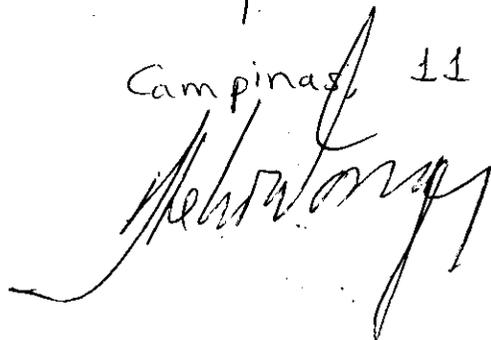


OSVALDO PESSOA JR.

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida pelo aluno Osvaldo Pessoa Jr., e aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, 11 de junho de 1985.



"APLICAÇÕES DE MEDIDAS DE FASE DO
EFEITO FOTOACÚSTICO"

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Helion Vargas

Campinas-1985

RESUMO

O presente trabalho consiste no desenvolvimento de dois métodos para o estudo de propriedades ópticas e térmicas de materiais, a partir da fase do sinal do efeito fotoacústico.

O método de separação de espectros na fase ($MS\phi$) é uma maneira simples de isolar os espectros fotoacústicos de duas camadas superpostas, cada qual com um espectro de absorção distinto, usando o fato de que o sinal de cada camada tem uma fase diferente. Aplicamos essa técnica em tecidos biológicos (folha e grão de milho), e distinguimos um caso simples no qual o método tem aplicação direta, e um caso geral no qual correções têm que ser introduzidas.

A técnica da fase dos dois feixes (T2F) é um método simples e inovador para medir a difusividade térmica de amostras opacas, a partir da diferença entre as fases dos sinais fotoacústicos devidos a dois feixes de luz modulada, com incidências em sentidos opostos. Aplicamos essa técnica para seis amostras semicondutoras de formato plano, com resultados que concordam com dados da literatura.

ABSTRACT

This work consists in the development of two methods of studying optical and thermal properties of materials, based on the phase of the signal of the photoacoustic effect.

The method for spectra phase separation ($MS\phi$) is a simple way to isolate the photoacoustic spectra of two superimposed layers, each with a distinct absorption spectrum, using the fact that the signal of each layer has a different phase-lag. We applied this technique to biological materials (leaf and kernel of corn), and distinguished between a simple case where the method has direct application, and a general one where corrections have to be introduced.

The two beam phase technique (T2F) is a new and simple method for measuring the thermal diffusivity of opaque samples based on the phase-lag between the photoacoustic signals resulting from two different chopped beams, each incident in opposite directions. This technique was applied to six semiconducting plane-shaped samples, and the results are in good agreement with the values in literature.

Agradeço a todos que colaboraram com este trabalho:

- Ao Prof. Helion Vargas, que traçou os rumos desta pesquisa, com sua vasta experiência, visão e sabedoria intuitiva.

- Ao Prof. Carlos Lenz César, com sua excepcional habilidade para lidar com equipamentos e equações.

- Ao técnico Gláucio Gomes, que fabricou peças e preparou amostras, e à Dinah Serra, ordenadora do caos laboratorial.

- Ao Prof. William José da Silva, pelas amostras de milho; ao Prof. Dimitrios Bozinis, pela cessão do laser; ao Prof. Navin Patel, pelas amostras de semicondutores; ao Prof. Francisco Reis, pela experiência do herbicida; ao Prof. Ram Katiyar, pela cessão do equipamento para tratamento de amostras; e ao técnico Alexandre Prado, pela deposição metálica.

- À Nélia, ao Zé Wilson, ao Francisco, ao Roberto, e ao Prof. Curt, pela ajuda no laboratório; ao Daniel, ao Brito, ao Leandro, ao Josué e ao Zezé, pelos galhos quebrados.

- Aos Profs. Carlos Alberto Lima e Luiz Miranda, pelas discussões.

- À Ana Toma e à Lori, pelas horas extras de datilografia, e à Ana Mattos, pela digitalização de dados.

- Ao CNPq e à FINEP, pelo apoio financeiro.

- E a mim, pelos desenhos!

Por que motivo não se há de admitir a existência de certos elementos de tal natureza que, se, por exemplo, criarem o fogo, podem depois, por uma ligeira diminuição ou por um ligeiro aumento, e mudados a ordem e o movimento, dar origem às auras do ar, e assim tudo se transformar em tudo ?

Lucrécio, De Natura Rerum (I,800).

À Betty e ao Ozzi,
com quem tudo começou,
e à memória da Vanessa.

ÍNDICE

CAP. I - APRESENTAÇÃO	1
CAP. II - TEORIA DO EFEITO FOTOACÚSTICO	4
II.1 - Introdução Histórica	4
II.2 - Introdução Conceitual	5
II.2.1 - Absorção Óptica	6
II.2.2 - Difusão Térmica	8
II.2.3 - Contribuição Termoelástica	12
II.2.4 - Pistão Acústico	13
II.3 - Vantagens da Espectroscopia Fotoacústica	14
II.4 - Equação Geral e Condições de Contorno	15
II.4.1 - Equação de Difusão	16
II.4.2 - Equação Geral	17
II.4.3 - Condições de Contorno	18
II.4.4 - Sinal Acústico	19
II.5 - Tipos de Absorção Óptica	21
II.5.1 - Absorção por Incidência Dianteira	21
II.5.2 - Absorção por Incidência Traseira	21
II.5.3 - Absorção Superficial	22
II.6 - Casos Limites	23
II.7 - Teoria para Duas Camadas	25
CAP. III - MONTAGEM EXPERIMENTAL	27
III.1 - Espectroscopia Fotoacústica	27
III.2 - Experiência dos Dois Feixes (T2F)	32
CAP. IV - REVISÃO DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	35
IV.1 - Análise do Perfil de Profundidade	35
IV.2 - Medidas de Absorção Óptica	39
IV.3 - Medidas de Difusividade Térmica	42

CAP. V - MS ϕ : CASOS SIMPLES DE DUAS CAMADAS	44
V.1 - Método da Separação dos Espectros na Fase (MS ϕ)	44
V.2 - Morfologia e Pigmentos de Folhas	49
V.3 - Separação de Espectros	52
V.4 - Monitoração da Ação de um Herbicida	54
CAP. VI - MS ϕ : CASO GERAL DE DUAS CAMADAS	58
IV.1 - Generalização do MS ϕ	58
IV.2 - Separação dos Espectros das Amostras de Grão de Milho	63
IV.3 - Procedimentos Práticos para Correção dos Espectros	68
VI.3.1 - Medidas na Camada Isolada	70
VI.3.2 - Problema Geral sem Isolamento das Camadas	71
IV.4 - Estimativa da Difusividade por Fotoacús- tica e Transmissão	73
CAP.VII - TÉCNICA DA FASE DOS DOIS FEIXES (T2F)	76
VII.1 - Teoria da T2F	76
VII.2 - Medidas de Difusividade de Semicondutores	78
VII.3 - Aplicação da T2F para Amostras Trans- parentes	82
CAP.VIII - CONCLUSÃO & PERSPECTIVAS	84
CAP. IX - BIBLIOGRAFIA	87
ÍNDICE DE FIGURAS	92
ÍNDICE DE TABELAS	93

CAPÍTULO I

APRESENTAÇÃO

A pesquisa apresentada na presente dissertação consiste em alguns estudos envolvendo a fase do sinal do efeito fotoacústico. Dois métodos desenvolvidos em nosso laboratório são estudados, um que analisa espectros de absorção de amostras com duas camadas ($MS\phi$), e outro que envolve medidas de parâmetros térmicos (T2F).

O método de separação de espectros na fase ($MS\phi$) consiste numa maneira simples de isolar os espectros fotoacústicos de duas camadas superpostas, cada qual com um espectro de absorção distinto, usando o fato de que o sinal de cada camada tem uma fase diferente. Aplicamos essa técnica em tecidos biológicos (folha e grão de milho), e distinguimos um caso simples no qual o método tem aplicação direta, e um caso geral no qual correções têm que ser introduzidas.

A técnica da fase dos dois feixes (T2F) é um método simples e inovador para medir a difusividade térmica de amostras opacas, a partir da medida das fases dos sinais fotoacústicos devidos a dois feixes de luz modulada, com incidências em sentidos opostos. Aplicamos essa técnica para vários semicondutores de formato plano, com resultados que concordam com dados da literatura.

Além de apresentar a pesquisa realizada, procurou-se na presente dissertação expor a teoria do efeito fotoacústico da maneira mais compreensível para o leitor não fami-

liarizado. Assim, após um breve histórico, introduzem-se no capítulo II os conceitos mais importantes do fenômeno, e são depois, após um relato das vantagens da espectroscopia fotoacústica sobre as convencionais, é que se apresenta a equação geral que descreve o sinal fotoacústico. Alguns tipos de absorção óptica pertinentes à pesquisa efetuada são apresentados, além de uma descrição dos casos limites onde a teoria se simplifica.

As montagens experimentais utilizadas para a espectroscopia, a partir da qual se explorou o $MS\phi$, e para a experiência da T2F, são descritas no cap. III. No capítulo seguinte, apresenta-se uma revisão das técnicas experimentais em fotoacústica para se analisar o perfil de profundidade, e para medir parâmetros ópticos e térmicos.

Os resultados da presente pesquisa são apresentados a partir do cap. V, onde o $MS\phi$ é explicado, e sua aplicação direta é feita para a folha de milho, sistema composto de uma camada de cera e outra de pigmentos. Não são os espectros das duas camadas foram separados, como monitorou-se a ação do herbicida paraquat na folha de café, acompanhando-se a variação da defasagem entre os sinais das duas camadas devido à destruição da cutícula de cera.

No cap. VI, a teoria do $MS\phi$ é estendida para o caso geral em que a fase do sinal fotoacústico da cada camada varia com o comprimento de onda da luz incidente. A amostra analisada é o grão de milho, e procedimentos para a correção dos dois efeitos presentes são propostos, resultando na correção parcial dos espectros separados da casca e do endosperma do grão.

A necessidade de medir a difusividade térmica para

completar a correção dos espectros separados levou-nos inicialmente a estimar esse parâmetro combinando a espectroscopia fotoacústica e a de transmissão (seção VI.4). No entanto, a T2F, apresentada no cap. III, é um método simples e preciso para medir a difusividade, e esse método é aplicado para seis amostras semicondutoras. Como ele se limita para materiais com alta absorção óptica, uma aplicação para amostras transparentes é proposta, utilizando-se do recurso de depositar uma camada fina de metal na amostra.

O resumo dos resultados, as conclusões, e as perspectivas para o prosseguimento da pesquisa são apresentados no cap. IX, seguindo-se as referências bibliográficas.

CAPÍTULO II

TEORIA DO EFEITO FOTOACÚSTICO

II.1 - Introdução Histórica

O efeito fotoacústico foi descoberto em 1880 por Bell (ref. 1), ao perceber que um sólido dentro de uma célula, no qual incidia luz solar modulada, gerava no ar à sua volta um som audível por meio de um tubo ligado à célula. No ano seguinte, duas hipóteses explicativas foram dadas. Rayleigh, em acordo com Bell, sustentou que o sinal acústico era causado pela expansão e contração da amostra, devido ao seu aquecimento intermitente. Mercadier e Preece, por outro lado, consideraram que o efeito resultava de uma variação periódica no volume da camada de gás aderente à superfície sólida, em consequência do aquecimento e resfriamento alternados (refs. 2, 3).

Experiências com o efeito fotoacústico só puderam ser efetuadas a partir do desenvolvimento de microfones sensíveis. Sua primeira aplicação foi ao estudo de absorção de gases, em fins da década de 30, servindo para analisar concentrações em misturas gasosas (Viengerov, 1938; Pfund, 1939). Após a guerra o chamado "fotofone" foi usado para a espectroscopia de gases no infravermelho, e para estudos de processos de desexcitação e transferência de energia. Seu uso em espectroscopia perdeu o interesse ante o surgimento de técnicas mais precisas na década de 50, mas foi reavivado com o surgimento de fontes de laser (refs. 2, 3, 4).

Paradoxalmente, salvo uma ou outra observação, o efeito fotoacústico em sólidos só veio a ser investigado a partir

de 1973, e Parker (ref. 5) mostrou que a vibração mecânica da amostra é em geral desprezível face ao efeito térmico. Sua teoria foi generalizada por Resencwaig & Gersho dois anos depois (ref. 3), e as mais variadas aplicações da técnica passaram a ser desenvolvidas. Além de servir como espectroscopia de absorção numa larga faixa de comprimentos de onda, ela tem sido usada nos estudos de propriedades térmicas e elásticas, de reações químicas, de processos radiativos, de eficiência quântica, de ressonância magnética, de superfície, de espessura de camadas e de microscopia, não só em todos os tipos de materiais inorgânicos, como também em materiais biológicos.

II.2 - Introdução Conceitual

Antes de expor a teoria matemática do efeito fotoacústico, cabe explicar conceitualmente a sua natureza, analisando algumas propriedades físicas importantes e ressaltando as suas vantagens enquanto técnica de espectroscopia.

O efeito fotoacústico (ou optoacústico) consiste na geração de um sinal acústico dentro de uma célula fechada, em consequência de uma oscilação térmica na superfície da amostra, devido à absorção intermitente de luz modulada pela amostra. Na figura 1, observa-se a célula fotoacústica na qual uma amostra sólida ou semi-sólida repousa num suporte ("backing") transparente, estando em contato com um gás, que pode ser ar. A luz, que tem sua intensidade modulada por uma pã giratória, pode incidir na amostra de maneira dianteira (através de uma janela transparente) ou traseira (através do suporte). Em ambos os casos, a amostra é aquecida periodicamente, e uma camada relativamente fina de gás adjacente à super-

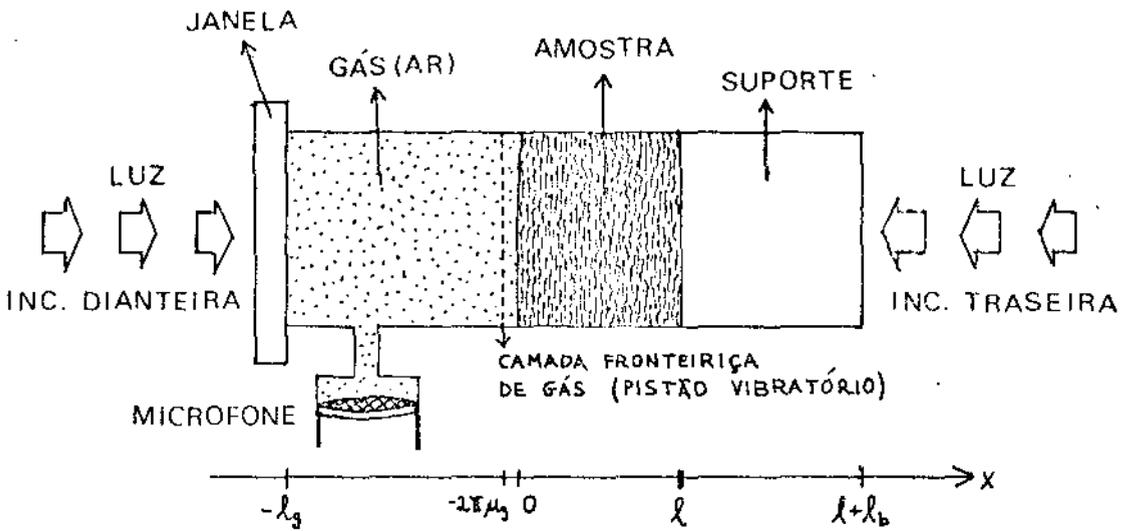


FIG.1: ESQUEMA DE UMA CÉLULA FOTOACÚSTICA. É suficiente considerar apenas uma dimensão, podendo a luz ter incidência dianteira ou traseira. Mostra-se a posição da amostra, do suporte e da coluna de gás.

fície do sólido responde à oscilação térmica da amostra, expandindo-se e contraindo-se periodicamente. Essa camada fronteira de gás pode ser encarada como um pistão vibratório que cria o sinal acústico detectado por um microfone.

II.2.1 - Absorção Óptica

O primeiro processo físico a ser analisado é a absorção da luz pela amostra. Em geral, a luz não é absorvida totalmente na superfície, e a medida que a radiação penetra no material, as moléculas deste (ou melhor, sua estrutura cristalina) vão interagindo com os fótons e absorvendo-os, de maneira que a intensidade do feixe luminoso vai diminuindo exponencialmente. Mede-se macroscopicamente a absorção pela distância que o feixe penetra até ter sua intensidade inicial reduzida a $1/e$. Em materiais opacos,

esse comprimento de absorção óptica (l_β) é bem menor que a espessura da amostra (fig. 2).

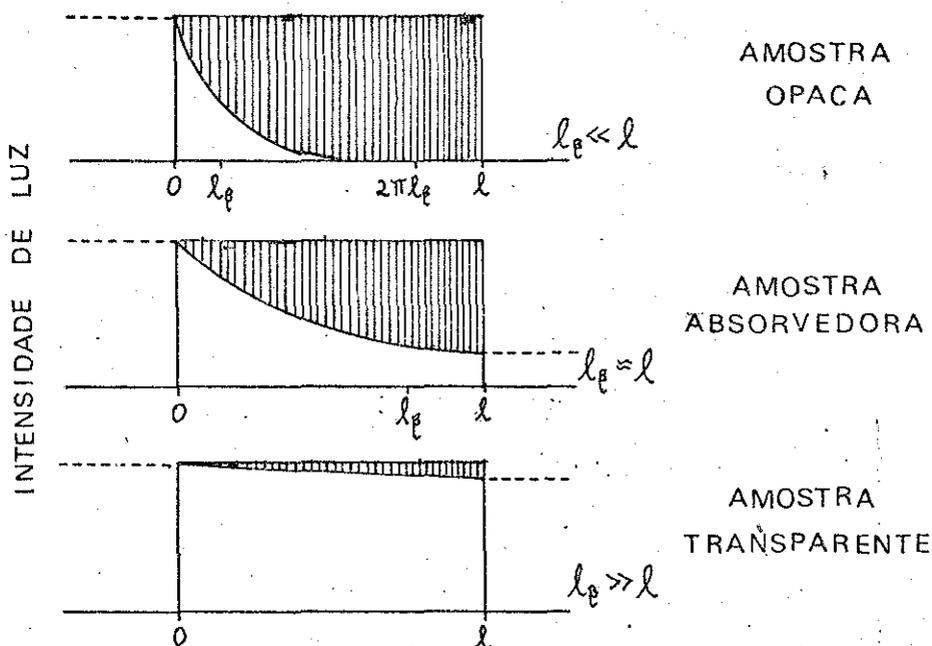


FIG. 2: ABSORÇÃO ÓPTICA. A absorção na amostra é determinada pela distância l_β que a radiação luminosa penetra na amostra. Como a geração de calor em um ponto depende da luz ali incidente, mais calor será gerado próximo à superfície da amostra.

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

Dois processos de transferência da energia térmi-

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

II.2.2 - Difusão Térmica

O parâmetro que mede a velocidade com que o calor se espalha numa amostra é a difusividade térmica α . É necessário distinguí-la da condutividade K , que mede o fluxo de calor em função do gradiente da temperatura. O primeiro descreve tipicamente processos transientes ou periódicos de transmissão de calor, e o segundo processos estacionários. Dada apenas a condutividade de um material, não se conhece a taxa de difusão, pois um mesmo fluxo pode se dar para diferentes quantidades de calor difundindo em velocidades diferentes. Para expressar a difusão em termos de K , é necessário definir a quantidade de calor armazenada por volume em uma dada temperatura, que é expresso por $\rho \cdot C_p$, o produto da densidade com o calor específico. A difusividade é então dada por $\alpha = K/\rho \cdot C_p$. Se um ponto for aquecido, seu calor difundirá para outros pontos da amostra, que sofrerão um aumento e diminuição de temperatura, semelhante a um pulso (fig. 3).

No efeito fotoacústico, todos os pontos da amostra, dentro do comprimento de absorção óptica, geram significativamente calor de maneira periódica. A difusão a partir de um ponto, neste caso, se dará em ciclos correspondentes à frequência de modulação $f = \omega/2\pi$ da luz. A magnitude da oscilação térmica sen-

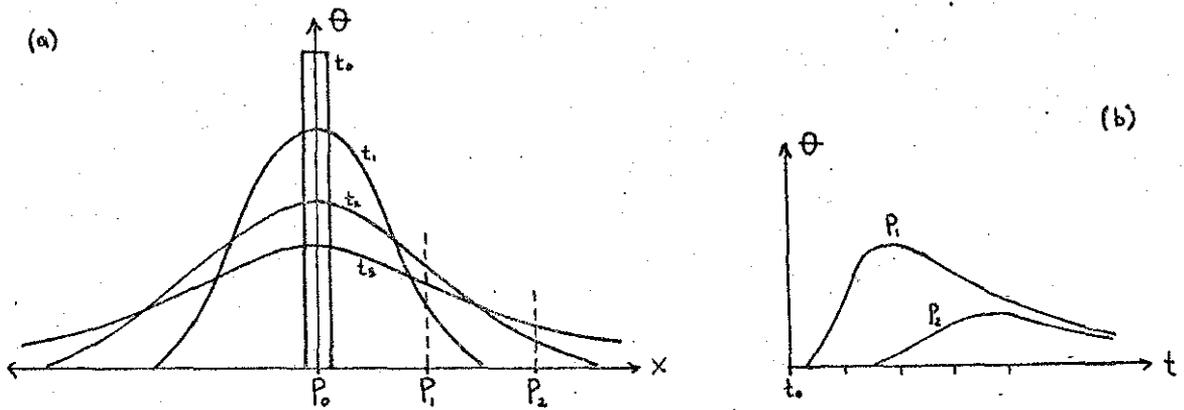


FIG. 3: DIFUSÃO TÉRMICA DE UM PULSO. a) Distribuição espacial da temperatura (ou da densidade de calor), ao longo do tempo, devido à difusão térmica a partir de um pulso em P_0 . b) Variação da temperatura nos pontos P_1 e P_2 , mostrando que quanto mais longe de P_0 , mais dispersa e menos intensa é a variação da temperatura.

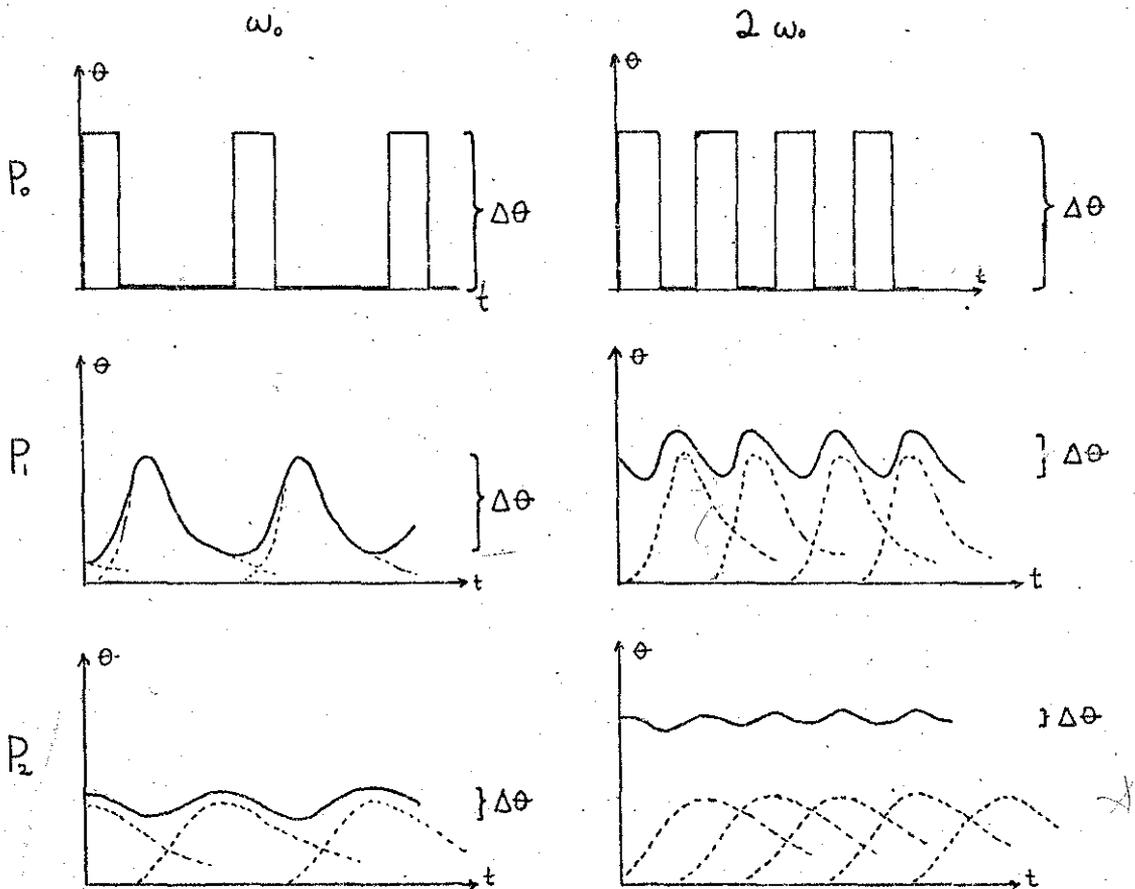


FIG. 4: DIFUSÃO TÉRMICA DE UMA SEQUÊNCIA DE PULSOS: Uma seqüência de pulsos gerado em P_0 é sentida em P_1 e P_2 como uma seqüência de oscilações do tipo mostrado na fig. 3b. Vê-se claramente que a amplitude de oscilação térmica $\Delta\theta$ diminui com a distância, e diminui também com o aumento da frequência de modulação ω (eq. 3). Isso mostra que no efeito fotoacústico, há um comprimento de difusão térmica μ (medido em relação à superfície da amostra) acima do qual $\Delta\theta$ é pequeno, e que μ diminui com o aumento de ω .

tida em um outro ponto da amostra (por exemplo, na superfície em contato com o gás) dependerá não só da distância entre os pontos, mas também dessa frequência (fig. 4). Define-se assim o comprimento da difusão térmica μ , no qual a magnitude de oscilação térmica transmitida se atenua a um valor $1/e$. Este parâmetro, usado para analisar a transmissão periódica de calor, é expresso por $\mu = \sqrt{2\alpha/\omega}$, e indica a atenuação da oscilação térmica. A tabela 1 fornece valores de α e de μ para alguns materiais.

No efeito fotoacústico, apenas a luz modulada absorvida dentro de uma profundidade μ_s na amostra contribui significativamente para a oscilação de temperatura na interface com o gás. Uma consequência importante disso é que mesmo uma amostra opaca pode ter seu espectro resolvido, desde que $\mu_s < \ell_\beta$. Em caso contrário a amostra se diz saturada, o que indica que toda luz absorvida gera sinal acústico (ver tabela 2, na seção II.6). Uma amostra saturada pode ser usada como detetor de radiação. Para se contornar a saturação, pode-se diminuir as dimensões da amostra (de maneira que ela deixe de ser opaca), ou aumentar a frequência de modulação (para reduzir μ_s) (ref. 6).

Por causa dessa dependência do comprimento de difusão μ_s com a frequência de modulação, é possível efetuar um perfil de profundidade de uma amostra, selecionando o sinal de camadas cada vez mais superficiais, com o aumento de ω (ver seção IV.1).

Uma amostra se diz termicamente grossa quando sua espessura ℓ é muito maior do que μ_s (convenciona-se que $\ell > 2\pi\mu_s$), de maneira que as propriedades térmicas do suporte

MATERIAL	α (cm/s ²)	μ_s (μ m) (25 Hz)
Alumínio	0,97	1110
Cobre	1,17	1220
Ferro	0,23	540
Mercúrio	0,044	240
Germânio	0,35	670
Silício	0,88	1060
Carvão amorfo	0,003	62
Diamante (tipo IIa)	12,7	4020
Quartzo	0,035	210
Vidro ("crown")	0,005	80
Concreto	0,0036	68
Fibras de caulim	0,00004	7
Solo seco	0,0023	54
Borracha	0,0012	39
Polietileno	0,0013	41
Resina fenólica	0,008	100
Carne bovina	0,0012	39
Água	0,00146	43
Alcool etílico*	0,0009	34
Gelo (0°C)	0,014	134
Ar	0,23	540
Hélio*	1,52	1390

TABELA 1: PARÂMETROS TÉRMICOS DE ALGUNS MATERIAIS. *As medidas de difusividade térmica (α) são diretas (ref. 3), ou quando indicados por *, derivadas da condutividade térmica (ref.2, cap.9). Os valores correspondentes do comprimento de difusão térmica (μ_s) são para uma frequência de modulação $f=25$ Hz.*

não interferem no sinal fotoacústico. Uma amostra se diz termicamente fina quando $l \ll \mu_s$, a ponto da atenuação da oscilação térmica ser desprezível para o calor gerado em qualquer ponto da amostra.

II.2.3 - Contribuição Termoelástica

Foi visto que a absorção de radiação e o subsequente aumento de temperatura resultam na expansão térmica nos diferentes pontos da amostra, consequência do caráter não harmônico das ligações moleculares. Esse fenômeno termoelástico resulta em dois tipos de efeitos, ambos proporcionais ao coeficiente de dilatação térmica e dependentes da velocidade do som no material.

Primeiramente, como o aquecimento é periódico, a amostra como um todo irá se expandir e se contrair periodicamente, e sua superfície em contato com o ar passa a funcionar como um pistão vibratório, que gera ondas acústicas que são detectadas pelo microfone. Este efeito contribui para o sinal fotoacústico, principalmente em frequências de modulação altas e baixas (ref. 7). Por outro lado, ele não depende do comprimento de difusão térmica μ_s , pois toda luz absorvida contribui para a expansão térmica (ref. 8).

Em segundo lugar, como o aquecimento da amostra é inhomogêneo, os gradientes de temperatura resultam (através da expansão térmica) em deslocamentos moleculares dentro da amostra, que levam à geração de ondas elásticas que se propagam por toda a amostra. Estas ondas não contribuem para o sinal fotoacústico, mas podem ser detectadas por meio de um transdutor piezoelétrico (sensível às tensões de sólidos e li

quidos) encontrado na amostra (ref. 2, cap. 12). Mostra-se que a amplitude dessa onda elástica é proporcional à potência absorvida (ref. 9), assim como acontece com o sinal fotoacústico.

Um efeito termoelástico tridimensional pode ocorrer quando a dilatação térmica no plano da amostra resulta numa vibração mecânica na direção normal a este plano, semelhante à vibração da membrana de um tambor. Este "efeito gongô" pode ocorrer quando a amostra está presa por suas bordas no suporte, ou quando há um gradiente de temperatura na espessura da amostra (ref. 10).

II.2.4 - Pistão Acústico

Foi visto até aqui como a luz modulada é absorvida pela amostra, e a maneira como o calor gerado se difunde até a superfície da amostra que fica em contato com o gás. Este calor é então conduzido para o gás de maneira periódica, e praticamente sem perdas (a "resistência térmica" nesta interface é nula). No gás, a difusão é rápida, mas a oscilação térmica é atenuada dentro de uma distância em geral menor do que 1 mm. (ver tabela 1). Essa camada fronteira do gás (fig. 1) se expande e se contrai periodicamente com o calor, e essa oscilação de volume funciona como um pistão vibratório de gás, que gera a onda de pressão (som) transmitida até o microfone.

A intensidade do sinal fotoacústico decresce com o aumento de ω (ver tabela 2) o que dificulta a espectroscopia em altas frequências. No entanto, existe uma frequência típica em que ocorre uma ressonância do som dentro do volume total do gás (contido na célula, no duto que leva ao microfone, e no

espaço encostado na membrana deste). Trabalhar na frequência em que ocorre essa ressonância de Helmholtz pode amplificar muito a intensidade do sinal fotoacústico (ref. 2, cap. 4).

II.3 - Vantagens da Espectroscopia Fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica (PAS) fornece o espectro de absorção de um material, em função do comprimento de onda λ . Dentre suas vantagens sobre a espectroscopia ótica convencional (de transmissão, reflexão e espalhamento, descrita na seção IV.2) estão:

1) É uma medida direta da absorção, de modo que a luz transmitida, refletida ou espalhada em geral não interfere nas medidas, mesmo para casos de baixa absorção (ref.11).

2) É possível obter o espectro de amostras óticamente opacas.

3) É uma técnica não-destrutiva, não sendo necessário submeter a amostra a qualquer tratamento.

4) Informação é oferecida não só pela intensidade do sinal, mas também por sua fase.

5) A PAS permite analisar o perfil de profundidade, e efetuar uma microscopia.

6) Aplica-se para uma larga faixa do espectro eletromagnético (visível, UV, IV, raio X, microonda) sem necessidade de trocar o detetor ótico.

7) Não são as propriedades óticas, mas também as térmicas, são passíveis de estudo. O efeito fotoacústico é também uma forma de calorimetria, e com um microfone sensível, é possível detectar variações na temperatura do gás da ordem de

10^{-6} °C. Conhecendo-se as propriedades óticas de uma amostra, é possível medir sua difusividade térmica.

II.4 - Equação Geral e Condições de Contorno

Várias teorias unidimensionais do efeito fotoacústico para amostras sólidas foram feitas, e no presente trabalho usamos a mais popular, que é a teoria de Rosencwaig-Gersho (RG) (ref. 3), introduzida a partir de uma abordagem que não especifica as condições de contorno e a natureza da absorção óptica (ref. 12).

A teoria de RG supõe que o sinal é gerado somente pela transferência periódica de calor da amostra para o gás, formando neste um pistão acústico que gera o som. Aamodt et al. (ref. 13) empregaram um tratamento hidrodinâmico mais completo para o gás, levando em conta a velocidade finita do som e as dimensões da célula. Bennett e Forman (ref. 14) se preocuparam com absorções fracas de janelas de laser, dividindo a absorção num termo superficial e noutro de volume, seguindo a teoria pioneira de Parker (ref. 5). McDonald e Wetzel (ref. 7) estenderam essas teorias para incluir também a vibração mecânica da amostra.

A situação experimental a ser analisada teoricamente consiste numa célula fotoacústica cilíndrica, conforme mostrada na figura 1 (seção II.2). A amostra tem comprimento λ , o suporte λ_b , e a coluna de gás λ_g . A luz de incidência dianteira provém da esquerda, mas pode ocorrer uma incidência traseira, através do suporte transparente. A luz tem comprimento de onda λ , sendo modulada a uma frequência angular $\omega = 2\pi f$, onde f é o número de vezes por segundo que a pã gira-

tória interrompe a luz.

Definem-se, usando os símbolos usados na ref. 3, para o material "i" ("g" é o gás, "s" a amostra, "b" o suporte):

- K_i condutividade térmica (cal/cm.s. $^{\circ}$ C)
 ρ_i densidade (g/cm 3)
 C_i calor específico a pressão constante (cal/g. $^{\circ}$ C)
 $\alpha_i = K_i / \rho_i \cdot C_i$ difusividade térmica (cm 2 /s)
 $a_i = \sqrt{\omega / 2\alpha_i}$ coeficiente de difusão térmica (cm $^{-1}$)
 $\sigma_i \equiv (1+i) a_i$ coeficiente complexo de difusão térmica (cm $^{-1}$)
 $\mu_i \equiv 1/a_i$ comprimento de difusão térmica (cm)
 β_i coeficiente de absorção óptica (cm $^{-1}$)
 $\lambda_\beta \equiv 1/\beta$ comprimento de absorção óptica (cm).

II.4.1 - Equação de Difusão

A condutividade térmica K se define a partir da hipótese de Fourier, confirmada pela experiência, segundo a qual o fluxo de calor (ϕ_c) é proporcional ao gradiente da temperatura (θ): $\phi_c = K \cdot \vec{\nabla} \theta(\vec{r}, t)$. Num volume unitário de um material, a variação $\partial Q / \partial t$ da quantidade de calor (energia esta que é proporcional à temperatura: $Q = \rho \cdot C \cdot \theta$) é dada pelo fluxo que entra ou sai do volume somado à taxa de geração de calor por unidade de tempo $s(\vec{r}, t)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q(\vec{r}, t)}{\partial t} &= \oint_{\text{sup.}} K \cdot \vec{\nabla} \theta(\vec{r}, t) \cdot dS + \int_{\text{Vol}} s(\vec{r}, t) \cdot dV \\ &= \int_{\text{Vol}} K \cdot \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \theta(\vec{r}, t) \cdot dV + \int_{\text{Vol}} s(\vec{r}, t) \cdot dV = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\text{Vol}} \rho \cdot C \cdot \theta(\vec{r}, t) \cdot dV, \end{aligned}$$

onde foi usado o teorema da divergência. Obtêm-se assim a equação de difusão térmica, que no caso unidimensional é:

$$\frac{\partial^2 \theta(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \theta(x,t)}{\partial t} + f(x,t) = 0 \quad (\text{eq.1})$$

onde define-se $f(x,t) = \frac{1}{K} s(x,t)$, e onde a difusividade térmica α é dada por:

$$\alpha = \frac{K}{\rho \cdot c} \quad (\text{eq.2})$$

II.4.2 - Equação Geral

No caso que estamos considerando, a absorção de luz e a flutuação térmica têm uma dependência temporal de acordo com a parte real de $e^{i\omega t}$.

Consideremos inicialmente o caso simples de uma amostra na qual não há geração de calor ($f(x) = 0$), e com a condição de contorno em $x = 0$ de que a temperatura oscila com amplitude θ_0 . Neste caso, a resolução da eq. 1 fornece:

$$\theta(x,t) = \theta_0 \cdot e^{-a_s x} \cdot e^{i\omega t} \quad (\text{eq.3})$$

onde $a_s = \sqrt{\omega/2\alpha}$, e donde se vê que $\mu_s \equiv 1/a_s$ é o comprimento de difusão térmica, definido na seção II.2.2.

A resolução geral para a componente espacial $\theta(x)$, sem especificar as condições de contorno ou a natureza da absorção óptica expressa por $f(x)$, pode ser feita aplicando-se o método das funções de Green (ref. 15), e é apresentada por Césari (ref. 12).

Num intervalo $[a, b]$ (no nosso caso, $a = 0$, $b = l$),
fixando-se as condições de contorno gerais:

$$\begin{cases} \gamma_1 \cdot \theta(a) + \delta_1 \cdot \theta'(a) = 0 \\ \gamma_2 \cdot \theta(b) + \delta_2 \cdot \theta'(b) = 0 \end{cases} \quad (\text{eq.4})$$

chega-se a uma solução em forma de integral para $\theta(x)$. No efeito fotoacústico, o que interessa é a temperatura na interface amostra-gás, e ela é dada por :

$$\theta(0) = \frac{2 \cdot \delta_1 \cdot \sigma_s}{A} \int_0^l [(\gamma_2 - \delta_2 \cdot \sigma_s) e^{-\sigma_s(l-\xi)} - (\gamma_2 + \delta_2 \cdot \sigma_s) e^{\sigma_s(l-\xi)}] \cdot f(\xi) \cdot d\xi$$

onde (eq.5)

$$A = -2\sigma_s [(\gamma_1 - \delta_1 \sigma_s)(\gamma_2 + \delta_2 \sigma_s) e^{\sigma_s l} - (\gamma_1 + \delta_1 \sigma_s)(\gamma_2 - \delta_2 \sigma_s) e^{-\sigma_s l}]$$

II.4.3 - Condições de Contorno

As condições de contorno geralmente usadas são as de Rosencwaig-Gersho (ref. 3) :

$$\begin{cases} \theta_i = \theta_j \\ K_i \frac{d\theta_i}{dx} = K_j \frac{d\theta_j}{dx} \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{onde } i \text{ e } j \text{ são} \\ \text{meios adjacentes} \end{array} \quad (\text{eq.6})$$

A primeira delas, que supõe não haver perda de calor numa interface, despreza a resistência térmica de contato entre superfícies, o que é válido no contato entre a amostra e um gás, mas não entre sólidos, ou entre um sólido e um líquido (refs. 16, 17, 18).

Essas condições se ajustam às da eq. 5, se $\gamma_1 = K_g \cdot \sigma_g / K_s$, $\delta_1 = -1$, $\gamma_2 = K_b \cdot \sigma_b / K_s$, e $\delta_2 = 1$. Assim, obtém-se para a temperatura na interface amostra-gás :

$$\theta(0) = \frac{-2\sigma_s^2}{A} \int_0^{\ell} [(b-1)e^{-\sigma_s(\ell-\xi)} - (b+1)e^{\sigma_s(\ell-\xi)}] f(\xi) d\xi$$

onde

$$A = 2 \cdot \sigma_s^3 \cdot [(g-1)(b-1)e^{-\sigma_s \ell} - (g+1)(b+1)e^{\sigma_s \ell}]$$

e onde

$$g \equiv \frac{K_g \cdot \sigma_g}{K_s \cdot \sigma_s}, \quad b \equiv \frac{K_b \cdot \sigma_b}{K_s \cdot \sigma_s} \quad (\text{eq.7})$$

O termo g é em geral desprezível ($g \ll 1$), como se pode ver pelos dados da tabela 1.

II.4.4 - Sinal Acústico

Visto que a fonte principal do sinal fotoacústico é a transferência periódica de calor do sólido ao gás, mostra-se que a intensidade da flutuação periódica de pressão é proporcional à quantidade de calor proveniente do sólido.

A temperatura no gás oscila no tempo e depende da distância à interface amostra-gás (eq. 3) :

$$\theta_g(x, t) = \theta(0) \cdot e^{-a_g |x|} \cdot e^{i\omega t}$$

Toma-se como pistão vibratório a camada de gás entre $x = 0$ e $x = -2\pi\mu_g$, fora do qual nenhuma variação de temperatura se faz sentir. Supondo o gás ideal, obtém-se (ref.3) para a variação física de pressão, a parte real de :

$$\delta p(t) = Q e^{i(\omega t - \pi/4)}, \quad \text{onde } Q = \frac{\gamma \cdot p_0 \cdot \theta(0)}{\sqrt{2} \cdot \ell_g \cdot a_g \cdot T_0} \quad (\text{eq.8})$$

Nessa equação, $\gamma \equiv C_p/C_v$ é a razão dos calores específicos, p_0 é a pressão ambiente, e T_0 é a temperatura média na amostra. Nota-se que o sinal fotoacústico é realçado com a diminuição do comprimento da coluna de gás (ℓ_g), e com a diminuição da temperatura. Nota-se também a defasagem adicional de $\pi/4$ devido ao movimento do pistão, cujo efeito se propaga quase instantaneamente (de acordo com esse modelo simplificado) para o microfone.

Aamodt et al. (ref. 13) consideraram o caso geral em que a coluna de gás não é termicamente grossa. Nesse caso ($\ell_g < 2\pi\mu_g$), a contribuição do gás na dependência do sinal fotoacústico com a frequência (de $\omega^{-1/2}$ no pistão vibratório) se altera, tornando-se aproximadamente nula. O sinal é máximo para $\ell_g \sim \mu_g$. Além disso, a defasagem constante de $\pi/4$ introduzido pelo pistão vibratório diminui progressivamente com a diminuição do comprimento da coluna do gás, para $\ell_g < 2\pi\mu_g$.

Dessa maneira, mostra-se que existe uma correspondência direta entre o sinal acústico, e a intensidade de luz absorvida pela amostra. O sinal fotoacústico \vec{S}_F é tomado como sendo a componente não-temporal de variação de pressão, contendo uma intensidade S_F e uma fase ϕ_F , podendo ser apresentado como um vetor no plano complexo (ver fig. 14 da seção V.1) :

$$\vec{\delta p}(t) = \vec{S}_F \cdot e^{i\omega t} \quad ; \quad \vec{S}_F = S_F \cdot e^{i\phi_F} \quad (\text{eq.9})$$

II.5 - Tipos de Absorção Óptica

II.5.1 - Absorção por Incidência Dianteira

Resta especificar a natureza da absorção óptica.

Para uma amostra que absorve homogeneamente, a expressão mais simples para a intensidade de luz absorvida até um ponto x é dada pela expressão de Beer :

$$I(x) = I_0(1 - e^{-\beta x}) \quad (\text{eq.10})$$

Como todo calor gerado é devido à absorção de luz, temos $f(x) \equiv \frac{1}{K_s} s(x) = \frac{1}{K_s} \frac{d}{dx} I(x) = \frac{\beta}{K_s} I_0 e^{-\beta x}$. Substituindo na equação 7, obtêm-se nesse caso de incidência dianteira de luz, a equação de Rosencwaig-Gersho (RG) :

$$\theta(0) = \frac{\beta I_0}{K_s (\beta^2 - \sigma_s^2)} \cdot \frac{(b+1)(r-1)e^{\sigma_s l} - (b-1)(r+1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}}$$

onde

$$r \equiv \beta/\sigma_s \quad (\text{eq.11})$$

II.5.2 - Absorção por Incidência Traseira

Outro caso de interesse ocorre quando a luz tem incidência traseira, ou seja, quando ela incide na amostra pela superfície oposta à que está em contato com o gás. Se a absorção for conforme a eq. 10, a geração de calor é dada por: $f(x) = \beta/K_s I_0 e^{-\beta(\ell-x)}$, e a eq. de R.G. para incidência traseira torna-se :

$$\theta(0) = \frac{\beta I_0}{K_s (\beta^2 - \sigma_s^2)} \cdot \frac{[(r+1)(b+1)e^{\sigma_s \ell} - (r-1)(b-1)e^{-\sigma_s \ell}] e^{-\beta \ell}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s \ell} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s \ell}} - 2(r+b) \quad (\text{eq.12})$$

II.5.3 - Absorção Superficial

As equações precedentes se simplificam quando a absorção de luz por parte da amostra é grande ($\beta \gg a_s$, $\beta \ell \gg 1$). Pode-se representar uma absorção superficial a uma profundidade x_0 por uma função delta "δ", de maneira que $f(x_0) = \frac{-I_0 \beta_s}{K} \delta(x_0)$, onde β_s é um coeficiente adimensional de absorção superficial. Desprezando g, e resolvendo a integral da eq. 7, obtêm-se :

$$\theta(0) = \frac{I_0 \beta_s}{K_s \sigma_s} \left[\frac{(b+1) e^{\sigma_s (\ell - x_0)} - (b-1) e^{-\sigma_s (\ell - x_0)}}{(b+1) e^{\sigma_s \ell} + (b-1) e^{-\sigma_s \ell}} \right] \quad (\text{eq.13})$$

Para o caso termicamente grosso ($\mu_s \ll \ell$), a amplitude de oscilação da temperatura na interface amostra-gás se reduz a :

$$\theta(0) = \frac{I_0 \beta_s}{K_s \sigma_s} e^{-\sigma_s x_0} \quad (\text{eq.14})$$

semelhante ao caso simples da eq. 3.

Os casos experimentalmente importantes são quando a absorção se dá nas superfícies da amostra, ou seja, quando $x_0 = 0$ (incidência dianteira) e $x_0 = \ell$ (incidência traseira). Considerando o caso no qual a amostra não tem suporte traseiro, tanto g quanto b são desprezíveis; e a in-

tegral da equação 7 fornece :

$$\text{Inc. Dianteira : } \theta(0) = \frac{I_D \beta_D}{K_S \sigma_S} \frac{\cosh \sigma_S \ell}{\sinh \sigma_S \ell} \quad (\text{eq.15})$$

$$\text{Inc. Traseira : } \theta(0) = \frac{I_T \beta_T}{K_S \sigma_S} \frac{1}{\sinh \sigma_S \ell} \quad (\text{eq.16})$$

É a partir da diferença entre a fase desses dois casos que se torna possível obter a difusividade térmica de maneira simples e inovadora, pela "técnica da fase dos dois feixes" (cap. VII).

II.6 - Casos Limites

Na tabela 2, delinham-se os casos especiais, nos quais as magnitudes de μ_S , ℓ_β e ℓ possuem ordens de grandezas diferentes, e $\theta(0)$ se simplifica. O sinal fotoacústico foi expresso como $\vec{S}_F = (Y \cdot e^{-i\pi/4} \cdot \omega^{-1/2}) \cdot \theta(0)$, onde Y é uma constante, e os termos em parêntesis se referem a contribuição do gás. Ressalta-se para o caso termicamente grosso, ao se passar do limite $\ell_\beta \gg \mu_S$ para $\ell_\beta \ll \mu_S$, que a fase varia em 45° e a dependência da intensidade com a frequência muda de $\omega^{-3/2}$ para $\omega^{-1/2}$.

Essas mesmas mudanças podem ser observadas nos gráficos da figura 5, que ilustram a dependência da intensidade (S_F) e da fase (ϕ_F) fotoacústicas com ω , no caso de uma camada na qual $\ell_\beta \approx \ell$ (ref. 2, cap. 21).

TABELA 2: CASOS LIMITES DO EFEITO FOTOACÚSTICO. A constante Y é dada por $Y = \gamma P_0 \sqrt{\alpha_s} / \rho_s T_0$

PROPRIEDADES TÉRMICAS	Termicamente Grosso		Termicamente Fino		
	$l \gg \mu_s$		$l \ll \mu_s$		
ξ_F GERAL COM CONDIÇÕES R.G. (ver eq. 7)	$\xi_F = \frac{(Y\omega^{1/2}e^{-i\pi/4})}{\alpha_s(g+1)} \int_0^l e^{\sigma_s x} f(x) dx$		$S_F = \frac{(Y\omega^{1/2}e^{-i\pi/4})}{\sigma(g+b)} \int_0^l f(x) dx$		
ξ_F COM ABSOR- ÇÃO DE BEER (ver eq. 11)	$S_F = (Y\omega^{1/2}e^{-i\pi/4}) \frac{\beta I_0}{2K_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \frac{(r-1)}{(g+1)}$ (eq. 17)		$S_F = (Y\omega^{1/2}e^{-i\pi/4}) \frac{I_0}{(g+b)\alpha_s K_s} (e^{-\beta \cdot l} - 1)$ (eq. 18)		
FASE	$\phi_F = \arctg(\beta/\alpha_s + 1)$ (eq. 19)		$\phi_F = 90^\circ$		
PROP. ÓPTICAS	$l_\beta \gg \mu_s$	$l_\beta \ll \mu_s$	$l_\beta \gg l$	$l_\beta \ll l$	
ξ_F	$\xi_F = \frac{-Y I_0 \beta \mu_s^2}{4\sqrt{2}K_s\sqrt{\omega}} (1+i)$	$\xi_F = \frac{-Y I_0 \mu_s \sqrt{2}}{4K_s\sqrt{\omega}} i$	$\xi_F = \frac{-Y I_0 \beta l \mu_b \sqrt{2}}{4\sqrt{\omega}K_b} i$	$\xi_F = \frac{-Y I_0 \mu_b \sqrt{2}}{4\sqrt{\omega}K_b} i$	
FASE	$\phi_F = 45^\circ$	$\phi_F = 90^\circ$	$\phi = 90^\circ$	$\phi_F = 90^\circ$	
DEPENDÊNCIA C/ FREQUENCIA	$I_F \propto \omega^{-3/2}$	$I_F \propto \omega^{-1}$	$I_F \propto \omega^{-1}$	$I_F \propto \omega^{-1}$	
DEFINIÇÃO DO ESPECTRO	resolvido	saturado	resolvido	saturado	
PROPRIEDADES ÓPTICAS	Transpar.	Opaco	Opaco	Transpar.	Opaco
	$l \ll l_\beta$	$l \gg l_\beta$		$l_\beta \ll \mu_s$	$l_\beta \gg \mu_s$
REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA					

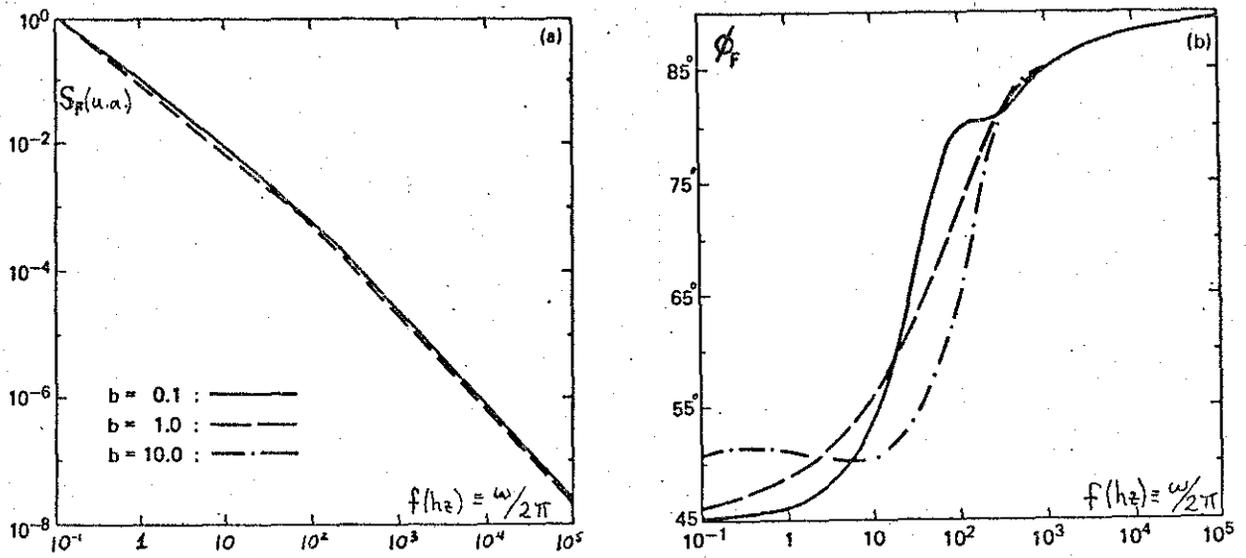


FIG. 5: DEPENDÊNCIA DO SINAL FOTOACÚSTICO COM A FREQUÊNCIA. Mostra-se a dependência da (a) intensidade S_F e da (b) fase ϕ_F fotoacústicas com a frequência de modulação ω , para uma amostra "absorvedora" onde $l_\beta \approx l$ (ref. 2, cap. 21).

II.7 - Teorias para Duas Camadas

A expressão teórica do sinal fotoacústico para uma amostra consistindo de duas camadas superpostas foi deduzida por Morita (ref. 19), usando a teoria de R.G. O caso que nos interessa é para a camada inferior termicamente grossa, e para parâmetros térmicos (α, K) iguais nas duas camadas. Nesse caso, a temperatura na interface amostra-gás é dada por:

$$\theta(0) = \frac{I_0}{2K\sigma_s} \left\{ \frac{\beta_1}{\beta_1 + \sigma_s} + \left[\frac{\beta_2}{\beta_2 + \sigma_s} - \frac{\beta_1}{\beta_1 + \sigma_s} \right] e^{-(\sigma_s + \beta_1)l_1} \right\} \quad (\text{eq. 20})$$

onde β_1 e β_2 correspondem respectivamente às absorções na

camada superior e inferior. Esta equação é idêntica à eq. de R.G. (eq. 11), com $g = 0$ e $b = 1$, mas agora considerando que o suporte absorve.

CAPÍTULO III

MONTAGEM EXPERIMENTAL

III.1 - ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

A montagem do aparato para a medição do espectro de absorção pelo efeito fotoacústico, na faixa de luz visível, e ultravioleta e infravermelho próximos, está esquematizada na figura 6.

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

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

A existência de ordens superiores de difração obriga o uso de um filtro amarelo, da FUNBEC, que acima de 580 nm corta os picos de segunda ordem que começam a sair pela fenda. O feixe é então colimado por meio de dois es-

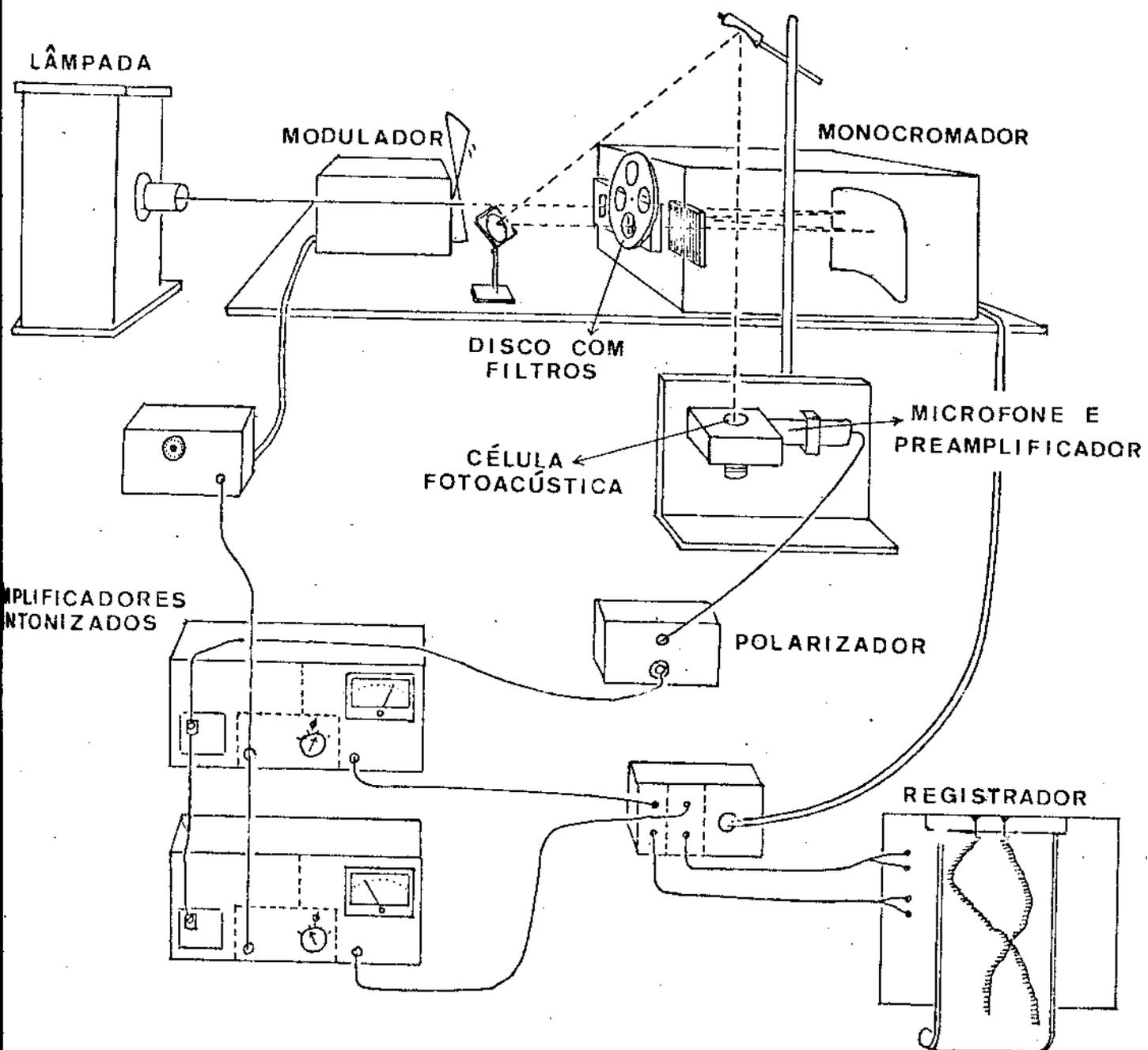


FIG. 6: ESPECTRÔMETRO FOTOACÚSTICO USADO. A luz proveniente de uma lâmpada de Xe é modulada, difratada num monocromador, e um comprimento de onda é selecionado para incidir na célula. Dois amplificadores sintonizados ("lock-in") determinam a intensidade e a fase do sinal, e alimentam o registrador.

pelhos levemente côncavos, obtidos da FUNBEC, colocados de forma que o feixe tenha incidência vertical na célula fotoacústica.

A célula fotoacústica (fig.7) que utilizamos tem forma cilíndrica, de diâmetro de 12 mm, e uma altura de 2 mm. Ela se localiza num bloco metálico e a amostra é inserida junto com um suporte que se enrosca por baixo do bloco, até fechar a cavidade. A amostra repousa num disco de quartzo, que é pouco absorvente. A janela através da qual entra luz também é de quartzo, pois é transparente inclusive no ultravioleta. Na estreita face lateral da cavidade se encontra um furo de 0,8 mm que leva ao microfone. Um duto que sai da cavidade do microfone impede que ocorra uma sobrepressão no condensador do microfone quando o suporte é enroscado, sendo que durante as medidas ele é tapado.

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

O sinal do microfone é levado ao amplificador sintonizado, ou "lock-in". Esse instrumento mede a amplitude e a fase de sinais fracos que estão misturados com ruído, recuperando o sinal. Utilizamos para nossas medidas dois

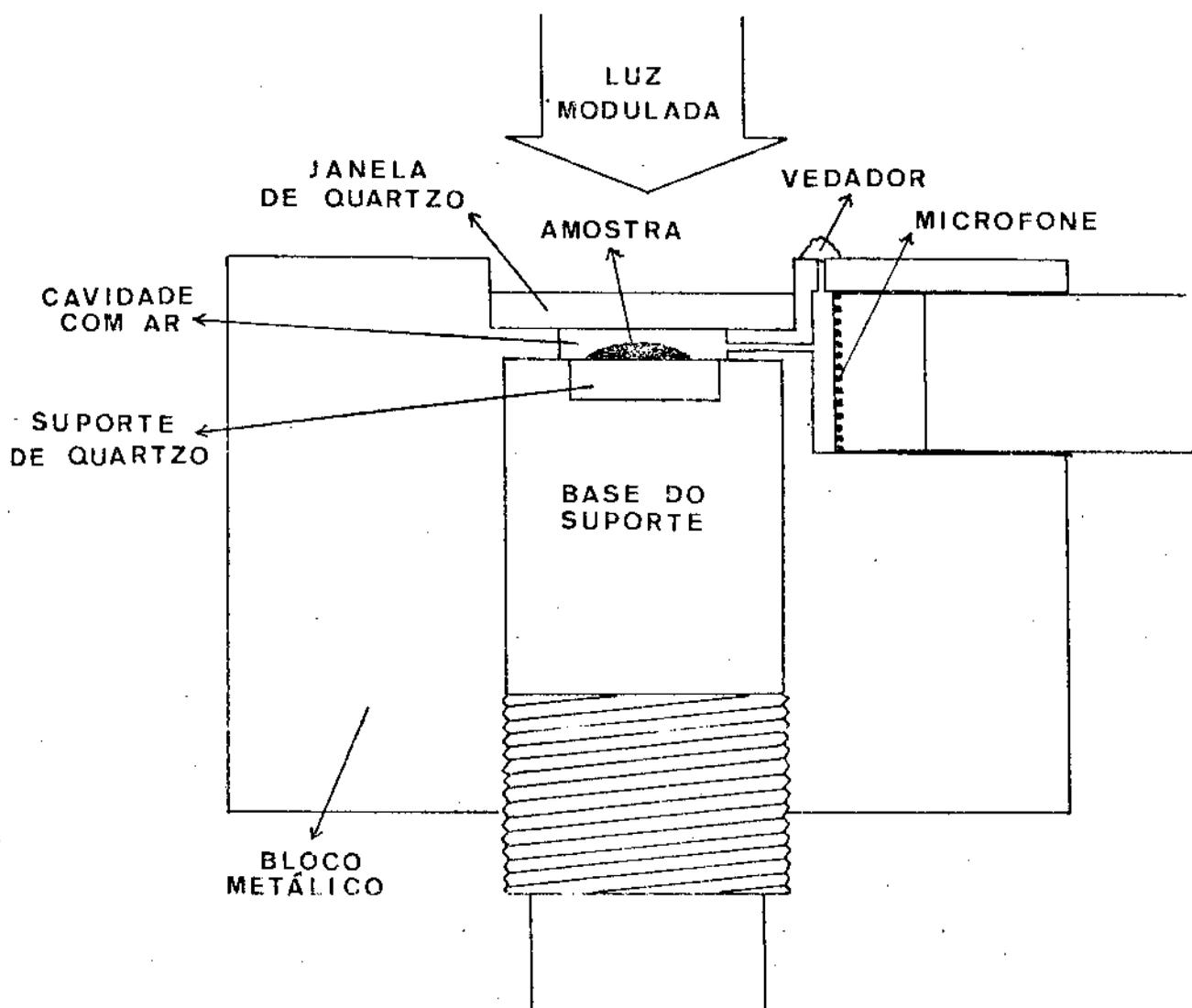


FIG. 7: CÉLULA FOTOACÚSTICA USADA. A cavidade de ar (a célula) é cilíndrica, de diâmetro de 12 mm e altura de 2 mm. Um pequeno duto leva o som gerado ao microfone, e um vedador removível evita uma sobrepressão, quando é enroscada a base do suporte, que pode ter vários formatos (para amostras sólidas, em pó, líquidas, ou para transmissão).

amplificadores "lock-in", da Princeton Appl. Res., modelo 124A, que mede sinais de alguns nanovolts até 500 mV, em frequências de 0,2 hz até 210 khz. Os dois amplificadores são usados para obter sinais em quadratura, de maneira que se obtém tanto a intensidade quanto a fase do sinal fotoacústico.

Por fim, a variação do sinal com o comprimento de onda da luz é marcado num rolo de papel milimetrado por um registrador de duas penas. O espectro obtido possui pequenas marcas a cada nanômetro de comprimento de onda. Após a obtenção gráfica do espectro, os dados são digitalizados e colocados num arquivo do computador VAX 11/780 do I.F. da UNICAMP. Temos um programa que corrige a curva quando ocorre alguma mudança de escala, e que normaliza o espectro, dividindo ponto por ponto pelo espectro de emissão da lâmpada (que é obtido através do piroelétrico) (fig.8). O espectro é então impresso por um

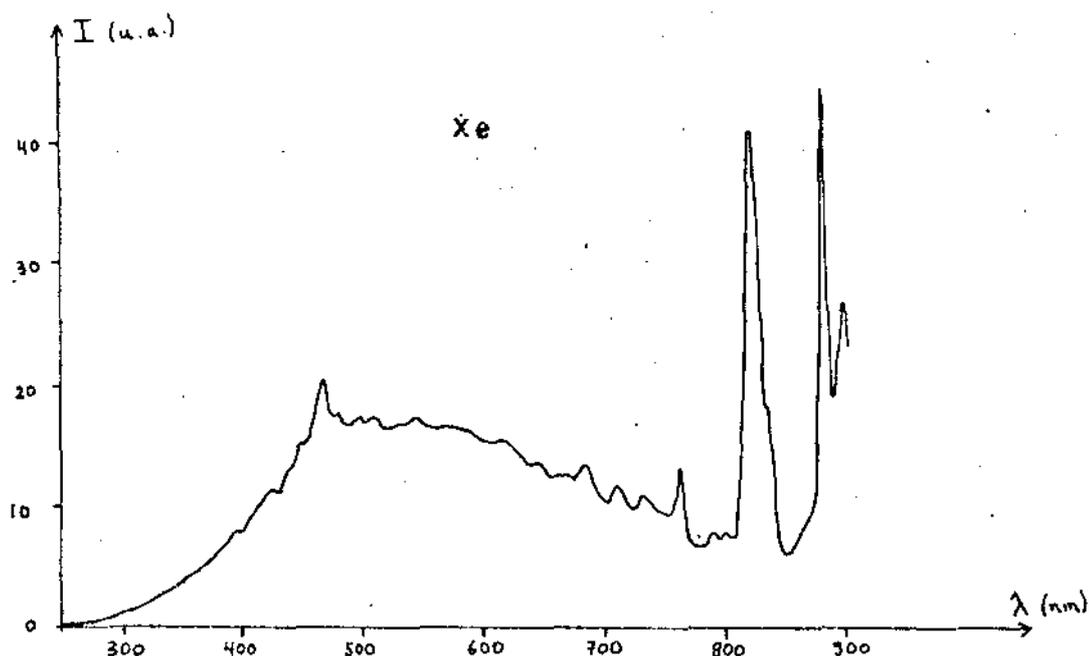


FIG. 8: ESPECTRO DE EMISSÃO DA LÂMPADA DE XENÔNIO. A faixa espectral usada por nós, entre 300 e 750 nm, não apresenta grandes flutuações de intensidade. Este espectro é usado para normalizar os espectros fotoacústicos experimentais.

"plotter", finalizando a coleta de dados.

Na data de apresentação da presente tese, o sistema de coleta de dados já se encontra automatizado, através de uma interface com um micro-computador, e os espectros são obtidos em minutos (ref.20).

III.2 - Experiência dos Dois Feixes (T2F)

O novo método (T2F) desenvolvido para a medição da difusividade (Cap.VII) parte da incidência de luz pela frente e por trás da amostra. Na figura 9, mostra-se o arranjo simples que foi utilizado.

Para que o sinal fotoacústico seja forte, é necessário usar como fonte de luz um laser de alta potência e estável. Utilizamos um laser de íon de argônio, da Coherent Radiation, modelo CR-8, com linhas principais em 514 e 488 nm. Após ser modulado, o feixe de laser passa por um divisor de feixes, e os dois feixes resultantes são refletidos por espelhos para cada um dos lados da célula fotoacústica. Anteparos móveis permitem bloquear cada feixe alternadamente, na hora de efetuar as medidas.

A célula é a mesma usada em espectroscopia, mas uma modificação foi introduzida no suporte para permitir que o laser também incida diretamente por trás da amostra (fig.10). A amostra repousa assim num anel de latão de 2 mm de espessura (portanto termicamente grosso), com diâmetro interno menor do que o diâmetro da amostra, e por dentro do qual incide a luz. O suporte que é enroscado no bloco metálico é vazado.

A fase e a amplitude dos sinais provenientes por

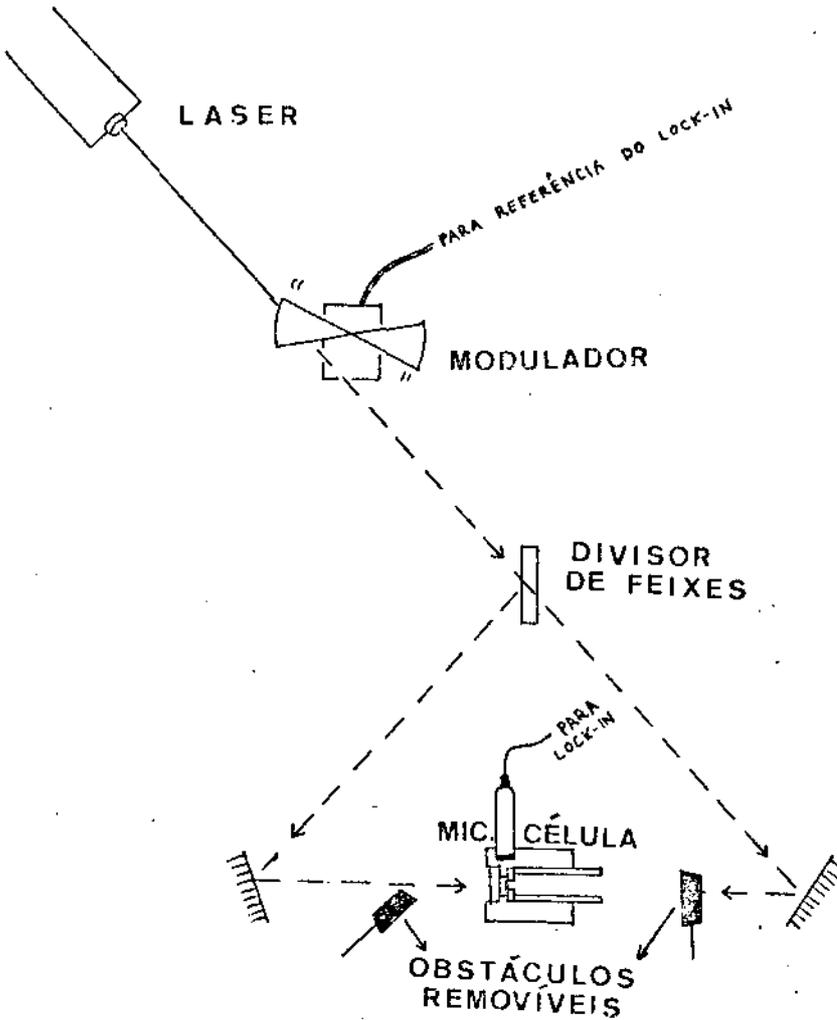
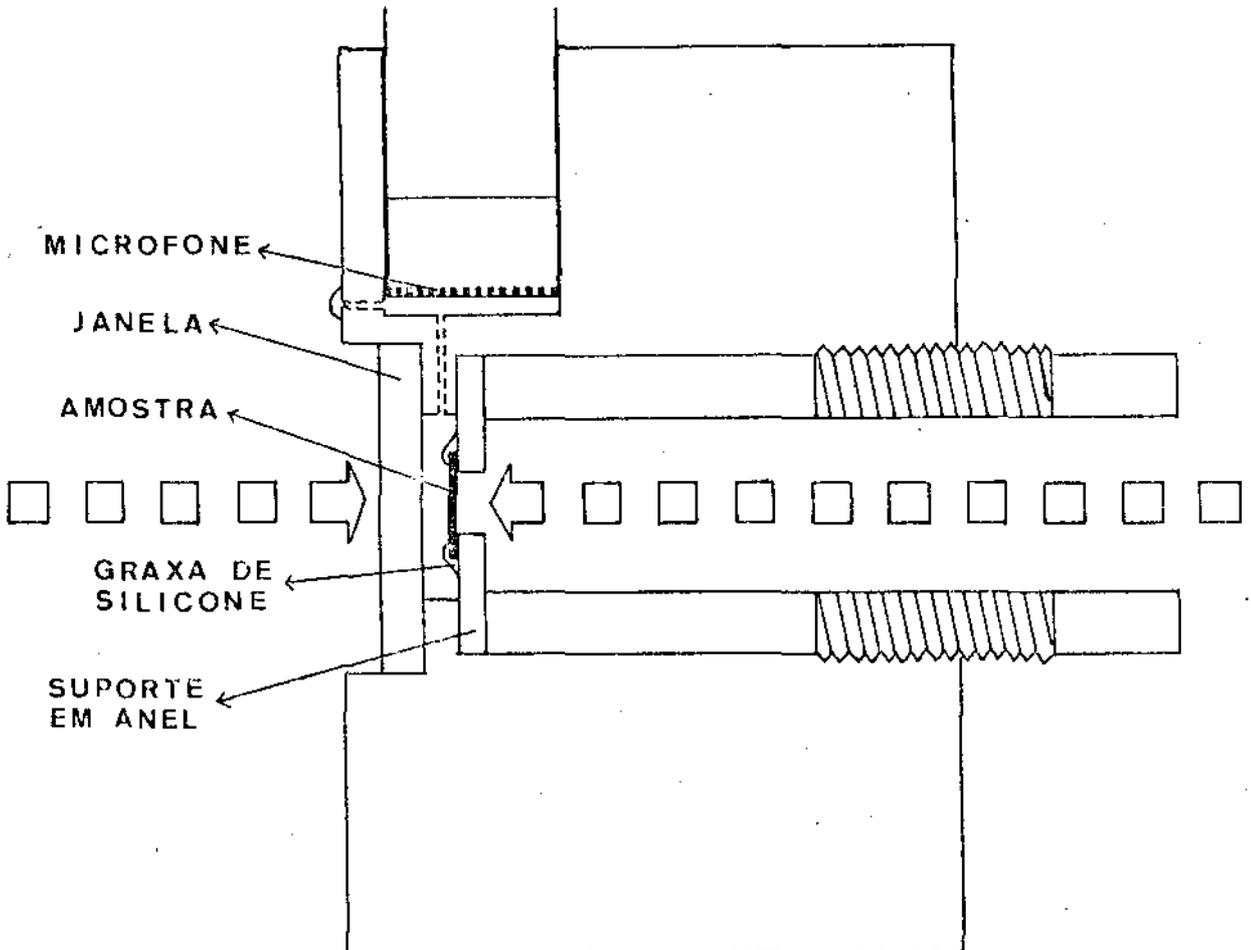


FIG. 9: MONTAGEM DA EXPERIÊNCIA DOS DOIS FEIXES.

FIG. 10: CÉLULA FOTOACÚSTICA NA T2F. Nota-se que a amostra é firmada pelas bordas com graxa de silicone, e portanto o suporte pode ser considerado o ar. Medindo-se as fases fotoacústicas em cada tipo de incidência, deriva-se a difusividade térmica (eq. 31).



incidência dianteira e traseira são então registrados ao longo da frequência de modulação, que é variada de 25 a 200 hz. É da diferença de fase entre os dois sinais, ou da razão entre as intensidades dos sinais, numa dada frequência, que se pode calcular a difusividade térmica α (cap.VII).

CAPÍTULO IV

REVISÃO DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

O presente capítulo apresenta uma revisão das técnicas fotoacústicas utilizadas para analisar o perfil de profundidade, e para medir o espectro quantitativo $\beta(\lambda)$ e a difusividade térmica α . Dessa maneira, faz-se uma introdução conveniente para o MS ϕ (cap. V e VI), para as medidas de difusividade (T2F) (cap. VII), e para a estimativa de $\beta(\lambda)$ e α a partir da combinação com o espectro de transmissão (seq. VI.4).

IV.1 - Análise do Perfil de Profundidade

Foi visto que a oscilação térmica em um ponto de um material só é sentido em outro ponto dentro do comprimento de difusão térmica $\mu_s = \sqrt{2\alpha/\omega}$. No efeito fotoacústico, a região da amostra mais profunda (em relação à superfície em contato com o ar) que essa distância não contribui para o sinal. Assim, pode-se selecionar o sinal de camadas cada vez mais superficiais, aumentando-se a frequência de modulação ω . Se a amostra tiver duas camadas com espectros distintos, é possível variando ω , obter o espectro composto e o espectro isolado da camada superior (fig.11), mas não o da camada inferior.

Existe, no entanto, uma outra maneira de atacar o problema, a partir do estudo da fase do sinal fotoacústico. Tanto a intensidade quanto a fase do sinal fotoacústico depen

(a)

$$\omega_1 < \omega_2 < \omega_3 < \omega_4$$

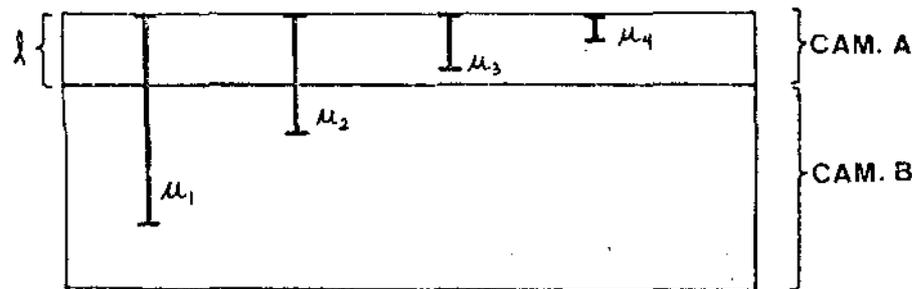
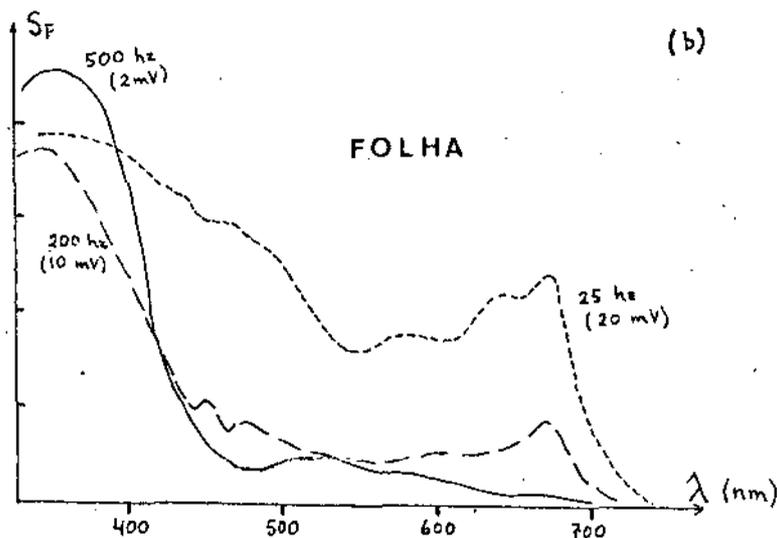


FIG. 11: PERFIL DE PROFUNDIDADE POR VARIÇÃO DA FREQUÊNCIA.

a) O aumento em ω diminui o comprimento de difusão térmica μ , selecionando progressivamente o sinal da camada A.

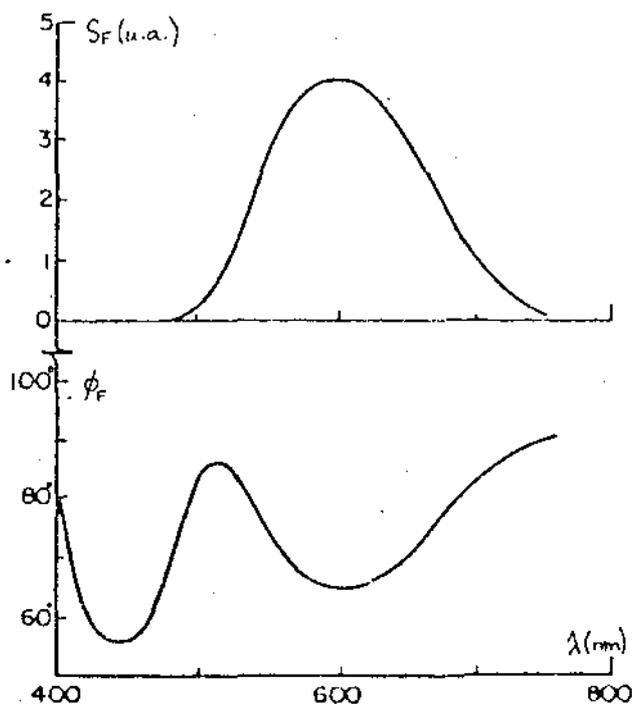
b) Espectro fotoacústico de uma folha verde em três frequências de modulação, mostrando a separação do espectro da camada A (de cera) a 500 hz (ref. 43).



(b)

FIG. 12: VANTAGEM DAS MEDIDAS DE FASE SOBRE AS DE INTENSIDADE.

Comparação entre a resposta de intensidade e de fase fotoacústicas para um sistema de duas camadas. Esta simulação supõe que as absorções são gaussianas, estando o pico da cam. A em 500 nm, e o da cam. B em 600 nm, com absorções máximas dadas por $\beta_A = 500 \text{ cm}^{-1}$ e $\beta_B = 10 \text{ cm}^{-1}$, larguras de linha dadas respectivamente por 0,10 e 0,15 eV, espessuras de $l_A = 10^{-4} \text{ cm}$ e $l_B = 10^{-1} \text{ cm}$, e mesmas propriedades térmicas. O espectro da fase exibe bem mais distintamente as diferentes absorções das camadas (ref. 21).



dem da profundidade x_0 do ponto onde a luz é absorvida. Vê-se da eq.14, que a fase aumenta linearmente com x_0 , e a intensidade decresce exponencialmente com x_0 , o que pode ser encarado como uma vantagem em se trabalhar com a fase, adicionando ao fato da fase não variar com eventuais flutuações na intensidade de luz.

Na figura 12 vê-se claramente um caso em que a análise da fase fornece informação mais distinta do que a da intensidade, em um espectro simulado de uma amostra com duas camadas. No espectro de intensidade a absorção da fina camada superior (em 500 nm) é mascarada pela forte absorção da camada interna (em 600 nm), mas no espectro da fase ambas as contribuições são visíveis (ref.21).

No caso de uma camada absorvente fina, localizada a uma profundidade x_0 dentro de uma amostra transparente termicamente grossa, a fase fornecida pela eq.14, levando em conta também a defasagem no gás (eq.8), é simplesmente:

$\phi_F = -\pi/2 - a_S x_0$. Calculando a fase a partir da equação de RG, para uma camada termicamente grossa, obtêm-se (eq. 19, tabela 2): $\phi_F = -\pi + \arctg(\beta\mu_S + 1)$. Assim, pode-se representar, em termos da fase, a absorção de uma amostra pela absorção de uma camada fina a profundidade:

$$x_0 = \mu_S \left(\frac{\pi}{2} - \arctg \left(\frac{\mu_S}{\ell_\beta} + 1 \right) \right) \quad (\text{eq. 21})$$

A figura 13 explicita essa representação, mostrando também um gráfico da eq.21, onde se vê que $x_0 \rightarrow 0$ para $\mu_S \rightarrow 0$ ou $\ell_\beta \rightarrow 0$.

Helander et al. (ref.22) estudaram uma amostra com

posta por essas camadas absorvedoras finas, um filme fotográfico colorido. Ela   composta de três camadas coloridas a diferentes profundidades, e a partir da defasagem entre os sinais provenientes de cada uma, eles calcularam a distância entre as camadas, usando as propriedades térmicas da  gua.

A fase do sinal fotoacústico   assim uma média ponderada da fase de todos os pontos dentro do comprimento de difusão térmica. Se houver duas camadas superpostas, existe uma fase ϕ_B na qual o sinal da camada inferior   detetada, e que corresponde   média ponderada das fases de todos os pontos da camada inferior que contribuem para o sinal fotoacústico. Como se vê na fig. 13c,   possível representar a profundidade x_B de tal maneira que $\phi_B = (a_{SA} - a_{SB})l_A + a_{SB}x_B$.

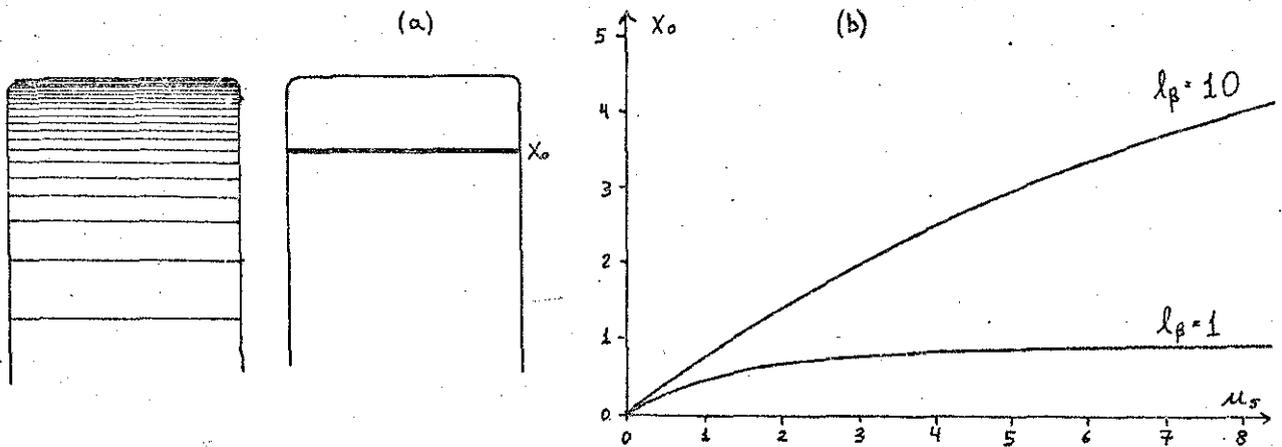


FIG. 13: PROFUNDIDADE EQUIVALENTE   FASE FOTOACÚSTICA. a) A profundidade x_0 equivalente   distância na qual a absor o de uma camada fina possui a mesma fase que a absor o do caso em questão.

b) Gráfico da profundidade equivalente x_0 em fun o de μ_s e l_p (eq. 21). c) Numa amostra com duas camadas, o sinal de cada uma atinge a superfície com uma fase distinta, correspondendo   fase do sinal de uma camada absorvedora fina às profundidades x_A e x_B . Isso permite a aplica o do MS ϕ .

Quando a contribuição termoelástica não é desprezível (seção II.2.3), as ondas elásticas contribuem com uma fase constante para o sinal fotoacústico, devido à propagação rápida das ondas acústicas no sólido (ref.7). Quando este efeito é da ordem do efeito térmico, pode ocorrer interferência entre os dois modos de oscilação (ref.8).

IV.2 - Medidas de Absorção Óptica

A maneira convencional de se medir o coeficiente de absorção óptica β em materiais não opacos é indireta, e consiste em medir a fração de luz que é transmitida e a que é refletida ou espalhada. Um espectrofotômetro comercial foi desenvolvido já em 1928 (ref.23), e seu princípio consiste em comparar a luz espalhada ou transmitida pela amostra com o espalhamento de uma amostra de referência, detectados por meio de uma célula fotoelétrica ou piroelétrica, todas posicionadas nas paredes de uma esfera de integração. Dessa maneira, a absortância $A(\lambda)$ de uma amostra, isto é, a fração de luz absorvida, se relaciona com a transmitância $T(\lambda)$ e a refletância $R(\lambda)$ de maneira simples, se não houver processos luminiscentes:

$$A(\lambda) = 1 - T(\lambda) - R(\lambda) \quad (\text{eq.22})$$

O efeito fotoacústico, por ser uma medida direta da absorção de radiação, constitui uma técnica conveniente para a medição de β , desde que se conheça a difusividade térmica α .

As técnicas espectrofotométricas convencionais não se aplicam para amostras com coeficientes de absorção menores do que 10^{-3} cm^{-1} , típicos de janelas de laser. Nessa faixa, as medidas de absorção óptica por fotoacústica ganham importância, competindo com técnicas calorimétricas que exigem altas potências e longo tempo de medida (ref.24). Nesse caso, torna-se necessário distinguir entre a absorção superficial (β_s) adimensional, e a absorção de volume (β), já descrita na seção II.2.1 (ref.14).

Apesar do efeito fotoacústico medir a absorção, o seu sinal não é diretamente proporcional a β , como se vê na equação de RG (eq.11), salvo em casos especiais (ver tabela 2). Nestes últimos, então, pode-se determinar β tanto pela variação da intensidade fotoacústica com a frequência de modulação ω , quanto pela variação da fase fotoacústica.

As técnicas desenvolvidas foram testadas em soluções aquosas, usando as propriedades térmicas da água, e foi usada a equação de RG no caso termicamente grosso, onde as propriedades do suporte não importam. Wetsel e Mc Donald (ref. 25) ajustaram a intensidade fotoacústica S_F versus ω , obtendo β e um valor para a intensidade de luz incidente I_0 . Roark et al. (ref. 26) ajustaram a fase fotoacústica ϕ_F versus ω , obtendo β e um valor ϕ_0 para as defasagens instrumentais. Essas defasagens instrumentais dependem da posição da amostra dentro da célula, e das defasagens no microfone e em seu pré-amplificador, e possuem uma dependência com a frequência, devido às características tridimensionais do fluxo de calor no gás (refs. 27,28).

Da equação 19 da tabela 2, para amostras termica

mente grossas, a fase do sinal fotoacústico se simplifica:

$\text{tg} \phi_F = \beta/a_s + 1$. Assim para amostras termicamente grossas, o gráfico de $\text{tg} \phi_F$ em função de λ é o espectro de absorção normalizável quando se conhece a difusividade térmica α . Poulet et al (ref.27) verificaram, no entanto, que para valores de β/a_s menores do que 0,25, o termo termoelástico passa a ter importância, introduzindo um termo adicional na fase e invalidando a equação 19. Consegue-se, com esse método, eliminar o problema da saturação do sinal fotoacústico, apesar das incertezas na medida de $\text{tg} \phi_F$ aumentarem muito para β/a_s muito alto.

Fica contudo, em aberto o problema da obtenção do espectro de absorção quantitativo $\beta(\lambda)$ para amostras que não são termicamente grossas (o que é abordado na seção VI.4).

No caso termicamente fino e opticamente transparente, o sinal fotoacústico $S_F(\lambda)$ é proporcional a $A(\lambda)$ (eqs. 10 e 18). César et al (ref.29) usaram esse fato para obter o espectro $\beta(\lambda)$ de finíssimas camadas de óxido de manganês, a partir da fotoacústica e de medidas não normalizadas de transmissão. Usando a expressão de Beer (eq. 10) para a absorção, temos:

$$c_s \cdot S_F(\lambda) = A(\lambda) = [1 - R(\lambda)] [1 - e^{-\beta(\lambda)l}] \quad (\text{eq.23})$$

$$c_T \cdot T'(\lambda) = T(\lambda) = [1 - R(\lambda)] e^{-\beta(\lambda)l} \quad (\text{eq.24})$$

Com medidas não normalizadas $S_F(\lambda)$ e $T'(\lambda)$ (c_s e c_T são constantes), pode-se determinar o espectro $\beta(\lambda)$ invertendo a equação 23, onde o termo: $[1 - R(\lambda)/c_s]$ é determinado co-

mo o coeficiente linear do gráfico de $S_F(\lambda)$ e $T'(\lambda)$. A proximidade dessa curva com uma reta indica que a refletância é aproximadamente constante.

Deve-se mencionar, por fim, a possibilidade de se estudar coeficientes de absorção óptica que variam com a profundidade da amostra, a partir da variação da frequência de modulação (ref.30).

IV.3 - Medidas de Difusividade Térmica

Os métodos experimentais para a determinação da difusividade térmica são de dois tipos, dependendo se o transporte do calor medido é transiente ou periódico (refs. 31,32). Este último método foi introduzido já em 1861 por Ångström (ref.33), e consiste basicamente em uma barra que é periodicamente aquecida em um ponto, e cuja oscilação térmica é medida em outro ponto. A defasagem entre a oscilação térmica de quaisquer dois pontos da barra fornece uma determinação precisa de α , como foi feito por Hirschman et al. (ref.34). Eles iluminaram periodicamente uma das faces de um disco, e mediram a fase da oscilação térmica na face traseira não iluminada, em relação à fase da modulação do feixe de radiação, por meio de um termopar (ver fig. 32, na seção VII.1).

No efeito fotoacústico, o sinal gerado é proporcional à amplitude de oscilação térmica na superfície da amostra em contato com o gás. Assim, o efeito fotoacústico é uma técnica conveniente para medir a difusividade térmica pelo método periódico da defasagem, desde que se conheça a absorção óptica da amostra. Em geral, trabalha-se com casos em que a absorção é superficial, ou seja, $\beta l \gg 1$ e $\beta \gg a_s$.

Adams e Kirkbright (ref.35) calcularam a difusividade α de várias amostras (pintadas com uma camada fina de esmalte preto para assegurar a absorção superficial), medindo a fase ϕ_T do sinal fotoacústico, obtido por iluminação traseira, versus $\sqrt{\omega}$. Sua suposição de que $\phi_T = a_s \ell + \phi_0$ é uma aproximação para o caso termicamente grosso (ver eq.14). Um procedimento equivalente (refs.10, 36) é medir, ao invés da fase, a atenuação da intensidade da oscilação térmica em função de $\sqrt{\omega}$, de novo para a iluminação traseira. A frequência ω na qual a declividade da curva de atenuação (em $\sqrt{\omega}$) diverge do valor -3 típico de amostras termicamente grossas (ver fig.5) indica o ponto onde $a_s \ell = 1$, donde se pode extrair a difusividade térmica.

Estes métodos são análogos às medidas do coeficiente de absorção óptica indicados na seção IV.2. Um método novo foi apresentado por César et al (ref.37) para amostras transparentes e termicamente grossas, utilizando uma iluminação de laser que incide lateralmente na amostra a uma profundidade x_0 . A dependência da intensidade e da fase fotoacústica com x_0 é simples, sendo dada pela equação 14, e a variação de x_0 permite um ajuste para encontrar α .

No capítulo VII, apresentamos um método (T2F) mais simples e menos limitado para medir a difusividade térmica, desenvolvido em nosso laboratório.

CAPÍTULO V

MS ϕ : CASO SIMPLES DE DUAS CAMADAS

O objetivo deste capítulo é iniciar a apresentação dos resultados das pesquisas efetuadas. Primeiramente uma explicação do MS ϕ é fornecida, inclusive com um exemplo simulado. A continuação dessa análise teórica, para o caso geral em que a camada externa não é transparente nem termicamente fina, é apresentada na seção VI.1.

A aplicação direta do MS ϕ se deu na folha de milho, que despertou interesse por ser um material biológico de duas camadas com espectros distintos, a cutícula de cera e as células contendo pigmentos. A separação dos espectros se deu de maneira simples. Foi possível, além disso, monitorar o desaparecimento da camada superior, em consequência da ação de um herbicida, através da diferença de fase entre os dois espectros.

V.1 - Método de Separação de Espectros na Fase (MS ϕ)

O método de separação de espectros na fase (MS ϕ) analisa o perfil de profundidade de amostras (seção IV.1) com duas camadas, ou seja, separa os espectros de absorção de diferentes camadas, através da análise de qual é a fase dos sinais S_A e S_B de cada camada (ref. 38). Vários sistemas físicos de interesse podem ser aproximados por um modelo de duas camadas de absorções diferentes: películas em componentes ópticos, camadas epitaxiais crescidas em semi

condutores, filmes moleculares, tecidos biológicos como pele ou folha, etc.

Como foi visto na seção III.1, a maneira que usamos para medir a intensidade (S_F) e a fase (ϕ_F) fotoacústicas foi medir dois sinais em quadratura, S_0 e S_{90} , que por convenção estão nas fases 0° e 90° . É conveniente representar o sinal fotoacústico por meio de um vetor (ver eq. 9): $\vec{S}_F = S_F e^{i\phi_F}$ (fig. 14), e podemos escrever $S_F^2 = S_0^2 + S_{90}^2$ e $\phi_F = \text{tg } S_{90}/S_0$. Por outro lado, vimos (seção IV.1) que o sinal composto \vec{S}_F é a soma dos vetores das duas camadas, \vec{S}_A e \vec{S}_B , que estão defasados entre si em $\psi = \phi_B - \phi_A$ (ref. 39).

O MS ϕ parte dos dois espectros em quadratura, $S_0(\lambda)$ e $S_{90}(\lambda)$, e efetua a composição de espectros para várias fases ϕ , a partir da relação $S_\phi = S_0 \cdot \cos \phi + S_{90} \cdot \sin \phi$ (fig. 15) (refs. 38, 40). Digamos que se conhecem os espectros das duas camadas; pelo aspecto das curvas $S_\phi(\lambda)$ obtidas para vários ϕ , encontrar-se-ão ângulos ϕ' e ϕ'' nos quais os espectros conhecidos $S_A(\lambda)$ e $S_B(\lambda)$ são reproduzidos.

Sabemos que em ϕ' (onde se reproduz $S_A(\lambda)$) o sinal S_B está a 90° , pois ele em nada contribui para S_ϕ (refs. 38, 41). Assim sabemos que o sinal da camada inferior S_B está na fase $\phi_B = \phi' \mp 90^\circ$. Analogamente, o sinal S_A está na fase $\phi_A = \phi'' \pm 90^\circ$ (fig. 16).

A vantagem do MS ϕ está em que ele é válido mesmo quando não se conhecem de antemão os espectros das duas camadas. Na figura 17 ilustra-se a aplicação desse método com uma simulação. Um espectro composto, medido nas fases 0° e 90° , apresenta quatro picos, além da absorção no

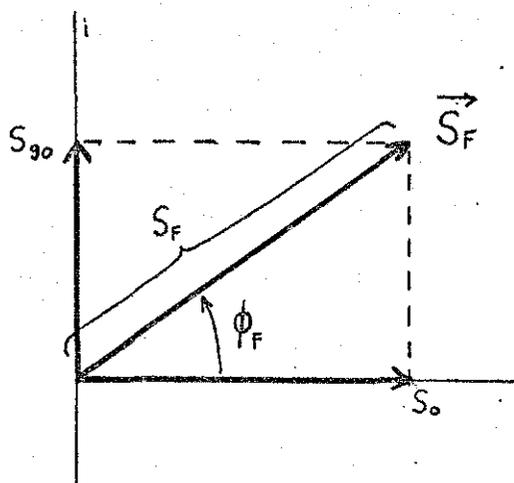


FIG. 14: VETOR DO SINAL FOTO-ACÚSTICO. O sinal fotoacústico \vec{S}_F , num dado comprimento de onda λ , pode ser representado por um vetor no plano complexo, de intensidade S_F e fase ϕ_F , sendo medido por dois amplificadores "lock-in" sintonizados em fases em quadratura, S_0 e S_{90} .

FIG. 15: COMPOSIÇÃO DO ESPECTRO EM VÁRIAS FASES. O MS ϕ parte da composição dos sinais em quadratura (S_0, S_{90}) em várias fases entre -90° e 90° . O espectro em uma fase ϕ arbitrária é composto de acordo com:

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

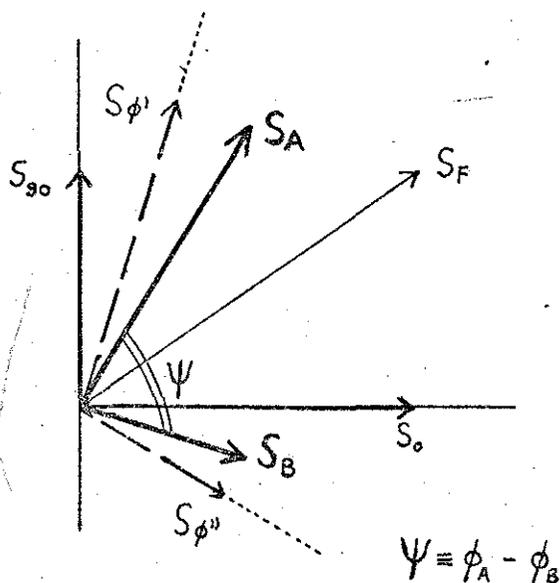
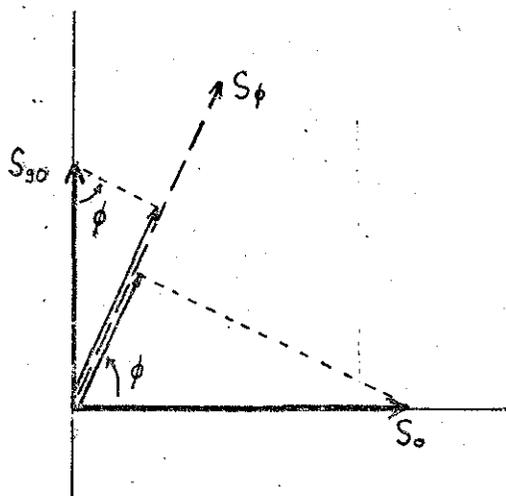


FIG. 16: OS SINAIS DAS CAMADAS E SUA SEPARAÇÃO. Mostram-se os sinais S_A e S_B de duas camadas diferentes, cuja adição fornece o sinal fotoacústico S_F medido. O MS ϕ identifica a fase ϕ_A em que está o sinal S_A , a partir da composição na fase ϕ'' , na qual todas as características espectrais de S_A desaparecem (e analogamente para o sinal S_B).

ultravioleta (λ pequenos), visíveis no espectro de intensidade $S_F(\lambda)$. Efetua-se no computador a composição em várias fases, de 10 e 10 graus. Os espectros com valores negativos podem ser excluídos. Observa-se, acompanhado os espectros restantes, que os quatro picos se reduzem a dois, nas fases $\phi' = -40^\circ$ e $\phi'' = 70^\circ$. São nestes ângulos que os espectros complementares se anulam; assim, uma das camadas está na fase $\phi_A = -40^\circ + 90^\circ = 50^\circ$, e a outra na fase $\phi_B = 70^\circ - 90^\circ = -20^\circ$, estando defasadas entre si em $\psi = 70^\circ$. Em verdade, esta simulação foi feita com $\phi_A = 47^\circ$ e $\phi_B = -22^\circ$. Em geral, o sinal da camada superior se distingue da inferior por ser mais intenso.

O MS ϕ parece repusar numa escolha intuitiva e qualitativa do cientista a partir da fisionomia de espectros. Quando se conhecem os espectros das camadas isoladas, é possível fazer uma correlação destas com os espectros de vários ângulos, e assim encontrar quantitativamente a fase cujo espectro mais se aproxima de um dos espectros isolados (ver adiante a fig. 29).

Temos então uma técnica, desenvolvida em nosso laboratório (ref. 23), que permite determinar qual é o aspecto dos espectros de duas camadas superpostas, e em qual fase relativa seus sinais se encontram, sem variar a frequência de modulação. Ele pode ser aplicado sem problemas, como se verá (seção V.3), desde que a fase do sinal de cada camada não varie significativamente com o comprimento de onda λ da luz incidente. Essa condição é satisfeita em fotoacústica na região de microonda, e para camadas superficiais transparentes e termicamente finas.

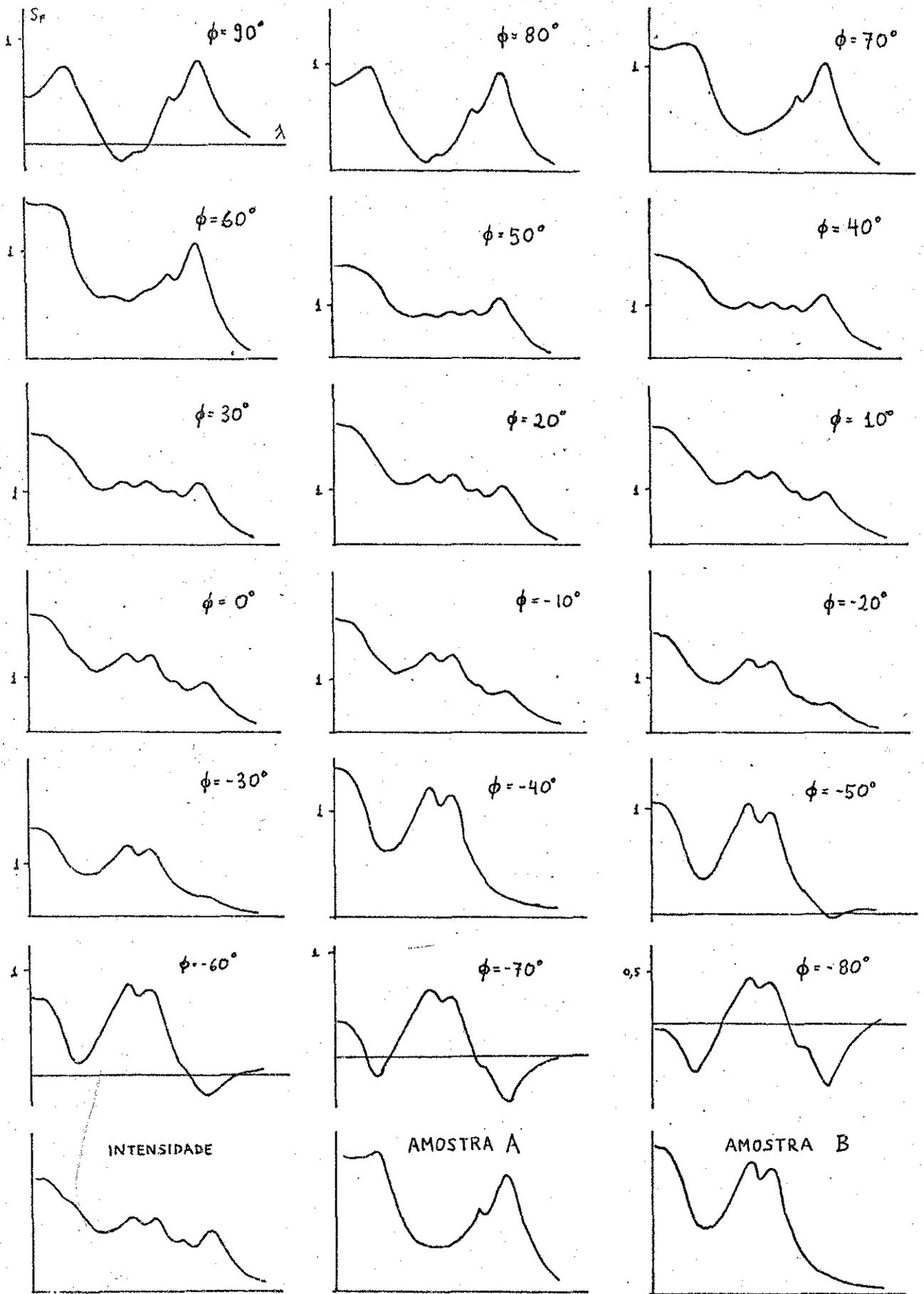


FIG. 17: SIMULAÇÃO DO MS ϕ . Composição de dois sinais, correspondentes às amostras A e B (cujos espectros estão no pé da página). Na análise dos espectros nas várias fases, consegue-se separar cada sinal nas fases $\phi' = 70^\circ$ e $\phi'' = -40^\circ$. Isso indica que a amostra A está em $\phi_A = 50^\circ$, e a amostra B em $\phi_B = -20^\circ$. Em verdade, esta simulação foi feita com $\phi_A = 47^\circ$ e $\phi_B = -22^\circ$.

Analizamos a seguir uma situação onde o método é aplicado sem problemas (folha de milho), e outra na qual a fase varia acentuadamente com λ , dificultando a análise (grão de milho, Cap. VI).

V.2 - Morfologia e Pigmentos de Folhas

Antes de apresentarmos os resultados da aplicação do MS ϕ em folhas, convém discorrer sucintamente sobre a morfologia e os pigmentos das folhas em vegetais superiores.

A folha de uma planta é o órgão responsável pela fotossíntese que ocorre no interior dos cloroplastos, onde se encontram os pigmentos responsáveis pelo armazenamento de energia luminosa. A figura 18 mostra um corte transversal de

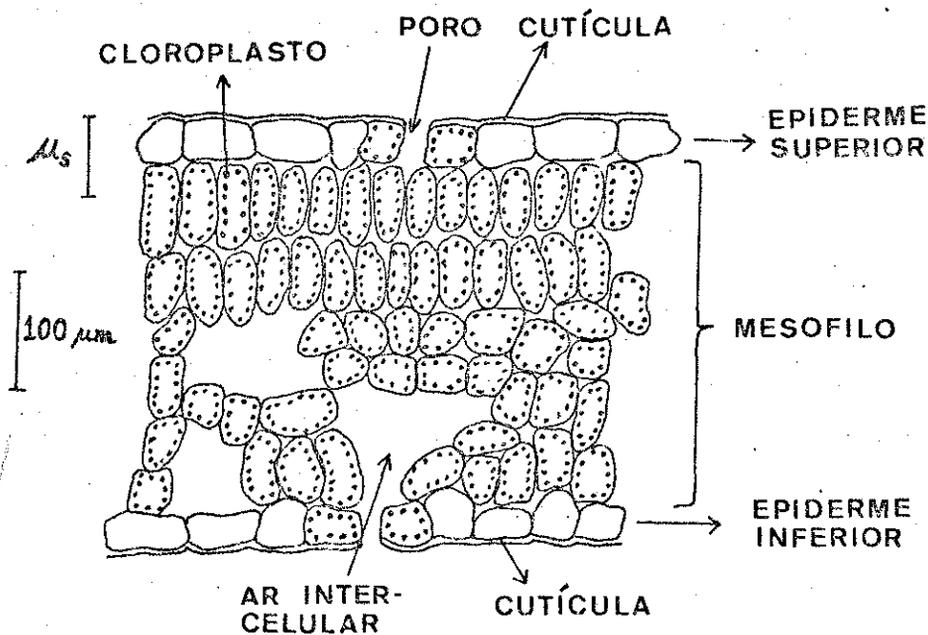


FIG. 18: CORTE LATERAL DE UMA FOLHA. Observa-se que a camada externa da cutícula de cera, e da epiderme, carecem de pigmentos, os quais se localizam nos cloroplastos. Usando as propriedades térmicas da água, em 15 hz, temos $\mu_s \approx 50 \mu\text{m}$, suficiente para que os pigmentos gerem sinal foto-acústico.

uma folha (refs. 42, 43), com as dimensões típicas. Os cloroplastos se localizam ao longo das paredes das células do interior da folha, região chamada de mesofilo, que possui espaços intercelulares contendo ar saturado de umidade. As epidermes superior e inferior não possuem cloroplastos, e são revestidas por uma fina camada de cera, de 3 a 5 μm de espessura, chamada cutícula. As funções da cutícula são: proteger a planta do excesso da perda de água, minimizar o dano à folha causado por fungos, insetos e agentes mecânicos, e filtrar o excesso de radiação ultravioleta do sol. As paredes celulares são compostas de celulose, que também absorve radiação ultravioleta.

Os pigmentos encontrados nos cloroplastos são de dois tipos: clorofilas (70 %) e carotenóides (30 %). Dos dez tipos de clorofila identificados, os mais importantes são a clorofila - a e a clorofila - b, com picos de absorção no vermelho respectivamente em 680 nm e 650 nm, além dos picos de absorção no azul. Na verdade, em torno do pico principal da clorofila-a "in vivo" ocorrem três picos, ao contrário da clorofila extraída em éter ou acetona (ref. 44). Quanto aos carotenóides, há dois tipos: os carotenos, entre os quais o mais importante é o β -caroteno, e as xantofilas, onde se destaca a luteína, ambos com um pico de absorção em 480 nm. A figura 19-a mostra os espectros de absorção desses pigmentos extraídos, e a figura 19-b apresenta o espectro fotoacústico de uma folha, onde se identificam alguns picos de absorção.

A radiação incidente na folha sofre repetidos espalhamentos nas paredes intercelulares, de forma que o espectro de reflexão exhibe a absorção que ocorre no interior da fo

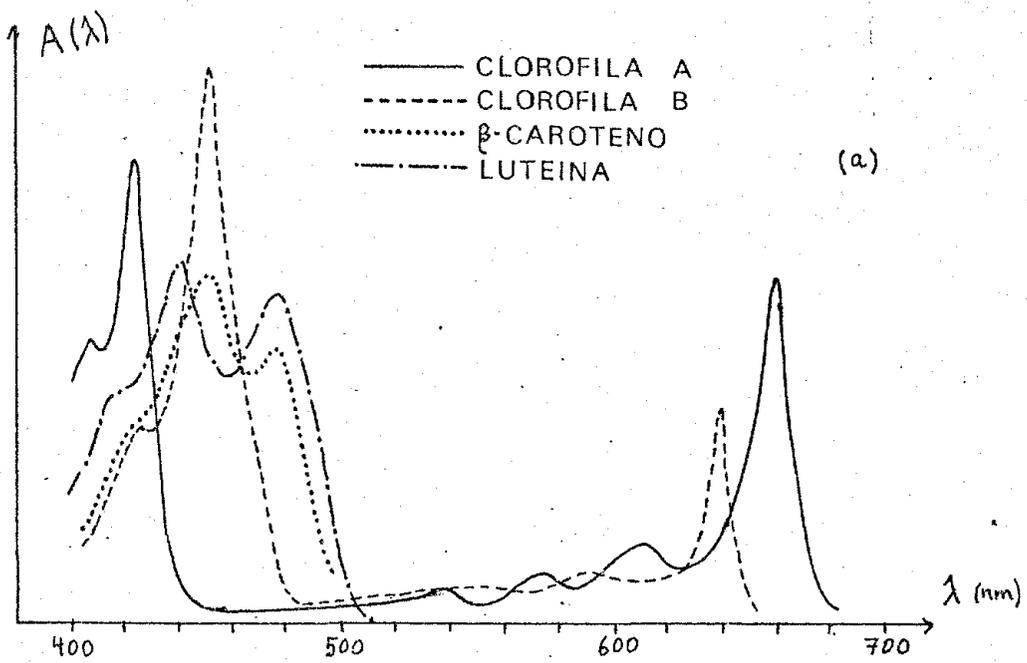
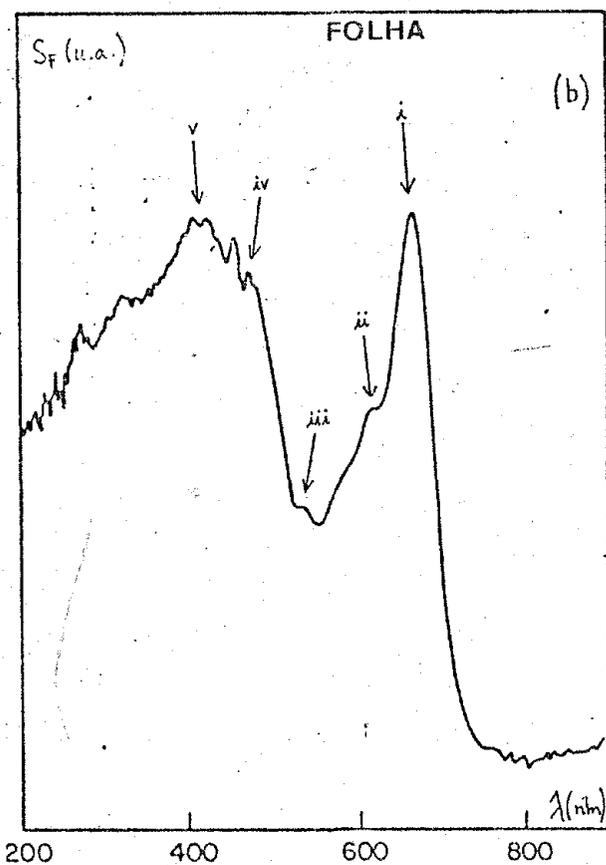


FIG. 19: ESPECTROS DOS PIG-
MENTOS DA FOLHA.

a) *Espectro de absorção dos principais pigmentos da folha, extraídos em solventes apropriados (ref. 44).*

b) *Espectro fotoacústico de uma folha verde (ref. 2, cap. 17), onde indicamos alguns picos da clorofila a (i, iii), clorofila b (ii) e carotenóides (iv, v).*



lha, assim como o espectro de transmissão. Uma pequena fração da energia absorvida é conservada nos produtos orgânicos sintetizados, e outra pequena parcela é reemitida por fluorescência através da clorofila. Como essas contribuições não montam a mais do que alguns por cento (ref. 42), o sinal fotoacústico mede bem a absorção da luz.

V.3 - Separação dos Espectros

A análise do perfil de profundidade de folhas através da espectroscopia fotoacústica foi feita por Bulth et al. (ref. 43), pela variação da frequência de modulação. Conseguiram assim separar a contribuição da cutícula e da epiderme superior, mas não isolaram o espectro dos pigmentos (ver fig. 11-b)

A aplicação do MS ϕ para a folha de milho foi feita sem problemas, pois a camada superficial de cera é ópticamente transparente, mesmo no ultravioleta próximo, e termicamente fina (usamos $f = 15$ hz, para o qual $\mu_s \approx 50$ μ m, usando as propriedades térmicas da água, ver fig. 18).

Nas figuras 20-a e 20-b estão os espectros em quadratura obtidos, que correspondem às fases 0° e 90° . Foi possível separar o espectro da camada superior de cutícula, do espectro da camada inferior de pigmentos (figs. 20-c e 20-d), sem nada supor sobre a composição das camadas, mas apenas analisando os espectros para as várias fases (conforme explicado na seção V.1).

O espectro do extrato bruto de carotenóides e o da clorofila extraída em acetona (figs. 20-e e 20-f), substân-

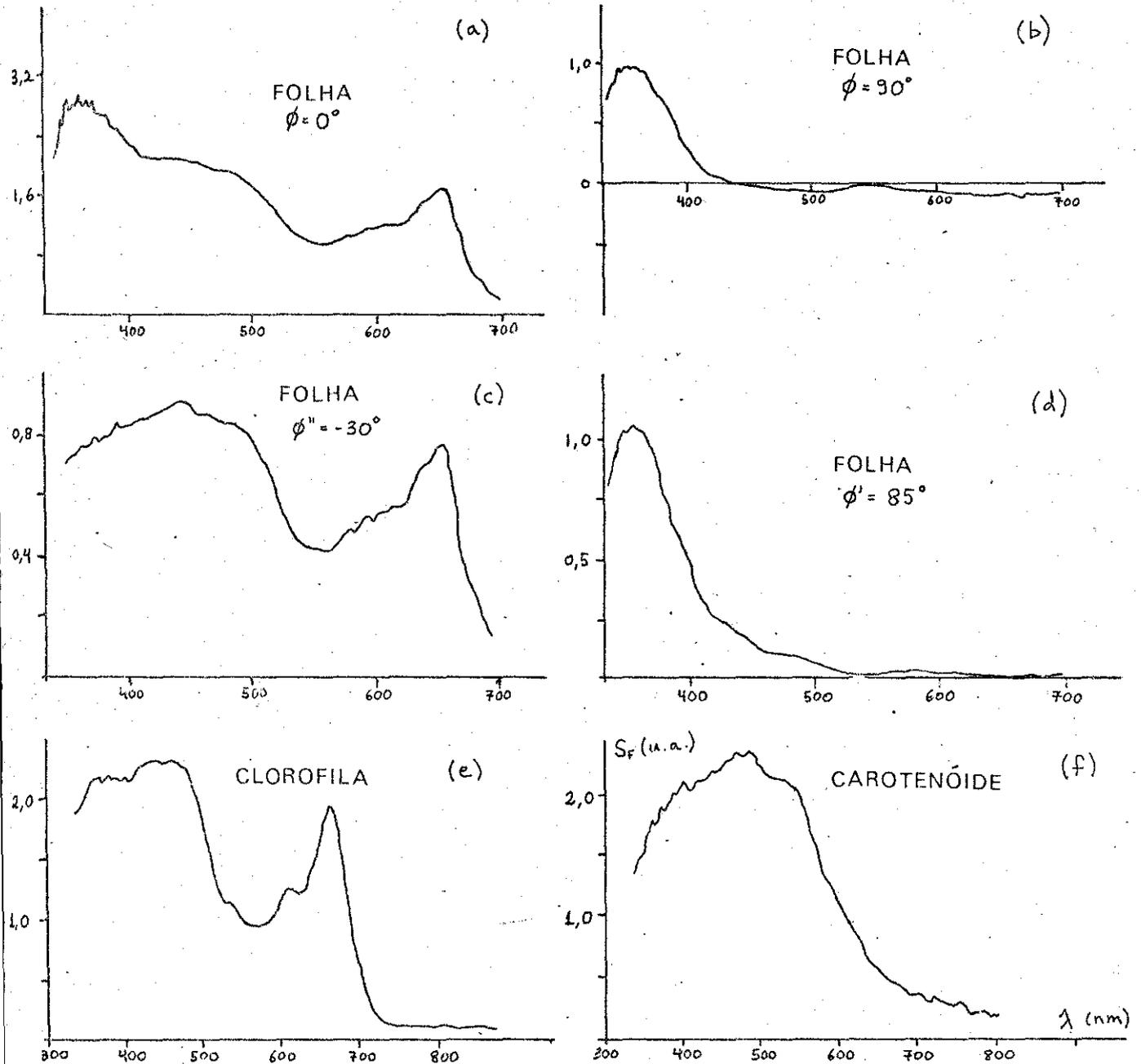
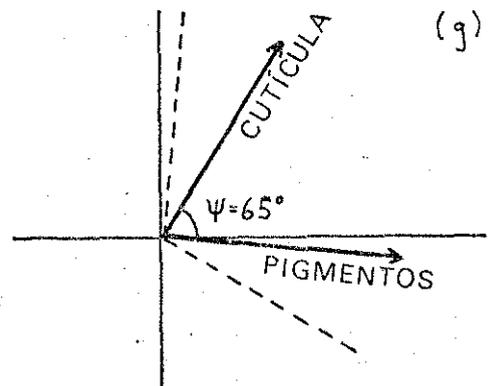


FIG. 20: MS ϕ : FOLHA DE MILHO.

A partir dos espectros em quadratura, compõem-se os sinais e obtêm-se o espectro da camada de cutícula na fase $\phi' = 85^\circ$, e dos pigmentos em $\phi'' = -30^\circ$. Assim, o sinal da cutícula está em $\phi_A = 60^\circ$ e o de pigmentos em $\phi_B = -5^\circ$. Dessa forma, a defasagem é de $\psi = 65^\circ$.



cias fornecidas pelo Prof. William José da Silva, do Departamento de Genética da UNICAMP, indicam que o espectro que foi obtido na fase $\phi'' = -30^\circ$ realmente contém esses pigmentos (comparar também com a fig. 19-b). O fato de não se poder separar na fase os espectros isolados destas substâncias, indica que elas estão juntas, à mesma profundidade (no caso, ambos se localizam nos cloroplastos).

Como o espectro da cutícula foi isolado na fase $\phi' = 85^\circ$, e o dos pigmentos na fase $\phi'' = -30^\circ$, sabemos que o sinal da camada superior está a $\phi_A = 60^\circ$, e o da inferior a $\phi_B = -5^\circ$ (fig. 20-g). Os sinais estão assim defasados em $\psi = 65^\circ$.

V.4 - Monitoração da Ação de um Herbicida

Uma aplicação importante do MS ϕ está no acompanhamento de processos temporais em amostras estratificadas. Um exemplo desses processos em materiais biológicos é a ação destrutiva em folhas de herbicidas e de doenças (como a ferrugem na folha de café). Esses estudos, que medem alterações temporais em espectros, devem ser realizadas sem retirar a amostra da célula fotoacústica, de modo a conservar a calibração. Para amostras biológicas como folhas, isso implica na construção de células fotoacústicas que medem a absorção "in situ", sem necessidade de matar a folha (ref. 45). Este projeto está sendo planejado em nosso laboratório.

Foi realizado um estudo preliminar, não quantitativo, da ação do herbicida paraquat nas folhas de café. O paraquat (câtion divalente de 1,1' - dimetil - 4,4' - bipyridi

nio) age nas folhas de maneira rápida e não seletiva, sendo inativado ao entrar em contato com o solo. Ele atua dentro dos cloroplastos, durante a fotossíntese, competindo no fluxo de elétrons com os receptores naturais, e agindo cataliticamente para a produção de água oxigenada, que é fitotóxica (ref.46). Considera-se que sua penetração se dá através da cutícula, e não dos poros. Conseguimos acompanhar a destruição dessa camada superficial da folha, sob a ação do paraquat, através do MS ϕ , pela diminuição da defasagem entre os sinais da camada absorvedora no ultravioleta e a camada de pigmentos.

O herbicida foi borrifado numa planta jovem de café, deixada ao sol durante um dia inteiro. Gradualmente, as folhas foram morrendo, adquirindo uma coloração castanha. Os espectros fotoacústicos em quadratura foram realizados quatro vezes : antes da aplicação do paraquat, e duas, quatro e sete horas após. Na fig. 21, mostram-se os espectros já separados das duas camadas (cutícula e pigmento) com o passar do tempo. Na tabela 3, têm-se as fases em que os sinais destas camadas se encontram, e as respectivas defasagens. A diminuição da defasagem ψ ao longo do tempo corresponde à destruição da camada superficial, quer a absorção no ultravioleta seja devida somente à cutícula, quer esta absorção também ocorra no tecido celular da folha (fig. 22). A diminuição na defasagem, em ambos os casos, pode ser explicada tanto pela destruição da cutícula (o que pode ser observado a olho nu) quanto por um possível achatamento, por desidratação, da epiderme. Uma hipótese alternativa que também explicaria a diminuição de ψ é que a difusividade da camada externa aumenta sob a ação do paraquat.

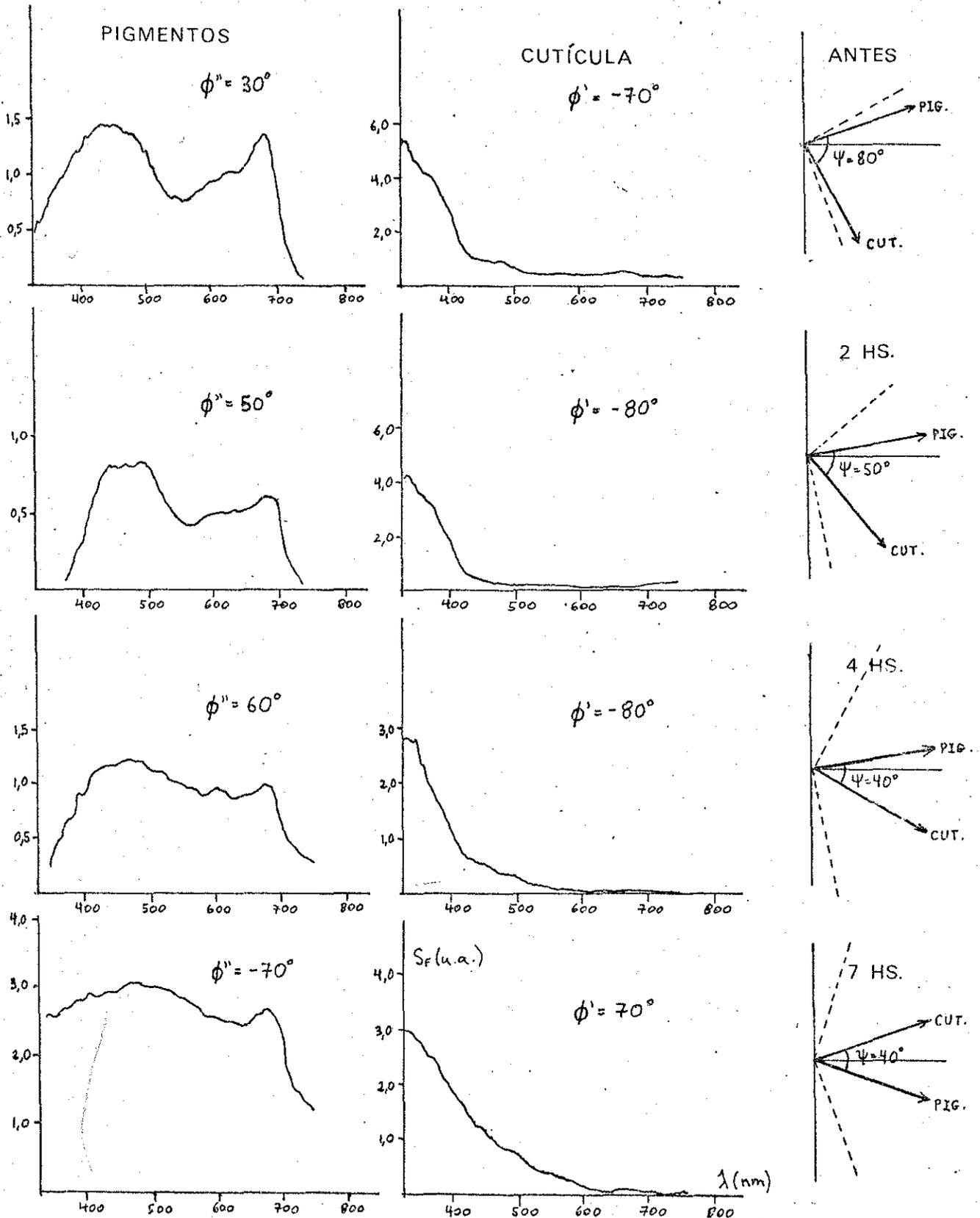


FIG. 21: MONITORAÇÃO DA AÇÃO DO HERBICIDA. A ação do herbicida paraquat foi acompanhada pelo MS ϕ na folha de café. Quatro espectros foram obtidos, antes da aplicação, e 2, 4 e 7 horas após. A figura mostra os espectros de ambas as camadas já separadas pelo MS ϕ , e observa-se a diminuição da defasagem ψ entre eles, indicando a destruição da camada externa.

PARAQUAT EM FOLHA		Fase em que espectros são separados	Fase em que os sinais se encontram	Defasagem entre os sinais das camadas
Antes	CUT. PIG.	$\phi' = 30^\circ$ $\phi'' = -70^\circ$	$\phi_A = -60^\circ$ $\phi_B = 20^\circ$	$\psi = 80^\circ$
2 hs	CUT. PIG.	$\phi' = 50^\circ$ $\phi'' = -80^\circ$	$\phi_A = -40^\circ$ $\phi_B = 10^\circ$	$\psi = 50^\circ$
4 hs	CUT. PIG.	$\phi' = 60^\circ$ $\phi'' = -80^\circ$	$\phi_A = -30^\circ$ $\phi_B = 10^\circ$	$\psi = 40^\circ$
7 hs	CUT. PIG.	$\phi' = -70^\circ$ $\phi'' = 70^\circ$	$\phi_A = 20^\circ$ $\phi_B = -20^\circ$	$\psi = 40^\circ$

TABELA 3: RESULTADOS DO MS ϕ PARA A AÇÃO DO HERBICIDA NA FOLHA.

No que se refere à alteração na quantidade de pigmentos, há uma aparente diminuição do pico da clorofila b em 650 nm. Isso pode ser explicado pelo aumento de absorção em todo o espectro devido à morte da folha, ou pela pequena definição dos espectros medidos. De qualquer maneira, a hipótese do desaparecimento de algum pigmento deve ser testada com a célula "in situ", mencionada anteriormente, podendo-se também decidir se a cutícula é atacada antes ou depois da ação sobre os pigmentos.

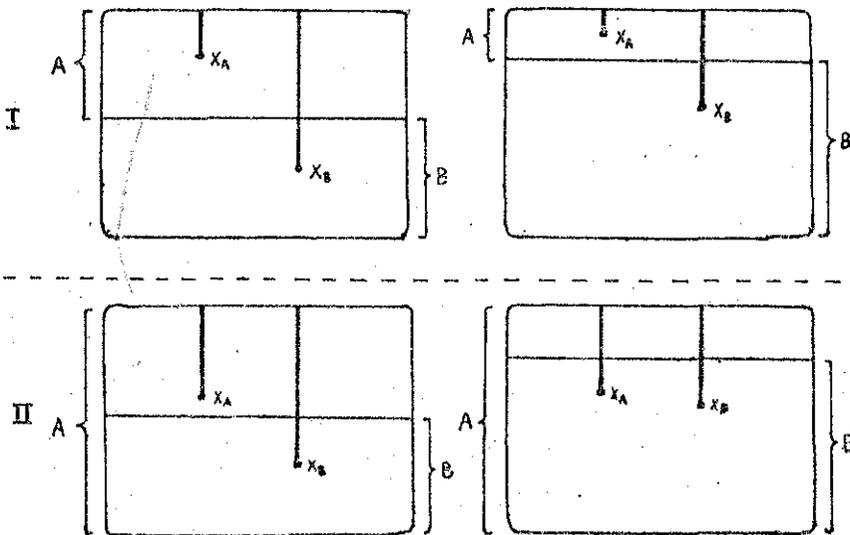


FIG. 22: MODELOS PARA A DIMINUIÇÃO DA DEFA-SAGEM. A destruição da camada externa resulta numa diminuição entre as defasagens $\psi = a_s(x_B - x_A)$ em que os dois espectros são isolados, quer se considere (I) a absorção no ultravioleta devida somente à camada externa, quer se considere (II) que a absorção no ultravioleta ocorre em toda a amostra (donde a "camada A" inclui tanto a camada externa quanto a interna).

CAPÍTULO VI

MS ϕ : CASO GERAL DE DUAS CAMADAS

No caso em que a camada externa, além de não ser termicamente fina, não é ópticamente transparente ao longo de todo o espectro, ou seja, quando sua espessura é da ordem de λ_{β} e a absorção varia ao longo de λ , ocorre que a fase do sinal da camada externa varia, e portanto não é mais possível isolar o espectro da camada interna, conforme explicado na seção V.1.

Neste capítulo, apresentamos teoricamente esse caso geral do método de separação dos espectros na fase (MS ϕ), mostrando a influência da variação da fase $\Delta\phi(\lambda)$ nos espectros experimentais. A seguir, os espectros de duas amostras de grão de milho são analisados, indicando-se as correções que devem ser introduzidas, e procedimentos práticos para a estimativa dessas correções.

Por fim, apresenta-se um método para estimar $\beta(\lambda)$ e α pela análise computacional de espectros fotoacústico e de transmissão.

VI.1 - Generalização do MS ϕ

O problema geral que se coloca é a obtenção separada dos espectros de absorção fotoacústica das componentes de uma amostra com duas camadas superpostas, sem o recurso a qualquer outra técnica, inclusive a separação física das camadas. Em casos simples, como o da folha de milho, vimos que isso é possível, mas a questão é saber se isso é possível para

quaisquer amostras.

Dizemos que uma camada não é "ideal" quando a fase do seu sinal fotoacústico varia acentuadamente com o comprimento de onda λ . Isso ocorre quando a absorção óptica $\beta(\lambda)$ varia acentuadamente, sem que a camada seja termicamente fina. A figura 23 mostra essa dependência da fase com a absorção, onde estão traçadas curvas de ϕ_F versus $\beta \cdot \lambda$ para vários valores de $a_s \cdot \lambda$, conforme a equação de RG (eq. 11), obtidas por computador. Pode-se ver que quando a camada externa não é termicamente fina, a variação de fase torna-se importante, podendo ser até 45° . Havendo pois variação na fase do sinal de uma das camadas, é impossível isolar diretamente pelo MS ϕ o espectro exato de ambas as camadas (fig. 24).

Analizamos a seguir os diferentes casos de duas camadas:

i) Duas camadas ideais (ou seja, camadas ópticamente transparentes e camada externa termicamente fina). Neste caso, a fase do sinal das camadas é aproximadamente constante, o método tem aplicação direta, e os espectros são separáveis.

ii) Camada externa não é ideal, camada interna o é. É nesse caso que iremos centrar nossa atenção, aplicando-o à amostra de grão de milho, considerando que β varia acentuadamente com λ para a camada externa, mas não para a interna. Dois efeitos diferentes contribuem para alterar os espectros isolados experimentalmente: o efeito da variação da fase, e o efeito "filtro", que ocorre quando quase toda a radiação é absorvida pela camada externa, de maneira que a interna não contribui para o sinal fotoacústico.

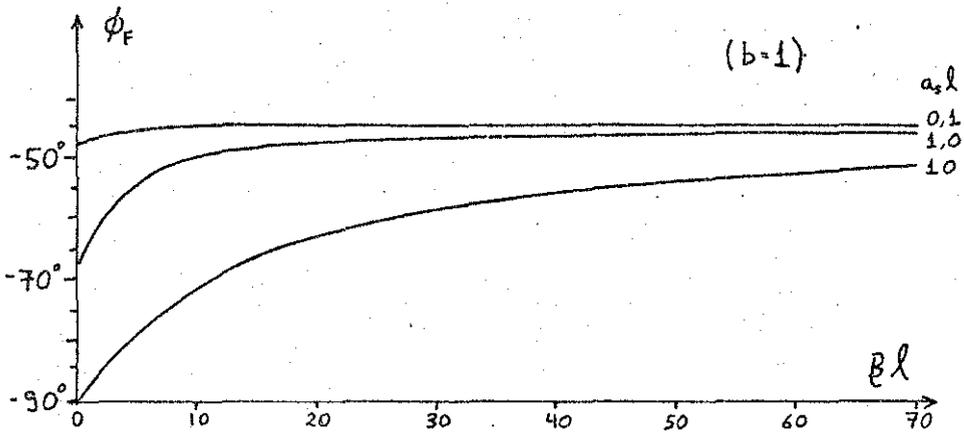


FIG. 23: DEPENDÊNCIA DA FASE COM A ABSORÇÃO ÓPTICA. *Varição teórica da fase fotoacústica ϕ_F em função de βl , para alguns valores de $a_s l$ ($b=1$). A amostra é transparente para $\beta l \ll 1$, e opaca para $\beta l \gg 1$. No caso termicamente fino ($a_s l = 0,1$), praticamente não há variação de fase, e no termicamente grosso ($a_s l = 10$), ela varia 45° (os valores absolutos das fases correspondem às da oscilação térmica superficial).*

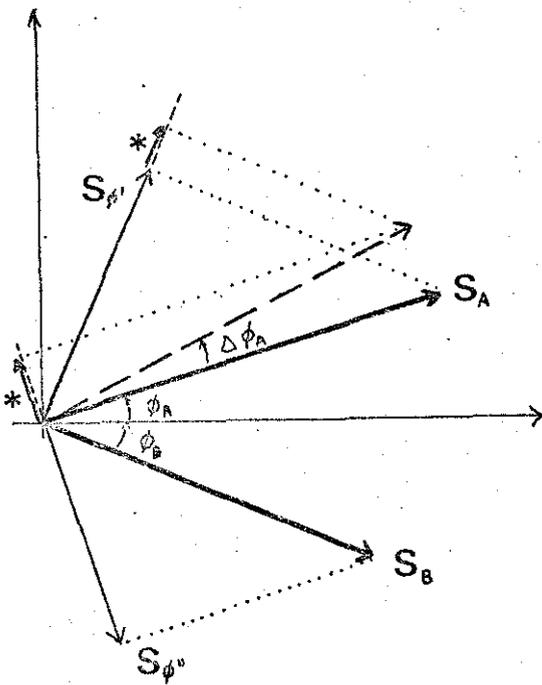
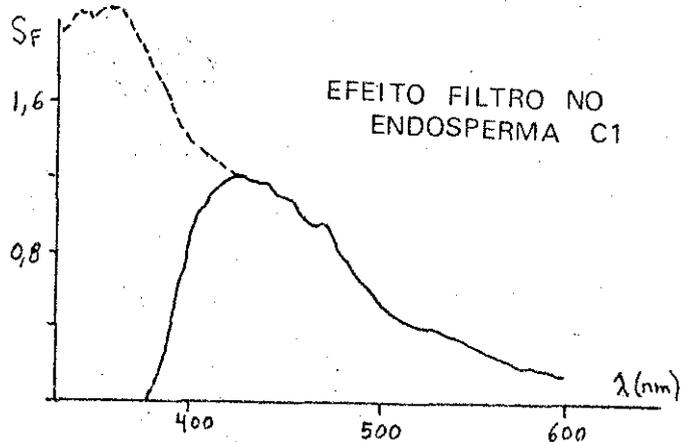


FIG. 24: EFEITO DA VARIAÇÃO DE FASE NO MS ϕ . *Esquema vectorial mostrando o efeito de um deslocamento angular $\Delta\phi_A$ do sinal S_A da camada A. As alterações nos sinais observados em $\phi' = \phi_A + 90^\circ$ e em $\phi'' = \phi_A - 90^\circ$ estão indicados por *.*

FIG. 25: SIMULAÇÃO DO EFEITO FILTRO. *Multiplificamos o espectro do endosperma isolado do grão de milho C1 (linha tracejada) (fig. 27f) pelo espectro de transmissão da casca C1 (fig. 32a) para obter a alteração esperada no espectro da camada interna do grão C1, devida ao efeito filtro (comparar com figs. 27d e 30a).*



Considerando inicialmente apenas o efeito da variação da fase, analisemos sua influência nos sinais das camadas A (externa) e B (interna), a partir da figura 24. Inicialmente, os sinais de ambas as camadas, de intensidade S_A e S_B , possuem fases ϕ_A e ϕ_B . Eles são observados respectivamente em ângulos $\phi' = \phi_B + 90^\circ$ e $\phi'' = \phi_A - 90^\circ$, quando a componente da outra camada se anula (como foi visto na seção V.1).

O sinal da camada A é observado com sua intensidade atenuada segundo o coseno do ângulo entre ϕ' e ϕ_A : $S_{\phi'} = S_A \cdot \cos(\phi_B + 90^\circ - \phi_A) = S_A \cdot \text{sen}(\phi_A - \phi_B)$. Quando a fase da camada A variar $\Delta\phi_A$, teremos:

$$S_A = S_{\phi'} \cdot \text{cosec}(\phi_A - \phi_B + \Delta\phi_A) \quad (\text{eq.25})$$

A variação da fase da camada A irá contaminar o espectro observado em ϕ'' , da camada B. Sem variação de fase, este sinal só depende de S_B : $S_{\phi''} = S_B \cos[\phi_B - (\phi_A - 90^\circ)] = S_B \cdot \text{sen}(\phi_A - \phi_B)$. Quando o sinal da camada A variar $\Delta\phi_A$, teremos que o novo sinal observado é

$$S_{\phi''} = (S_{\phi''})_0 + S_A \cos(90^\circ + \Delta\phi_A), \quad \text{donde :}$$

$$S_B = S_{\phi''} \cdot \text{cosec}(\phi_A - \phi_B) + S_A \cdot \text{sen}\Delta\phi_A \cdot \text{cosec}(\phi_A - \phi_B) \quad (\text{eq.26})$$

Vemos assim que a única informação que se necessita para conhecer as intensidades de ambos os sinais é a variação da fase ao longo do espectro: $\Delta\phi(\lambda)$. Se a conhecermos (seção VI.3), os espectros de ambas as camadas podem ser perfeitamente separados neste caso.

Quanto ao efeito filtro, temos que o sinal da camada B sem a presença da camada A, $(S_B)_1$, é dado em relação ao sinal observado $(S_B)_0$ segundo a expressão:

$$(S_B)_1 = e^{\beta_A \cdot \lambda_A} \cdot (S_B)_0 \quad (\text{eq.27})$$

Na figura 25, simulamos o efeito filtro no caso do grão de milho C₁ (que será descrito na seção seguinte), comparando o espectro da camada B isolada com o espectro filtrado (obtido através do produto com o espectro de transmissão da camada A). A correção do efeito filtro não pode ser efetuada quando a camada externa é opaca.

iii) Camada externa ideal, camada interna não o é.

Este caso é análogo ao anterior, sem a presença do efeito filtro. A magnitude do sinal da camada B será:

$$S_B = S_{\phi''} \cdot \text{cosec}(\phi_A - \phi_B + \Delta\phi_B) \quad (\text{eq.28})$$

Quanto à camada A, ela terá seu sinal corrigido segundo:

$$S_A = S_{\phi'} \cdot \text{cosec}(\phi_A + \phi_B) + S_B \cdot \text{sen} \Delta\phi_B \cdot \text{cosec}(\phi_A - \phi_B) \quad (\text{eq.29})$$

iv) Nenhuma das camadas é ideal. Neste caso, é possível combinar os resultados, dos casos precedentes, de maneira que se possa conhecer S_A e S_B a partir de $\Delta\phi_A$ e $\Delta\phi_B$.

A questão que se coloca agora é como obter a variação da fase $\Delta\phi_A(\lambda)$, e uma estimativa para $\beta_A(\lambda)$, de maneira a corrigir os efeitos vistos no item (ii), que é o modelo que usaremos para analisar o grão de milho. Essa análise será feita na

seção VI.3.

VI.2 - Separação dos Espectros das Amostras de Grão de Milho

A amostra na qual centramos nossos estudos é o grão de milho, ou mais precisamente, o fruto de milho, esquematizado na figura 26-a. O fruto denominado cariopse, possui externamente uma casca chamada pericarpo, tecido formado de células fortemente compactadas, contendo especialmente celulose. Dentro do pericarpo se encontra a semente, formada pelo endosperma e pelo embrião. O endosperma possui uma fina camada externa chamada aleurona, e sua cor amarela é devido a presença de carotenóides, especialmente o β -caroteno.

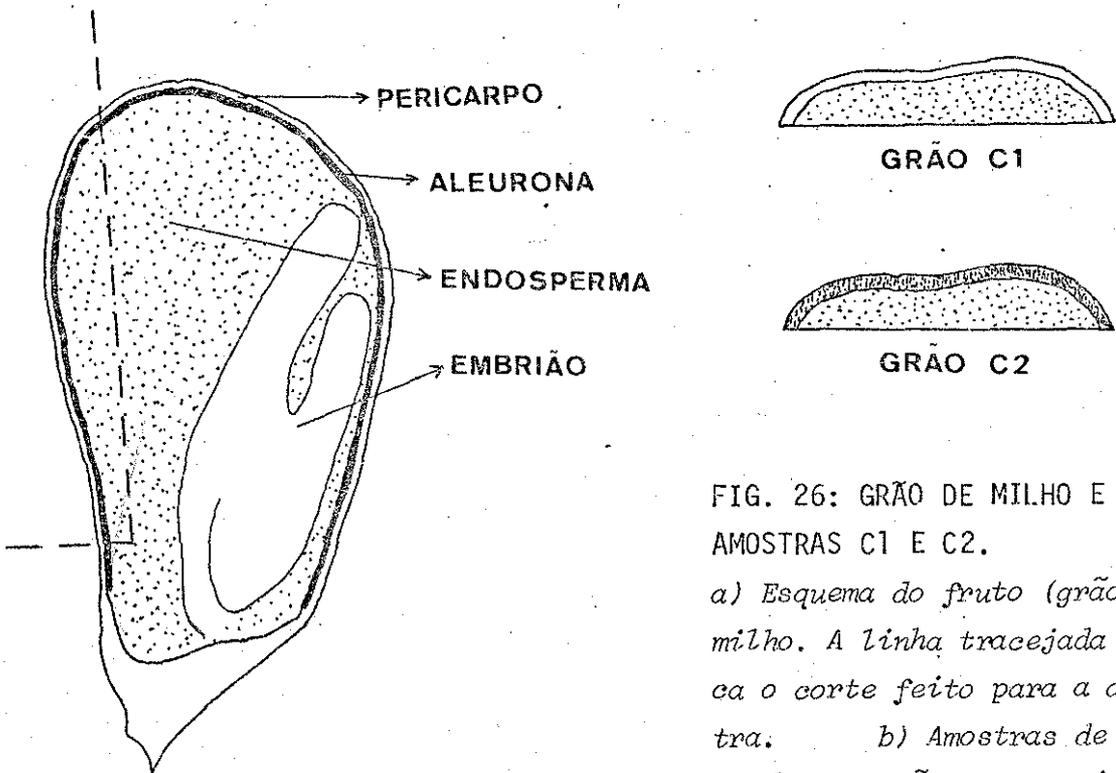


FIG. 26: GRÃO DE MILHO E AMOSTRAS C1 E C2.

a) Esquema do fruto (grão) de milho. A linha tracejada indica o corte feito para a amostra. b) Amostras de grão usadas: o grão C1 possui uma casca (pericarpo) transparente, enquanto o grão C2 possui uma casca vermelha.

Centramos nossos estudos em uma linha isogênica de cultivar fornecida pelo Prof. William José da Silva, após estudos preliminares em outras linhas de milho. Apenas um loco dessa linha pura foi mantido heterozigoto : é o loco que controla a presença ou ausência de antocianina no pericarpo, que dá a este uma coloração avermelhada. Grãos de milho desse tipo constituem-se em material adequado para estudos comparativos. Chamamos de "C1" ao grão sem antocianina na casca (que é transparente no visível), e de "C2" ao grão avermelhado (fig. 26-b).

A aplicação do $MS\phi$ foi feita numa frequência de modulação de 20 hz. Inicialmente nossa atenção se voltou à análise do espectro na região de luz visível ($\lambda > 400$ nm), onde a variação na fase é pequena (como pode ser visto na fig. 30). As separações dos espectros para as duas variedades de milho estão ilustradas nas figuras 27 e 28.

Para efeito de comparação, foram medidos os espectros fotoacústicos da casca e do endosperma isolados, para cada uma das amostras. Com isso, foi possível realizar uma correlação entre os espectros isolados de cada camada e os espectros do grão compostos nas várias fases. Essa correlação foi feita com todos os pontos de espectro, no caso do espectro da camada externa, mas para o espectro do endosperma, a correlação foi feita apenas para dados acima de 400 nm, onde supusemos que o $MS\phi$ tem aplicação simples. Esse tipo de correlação (ref.38) procura a fase na qual a reta média do gráfico "espectro da camada isolada" versus "espectro separado pelo $MS\phi$ " passa pela origem. A figura 29 apresenta as correlações para o grão C1, em três fases, mostrando que as fases escolhidas são as que apresentam melhor correlação.

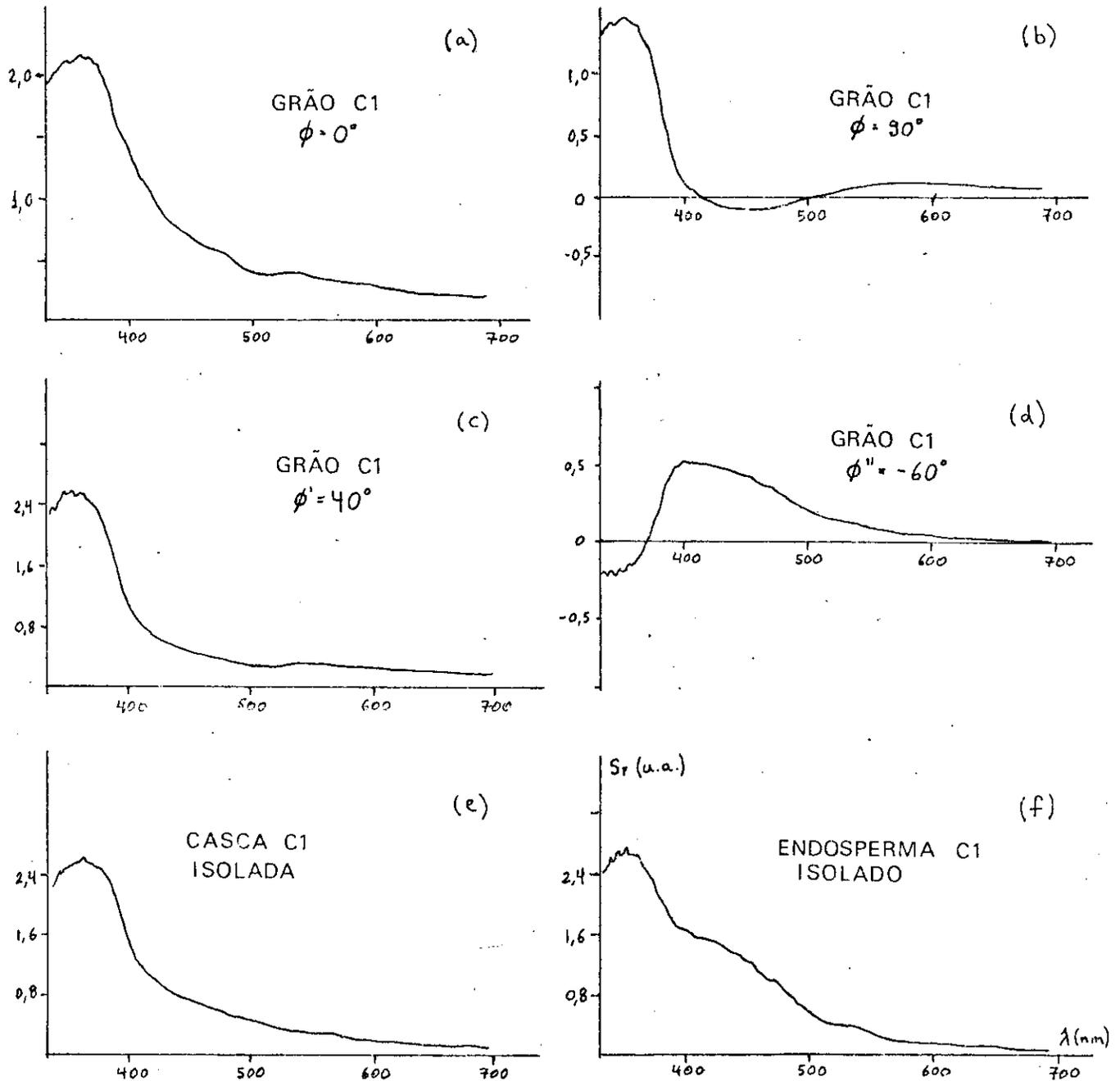
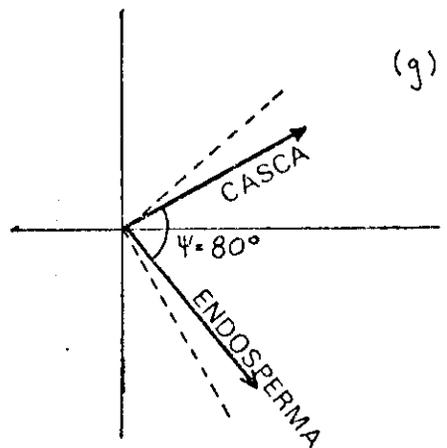


FIG. 27: MS ϕ : GRÃO DE MILHO C1.

A partir dos espectros em quadratura, concentrando-se acima de 400 nm, compõem-se os sinais e obtém-se o espectro da casca na fase $\phi' = 40^\circ$, e o do endosperma em $\phi'' = -60^\circ$. Para tanto, foi feita uma correlação com os espectros isolados (fig. 29). Assim, o sinal da casca está a $\phi_A = 30^\circ$, e o do endosperma a $\phi_B = -50^\circ$. Dessa forma, $\psi = 80^\circ$.



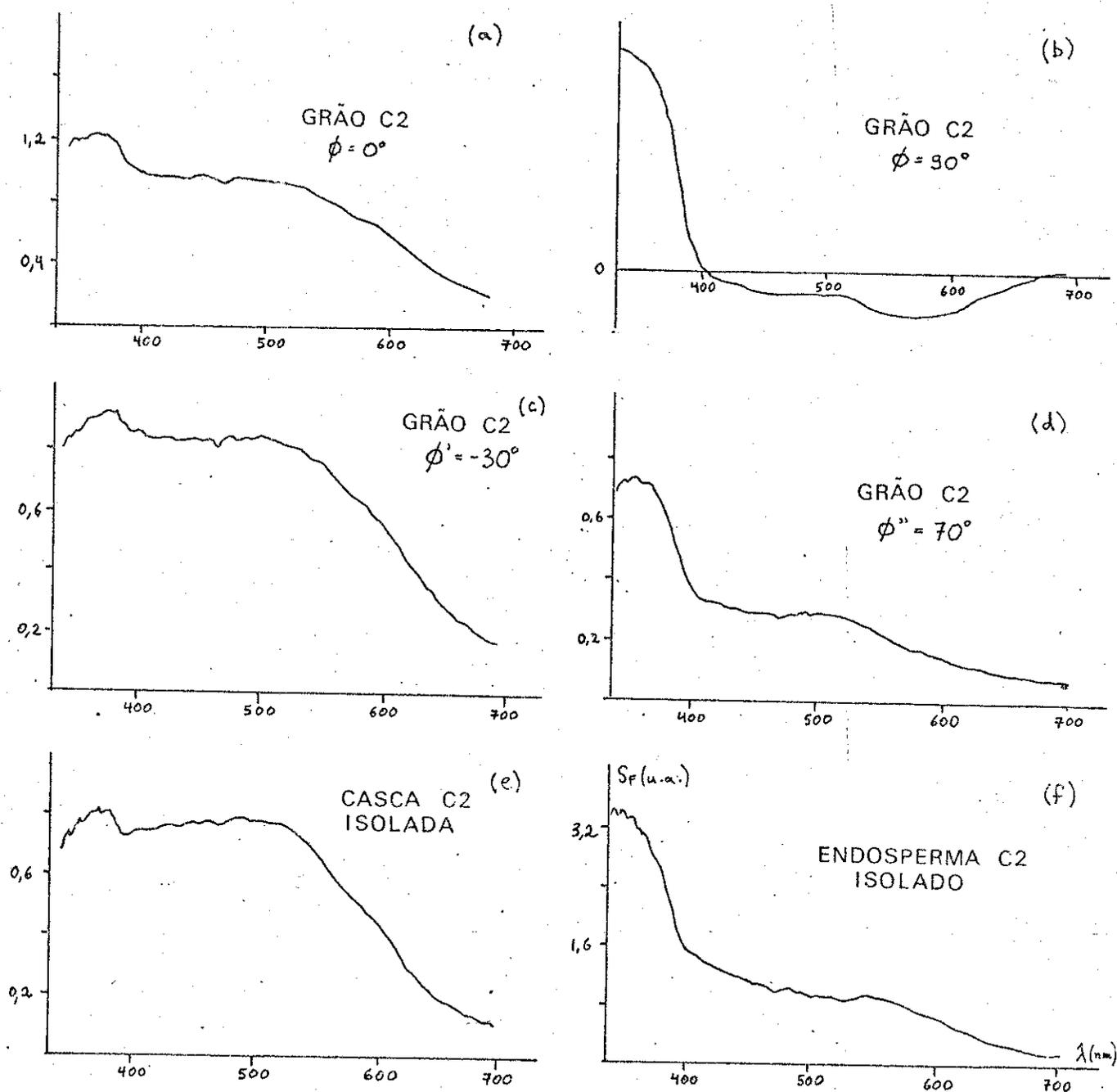
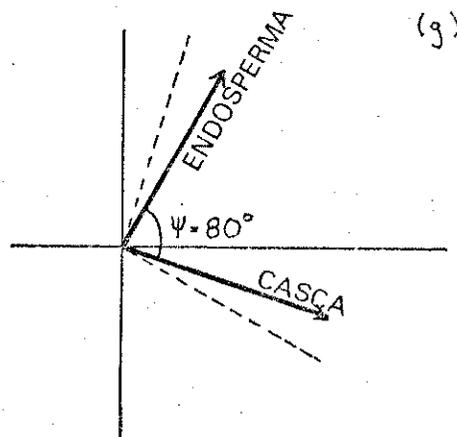


FIG. 28: MS ϕ : GRÃO DE MILHO C2.

A partir dos espectros em quadratura, compõem-se os sinais e obtém-se o espectro da casca na fase $\phi' = -30^\circ$, e o do endosperma em $\phi'' = 70^\circ$. Para tanto, foi feita uma correlação com os espectros isolados. Assim, o sinal da casca está a $\phi_A = -20^\circ$, e o do endosperma a $\phi_B = 60^\circ$. Dessa forma, $\psi = 80^\circ$.



Para o grão C1 (fig. 27), o espectro da casca foi isolado em $\phi' = 40^{\circ}$, e o do endosperma em $\phi'' = -60^{\circ}$. O pericarpo absorve praticamente apenas no ultravioleta, enquanto o endosperma possui também uma absorção na região do azul, devido ao β -caroteno (ver fig. 19-a). A opacidade da casca abaixo de 400 nm impede que a luz atinja o endosperma (efeito filtro), além de introduzir a variação na fase do sinal da casca, conforme explicado na seção anterior. Isso explica porque o espectro separado pelo MS ϕ que mais se aproxima ao do endosperma isolado (na região do visível) tem uma queda abaixo de 400 nm (fig. 27-d), assumindo inclusive valores negativos.

No grão C-2 (fig. 28), a casca vermelha apresenta uma larga banda de absorção até 550 nm. Seu espectro de fase (fig. 30-b) mostra que a absorção na região do ultravioleta é muito maior, fato que não aparece no espectro de intensidade (lembrar o exemplo da fig. 12). O endosperma C2 absorve não só na região do azul, mas também um pouco na região do amarelo (ao contrário do endosperma C1). dando-lhe uma tonalidade levemente alaranjada. O espectro do pericarpo foi isolado em $\phi' = -30^{\circ}$, e o do endosperma em $\phi'' = 70^{\circ}$. Este último (fig. 28-d) não apresenta a queda na região do ultravioleta, observada para o grão C1. Isso indica que o efeito filtro (abaixo de 400 nm) tem efeito oposto ao da variação da fase do sinal de casca (que varia em torno de 10° , segundo a figura 30-b), ao contrário do caso do grão C1, onde ambos os efeitos se somam.

A partir da separação de espectros, obtêm-se a fase em que se encontram os sinais de cada camada, indicados na tabela 4. Vê-se que a defasagem entre os sinais das duas camadas, em ambas as amostras, é de $\psi = 80^{\circ}$, o que reflete as di

GRÃO DE MILHO		Fase em que espectros são separados	Fase em que os sinais se encontram	Defasagem entre os sinais das camadas
C1	CASCA ENDO.	$\phi' = 40^\circ$ $\phi'' = -60^\circ$	$\phi_A = 30^\circ$ $\phi_B = -50^\circ$	$\psi = 80^\circ$
C2	CASCA ENDO.	$\phi' = -30^\circ$ $\phi'' = 70^\circ$	$\phi_A = -20^\circ$ $\phi_B = 60^\circ$	$\psi = 80^\circ$

TABELA 4: RESULTADOS DO $MS\phi$ PARA OS GRÃOS DE MILHO. As setas indicam que a fase em que o espectro de uma camada é separado fornece a fase do sinal da camada complementar.

mensões semelhantes dos dois tipos de grãos. Como estas medidas de fase são imprecisas, é conveniente trabalhar apenas com valores de dez em dez graus.

Na seção seguinte, apresentamos procedimentos práticos para corrigir os espectros, e inclusive esboçamos uma correção para o caso dos grãos de milho.

VI.3 - Procedimentos Práticos para Correção dos Espectros

Foi visto na seção VI.1 que dois problemas podem afetar a aplicação do $MS\phi$: o efeito da variação da fase e o efeito filtro. O primeiro pode ser corrigido conhecendo-se a variação $\Delta\phi_A(\lambda)$ da fase da camada externa, e o segundo ape-

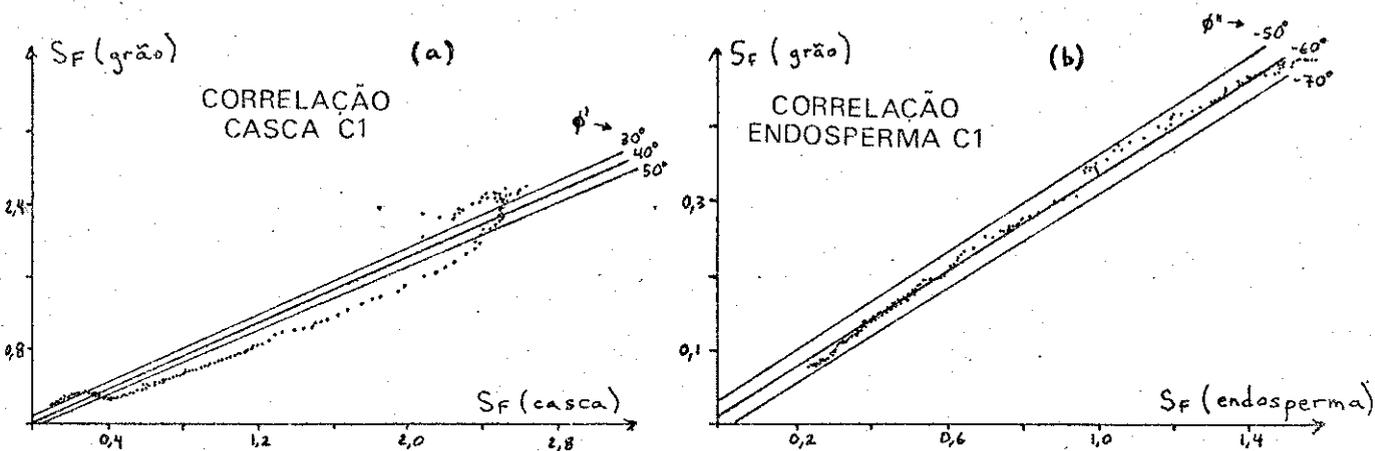


FIG. 29: CORRELAÇÕES ENTRE ESPECTROS SEPARADOS PELO $MS\phi$ E OS DAS CAMADAS ISOLADAS: Mostra-se, para a casca C1 e para o endosperma C1, o resultado gráfico das correlações efetuadas. Os pontos exibidos correspondem à melhor correlação ($\phi' = 40^\circ$, $\phi'' = -60^\circ$), cuja reta média mais se aproxima da origem.

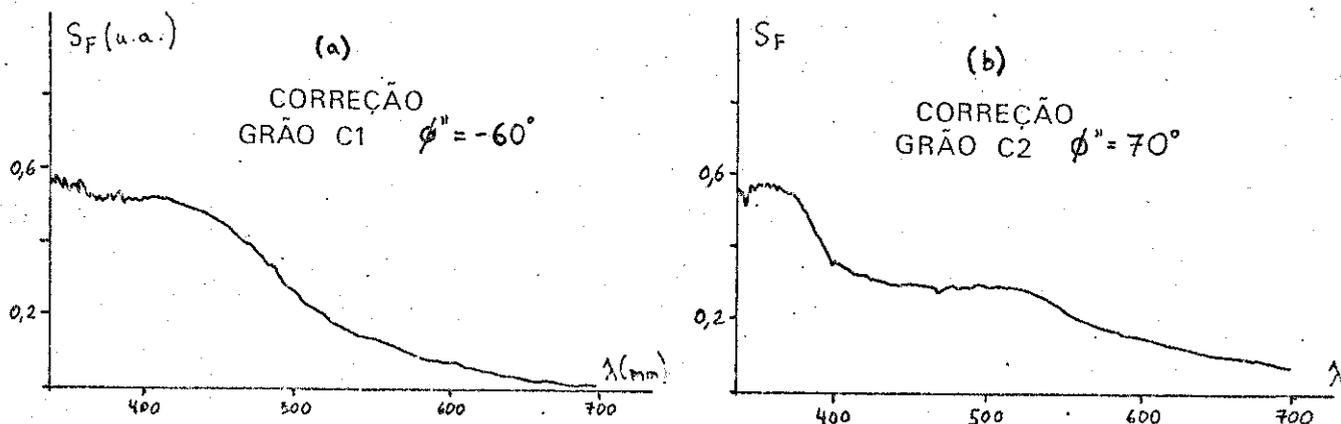


FIG. 30: CORREÇÃO DO EFEITO DA VARIÇÃO DA FASE. Mostram-se as correções feitas para os espectros separados da camada interna dos grãos C1 e C2. Comparar com as figs. 27d e 28d.

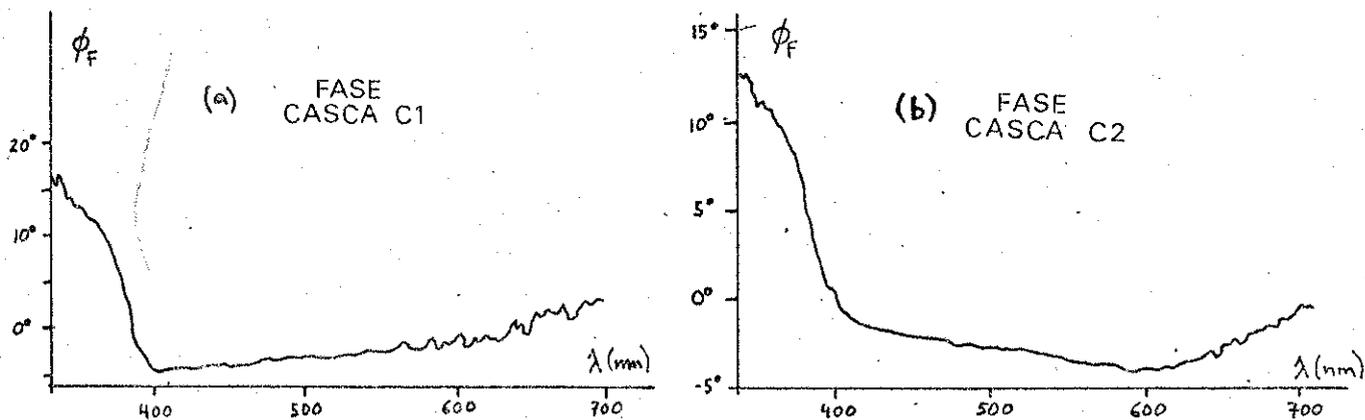


FIG. 31: ESPECTRO DE FASE DAS CASCAS. Variação da fase das cascas isoladas C1 e C2, em função de λ , obtido de $\phi = \arctg S_{90}/S_0$. O valor de b é desconhecido.

nas conhecendo-se o espectro $\beta(\lambda)$ desta camada. Apresentamos a seguir duas maneiras de estimar as correções necessárias.

VI.3.1 - Medidas na Camada Isolada

Tomando-se a camada externa isolada, é possível medir seu espectro de fase $\phi_A(\lambda)$, desde que o suporte tenha as mesmas propriedades térmicas que a camada interna (de acordo com nossas hipóteses, $b = 1$). Medem-se, para tanto, os espectros fotoacústicos em quadratura $S_0(\lambda)$ e $S_{90}(\lambda)$, e obtêm-se $\phi_A(\lambda)$ através da relação $\text{tg } \phi = S_{90}/S_0$.

A dificuldade desse método é conseguir ajustar as propriedades térmicas do suporte. A simples afixação da amostra no suporte introduz uma resistência térmica de contato (seção II.4.3), e no caso de uma amostra que não é perfeitamente plana, como é o caso da casca de milho, o ar contribui para o suporte. A colocação da amostra com uma cola introduz a contribuição térmica dessa cola, que é em geral desconhecida.

A figura 30 mostra os espectros da fase fotoacústica para as cascas de milho C1 e C2 isoladas, sendo que as amostras foram fixadas com graxa de silicone ao suporte. O valor de b é assim desconhecido, mas se supusermos que sua ordem de grandeza está em torno de 1, podemos usar esses espectros para corrigir os espectros separados pelo $MS\phi$.

A maneira mais simples de estimar o espectro quantitativo de absorção $\beta(\lambda)$ da camada isolada é através de seu espectro de transmissão, e esse procedimento é explicado na seção VI.4, onde os espectros de $\beta(\lambda)$ de ambos os tipos de cascas são apresentados (fig. 32-b).

Desse modo, podemos tentar corrigir os espectros separados de cada componente do grão de milho (figs. 27-c,d, 28-c,d) através das equações 25, 26 e 27. Estamos supondo que a fase do sinal da camada interna é constante, o que é razoável considerando que o efeito filtro mascara sua variação de fase na região do ultravioleta.

Efetuamos a correção apenas do efeito da variação da fase, supondo que os espectros das fases são dados pela figura 30. Os resultados estão na figura 31, onde se destaca a correção do sinal negativo (no ultravioleta) no espectro separado do endosperma C1 (comparar fig. 27-d com fig. 31-b). Para o espectro separado do endosperma C2 supondo que a variação da fase tem efeito oposto ao efeito filtro (seção VI.2), a correção diminui o pico no ultravioleta (comparar fig. 28-d com fig. 31-d). Quanto aos espectros separados dos pericarpos, a correção foi insignificante.

Ressaltamos que essa correção é apenas ilustrativa, pois os espectros de $\Delta\phi(\lambda)$ usados não correspondem ao caso $b = 1$. A correção do efeito filtro se mostrou problemática, pois como a camada externa torna-se opaca em determinada região do espectro, é impossível obter qualquer informação sobre as propriedades ópticas da camada interna.

VI.3.2 - Problema Geral sem Isolamento das Camadas

Uma maneira de calcular $\Delta\phi_A$ sem separar fisicamente as camadas é registrar o espectro numa frequência ω_1 mais alta, de maneira que a camada externa seja termicamente grossa ($a_s \cdot \omega \gg 1$). Dessa maneira, é possível obter diretamente o es-

pectro quantitativo de absorção $\beta(\lambda)$ desde que se conheça α ; a partir da eq. 19 : $\text{tg } \phi = \beta/a_s + 1$. O único problema consiste em encontrar o valor da defasagem instrumental ϕ_0 (seção IV.2), que é a diferença entre a fase teórica e a fase de medida. Como na região vermelha do espectro, a absorção é praticamente nula ($\beta \sim 0$), podemos tomar a defasagem experimental desse ponto como sendo 45° , encontrando ϕ_0 .

A obtenção da variação $\Delta\phi_A$ pode ser conseguida para a frequência original ω_0 , a partir da expressão da fase da equação de RG (eq. 11), facilmente calculável por computador a partir das partes real e imaginária de \vec{S}_F . Isso porque todas as variáveis são conhecidas, α , $\beta(\lambda)$ e b , restando estimar ϕ_0 para essa nova frequência pelo mesmo método exposto acima. Como estamos interessados na contribuição da camada externa, abstraímos a absorção da camada interna. Esse procedimento permite assim corrigir não somente o efeito da variação da fase, mas no caso em que a camada externa não é opaca, também o efeito filtro, através de $\beta_A(\lambda)$ (eq. 27).

Um procedimento alternativo, a partir de $\beta_A(\lambda)$ é calcular o espectro de absorção quantitativo da camada interna $\beta_B(\lambda)$ pela equação para duas camadas (eq. 20).

No entanto, este procedimento supõe o conhecimento da difusividade térmica α das cascas, o que não possuímos. A fraqueza e a força da espectroscopia fotoacústica está na dependência, não só dos parâmetros ópticos, como também dos parâmetros térmicos. Nossa investigação é desviada assim para o problema de medição de α . Na seção seguinte apresentamos um método para estimar α a partir dos espectros fotoacústico e de transmissão, e no capítulo seguinte apresentamos um método sim-

ples e preciso para a medição da difusividade de amostras opacas, e que pode ser estendida para amostras transparentes através da deposição apropriada de uma camada fina e absorvedora na amostra.

VI.4 - Estimativa da Difusividade por Fotoacústica e Transmissão

É possível calcular a difusividade térmica combinando-se o espectro fotoacústico e espectro de transmissão não-normalizado. Cesar et al. (ref. 29) trabalharam com os dois^x para uma amostra termicamente fina, e obtiveram o espectro quantitativo de absorção $\beta(\lambda)$ independentemente do espectro de reflexão (seção IV.2). Para amostras absorvedoras, supomos que a reflexão é aproximadamente constante ao longo do espectro, obtemos $\beta(\lambda)$ a partir de uma normalização da transmissão $T(\lambda)$ e calculamos α fazendo uma correlação do espectro da fase fotoacústica experimental $\phi(\lambda)$ com o espectro de $\phi(\lambda)$ semi-teórico obtido de $\beta(\lambda)$.

A figura 32 exhibe os espectros usados neste cálculo.

O método se divide em cinco passos:

i) O espectro de transmissão não-normalizado $T'(\lambda)$ é obtido colocando-se um detetor piroelétrico atrás da amostra (fig. 32-a).

ii) A normalização desse espectro é feita supondo-se que, para λ grandes, a absorção é praticamente nula, o que significa que $T \sim 1$. Esta aproximação introduz uma certa imprecisão no método.

iii) A partir do espectro de transmissão normalizado $T(\lambda)$, calcula-se $\beta(\lambda)$ a partir da eq. 24 : $T(\lambda) = T_0 \exp(-\beta(\lambda)l)$. Para transmissões nulas (região do ultravioleta)

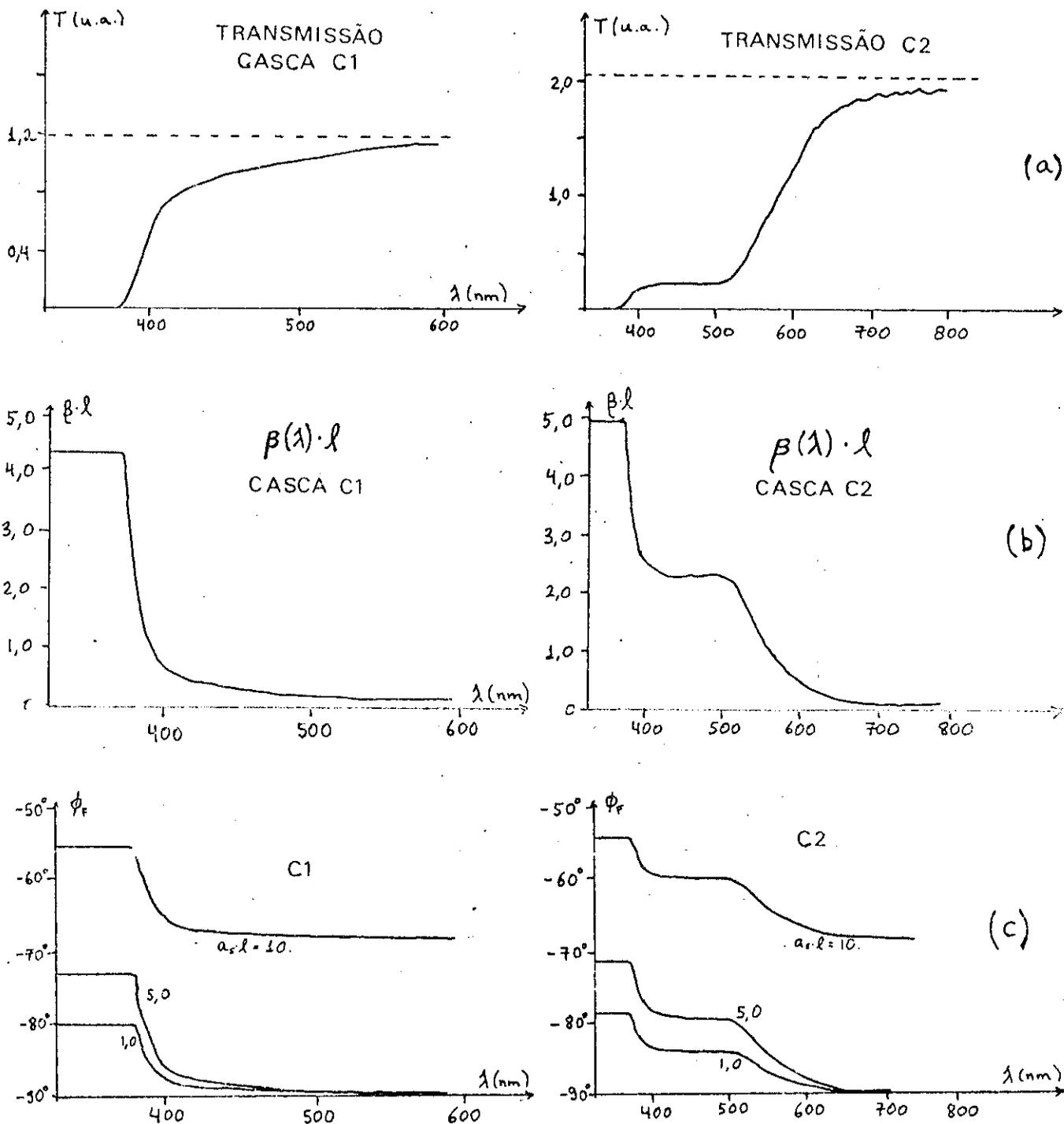


FIG. 32: ESTIMATIVA DA DIFUSIVIDADE, USANDO ESPECTRO DE TRANSMISSÃO.
 a) Os espectros de transmissão das cascas C1 e C2, não normalizados. A normalização é feita supondo que para λ grandes, $\beta \approx 0$ (linha pontilhada corresponde a $T=1$).
 b) Espectro quantitativo de absorção $\beta(\lambda)$ para as cascas C1 e C2, calculados a partir dos espectros de transmissão (eq. 24).
 c) Espectros semiteóricos da fase $\phi_F(\lambda)$ calculados combinando a eq. de RG e os espectros da figura anterior. A correlação destes espectros é feita com os espectros experimentais de $\phi_F(\lambda)$ (fig. 31), para uma série de pontos, encontrando-se um valor para $a_s \cdot l$ (tabela 5).

leta), β é indefinido (fig. 32-b).

iv) Usando $\beta(\lambda)$, calcula-se a partir da equação de RG (eq.11) o espectro da fase fotoacústica para vários valores de α (fig. 32-c). Essa expressão semi-teórica de $\phi(\lambda)$ é calculada com o parâmetro b correspondente \bar{a} medida direta de $\phi(\lambda)$.

v) A correlação do espectro semi-teórico de $\phi(\lambda)$ com o espectro experimental (fig. 30) foi feita supondo-se $b = 1$ na expressão semi-teórica. Para a casca C1, consideraram-se trinta pontos entre 380 e 410 nm para a correlação, pois é nessa faixa que ocorre variação na fase. Para a casca C2, consideraram-se 220 pontos entre 380 e 600 nm. Graficando a curva experimental versus a semi-teórica, escolheu-se o valor de $a_s \cdot \ell$ que torna a declividade da reta média, que passa pelos pontos, igual a 1.

Os resultados obtidos estão na tabela 5 abaixo:

AMOSTRA	$a_s \ell$	ℓ (μm)	μ_s (μm)	α (cm/s^2)
casca C1	0,70	72 ± 5	103	$1,1 \cdot 10^{-3}$
casca C2	0,70	63 ± 5	90	$0,8 \cdot 10^{-3}$

TABELA 5: RESULTADO DAS ESTIMATIVAS DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DAS CASCAS. O melhor ajuste de espectro semiteórico (fig. 32a) com o espectro experimental (fig. 31) se deu para $a_s=0,70$, coincidentemente para as duas amostras.

A difusividade das cascas é da ordem de 1×10^{-3} cm/s^2 . Caberia então testar esse método aproximado comparando seus resultados com medidas precisas da difusividade das cascas, devido à inexistência de dados na literatura. A T2F permite obter essas medidas precisas, mas novos obstáculos dificultaram a análise da difusividade das cascas.

CAPÍTULO VII

TÉCNICA DA FASE DOS DOIS FEIXES (T2F)

VII.1 - Teoria da T2F

Introduzimos um método novo para medir a difusividade térmica pelo efeito fotoacústico, que ao contrário das técnicas apresentadas na seção IV.3, se aplica para amostras não necessariamente termicamente grossas, ainda que suponha um alto coeficiente de absorção óptica. Ele é baseado numa inovação introduzida por Yasa e Amer (ref. 47), que mediram a atenuação do sinal da iluminação traseira (S_T), em relação ao sinal da iluminação dianteira (S_D). Eles prenderam a amostra, de formato plano, por suas bordas, de maneira que ela não repousasse em nenhum suporte. A expressão teórica para a razão S_D/S_T é derivada do modelo de RG, usando as condições para alta absorção ($\beta l \gg 1$, $\beta \gg a_s$), e supondo o suporte de ar. Elas estão apresentadas nas equações 15 e 16 (seção II.5.3). A razão entre as intensidades dos sinais e a diferença entre suas fases são:

$$S_D/S_T = \frac{I_D \beta_D}{I_T \beta_T} \sqrt{\cosh^2(a_s \cdot l) - \sin^2(a_s \cdot l)} \quad (\text{eq.30})$$

e

$$\text{tg}(\phi_D - \phi_T) = \text{tgh}(a_s \cdot l) \cdot \text{tg}(a_s \cdot l) \quad (\text{eq.31})$$

Assim, conhecendo a espessura da amostra, e medindo-se os sinais fotoacústicos, calcula-se o coeficiente de difusão térmica a_s , e portanto a difusividade $\alpha = \frac{1}{2} \omega a_s^2$. Uma úni-

ca freqüência de modulação é suficiente para derivar a difusividade térmica. Yasa e Amer (ref. 47) usando a eq. 30, calcularam α a partir da declividade dos valores de S_D/S_T para várias freqüências, sem perceber que isso é equivalente a fazer uma média dos resultados para cada freqüência.

A técnica da fase dos dois feixes (T2F), por nós introduzida, calcula a difusividade térmica a partir da montagem de Yasa e Amer (ver seção III.2), mas medindo a diferença de fase $\Delta\phi = \phi_D - \phi_T$ entre o sinal dianteiro e o traseiro, em uma única freqüência ω . A vantagem é que não se depende mais de calibrações precisas das intensidades I_D e I_T dos dois feixes, e nem de condições idênticas de polimento superficial nas duas faces, para que β_D e β_T sejam iguais. Por isso, trabalhar com a fase é um método mais simples e preciso do que com a razão das intensidades.

Na verdade, a equação 31 que utilizamos já foi derivada por Hirschman et al. (ref. 34) em 1961, mas não foi por ele utilizada porque eles tinham dificuldade em medir com um termopar a temperatura na face dianteira, onde incidia radiação. Assim, eles compararam (como fizeram Adams e Kirkbright, ref. 35, com o efeito fotoacústico) a fase da oscilação térmica na face traseira com a fase da modulação da luz incidente, tendo que usar uma fórmula diferente e mais complicada (refs. 32, 34):

$$\operatorname{tg}(\phi_{\text{MOD}} - \phi_T) = \frac{\sinh(a_s \ell) \cdot \cos(a_s \ell) + \cosh(a_s \ell) \cdot \operatorname{sen}(a_s \ell)}{\sinh(a_s \ell) \cdot \cos(a_s \ell) + \cosh(a_s \ell) \cdot \operatorname{sen}(a_s \ell)} \quad (\text{eq.27})$$

O efeito fotoacústico, porém, permite a medição direta das oscilações térmicas em ambas as faces (fig. 33). Essas

medidas, porém, não são realizadas simultaneamente, mas em dois passos, utilizando-se dois feixes.

VII.2 - Medidas da Difusividade de Semicondutores

A partir da teoria apresentada na seção precedente, e da montagem experimental apresentada na seção III.1, medimos pela T2F a difusividade térmica de seis amostras semicondutoras, obtendo resultados que concordam com os valores da literatura.

Para semicondutores, as medidas de α têm importância na otimização de dispositivos microeletrônicos e optoeletrônicos. Por exemplo, em lasers de diodo semiconductor, o calor gerado na camada ativa (p.ex., GaAs) tem que atravessar uma espessura substancial de camada confinante (por exemplo, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$) de "bandgap" mais alto e índice de refração menor, para atingir o escoadouro de calor (ref. 48). Medidas de difusividade térmica de materiais usados nesses dispositivos permitem estudar sua dissipação de potência, monitorando sua otimização.

As amostras utilizadas foram: i) Ge (germânio), crescido no plano (100), dopagem $4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ tipo n, espessura $\ell = 784 \text{ } \mu\text{m}$; ii) Si (silício), (111), $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ tipo p, $\ell = 354 \text{ } \mu\text{m}$; iii) GaAs (arseneto de gálio), (100), 10^{18} cm^{-3} tipo n, $\ell = 568 \text{ } \mu\text{m}$; iv) GaSb (antimoneto de gálio), $\ell = 420 \text{ } \mu\text{m}$; v) InP (fosfeto de índio), (100), $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ tipo n, $\ell = 442 \text{ } \mu\text{m}$; vi) InAs (arseneto de índio), $\ell = 550 \text{ } \mu\text{m}$. Elas foram cedidas pelo Prof. Navin Patel.

A absorção superficial é garantida pelo alto coe-

ficiente de absorção dos semicondutores ($\beta > 10^4 \text{ cm}^{-1}$), para os comprimentos de onda utilizados.

Foram realizadas medidas de fase e de intensidade fotoacústica em oito frequências de modulação para cada amostra, e as difusividades foram obtidas através das equações 30, 31 e da definição de coeficiente de difusão térmica: $\alpha = \frac{1}{2} \omega a_s^2$. Na tabela 6 exemplificamos a tomada de dados para o germânio, e se observa a dispersão maior dos dados da intensidade fotoacústica (a potência de cada feixe foi medida através de um detetor apropriado) enquanto os resultados na fase se reproduzem com pequena dispersão. Se os resultados não se reproduzissem em diferentes frequências, alguma condição não estaria satisfeita, como por exemplo a exigência de absorção superficial.

Cada medida de fase teve a duração de um minuto.

Os resultados finais da T2F estão na tabela 7, junto com os valores da literatura para α , tiradas de Touloukian et al (ref. 31) para Ge, Si e GaAs. As difusividades restantes foram calculadas a partir das medidas de condutividade de Stegmeier (ref. 49), usando os valores conhecidos de ρ e C (ref. 50). A concordância com a literatura é ótima, com exceção do Si, e levando em conta a imprecisão nos resultados de Stegmeier.

A figura 34 mostra a relação teórica entre a defasagem $\Delta\phi$ e $\sqrt{\omega}$ normalizado, de acordo com a equação 26. Valores experimentais de nossas amostras de Ge (tabela 6) e Si são também mostradas, sendo normalizadas a partir de nossas medidas médias de α . Vê-se também que a aproximação para amostras termicamente grossas (ref. 35) só é válida para $a_s l > 1,4$.

A T2F mostra-se assim um meio simples, rápido e

GERMÂNIO

ω (hz)	S_D/S_T	$\phi_D - \phi_T$	α (intensidade)	α (fase) (cm/s ²)
26,8	1,68	67°	0,316	0,342
32,5	1,93	74°	0,316	0,355
37,7	2,18	81°	0,315	0,356
47,3	2,53	92°	0,331	0,357
59,4	3,13	106°	0,335	0,339
84,6	4,48	127°	0,338	0,338
114	6,05	147°	0,355	0,336
155	8,71	166°	0,368	0,356
média de $\alpha \rightarrow$			(0,334 \pm 0,019)	(0,347 \pm 0,009)

TABELA 6: EXEMPLO DE TOMADA DE DADOS NA T2F. Para a amostra de germânio, foi efetuada a experiência dos dois feixes, sendo analisada tanto a defasagem $\phi_D - \phi_T$ quanto a atenuação da intensidade S_D/S_T . As medidas foram efetuadas em oito frequências, a reprodutibilidade é excelente, e os valores de α obtidos a partir da defasagem apresentam um desvio padrão menor que os da intensidade.

MATERIAL	α MEDIDO (cm/s ²)	DESVIO PADRÃO	α DA LITERATURA
Ge	0,35	0,01	0,346
Si	0,94	0,03	0,880
GaAs	0,24	0,01	0,21 - 0,26
GaSb	0,24	0,01	0,24
InP	0,45	0,02	0,46
InAs	0,22	0,01	0,19

TABELA 7: RESULTADOS DAS MEDIDAS DE DIFUSIVIDADE TÉRMICA PARA SEMI-CONDUTORES. Apresentam-se os resultados obtidos pela T2F, os respectivos desvios padrões (da série de oito medidas em diferentes frequências), e os valores da literatura.

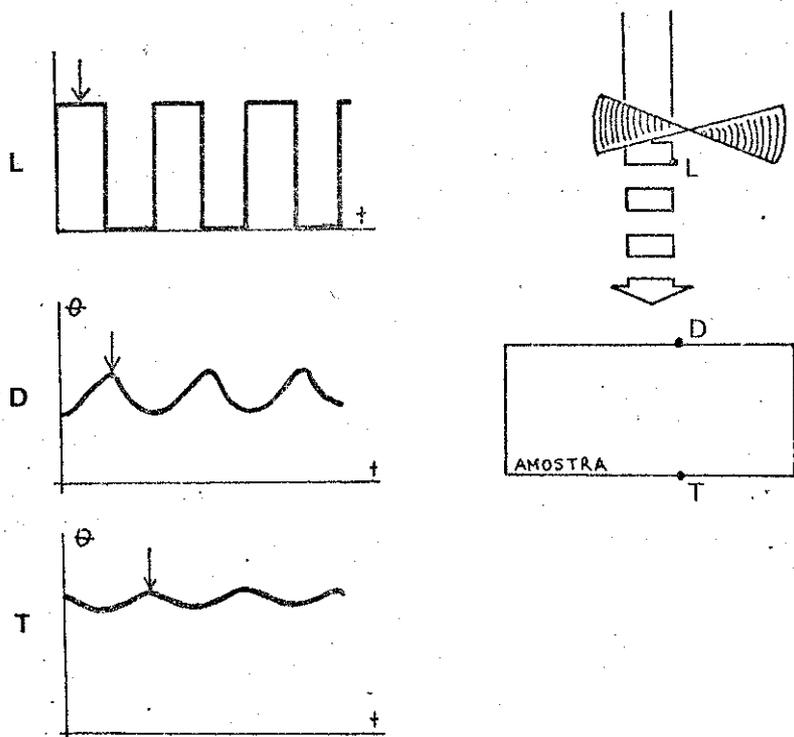
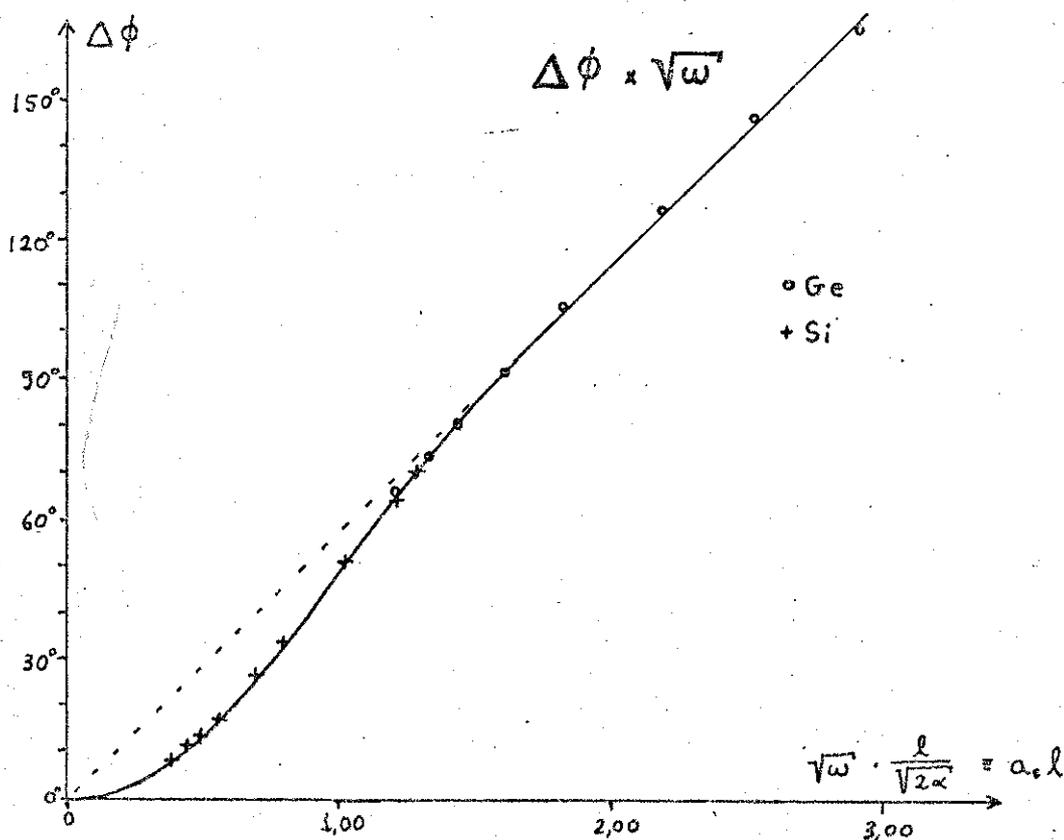


FIG. 33: DEFASAGENS NA T2F. O método da defasagem para medir a difusividade térmica consiste em medir a fase da oscilação térmica atrás da amostra (T) em relação à fase ou da oscilação térmica na face dianteira da amostra (D), ou da modulação de luz (L). Este último método tem sido aplicado com termopares (ref. 36), mas a equação a ser resolvida é mais complicada (eq. 27). O efeito fotoacústico, porém, permite medir ambas as oscilações térmicas (T2F), e a equação a ser resolvida é simples (eq. 26).

FIG. 34: T2F: VARIAÇÃO DA DEFASAGEM COM A FREQUÊNCIA. Gráfico da defasagem $\Delta\phi$ versus a raiz da frequência de modulação $\sqrt{\omega}$ (eq. 26). Mostram-se os valores experimentais obtidos para o germânio (tabela 6) e para o silício, normalizados usando-se os valores de a medidos por nós.



preciso para a obtenção da difusividade térmica. Sua única limitação é que a absorção de luz deve ser praticamente superficial, e nesse sentido ela pode ser vista como um método complementar para a técnica aplicável para amostras transparentes (ref. 37).

VII.3 - Aplicação da T2F para Amostras Transparentes

A única limitação da técnica da fase dos dois feixes (T2F), como foi visto, é na sua aplicação para amostras cujo comprimento de absorção óptica não é muito menor que sua espessura. A maneira de conseguir a alta absorção é aplicar uma camada absorvedora muito fina em ambas as superfícies da amostra. Adams e Kirkbright (ref. 35) usaram uma tinta esmalte preto fosco; no entanto, nossas tentativas em usar uma tinta semelhante, ou uma tinta de "spray" comercial, se mostraram prejudicadas pela baixa difusividade térmica de materiais plásticos (ver tabela 1), que introduziu uma defasagem de até 60° além do previsto, quando testadas na amostra de germânio. Quando a camada de tinta é aplicada, tem-se um sistema de duas camadas, e é errônea a suposição de que cada camada contribui separadamente para a defasagem total.

A solução é a aplicação de uma camada opaca de alta condutividade térmica, como por exemplo uma deposição metálica. Iniciamos nossas investigações com a deposição de cobre, e as camadas devem ter pelo menos $2 \cdot \pi$ vezes maior espessura do que o comprimento de absorção óptica do cobre (seu "skin depth"), que para a faixa de luz visível é da ordem de 2 nm (a espessura deve ser portanto maior do que 150 \AA).

Empreendemos uma medida da difusividade da casca

de milho C1 pela T2F. O problema mais grave é a desidratação da casca durante a deposição de cobre. Além disso, foram encontradas problemas para fixar a amostra encurvada no suporte, e a camada de cobre depositada não era totalmente opaca. O resultado obtido de $\alpha = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}^2$ é portanto impreciso, embora sua proximidade à estimativa da tabela 5 seja encorajadora.

CAPÍTULO III

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O presente trabalho evidenciou a potencialidade das medidas de fase do efeito fotoacústico na obtenção de parâmetros ópticos e térmicos.

Mostrou-se inicialmente a viabilidade do MS ϕ para a separação de espectros de amostras com duas camadas superpostas. Essa separação é direta em casos simples (camada externa é termicamente fina, ou sua absorção óptica não varia muito com o comprimento de onda da luz incidente), como para a folha de milho. Outra informação fornecida pelo MS ϕ , o ângulo de defasagem entre os sinais das duas camadas, mostrou-se útil no acompanhamento da ação do herbicida paraquat; a destruição da camada externa da folha resultou numa diminuição progressiva dessa defasagem, de 80° para 40°.

No caso geral em que a fase do sinal das camadas varia bastante ao longo do espectro, os espectros separados pelo MS ϕ precisam ser corrigidos. Coloca-se então o problema de obter os espectros separados e corrigidos sem a utilização de técnicas complementares. O procedimento prático consiste em, inicialmente, aplicar o MS ϕ na região espectral onde a variação da fase fotoacústica da camada externa não é grande. É possível fazer uso de uma correlação entre espectros conhecidos das camadas isoladas, e os espectros da amostra inteira separados nas várias fases, como maneira quantitativa de escolher a fase em que se encontra cada sinal.

Parte-se então para a correção dos espectros ob-

tidos. Mostrou-se que há dois efeitos que afetam os espectros separados pelo $MS\phi$. O efeito da variação da fase pode ser corrigido conhecendo-se o espectro da fase fotoacústica da camada externa, e as amostras de grão de milho tiveram seus espectros sensivelmente corrigidos com o uso de um espectro de fase aproximado. O efeito filtro, que afeta o sinal da camada interna, só pode ser corrigido conhecendo-se o coeficiente de absorção óptica da camada externa, e se torna incorrigível quando esta se torna opaca. É possível, por outro lado, corrigir a variação da fase sem separar as camadas, através do aumento da frequência de modulação, mas para isso é preciso conhecer a difusividade térmica da camada externa.

Uma maneira de estimar tanto o espectro quantitativo de absorção óptica $\beta(\lambda)$, quanto a difusividade térmica α de uma camada não opaca, é combinando-se o espectro fotoacústico com o de transmissão não normalizado. Usando as previsões da teoria de Rosencwaig-Gersho, a difusividade encontrada para a casca de milho foi de aproximadamente $1.10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.

O outro método introduzido na presente tese, a T2F, é uma maneira simples e precisa para se medir a difusividade térmica de amostras opacas. Essa técnica pode ser aplicada em apenas uma frequência de modulação, e depende apenas da diferença entre as fases fotoacústicas nos casos de incidência dianteira e traseira. A reprodução dos resultados para várias frequências, mesmo quando a amostra não é termicamente grossa, garantiu o sucesso da experiência. Os resultados obtidos para seis amostras semicondutoras, expostos na tabela 7, concordam com os dados da literatura. Essa experiência evidencia a potencialidade do efeito fotoacústico enquan

to técnica calorimétrica, ao efetuar uma medida já prevista teoricamente, mas irrealizável por métodos convencionais.

A extensão da T2F para amostras transparentes foi analisada, e uma das perspectivas de continuidade é efetuar deposições metálicas em amostras transparentes de difusividade conhecida, e testar os resultados. Outra perspectiva que se abre é a aplicação da T2F em amostras de duas camadas, onde se poderia medir a difusividade de uma das camadas conhecendo-se a da outra.

As perspectivas envolvendo o MS ϕ são suas aplicações para outros tipos de amostras biológicas, e também para separar os espectros de misturas de materiais em forma de pó. Continuaremos também aplicando esse método para monitorar processos temporais, como a ação de herbicidas e de doenças de folhas, sobretudo após a construção de uma célula fotoacústica que permita realizar medidas "in situ" em folhas.

CAPÍTULO IX

BIBLIOGRAFIA E REFERÊNCIAS

- (1) Bell, A.G.: "On the Production and Reproduction of Sound by Light", em "American Journal of Science", 120, 1880, 305-24.
- (2) Rosencwaig, A.: "Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy", J.Wiley, New York, 1980 (309 pgs.).
- (3) Rosencwaig, A.; Gersho, A.: "Theory of Photoacoustic Effect with Solids", em "Journal of Applied Physics", 47(1) 1976, 64-9.
- (4) King, A.A.; Kirkbright, G.F.: "Optoacoustic Spectrometry for the Examination of Solid and Semisolid Samples", em "Laboratory Practice", 25(6), 1976, 377-83.
- (5) Parker, J.G.: "Optical Absorption in Glass: Investigation using an Acoustic Technique", em "Applied Optics", 12(12) 1973, 2974-7.
- (6) McClelland, J.F.; Kniseley, R.N.: "Signal Saturation Effects in Photoacoustic Spectroscopy with Applicability to Solid and Liquid Samples", em "Applied Physics Letters", 28(8), 1976, 467-9.
- (7) McDonald, F.A.; Wetsel Jr., G.C.: "Generalized Theory of the Photoacoustic Effect", em "J.Appl.Phys.", 49(4), 1978, 2313-22.
- (8) Schneider, S.; Möller, U.; Alicka, M.; Melzig, M.: "Interference Effects in the Photoacoustic Spectra of Polymer Samples with a Layered Optical Structure", em "J.Appl. Phys.", 56(5), 1984, 1492-8.
- (9) White, R.M.: "Generation of Elastic Waves by Transient Surface Heating", em "J.Appl.Phys.", 34(12), 1963, 3559-67.
- (10) Charpentier, P.; Lepoutre, F.; Bertrand, L.: "Photoacoustic Measurements of Thermal Diffusivity. Description of the 'Drum Effect'", em "J.Appl.Phys.", 53(1), 1982, 608-14.

- (11) Yasa, Z.A.; Jackson, W.B.; Amer, N.M.: "Photothermal Spectroscopy of Scattering Media", em "Appl.Opt.", 21(1), 1982, 21-31.
- (12) Cēsar, C.L.: "Aplicações do Efeito Fotoacústico", Tese de Doutorado apresentado no IFGW-Unicamp em março de 1985.
- (13) Aamodt, L.C.; Murphy, J.C.; Parker, J.G.: "Size Considerations in the Design of Cells for Photoacoustic Spectroscopy", em "J.Appl.Phys.", 48(3), 1977, 927-33.
- (14) Bennett, H.S.; Forman, R.A.: "Frequency Dependence of Photoacoustic Spectroscopy: Surface and Bulk-absorption Coefficients", em "J.Appl.Phys.", 48(4), 1977, 1432-6.
- (15) Butkov, E.: "Física Matemática", ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978; pgs. 502-13.
- (16) Cēsar, C.L.; Vargas, H.; Meyer, J.A.; Miranda, L.C.M.: "Photoacoustic Effect in Solids", em "Physical Review Letters", 42(23), 1979, 1570-3.
- (17) Quimby, R.S.; Yen, W.M.: "Effect of Thermal Contact Resistance on the Photoacoustic Signal", em "J.Appl.Phys" 52(1), 1981, 500-2.
- (18) Monchalín, J.-P.; Parpal, J.-L.; Bertrand, L.; Gagnē, J.-M.: "Thermal Contact Probing by Photoacoustic Effect", em "Appl.Phys.Lett.", 39(5), 1981, 391-3.
- (19) Morita, M.: "Theory and Experiments on the Photoacoustic Effect in Double Layer Solids", em "Japanese Journal of Applied Physics", 20(5), 1981, 835-42.
- (20) Cavalheiro, F.R.F.: "Automação, Desenvolvimento e Performance de um Espectrômetro Fotoacústico", Tese de Mestrado a ser apresentado no Dept. de Engenharia Elétrica, FEC-Unicamp, em 1985.
- (21) Mandelis, A.; Teng, Y.C.; Royce, B.S.H.: "Phase Measurements in the Frequency Domain Photoacoustic Spectroscopy", em "J.Appl.Phys.", 50(11), 1979, 7138-46.
- (22) Helander, P.; Lundström, I.; McQueen, D.: "Photoacoustic Study of Layered Samples", em "J.Appl.Phys.", 52(3), 1981, 1146-51.

- (23) Michaelson, J.L.: "Construction of the General Electric Recording Spectrophotometer", em "Journal of the Optical Society of America", 28, 1938, 365-71.
- (24) Rosencwaig, A.; Willis, J.B.: "Photoacoustic Absorption Measurements of Optical Materials and Thin Films", em "J. Appl. Phys.", 51(8), 1980, 4361-4.
- (25) Wetzel Jr., G.C.; McDonald, F.A.: "Photoacoustic Determination of Absolute Optical Absorption Coefficient", em "Appl. Phys. Lett.", 30(5), 1977, 252-4.
- (26) Roark, J.C.; Palmer, R.A.; Hutchison, J.S.: "Quantitative Absorption Spectra via Photoacoustic Phase Angle Spectroscopy (ϕ AS)", em "Chemical Physics Letters", 60(1), 1978, 112-6.
- (27) Poulet, P.; Chambron, J.; Unterreiner, R.: "Quantitative Photoacoustic Spectroscopy Applied to Thermally Thick Samples", em "J. Appl. Phys.", 51(3), 1980, 1738-42.
- (28) Quimby, R.S.; Yen, W.M.: "Three-dimensional Heat-flow Effects in Photoacoustic Spectroscopy of Solids", em "Appl. Phys. Lett.", 35(1), 1979, 43-5.
- (29) César, C.L.; Lima, C.A.S.; Leite, N.S.; Vargas, H.; Rubira, A.F.; Galembeck, F.: "Optical Absorption Measurements in a New Composite Material by Combined Photoacoustic and Beam Transmission Techniques", em "J. Appl. Phys.", aceito para publicação em outubro de 1984.
- (30) Afromowitz, M.A.; Yeh, P.-S.; Yee, S.: "Photoacoustic Measurements of Spatially Varying Optical Absorption in Solids: a Theoretical Treatment", em "J. Appl. Phys.", 48(1), 1977, 209-11.
- (31) Touloukian, L.R.; Powell, R.W.; Ho, C.Y.; Nicolasu, M.C.: "Thermal Diffusivity", IFI/Plenum, New York, 1973.
- (32) Danielson, G.C.; Sidles, P.H.: "Thermal Diffusivity and other Non-steady-state Methods", em Tye, R.P. (org.): "Thermal Conductivity", vol. 2, Academic Press, New York cap. 3, pgs. 151-201.
- (33) Ångström, A.J., em "Annalen der Physik", 64, 1861, 513.

- (34) Hirschman, A.; Dennis, J.; Derksen, W.; Monahan, T., em "International Developments in Heat Transfer", Part IV, ASME, New York, 1961, 863-9.
- (35) Adams, M.J.; Kirkbright, G.F.: "Analytical Optoacoustic Spectrometry; Part III: The Optoacoustic Effect and Thermal Diffusivity", em "Analyst", 102, 1977, 281-92.
- (36) Sugitani, Y.; Fujinami, M.: "The Polarized Spectra and Thermal Diffusivity of Brown Tourmaline as studied by Photoacoustic Spectroscopy", em "Bulletin of the Chemical Society of Japan", 54(3), 1981, 722-4.
- (37) Cēsar, C.L.; Vargas, H.; Mendes Filho, J.; Miranda, L.C.M.: "Photoacoustic Determination of Thermal Diffusivity of Solids: Application to CdS", em "Appl.Phys.Lett.", 43(6), 1983, 555-7.
- (38) Cēsar, C.L.; Vargas, H.; Pelzl, J.; Miranda, L.C.M.: "Phase Resolved Photoacoustic Microscopy: Application to Ferromagnetic Resonance", em "J.Appl.Phys.", 55(10), 1984, 3460-4.
- (39) Adams, M.J.; Beadle, B.C.; King, A.A.; Kirkbright, G.F.: "Analytical Optoacoustic Spectrometry; Part II: Ultra-violet and Visible Optoacoustic Spectra of Some Inorganic, Biochemical and Phytochemical Samples", em "Analyst" 101, 1976, 553-61.
- (40) Betteridge, D.; Lilley, T.; Meyler, P.J.: "Computer Generated Optoacoustic Spectra for a Two-Layer Solid Sample System", em "Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie", 296, 1979, 28-31.
- (41) Moore, T.A.; O'Hara, E.P.; Anjo, D.M.; Tom, R.; Benin, D.: "Photoacoustic Spectroscopy and Related Techniques applied to Biological Materials", em "Journal de Physique", 44, supplément au n°10, 1983, pgs. C6-339-45.
- (42) Gates, D.M.; Keegan, H.J.; Schleter, J.C.; Weidner, V.R.: "Spectral Properties of Plants", em "Appl.Opt.", 4(1), 1965, 11-20.
- (43) Bults, G.; Horwitz, B.A.; Malkin, S.; Cahen, D.: "Leaf Physiology and Anatomy by Photoacoustics", em "Topical Meeting on Photoacoustic Spectroscopy", Ames 1979, paper TuB28.

- (44) Goodwin, T.W.; Mercer, E.I.: "Introduction to Plant Biochemistry", Pergamon Press, Oxford, 1972.
- (45) Cahen, D.: "Photoacoustic Cell for Reflection and Transmission Measurements", em "Review of Scientific Instruments", 52(9), 1981, 1306-10.
- (46) Calderbank, A.; Slade, P.: "Diquat and Paraquat", em Kearney, P.C.; Kaufman, D.D. (org): "Herbicides: Chemistry, Degradation and Mode of Action", vol.2, Marcel Dekker Inc., New York, 502-39.
- (47) Yasa, Z.; Amer, N.M., em "Topical Meeting on Photoacoustic Spectroscopy", Ames 1979, paper WA5.
- (48) Afromowitz, M.A.: "Thermal Conductivity of $Ga_{1-x}Al_xAs$ Alloys", em "J. Appl. Phys.", 44(3), 1973, 1292-4.
- (49) Stegmeier, E.F.: "Thermal Conductivity of Semi-conducting Materials", em Tye, op.cit., cap. 4, pgs. 203-51.
- (50) Weast, R.D.; Astle, M.J. (ed.): "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 62ª edição, 1981-82, pg. E-99.

ÍNDICE DE FIGURAS

1. Esquema de uma Célula Fotoacústica	6
2. Absorção Óptica	7
3. Difusão Térmica de um Pulso	9
4. Difusão Térmica de uma Sequência de Pulsos	9
5. Dependência do Sinal Fotoacústico com a Frequência	25
6. Espectrômetro Fotoacústico usado	28
7. Célula Fotoacústica usada	30
8. Espectro de Emissão da Lâmpada de Xenônio	31
9. Montagem da Experiência dos Dois Feixes	33
10. Célula Fotoacústica na T2F	33
11. Perfil de Profundidade por Variação da Frequência	36
12. Vantagem das Medidas de Fase sobre as de Intensidade	36
13. Profundidade Equivalente à Fase Fotoacústica	38
14. O Vetor do Sinal Fotoacústico	46
15. Composição do Espectro em Várias Fases	46
16. Os Sinais das Camadas e sua Separação	46
17. Simulação do $MS\phi$	48
18. Corte Lateral de uma Folha	49
19. Espectros dos Pigmentos da Folha	51
20. $MS\phi$: Folha de Milho	53
21. Monitoração da Ação do Herbicida	56
22. Modelos para a Diminuição da Defasagem	57
23. Dependência da Fase com a Absorção Óptica	60
24. Efeito da Variação da Fase no $MS\phi$	60
25. Simulação do Efeito Filtro	60
26. Grão de Milho e Amostras C1 e C2	63

27. $MS\phi$: Grão de Milho C1	65
28. $MS\phi$: Grão de Milho C2	66
29. Correlações entre Espectros Separados pelo $MS\phi$ e os das Camadas Isoladas	69
30. Correção do Efeito da Variação da Fase	69
31. Espectro de Fase das Cascas	69
32. Estimativa da Difusividade, usando Espectro de Transmissão	74
33. Defasagens na T2F	81
34. T2F: Variação da Defasagem com a Frequência	81

ÍNDICE DE TABELAS

1. Parâmetros Térmicos de Alguns Materiais	11
2. Casos Limites do Efeito Fotoacústico	24
3. Resultados do $MS\phi$ para a Ação do Herbicida na Folha	57
4. Resultados do $MS\phi$ para os Grãos de Milho	68
5. Exemplo de Tomada de Dados na T2F	80
6. Resultados das Medidas de Difusividade Térmica para Semicondutores	80