópicos. Estaremos analisando aqui os efeitos decorrentes da absorção de fótons de radiação laser por uma amostra gasosa e classificando os métodos baseados em tais efeitos, seguindo o tipo de análise feita por V. P. Zharov e V. S. Letokhov [33].

Depois das moléculas terem absorvido a radiação incidente sobre elas, sendo assim levadas a um estado excitado, podem perder sua energia através de processos radiativos, tais como emissão espontânea e estimulada, e de processos não radiativos, que transformam parte da energia absorvida em energia translacional das moléculas do gás. Se a energia dos fótons é alta o suficiente, poderão ocorrer processos fotoquímicos, tais como fotoionização, fotodecomposição e reações químicas envolvendo moléculas excitadas, por exemplo. Os processos que competem entre si na des-excitação radiativa e não radiativa de moléculas excitadas da amostra são representados na figura 2., de maneira simplificada.

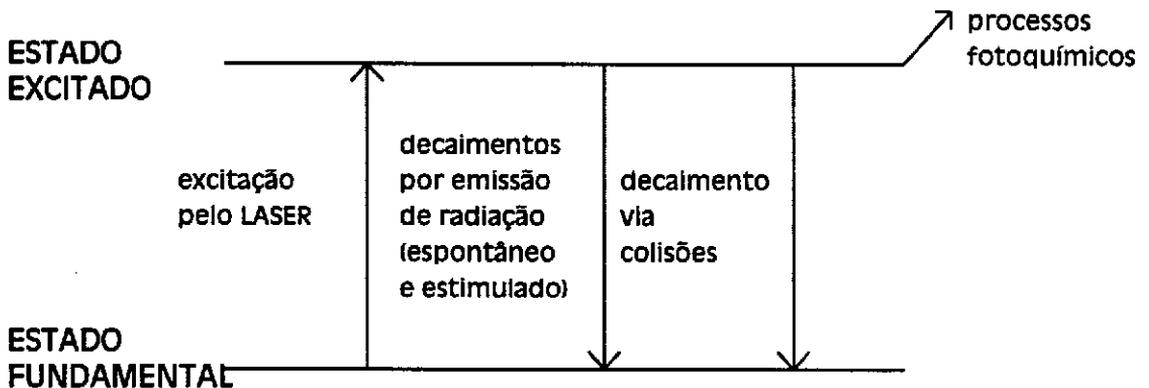


Fig.2. Processos de excitação e relaxação de moléculas .

No caso de excitação vibracional, a emissão radiativa e os processos fotoquímicos não desempenham papel fundamental pois o tempo de vida radiativo dos níveis vibracionais são longos quando comparados com o tempo necessário para a des-excitação por colisões em pressões ordinárias e a energia dos fótons não é suficiente para induzir processos fotoquímicos [34]. Como estamos interessados justamente na faixa infravermelha do espectro (relacionada a transições roto-vibracionais), não discutiremos, neste trabalho, sobre processos fotoquímicos, mas manteremos a análise dos processos radiativos.

Segundo Zharov e Letokhov, de acordo com os principais canais de transformação de energia na amostra, poderemos dividir as técnicas espectroscópicas a laser, basicamente, em três grupos : (a) métodos de absorção, (b) métodos radiativos e (c) métodos calorimétricos.

O método fotoacústico é classificado como um método calorimétrico já que a produção de calor na amostra desempenha papel central na técnica [33,34] e, também, por sua característica de detetar diretamente alterações na pressão da amostra.

As propriedades características dos métodos calorimétricos são : 1) a não existência de sinal sem absorção, 2) o aumento da sensibilidade com o acréscimo da potência do laser incidente (até o regime de saturação na absorção) e 3) limitação fundamental da sensibilidade devido a flutuações térmicas no meio em estudo.

Dentre as técnicas calorimétricas, a fotoacústica se diferencia por usar, como já dissemos, detecção direta - através de microfones ou outros dispositivos - das vibrações acústicas que são geradas na des-excitação das moléculas, excitadas pela radiação incidente direta ou indiretamente. Esta técnica se destaca entre as outras por sua comparativa simplicidade, seletividade e sensibilidade.

Tipos de Métodos Calorimétricos . Tempo de Relaxação.

Essencial para os métodos calorimétricos é a relação entre os seguintes tempos de relaxação do estado excitado para o nível fundamental : 1) τ_r , que é o tempo de relaxação radiativa, 2) τ_{hom} , que é o tempo de relaxação não radiativa devido a colisões com outras moléculas da amostra (relaxação homogênea) e 3) τ_{het} , que é o tempo de relaxação devido a colisões com as paredes da cela (relaxação heterogênea). A relação entre estes tempos determina o canal de relaxação predominante e, portanto, influi na escolha de um sensor térmico ótimo. A tabela 1, a seguir, dá os valores típicos de para vários casos, sendo para gás e vapor considerada uma pressão de uma atmosfera.

Estado do meio	tipo de τ	faixa do espectro		
		UV e Visível	IV	Submilim.
gás e vapor	τ_r	$10^{-4} - 10^{-7}$	$10^{-1} - 10^{-3}$	-
gás e vapor	τ_{thom}	$10^{-5} - 10^{-7}$	$10^{-8} - 10^{-9}$	$10^{-8} - 10^{-9}$
gás e vapor	τ_{het}	$10^{-2} - 10^0$	$10^{-2} - 10^0$	$10^{-2} - 10^0$
líquido	τ_r	$10^{-3} - 10^{-8}$	$10^{-7} - 10^{-9}$	-
líquido	τ_{thom}	$10^{-8} - 10^{-12}$	$10^{-10} - 10^{-13}$	$10^{-10} - 10^{-12}$
sólido	τ_r	$10^{-3} - 10^{-8}$	$10^{-7} - 10^{-9}$	-
sólido	τ_{thom}	$10^{-8} - 10^{-13}$	$10^{-10} - 10^{-13}$	$10^{-10} - 10^{-13}$

Tab. 1. Tempos de Relaxação típicos (em segundos) [33].

Para gases moleculares a relação entre os tempos de relaxação muda com a pressão do gás porque o tempo de relaxação τ_{thom} apresenta uma dependência com o inverso da pressão ($\tau_{thom} \propto 1/p$) enquanto que τ_{het} é diretamente proporcional à pressão ($\tau_{het} \propto \tau_T \propto p$, onde τ_T é o tempo de relaxação térmico do gás na cela). O valor do tempo de relaxação radiativa independe da pressão.

O tempo de relaxação total do gás, cuja dependência com a pressão mostrada pela figura 3, é calculado pela seguinte expressão :

$$\tau^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{het}^{-1} + \tau_{thom}^{-1} \quad (1)$$

A relaxação de moléculas excitadas via colisões com outras moléculas presentes no meio é usualmente predominante a pressões altas do gás, enquanto que a relaxação devido a colisões com as paredes da cela prevalece a baixas pressões. Para a maioria das moléculas o mínimo do gráfico $\tau \times p$, que também depende das dimensões da cela, fica situado aproximadamente na faixa de

pressão de 100 a 1000 Pa quando o diâmetro da cela é de $D = 1$ cm. Na região de baixas pressões, iniciando aproximadamente por volta de 0,1 a 1 Pa, o tempo de relaxação total não mais depende da pressão, fato explicado pela rarefação do meio, situação em que o livre caminho médio das moléculas é maior.

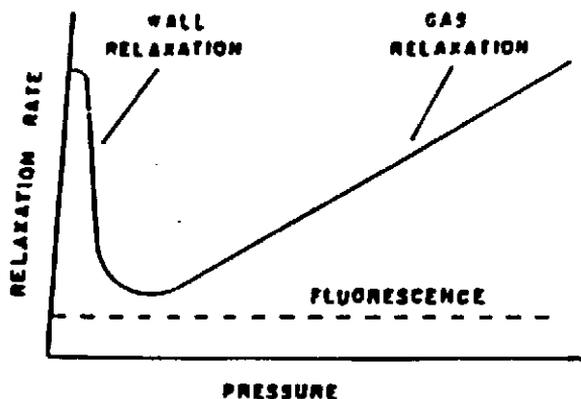


Fig. 3. Dependência de τ com a pressão [33].

III.2 A Absorção da Radiação

Como já foi dito, anteriormente, em técnicas calorimétricas a taxa de produção de calor em uma amostra, resultado da absorção de energia de radiação incidente sobre a mesma, é muito relevante. Por isso, descreveremos aqui, em mais detalhes, a produção desta fonte de calor dentro da amostra e suas relações com propriedades da radiação de bombeamento e do gás absorvedor.

Sendo a intensidade da radiação $I(\mathbf{r},t)$, dada em $\text{erg}/\text{cm}^2\text{s}$ e a intensidade da fonte de calor $H(\mathbf{r},t)$ produzida por esta, dada em $\text{erg}/\text{cm}^3\text{s}$ (dimensão de potência por unidade de volume), temos que, em muitas situações experimentais comuns, a relação entre estas duas grandezas é descrita pela expressão :

$$H(\mathbf{r},t) = \alpha I(\mathbf{r},t) \quad (2)$$

Ou seja, a produção de calor é linearmente proporcional à intensidade da radiação, sendo a constante α (de dimensões de cm^{-1}) o coeficiente de absorção da amostra. Entretanto, quando a intensidade da radiação é alta o suficiente, pode ser atingida a saturação na absorção, a relação entre H e I deixa o regime linear, passando o sistema para o regime da não linearidade. Assim, uma condição para ser válida a relação (2) é a de baixa intensidade da radiação de bombeamento (tal que não ocorra a saturação na absorção).

Outra condição para a validade de (2) é a de que a taxa de transformação da energia absorvida pela amostra em calor seja muito maior que a variação temporal de $I(r,t)$. Se tal condição não for satisfeita, deveremos substituir a constante α nesta relação por um termo dependente da frequência de modulação e, se ambas condições não forem verificadas o comportamento do sistema poderá ser muito complexo.

Por trabalharmos dentro das condições sob as quais a relação (2) é válida , podemos analisar a absorção de radiação pela amostra com auxílio de equações de taxa [35] , ou seja, estudando a dinâmica das populações dos níveis de energia das moléculas absorvedoras. Seguiremos aqui o tratamento matemático desenvolvido por L. B. Kreuzer [20,35], também desenvolvido por outros autores [33,36,37]. Este tipo de análise aplicada à fotoacústica é válida pois as taxas de transição radiativas são pequenas quando comparadas às taxas de colisões entre as moléculas. À pressão atmosférica, por exemplo, e para a região do infravermelho, temos um tempo de relaxação por transições radiativas de cerca de 10^{-1} a 10^{-3} s enquanto que o tempo de relaxação por colisões é de cerca de 10^{-8} a 10^{-9} s, conforme tabela 1.

Consideraremos, para esta análise, que a fonte de radiação utilizada pertence à faixa do infravermelho (IV) - no nosso caso um laser de CO_2 , com linhas dentro da região de 9 a 11 μm , aproximadamente - ocorrendo, assim, as transições entre níveis roto-vibracionais. Para maior simplicidade usaremos um sistema de dois níveis, desprezando assim possíveis excitações das moléculas para estados vibracionais superiores ao primeiro estado excitado. Neste caso, a absorção ocorre de um subnível rotacional particular do estado vibracional fundamental para outro subnível rotacional do primeiro estado vibracional excitado, seguindo as regras de seleção.

Como, na maioria dos gases, são necessárias cerca de uma a dez colisões para que a energia rotacional relaxe para energia translacional, enquanto que a energia vibracional necessita de muito mais colisões para relaxar-se para translacional, pode-se presumir que as populações dos níveis vibracionais envolvidos podem ser deslocadas significativamente da situação de equilíbrio térmico.

Supomos, então, que existem, na cela, N moléculas absorvedoras e que, destas, N_0 estão no estado vibracional fundamental e N_1 no estado vibracional

excitado. A temperatura e o afastamento entre os subníveis rotacionais do nível vibracional fundamental determinam a probabilidade η_i de uma molécula neste nível vibracional estar no subnível rotacional inferior da transição de absorção. Do mesmo modo temos uma probabilidade η_s de uma molécula no estado vibracional superior estar no subnível rotacional da transição. Também supomos uma intensidade de feixe de bombeamento I ($\text{erg/cm}^2\text{s}$) e que a transição de absorção tenha uma largura de linha $\Delta\nu$ e uma intensidade de linha S_ν :

$$S_\nu = \int \sigma(\nu) d\nu \quad (3)$$

onde $\sigma(\nu)$ é a seção de choque para a absorção. As taxas de transição induzidas para a absorção e para a emissão são dadas por $IS\eta_iN_0$ e por $IS\eta_sN_1$, respectivamente, onde a quantidade S foi definida como :

$$S = S_\nu / [\pi\Delta\nu h\nu] \quad (4)$$

Conforme já dissemos anteriormente, ainda podem ocorrer processos de emissão espontânea e decaimentos via colisões (com outras moléculas e com as paredes da cela). Quanto às emissões espontâneas, embora os subníveis rotacionais possuam tempos de relaxação diferentes, podemos tomar um tempo de relaxação τ_r do estado vibracional excitado como um todo para esse tipo de transição, supondo que as populações dos subníveis rotacionais estão em equilíbrio térmico.

Já em relação às transições induzidas por colisões, devemos notar que, a princípio, podem ocorrer não só decaimentos, mas também excitação de moléculas por este processo. Podemos escrever as taxas de excitação (desexcitação) de moléculas por colisões como $f_{01}N_0$ ($f_{10}N_1$). Em equilíbrio temos $f_{01}N_0 = f_{10}N_1$ e, como

$$N_1 = N_0 \exp[- E/kT] , \quad (5)$$

sendo E a separação entre os níveis vibracionais, temos que a relação entre f_{01} e f_{10} é dada por :

$$f_{01} = f_{10} \exp[- E/kT] .$$

Em geral, à temperatura ambiente, a separação entre os níveis vibracionais é muito maior que kT , logo $f_{01} \ll f_{10}$. Escrevemos, então, $f_{01} \sim 0$ e $f_{10} \sim 1/\tau_c$, sendo τ_c o tempo de vida do nível vibracional como um todo por decaimento colisional.

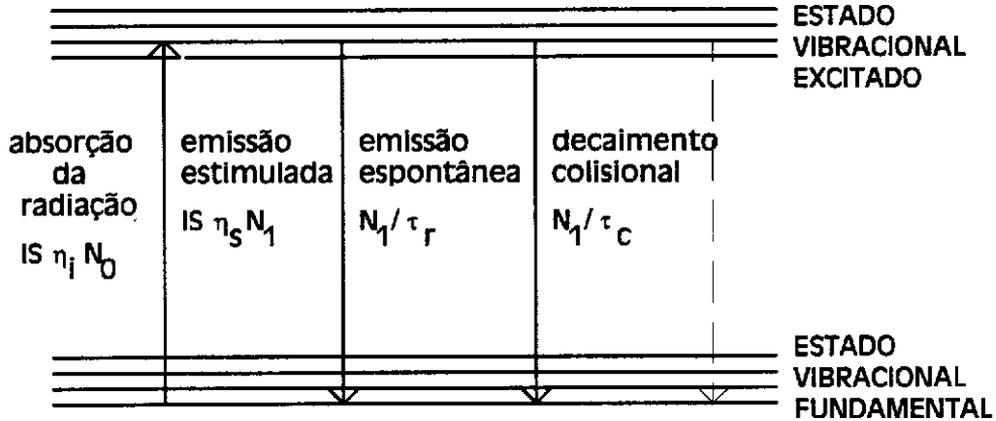


Fig. 4. Transições de interesse entre níveis vibracionais e suas taxas de ocorrência.

A variação da população do nível vibracional excitado, devido a processos de excitação e decaimento representados na figura 4, é dada pela equação de taxa :

$$dN_1/dt = (IS\eta_i)N_0 - (IS\eta_s + \tau_c^{-1} + \tau_r^{-1})N_1 \quad (7)$$

O primeiro termo representa a excitação pela absorção e o segundo envolve os processos de des-excitação das moléculas. Podemos simplificá-la, colocando-a em função da população do nível excitado N_1 apenas. Para isto supomos que, como $E \gg kT$, os níveis vibracionais superiores acima do primeiro estão praticamente depopulados, ou seja, tomando $N = N_0 + N_1$ sob boa aproximação. Reescrevemos (7) na forma :

$$dN_1/dt = (IS\eta_i)N - (IS\eta_s + IS\eta_i + \tau_c^{-1} + \tau_r^{-1})N_1. \quad (8)$$

Definindo um tempo de vida total para o estado vibracional superior segundo a expressão :

$$\tau^{-1} = IS(\eta_i + \eta_s) + \tau_c^{-1} + \tau_r^{-1}, \quad (9)$$

simplificamos ainda mais a expressão (8) para :

$$dN_1/dt = (IS\eta_i)N - N_1/\tau, \quad (10)$$

cuja solução, para um fluxo de fótons I constante e $t \gg \tau$ [20] , é :

$$N_1 = (IS\eta_i)N / [IS(\eta_i + \eta_s) + \tau_c^{-1} + \tau_r^{-1}] \quad (11)$$

Podemos, com esta solução simples, fixar os limites para o que chamamos baixa intensidade do laser de bombeamento. Se $IS(\eta_i + \eta_s) \ll \tau_c^{-1} + \tau_r^{-1}$, podemos desprezar o primeiro termo do denominador e, com isso, obtermos a expressão para população N_1 dependendo diretamente da intensidade da radiação. Neste caso, estamos numa região de absorção linear (quanto maior a intensidade, maior a porcentagem da população total N que é excitada ao nível vibracional superior). Entretanto, há um limite para o crescimento de I , a partir do qual o sistema satura. Podemos ver isto através de (11) tomando o limite oposto do acima, $IS(\eta_i + \eta_s) \gg \tau_c^{-1} + \tau_r^{-1}$. Neste limite podemos desprezar os dois últimos termos do denominador e obtermos, assim, $N_1 = \eta_i N / (\eta_i + \eta_s)$, constante independente de I .

A expressão matemática para N_1 deve ser alterada, já que, ao invés de fixarmos a intensidade do feixe, é mais correto considerarmos que este é modulado em amplitude. Assim, se a intensidade I varia temporalmente na forma

$$I(t) = I_0 (1 + \text{sen}\omega t), \quad (12)$$

chegamos, resolvendo a equação (10), à solução :

$$N_1(t) = I_0 S \eta \tau [1 + \text{sen}(\omega t - \varphi) / (1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}] \quad (13)$$

que é válida na aproximação para baixas intensidades do feixe de bombeamento e para o limite $t \gg \tau$. Vemos, nesta solução, que há uma defasagem entre a modulação do laser e a variação da população do nível vibracional excitado, representada matematicamente pelo ângulo φ , que pode ser obtido de :

$$\text{tg } \varphi = \omega \tau . \quad (14)$$

É importante notar que, 1) apesar desta defasagem, a população do nível superior varia seguindo a modulação do laser incidente sobre o gás e 2) a relação (14) nos indica a possibilidade de determinação do tempo de vida deste nível através da medida da defasagem existente entre a modulação do laser e a variação de N_1 .

III.3 A Produção do Sinal Fotoacústico

Cálculo da variação temporal da pressão

A variação da população do nível vibracional superior pode ser relacionada com a mudança de pressão observada quando se faz o bombeamento ótico da amostra. Tal mudança de pressão provém justamente do calor produzido no processo de des-excitação deste nível através de colisões.

Inicialmente consideremos, numa aproximação de dois níveis - para maior simplicidade, que o nível vibracional excitado é caracterizado por uma dada energia E (não levaremos em conta a subestrutura dos níveis) e que o nível fundamental tem uma energia zero associada a ele. Assim a diferença de energia entre os dois níveis é simplesmente E . Quando as moléculas decaem por processos

não radiativos, essa energia é liberada como energia cinética do gás. A energia interna do gás é dada por :

$$U = N_1 E + K \quad (15)$$

onde K é a energia cinética do gás. A variação temporal da energia interna do gás é dada pela expressão :

$$dU/dt = E dN_1/dt + dK/dt \quad (16)$$

que, por conservação de energia, é a diferença entre a energia absorvida e a reirradiada [39], podendo ser escrita na forma

$$dU/dt = [IS\eta_i N_0 - (IS\eta_s + \tau_r^{-1})N_1] E. \quad (17)$$

Se compararmos (17) com (7) vemos que é possível reescrevermos esta para obtermos

$$dU/dt = E dN_1/dt + (E/\tau_c)N_1. \quad (18)$$

Como (16) e (18) são expressões da derivada temporal da energia interna do gás obtidas independentemente, podemos compará-las de modo a chegarmos na seguinte expressão para a energia cinética do gás :

$$dK/dt = (E/\tau_c)N_1. \quad (19)$$

Devemos, no entanto, adicionar ainda ao lado direito de (19) um outro termo, este relacionado à dissipação de calor pelas paredes (nas colisões inelásticas do gás com as paredes da cela uma parte da energia translacional é perdida por transferência de calor deste para as paredes). A equação mais completa é, então, dada por [20] :

$$dK/dt = (E/\tau_c)N_1 + (K-K_0)/\tau_\tau, \quad (20)$$

onde K_0 é o valor de equilíbrio de K e τ_τ , o tempo de relaxação térmico para troca de calor entre o gás e as paredes da cela. Supondo, agora, que a energia cinética do gás é uma função da temperatura e do volume, podemos escrever a equação diferencial :

$$dK = (\partial K/\partial T)_V dT + (\partial K/\partial V)_T dV. \quad (21)$$

Como analisamos o caso em que o volume é constante (por se tratar de amostra gasosa em recipiente fechado), podemos reduzir esta equação para :

$$dK = (\partial K/\partial T)_V dT. \quad (22)$$

Podemos relacionar a quantidade $(\partial K/\partial T)_V$ com o calor específico a volume constante [37] :

$$dK = C_v dT \quad (23)$$

que integramos, considerando C_v independente da temperatura. O resultado da integração é dado pela expressão abaixo, onde f é uma função que depende apenas do volume da cela fotoacústica [38].

$$K = C_v T + f(V) \quad (24)$$

Tomando, agora, a equação de estado para gases ideais, $pV=NkT$, onde N representa o número de moléculas na cela, isolando a temperatura em função das outras quantidades e substituindo a expressão encontrada em (24), obtemos ambas as expressões abaixo para a energia cinética K em função da temperatura e para a derivada temporal da pressão :

$$K = (C_v V / Nk) p + f(V) \quad (25)$$

$$dp/dt = [Nk / (C_v V)] dK/dt \quad (26)$$

O que fazemos, a seguir, é substituir (20) em (26). Com esta substituição, obtemos a seguinte expressão para a derivada temporal da pressão do gás na cela :

$$dp/dt = [Nk / (C_v V)] [(E/\tau_c) N_1 + (K-K_0)/\tau_T] \quad (27)$$

Finalmente, tomamos a expressão (25) para substituímos as quantidades K e K₀ em (27) por equivalentes escritas em função da pressão. Com isto, chegamos a :

$$dp/dt = [Nk / (C_v V)] [(E/\tau_c) N_1(t) + (p-p_0)/\tau_c] \quad (28)$$

cuja solução geral é dada por [39] :

$$p(t) = p_0 + [(NkE)/(C_v V \tau_c)] e^{-t/\tau_T} \int N_1(t') e^{-t'/\tau_T} dt' + cte e^{-t/\tau_T} \quad (29)$$

que explicita a variação da pressão como dependente da variação da população do nível vibracional superior. No caso de uma modulação representada pela expressão (21) e, conseqüentemente, N₁(t) dada por (13), temos a seguinte dependência temporal para a pressão :

$$p(t) = p_0 + [(N^2 k E I_0 S \eta_i \tau_T) / (C_v V \tau_c)] \{ 1 + \text{sen}(\omega t - \phi - \delta) / [(1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2} (1 + \omega^2 \tau_T^2)^{1/2}] \}, \quad (30)$$

válida no limite $t \gg \tau_T$. Nota-se que há uma defasagem entre a variação da população e a da pressão, defasagem representada pelo ângulo δ , que pode ser determinado através de

$$\operatorname{tg} \delta = \omega \tau_T, \quad (31)$$

equação que nos indica a possibilidade de determinar o tempo de relaxação térmica do gás por troca de calor com as paredes da cela com a medida da defasagem δ . Apesar desta defasagem, nota-se que a pressão segue, assim como $N_1(t)$, a modulação do laser de bombeamento. Sob condições normais, τ_T é da ordem de frações de segundo (0,01 - 1s à pressão atmosférica), o que é grande comparado a τ , e então, δ se aproxima de $\pi/2$, passando a ser φ a fase mais importante na análise destes resultados [39].

Amplitude dos modos normais

Vamos descrever agora a excitação dos modos acústicos normais da cela. O som no gás pode ser descrito por uma pressão acústica $p(\mathbf{r},t)$, que é a diferença entre a pressão total P e a pressão média P_0 :

$$p(\mathbf{r},t) = P - P_0 \quad (32)$$

Está associada a essa pressão acústica p uma velocidade acústica $u(\mathbf{r},t)$, que é a velocidade do gás na onda sonora gerada. O calor $H(\mathbf{r},t)$ produzido pela absorção de luz age como uma fonte para a geração do som, descrita por [40] :

$$\nabla^2 p - (1/c^2) \partial^2 p / \partial t^2 = - [(\gamma-1)/c^2] \partial H / \partial t \quad (33)$$

onde c é a velocidade do som e γ é a razão entre os calores específicos a pressão constante C_p e a volume constante C_v . Esta equação não inclui as perdas acústicas devido à condução de calor e viscosidade. Estes fatores

serão contabilizados mais tarde, sendo inclusos como perturbações das soluções de (27).

A equação acima é uma equação de onda não-homogênea que pode ser resolvida tomando-se a Transformada de Fourier de ambos os lados e expressando a solução p como uma expansão em série infinita das soluções de modos normais p_j da equação de onda homogênea. A transformada de Fourier de (27) é a seguinte :

$$(\nabla^2 + \omega^2/c^2) p(\mathbf{r},\omega) = [(\gamma-1)/c^2] i\omega H(\mathbf{r},\omega) \quad (34)$$

onde

$$p(\mathbf{r},\omega) = \int p(\mathbf{r},t) e^{-i\omega t} dt \quad (35)$$

e

$$H(\mathbf{r},t) = \int H(\mathbf{r},\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (36)$$

As soluções dos modos normais são obtidas aplicando-se as condições de contorno à equação de onda homogênea. Se as paredes são rígidas, a componente da velocidade acústica normal a estas deve se anular sobre as mesmas. Como a velocidade acústica é proporcional ao gradiente da pressão, então segue que o gradiente de pressão normal à superfície das paredes deve se anular nestas posições. Esta condição de contorno determina as soluções dos modos normais p_j da equação de onda homogênea :

$$(\nabla^2 + \omega_j^2/c^2) p_j(\mathbf{r}) = 0, \quad (37)$$

onde ω_j são as frequências de ressonância dos modos normais p_j , que, por serem ortogonais entre si, podem ser normalizados com a condição :

$$\int p_n^* p_m dV = V c \delta_{nm}, \quad (38)$$

sendo V_c o volume da cela fotoacústica. No caso de uma cela cilíndrica de raio a e comprimento l , é conveniente reescrevermos (37) em coordenadas cilíndricas para achar a solução em termos destas. Desenvolvendo este cálculo (para maior detalhes veja L. B. Kreuzer [35]), chegamos a uma solução geral para os modos normais desta cela dada por

$$p_j(r, \varphi, z) = \frac{\text{sen}}{\text{cos}} (m\varphi) [AJ_m(kr) + BN_m(kr)] [C\text{sen}(kz) + D\text{cos}(kz)]. \quad (39)$$

J_m e N_m são as funções de Bessel de primeiro e segundo tipo, respectivamente. Como N_m tende a infinito quando r se aproxima de zero, segue que $B = 0$. Das condições de contorno temos que o gradiente de p normal às paredes rígidas da cela deve se anular nesta posição, conforme dissemos anteriormente. Tomando as extremidades da cela em $z = 0$ e em $z = l$, temos que $C = 0$ e que os valores permitidos para kz são

$$kz = (\pi/l) n_z \quad (40)$$

sendo $n_z = 1, 2, 3, \dots$ Aplicando agora a condição de contorno para as paredes em $r = a$,

$$[dJ_m(kr)/dr]_{r=a} = 0, \quad (41)$$

temos que os valores possíveis para kr são

$$kr = (\pi/a) \alpha_{jn} \quad (42)$$

onde α_{jn} representa a n -ésima raiz da equação envolvendo a função de Bessel de ordem j . Alguns dos valores desta raiz estão tabelados no artigo de P. D. Goldan e K. Goto [24]. O requisito de que $p_j(r, \varphi, z)$ seja uma função contínua limita os valores de m a números inteiros. Substituindo a expressão (39) na

equação de onda homogênea em coordenadas cilíndricas achamos as frequências dos modos normais de vibração :

$$\omega_j = c [k_r^2 + k_z^2]^{1/2} \quad (43)$$

que, por sua vez, com o auxílio de (40) e (42), escrevemos na forma :

$$\omega_j = c [(\pi/a)^2 \alpha_{jn}^2 + (\pi/l)^2 n_z^2]^{1/2}. \quad (44)$$

A pressão acústica pode ser expressa em termos dos modos normais de oscilação da cavidade p_j com amplitudes A_j , ou seja,

$$p(\mathbf{r}, \omega) = \Sigma A_j(\omega) p_j(\mathbf{r}). \quad (45)$$

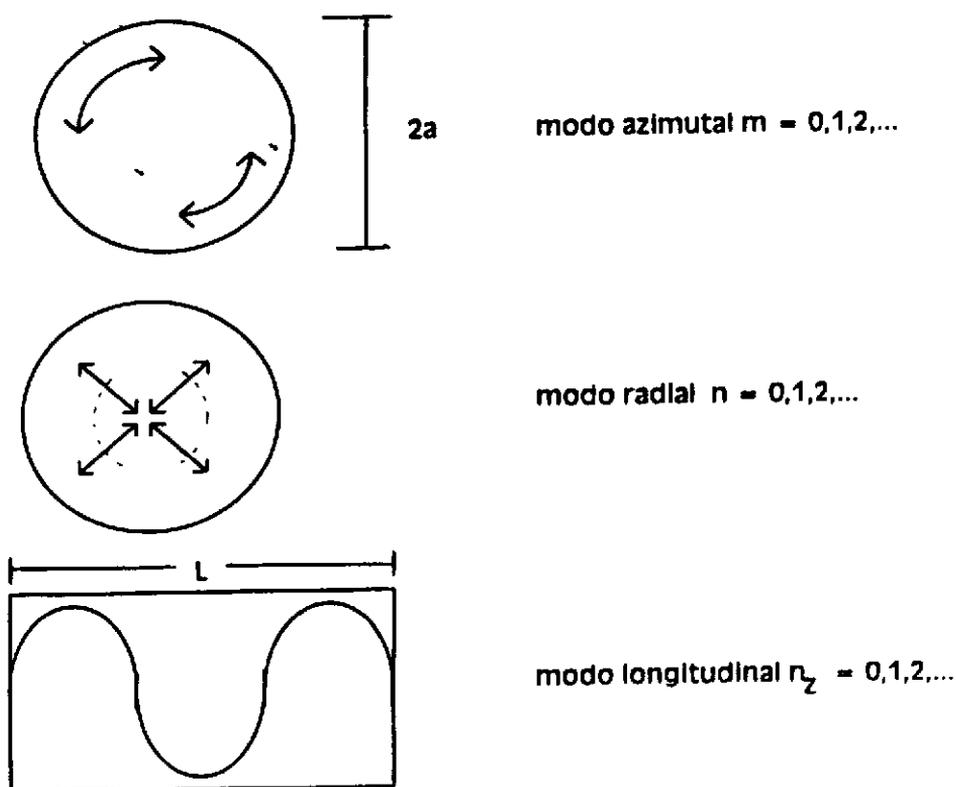


Fig. 5. Modos normais de cela cilíndrica.

Substituindo (45) na equação (34) chega-se a :

$$A_j(\omega) = -i[\omega/(\omega_j^2 - \omega^2)][(\gamma-1)/V_c] \int p_j^* H dV \quad (46)$$

onde a integral, calculada sobre o volume total da cela, representa o acoplamento entre o modo normal p_j e a fonte de calor H . Podemos ver que, quando a frequência de modulação se aproxima da frequência de ressonância do sistema, a amplitude tende a infinito, não sendo, portanto, uma solução fisicamente razoável. Isto se deve à não computação das perdas para atingir tal solução. Pode-se corrigi-la incluindo um termo de amortecimento descrito por um fator de qualidade Q_j , resultando em :

$$A_j(\omega) = -i[\omega/(\omega_j^2 - \omega^2 - \omega\omega_j/Q_j)][(\gamma-1)/V_c] \int p_j^* H dV. \quad (47)$$

Podemos ainda explicitar a dependência da amplitude dos modos normais com o coeficiente de absorção do gás e a intensidade da radiação incidente na cela. Para isto, apenas substituímos (2) em (47).

$$A_j(\omega) = -i[\omega/(\omega_j^2 - \omega^2 - \omega\omega_j/Q_j)][(\gamma-1)\alpha/V_c] \int p_j^* I dV. \quad (48)$$

Para entendermos melhor (48), vamos considerar o caso em que I é constante sobre todo o volume da cela. Neste caso, a integral se anula para $j \neq 0$ devido à ortogonalidade das funções p_j . O modo de menor ordem, p_0 , tem sua frequência de ressonância $\omega_0 = 0$ e representa uma mudança de pressão constante na cela e também independente da posição. Sob estas condições (48) se reduz a:

$$A_0(\omega) = i\alpha(\gamma-1)I / [\omega + (i/\tau_\tau)]. \quad (49)$$

O tempo τ_τ no denominador é o tempo de amortecimento de p_0 devido à condução de calor do gás para as paredes da cela. Se a cela é cilíndrica com área da base A_c , comprimento total l e volume V_c , então a potência do total do laser é descrita por :

$$W = I V_c / l \quad (50)$$

Isolando o valor de I em (50) e substituindo em (49), obtemos uma nova expressão para $A_0(\omega)$, agora em função da potência do laser :

$$A_0(\omega) = i\{\alpha(\gamma-1)Wl\} / \{\omega V_c [1 + (i/\omega\tau_r)]\}. \quad (51)$$

Apesar de ter sido encontrada supondo que a luz era uniforme sobre todo o volume da cela, esta expressão é válida também para a situação em que a luz não preenche toda a cela. O que acontece, neste caso, de diferente, é que outros modos podem também ser excitados. A expressão (51) é importante pois representa uma situação experimental usual, de sistemas operados em condição de não ressonância.

A equação (51) mostra a dependência direta da amplitude do sinal com a potência do laser de bombeamento e com a absorção do gás. Mostra também a dependência da amplitude do sinal com o inverso da frequência de modulação do laser e do volume total da cela fotoacústica. Estes parâmetros são importantes na análise do desenho do sistema fotoacústico.

III.4 A Detecção do Sinal

Sinais fotoacústicos são gerados e, subsequentemente, detetados no volume fechado da cela. Para isto se usam detetores que transformam pequenas variações de pressão no gás em sinais elétricos. Os principais requisitos destes detetores são alta sensibilidade, baixo nível de ruídos intrínsecos, simplicidade, compacticidade e linearidade de resposta sobre um largo intervalo de frequência. Se tudo isso estiver aliado a um baixo preço de aquisição, ótimo ! A possibilidade de se combinar de modo ótimo os parâmetros do detetor e da cela fotoacústica nos quais a máxima sensibilidade é alcançada é também um fator essencial. O tipo de detecção escolhida, em muitos aspectos, determina as características estruturais específicas do sistema fotoacústico.

Com o desenvolvimento da espectroscopia fotoacústica, uma série de formas de detecção foram usadas. Dentre as mesmas, a prática demonstrou que os microfones de condensador e de eletreto (detetores do tipo capacitivos) são os melhores em celas fotoacústicas gasosas pela simplicidade do desenho que oferecem, pela sensibilidade suficiente, pela possibilidade de miniaturização e fatores operacionais altos [1]. Entretanto, tal tipo de detetor não pode ser aplicado no estudo de meios agressivos ou em sistemas funcionando a altas temperaturas.

As características de resposta em frequência destes tipos de microfones abraçam quase todo o intervalo de frequências de modulação de trabalho, ou seja, de poucos Hz a dezenas de kHz. Microfones de condensador comerciais com sensibilidade acima de 100 mV/Pa e microfones de eletreto com sensibilidade típica de 10 mV/Pa podem ser facilmente usados em experimentos de fotoacústica. Estes dois tipos de microfones com geometrias cilíndrica e plana tem tido boa aceitação.

Os elementos sensitivos destes sensores são membranas elásticas de espessura variando de 1µm a 10 µm. Em microfones de condensador tal membrana é, geralmente, feita de mylar, teflon ou metal e, em microfones de eletreto, por um filme especial de eletreto. Na utilização de microfones planos, a pressão do gás é transferida à membrana do mesmo através de um canal adicional ou simplesmente de um orifício na parede da cela.

Estes microfones são montados de modo que o diafragma fique sujeito a uma alta tensão mecânica radial. A pressão acústica gera o movimento do diafragma, movimento este detetado por uma mudança na capacitância entre o diafragma e uma outra placa fixa, montada atrás deste. Consideraremos, na análise a seguir, apenas o modo de vibração de menor ordem da membrana do diafragma por ser o que causa mudanças significativas na capacitância. Este modo corresponde a uma curvatura da membrana como um todo, formando uma calota esférica. O deslocamento médio do diafragma em relação à posição em que este forma um plano é de metade do deslocamento do seu ponto central. Conforme veremos a seguir, a posição em que o diafragma forma um plano não corresponde à sua posição de equilíbrio.

Sendo o deslocamento médio da membrana dado por x , então, na condição de oscilação do modo de menor ordem, temos a equação para esta coordenada :

$$m d^2x/dt^2 + \delta_m dx/dt + K_m x = F \quad (52)$$

onde m é a massa da membrana elástica, δ_m o amortecimento, K_m a força de restauração e F a força externa aplicada sobre a mesma. A força externa é

composta de duas partes : 1) a força resultante da pressão do gás, dada por $p_m A_m$ - onde p_m é a pressão média sobre o diafragma e A_m é a área do mesmo - e 2) a força resultante de uma voltagem de polarização V_B . A força originada da aplicação de uma voltagem de polarização causa um deslocamento x_o do diafragma da sua posição de equilíbrio dado por :

$$x_o = C_m V_B^2 / K_m d \quad (53)$$

onde d é a distância entre o diafragma e a placa fixa quando não está polarizado, K_m é uma força de restauração devido à tensão mecânica aplicada sobre a membrana e C_m , a capacitância do microfone não polarizado, dada por :

$$C_m = \epsilon_o A_m / d \quad (54)$$

A força de restauração aplicada sobre a membrana do microfone está relacionada com a tensão mecânica T_m segundo a relação

$$K_m = 8\pi T_m \quad (55)$$

e tem a função de prevenir que a voltagem de polarização coloque o diafragma em contato com a placa fixa. Pode-se definir um volume equivalente do microfone como

$$V_m = \gamma P_o A_m^2 / K_m \quad (56)$$

onde P_o representa a pressão de trabalho. Este volume pode ser entendido como o volume de uma coluna de ar que geraria a força de restauração K_m na ausência de tensão mecânica sobre o diafragma.

A voltagem de saída produzida pelo microfone na entrada de um amplificador de alta impedância, sob as condições acima, é descrita por :

$$V_s = p S_m [1 - \omega^2 / \omega_m^2 - i\omega / \omega_m Q_m]^{-1}. \quad (57)$$

Nesta expressão ω_m representa a frequência de ressonância do microfone, que usualmente se situa na faixa de alguns kHz (L. B. Kreuzer[35] cita por exemplo um microfone de condensador B&K 4144 com frequência de ressonância de aproximadamente 8.3 kHz). Q_m é o fator de qualidade e S_m , a sensibilidade para circuito aberto. Estes três valores são descritos, respectivamente, por :

$$\omega_m = [K_m/m]^{1/2}, \quad (58)$$

$$Q_m = [mK_m/\delta_m^2]^{1/2}, \quad (59)$$

$$e \quad S_m = V_B V_m / d\gamma P_0 A_m. \quad (60)$$

Como pode-se ver S_m é a razão V_s/p_m no limite $\omega \ll \omega_m$.

O sinal elétrico gerado pelo microfone, como resultado de uma pressão acústica, pode ser calculado substituindo-se o valor apropriado de pressão p na expressão (57). No cálculo desta pressão acústica, através de (33), é preciso se levar em conta que a presença do microfone afeta os modos normais da cela na posição onde ele se encontra, precisando-se tomar o cuidado com a condição de contorno utilizada para tal posição. Segundo Kreuzer, que analisa esta situação em [35], o caso em que o volume da cela é pequeno pode ser tratado de uma maneira simplificada, desenvolvida parcialmente a seguir.

Se a cela é suficientemente pequena e a frequência de modulação é muito menor que a primeira frequência de ressonância da cela e a frequência de ressonância do microfone, então a pressão independe da posição na cavidade e o microfone aparecerá como um volume adicional V_m somado ao volume desta. Neste caso reescrevemos (51) como

$$A_0(\omega) = i\{\alpha(\gamma-1)Wl\} / \{\omega(V_c+V_m) [1 + (i/\omega\tau_T)]\}. \quad (61)$$

Também podemos escrever, comparando (57), (60) e (61), a expressão para V_s no limite $\tau_T^{-1} \ll \omega \ll \omega_m$:

$$V_s = i[(\gamma-1)\alpha Wl/\omega\gamma P_0 A_m][V_B/d][V_m/(V_c+V_m)] \quad (62)$$

ou, então, em termos de S_m ,

$$V_s = i[(\gamma-1)\alpha Wl/\omega][S_m/(V_c+V_m)] \quad (63)$$

Esta equação descreve as condições encontradas em muitos detetores fotoacústicos e provê meios de avaliar o efeito de mudanças no desenho dos sistemas sobre as amplitudes dos sinais. Algumas importantes dependências aparecem, como com o inverso do volume da cela.

III.5 As Fontes de Ruído e o Desenho dos Sistemas

As fonte de ruído

Em cada uma das etapas da geração do sinal fotoacústico (veja a figura 6), desde a geração e modulação da radiação laser de bombeamento até a amplificação do sinal obtido do microfone, existirão mecanismos que irão adicionar ruído e degradar a habilidade de detetar um pequeno sinal. Tal habilidade é de fundamental importância para certas aplicações da fotoacústica tal como a detecção de poluentes atmosféricos.

Também podem ser adicionados sinais de fundo, que diferenciaremos do ruído de fundo. Podemos definir sinal de fundo como os sinais fotoacústicos cuja geração está ligada à absorção de parte da potência do laser de bombeamento por elementos do sistema que não o "material" de interesse. Podemos citar como tais elementos as janelas e paredes da cela fotoacústica, bem como impurezas com bandas de absorção na região espectral utilizada.

Vamos, aqui, isolar alguns destes mecanismos, procurando, sempre que possível, quantificá-los.

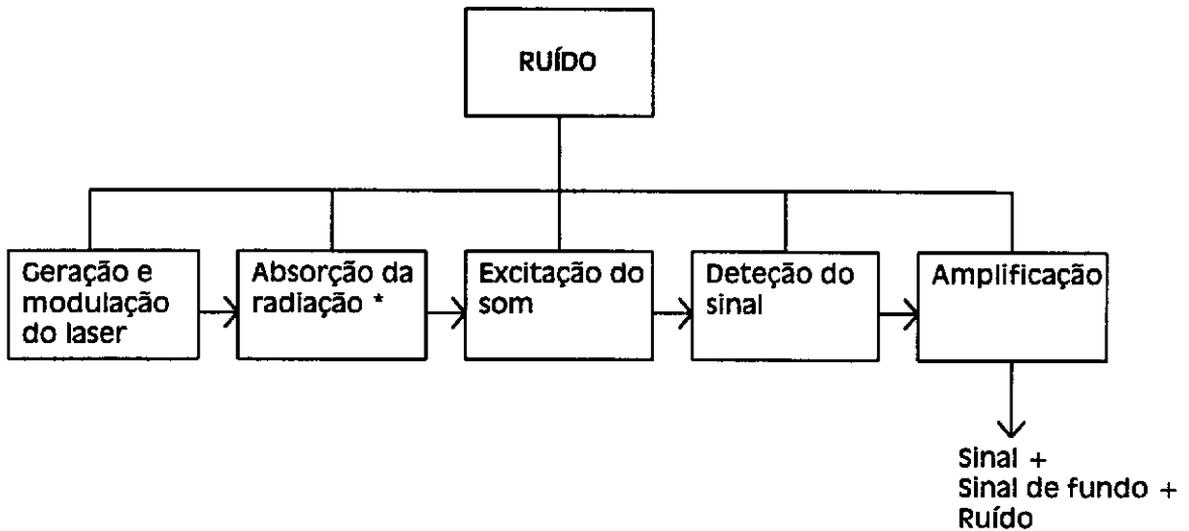


Fig. 6. Os passos na geração de um sinal fotoacústico - adição de ruídos.
 (* adição de sinais de fundo).

Ruído de flutuação térmica.

Os modos acústicos normais de uma cavidade fotoacústica para gases também podem ser excitados por flutuações térmicas. Estas produzem uma fonte de ruído que limita a sensibilidade na detecção de sinais acústicos. Cada modo tem uma energia média de excitação kT . O espectro da potência de ruído é dado por :

$$|A_{jn}(\omega)|^2 = [4\rho_0 c^2 kT / V_c] \{ \omega_j Q_j [(1 - \omega^2 / \omega_j^2)^2 + (\omega / \omega_j Q_j)^2] \}^{-1} \quad (64)$$

onde ρ_0 é densidade de moléculas (e/ou átomos) da amostra. Apesar desta função variar com Q_j , a sua integral sobre a frequência (resultando na energia média de excitação) permanece constante. Logo, quando o fator de qualidade aumenta, a potência de ruído se desloca para formar uma banda menor em torno da frequência de ressonância do sistema. No caso em que a frequência é bem abaixo da frequência de ressonância do modo, $\omega \ll \omega_j$, a função se reduz a :

$$|A_{jn}(\omega)|^2 = [4\rho_0 c^2 kT] / [V_c \omega_j Q_j] \quad (65)$$

Isto mostra que, no caso de modulação em frequências bem abaixo das frequências de ressonâncias dos modos normais da cela, podemos reduzir o efeito do ruído devido a flutuações térmicas aumentando o fator de qualidade. Esta é fonte de ruído intrínseca ao sistema, ou seja, não pode ser eliminada. Determina, portanto, a sensibilidade final de um sistema fotoacústico.

Ruídos de aparelhos elétricos

C. D. Motchenbacher e F. C. Fitchen discutiram em [41] os mecanismos de geração de ruído associados a microfone e amplificador, analisando em separado as principais fontes de ruído elétrico. Inicialmente consideraremos que os ruídos desta natureza associados ao amplificador podem ser desprezados. Nesta condição, as principais fontes de ruído elétrico são o ruído de Johnson e o ruído de baixa frequência.

O ruído de Johnson está relacionado com flutuações na densidade de elétrons nos condutores. A tensão quadrática média devido a ruído de Johnson para um dado circuito elétrico de impedância Z_c é dada por $\langle V_n^2 \rangle = 4kT \operatorname{Re}[Z_c]$. L. B. Kreuzer [35] descreve um modelo mecânico para o microfone e um modelo elétrico para microfone + amplificador, com os quais analisa as fontes de ruído. Com o modelo elétrico mostra que o ruído de Johnson, quando consideradas apenas as perdas do microfone, é dado por :

$$|V_{sn}(\omega)|^2 = [4\rho_0 c^2 k T S m^2] / [V_m \omega m Q_m (1 + V_m/V_c)^2] \quad (66)$$

e que esta fonte de ruído está associada ao amortecimento do diafragma do microfone. Outra fonte de ruído de Johnson está associada à polarização do microfone.

O ruído de baixa frequência é também chamado de ruído $1/f$ pois a tensão devido a este ruído varia inversamente com a frequência de modulação. Este tipo de ruído é observado em transistores, diodos, resistores, termistores, etc.

Como todo componente elétrico é uma fonte potencial de ruído, um aparelho tal como um amplificador, que contém muitos destes componentes elétricos é de difícil análise do ponto de vista de ruídos. Portanto um modelo para as fontes de ruído é útil neste caso. Motchenbacher e Fitchen utilizam o modelo a seguir, presente na figura 7, para representar o amplificador.

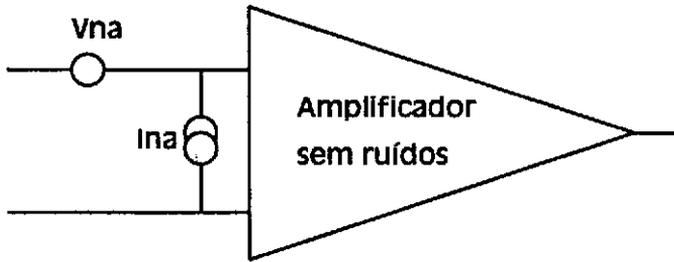


figura.7. Modelo para o amplificador [41].

O ruído do amplificador é completamente representado por um gerador de tensão V_{na} de impedância nula em série com a porta de entrada, por um gerador de corrente de impedância infinita em paralelo com a entrada e por um termo que correlaciona ambas as fontes de ruído. Quando os geradores de tensão e de corrente são independentes entre si, o termo que os correlaciona se anula. Cada um dos três termos pode ser dependente da frequência. L. B. Breuzer [35], baseado em um modelo deste tipo, mostra que a contribuição do amplificador para a tensão devido à ruídos elétricos é dada por :

$$|V_{tna}|^2 = |V_{na}|^2 + |I_{na}|^2 / \omega^2 C_m^2 \quad (67)$$

Embora não tenhamos um conhecimento do nível de ruído elétrico, por desconhecimentos de certos parâmetros do sistema, principalmente do microfone, já que o microfone usado é do tipo comercial e não vem com especificações, estimamos que este seja aproximadamente da mesma ordem de grandeza que o ruído de flutuação térmica.

Sinal de Fundo da Janela

O aquecimento periódico da(s) janela(s) da cela fotoacústica, como resultado da absorção parcial da radiação de bombeamento, produz um sinal de fundo detetável. Este sinal de fundo, que interfere na detecção do sinal fotoacústico desejado, é citado na literatura como tendo por origem dois mecanismos principais

de absorção : um volumétrico (por todo o volume da janela) e outro superficial. Em seus artigos. H.S. Bennett e R.A. Forman procuram determinar as condições em que um ou outro mecanismo prevalece, já que ambos sempre ocorrem [42,43,44,45].

A. Rosencwaig e A. Gersho, com base em experimentos utilizando materiais que apresentam baixo nível de adsorção superficial, determinaram que a fonte primária de um sinal fotoacústico em sólido (seria o caso do sinal de fundo da janela) é devido ao fluxo periódico de calor do sólido para uma pequena camada de gás em contato com sua superfície [46]. Desprezam, ao contrário de J.G. Parker [47], a contribuição da camada de gás adsorvida na superfície da janela. Nesse sentido, segundo V.P. Zharov e V.S. Letokhov, o uso de materiais higroscópicos como NaCl e KBr, por exemplo, como janelas transparentes à radiação infravermelha implica na dominância da absorção superficial (devido ao gás adsorvido) para a geração do sinal de fundo para esta faixa do espectro eletromagnético [33].

Voltando a Rosencwaig e Gersho, é preciso notar que, embora o mecanismo primário de absorção seja volumétrico, dependendo de certas características do material (coeficiente de absorção, condutividade térmica, densidade e calor específico), a geração do sinal de fundo está relacionada com a absorção que ocorre em uma pequena camada superficial da janela. Esta afirmação casa com a idéia de Bennett e Forman de que, para materiais de baixo coeficiente de absorção, a contribuição do calor que se difunde por grandes distâncias dentro da janela é pequena se comparada às contribuições devidas às regiões próximas à interface janela-gás e nesta interface [45]. No caso do seleneto de zinco, de que são compostas nossas janelas e que seria caracterizado como ópticamente transparente e termicamente espesso, seria esta a situação encontrada. Confirmamos experimentalmente esta nossa expectativa sobre a origem do sinal de fundo da janela.

A camada de gás que recebe o calor tem sua espessura relacionada com o comprimento de difusão térmica do gás e é estimada em alguns poucos milímetros para uma frequência de modulação de 100 Hz [46]. A componente da temperatura que é dependente do tempo atenua-se rapidamente com o distanciamento da janela e, depois desses poucos milímetros, ela já está praticamente eliminada. Assim, só essa pequena camada de gás é capaz de responder a esta variação periódica de temperatura, funcionando como um pistão vibratório que cria o sinal acústico detectado pelo microfone.

Na prática, o sinal de fundo proveniente da janela é o "ruído" predominante na maioria dos experimentos de fotoacústica em gases, apresentando magnitude de duas ordens de grandeza superior ao de ruídos de natureza elétrica [21,11]. Por isso, torna-se importante o desenvolvimento de novas configurações para os sistemas fotoacústicos, na tentativa de eliminar, ou pelo menos reduzir, o

sinal de fundo das janelas. Entre as propostas constantes na literatura para a minimização do sinal de fundo desta natureza estão a utilização de celas de formatos especiais, por vezes complexos [7,48], o uso de abafadores e de celas de dois caminhos de tamanhos distintos para a radiação de bombeamento [49], o uso de sistemas compostos por mais de uma cela, uma contendo o gás absorvedor e uma cela de referência (com gás não absorvedor apenas) [11,49].

Sinal de Fundo da Amostra

Pode existir um sinal de fundo devido a absorções que ocorram dentro da amostra, mas por elementos indesejados. Estas absorções podem estar ligadas , entre outras coisas, à presença de impurezas cujas bandas de absorção sejam próximas à do gás de interesse e à absorção devido a bandas quentes (hot bands) de gases diferentes do gás em estudo. Reduzimos o efeito deste tipo de sinal de fundo escolhendo a molécula e a linha do laser para o seu bombeamento. Também outro fato relevante é que, como estamos fazendo a caracterização de sistemas, usamos, em geral quantidades relativamente grandes do gás de interesse; Isto, porém, não pode ser feito em certos casos, como na determinação da sensibilidade do sistema.

O Desenho de Sistemas Fotoacústicos

No que se refere ao desenho de sistemas fotoacústicos, o desenho ótimo dependerá da finalidade do sistema. A crescente necessidade de sistemas de detecção (não apenas fotoacústica) de espécies moleculares em baixas concentrações, como é o caso dos poluentes atmosféricos, implicou e implica na análise da sensibilidade deste instrumentos. Busca-se continuamente ampliar a aplicabilidade através de melhorias no desempenho dos sistemas de detecção. Entre outras coisas, essas melhorias passam, no caso de sistemas fotoacústicos, não só pela otimização da sensibilidade, mas esta é da maior importância. Discutiremos aqui esta questão.

O fator S/N

Como exemplo, uma situação comum é a de um sistema cuja fonte de radiação é um laser de potência fixa W e cujas características satisfazem as condições para que as equações (63) e (66) sejam válidas. Como o propósito do sistema é o de medir espécies moleculares com a maior sensibilidade possível, então o desenho deve ter como objetivo otimizar a razão Sinal/Ruído (S/N - Signal to Noise ratio).

Considerando-se que o ruído da amplificação possa ser desprezado, então a razão S/N pode ser calculada das relações (56) e (60), (63) e (66), resultando na expressão:

$$(S/N)^2 = [(\gamma-1)^2(\alpha W)^2][4kT\omega^2\Delta f]^{-1}[A_m/V_c]^2[\omega_m Q_m/K_m] \quad (68)$$

O fator $(\gamma-1)^2$, que está relacionado a propriedades térmicas da amostra através de γ - quociente entre os calores específicos a pressão e volume constantes C_p/C_v , pode ser aumentado através da seleção de gases "buffer" monoatômicos como He e Ar, ao invés da utilização de N₂ ou ar. Isto, é claro, não é possível em experimentos de poluição atmosférica que analisam amostras reais, situação na qual o gás buffer (ar) não pode ser alterado, sendo o valor de γ fixo. O denominador kT sugere manter a temperatura o mais baixa possível, desde que se observando a não condensação dos gases. A diminuição da temperatura reduz o movimento aleatório - Browniano - das moléculas do gás, obtendo-se um menor ruído de natureza térmica e, conseqüentemente, uma maior razão S/N.

O fator $[A_m/V_c]^2$ pode ser entendido como um coeficiente de acoplamento entre o microfone e a cela fotoacústica. Neste termo, A_m , V_c e l representam, respectivamente, a área do microfone, o volume e o comprimento da cela. Tal fator pode ser reescrito na forma $[A_m/A_c]^2$ para uma cela cilíndrica de área de seção reta A_c ($V_c = lA_c$). Assim, a razão S/N pode ser maximizada tomando-se a maior relação A_m/A_c . Ou seja, quanto maior o raio da cela em comparação ao do microfone menor a razão S/N.

O fator $[\omega_m Q_m/K_m]$, onde ω_m , Q_m e K_m são a frequência de ressonância, fator de qualidade mecânico e constante de mola do diafragma, respectivamente, do microfone utilizado é considerado um fator não ajustável pois, como usamos microfones comerciais nos experimentos, não temos meios de alterar os parâmetros do mesmo.

Quanto à frequência de modulação, a expressão (68) mostra que a razão sinal/ruído cresce quando ω decresce. Isto sugere operarmos na menor frequência de modulação possível, quando não queremos condição de cela ressonante.

Finalmente, depois da análise destes vários fatores que entram na expressão da razão S/N, é preciso considerar o caso em que a operação do sistema fotoacústico é ressonante. Neste, a razão sinal/ruído é multiplicada pelo fator de qualidade (na ressonância), indicando um ganho na utilização de sistemas ressonantes.

Quando o ruído de amplificação é considerado, temos uma análise mais complexa, situação discutida por L. B. Kreuzer [35]. Neste caso, o desenho ótimo dependerá da natureza do ruído do amplificador.

Desse modo, a razão S/N é um parâmetro importante para a otimização de sistemas fotoacústicos pois mostra como devem ser variadas algumas condições de operação ou características estruturais do próprio sistema para a obtenção de maior sensibilidade. No nosso caso, os parâmetros ajustáveis são, basicamente, a potência do laser utilizado e a frequência de modulação (implicando no modo de operação da cela também). Em um caso especial alteramos as dimensões de uma cela. A potência do laser pode ser alterada diretamente através de mudanças nas características do laser (na proporção da mistura ativa, na voltagem de descarga sobre o gás) na variação do comprimento da cavidade com a varredura do PZT ou na utilização de bloqueadores como uma íris. Do mesmo modo, a frequência de modulação pode ser alterada diretamente mudando-se a velocidade da pá do "chopper" (modulador mecânico). A dimensão pode ser alterada, conforme veremos adiante, pela utilização de um sistema na forma de uma ou mais passagens, mas tal alteração foi feita em apenas uma das celas utilizadas neste trabalho.

O fator NEP

Um outro parâmetro, equivalente à razão sinal/ruído, que ajuda na caracterização da sensibilidade de um sistema fotoacústico é a potência equivalente de ruído (Noise Equivalent Power - NEP). A NEP de um detetor fotoacústico é a quantidade de potência que deve ser absorvida pelo gás para produzir uma amplitude de sinal igual à amplitude de ruído, determinada por (65). A potência absorvida que gera esse sinal é :

$$NEP = \alpha W I \quad (69)$$

Tomando a expressão (68) e fazendo $S/N = 1$, ou seja, igualando as amplitudes de sinal com a de ruído de flutuação térmica, encontramos

$$NEP = [2(kT\delta_m)^{1/2}\omega V_c] / [A_m(\gamma-1)] \quad (70)$$

lembrando que δ_m representa o amortecimento do diafragma do microfone. Dessa forma, a maximização da razão sinal/ruído (S/N) é análoga à minimização da potência equivalente de ruído (NEP).

Como a NEP e a razão sinal/ruído estão interligadas entre si , é claro que, como em condições de operação ressonante de sistemas a razão S/N é multiplicada pelo fator de qualidade da ressonância, no cálculo da NEP acontece justamente o inverso; ou seja, no caso de operação ressonante, a NEP deve ser dividida pelo fator de qualidade.

O fator α_{eq}

É interessante calcular também o fator que denominamos coeficiente de absorção mínimo equivalente, que podemos descrever matematicamente através da relação :

$$\alpha_{eq} = NEP / (Wl) \quad (71)$$

sendo W a potência do laser e l o comprimento de absorção da radiação de bombeamento pela amostra. Neste caso, estamos levando em conta os diferentes comprimentos das celas fotoacústicas, o que não acontece na análise da NEP . Assim, dois sistemas de valor de NEP iguais podem ter valores diferentes de coeficiente de absorção mínimo equivalente devido a diferenças no comprimento (para um mesmo valor de W).

Capítulo IV : Sistemas Experimentais e Resultados

IV.1 O Arranjo Experimental

O arranjo experimental básico utilizado em nossos experimentos está apresentado na figura abaixo. Como se pode ver, consiste de um laser de CO₂ cuja radiação, modulada em intensidade por um "chopper" mecânico (modelo SR540 da Stanford Research Systems), incide na cela fotoacústica. O sinal fotoacústico obtido é enviado a um amplificador do tipo Lock-in (SR530, Stanford Research Systems), juntamente com a referência do "chopper", para sua análise. De uma forma geral os sinais foram registrados conjuntamente com a curva de ganho do laser de CO₂, obtida da aplicação de uma tensão na cerâmica piezoelétrica (PZT) que serve de suporte para o espelho de saída do laser. Com isso conseguimos uma varredura fina da frequência do laser em torno do centro da linha de emissão. Com esse tipo de registro podemos determinar a largura da linha referente à absorção de radiação pelas moléculas, bem como o "offset" em relação ao centro da linha de emissão do laser de CO₂. Para valores de baixa pressão utilizadas em parte dos testes e calibrações que apresentaremos a seguir, a largura de linha está associada ao efeito Doppler, podendo ser comparada ao seu valor calculado teoricamente.

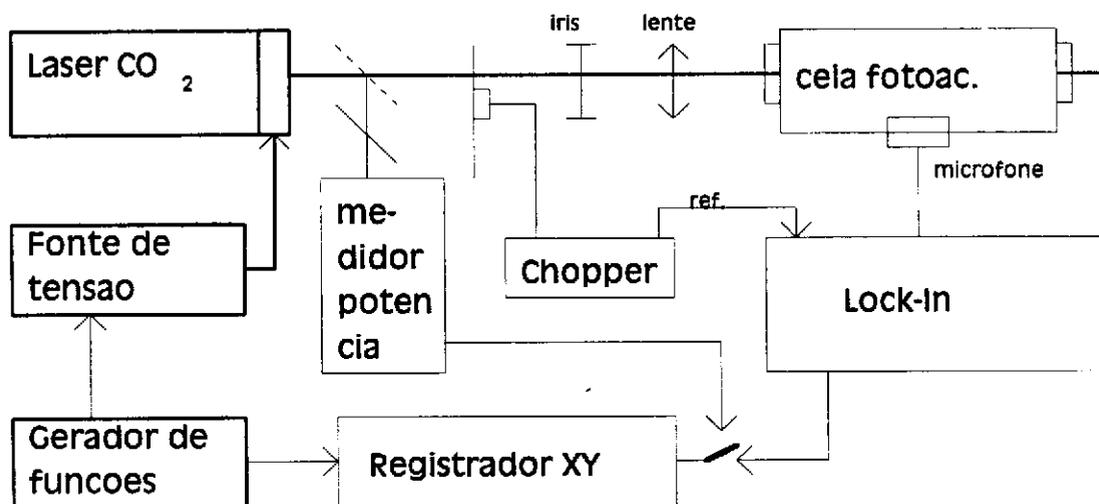


Fig. 8. Arranjo experimental típico utilizado.

O Laser de CO₂

Devemos nos deter na descrição do laser de CO₂ que foi construído e utilizado no laboratório, o qual possui características especiais, de importância para a espectroscopia molecular [50]. É um laser de guia de onda, cuja configuração de cavidade permite a operação do laser a pressões mais altas que as dos lasers convencionais. Em lasers convencionais a largura de linha é alargada por efeito Doppler, sendo geralmente da ordem de 50 a 60 MHz, enquanto que, para um laser de guia de onda, no qual o alargamento é devido a colisões, a largura de linha depende da pressão de operação, em geral superando a largura devido ao efeito Doppler. Isso permite, a princípio, uma maior sintonizabilidade em frequência do laser.

Além da sintonizabilidade, algumas das características dos lasers de CO₂ de interesse à espectroscopia molecular são a alta eficiência desta fonte de radiação aliada a uma potência de saída alta (para este tipo de aplicação) e a coincidência com uma série de linhas de absorção de moléculas importantes no que diz respeito tanto à geração de linhas laser na região espectral do infravermelho longínquo (metanol e suas formas isotópicas, por exemplo) quanto ao próprio processo de poluição da atmosfera (ozônio, amônia, etileno e etanol entre outras [7]).

O laser de CO₂ utilizado (vide figura 9) foi montado com um tubo capilar de quartzo de 3mm de diâmetro interno e 50 cm de comprimento como guia de onda, por onde flui uma mistura gasosa de CO₂:N₂:He a pressões variando entre 60 e 120 Torr. A refrigeração é feita com uma mistura de álcool e etileno-glicol refrigerada que passamos por uma camisa que envolve o tubo. Uma fonte de alta tensão (0 - 15 kV) estabilizada em corrente (0 - 20 mA) é utilizada para a descarga elétrica que ocorre em uma região de aproximadamente 37 cm ao longo do tubo. Com cavidade ótica utilizando uma rede de difração de 150 linhas/mm (para a separação de cada uma das linhas de emissão do laser) e uma janela 90% refletora de seleneto de zinco, ZnSe, 9 watts são obtidos para as linhas de maior ganho, sendo a potência típica para as linhas utilizadas de 5 watts. A largura de ganho correspondente ao "Free-Spectral-Range" da cavidade é de cerca de 290 MHz, o que determina a sintonizabilidade em torno do centro da linha.

Como já dissemos, a varredura fina em torno de cada linha de emissão é feita através da aplicação de tensão no PZT, que suporta o espelho de saída. Este tipo de material tem a característica de dilatar-se ou comprimir-se quando sujeito a uma tensão. Assim, estamos alterando o comprimento da cavidade enquanto aplicamos esta tensão no PZT.

Na figura 10 apresentamos um registro típico dos obtidos nos experimentos, mostrando a curva de ganho para a linha 10R(18) do laser de CO₂ e o sinal fotoacústico .

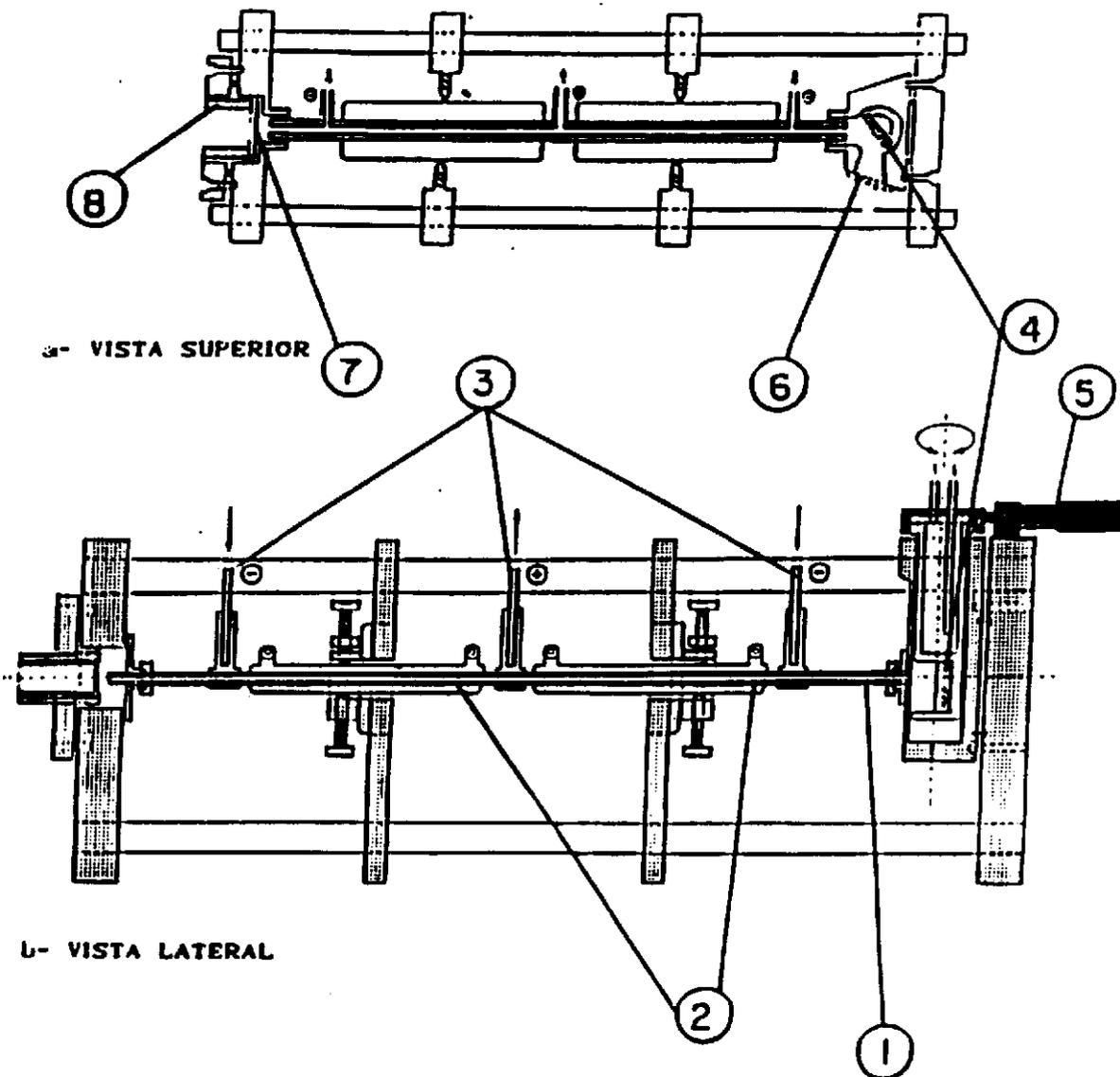


Fig. 1 - Laser de CO₂ WG. a) Vista Superior, b) Vista Lateral, 1 - capacitor de quartzo, 2 - câmaras de refrigeração, 3 - eletrodos/entrada-saída de gases, 4 - rede de difração, 5 - micrômetro, 6 - saída de ordem zero, 7 - espelho de saída, 8 - PZT.

Fig. 9. O laser de CO₂ construído.

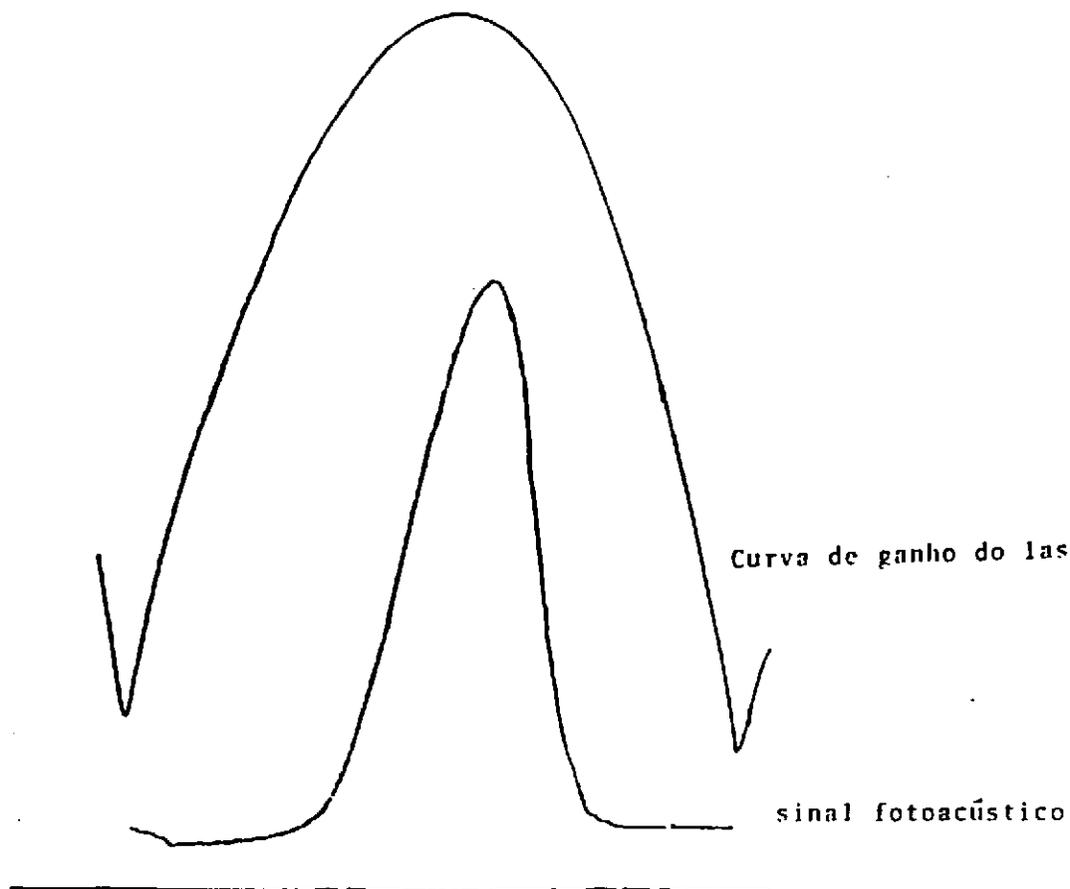


Fig. 10. Um exemplo de registro obtido.

A importância do uso de lasers deste tipo para a espectroscopia fotoacústica é que permite a detecção de espécies moleculares que apresentem absorção em "offsets" (diferença de frequência entre o centro da linha de emissão e o centro da linha de absorção) superiores aos 60 MHz dos lasers convencionais. Como o conjunto de absorções de uma dada molécula corresponde à sua "impressão digital", com um laser de maior sintonizabilidade estamos ampliando a quantidade de linhas que podem ser acessadas para a determinação desta digital e, conseqüentemente, favorecendo ainda mais uma possível medição de mais de uma espécie molecular simultaneamente, fator de grande relevância para o estudo de poluentes atmosféricos. Em dois trabalhos, Henningsen e seus colaboradores relatam a aplicação de um laser de largura de linha de 400 MHz na detecção de ozônio [51], amônia [52] e C_2H_4 [53]. Em nosso laboratório, um laser de CO_2 deste tipo tem sido de extrema importância não apenas para a espectroscopia fotoacústica de moléculas, mas também para a obtenção de novas linhas laser IVL (em especial, de metanol e suas formas isotópicas) e na medida direta de frequências [54].

Os Sistemas Experimentais

Neste trabalho utilizamos basicamente três tipos de sistema fotoacústico : 1) uma cela do tipo Fabry-Perot de grande volume; 2) uma cela do tipo Ressonador de Helmholtz (a qual possui um desenho especial, apresentado mais a frente) e 3) um sistema composto de duas celas de Helmholtz para uma medida diferencial, uma contendo uma mistura com algum gás absorvedor e outra como cela de referência. Em qualquer destas configurações há sempre entradas para uma bomba de vácuo, para um medidor de pressão e para um recipiente contendo o gás absorvedor a ser usado. Antes de uma descrição detalhada das celas e sistemas, apresentaremos dados referentes aos microfones utilizados e calibração destes.

A Calibração dos Microfones

O primeiro passo na determinação das características dos sistemas fotoacústicos utilizados consistiu na caracterização dos microfones. Em nossos experimentos utilizamos microfones de eletreto comerciais de dois contatos elétricos, de baixo custo e sem características especificadas pelo fabricante, sendo, por isso, necessária uma calibração. Esta foi realizada com a ajuda de um microfone Sennheiser KE4-221-A (que denominaremos por microfone padrão), cuja curva de resposta em função da frequência de modulação é dada pela figura 11. Sua sensibilidade nominal é de 10 mV/Pa.

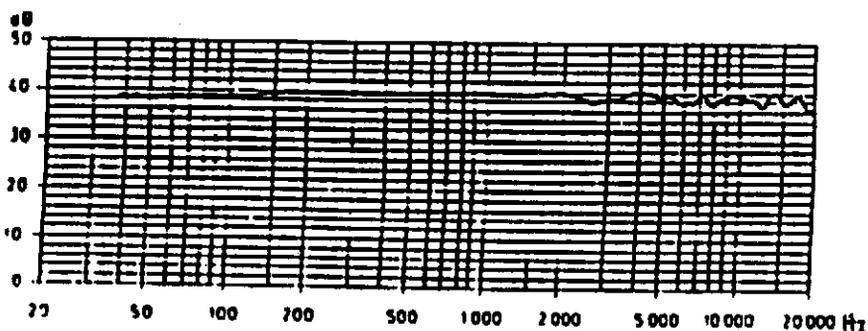


Fig.11. Curva de resposta em frequência para o microfone padrão.

A calibração foi realizada incidindo-se radiação laser em uma cavidade enegrecida, na qual foram acoplados os microfones padrão e comercial, e medindo-se a amplitude de sinais de cada um deles para uma série de frequências de modulação na faixa de dezenas de Hz até alguns kHz. Foi tomado o cuidado de se acoplar os microfones na cela em posições simétricas em relação à fonte de onda sonora, resultante da absorção do laser, para que nenhum apresentasse sinal maior que o outro devido à sua posição dentro da cavidade. A curva de calibração obtida é apresentada abaixo.

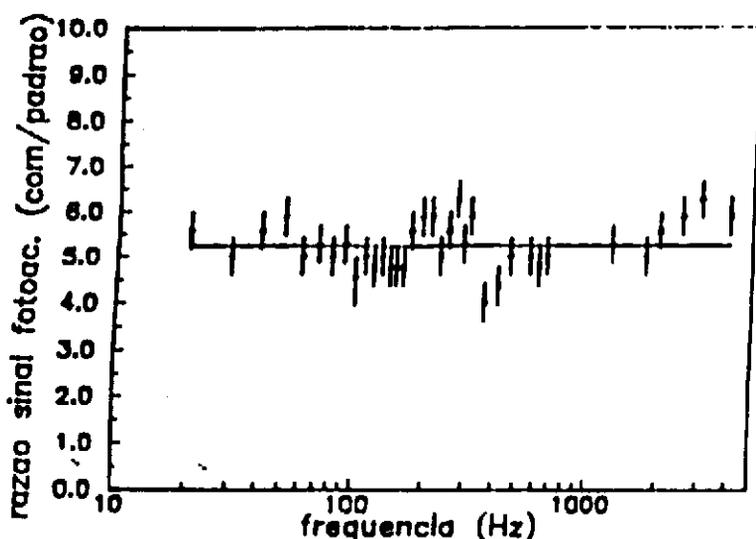


Fig. 12. Curva de calibração do microfone comercial (com.) em relação ao microfone padrão.

Notamos, primeiramente, que apesar de uma certa flutuação aleatória, o microfone comercial não apresenta tendência de crescimento ou decrescimento através do intervalo de frequências utilizado. Como a curva de resposta em frequência para o microfone padrão é linear para esta faixa de frequências de modulação, consideramos a curva de resposta em frequência para nossos microfones como "praticamente" linear também. Por fazermos esta aproximação, e pelo fato do nível de resposta do microfone de eletreto em relação ao microfone padrão ser da ordem de 5, concluímos que o microfone comercial tem uma sensibilidade oscilando em torno de 50 mV/Pa.

Entretanto, há alguns fatores que alteram o nível de resposta dos microfones de eletreto comerciais. Primeiro há as diferenças de fabricação dos mesmos, ou seja, em uma mesma condição de frequência de modulação e com um mesmo circuito de alimentação há microfones que respondem com amplitudes diferentes. Isto se deve provavelmente às diferenças nas tensões mecânicas do diafragma e nos circuitos de amplificação internos ao microfone. Um segundo fator está relacionado com o circuito de alimentação destes microfones, descrito pela figura 13.

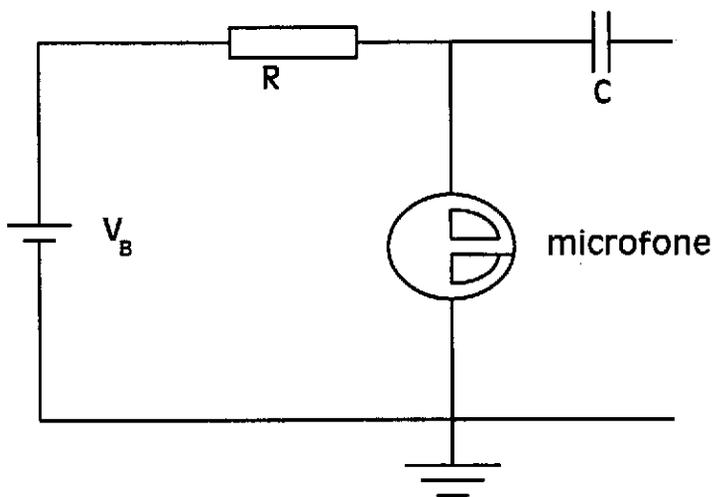


Fig. 13. Circuito de alimentação dos microfones de eletreto.

Com a alteração de parâmetros como a resistência R do circuito de alimentação, podemos obter variações na resposta de um microfone. Decidimos, em nossos experimentos fixar a capacitância em $C = 0,1 \mu\text{F}$ (a alteração da capacitância, o capacitor funcionando como filtro, não altera significativamente o sinal do microfone) e escolher um valor de resistência que maximizasse o sinal. A tensão de polarização V_B é fixa em cerca de 9 V, pois usamos baterias como fonte de tensão. Para um dos microfones utilizados (os outros respondem similarmente, mas podendo apresentar o máximo em uma resistência pouco diferente) obtivemos o resultado apresentado na figura 14.

Torna-se claro que, para a comparação de dois sistemas fotoacústicos, é preciso avaliar o desempenho dos microfones utilizados em cada um deles. Um exemplo típico por nós encontrado foi o do sistema que chamamos de Duplo Ressonador Diferencial de Helmholtz, onde as respostas dos microfones devem ser iguais.

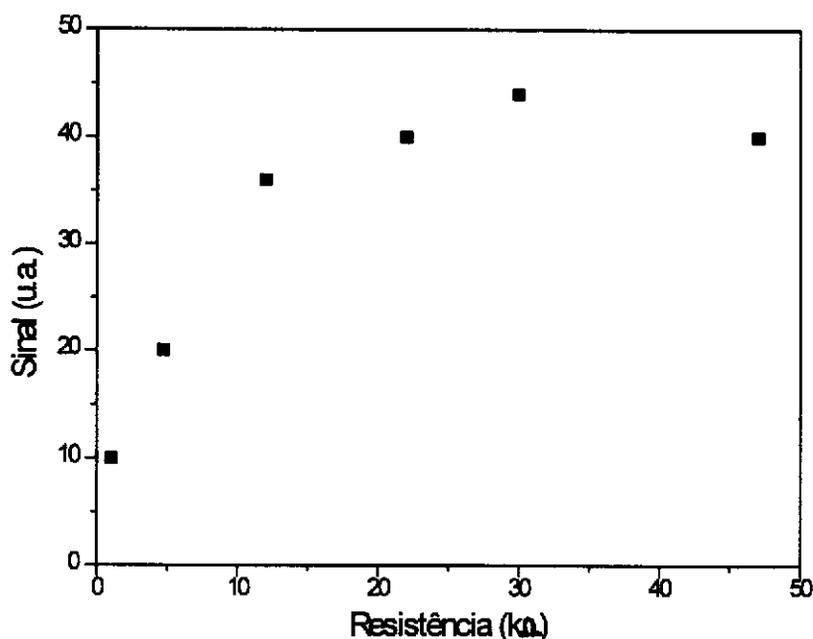


Fig.14. Alteração da amplitude do sinal em função da resistência do circuito de polarização.

As Celas Fotoacústicas

Cavidade Fabry-Perot

O que denominamos cela de Fabry-Perot ou cela IVL consiste de uma cavidade laser para a região do Infravermelho longínquo (IVL). É formada por um tubo de pyrex de 4,7 cm de diâmetro e 44 cm de comprimento, fixo em um suporte de aço inox, formando uma cela no formato indicado pela figura 15. O comprimento total da cavidade é de cerca de 52 cm. O volume total da cavidade é da ordem de 932 cm³, sem os tubos que a conectam à bomba de vácuo, os espaços que a ligam aos microfones e ao recipiente que guarda o gás absorvedor. A motivação para usar tal cavidade, apesar de seu grande volume (lembrando que o sinal fotoacústico apresenta uma dependência com o inverso do volume da cela),

vem de que, em experimentos de geração de linhas laser IVL com a monitoração da absorção da radiação de bombeamento por efeito fotoacústico, notou-se uma grande sensibilidade do sistema, observando-se inclusive sinais devido a efeitos não-lineares [55].

Além disso, havia a possibilidade de usá-la na forma de uma, duas ou múltiplas passagens, pois esta cavidade permite a troca das flanges situadas nas suas extremidades. Nestas flanges podemos acoplar espelhos ou janelas transparentes à radiação do laser de CO₂ (em nosso caso, janelas de NaCl). Isto implica nesta possibilidade de operação em uma passagem (com duas janelas de sal), duas (uma janela de sal e um espelho) ou múltiplas passagens (dois espelhos). Quando a cavidade é usada nesta configuração, um dos espelhos deve ter um pequeno orifício (fechado por uma janela de seleneto de zinco, transparente ao laser de CO₂) para a entrada da radiação de bombeamento na cavidade.

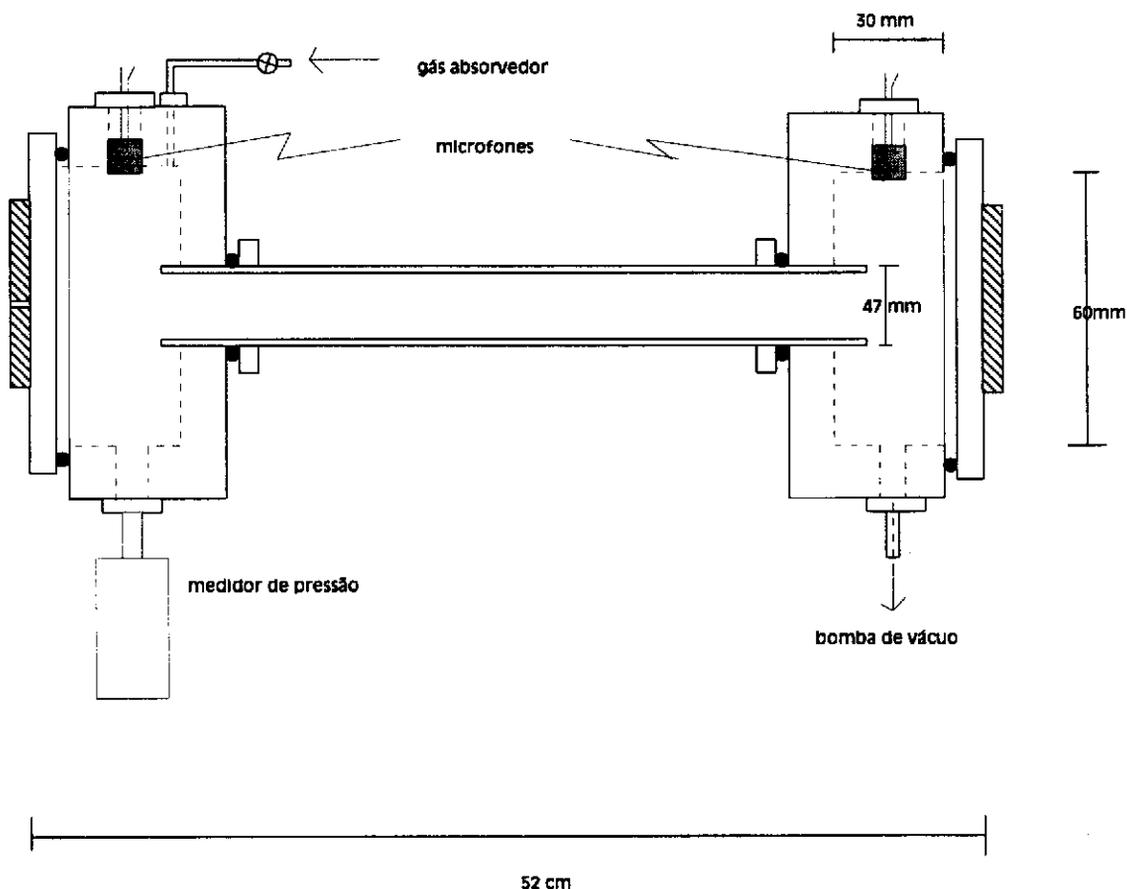


fig.15. Cavidade IVL usada como cela fotoacústica.

O Ressonador de Helmholtz

Explicações acerca do ressonador de Helmholtz podem ser encontradas nos trabalhos de L.E. Kinsler, A.R. Frey, A.B. Coppens e J.V. Sanders [56], J.W.S. Rayleigh [57] e R.S. Quimby, P.M. Selzer e W.M. Yen [58], entre outros que abordam o assunto. Um ressonador de Helmholtz consiste de dois volumes conectados por um tubo de pequeno diâmetro. Considerando os dois volumes (que denominaremos de V_1 e V_2) conectados por um tubo de seção reta σ e comprimento l , temos que este sistema apresenta uma frequência de ressonância típica de sua geometria chamada frequência de ressonância de Helmholtz que é dada pela expressão [39] :

$$f = \frac{V_1}{2\pi} \left[\frac{(V_1^{-1} + V_2^{-1})\sigma}{1 + (\pi\sigma / 2)^2} \right]^{1/2} \quad (72)$$

onde V_s é a velocidade do som. A ressonância de Helmholtz pode ser qualitativamente entendida considerando o gás no tubo que conecta os volumes como um êmbolo que pode se mover através dele. Enquanto este "êmbolo" se move pelo tubo, há a compressão do gás de um lado e a expansão do gás do outro lado. A coluna de gás experimenta uma força de restauração proporcional ao seu deslocamento da posição de equilíbrio. Há também atuando sobre esta coluna de gás uma força dissipativa devido à viscosidade no seu deslocamento. Dessa forma, a oscilação na pressão resultante em cada um dos dois volumes é descrita por um oscilador harmônico amortecido. A frequência para o caso não amortecido é dada por [58] :

$$\omega_0 = V_s \left[\frac{\sigma}{V_r} \right]^{1/2} \quad (73)$$

onde, de novo, σ e l são, respectivamente, a seção reta e o comprimento do tubo que conecta os dois volumes e V_r um volume efetivo definido por :

$$V_r = \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} \quad (74)$$

Neste modelo, a constante de amortecimento é definida por :

$$\gamma = 4\pi\eta / (\rho\sigma) \quad (75)$$

onde η representa a viscosidade e ρ a densidade do gás. A frequência de ressonância e o fator de qualidade Q deste sistema são calculados através das seguintes expressões :

$$\omega_r = (\omega_0^2 - \gamma^2)^{1/2} \quad (76)$$

$$Q = \omega_r / (2\gamma) \quad (77)$$

O ressonador de Helmholtz que construímos utiliza dois volumes iguais ($V_1 = V_2$), os quais chamamos de celas unitárias do ressonador; são cavidades cilíndricas de extremidades cortadas em ângulo de Brewster com diâmetro interno de 9 mm. O comprimento medido sobre o eixo delas é de cerca de 7,9 cm. O tubo que as conecta tem aproximadamente 50 cm de comprimento e 3mm de diâmetro interno. O volume total do ressonador de Helmholtz é, então, cerca de 13,6 cm³.

O interesse no uso de um sistema deste tipo está em que pode ser usado em modo ressonante em uma região de frequências de modulação abaixo da região de frequências relacionadas à ressonância da cela unitária que o compõe. Como se pode ver, através da relação (63), o sinal fotoacústico decresce com o aumento da frequência de modulação. Assim, ao operarmos em frequências mais baixas, aumentamos a amplitude do sinal. O uso da ressonância aumenta ainda mais a amplitude do sinal. Outra vantagem é que, nesta região, mesmo um fator de qualidade relativamente pequeno já permite uma boa discriminação do pico da ressonância, ao contrário da região de altas frequências de modulação, onde é preciso um fator de qualidade maior (em comparação ao primeiro caso) para haver uma boa discriminação do pico da ressonância. Além disso, vemos através de (68) que a razão S/N cresce com a diminuição da frequência de modulação. Estes fatores permitem, a princípio, a aplicação da técnica a menores concentrações de espécies moleculares de interesse. Finalmente, o fato dos sinais gerados em cada extremidade da cela terem fases opostas, devido ao caráter de pistão do ar no tubo que as conecta, permite-nos obter, em uma medida diferencial entre eles, um sinal total duas vezes maior que os sinais de cada uma das extremidades.

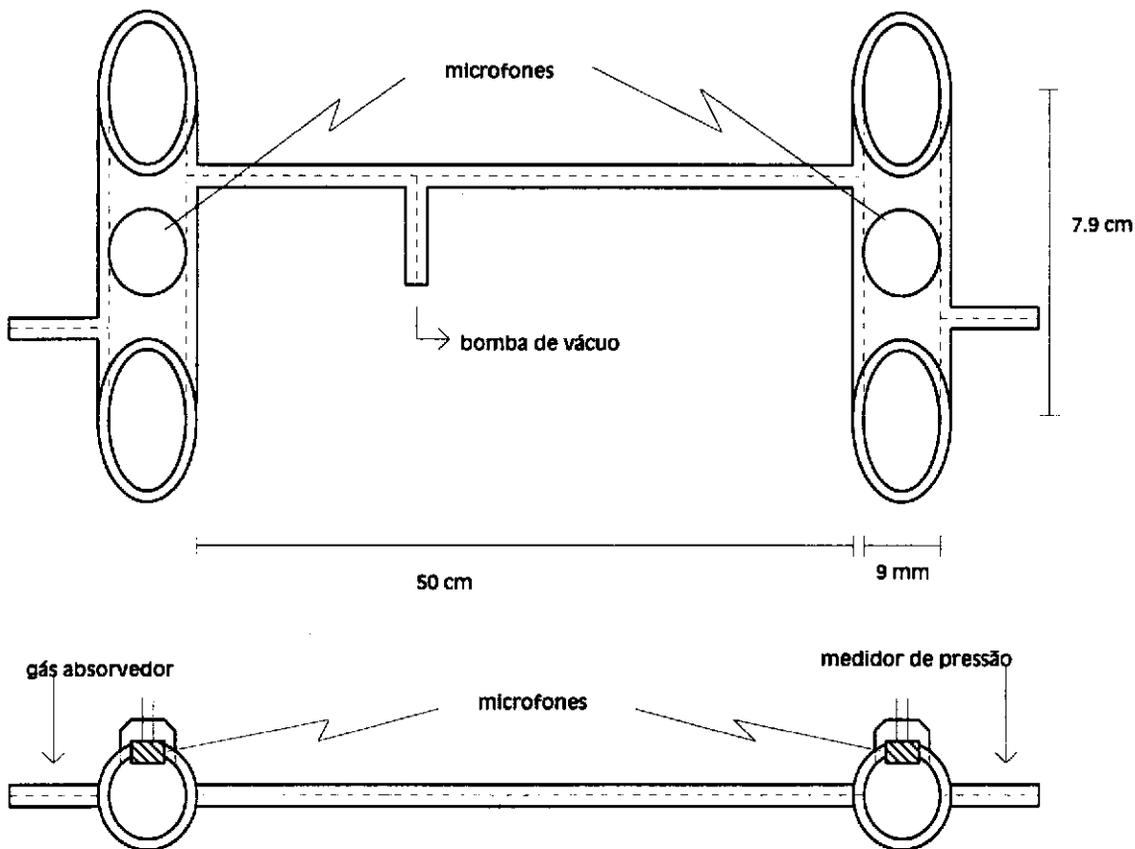


Fig. 16. O Ressonador de Helmholtz construído.

O Duplo Ressonador Diferencial de Helmholtz

O arranjo experimental de duplo ressonador diferencial de Helmholtz (DRDH) que utilizamos como sistema fotoacústico foi proposto por D. Pereira e A. Scalabrin [11]. Consiste de duas celas de Helmholtz (já apresentadas anteriormente) idênticas. Uma delas contém a mistura de um gás absorvedor, em nosso caso usamos metanol ou uma de suas formas isotópicas, com um gás "buffer", sendo usado ar. A outra contém apenas este último. Quando se incide a radiação sobre as celas, obtemos um sinal fotoacústico que, em uma delas tem origem da absorção tanto por parte do gás absorvedor quanto por parte das janelas, paredes e do ar. Na outra, o sinal tem origem da absorção das janelas, paredes e do ar.

A idéia da utilização de um sistema de Duplo Ressonador Diferencial de Helmholtz é a seguinte : como dissemos anteriormente, os sinais dos dois microfones de uma cela de Helmholtz que estão defasados de 180° entre si, podem ser subtraídos um do outro, gerando um sinal diferencial duas vezes maior que o de cada microfone separadamente. Realizando esta medida diferencial na cela com o gás absorvedor obtemos um sinal diferencial que denominamos de S_1 (veja figura 17). Do mesmo modo, realizando uma medida diferencial na cela de referência obtemos um sinal diferencial que denominamos de S_2 . Se trabalharmos estes dois sinais diferenciais S_1 e S_2 de modo a realizarmos uma nova medida diferencial ($S = S_1 - S_2$), eliminaremos, à princípio, o sinal de fundo devido a absorções nas janelas, paredes e gás "buffer", já que esta é a parte comum aos sinais de ambas as celas.

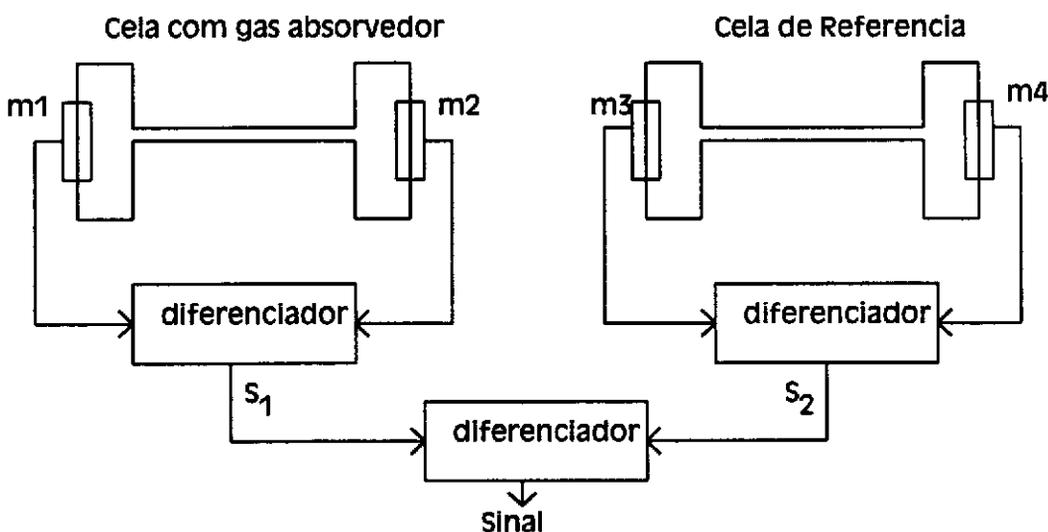


Fig. 17. Esquema do DRDH.

O resultado de toda esta manipulação (se o sistema funciona adequadamente) é a obtenção de um sinal que, além de apresentar uma amplitude maior que a dos microfones individualmente, representa apenas a contribuição do gás absorvedor. Por isso, seria possível, à princípio, eliminar o sinal de fundo, restando apenas como limitantes do sinal detetado os ruídos de natureza elétrica e térmica. Como, para a maior parte dos detetores fotoacústicos, esses ruídos apresentam uma contribuição pequena ao sinal total em relação ao sinal de fundo, estaríamos aumentando a faixa de aplicação dos sistemas fotoacústicos para a detecção de frações menores de gás absorvedor. Isto é de extrema valia no estudo de poluentes atmosféricos, que são presentes no ar em pequenas quantidades.

O esquema experimental para este sistema é ligeiramente diferente do apresentado para as outras celas, sendo representado pela figura abaixo. Note que o "chopper" mecânico é comum a ambas as celas, de modo a obtermos sinais diferenciais em fase entre si. O divisor de feixe utilizado é de germânio permitindo a divisão do feixe de laser de CO₂ em até 50%. As janelas são de seleneto de zinco e sua escolha está relacionada ao fato de, além de serem transparentes ao laser, não serem higroscópicas, facilitando, assim, a realização das medidas. Nos circuitos de polarização dos microfones, ao invés de resistores, utilizamos potenciômetros desempenhando sua função (como resistências variáveis), o que permite uma certa liberdade na determinação da amplitude dos sinais obtidos.

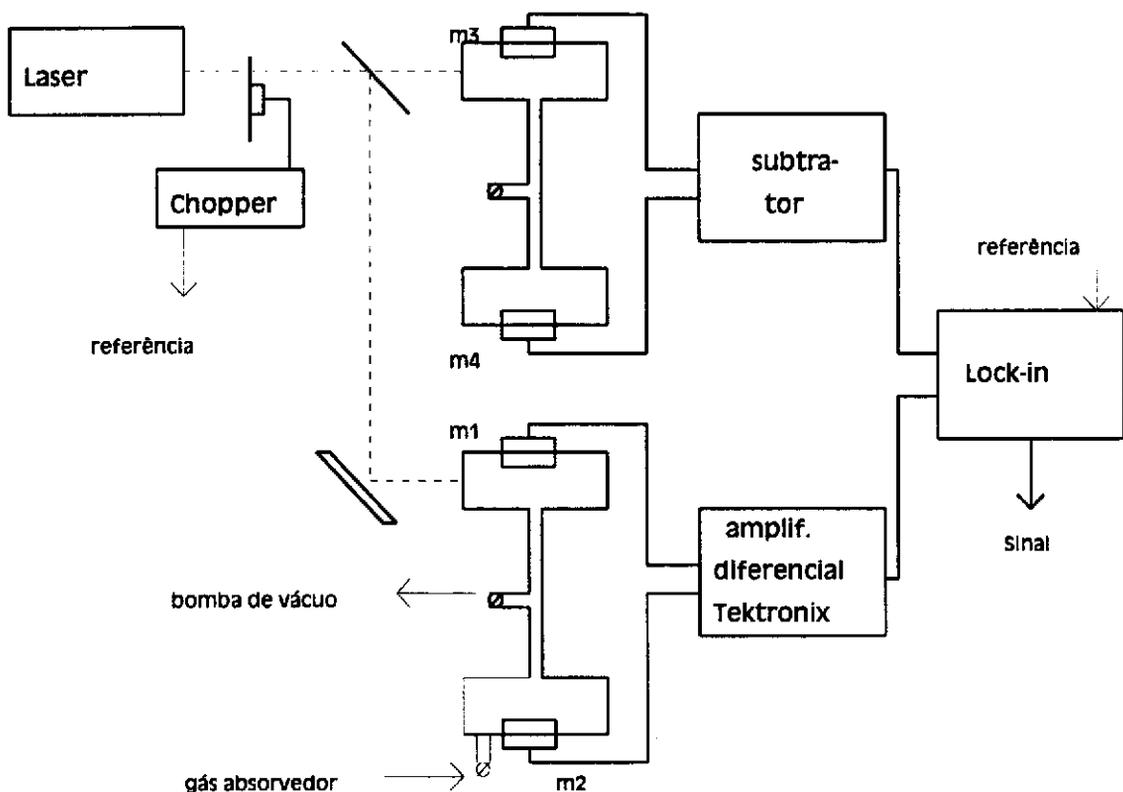


Fig.18. Esquema experimental do DRDH.

IV.2 As Dependências do Sinal Fotoacústico

Já vimos que um dos objetivos importantes no que se refere ao desenho de sistemas fotoacústicos é a maximização da razão S/N, ou a correspondente minimização da NEP. Pela definição destes parâmetros, em relação ao ruído de flutuação térmica, as alterações para a ampliação do nível de sinal são importantes para a técnica. Experimentalmente, como o sinal de fundo é superior ao ruído de flutuação térmica e os ruídos de natureza elétrica, o ganho nesta ampliação, para a maior parte dos sistemas é pequeno. Isto porque o sinal de fundo segue a tendência de crescimento do sinal. Entretanto, para o sistema de Duplo Ressonador de Helmholtz, esta ampliação, já que os sinais de fundo devem ser cancelados, é relevante. Estaremos analisando, nesta seção, alguns fatores operacionais que nos indicam a possibilidade de alteração no nível de sinal fotoacústico sem alterações no desenho do sistema.

Da expressão (63), vemos que os parâmetros ajustáveis são : 1) a frequência de modulação e a operação em modo ressonante ou não; 2) a potência do laser; 3) a pressão de trabalho e as propriedades termodinâmicas da amostra analisada pela dependência na razão entre os calores específicos e na sensibilidade do microfone e 4) nos parâmetros do circuito de polarização do microfone.

A seguir, passaremos a descrever as dependências dos sinais fotoacústicos com cada um desses parâmetros para as celas fotoacústicas construídas por nós, a cavidade Fabry-Perot, a cela unitária do ressonador de Helmholtz e o próprio ressonador de Helmholtz, lembrando que para o sistema DRDH os testes são simplesmente em relação à eliminação do sinal de fundo.

Dependência com a frequência de modulação

Com relação às características acústicas de uma cela fotoacústica, podemos separar o modo de operação de um sistema deste em dois tipos : (a) operação ressonante, em que modulamos o feixe laser em uma frequência correspondente a um dos modos acústicos da cela em uso e (b) a operação não ressonante. Assim, ao lidarmos com a questão de operação ressonante ou não, lidamos com a questão da frequência de modulação do laser.

Quando analisamos a expressão (68) para a razão S/N de um sistema fotoacústico, vemos que esta depende inversamente da frequência de modulação. A princípio, isto nos indicaria que o melhor seria trabalharmos com a menor frequência de modulação possível. Entretanto, como supusemos, para derivar tal expressão, que a frequência de modulação é muito maior que o tempo de relaxação térmica da cavidade, ou seja, $\omega \gg \tau_T^{-1}$, vemos que deve, na verdade, haver um compromisso entre estas duas condições. Esta última condição fornece, então, o "limite inferior" para a frequência de modulação a ser usada. Precisamos, para isso, conhecer o valor do tempo de relaxação térmico. Este tem seu valor relacionado com características do gás e com as dimensões da cela através de [19] :

$$\tau_T = V_c / (5,76 \pi k l) \quad (78)$$

onde V_c representa o volume da cela, l , o seu comprimento e k , o coeficiente de difusão térmica do gás, relacionado com o seu calor específico a volume constante (C_v), sua densidade (ρ) e condutividade térmica (K) por :

$$k = K / (\rho C_v). \quad (79)$$

Usando os valores de K , ρ e C_v encontrados na literatura [59] para o ar, obtemos um valor para k de $0.155 \text{ cm}^2/\text{s}$. Voltando à expressão (78), temos que, no caso de uma cela cilíndrica de raio a e comprimento l , podemos reduzi-la a :

$$\tau_T = \text{cte } a^2 \quad (80)$$

Logo, vemos que o valor do tempo de relaxação térmico por troca de calor entre o gás e as paredes da cela é proporcional (no caso de celas cilíndricas) ao seu raio ao quadrado. A primeira implicação disto é que o uso de celas de raios pequenos e baixa frequência de modulação favorecem a operação não ressonante. Com base nesta relação, pode-se mostrar que, no caso da cela unitária que compõe o ressonador de Helmholtz, cujo raio mede $0,45 \text{ cm}$, e a uma frequência de modulação mínima de 20 Hz , a condição $\omega \gg \tau_T^{-1}$ é verificada. Partindo de (78), podemos mostrar que, para a cavidade IVL, a qual usamos como cela fotoacústica, tal condição é verificada também.

Uma vez que nossas condições de trabalho são compatíveis com as supostas para a obtenção de (68), devemos analisar outra possibilidade de operação das celas fotoacústicas - em modo ressonante. O modo de operação ressonante é importante quando as celas têm grandes dimensões, indicadas para amostras gasosas que adsorvam fortemente à superfície da cela [49]. Desse modo, a diminuição na resposta pelo aumento do volume é compensado com a operação ressonante. Também trabalhamos com operação ressonante no caso do ressonador de Helmholtz e, claro, no sistema de duplo ressonador diferencial de Helmholtz. Torna-se importante determinar as frequências de ressonância dos sistemas fotoacústicos.

Passaremos agora a analisar as dependências dos sinais com a frequência de modulação, com a pressão e com a potência do laser para os sistemas.

Listamos, na tabela 2, as frequências de ressonância da cavidade IVL. O cálculo das frequências de ressonância utiliza a expressão (44). Com relação aos modos azimutais e radiais desta cavidade, as suas frequências de ressonância são calculadas em cerca de 8,5 kHz e 4,1 kHz, respectivamente. Elas se encontram fora da faixa de frequência acessível ao nosso "chopper" mecânico. Dessa forma, as frequências de ressonância, que listamos na tabela abaixo, são relativas a modos acústicos longitudinais da cavidade. O gráfico da figura 19 mostra a variação do sinal com a frequência de modulação do laser para esta cavidade.

ordem do modo	frequência calculada (Hz)	frequência experimental (Hz)
1	319	318
2	637	623
3	956	957
4	1274	1300
5	1593	1630
6	1912	1980
7	2231	2340
8	2549	2680

tab. 2. Frequências dos modos longitudinais da cavidade IVL.

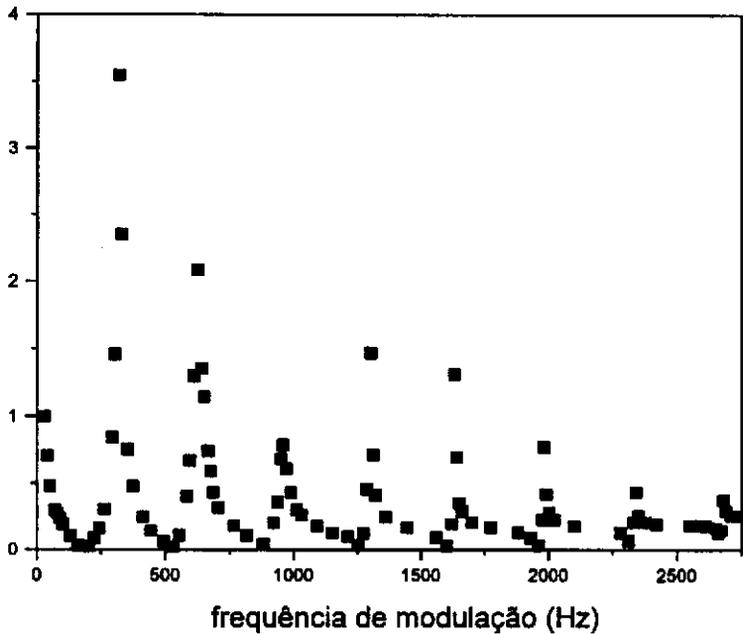


Fig. 19. Dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação para cavidade IVL. modos longitudinais.

É importante notar que, como a velocidade do som depende da pressão do gás, temos que as ressonâncias de um mesmo modo para diferentes pressões diferem entre si, conforme se pode verificar na figura 20. No caso da cavidade IVL, uma variação na pressão de cerca de 5 torr até 1 atm resultaria numa variação na frequência de ressonância do primeiro modo longitudinal de cerca de 30 Hz.

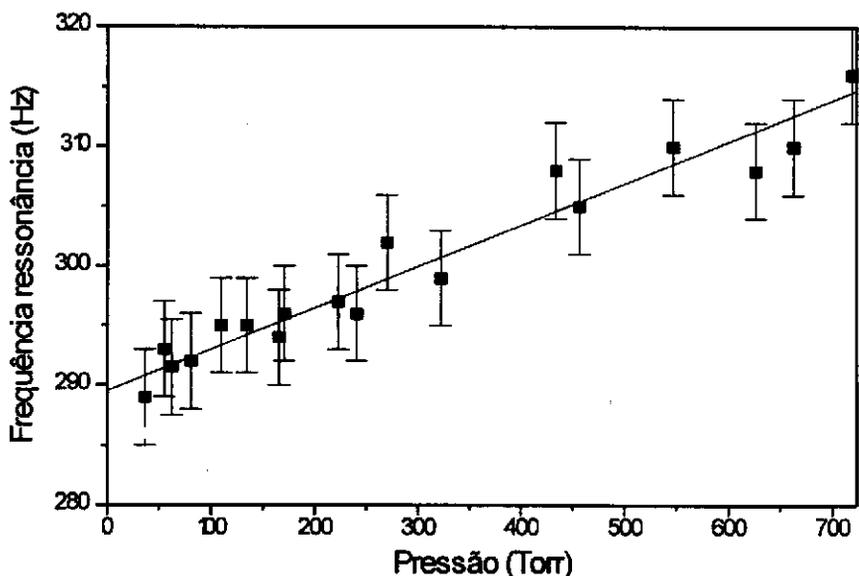


Fig.20. Dependência da frequência de ressonância com a pressão.

Quanto ao ressonador de Helmholtz, dadas anteriormente suas dimensões, calcularemos a sua frequência de ressonância a partir de (72) e (76) e a compararemos ao valor encontrado experimentalmente. Como o volume das celas unitárias são da ordem de 5 cm^3 e o volume do tubo que as conecta é aproximadamente 3 cm^3 , ou seja, como o volume do tubo que faz a conexão não é desprezível frente ao volume das celas unitárias, devemos contabilizar os volumes V_1 e V_2 como [39] :

$$V_1 = V_2 = V_c + V_t/2 \quad (81)$$

o que resulta em $V_1 = V_2 = 6,8 \text{ cm}^3$. Substituindo este valor em (74) e, em seguida, o valor encontrado de V_r em (73), obtemos uma frequência de ressonância sem amortecimento de aproximadamente 108 Hz. Substituindo os valores encontrados na literatura para a densidade e viscosidade do ar [60] na expressão (75), obtemos uma constante de amortecimento de $27,5 \text{ s}^{-1}$. Com estes dados encontramos, através de (76) e (77), uma frequência de ressonância praticamente igual à do caso sem amortecimento, ou seja de 108 Hz, com um fator de qualidade Q da ordem de 12,3. O valor calculado através da expressão (72)

concorda bem com o resultado encontrado acima, já que (72) e (76) são praticamente equivalentes em nosso caso, onde l é muito maior que $(\pi\sigma/2)^{1/2}$.

A figura 21 abaixo apresenta dados referentes ao ressonador de Helmholtz em comparação à cela unitária. Estes dados foram normalizados para o valor da amplitude do sinal da cela unitária quando a frequência de modulação é de 20 Hz. Pode-se notar a ressonância de Helmholtz em 95 Hz (razoavelmente próxima ao valor calculado acima) com um fator de qualidade da ordem de 4. Não fizemos uma variação maior na frequência de modulação pois este sistema foi montado tendo em vista sua utilização em modo ressonante. Não presente no gráfico, a cela unitária apresenta uma ressonância em uma frequência de 2kHz, com uma amplitude de sinal cerca de 20 vezes menor que a amplitude do sinal da mesma cela em 20 Hz e com um fator de qualidade igual a 1,7. Portanto, através da utilização de ressonância de Helmholtz, pudemos obter uma grande queda no valor da frequência de ressonância ao passarmos da utilização da cela unitária para o ressonador de Helmholtz.

Comparando ambas as curvas, podemos verificar que na região aproximada de frequências abaixo de 70 Hz, o sinal da cela unitária é ligeiramente superior ao sinal proveniente do ressonador de Helmholtz, a situação se invertendo na região de frequências superiores a 70 Hz. Este fato nos mostra o ganho na utilização de um sistema deste último tipo sobre a cela unitária, pelo menos no nosso caso.

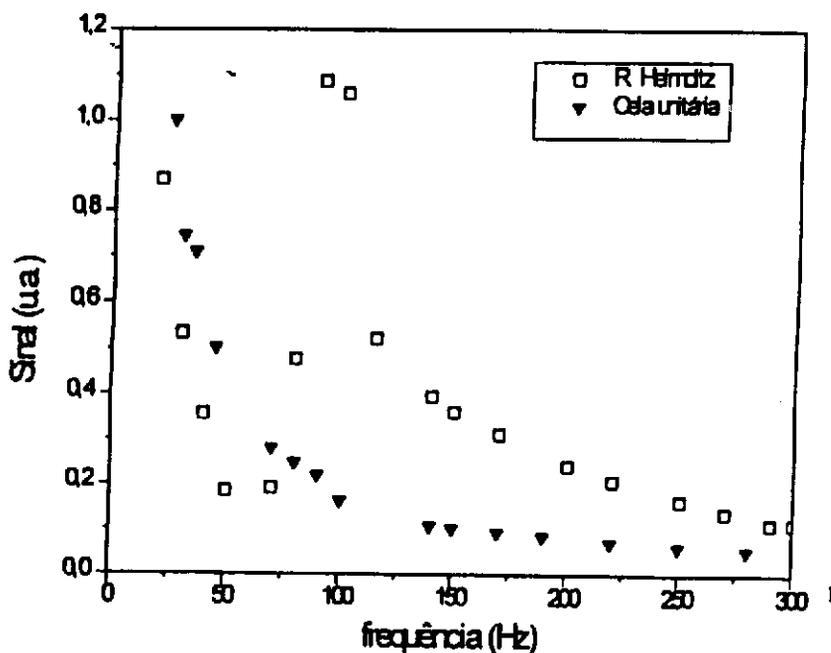


Fig. 21. Dependência do Sinal Fotoacústico com a frequência de modulação para o ressonador de Helmholtz.

Dependência com a potência do laser

A amplitude do sinal fotoacústico gerado e detetado dentro da cela é dependente da potência do laser de bombeamento. Se estabelecermos o limite de trabalho onde a radiação incidente não satura a absorção da amostra escolhida, obtemos uma relação linear entre as amplitudes do sinal, como se pode verificar na relação (63). Como dissemos, em experimentos de detecção de poluentes atmosféricos, em que o coeficiente de absorção da amostra é pequeno, as potências de saturação são altas. Trabalhamos, portanto, com nosso laser, dentro deste limite. Devido ao fato da razão S/N aumentar com o acréscimo da potência do laser, o ideal, então, é trabalharmos com a maior potência possível.

Conforme vemos na figura 22, que traz alguns resultados experimentais, é verificada esta dependência linear entre sinal fotoacústico e a potência de bombeamento. Estes dados foram obtidos usando-se a cela de Helmholtz, sendo o laser focalizado com uma lente no centro da cavidade. Variamos a potência do laser com uma íris, de modo que a lente também servia para confinar toda a radiação nos limites da janela, já que o diâmetro do feixe sem a íris era aproximadamente do mesmo tamanho da janela em si. Nesta medida em específico não foi usado nenhum gás absorvedor, de forma que vemos aí o sinal de fundo da janela. Esta dependência ilustrada pela figura também foi verificada quando as amostras continham gás absorvedor (metanol), em todas as concentrações utilizadas e para todos os sistemas.

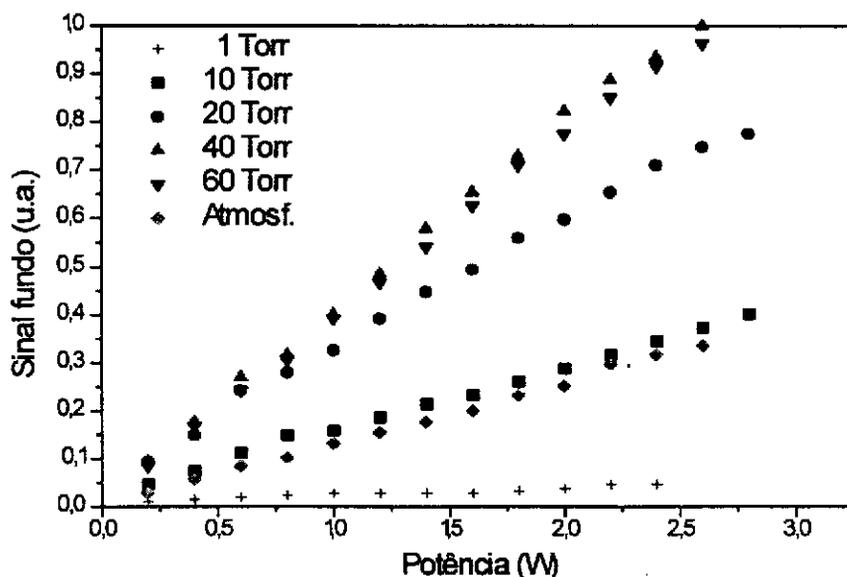


Fig. 22. Dependência do sinal com potência do laser.

Pelo fato das seções de choque para vibração molecular (lembrando que trabalhamos na faixa infravermelha do espectro) não serem geralmente grandes, em conjunto com a necessidade de medida de baixas concentrações de gás absorvedor, os sistemas fotoacústicos devem apresentar sensibilidade suficientemente alta para a detecção destes gases. Uma das possibilidades de aumentar a sensibilidade na detecção destas espécies moleculares é a utilização de sistemas de múltiplas passagens, como o desenvolvido por P.D. Goldan e K. Goto [24]. Os detetores de múltiplas passagens consistem de volumes através os quais a radiação passa várias vezes. Com um arranjo semelhante ao da figura abaixo noticiaram um aumento da sensibilidade de um fator mínimo de 10 vezes.

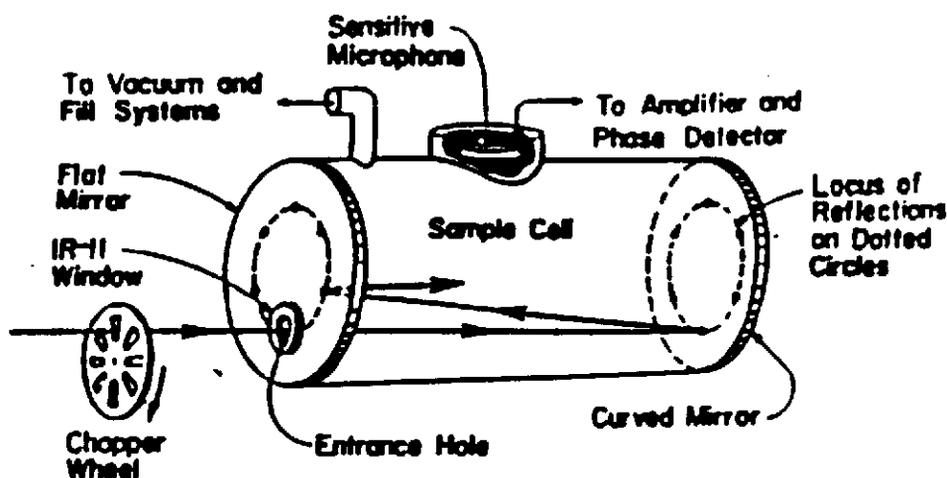


Fig. 23. Exemplo de cavidade de múltiplas passagens [24].

Do mesmo modo, adaptamos a cavidade IVL para funcionar como uma cela fotoacústica de uma ou mais passagens. A figura 15 representa nosso sistema. Entretanto, se comparamos os resultados experimentais obtidos para o sinal de uma, duas e múltiplas passagens para condições semelhantes de potência de bombeamento e quantidade de gás absorvedor, vemos que não obtivemos, como no caso de Goldan e Goto, o acréscimo esperado no caso de múltiplas passagens. Na realidade vemos um comportamento estranho, uma queda do valor do sinal fotoacústico no caso de duas passagens para o caso de múltiplas passagens, como se pode ver na figura 24.

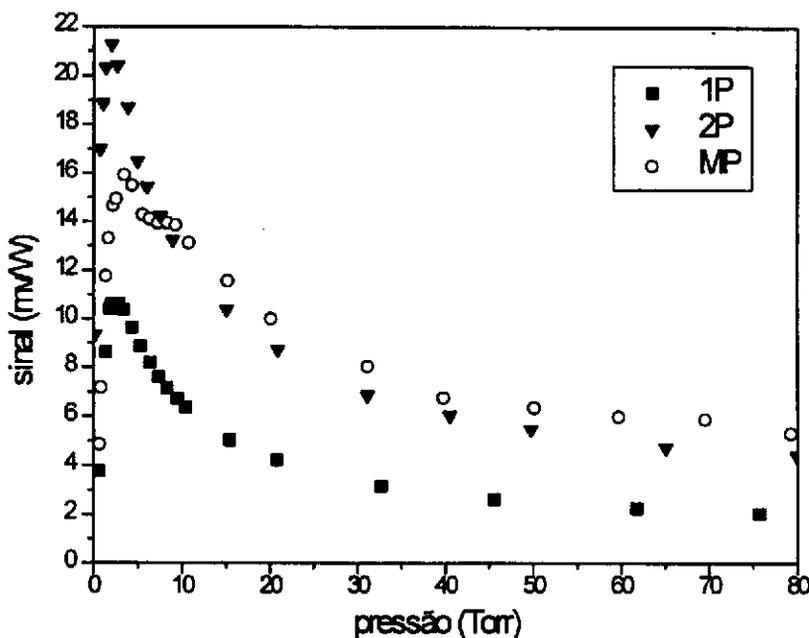


Fig. 24. Sinais fotocústicos obtidos para uma e mais passagens.

Acreditamos que a explicação desta diferença está vinculada a uma análise do desenho da cavidade. No caso de múltiplas passagens, ao contrário de uma e duas passagens, a radiação é focalizada no orifício de entrada feito em um dos espelhos. Devido ao fato de estarmos limitados, pelas condições de equipamentos no laboratório, a uma lente de 5 polegadas (12,5 cm) de distância focal e o comprimento da cavidade ser grande (aproximadamente 52 cm), o feixe divergia muito rapidamente. Aliado a este fato, o segundo espelho (que não o de entrada) era um espelho plano, de modo que não confinava a radiação na cela, mas mantinha a divergência do feixe. O ideal seria a utilização de um espelho côncavo de raio de curvatura suficiente para confinar a radiação convenientemente na cavidade. Ainda podemos somar o fato de, por condições de espaço para a montagem da cavidade, esta teve de ser realizada um pouco distante do laser, que resulta na utilização de um feixe já expandido, antes de sua focalização, quando o ideal seria montar a cavidade próxima ao laser. A soma de todos estes fatores resulta que o diâmetro do feixe no espelho de trás era de aproximadamente 4,2 cm, pouco menor que o espelho (os dois espelhos tinham cerca de 5 cm de diâmetro), e quando retornava ao espelho de entrada era cerca de 8,4 cm, havendo, assim, perda da potência já nas duas primeiras passagens. Isso explicaria, a princípio, tal diferença.

Segundo Rosengren [49], se a radiação de bombeamento puder ser tomada como coerente no espaço e no tempo enquanto se propaga através do sistema, é importante que a interação entre as diferentes partes do feixe seja negligenciável; em outras condições pode ser muito difícil calcular a potência média de bombeamento para o sistema. Embora esta interação possa estar ocorrendo dentro da nossa cavidade (era nossa dúvida, nesse sentido, alimentada pelo fato de que, diferentemente do sistema de Goldan e Goto, em nossa cavidade a radiação volta sobre si mesma, sendo mais crítico tal problema) resolvemos desprezá-la pelo fato de que, ao melhorarmos o alinhamento dos espelhos o sinal fotoacústico crescia. Isto indica que, mesmo favorecendo a interação das partes do feixe, não havia diminuição do sinal e, portanto, da potência média dentro da cavidade. Ou seja, o fator alinhamento é importante no que se refere à redução das perdas devido à divergência do feixe.

Dependência com a pressão de operação

A amplitude de um sinal fotoacústico naturalmente está ligada à pressão de trabalho da amostra. É evidente que, se temos duas celas fotoacústicas em condições de uso que se diferenciam apenas pela pressão de operação - consideremos, por exemplo, uma a pressão atmosférica e outra a baixa pressão - os sinais serão diferentes.

Tomando a expressão (30) para a pressão do gás dentro da cela em função do tempo, vemos que, além da pressão de operação p_0 , há uma oscilação na pressão que está representada pelo termo de variação senoidal. O coeficiente da função seno, neste termo, está relacionado com a amplitude do sinal fotoacústico pois tal será a oscilação captada pelo microfone. Isto implica que a amplitude do sinal depende dos parâmetros :

$$(Nk/V_c) (I_0/C_v) (ENS\eta\tau/\tau_c) (1+\omega^2\tau^2)^{-1/2} [\tau_T (1+\omega^2\tau_T^2)^{-1/2}]$$

Como podemos escrever o termo $(ENS\eta\tau/\tau_c)$ como o coeficiente de absorção α' da amostra na ausência de troca do calor desta com as paredes da cela [39], e como a relação entre a pressão e o sinal pode ser obtida de (57), escrevemos, no limite $\omega \ll \omega_m$ e $\tau_T \gg \tau$, a seguinte expressão para o sinal :

$$V_s = (Nk/V_c) (I_0/C_v) \alpha' [\tau_T (1 + \omega^2 \tau_T^2)^{-1/2}] S_m. \quad (82)$$

O primeiro termo apresenta uma relação direta com a pressão, já que, pela equação de estado para gases ideais, temos

$$Nk/V_c = p/T \quad (83)$$

Outro termo que pode ser facilmente manipulado para visualizarmos sua dependência com a pressão é o termo envolvendo τ_T . Com já vimos anteriormente, em (78) e (79), que o tempo de relaxação térmica está relacionado às dimensões da cela e o coeficiente de difusão térmica do gás, e este último coeficiente, por sua vez, ligado à densidade do gás, obtemos a seguinte expressão para τ_T :

$$\tau_T = a^2 \rho C_v / (5,76 K) \quad (84)$$

válida para celas cilíndricas. A dependência com a pressão fica embutida na densidade do gás. Na realidade, devemos notar ainda que o parâmetro τ_T aparece no denominador da expressão (82), o que implica que a dependência total da amplitude do sinal com este parâmetro é mais complexa.

O coeficiente de absorção α' também é dependente da pressão e, se tomamos a relação [61]:

$$\alpha' = (\pi |\mu|^2 \omega / 3 \eta_i E C_0) \Delta N g(\omega) \quad (85)$$

onde $\Delta N = N_0 - N_1$ é a diferença de populações entre os estados fundamental e excitado. Como supusemos um sistema de dois níveis já que, à temperatura ambiente, a separação entre níveis vibracionais E é muito maior que kT , temos $N_1 \approx 0$ e $N_0 \approx N$ em boa aproximação. Como N é proporcional à pressão, temos:

$$\alpha' = \text{cte } p g(\Delta v) \quad (86)$$

onde o fator $g(\Delta\nu)$ representa a forma de linha para o coeficiente de absorção em função da frequência da radiação incidente. Esse fator é dependente da pressão pois, se o alargamento é devido ao efeito Doppler, a forma de linha é descrita por :

$$g(\Delta\nu)_D = 2(\ln 2/\pi)^{1/2} \Delta\nu_0^{-1} \exp[-mc^2(\nu-\nu_0)^2/(2kT\nu_0)] \quad (87)$$

onde ν_0 é o centro da linha de absorção e $\Delta\nu_0$ representa a largura de linha Doppler e é dada pela expressão :

$$\Delta\nu_0 = 2(\ln 2/\pi)^{1/2} \nu_0 [2kT/mc^2]^{1/2} \quad (88)$$

e, neste caso, $g(\Delta\nu)$ é independente da pressão. No entanto, se o alargamento colisional é dominante, temos este mesmo fator sendo agora dado pela expressão :

$$g(\Delta\nu)_C = (\Delta\nu_C/2) [(\nu-\nu_0)^2 + (\Delta\nu_C/2)^2]^{-1} \quad (89)$$

onde a largura de linha, por alargamento colisional, é dada por :

$$\Delta\nu_C = (\pi\tau_C)^{-1} = 16b^2p/(mkT\pi)^{1/2} \quad (90)$$

sendo b o raio da molécula. Fica explícita aqui a dependência do fator $g(\Delta\nu)$ com a pressão. Consequentemente, quando o alargamento colisional prevalece sobre o alargamento Doppler, observa-se a dependência do coeficiente de absorção com a pressão de trabalho.

A dependência da sensibilidade do microfone com a pressão de operação deve ser, finalmente, avaliada. Os microfones de eletreto tem sua sensibilidade dada (em mV/Pa) por [62] :

$$S_m = \text{cte } Kz \quad (91)$$

com

$$Kz = [1 + (\gamma_{ar}\pi r_m^4 p_{atm} / 8T_m V_o)]^{-1} \quad (92)$$

onde p_{atm} representa a pressão atmosférica, r_m representa o raio da membrana de eletreto do microfone e V_o , o volume entre a placa fixa e esta membrana. Quando os parâmetros envolvidos na construção do microfone estão otimizados, é obtido o valor $Kz = 1/2$, para o qual a sensibilidade é máxima. Consideraremos aqui que este é o nosso caso. Temos, então, S_m maximizada em S_{max} . Podemos, de (92) tirar que $\gamma_{ar}\pi r_m^4 p_{atm} / 8T_m V_o = 1$, ou seja, que

$$\gamma_{ar} p_{atm} = 8T_m V_o / \pi r_m^4. \quad (93)$$

Considerando, agora, uma nova situação onde é usado um gás de razão entre os calores específicos γ e a uma pressão de operação p , teremos um novo valor de Kz sendo dado por :

$$Kz' = [1 + (\gamma \pi r_m^4 p / 8T_m V_o)]^{-1} \quad (94)$$

e, conseqüentemente, uma nova sensibilidade, descrita pela expressão abaixo, que foi encontrada comparando-se (91), (93) e (94).

$$S_m' = S_{max} [1 + (\gamma p / \gamma_{ar} p_{atm})]^{-1} \quad (95)$$

Esta expressão mostra a dependência da sensibilidade do microfone com a pressão de operação. Como trabalhamos com uma mistura de metanol e ar, em geral à pressão atmosférica, e como a alargamento Doppler para esta molécula é da ordem de 65MHz e o alargamento colisional da ordem de 16 MHz/Torr [39], estamos numa região onde predomina a última forma de alargamento. Neste caso, a expressão para o sinal fotoacústico é dada abaixo. Esta foi obtida a partir de (82), na qual substituímos as relações (84), (86) para o caso específico de alargamento colisional e (95). Com relação a α' , consideramos o centro da linha de absorção, ou seja, $\nu = \nu_o$.

$$V_s = \text{cte} (p/T) (I_0/C_v) \left\{ (a^2 \rho C_v / 5.76 \text{ K}) [1 + (\omega a^2 \rho C_v / 5.76 \text{ K})^2]^{-1/2} \right\} \times [1 + (\gamma_p / \gamma_{ar} p_{atm})]^{-1} \quad (96)$$

a qual sugere que, a baixas pressões e frequências de modulação, haverá um acréscimo no sinal pelo aumento da densidade do gás dentro da cela. Quando a densidade atingir um valor tal que $\omega a^2 \rho C_v / 5.76 \text{ K} \gg 1$, haverá um cancelamento entre numerador e denominador no termo dependente do tempo de relaxação térmica. Observa-se aí uma região de máximo para o sinal fotoacústico que, a partir desta região, decai devido à queda na sensibilidade do microfone com a pressão.

Os resultados experimentais seguem tal tendência, como se pode ver na figura abaixo. O gráfico mostrado na figura foi obtido usando-se a cavidade IVL no modo de uma passagem e com cerca de 200mTorr de metanol e variando-se a pressão de ar (usado com "buffer") que era adicionado à cela.

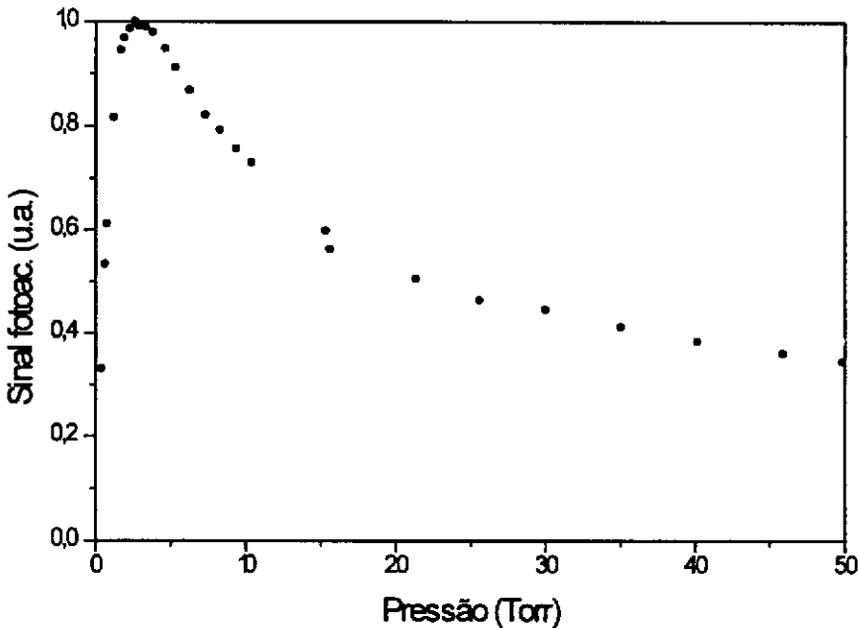


Fig. 25. Dependência do sinal com a pressão.

A expressão (96) indica que, alterando-se o gás "buffer" utilizado, há alterações no sinal pela dependência desta no valor dos calores específicos da amostra gasosa. Para este trabalho não fizemos tais alterações, pois temos como

objetivo futuro sua utilização em medição de poluentes em amostras retiradas da atmosfera, que implica na impossibilidade de se ter outro gás "buffer" que não o ar.

Dependência com parâmetros microfone

Uma outra possibilidade de acrescer a amplitude do sinal é alterar alguns parâmetros do microfone. Como já vimos, com a alteração da pressão há uma alteração na sensibilidade do microfone. Mas há também meios de controlar diretamente a sua resposta. Podemos, por exemplo, alterar o circuito de polarização. Esta possibilidade foi estudada anteriormente (calibração dos microfones). Finalmente um outro método de 'controlar' a resposta dos microfones foi a escolha de unidades com características de fabricação mais convenientes para uma dada situação. Isto foi possível porque os microfones comerciais são baratos e, conseqüentemente, pode-se comprar um número razoável deles. Para sua utilização, entretanto, tivemos que compará-los entre si.

IV.3 Avaliação dos sistemas

Já foi comentado sobre a importância de se conhecer a NEP e o coeficiente de absorção mínimo equivalente de um sistema fotoacústico para a análise de seu desempenho. Vamos retornar a este assunto, agora calculando os valores desses dois parâmetros para os sistemas que montamos e utilizamos durante este trabalho. Os fatores foram calculados para algumas frequências de modulação especiais, como para 34 Hz, que tomei como referência de frequência de operação não ressonante para todos os sistemas e 78 Hz, que é a frequência de ressonância de Helmholtz para a cela de duplo ressonador diferencial (DRDH) que contém o gás absorvedor. Fizemos estes cálculos para poder comparar estas celas entre si. Em outros casos, como por exemplo a cavidade IVL ou a cela unitária que compõe o ressonador de Helmholtz, calculamos a NEP e o coeficiente de absorção mínimo equivalente também para suas frequências de ressonância específicas para podermos avaliar seus desempenhos de uma forma mais completa.

No cálculo destes fatores usamos os valores de $\gamma = 1,403$, A_m , área da membrana do microfone, igual a $2,27 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ e $\delta_m = 0,1 \text{ Nm}^{-1}\text{s}$ (típico para microfones comerciais); consideramos uma temperatura de 295 K. Assim, as dependências em ω e V_c , na expressão (70), ficam para ser computadas em específico para cada cela e modo de operação. Quando a operação é em modo ressonante dividimos a NEP pelo fator de qualidade obtido experimentalmente. O cálculo do fator de qualidade, com base nos gráficos obtidos de sinal x frequência de modulação, é feito através da fórmula :

$$Q = f / \Delta f \quad (97)$$

onde Δf representa a largura do pico de ressonância à meia altura do máximo do sinal e f a própria frequência de ressonância. Assim, pode acontecer de um sinal modulado a uma frequência alta possuir um valor alto de fator de qualidade, mas uma amplitude de sinal pequena. Estes dois fatores precisam, então, na prática, ser analisados.

Todos estes valores são listados na tabela a seguir. Os dados estão dispostos na seguinte ordem : frequência de modulação f , fator de qualidade Q (no caso de ressonância das celas), NEP e coeficiente de absorção mínimo equivalente α_{eq} (para uma potência de 1W de radiação de bombeamento).

f (Hz)	Q	NEP (W)	α_{eq} (cm ⁻¹)
34	-	4,7 10 ⁻⁸	6,0 10 ⁻⁹
78	-	1,1 10 ⁻⁷	1,4 10 ⁻⁸
2000	1,7	1,6 10 ⁻⁶	2,1 10 ⁻⁷

Tab. 3. Dados referentes à cela unitária de Helmholtz.

f (Hz)	Q	NEP (W)	α_{eq} (cm ⁻¹)
34	-	8,8 10 ⁻⁶	1,7 10 ⁻⁷
78	-	2,0 10 ⁻⁵	3,8 10 ⁻⁷
318	19,8	4,1 10 ⁻⁶	7,9 10 ⁻⁸
623	11,3	1,4 10 ⁻⁵	2,7 10 ⁻⁷
957	32,2	7,8 10 ⁻⁶	1,5 10 ⁻⁷
1300	120,3	2,8 10 ⁻⁶	5,4 10 ⁻⁸
1630	201	2,1 10 ⁻⁶	4,0 10 ⁻⁸
1980	244	2,1 10 ⁻⁶	4,0 10 ⁻⁸
2340	173	3,5 10 ⁻⁶	6,7 10 ⁻⁸
2680	110	5,8 10 ⁻⁶	1,1 10 ⁻⁷

Tab. 4. Dados referentes à cavidade IVL.

f (Hz)	Q	NEP (W)	α_{eq} (cm ⁻¹)
34	-	1,3 10 ⁻⁷	1,6 10 ⁻⁸
78	3,4	8,5 10 ⁻⁸	1,1 10 ⁻⁸

Tab. 5. Dados referentes ao Ressonador de Helmholtz.

É preciso notar que, embora de posse desses dados possamos fazer uma primeira avaliação dos sistemas, o resultado desta não basta para decidir-se sobre a utilização de um ou outro. Pelo contrário, os valores calculados para estes fatores (como se pode ver na seção sobre as fontes de ruído e o desenho dos sistemas), são relacionados ao nível de ruído térmico, que daria a limitação final

da sensibilidade sendo que, experimentalmente, o nível de sinal de fundo das janelas é bem superior ao ruído térmico.

Ou seja, o resultado desta comparação deve ser entendida como a análise dos sistemas otimizados ao máximo. A discussão acerca do sinal de fundo e ruídos de um modo geral será feita quando falarmos mais à frente sobre os resultados do duplo ressonador diferencial de Helmholtz.

Entretanto, não deixa de ser importante avaliarmos as possibilidades últimas dos sistemas abordados. Podemos notar, por exemplo, que é conveniente usar celas de pequeno volume. Quando comparamos o ressonador de Helmholtz com as celas unitárias que o compõe, vemos que em operação não ressonante seria mais conveniente usarmos a cela unitária devido a seu menor volume e, neste caso, menor NEP e coeficiente de absorção mínimo equivalente. Mas, em operação ressonante, torna-se mais vantajoso usar o ressonador de Helmholtz pois, devido à ressonância a baixa frequência (mesmo com um fator de qualidade pequeno, da ordem de 4), há um ganho na sensibilidade.

Mas é preciso analisar o sinal de fundo que limita a sensibilidade do sistema na prática. É a esse fator que devemos estar atentos em um primeiro momento, buscando minimizá-lo. É difícil comparar, de maneira definitiva, o nível de sinal de fundo entre as celas já que, no caso do ressonador de Helmholtz e no duplo ressonador diferencial de Helmholtz, usamos valores diferentes de resistência para cada um dos microfones, alterando suas respostas para que estas fossem semelhantes entre si e a diferenciação pudesse ser feita. Tal alteração era realizada sempre que necessária. Mas, mesmo assim, é possível : 1) determinar a amplitude de sinal de fundo para cada sistema na situação em que realizamos as medidas, 2) compararmos os resultados da cela IVL para suas diferentes configurações, já que, neste caso, as condições eram semelhantes e 3) compararmos os resultados desta com o do ressonador de Helmholtz nas condições de operação estabelecidas e 4) verificarmos a possibilidade de eliminação do sinal de fundo conforme esperado, com a utilização do sistema de duplo ressonador diferencial de Helmholtz.

O nível de sinal de fundo para os sistemas nas condições em que realizamos as medidas dos sinais é apresentados abaixo, na tabela que segue. Estes valores são referentes a uma pressão de operação de 1 atm. No caso do ressonador de Helmholtz, como o utilizamos com diferentes valores de resistência no circuito de polarização, o nível de sinal de fundo varia de uma situação para outra. O valor apresentado abaixo refere-se a um valor de resistência da mesma ordem da utilizada na cavidade IVL.

sistema	Sinal de fundo ($\mu\text{V/W}$)
Ressonador de Helmholtz	68
Cavidade IVL (1P)	62
Cavidade IVL (2P)	108
Cavidade IVL (MP)	322

Tab. 6 Nível de sinal fundo dos sistemas.

O uso da cavidade IVL em número crescente de passagens, como se pode ver, implica no acréscimo do nível de sinal de fundo. Comparando, agora, o sinal obtido com esta cela nas suas várias configurações para uma pressão de 200 mTorr de metanol (gás absorvedor) e uma pressão total de operação de 1 atm (sendo ar usado como gás "buffer"), podemos analisar o desempenho deste sistema com relação a essa diversidade de configurações. A tabela 7 abaixo traz os valores de sinal (com gás absorvedor mais gás "buffer"), sinal de fundo (só com o gás absorvedor) e a razão entre eles. Tais dados foram tomados a uma pressão total de 1 atm.

Configuração	Sinal S (mV/W)	Sinal de fundo Sf (mV/W)	Razão S/Sf
1P	0,79	0,062	12,8
2P	1,72	0,108	15,9
MP	2,79	0,322	8,7

Tab. 7. Dados cela IVL para uma, duas e múltiplas passagens.

Como, neste sistema fotoacústico tal como o utilizamos, o sinal de fundo devido a janelas não pode ser eliminado, a configuração mais adequada seria aquela que oferecesse o maior nível de sinal em comparação ao sinal de fundo. Portanto, da tabela acima, podemos deduzir que a configuração mais adequada para estudos de fotoacústica desta cavidade seria a de duas passagens.

Embora não tenhamos dados sob condições semelhantes de resistência para o circuito de polarização do microfone , pressão de gás absorvedor e potência de bombeamento para este sistema que usa a cavidade IVL e para o ressonador de Helmholtz (e, conseqüentemente, para o duplo ressonador diferencial) podemos normalizar os sinais fotoacústicos em relação a estes fatores para compararmos as amplitudes de sinal nas ressonâncias. Obtemos, assim, para a cavidade IVL na ressonância em 318 Hz, um sinal de 22,3 mV/Wtorr e para o

ressonador de Helmholtz , com modulação em 78Hz, um sinal de cerca de 41,4 mV/WTorr. Assim, em condições semelhantes, a resposta do ressonador de Helmholtz é maior. Na condição em que realizamos a medida diferencial entre a cela com gás absorvedor e a cela de referência, temos um valor normalizado de sinal para o ressonador de Helmholtz de cerca de 64,5 mV/WTorr.

Discutiremos agora os resultados obtidos com o duplo ressonador de Helmholtz, mas antes resta mostrar a defasagem entre os sinais dos dois microfones de uma cela de Helmholtz, para mostrar o seu funcionamento. Neste sentido, a figura 26 traz fotos tiradas da tela de um osciloscópio digital (TDS320, Tektronix) mostrando o sinal fotoacústico obtido de cada um dos microfones de um dos ressonadores de Helmholtz construídos sendo este operado em modo ressonante. A primeira foto foi obtida justamente para mostrar a defasagem de 180° que ocorre na operação do sistema nesta condição, resultado do deslocamento do "êmbolo" de ar através do tubo que conecta os dois volumes onde se encontram os microfones. Nas outras duas fotos, além dos sinais dos dois microfones, há um sinal extra, resultante da manipulação destes. Representam cada uma destas fotos, respectivamente, a soma e a subtração entre os sinais dos microfones. Pode-se notar, na segunda foto, devido à defasagem de 180° , que a soma dos sinais é praticamente nula. Na última foto, em que fazemos uma medida diferencial entre os sinais dos microfones da cela, verificamos a duplicação da amplitude do sinal diferencial em relação ao sinal de um microfone.

O sistema DRDH foi montado como da maneira descrita anteriormente. Procuramos fazer as diferenciações entre os sinais dos microfones de cada uma das celas (S_1 e S_2) e depois o sinal diferencial entre os dois sinais obtidos.($S = S_1 - S_2$) Entretanto, verificamos uma defasagem entre os sinais diferenciais S_1 e S_2 . A origem de tal defasagem descobrimos estar no processo de subtração e amplificação dos sinais, principalmente devido ao subtrator construído no laboratório, como podemos ver nas tabelas abaixo. Os dados são referentes a uma das celas (a de referência). Acoplamos os sinais ao "lock-in" diretamente ou fazendo passar pelos diferenciadores utilizados (o amplificador diferencial da Tektronix e o subtrator construído). Na coluna onde determinamos o diferenciador, colocamos, para cada microfone, a entrada em que foi acoplado a este aparelho entre parênteses.

Microfone	Diferenciador	Amplitude Sinal (mV)	fase Sinal ($^\circ$)
m3	-	0,75	138
m3	subtrator (e1)	0,73	-16
m4	-	0,65	-5
m4	subtrator (e2)	0,67	22

Tab. 8. Defasagem na subtração pelo subtrator construído.

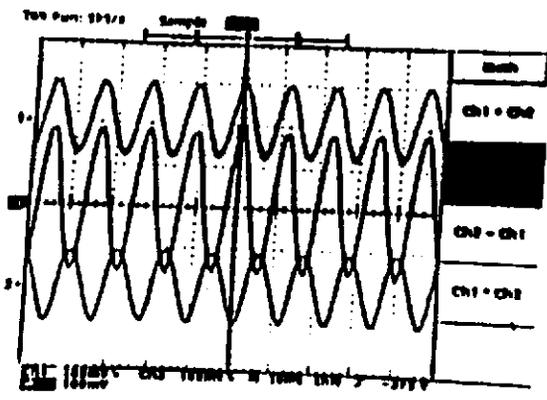
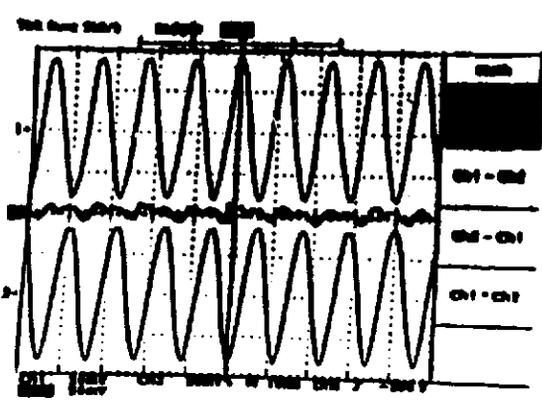
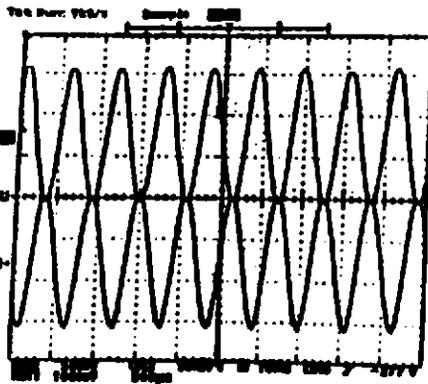


Fig. 26. Acima, sinais dos dois microfones de um ressonador de Helmholtz. Ao centro, sinais dos microfones e a soma entre eles (no centro da tela). Abaixo, sinais dos microfones e a diferença entre eles (no centro da tela).

Microfone	Diferenciador	Amplitude Sinal (mV)	fase Sinal (°)
m3	-	0,54	138
m3	Amplificador Difer. Tektronix (+)	0,53	125
m4	-	0,58	-5
m4	Amplificador Difer. Tektronix (-)	0,54	-17

Tab. 9. Defasagem na subtração pelo amplif. diferencial da Tektronix.

O resultado da defasagem na subtração dos sinais é que não conseguimos eliminar o sinal de fundo pois os sinais S1 e S2 apresentavam uma defasagem entre si. Isto não implica que não seja possível a realização dos sinais diferenciais na cela com gás absorvedor e na cela de referência, o que, aliás, foi demonstrado ao realizarmos tal subtração com o amplificador "lock-in" (vide figura 26). Para isso precisaríamos de um subtrator que não apresentasse tal problema de defasagem.

Passamos, então, a realizar a diferença diretamente entre os microfones m1 e m3 (um de cada cela, situados nas extremidades por onde passa o laser). Antes de realizar a subtração, procuramos colocar o nível de resposta dos microfones o mais próximo possível. Feito isso, colocamos ar dentro das duas celas e fizemos a diferença entre os sinais dos microfones diretamente no Lock-in. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 10, abaixo. A potência do laser na entrada das celas é da ordem de 1 Watt e a última linha da tabela representa o valor da amplitude e da fase do sinal quando o laser é bloqueado.

Microfone	Amplitude Sinal (μ V)	Fase Sinal (°)
m1	98 ± 3	≈ 52
m3	95 ± 3	≈ 50
m1-m3	9 ± 3	≈ 0
m1-m3 (sem laser)	7 ± 5	≈ 0

Tab. 10. Sinais microfones m1 e m3 e a diferença entre eles.

Os resultados evidenciam, pois, que é possível uma grande redução no nível de sinal de fundo sobre o sinal fotoacústico com a utilização de um sistema do tipo duplo ressonador diferencial de Helmholtz. Nota-se que o nível de 'ruídos' se reduz praticamente aos ruídos de flutuação térmica e elétricos. Um cuidado extra que tivemos que tomar foi, de tempos em tempos verificar os

microfones para confirmar se ainda estavam com níveis de resposta próximos entre si (houve situações em que, notando uma diferença razoável entre os sinais com e sem laser penetrando as celas, percebermos se tratar de alterações na resposta dos microfones, sendo necessário recolocá-los na condição inicial).

Também, de posse destes dados, podemos avaliar o quanto o sistema se torna mais sensível em relação ao ressonador de Helmholtz. Para isso devemos analisar o coeficiente de absorção mínimo equivalente real para ambos os sistemas. Chamo de coeficiente de absorção mínimo equivalente real o coeficiente calculado com base no sinal de fundo das janelas e não no ruído de flutuações térmicas como foi usado para encontrar as expressões (68), (70) e (71). O cálculo deste valor é feito através de :

$$(NEP)_r = (NEP) \times (\text{sinal fundo} / \text{ruído flut. térmica}) \quad (98)$$

$$(\alpha_{eq})_r = (\alpha_{eq}) \times (\text{sinal fundo} / \text{ruído flut. térmica}) \quad (99)$$

Como o valor de "ruído" tanto para o ressonador de Helmholtz como para o duplo ressonador diferencial é de $7\mu\text{V}$, usando os valores de NEP já calculados anteriormente obtemos, para o ressonador de Helmholtz uma $(NEP)_r = 1,19 \cdot 10^{-6} \text{ W}$ e, conseqüentemente, um $(\alpha_{eq})_r = 1,54 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ para uma frequência de modulação de 78 Hz. Para o duplo ressonador diferencial de Helmholtz, já feita a diferença entre os sinais das celas com gás absorvedor e de referência, obtemos, para a mesma frequência de modulação, os valores $(NEP)_r = 1,09 \cdot 10^{-7} \text{ W}$ e $(\alpha_{eq})_r = 1,41 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$, o que mostra um ganho de sensibilidade ao utilizarmos este último.

Como precisaríamos de amostras certificadas, sob concentrações diversas, de algum gás absorvedor para determinarmos a condição real de sensibilidade do sistema montado, amostras que não conseguimos, tais medidas ficam para uma próxima etapa do trabalho. Tentamos realizar com os instrumentos disponíveis uma medida de tal tipo, mas não é possível certificar que as concentrações são de fato iguais às esperadas através dos cálculos.

Um método possível (método I) que experimentamos para fazer uma amostra de concentração conhecida (embora muito pouco precisa, perto do que seria necessário) foi a de colocar na cela uma quantidade pequena (mensurável com nosso medidor de pressão) de gás absorvedor e completar a amostra com ar até 1 atm. Variando a quantidade de gás absorvedor obtém-se várias concentrações diferentes. Mas este método não é suficiente primeiro pela imprecisão da determinação da concentração e, segundo, porque as concentrações

mais baixas que poderíamos, assim, determinar seriam da ordem de 10^{-4} (fração molar). O gráfico da figura 27 mostra dados obtidos com tal método.

Outro método (método II), que permite, à princípio, descer a concentrações mais baixas seria a de mudar a concentração da amostra retirando-se parte da mistura e completando até 1 atm de novo com ar e assim sucessivamente. Tentamos utilizar tal método para determinar uma concentração mínima detetável com o sistema, seguindo com a alteração da concentração até que o sinal fotoacústico se estabilizasse, ou seja, quando o valor medido se reduzisse ao sinal de fundo por absorção das janelas, paredes e gás "buffer". Entretanto, com isso, não podemos 'certificar' a amostra. O gráfico da figura 28 mostra três conjuntos de dados tomados em condições semelhantes utilizando este método.

Este gráfico indica que, se concordarem bem os valores reais das concentrações com os valores calculados (que utilizamos para montar tal gráfico), o limite de sensibilidade para este método se encontraria numa faixa entre 10^{-6} e 10^{-8} . Por isso, uma vez de posse de amostras certificadas, podemos avaliar as possibilidades e limitações de determinação de concentrações através deste método. A diferença entre este gráfico e o gráfico anterior reside no fato de os dados terem sido tomados em condições diferentes de pressão total da amostra (a pressão total relacionada aos dados da figura 28 era de 20 Torr, onde a resposta do microfone é maior em comparação à resposta em pressão atmosférica) e também em condições de polarização do microfone diferentes. Torna-se complicado comparar os valores de ambos.

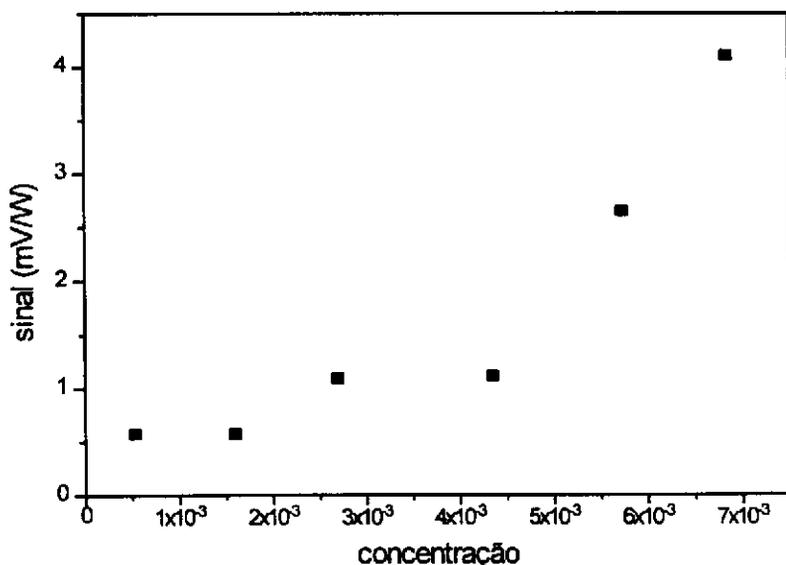


Fig. 27. Variação do sinal fotoacústico com a concentração (método I).

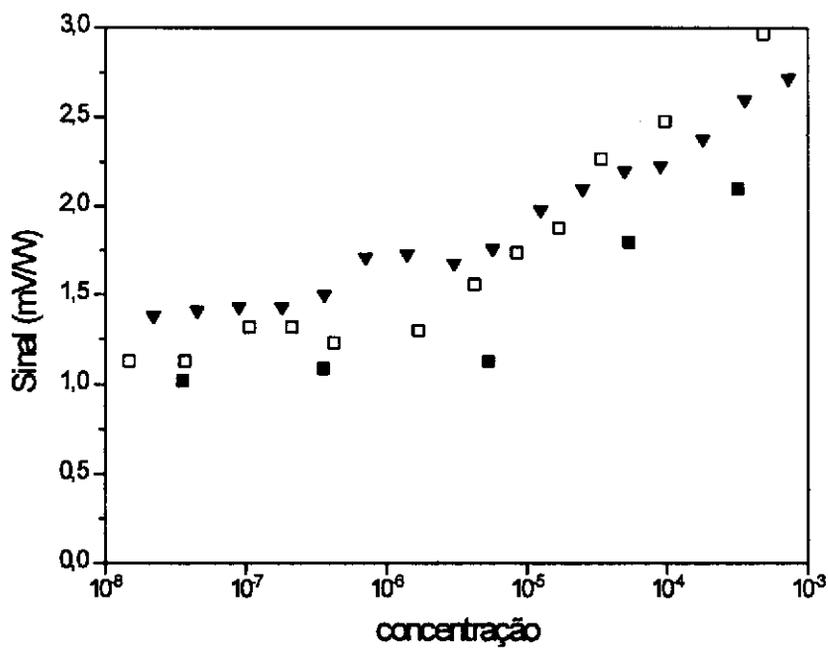


Fig. 28. Variação do sinal fotoacústico com a concentração (método II).

Capítulo V : Conclusão

Uma das perspectivas deste trabalho era a de desenvolvimento de instrumentação na área de espectroscopia fotoacústica em gases. Nesse sentido, foram construídos, no laboratório, uma série de sistemas fotoacústicos que ficam à disposição para eventuais experimentos em espectroscopia fotoacústica de gases, em particular no monitoramento de poluentes atmosféricos. Destes sistemas construídos e montados durante o tempo de desenvolvimento do trabalho, foram abordados, nesta monografia, quatro deles : uma cavidade laser IVL de grande volume usada como cela fotoacústica em diversas configurações, um ressonador de Helmholtz e as celas unitárias que o compõe e um sistema de duplo ressonador diferencial de Helmholtz, montado a partir de dois ressonadores de Helmholtz. Também importante foi a construção e a montagem de um laser de CO₂ de cavidade tipo guia de onda para a realização de medições para este trabalho como também para utilização, no laboratório, em diversos experimentos além da espectroscopia fotoacústica, e, de forma especial, como fonte de bombeamento ótico de lasers gasosos na região espectral do IVL.

Quanto à caracterização de sistemas fotoacústicos propriamente dita, fizemos uma primeira análise sobre a variação do sinal fotoacústico com a pressão de trabalho, com a potência do laser, com a frequência de modulação e com parâmetros do microfone e, depois, analisamos os sistemas citados acima quanto à NEP (potência equivalente de ruído) e o coeficiente de absorção equivalente. Das caracterizações destes sistemas verificamos ser o duplo ressonador diferencial de Helmholtz o mais adequado, entre os sistemas construídos, aos propósitos de se estudar gases poluentes da atmosfera devido ao fato de eliminar em grande parte o sinal espúrio da janela. Com um sistema deste tipo podemos reduzir muito o nível de sinal espúrio devido à absorção de parte do feixe de bombeamento pelas janelas do sistema, caindo o valor do coeficiente de absorção equivalente (real) de $\alpha_{eq} = 1,54 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ (valor relativo ao ressonador de Helmholtz) para $\alpha_{eq} = 1,41 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ (valor relativo ao duplo ressonador diferencial de Helmholtz), o que representa um ganho na sensibilidade.

Finalmente, como perspectivas futuras, ficam restando a obtenção de amostras certificadas de gases absorvedores de radiação na faixa de emissão do laser de CO₂ para uma análise da sensibilidade absoluta deste sistema fotoacústico, bem como avaliar a limitação dos dois métodos alternativos (apresentados no final do capítulo IV) que usamos para variar as concentrações das nossas amostras. A partir daí, o próximo passo seria a operacionalização da

deteção de mais de uma espécie absorvedora simultaneamente, tendo em vista a análise de amostras da atmosfera.

Referências

- 1 - K. Johnston
Nature, v.374, 361 (jun/1987).
- 2 - J. Mitchell
Phys. World, pag. 27-32 (jun/1990).
- 3 - R. Pool
Nature, v.351, 337 (mai/1991).
- 4 - H. Melhorn and A. R. Wellburn
Nature, v.327, 417-418 (jun/1987).
- 5 - M.W. Sigrist, S. Bernegger and P.L. Meyer
in "**Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases**",
cap.7,pág.173-211
Topics in Current Physics, vol. 46, Springer Verlag, Berlin (1989).
- 6 - C.R. Webster, R.D. May, C.A. Trimble, R.G. Chaveand and J. Kendall
Appl. Opt., 33(3), 454-472 (1994).
- 7- P.L. Meyer and M.W. Sigrist
Rev. Sci. Instrum., 61(7), 1779-1807 (1990).
- 8 - J. Shewchun, B.K. Garside, E.A. Ballik, C.C.Y. Kwan. M.M. Elsherbiny,
G. Hogenkamp and A. Kazandjian
Appl. Opt., 15(2), 340-346 (1976).
- 9 - S. Bernegger and M.W. Sigrist
Infrared Phys., 30(5), 375 (1990).
- 10 - A.C. Tam
Rev. Mod. Phys., 58(2), 381 (1986).

- 11 - D. Pereira and A. Scalabrin
Infrared Phys., 33(6), 549-555 (1992).
- 12 - A. G. Bell
Proc. Am. Assoc. Advance Sci., 29, 115. (1880).
- 13 - A. G. Bell
Philos. Mag., 11(5), 78 (1881).
- 14 - J. Tyndall
Proc. Roy. Soc., (London) 31, 506 (1881).
- 15 - W. C. Roentgen
Philos. Mag., 11(5), 308 (1881).
- 16 - M.L. Viengorov
Dokl. Akad. Nauk., SSSR 19, 687 (1938).
- 17 - P. V. Slobodskaya
Opt. Spectrosc., 22, 14 (1967).
- 18 - M.J.E. Golay
Rev. Sci. Instrum., 18(5), 347 (1947).
- 19 - E.L. Kerr and J.G. Atwood
Appl. Opt., 7(5), 915 (1968).
- 20 - L.B. Kreuzer
J. Appl. Phys., 42(7), 2934 (1971).
- 21 - L.B. Kreuzer, N.D. Kenyon and C.K.N. Patel
Science, 177(4046), 347,(1972)
- 22 - L.B. Kreuzer
Anal. Chem., 46(2), 241A (1974).
- 23 - C.F. Dewey Jr., R.D. Kahm and C.E. Hackett
Appl. Phys. Lett., 23(11), 633 (1973).
- 24 - P.D. Goldan e K. Goto
J. Appl. Phys., 45(10), 4350 (1974).

- 25 - T.J. Bridges and E.G. Burkhardt
Opt. Commun., 22(2), 248 (1977).
- 26 - C.K.N. Patel, R.J. Kerl and E.G. Burkhardt
Phys. Rev. Lett., 38(21), 1204 (1977).
- 27 - P. Minguzzi, S. Profiti, M. Tonelli and A. Di Leto
Opt. Commun., 42, 237 (1982).
- 28 - D. Pereira, E.M. Telles, J.C.S. Moraes, A. Scalabrin, G. Carelli, N. Ioli, A. Moretti and F. Strumia
Conf. Digest. The 17th International Conf. on Infrared and Millimeter Waves, Caltech, Pasadena - U.S.A., pp 250 - 251 (1992).
- 29 - L.B. Kreuzer
Anal. Chem., 50(6), 597A (1978).
- 30 - G. Busse E. Basel and A. Pfaller
Appl. Phys., 12, 387 (1977).
- 31 - E.M. Telles, J.C.S. Moraes, A. Scalabrin, D. Pereira, A. Moretti and F. Strumia
Appl. Phys., B52, 36 (1991).
- 32 - A.C. Pereira, M. Zerbetto, G.C. Silva, H. Vargas, W.J. da Silva, G. de O. Neto, N. Cella and L.C.M. Miranda
Meas. Sci. Technol., 3, 1 (1992).
- 33 - V.P. Zharov and V.S. Lethokov
"Laser Photoacoustic Spectroscopy",
Springer Verlag, Berlin (1986).
- 34 - P. Hess
"Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Process in Gases",
Topics in Current Physics, vol. 46, Springer Verlag, Berlin (1989).
- 35 -L.B. Kreuzer
in **"Optoacoustic Spectroscopy and Detection"**,
edited by Y.H. Pao
Academic Press (1977).

- 36 - R. Kaiser
Can. J. Phys., 37, 1499 (1959).
- 37 - R.K. Pathria
"Statistical Mechanics",
Pergamon, Oxford (1972).
- 38 - H. H. Perkampus
"Encyclopedia of Physical Science and Technology",
vol. 10, 355 , Academic Press, San Diego (1987).
- 39 - D. Pereira
"Espectroscopia Fotoacústica em Gases na Região dos 10 μm ",
Tese de Mestrado, Unicamp (1981).
- 40 - P.M. Morse and K.U. Ingard
"Encyclopedia of Physics",
vol. XI/1, Springer Verlag, Berlin (1961).
- P.M Morse
"Vibration and Sound",
McGraw-Hill, s/l (1948).
- 41 - C.D. Motchenbacker and F.C. Fitchen
"Low-noise Electronic Design",
John Wiley & Sons, N.Y. (1973).
- 42 - H.S. Bennett and R.A. Forman
Appl. Opt., 15(2), 347-352 (1976).
- 43 - H.S. Bennett and R.A. Forman
Appl. Opt., 16(11), 2834-2836 (1977).
- 44 - H.S. Bennett and R.A. Forman
Appl. Opt., 15(10), 2405-2413 (1976).
- 45 - H.S. Bennett and R.A. Forman
J. Appl. Phys., 48(3), 1217-1222 (1977).

- 46 - A. Rosencwaig and A. Gersho
J. Appl. Phys., 42(2), 64-69 (1976).
- 47 - J.G. Parker
Appl. Opt., 12(12), 2974-2977 (1973).
- 48 - M. Hammerich, L. Vildrik, H. de Vries and J. Henningsen
Appl. Phys., B53, 170-179 (1991).
- 49 - L. Rosengren
Appl. Opt., 14(8), 1960-1976 (1975).
- 50 - D. Pereira, F. Madeira, E.M. Telles, J.C.S. Moraes, H. Onisto e A. Scalabrin
Rev. Fís. Aplic. Instrum., 5(2), 242-258 (1990).
- 51 - A. Olafsson, M Hammerich, J. Bilow and J. Henningsen
Appl. Phys. B49, 91-97 (1989).
- 52 - N. Sokabe, M. Hammerich, T. Pedersen, A. Olafsson and J. Henningsen
J. Molec. Spectr., 152, 420-433 (1992).
- 53 - A. Olafsson, M. Hammerich and J. Henningsen
Appl. Opt., 31(15), 2657-2668 (1992).
- 54 - E. M. Telles
"Efeitos de campo elétrico e medida de frequências em lasers moleculares",
tese de doutoramento, Unicamp (1994).
- 55 - E.M. Telles, J.C.S. Moraes, A. Scalabrin e D. Pereira
Rev. Fís. Aplic. Instrum., 7(4), 1 (1992).
- 56 - L.E. Kinler, A.R. Frey, A.B. Coppers and J.V. Sanders
"Fundamentals of Acoustics",
John Wiley & Sons Inc., N.Y. (1982).
- 57 - J.W. Strutt
"The Theory of Sound",
cap. XVI, vol. II., Dover., s/d.

- 58 - R.S. Quimby, P.M. Selzer and M.W. Yen
Appl. Opt., 16(10), 2630-2632 (1977).
- 59 - Y.S. Touloukian (ed.)
"Thermophysical properties of matter",
The TPRC Data Series, IFI/Plenum, Inc., N.Y. (1970).
- R.C. Weast (ed.)
"CRC Handbook of Chemistry and Physics",
CRC Press, Inc. Boca Raton (1981).
- 60 - O. Nordhaus and J. Pelz
Appl. Phys., 25, 221-229 (1981).
- 61 - O. Svelto
"Principles of Lasers",
Plenum Press, N.Y., 2nd ed. (1982).
- 62 - F.W. Frain and P.V. Murphy
J. Acoust. Soc. Am., 53(6), 1601-1608 (1973).