

*Ele o comp. do
comp. para a v. ch. or. imel
do a. h. m. do a. h. m.
A. R. L. m. p. a. m. m. p. a. m. m.*

GILSON ALBERTO ROSA LIMA

15/09/87

"APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA
EM VIDROS DOPADOS COM ÍONS METÁLICOS"

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

Orientador: Prof. Helion Vargas

Campinas - 1987

A natureza continua funcionando sem a ajuda das teorias científicas, mas um homem moderno não dispensa as teorias científicas a fim de avançar, seja em conhecimento, seja em ação. Suprimam toda teoria científica e a própria possibilidade de progredir ou mesmo de manter boa parte do que foi conseguido desaparecerá. Mas também, apliquem mal as teorias científicas e a própria humanidade pode chegar ao fim. Nosso futuro depende pois, de nossas teorias tanto quanto da maneira de aplicá-las.

Mario Bunge

Dedico este trabalho a meus pais
Atalício da Silva Lima e Maria
Helena da Rosa Lima, pelo incent
tivo e encorajamento constante
durante a realização deste, com
especial carinho e gratidão.

A G R A D E C I M E N T O S

Agradeço a todos os que colaboraram direta ou indiretamente com este trabalho:

- ao Prof. Helion Vargas, pela confiança, paciência e atenção, dedicadas a mim, durante a realização deste trabalho;
- ao pessoal do laboratório: Professores Curt, Edson e Wladimir; Dinah, Nélia, Vinhas, Norberto, Bento, Gláucio;
- a todos os amigos, pelas horas de apoio e convivência;
- à Profa. Zoraide e Mauro pelas amostras fornecidas;
- à Inez, pela excelente datilografia;
- ao CNPq pelo apoio financeiro.

R E S U M O

Este trabalho é composto de duas partes: na primeira abordaremos o cálculo de eficiência quântica radiativa de íons fluorescentes dopado em vidro; na segunda, tema central deste trabalho, discutiremos a aplicação da espectroscopia fotoacústica em vidro, utilizando o método de separação de espectros na fase. Este método permitirá fazer uma comparação com os espectros de absorção convencional e estimar o valor dos tempos de relaxação térmica não radiativo.

A B S T R A C T

The use of photoacoustic technique for obtaining absolute values of fluorescence quantum efficiencies for Nd^{3+} in glass was investigated primarily our main purpose is the possibility of using the phase shift of the photoacoustic signal of different constituents of composite sample for resolving the spectra of each constituent, at a fixed modulation frequency. The proposed method is experimentally tested using soda-lime silica glass samples doped with binary oxide mixtures. The agreement between the phase-resolved spectra and the ones of the single oxide doped sample is quite good. From the phase-resolving angles of each spectrum the photoacoustic nonradiative relaxation time is also estimated.

Í N D I C E

CAP. I	- GENERALIDADES.....	01
I.1	- Introdução.....	01
I.2	- Evolução Histórica do Efeito Fotoacústico..	04
I.3	- Vantagens da Espectroscopia Fotoacústica..	06
I.4	- Absorção de Luz pela Amostra.....	07
CAP. II	- TEORIA DO EFEITO FOTOACÚSTICO.....	12
II.1	- Equação da Condução de Calor.....	12
II.2	- Distribuição de Temperatura na Célula.....	16
II.3	- Condições de Contorno.....	18
II.4	- Sinal Acústico.....	19
II.5	- Casos Limites.....	22
CAP. III	- MONTAGEM EXPERIMENTAL	24
III.1	- Montagem Experimental.....	24
III.2	- Preparação das Amostras.....	30
CAP. IV	- CÁLCULO DE EFICIÊNCIA QUÂNTICA RADIATIVA.....	32
IV.1	- Modelo Teórico.....	32
IV.2	- Obtenção do Valor de η	37
CAP. V	- MÉTODO DE SEPARAÇÃO DE ESPECTROS NA FASE.....	39
V.1	- Fase do Sinal Fotoacústico.....	39
V.2	- Método das Duas Fases.....	40
CAP. VI	- APLICAÇÃO DO MÉTODO DE SEPARAÇÃO DE ESPECTROS NA FASE EM VIDRO DOPADO COM ÍONS METÁLICOS.....	43
VI.1	- Análise dos Espectros.....	44

VI.2 - Comparação com os Espectros de Absorção Con	
vencional.....	61

CAP. VII - CÁLCULO DOS TEMPOS DE RELAXAÇÃO TÉRMICA.....	63
---	----

CAP.VIII - CONCLUSÃO.....	69
---------------------------	----

CAP. IX - BIBLIOGRAFIA.....	70
-----------------------------	----

CAPÍTULO I

GENERALIDADES :

I.1. INTRODUÇÃO

Em um senso amplo, a espectroscopia pode ser definida como sendo o estudo da interação de radiação com a matéria, onde toda a informação acerca do material analisado está contido no seu espectro característico, associado aos vários estados da matéria.

A espectroscopia óptica convencional tende a estar entre uma das seguintes categorias:

- a) Quando envolve o estudo dos fótons que são transmitidos pelo material, isto é, análise dos fótons que não interagem com a amostra.
- b) Quando envolve o estudo dos fótons que são espalhados ou refletidos pelo material, isto é, análise dos fótons que interagem de alguma forma com a amostra.

Em muitos casos as técnicas espectroscópicas convencionais são inadequadas, por exemplo, em materiais transparentes quando se tenta medir absorção fraca, a qual envolve uma medida muito pequena da variação do sinal comparado com sua grandeza. Embora esse problema ocorra para todo o tipo de material, ele foi estudado com particular atenção no caso de uma mistura de gases transparente contendo uma diminuta quantidade de absorção¹. Várias técnicas espectroscópicas foram desenvolvidas para solucionar o problema, mas todas mostraram-se inadequadas devido suas limitações. Outro problema surge nos chamados materiais opacos cujas dimensões excedem o comprimento de penetração do fóton.

Durante os últimos anos outra técnica foi desenvol

vida com o propósito de solucionar tais problemas, essa técnica chamou-se "Espectroscopia Fotoacústica" onde a análise é feita através da medida direta de absorção.

Na espectroscopia fotoacústica a amostra a ser analisada é colocada no interior de uma célula fechada de volume constante. No caso de gases ou líquidos todo o volume da célula será preenchido, enquanto que nos sólidos a amostra preenche apenas parte da célula, sendo o restante do volume preenchido com gás não absorvedor como por exemplo o ar. A situação experimental a ser analisada baseia-se no efeito fotoacústico o qual é descrito considerando a célula fotoacústica da fig. 1, onde l é a espessura da amostra, l_g o comprimento da coluna de gás e l_b do suporte.

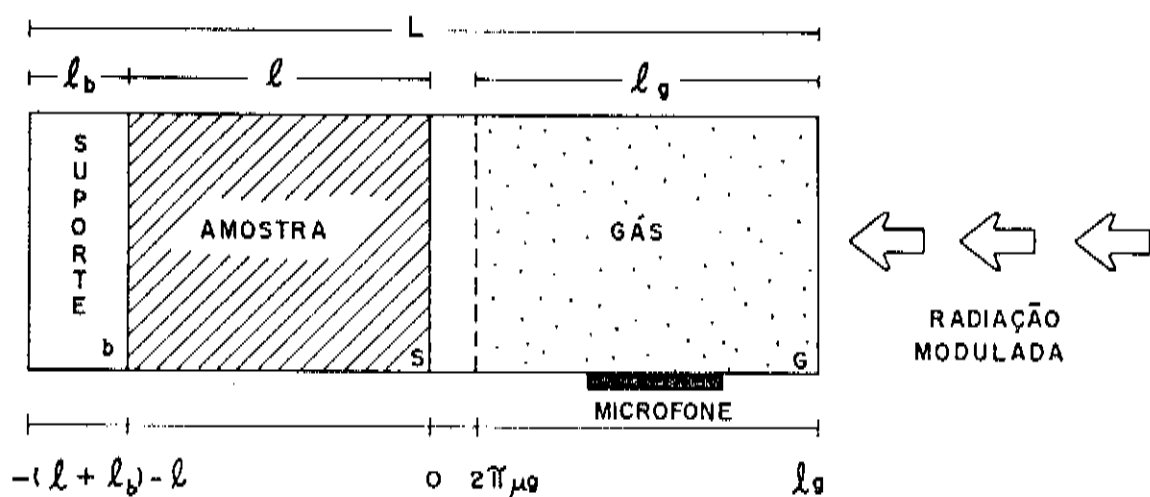


Fig. 1 - Esquema simplificado da célula fotoacústica cilíndrica.

A técnica consiste em focalizar sob a célula fotoacústica uma radiação modulada em intensidade. Se algum fóton incidente é absorvido pela amostra, ocorrerá uma excitação de seus níveis de energia e uma subsequente desexcitação, com a

geração de calor através do mecanismo de transferência de energia. O calor gerado então se difundirá até a superfície da amostra de maneira periódica e será conduzido para o gás, que irá se contrair e se expandir periodicamente com o calor, produzindo assim ondas de pressão transmitida até o microfone. A desexcitação em geral não ocorre de maneira única, podendo envolver vários processos, como por exemplo, processos fluorescentes, fotoquímicos e fotoelétricos.

Microscopicamente, quando a radiação interage com as moléculas do material, a excitação ocorre nas seguintes regiões.

RAIO X	CAMADA K,L
VISÍVEL.....	
ULTRAVIOLETA.....	ELÉTRONS DE VALÊNCIA
INFRA-VERMELHO PRÓXIMO.....	
INFRA-VERMELHO.....	NÍVEIS VIBRACIONAIS
INFRA-VERMELHO LONGINQUO...	
MICROONDAS.....	NÍVEIS ROTACIONAIS

O espectro fotoacústico é o complemento do espectro de excitação fluorescente, pois corresponde à parte da energia absorvida que não é transmitida.

I.2·EVOLUÇÃO HISTÓRICA DO EFEITO FOTOACÚSTICO

Foi Alexandre Ghram Bell², por volta de 1880 a observar pela primeira vez que um feixe de luz interrompido periodicamente ao incidir sob um sólido colocado no interior de uma célula fechada produzia um som audível. Esse fenômeno foi chamado de "Efeito Fotoacústico". Nesta época Lord Rayleigh³, Mercadier⁴ e Preece⁵ trabalharam no sentido de dar hipóteses explicativas para o efeito fotoacústico; mas nenhum valor científico ou funcional lhe foi atribuído ficando apenas como mera curiosidade.

Cinquenta anos mais tarde o efeito fotoacústico renasceu na Rússia quando Viengerov⁶ desenvolveu o chamado "espectrofone" para analisar misturas de concentrações gasosas. Com o advento do laser na produção de radiação coerente monocromática e também a partir do desenvolvimento de microfones sensíveis, é que o efeito fotoacústico realmente começou a ser aplicado.

Em 1971 Kreuzer⁷ utilizou o método fototérmico também chamado fotoacústico para detectar traços poluentes em gases. No entanto a aplicação em sólidos só aconteceu a partir de 1973 quando Parker⁸ mostrou que as vibrações mecânicas produzidas na amostra são desprezíveis comparada com o efeito térmico.

Rosencwaig e Gersho⁹ desenvolveram um modelo teórico unidimensional para explicar o efeito fototérmico em sólidos. Assumindo que o sinal acústico é gerado apenas pelo fluxo de calor da amostra para o gás o qual está em contato. Desde então a espectroscopia fotoacústica tem sido um método de estudo de propriedades térmicas, elásticas, estudo de reações químicas,

processos radiativos e não radiativos, cálculo de eficiência quântica, ressonância magnética, estudos de superfície, camadas e microscopia. Sua aplicabilidade se estende a materiais biológicos, orgânicos e inorgânicos.

I.3. VANTAGENS DA ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

Podemos destacar algumas das vantagens da espectroscopia fotoacústica em relação a espectroscopia óptica convencional (de transmissão, reflexão e absorção).

- a) Permite obter espectros similar aos de absorção óptica para qualquer tipo de material sólido, semi-sólido seja este cristalino, pó ou amorfo.
- b) Como somente a luz absorvida é convertida em som, a luz espalhada (que é um sério problema, quando se usa técnicas convencionais) não apresenta nenhuma dificuldade¹⁰.
- c) São necessários apenas alguns miligramas de amostra, não sendo necessário submetê-la a nenhum tratamento.
- d) É possível obter o espectro de amostras ópticamente opacas.
- e) É possível analisar o perfil de profundidade, e efetuar uma microscopia de varredura.
- f) É possível estudar as propriedades ópticas e térmicas dos materiais.
- g) Conhecendo-se as propriedades ópticas do material é possível medir sua difusividade térmica¹¹.
- h) A informação é obtida tanto pela intensidade quanto pela fase do sinal.
- i) Aplica-se a uma larga faixa do espectro eletromagnético (visível, UV, IV, raio X, microondas) sem a necessidade de trocar o detector.

I.4. ABSORÇÃO DE LUZ PELA AMOSTRA

O primeiro passo na geração do sinal acústico é a absorção de luz pela amostra, que em geral não é uma absorção superficial. A medida que a radiação luminosa penetra no material, este absorve os fótons incidentes de maneira que a intensidade do feixe decresça exponencialmente obedecendo a lei de Beer. Macroscopicamente mede-se a absorção de luz através da distância que o feixe luminoso penetra na amostra até sua intensidade inicial ser reduzida a e^{-1} . Essa distância é definida como sendo o comprimento de absorção óptica (ℓ_β) que para materiais opaco é bem menor que a espessura do material. Já nos materiais absorvedores é da ordem da espessura do material e nos materiais transparentes é muito maior que a espessura do material fig. 2.

O coeficiente de absorção óptica é definido como sendo o inverso do comprimento de absorção óptica.

$$\beta = \frac{1}{\ell_\beta} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

Após o processo de absorção de energia pela amostra haverá uma subsequente desexcitação que pode ocorrer de várias formas. O caso mais simples é aquele que envolve apenas relaxação térmica (transferência de calor), neste caso podemos aplicar a espectroscopia fotoacústica na determinação da diferença de energia entre o estado fundamental e excitado.

Outros tipos de decaimento ocorrem competindo com a relaxação térmica. Quando um material luminescente é ópticamente excitado ele decai através de processos fluorescentes e geração de calor. No caso de um sistema de dois níveis poderíamos estudar a eficiência quântica através da diferença entre a energia absorvida e o calor gerado. Efeitos fotoquímicos e es

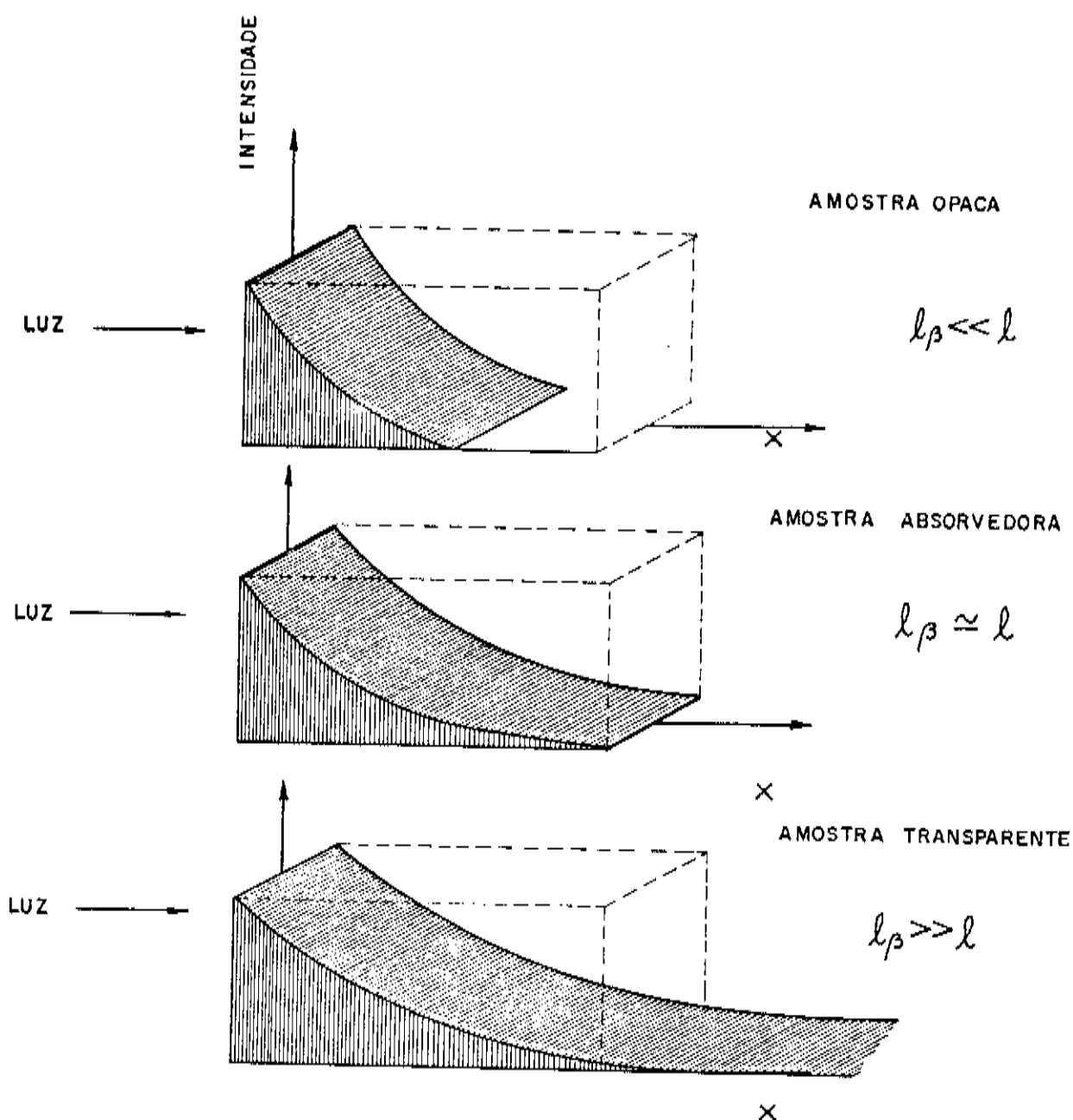


Fig.2 - Absorção Óptica: A absorção óptica na amostra é determinada pela distância l_p que a luz penetra na amostra. Como o calor gerado em um ponto depende da luz nele incidente, mais calor será gerado nas proximidades da superfície da amostra.

pectros de ativação podem ser estudados pela simples comparação do espectro de absorção fotoacústico e convencional. Uma das mais importantes manifestações fotoquímicas é o processo de fotossíntese que pode ser monitorado através da espectroscopia fotoacústica^{12, 13} tanto em materiais verdes como em bactérias. Outra importante aplicação da técnica ocorre quando parte da energia luminosa absorvida pela amostra é convertida em energia elétrica (efeito fotoelétrico). Neste caso a energia térmica produzida pela absorção será menor que a energia luminosa absorvida, não havendo alteração de volume na amostra, logo o sinal acústico detectado será menor, possibilitando assim diferenciar uma amostra fotoelétricamente ativa de uma inativa¹⁴ através da diminuição na intensidade do sinal.

O parâmetro que mede a velocidade com que o calor propaga-se na amostra é a difusividade térmica (α), que descreve processos transientes ou periódicos de transmissão de calor. É definido como sendo a razão entre a condutividade térmica (K) (mede o fluxo de calor em função do gradiente de temperatura) e a quantidade de calor armazenada por unidade de volume mantendo a pressão constante a uma dada temperatura (ρC_p).

$$\alpha = \frac{K}{\rho C_p} \quad (2)$$

Tanto o coeficiente de absorção óptica β como a difusividade térmica α são parâmetros muito importantes na caracterização de uma amostra, pois são únicos para cada tipo de mate

rial. Usando uma única frequência de modulação ω e medindo a diferença de fase $\Delta\theta = \theta_F - \theta_T$ entre os sinais frontal e traseiro foi possível medir fotoacusticamente a difusividade térmica de materiais transparentes e semi-transparentes (polímeros)¹⁶.

Se um ponto da amostra for aquecido, o calor se difundirá para os outros pontos, que sofrerão um aumento seguido de uma diminuição de temperatura, semelhante a um pulso fig. 4.ab. Na espectroscopia fotoacústica todos os pontos dentro do comprimento de absorção óptica geram calor de maneira periódica. A difusão a partir de um ponto, neste caso, se dará em ciclos correspondendo a frequência de modulação $\omega = 2\pi\nu_c$, que é a frequência da luz incidente, onde ν_c é a frequência do chopper mecânico. A magnitude da oscilação térmica sentida por outro ponto na amostra dependerá não somente da distância entre esses dois pontos mas também de ω fig. 3.a,b. Define-se assim o comprimento de difusão térmica μ_s que fornece a magnitude de atenuação da oscilação térmica transmitida a um valor e^{-1} . Esse parâmetro é utilizado para analisar transmissão periódica de calor.

$$\mu_s = (2\alpha/\omega)^{1/2} \quad (3)$$

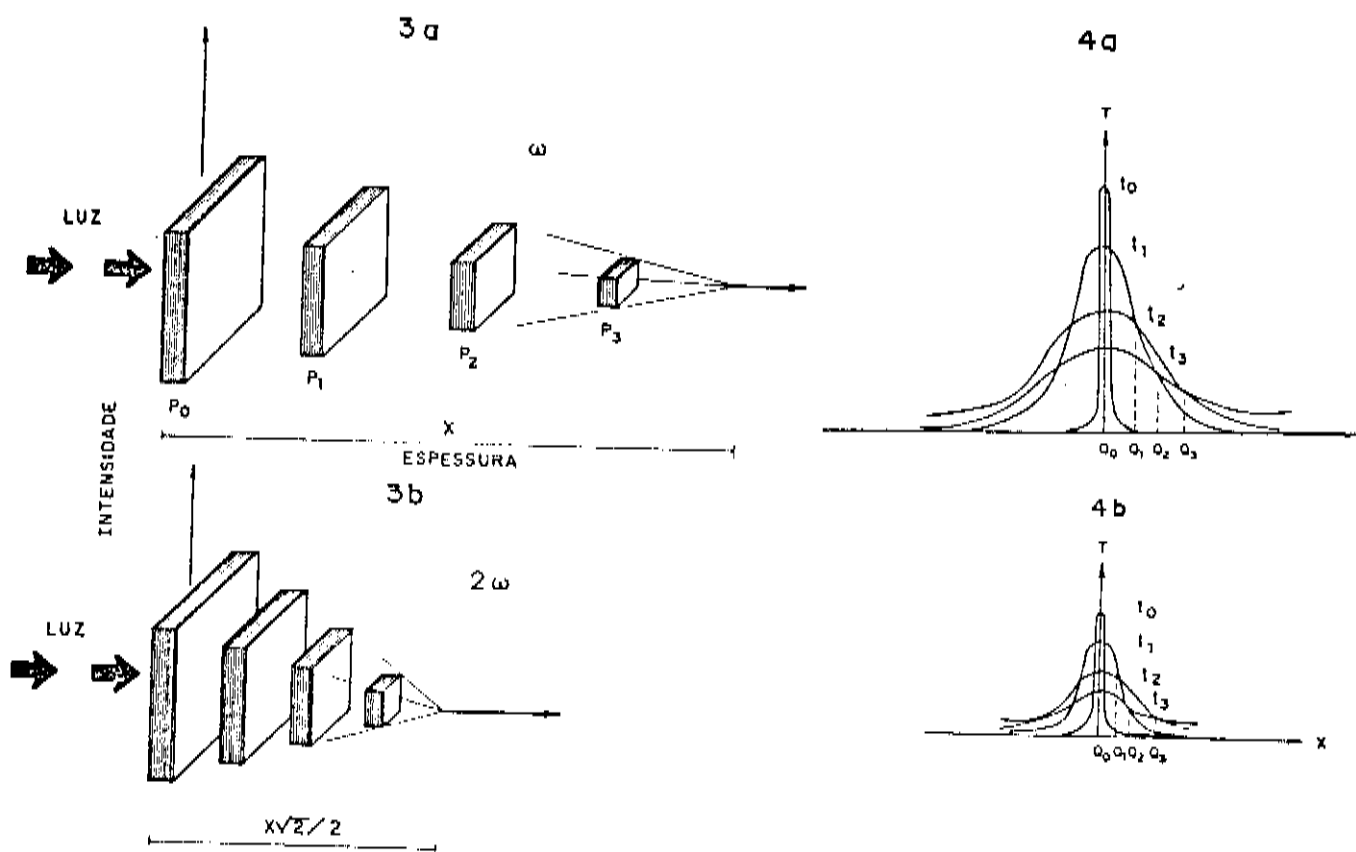


Fig. 3.a.b - Absorção de Luz pela Amostra: À medida que a luz penetra na amostra, sua intensidade vai diminuindo com e^{-1} , os pontos P_0 , P_1 ... representam a profundidade de penetração da luz. Devido a dependência do comprimento de difusão térmica com a frequência de modulação, é possível fazer uma análise do perfil de profundidade selecionando o sinal; aumentando ω estaremos estudando camadas mais superficiais.

Fig. 4.a.b - Difusão Térmica de uma Sequência de Pulsos: Uma sequência de pulsos gerado em Q_0 é sentida em Q_1 e Q_2 como uma sequência de oscilações. A amplitude da oscilação ΔT diminui com a distância x e com o aumento de ω .

CAPÍTULO II

TEORIA DO EFEITO FOTOACÚSTICO

Quando a luz modulada incide sob a célula fotoacústica, onde está colocada a amostra, esta será aquecida periodicamente durante o processo de desexcitação (parte da energia absorvida é convertida em calor), provocando um aumento de temperatura. O calor gerado será então conduzido para o gás de maneira periódica e praticamente sem perdas (considerando que a resistência térmica na interface amostra-gás seja nula). A superfície de contato entre a amostra e o gás funcionará como um pistão vibratório o qual gerará ondas de pressão que serão detectadas pelo microfone instalado no interior da célula.

II.1. EQUAÇÃO DA CONDUÇÃO DE CALOR

Vários modelos teóricos do efeito fotoacústico em sólidos foram desenvolvidos, porém o mais usado é o modelo de Rosencwaig Gersho (RG). O modelo supõe que o sinal acústico é gerado somente pela transferência periódica de calor da amostra para o gás, o qual forma o pistão vibratório que é responsável pela geração do sinal acústico.

A luz absorvida pelo sólido é parcialmente convertida em calor por processos de decaimento não radiativo durante a desexcitação. Considerando um fluxo de calor $\phi(x)$ que atravessa um elemento de volume $dv = S \cdot dx$ conforme fig. 5. Onde $\phi(x)$ é a quantidade de calor que atravessa por unidade de tempo uma superfície unitária S perpendicular ao fluxo. A quantidade de calor armazenada em dv por unidade de tempo devido ao fluxo será:

$$d\phi(x) = [\phi(x) - \phi(x + dx)] \cdot S \quad (4)$$

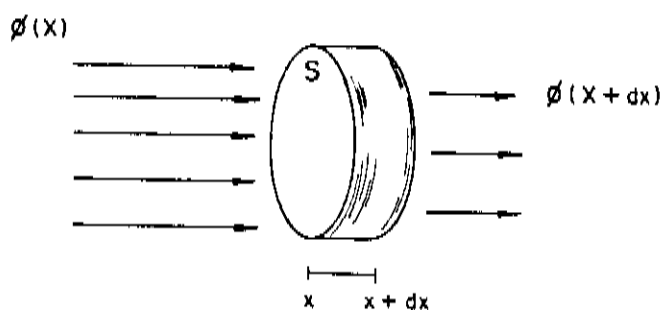


Fig. 5 - Fluxo de calor sobre o elemento de volume.

$$d\phi(x) = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right) \cdot S \cdot dx \quad (5)$$

onde $\phi(x)$ está relacionado com a temperatura pela lei de Fourier:

$$\phi(x) = -K \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (6)$$

sendo K a condutividade térmica. O sinal negativo aparece porque o fluxo de calor se dá em sentido oposto ao gradiente de temperatura. Derivando (6) e substituindo em (5) obtemos:

$$d\phi(x) = K \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) \cdot S \cdot dx \quad (7)$$

por outro lado a quantidade de calor armazenado no elemento de volume no tempo Δt devido a variação de temperatura dT é dado por:

$$dQ = c \cdot dm \cdot dT \quad (8)$$

onde C é o calor específico do material, derivando (8) e considerando que $dQ/dt \equiv d\phi(x)$ obtemos:

$$d\phi(x) = c \cdot \frac{dm}{dv} \cdot \frac{dT}{dt} dv \quad (9)$$

ou

$$d\phi(x) = c \cdot \rho \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) S \cdot dx \quad (10)$$

igualando (7) e (10) obtemos a seguinte relação:

$$K \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) = c\rho \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) \quad (11)$$

utilizando (1) poderemos escrever (11) na seguinte forma:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (12)$$

devido a fonte de calor no elemento de volume, é introduzido em (7) um termo extra $W(x, t)$ que será definido como a densidade de calor gerada no elemento de volume considerado. Logo:

$$d\phi(x) = K \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) S \cdot dx + W(x, t) \quad (13)$$

como consequência a forma geral da eq. (12) será:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) - \frac{W(x, t)}{K} \quad (14)$$

onde (14) é a equação da condução de calor para o caso unidimensional.

Assumindo que a fonte de luz monocromática modulada,

de comprimento de onda λ incida na amostra com intensidade da da pela equação abaixo em (watts/cm²).

$$I(x, t) = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos \omega t) \quad (15)$$

e obedecendo a lei de Beer.

$$I_a(x, t) = I(x, t) \exp(-\beta|x|) \quad (16)$$

sendo $I_a(x, t)$ a intensidade de luz absorvida. Derivando (16) e considerando que $dI_a(x, t)/dx \equiv W(x, t)$, podemos substituir (15) em (16) e obter a seguinte equação.

$$W(x, t) = -\frac{1}{2} \beta I_0 \phi^{nr} \exp(-\beta|x|) \exp(i\omega t) \quad (17)$$

que representa a densidade de calor gerado no elemento de volume.

Substituindo (17) em (14) chegamos à seguinte equação:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{2} \frac{I_0}{K} \beta \phi^{nr} \exp(-\beta|x|) \exp(1 + \cos \omega t) \quad (18)$$

A inclusão do fator ϕ^{nr} diz respeito a taxa de radiação absorvida para um particular comprimento de onda que será convertido em calor durante o processo de desexcitação não radia-tivo, isto é, $\phi^{nr} \equiv$ eficiência quântica não radiativa. A equação (18) é a forma geral para o caso unidimensional da equação da condução de calor incluindo a fonte. "

II.2. DISTRIBUIÇÃO DE TEMPERATURA NA CÉLULA

Após os processos de: absorção de luz pela amostra , geração de calor pelo mecanismo de transferência de energia durante o processo de desexcitação e propagação de calor na amostra, utilizaremos o modelo de RG para calcular a distribuição de temperatura no interior da célula fotoacústica.

Definem-se os seguintes parâmetros, onde o sub índice j pode assumir os valores s, b ou g para amostra, suporte e gás respectivamente.

K_j - condutividade térmica (cal/cm.s.°C).

ρ_j - densidade (g/cm³).

$C_{p,j}$ - calor específico a pressão constante (cal/g.°C).

α_j - difusividade térmica (cm²/s²).

$a_j = (\omega/2\alpha_j)^{1/2}$ coeficiente de difusão térmica (cm⁻¹).

$\sigma_j \equiv (1 + i)a_j$ coeficiente complexo de difusão térmica (cm⁻¹).

$\mu_j \equiv 1/a_j$ comprimento de difusão térmica (cm).

β_j - coeficiente de absorção óptica (cm⁻¹).

$\ell_\beta \equiv 1/\beta$ comprimento de absorção óptica (cm).

I_0 - fluxo de fótons incidentes (W/cm²).

Tomando a equação geral (18) e aplicando à amostra , gás e suporte conforme fig.1 as respectivas equações de difusão de calor são escritas da seguinte forma:

$$\frac{\partial^2 T_s(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s(x,t)}{\partial t} + \frac{\beta I_0}{2K_s} \phi \exp(-\beta|x|) \exp(i\omega t) \quad -\ell_g < x < 0 \quad (19)$$

$$\frac{\partial^2 T_g(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T_g(x,t)}{\partial t} \quad 0 < x < \ell_g \quad (20)$$

$$\frac{\partial^2 T_b(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T_b(x, t)}{\partial t} \quad [-(\ell + \ell_b) < x < -\ell] \quad (21)$$

Na equação (19) somente a parte real é levada em consideração, e T representa a temperatura no interior da célula em relação a temperatura ambiente $T(x, t) = \text{Re} [T(x, t) + T_e(0)]$, onde $T_e(0)$ é a temperatura ambiente. As equações abaixo descrevem as respectivas soluções de (19) (20) e (21).

$$T_s(x, t) = [A \exp(\sigma_s x) + V \exp(-\sigma_s x) - B \exp(\beta x)] \exp(i\omega t) \quad (22)$$

$$T_g(x, t) = T \exp(-\sigma_g x) \exp(i\omega t) \quad (23)$$

$$T_b(x, t) = D \exp(\sigma_b(x + \ell)) \exp(i\omega t) \quad (24)$$

onde $\sigma_j^2 = i\omega/\alpha_j$

$$\sigma_j = (1 + i)a_j = (1 + i)(\omega/2\alpha_j)^{1/2}.$$

$$B = \frac{E}{\beta^2 - \sigma_s^2}, \quad E = \frac{\beta I_0}{2k_s} \phi n r$$

satisfazendo as equações (22), (23) e (24).

Na equação (23) o termo $\exp(\sigma_g x)$ foi omitido porque se espera que a temperatura na janela da célula seja igual a temperatura ambiente, isto é, $T_g = T_e(0)$, logo $T_g = 0$, sendo o comprimento ℓ_g suficientemente grande para que $\exp(-\sigma_g \ell_g) = 0$ ou seja $|\sigma_g \ell_g| \gg 1$, pelo mesmo motivo não aparece $\exp(-\sigma_b(x + \ell))$ em (24) pois $|\sigma_b \ell_b| \gg 1$

II. 3. CONDIÇÕES DE CONTORNO

As condições de contorno usadas por RG são:

- primeira condição é a continuidade do fluxo de calor entre dois meios adjacentes i e j .

$$K_i \frac{\partial T_i}{\partial x} = K_j \frac{\partial T_j}{\partial x} \quad (25)$$

$$T_i = T_j \quad (26)$$

- segunda supõe não haver perda de calor na interface (amostra-gás) fig.1, pois despreza a resistência térmica de contato entre as superfícies, isto é, considera a transferência de calor na superfície de separação i e j instantânea, sendo válido para contato entre um sólido e o gás, mas não entre dois sólidos ou entre um sólido e um líquido.

As condições de contorno de RG determinam os coeficientes A , V , B e T para as equações (22), (23) e (24), obtendo-se assim a distribuição de temperatura na célula em termos dos parâmetros ópticos, térmicos e geométricos do sistema. A solução explícita de $T(x,t)$, será:

$$T(0) = \frac{\beta I_0}{2 K_s (\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s \ell} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s \ell} + 2(b-r)e^{-\beta \ell}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s \ell} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s \ell}} \right] \quad (27)$$

onde

$$b = \frac{K_b a_b}{K_s a_s}, \quad g = \frac{K_g a_g}{K_s a_s}, \quad r = (1 - i) \frac{\beta}{2a_s}$$

em geral o termo g é desprezível porque $g \ll 1$.

II. 4. SINAL ACÚSTICO

O sinal acústico é gerado a partir do fluxo de calor na amostra difundido para o gás. A temperatura no gás oscila no tempo e depende da distância à interface eq.(23). Apenas uma pequena camada de gás responde termicamente à variação de temperatura na superfície da amostra fig.6. Esta camada limite de gás possui espessura $2\pi\mu_g$ e funciona como um pistão vibratório.

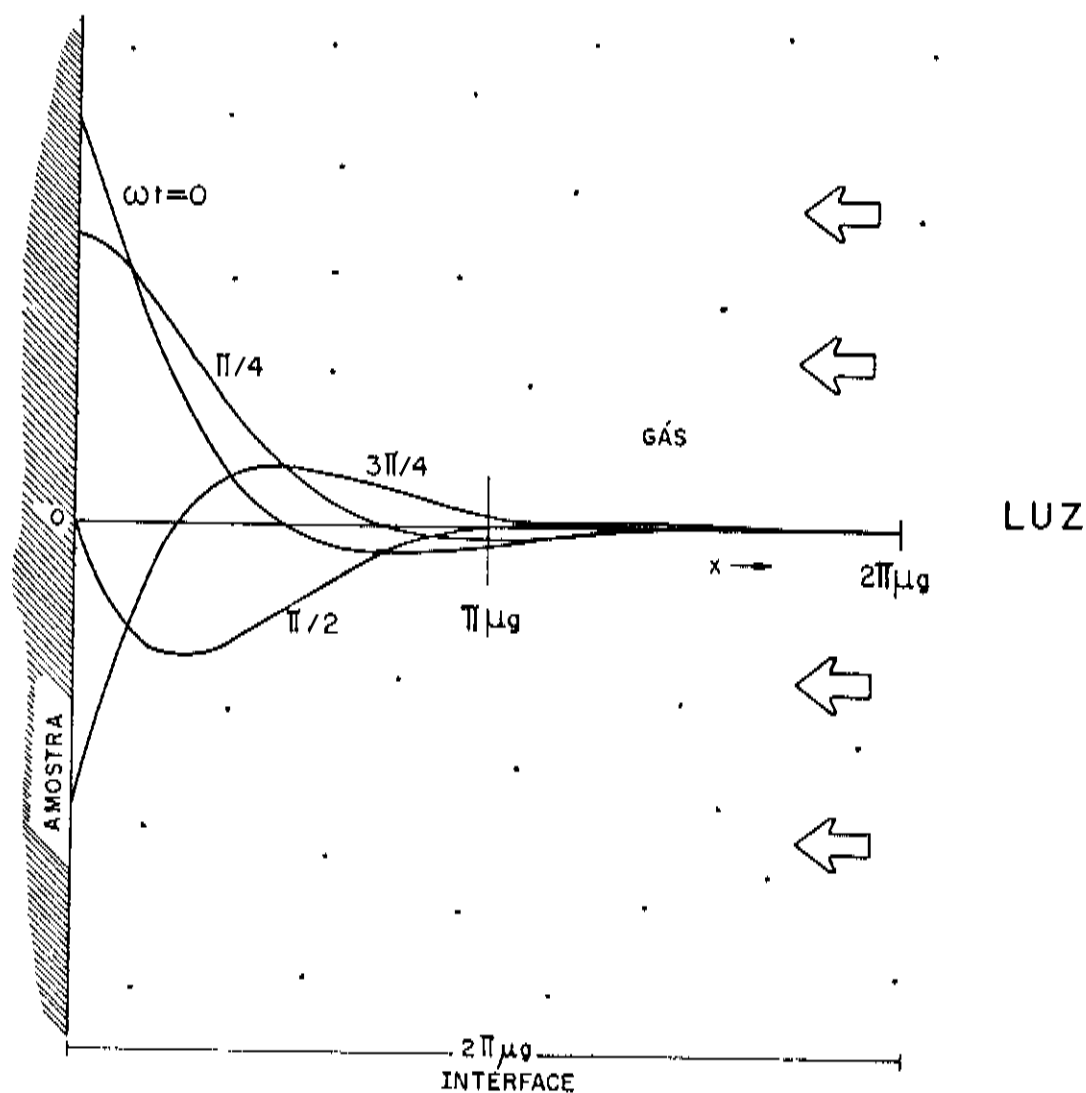


Fig. 6 - Variação espacial da temperatura em função do tempo para vários valores de ωt na interface amostra-gás.

Dentro do comprimento $2\pi\mu_g$ o ar é considerado um gás ideal a pressão constante, logo:

$$\frac{dV}{V_0} = \frac{dx}{x_0} = \frac{dT}{T_0} \quad (28)$$

$$dx(t) = 2\pi\mu_g \left\langle \frac{T(t)}{T_0} \right\rangle \quad (29)$$

onde

$$\langle T(t) \rangle = \frac{T(0)}{2\sqrt{2}\pi} \exp [i(\omega t - \pi/4)] \quad (30)$$

E o restante do gás no interior da célula responde / adiabaticamente, isto é, $PV^\gamma = \text{CTE}$, com $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ a razão dos calores específicos. Logo teremos:

$$d(PV^\gamma) = \text{CTE} \quad (31)$$

$$dP = \gamma P_0 \frac{dx}{\ell_g} \quad (32)$$

através das equações (29), (30) e (32) podemos escrever

$$dP(t) = \text{Re} \left(\frac{\gamma P_0 \mu_g}{\sqrt{2} T_0 \ell_g} T(0) \exp[i(\omega t - \pi/4)] \right) \quad (33)$$

onde T_0 é a temperatura média na amostra e P_0 a pressão ambiente.

$$\xi = \frac{\gamma P_0 \mu_g}{\sqrt{2} T_0 \ell_g} T(0) \quad (34)$$

Aamodt¹⁷ e outros estudaram o caso mais geral onde a coluna de gás não fosse termicamente grossa, isto é, $\ell_g < 2\pi\mu_g$. Neste caso a contribuição do gás na geração do sinal em função da frequência de modulação é alterada; $\omega^{-1/2}$ tende a um valor nulo. O sinal será máximo quando $\ell_g \approx \mu_g$ e a defasagem constante $\pi/4$, devido ao pistão vibratório, decresce progressivamente com a diminuição do comprimento da coluna de gás.

Desta maneira mostra-se que existe uma correspondência direta entre o sinal fotoacústico e a intensidade de luz absorvida pela amostra. O sinal fotoacústico $\vec{S}_F$ é tomado como sendo a componente não temporal da variação de pressão, contendo uma intensidade S_F e uma fase θ_F , podendo ser representado como um vetor no plano complexo fig. 7.

$$dP(t) = \vec{S}_F \exp(i\omega t) \quad (35)$$

$$\vec{S}_F = S_F \exp(i\theta_F) \quad (36)$$

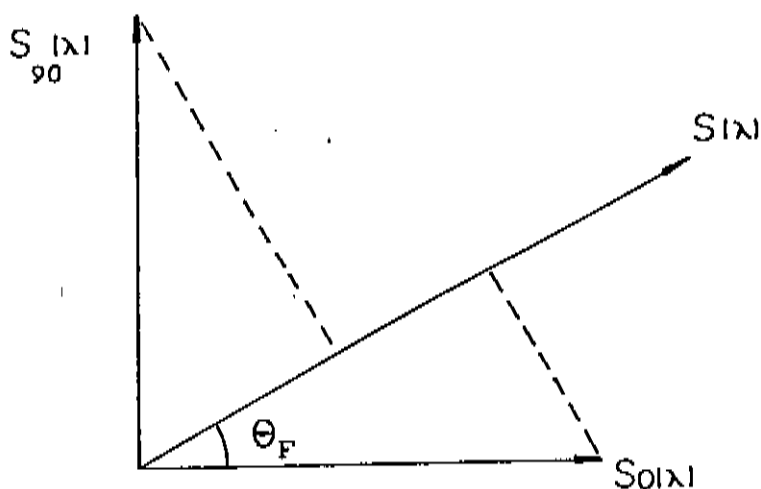


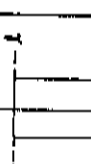
Fig. 7 - Vetor sinal fotoacústico: o sinal fotoacústico $\vec{S}_F$ em função do comprimento de onda λ , pode ser representado por um vetor no plano complexo de intensidade S_F e fase θ_F , o qual é medido por dois amplificadores "Lock-in" sintonizados em fase e em quadratura.

II.5. CASOS LIMITES

A expressão completa $dP(t)$ na equação (33) é na maioria dos casos difícil de ser interpretada, porque o fator ξ (34) em geral é uma expressão complicada. Porém, uma compreensão física pode ser obtida examinando-se casos especiais, onde a expressão para ξ torna-se relativamente simples. A tabela I mostra os casos especiais de acordo com sua opacidade óptica estabelecendo uma relação entre o comprimento de absorção óptica e a espessura da amostra.

Para cada categoria de opacidade óptica, três casos são obtidos em função da magnitude relativa de μ_s em função de l e l_β . Para todos os casos é assumido que $g < b$, $b \sim l$, $K_g a_g \sim K_b a_b$ e $K_b a_b \sim K_s a_s$.

TABELA I

PROPRIEDADES TÉRMICAS				
CASO TERMICAMENTE GROSSO $l \gg \mu_s$		CASO TERMICAMENTE FINO $l \ll \mu_s$		
SINAL FOTOACÚSTICO	$\overline{S_F} = Y\omega^{-1/2} \exp[-i\pi/4] \frac{\beta I_0}{2K_s(\beta^2 - \ell_s^2)} (1+i)$	$\overline{S_F} = \left[Y\omega^{-1/2} \exp[-i\pi/4] \right] \frac{I_0}{(g+b)\delta_s K_s} \left[\exp(-\beta l) - 1 \right]$		
FASE DO SINAL FOTOACÚSTICO	$\theta_F = 19^{-1} (\beta \mu_s + 1)$	$\theta_F = 90^\circ$		
PROPRIEDADES ÓPTICAS				
	$l_p \gg \mu_s$	$l_p \ll \mu_s$	$l_p \gg l$	$\mu_p \ll l$
SINAL FOTOACÚSTICO	$\overline{S_F} = \frac{-Y I_0 \beta \mu_s^2}{4\sqrt{2} K_s Y \omega} (1+i)$	$\overline{S_F} = \frac{-Y I_0 \mu_s \sqrt{2}}{4 K_s Y \omega}$	$\overline{S_F} = \frac{-Y I_0 \beta \mu_s \sqrt{2}}{4\sqrt{2} K_b}$	$\overline{S_F} = \frac{-Y I_0 \mu_b \sqrt{2}}{4 Y \omega \cdot K_b}$
FASE SINAL FOTOACÚSTICO	$\theta_F = 45^\circ$	$\theta_F = 90^\circ$	$\theta_F = 90^\circ$	$\theta_F = 90^\circ$
DEPEN. DA FREQUÊNCIA DE MODULAÇÃO	$I \propto \omega^{-3/2}$	$I \propto \omega^{-1}$	$I \propto \omega^{-1}$	$I \propto \omega^{-1}$
DEFINIÇÃO DO ESPECTRO	RESOLVIDO	SATURADO	RESOLVIDO	SATURADO
	TRANSPARENTE $l \ll l_p$	OPACO $l \gg l_p$	TRANSPARENTE $l_p \ll \mu_s$	TRANSPARENTE $l_p \gg \mu_s$
REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA				

CASOS ESPECIAIS DO EFEITO FOTOACÚSTICO $Y = Y P_0 (\alpha_g)^{1/2} / l_g T_0$ $\theta_F =$ FASE DO SINAL FOTOACÚSTICO

$\overline{S_F} =$ SINAL FOTOACÚSTICO

CASOS ESPECIAIS DO EFEITO FOTOACÚSTICO $Y = Y P_0 (\alpha_g)^{1/2} / l_g T_0$ $\theta_F =$ FASE DO SINAL FOTOACÚSTICO
 $\overline{S_F} =$ SINAL FOTOACÚSTICO

CAPÍTULO III

MONTAGEM EXPERIMENTAL

III.1. MONTAGEM EXPERIMENTAL

A montagem experimental utilizada para medir os espectros de absorção fotoacústica na região de luz visível e ultravioleta, separação dos espectros e cálculo dos tempos de relaxação térmica não radiativo, está esquematizado na fig.8.

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

A luz é então difratada em um monocromador de varredura, modelo Ebert da Jarrel - Ash. Div., onde um certo comprimento de onda é selecionado. Foi utilizado uma rede de difração com 1180 linhas por milímetro, e o "Blaze" em 500nm, o que permitiu fazer uma varredura de 300 a 900 nm. A resolução da luz monocromática é de 12 nm, o que é satisfatório para a espectroscopia fotoacústica.

Devido a existência de ordens superiores de difração foi usado um filtro "amarelo" da FUNBEC, que acima de 580 nm corta os picos de segunda ordem que começam a sair da fenda. O feixe é então colimado por meio de dois espelhos da FUNBEC levemente côncavos, colocados de modo que o feixe incida na célula verticalmente.

A célula fotoacústica com janela de quartzo utilizada, fig. 9. , possui forma cilíndrica, com 6mm de diâmetro e 4mm de altura, onde é colocado a amostra.

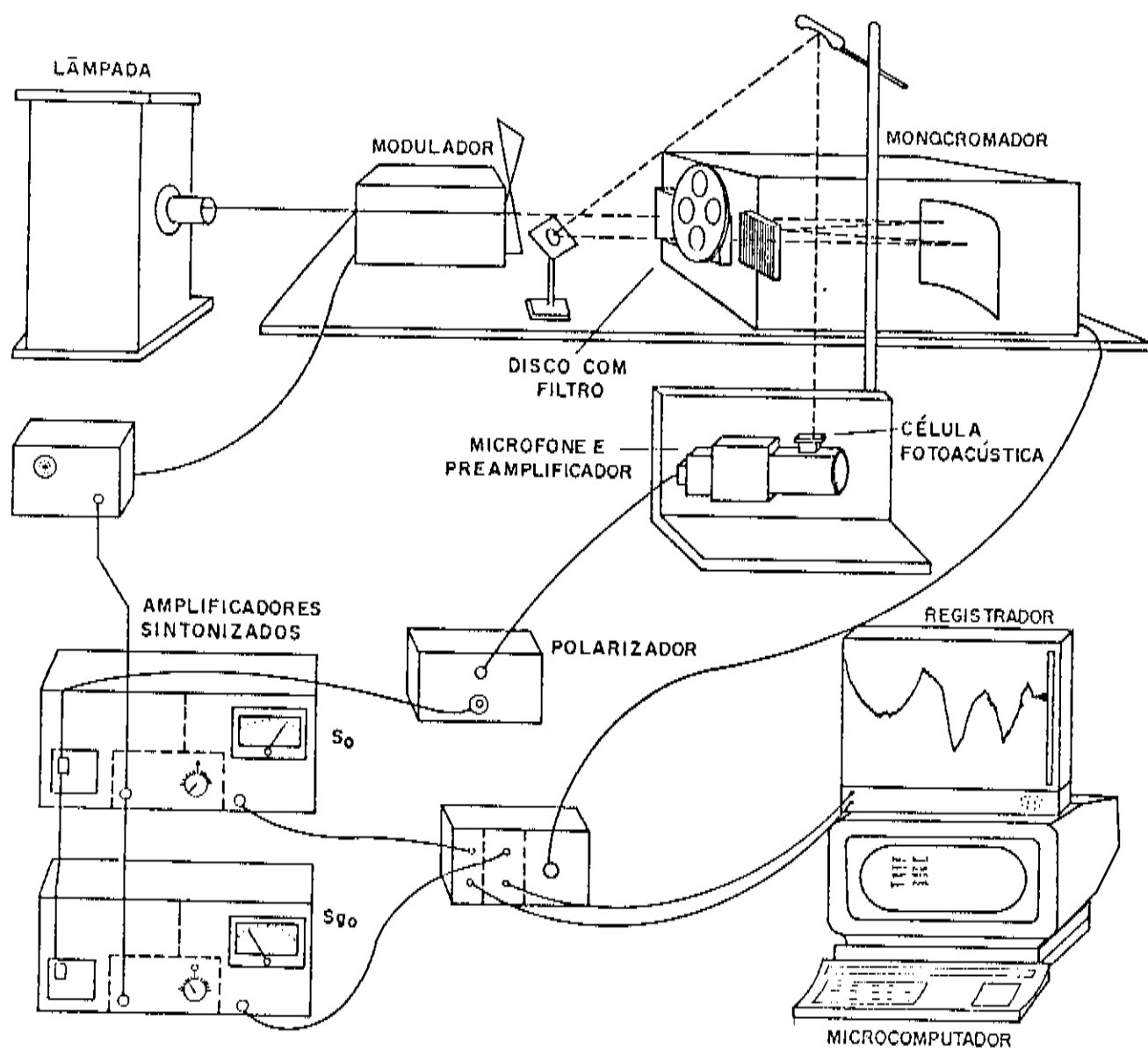


Fig.8 - Espectrômetro Fotoacústico - A luz proveniente da lâmpada de X_0 é difratada no monocromador onde um comprimento de onda é selecionado para incidir na célula fotoacústica. Dois amplificadores sintonizados (lock-in) determinam a intensidade e a fase do sinal que alimentam o registrador.

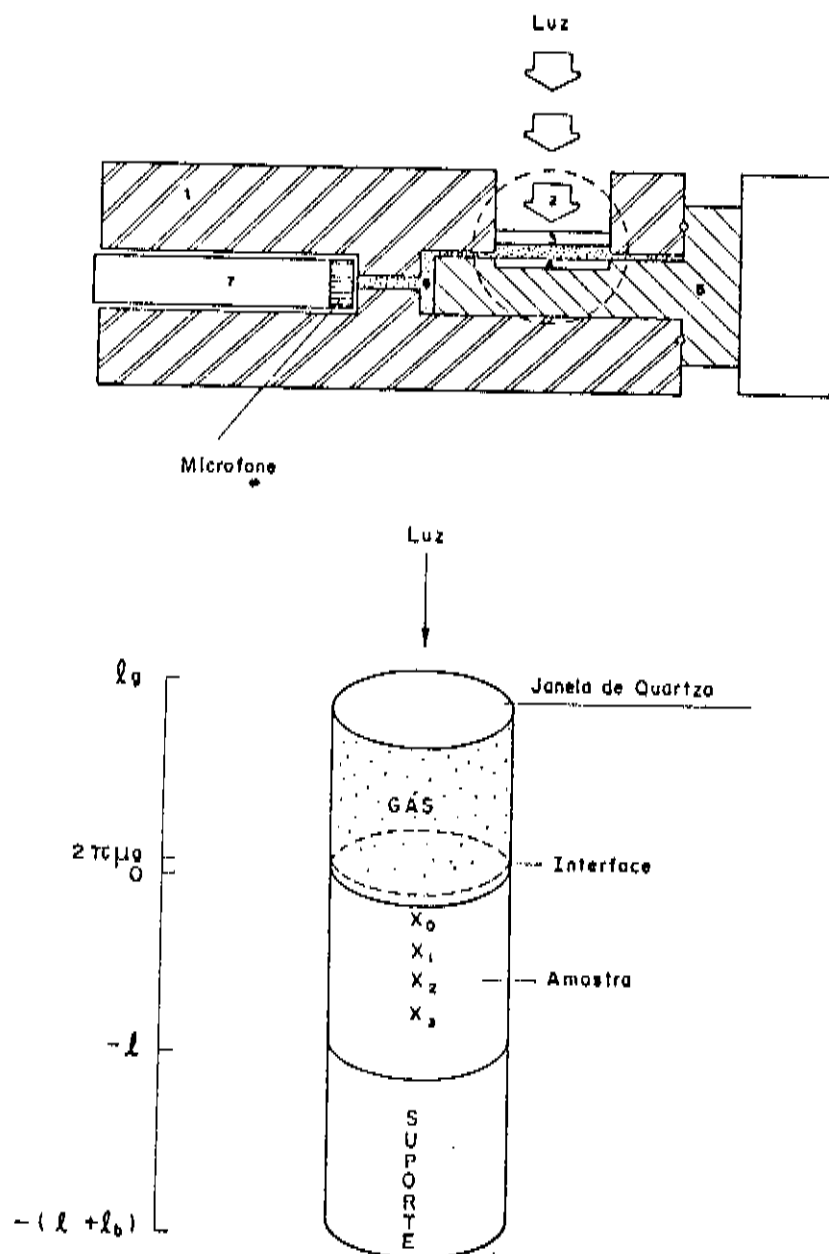


Fig. 9 - Desenho Esquemático da Célula Fotoacústica Usada.

- | | |
|-----------------------|--------------------|
| 1. Bloco Metálico; | 5. Porta Amostra ; |
| 2. Luz Modulada; | 6. Gás; |
| 3. Janela de Quartzo; | 7. Microfone. |
| 4. Amostra; | |

Fig. 10 - Outra visão da célula fotoacústica cilíndrica onde os pontos $x_0, x_1, x_2, x_3 \dots$ representa a profundidade.

O microfone capacitativo da Bruel e Kjaer, modelo BK 4166 é instalado no bloco metálico que contém a célula fotoacústica acoplado ao pré-amplificador. Como o sinal produzido na célula fotoacústica pode ser escrito em termos de $S_0(\lambda)$ e $S_{90}(\lambda)$ conforme fig. 7.

$$S(\lambda) = S_0(\lambda) \cos\theta + S_{90}(\lambda) \sin\theta$$

o sinal detectado é resultante das contribuições de $S_0(\lambda)$ e $S_{90}(\lambda)$, o qual é enviado ao amplificador, que mede sinais em quadratura, de maneira que pode ser obtido tanto a intensidade como a fase do sinal.

A variação do sinal fotoacústico com o comprimento de onda da luz é obtido por um sistema computacional constituído de um microcomputador CBM 4032 (commodore) e uma unidade de disco flexível. Um pulso eletrônico é gerado pelo monocromador a cada 10 angström (1 nm) no comprimento de onda da luz, o qual faz com que este sistema colete e armazene um dado¹⁸.

O sinal é então normalizado pelo espectro do carvão, dividindo-se ponto a ponto pelo espectro de emissão da lâmpada da fig. 11. Finalmente, o espectro é impresso por um registrador ajustado ao microcomputador o qual finaliza a coleta dos dados.

Para o cálculo de eficiência quântica, foi utilizado como fonte de luz um laser de argônio da Coherent Corporation com potência estabilizada de 30mw. A luz incide verticalmente na célula fotoacústica, o microfone está acoplado a célula de maneira que forma um ângulo de 90° com o feixe de luz incidente fig. 9. O sinal captado pelo microfone é então levado ao polarizador, que transforma as vibrações mecânicas do microfone num sinal elétrico, o qual é enviado ao amplificador, onde

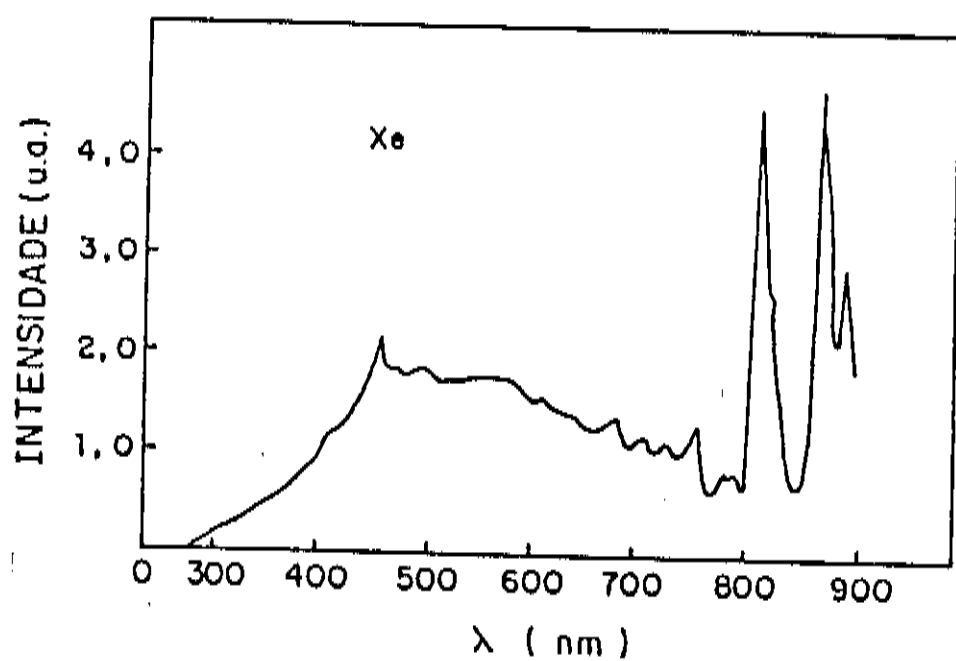


Fig. 11 - Espectro de emissão da lâmpada de xenônio: Este é usado para normalizar os espectros fotoacústicos experimentais.

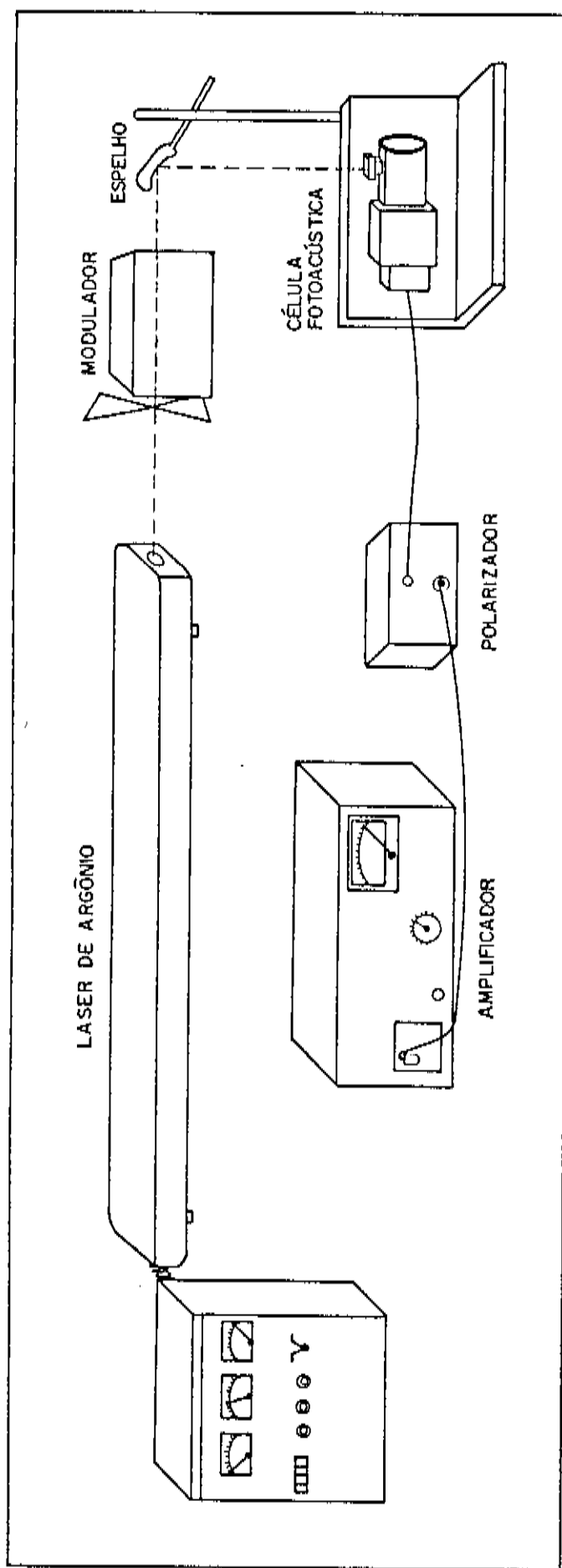


Fig. 12 - Arranjo Experimental usado no cálculo de eficiência quântica:

será lido a intensidade e a fase do sinal fig. 12.

III. 2 · PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Entre as centenas de vidros-óxidos conhecidos e produzidos industrialmente, as composições conhecidas como soda-lime são as de uso prático mais amplo. Por isso usamos amostras preparadas com esta composição (vidro de janela a base de SiO_2) produzido pela indústria de vidro Santa Marina, que possui tecnologia conhecida e pode ser usado na produção de filtros de absorção óptica.

Pequenos pedaços de vidro são aquecidos a uma temperatura de 550°C , logo em seguida são postos em contacto com água gelada. Devido ao choque térmico produzido, os pedaços se dividem em pedaços menores medindo cerca de 0,3 cm de diâmetro.

A seguir, estes pequeninos pedaços são colocados num frasco contendo água e bolas de alumina, e são levados para um moinho de bolas, onde são moidos obtendo-se assim o pó.

Após seco, o pó é peneirado em telas de malhas de crescente, foi usado apenas grãos na ordem de $50\ \mu\text{m}$.

As composições mencionadas neste trabalho foram feitas misturando-se os pós do vidro e dos óxidos dos metais de transição nas proporções e pesos indicados na tabela II.

Após a fusão numa temperatura de aproximadamente 1400°C , as amostras ficam prontas para o corte e polimento, que são feitos com uma serra de diamante e abrasivos¹⁹ respectivamente.

TABELA II

AMOSTRA	DIÂMETRO (mm)	ESPESSURA (mm)	TAMANHO GRÃO μm
SODA - LIME			
0,4% CoO ; 0,16% CrO ₃	4,8	0,9	~ 50
0,4% CuO ; 0,4% CrO ₃	5,7	1,5	~ 50
SODA - LIME			
0,1% Nd ₂ O ₃	5,9	1,5	~ 50

A TABELA ACIMA MOSTRA AS CARACTERÍSTICAS DE CADA AMOSTRA, COR
TADAS EM FORMA DE DISCO.

CAPÍTULO IV

CÁLCULO DE EFICIÊNCIA QUÂNTICA RADIATIVA

IV.1. MODELO TEÓRICO

A fotocalorimetria pode ser baseada no efeito fotoacústico e, sendo o espectro fotoacústico o complemento do espectro fluorescente, podemos utilizar a técnica fotoacústica para determinar eficiência quântica de íons fluorescentes dopados em sólidos (nosso caso vidro soda-lime). Este é um parâmetro importante no entendimento dos processos de decaimento e caracterização de lasers de estado sólido, sendo definido como a fração de fótons que populam o nível excitado que decaem por processos radiativos.

$$\eta = \frac{W_r}{W_r + W_{nr} + W_x} \quad (37)$$

Existem vários métodos fotoacústicos para se determinar a eficiência quântica. Quimby e Yen²⁰ calcularam a eficiência quântica absoluta, medindo o sinal fotoacústico e tempo de vida fluorescente em função da concentração, para um único comprimento de onda de excitação. Rosencwaig²¹ calculou a eficiência quântica absoluta medindo o sinal fotoacústico / normalizado para dois comprimentos de ondas diferentes.

De acordo com o modelo de Rosencwaig, a magnitude do sinal fotoacústico em função de λ , θ_F , l e β . Sendo $\beta l < 1$ é dado pela seguinte equação:

$$S_F(\lambda_k, \theta) = RA_{\lambda_k} P_{\lambda_k} \sum_{i,j} \phi_{ij}^{nr} \frac{E_{ij}}{E(\lambda_k)} \cos[\Omega + \text{tg}^{-1} (l/\mu_s) + \text{tg}^{-1} \omega \tau_{ij} - \theta] \quad (38)$$

onde:

$A_{\lambda k}$ Absorbância da amostra.

$P_{\lambda k}$ Potência da radiação incidente.

$E_{\lambda k}$ Energia do nível eletrônico absorvedor.

E_{ij} $E_i - E_j$ energia emitida do nível i para j .

ϕ_{ij}^{nr} Probabilidade das transições dos processos não radiativos entre os níveis i e j .

R Sensibilidade do sistema.

Ω = Deslocamento de fase devido ao sistema eletrônico e célula fotoacústica.

$tg^{-1}(\ell/\mu s)$ Deslocamento de fase devido ao fluxo de calor na amostra.

$tg^{-1}\omega_{ij}$ Deslocamento de fase devido ao tempo de vida do estado E_{ij} .

Para descrever o método, consideremos o caso específico onde uma amostra é dopada com óxido de neodímio (Nd_2O_3 , conforme tabela II). A estrutura dos níveis de energia do neodímio é mostrado na fig.13, a qual é independente da matriz usada seja ela vidro ou cristal. Quando os níveis $^2G_{9/2}$ e $^4G_{11/2}$ são ópticamente excitados, parte de sua energia é liberada durante a desexcitação via cascata não radiativa até o nível metaestável $^4F_{3/2}$. Há neste nível uma fluorescência para os três níveis abaixo 4I_j com as respectivas razões b_{53} , b_{52} e b_{51} e probabilidade W_r . Também o nível $^4F_{3/2}$ decai por processo não radiativo com liberação de calor com probabilidade ϕ_{ij}^{nr} .

Em geral a razão dos decaimentos não radiativo é composta de dois termos; um independente da concentração proveniente dos processos de multifonos com probabilidade W_{nr} , e outro, proveniente da interação ion-ion durante o processo de cross relaxação, possuindo uma dependência da concentração (c^2),

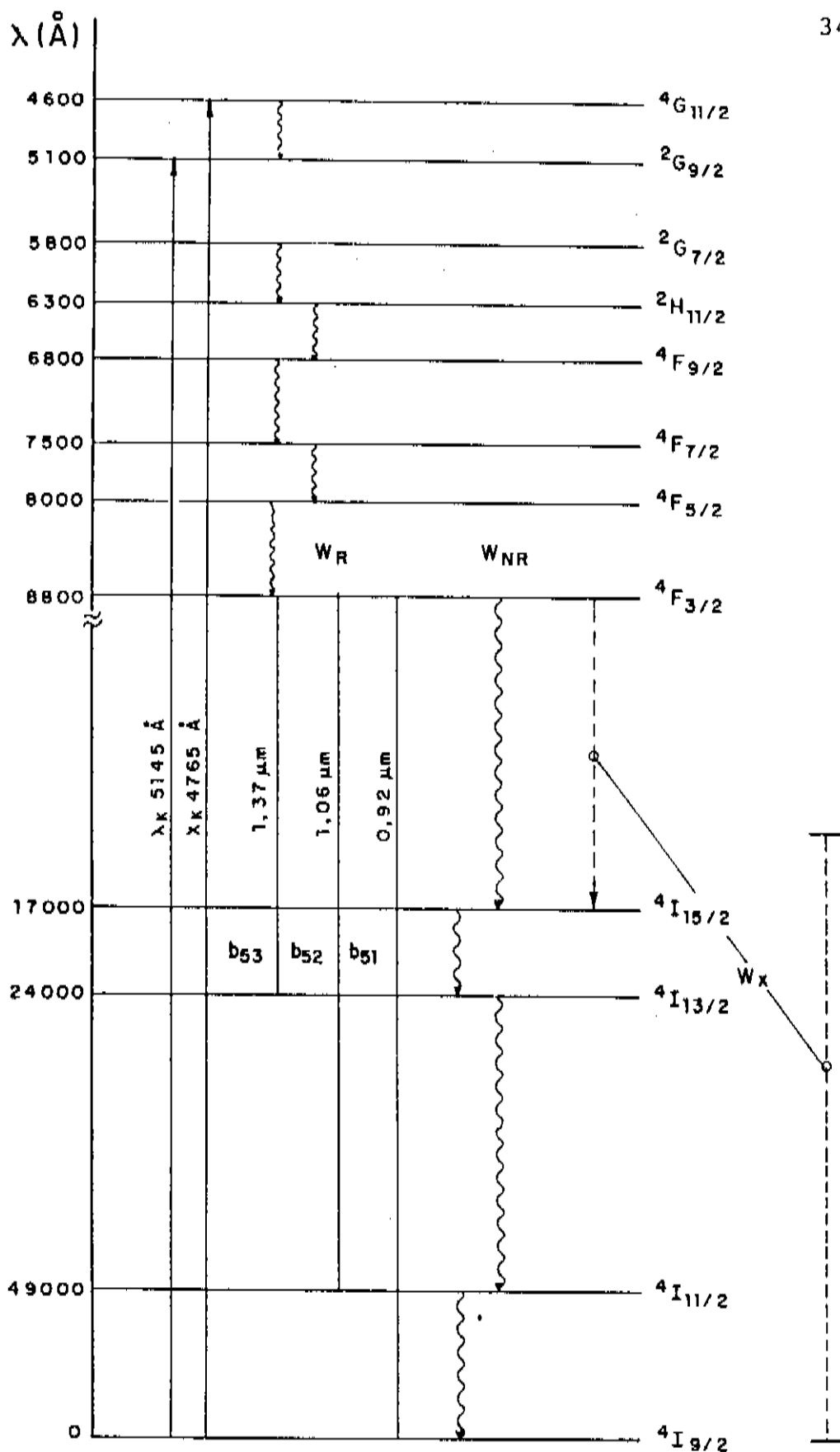


Fig. 13 - Níveis de Energia do Íon Nd^{3+} isolado: onde λ_K 's são os comprimentos de onda de excitação e b_{53} , b_{52} e b_{51} são as razões dos decaimentos radiativo do nível metaestável, $4F_{3/2}$ para os respectivos comprimentos de onda.

sendo dominante em concentrações superiores a 1% e ocorrendo com probabilidade W_x . O processo de "Cross Relaxação" envolve dois íons próximos um do estado excitado " $F_{3/2}$ " que decai para o nível " $I_{15/2}$ " e outro do estado fundamental que é bombeado para este nível. Os dois então decaem em cascata por processos não radiativo até o estado fundamental.

Voltando a equação (38) de acordo com o modelo de Rosencwaig, se a amostra for termicamente grossa, isto é $\ell \gg \mu_g$ para todas as frequências de modulação teremos $\omega\tau_{ij} \ll 1$. Como consequência a fase do sinal fotoacústico será independente tanto de ω quanto de λ_k . Também para baixas frequências de modulação o efeito de deslocamento de fase é desprezível logo a equação (38) pode ser reescrita na seguinte forma.

$$S_F(\lambda_k) = R A_k P_{\lambda k} \sum_{ij} \phi_{ij}^{nr} \frac{E_{ij}}{E_k} \quad (39)$$

como somente os processos de decaimento não radiativo contribuem para o sinal acústico, podemos escrever:

$$\phi_{ij}^{nr} = W_{nr} + W_x \quad (40)$$

e

$$\eta + \phi_{ij}^{nr} = 1 \quad (41)$$

onde ϕ_{ij}^{nr} representa os processos de decaimento não radiativo e η os processos radiativos. Analizando a equação (41) pode ser visto claramente que o que é medido é o calor gerado na amostra durante a desexcitação (efeito fotoacústico) represen

tado pelo termo ϕ_{ij}^{nr} .

Para um sistema que tenha somente um nível fluorescente como o neodímio, substituindo a equação (41) em (39) obtemos.

$$S_F(\lambda_k) = R A_k P_{\lambda_k} \left[1 - \eta \frac{E_{ij}}{E_k} \right] \quad (42)$$

Se um átomo existe no estado ${}^4F_{3/2}$ e decai espontaneamente para o nível 4I_j , a diferença de energia $E_i - E_j$ aparece sob forma de fóton, que corresponde a uma radiação emitida com frequência ν (processo radiativo) e comprimento de onda λ_e . Logo temos:

$$\frac{E_i}{hc} - \frac{E_j}{hc} = \frac{1}{\lambda} \quad (42)$$

onde

$$E_{ij} = \frac{1}{\lambda_e} \quad \lambda_e = \frac{1}{E_{ij}} \quad \text{comprimento de onda de emissão.} \quad (43)$$

$$E_k = \frac{1}{\lambda_k} \quad \lambda_k = \frac{1}{E_k} \quad \text{comprimento de onda de excitação.} \quad (44)$$

Substituindo as equações (43) e (44) em (42) obtemos

$$S_F(\lambda_k) = R A_k P_{\lambda_k} \left[1 - \eta \frac{\lambda_k}{\lambda_e} \right] \quad (45)$$

Como o neodímio emite luz em vários comprimentos de onda, λ_e é calculado pelo valor médio.

$$\frac{1}{\lambda_e} = \sum_m \frac{b_m}{\lambda_m} \quad (46)$$

Onde os λ_i 's são as respectivas razões de decaimento, e cujo valor médio é:

$$\lambda_e = 1,014 \text{ } \mu\text{m}$$

IV.2. OBTENÇÃO DO VALOR DE η

Se tomarmos a equação (45), notaremos que para determinar o valor de η , devemos conhecer a sensibilidade R do sistema, o qual é um parâmetro difícil de ser calculado. Para contornar o problema, usaremos a aproximação usada por Rockley²² que oferece uma solução conveniente, isto é, medir o sinal fotoacústico para dois comprimentos de onda diferentes, sendo a razão entre eles dada por:

$$\frac{S_F(\lambda_i)}{S_F(\lambda_j)} = \frac{R A_i P_i}{R A_j P_j} \frac{[1 - \eta \frac{\lambda_i}{\lambda_e}]}{[1 - \eta \frac{\lambda_j}{\lambda_e}]} \quad (47)$$

Definindo o sinal fotoacústico normalizado de acordo com a expressão abaixo temos:

$$S_F^*(\lambda_k) = \frac{S_F(\lambda_k)}{A_k P_k} \quad (48)$$

onde

$$A_k = (1 - e^{-\beta \mu_s}) \quad (49)$$

Introduzindo a equação (48) em (47) obtemos:

$$\eta = \frac{[S_F^*(\lambda_i) - S_F^*(\lambda_j)] \lambda_e}{[S_F^*(\lambda_i) \lambda_j - S_F^*(\lambda_j) \lambda_i]} \quad (50)$$

onde as grandezas $S_F(\lambda)$ e P_K são obtidas experimentalmente, A_K é calculado desde que se conheça β e μ_s . Sendo λ_i e λ_j os respectivos comprimentos de onda de excitação.

Usamos como fonte de excitação as linhas de emissão 5145 e 4765 Å do laser de argônio modulada a frequência de 20Hz. Tomando os valores de $\alpha = 0,005 \text{ cm}^2/\text{s}^2$ e $\beta = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ para a matriz de vidro soda-lime, obtivemos o seguinte valor de η :

$$\eta = 0,87$$

que pode ser comparado com a tabela abaixo:

TABELA III

AMOSTRA	TÉCNICA FOTOACÚSTICA		OUTROS MÉTODOS	REFERÊNCIA
	GÁS - MICROFONE	PIZOELÉTRICO		
1% Nd ₂ O ₃	0.87±0.03	0.93±0.05	0.87	(21)

CAPÍTULO V

MÉTODO DE SEPARAÇÃO DE ESPECTROS NA FASE

V.1 - FASE DO SINAL FOTOACÚSTICO

O calor gerado em um ponto da amostra (profundidade x) gasta um tempo finito para propagar-se até a superfície e gerar sinal acústico. Este tempo é uma função do coeficiente de absorção e propriedades térmicas da amostra. Vários trabalhos foram feitos no sentido de mostrar a dependência do sinal fotoacústico com a profundidade x , onde ocorre a absorção, possibilitando fazer um perfil de profundidade, ou microscopia óptica variando-se a frequência de modulação (ω), obtendo-se assim o espectro fotoacústico de cada camada. O. Pessoa²³ utilizou uma frequência de modulação fixa como técnica alternativa, mostrando que o sinal fotoacústico detectado é o resultado das contribuições de calor gerado pelas duas camadas sobrepostas A e B conforme fig. 14.

O calor gerado na camada B gastará um tempo maior para atingir a superfície da amostra do que na camada A, porque as camadas possuem diferentes tempos de difusão térmica, o que provoca um deslocamento de fase entre os dois sinais.

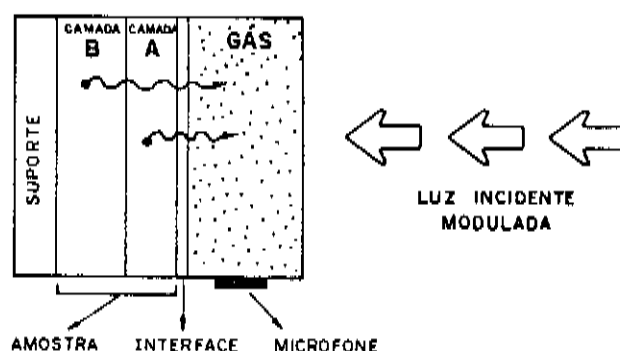


Fig. 14 - No caso de uma amostra de duas camadas, o sinal de cada camada atinge a superfície da amostra com fase distinta, correspondendo a fase do sinal de uma camada fina absorvedora de profundidade x .

V.2. MÉTODO DAS DUAS FASES

O método das fases, parte da medida de um sinal $S_0(\lambda)$ e outro em quadratura $S_{90}(\lambda)$, utilizando dois amplificadores / sintonizados conforme arranjo experimental da fig.8. Sendo o sinal fotoacústico representado através de um vetor fig.7, podemos escrever.

$$S_F^2 = S_0^2 + S_{90}^2 \quad (51)$$

e

$$\theta_F = \text{tg} \frac{S_{90}}{S_0} \quad (52)$$

Supondo que se conheça os espectros individuais de cada camada A e B, é possível efetuar a composição dos espectros para várias fases θ através da seguinte equação:

$$S(\lambda) = S_0 \cos \theta + S_{90} \sin \theta \quad (53)$$

Introduzindo valores de θ no programa computacional, este calculará a fase do sinal fotoacústico e traçará o espectro fotoacústico referente a fase calculada. Assim através do comportamento das curvas obtidas para várias fases calculadas é possível selecionar quais as fases θ_1 e θ_2 que reproduzem os espectros das camadas individuais.

Se no ângulo θ_1 , o espectro da camada A é reproduzido, saberemos então que o sinal da camada B estará na fase $\theta_B = \theta_1 \pm 90^\circ$. Análogamente se no ângulo θ_2 obtemos o espectro da camada B, significa que o sinal de A estará em $\theta_A = \theta_2 \pm 90^\circ$ fig. 15. Este método permite encontrar as fases dos sinais de cada camada, e portanto a diferença de fase ϕ entre eles.

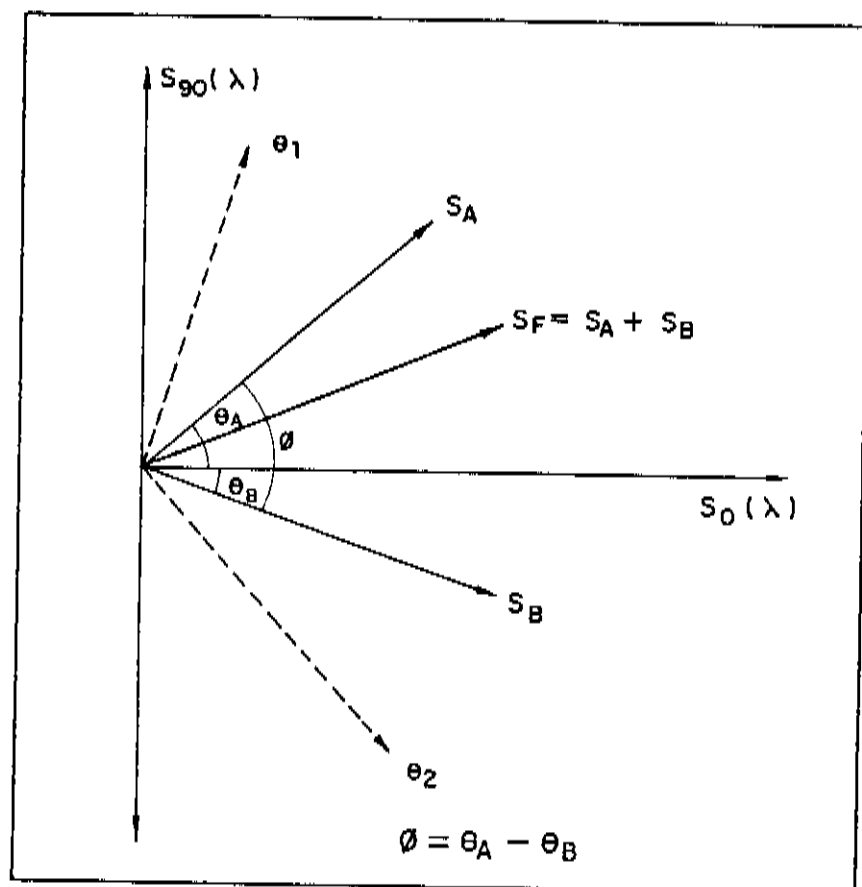


Fig. 15 - Sinais das Camadas e suas Separações: é mostrado os sinais S_A e S_B de duas camadas diferentes, cuja adição fornece o sinal fotoacústico S_F medido. O método de separação de espectros na fase, identifica a fase θ_A em que está o sinal S_A , a partir da composição na fase θ_2 na qual todas as características espectrais de S_A desaparecem, o mesmo procedimento é aplicado para o sinal S_B .

Por outro lado, o sinal acústico é visto como sendo a soma vetorial das contribuições de A e B com um ângulo θ entre eles. Efetuando uma variação de fase no sinal é possível observar a contribuição de cada sinal em separado.

A fase do sinal fotoacústico é portanto uma média ponderada das fases de todos os pontos dentro do comprimento de difusão térmica. Se houver duas camadas superpostas existirá uma fase θ_B na qual o sinal da camada inferior será detectado e corresponderá à média ponderada das fases de todos os pontos da camada inferior que contribui para o sinal fotoacústico.

CAPÍTULO VI

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE SEPARAÇÃO DE ESPECTROS NA FASE EM VIDROS DOPADOS COM ÍONS METÁLICOS

No capítulo anterior foi apresentado o método de separação de espectros na fase, o qual agora será aplicado a uma matriz de vidro dopada com dois óxidos tabela II. Veremos que os espectros obtidos por esse método são idênticos aqueles obtidos quando a matriz é dopada com um único óxido, mostrando assim a aplicabilidade do método em material amorfo. Assumindo que a matriz contém dois centros de absorção A e B devido a cada um dos óxidos, associados a esses centros de absorção estão os tempos de relaxação térmica não radiativo τ_A e τ_B conforme veremos no capítulo VII.

O sinal fotoacústico detectado é o resultado da soma das contribuições dos sinais de cada centro S_A e S_B . O calor gerado nestes dois centros possui um tempo finito para alcançar a superfície da amostra (interface amostra - gás) e gerar sinal acústico. Comparando com a amostra de duas camadas abordada no capítulo anterior, agora a defasagem no tempo de propagação do calor é considerado como sendo uma função do coeficiente de absorção óptica, tempo de relaxação não radiativo (tempo que o centro de absorção gasta para gerar calor) e o tempo de difusão térmica na amostra. A defasagem entre os dois sinais A e B será atribuída principalmente à diferença existente entre os tempos de relaxação térmica não radiativo.

Como consequência dessa diferença de tempo haverá uma diferença de fase ϕ entre os dois sinais. Logo o sinal resultante $\vec{S}_F$ deve ser visto como a soma dos dois vetores $\vec{S}_0$ e

S_{90}^+ equação (53) correspondendo aos sinais A e B com uma diferença de fase ϕ entre eles.

O espectro fotoacústico é composto, efetuando-se no microcomputador uma varredura para obter o ângulo θ no qual somente um dos centros de absorção A ou B é reproduzido. Procedendo desta maneira obtém-se o ângulo de separação para cada centro de absorção, sem a necessidade de fazer uma nova aquisição de dados ou dependência de frequência.

VI. 1. ANÁLISE DOS ESPECTROS

As amostras utilizadas Co : Cr e Cu : Cr estão caracterizadas na tabela II, capítulo III. Os resultados mostrados a seguir correspondem a uma frequência de modulação de 90 Hz.

As figs. 16 e 17 mostram a composição do espectro de absorção da amostra Co:Cr em vários ângulos de fase. A fig. 18 mostra que o sinal a 54° reproduz somente o espectro do cromo (Cr^{6+}) com sua banda de absorção característica a 380 nm. A fig. 19 mostra que o sinal a -75° reproduz o espectro do cobalto (Co^{2+}) com seus picos de absorção a 590nm e 760nm e uma banda de absorção larga entre 650 e 700nm. Como o sinal a 54° é somente devido a absorção do cromo, significa que ele está a 90° do sinal do cobalto, logo podemos afirmar que o cobalto está no ângulo -36° em relação a S_0 . Similarmente como a -75° o sinal é unicamente devido a absorção do cobalto, podemos afirmar que o cromo está no ângulo 15° , esses resultados são mostrados na fig. 20. Com isso mostramos ser possível separar os espectros de absorção do cromo e cobalto utilizando o método de separação de espectros na fase, com uma diferença de fase de 51° entre eles.

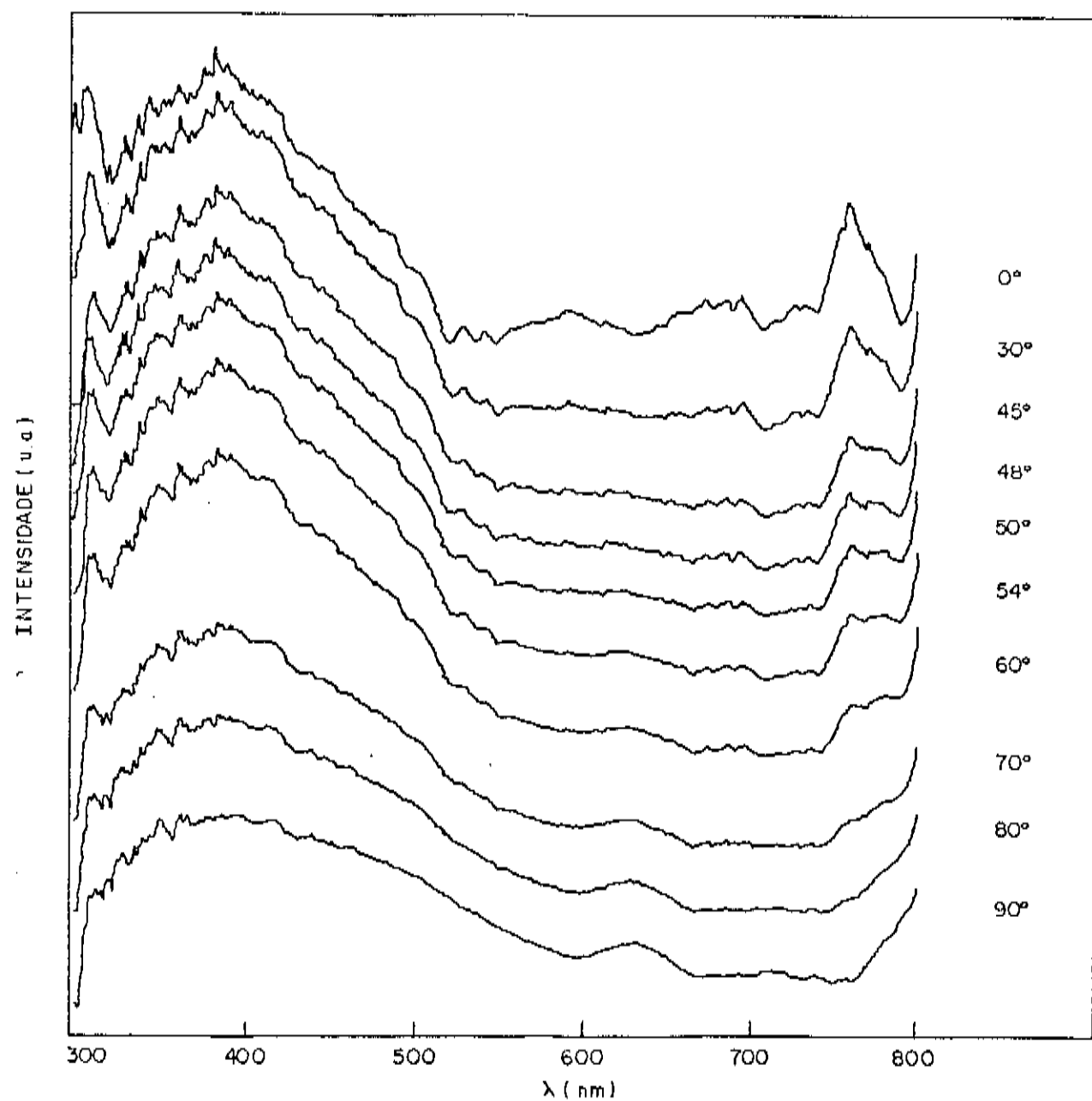


Fig. 16 - Composição do espectro de absorção fotoacústica do vidro soda-lime dopado com Co - Cr, $\nu_c = 90$ Hz (ângulos de fase positiva).

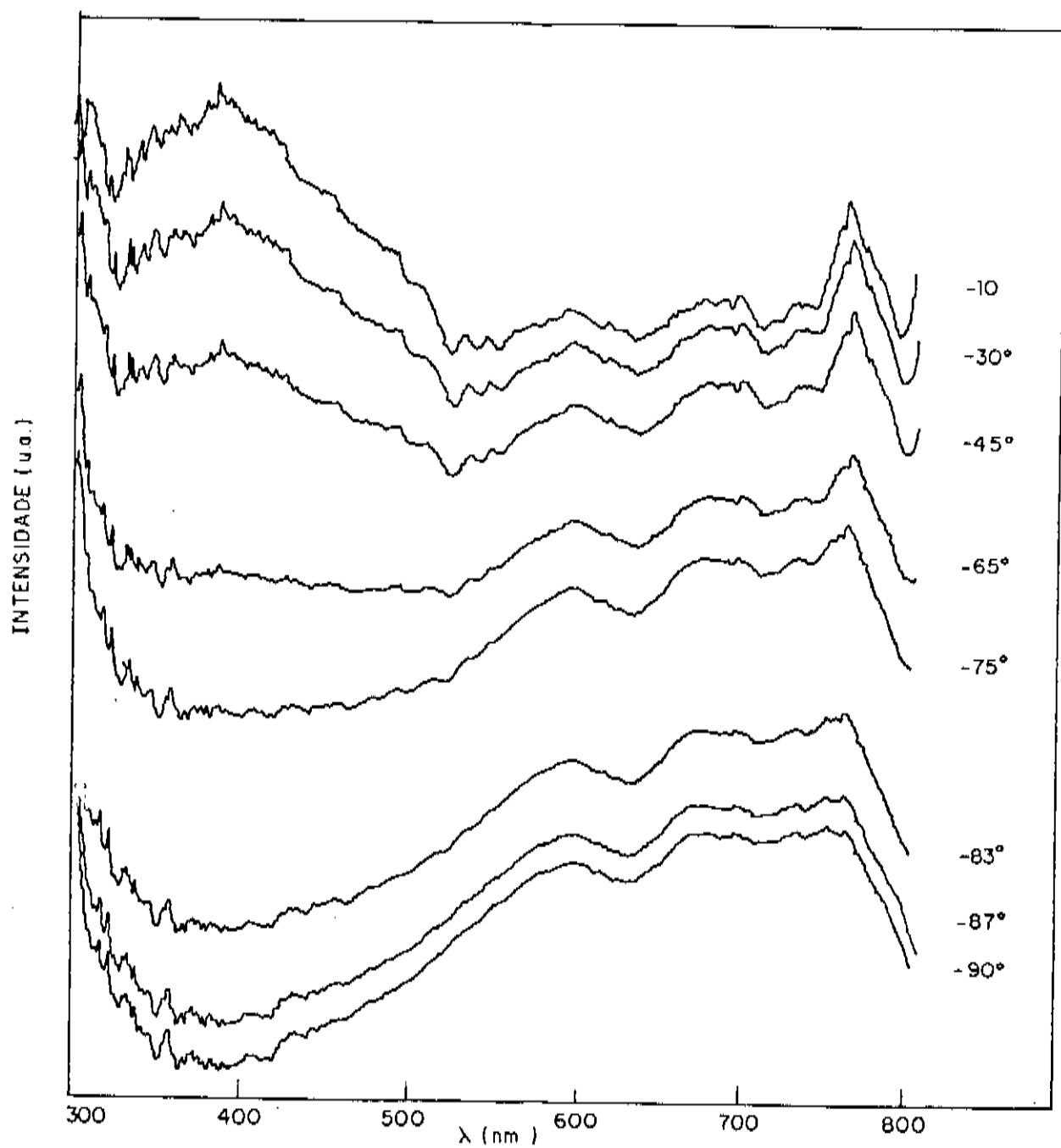


Fig. 17 - Composição do espectro de absorção fotoacústica do vidro soda -
-lime dopado com Co - Cr, $\nu_c = 90$ Hz (ângulos de fase negativa).

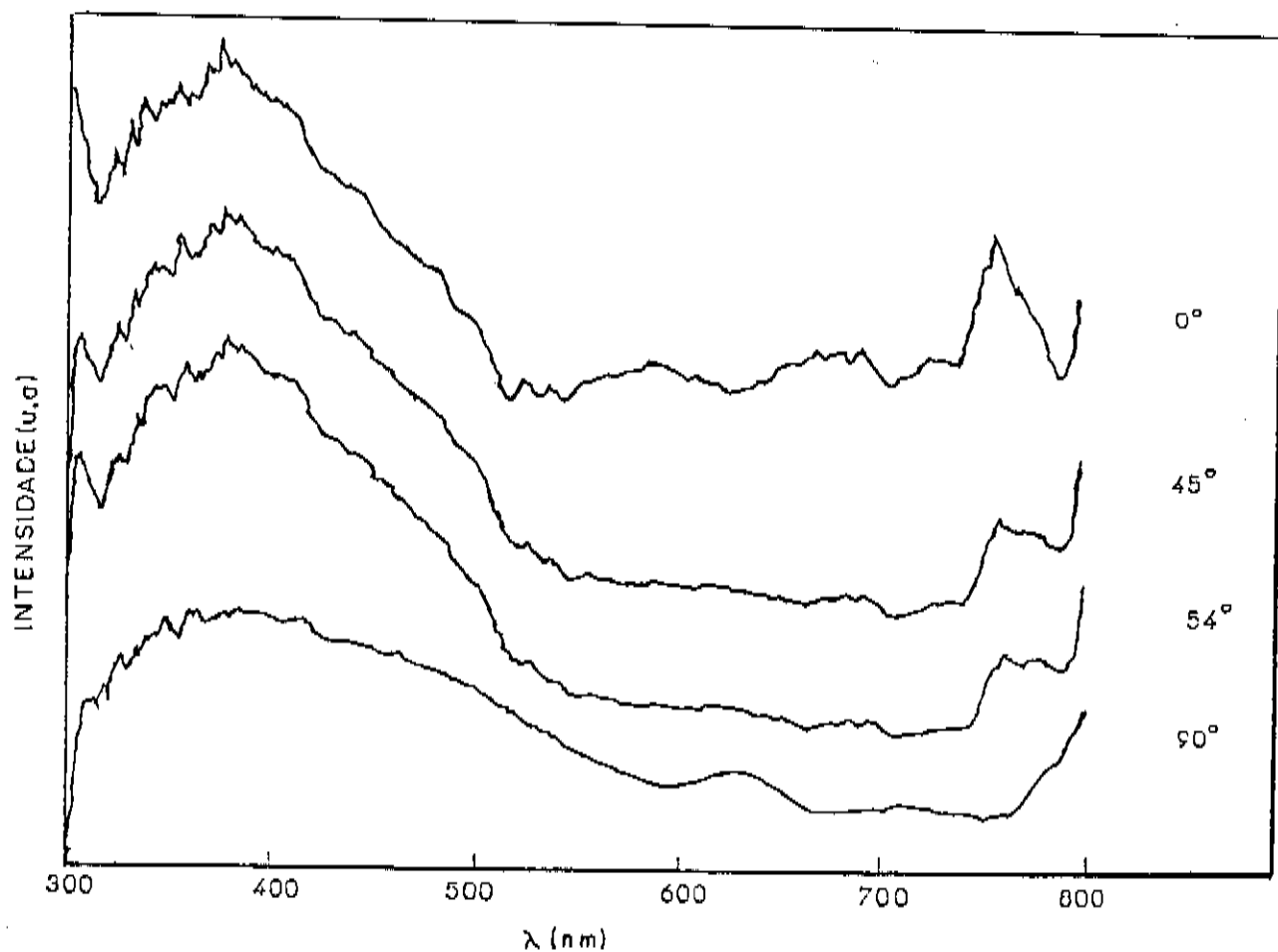


Fig. 18 - Espectro de absorção fotoacústica do vidro soda-lime dopado com Co - Cr, para uma frequência de modulação 90 Hz, a 54° somente o espectro do íon Cr^{6+} é obtido.

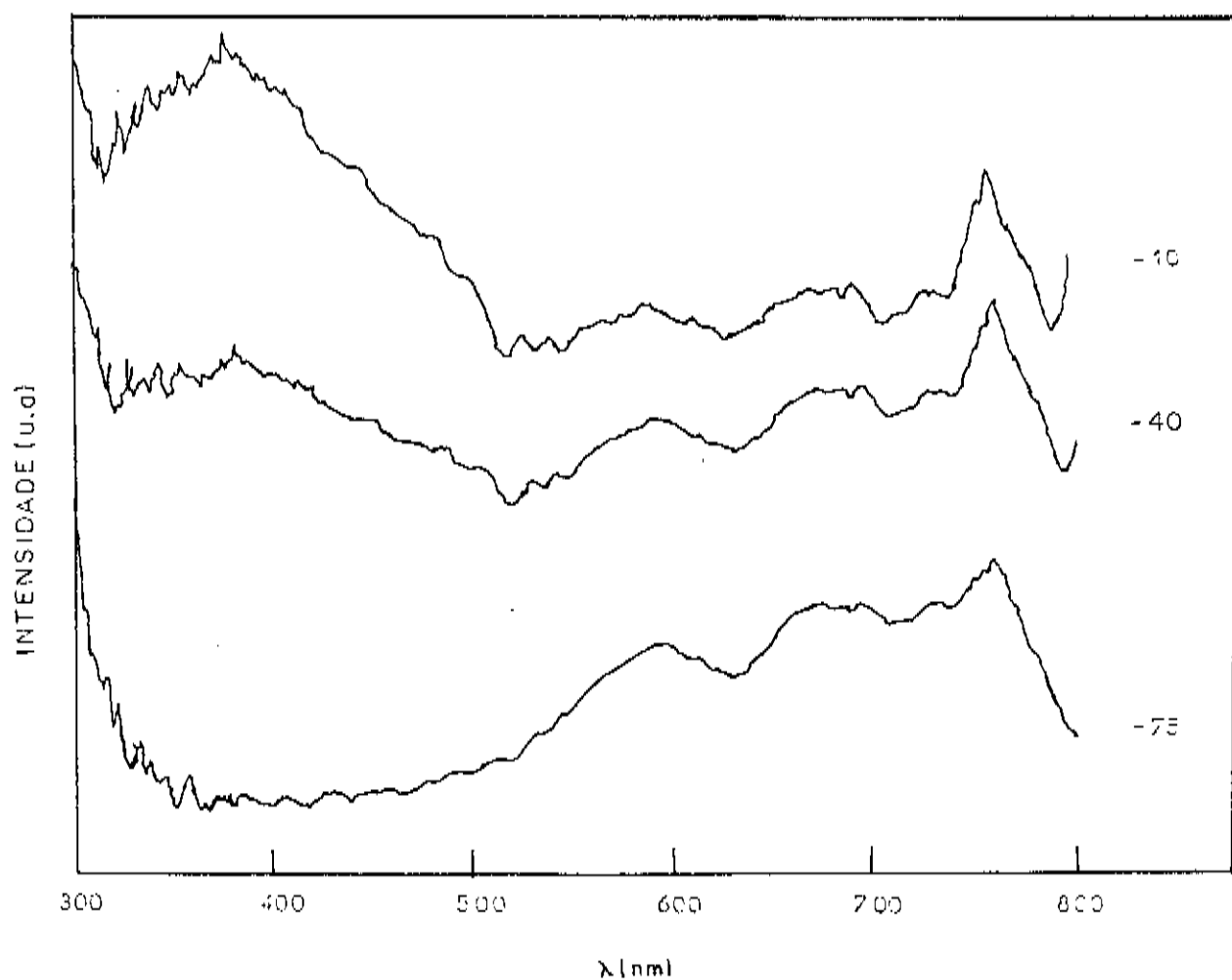


Fig. 19 - Espectro de absorção fotoacústica do vidro soda-lime dopado com Co - Cr, para uma frequência de modulação 90 Hz, a -75° somente o espectro do íon Co^{2+} é obtido.

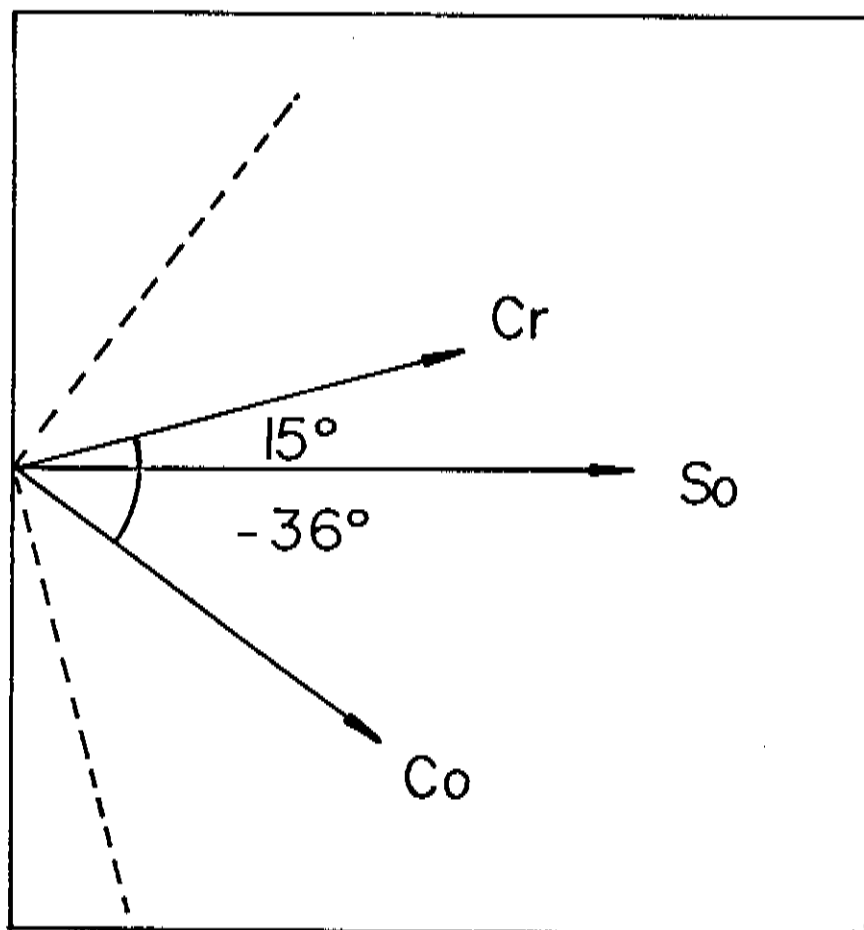


Fig. 20 - Ângulos de separação dos espectros de absorção fotoacústica devida às contribuições dos íons Co^{2+} e Cr^{6+} , para $\nu_c = 90$ Hz.

As figs. 21 e 22 mostram os resultados da composição dos espectros de absorção fotoacústica da amostra Cu : Cr para vários ângulos de fase, enquanto a fig. 23 mostra que o sinal a 72° reproduz o espectro típico do cobre (Cu^{2+}) com sua banda de absorção estendendo-se de 500 a 700 nm centrada em aproximadamente 600 nm. A fig. 24 mostra que a -70° o espectro do cromo (Cr^{6+}) é reproduzido. Utilizando o mesmo procedimento feito para amostra Co: Cr, podemos concluir que as contribuições devidas ao Cr e Co estão nos ângulos -18° e 20° respectivamente mostrado na fig. 25.

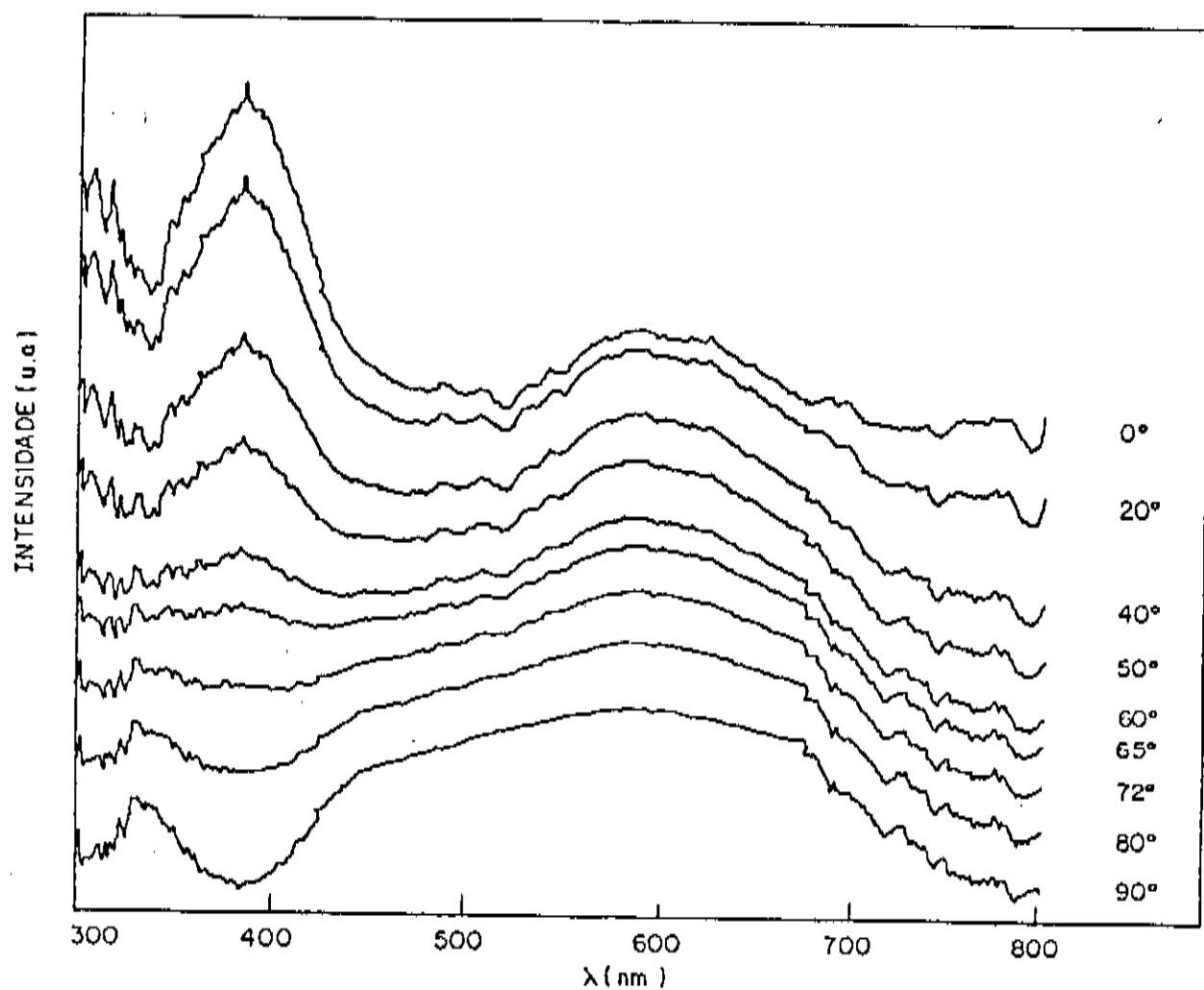


Fig. 21 - Composição do espectro de absorção fotoacústica do vidro soda-lime dopado com Cu - Cr, $\nu_c = 90$ Hz (ângulos de fase positiva).

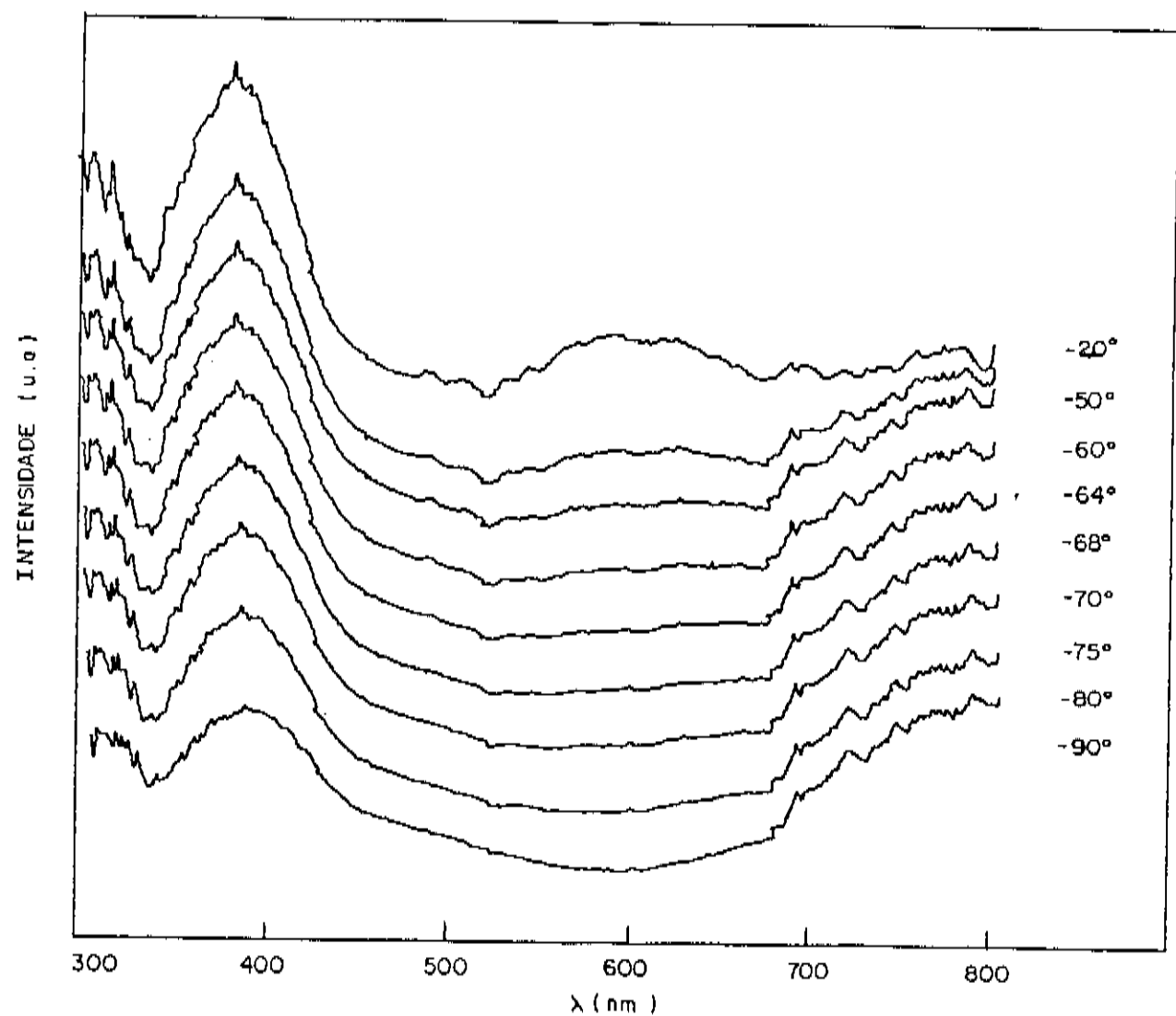


Fig. 22 - Composição do espectro de absorção fotoacústica do vidro soda-lime dopado com Cu - Cr, $\nu_c = 90$ Hz (ângulos de fase negativa).

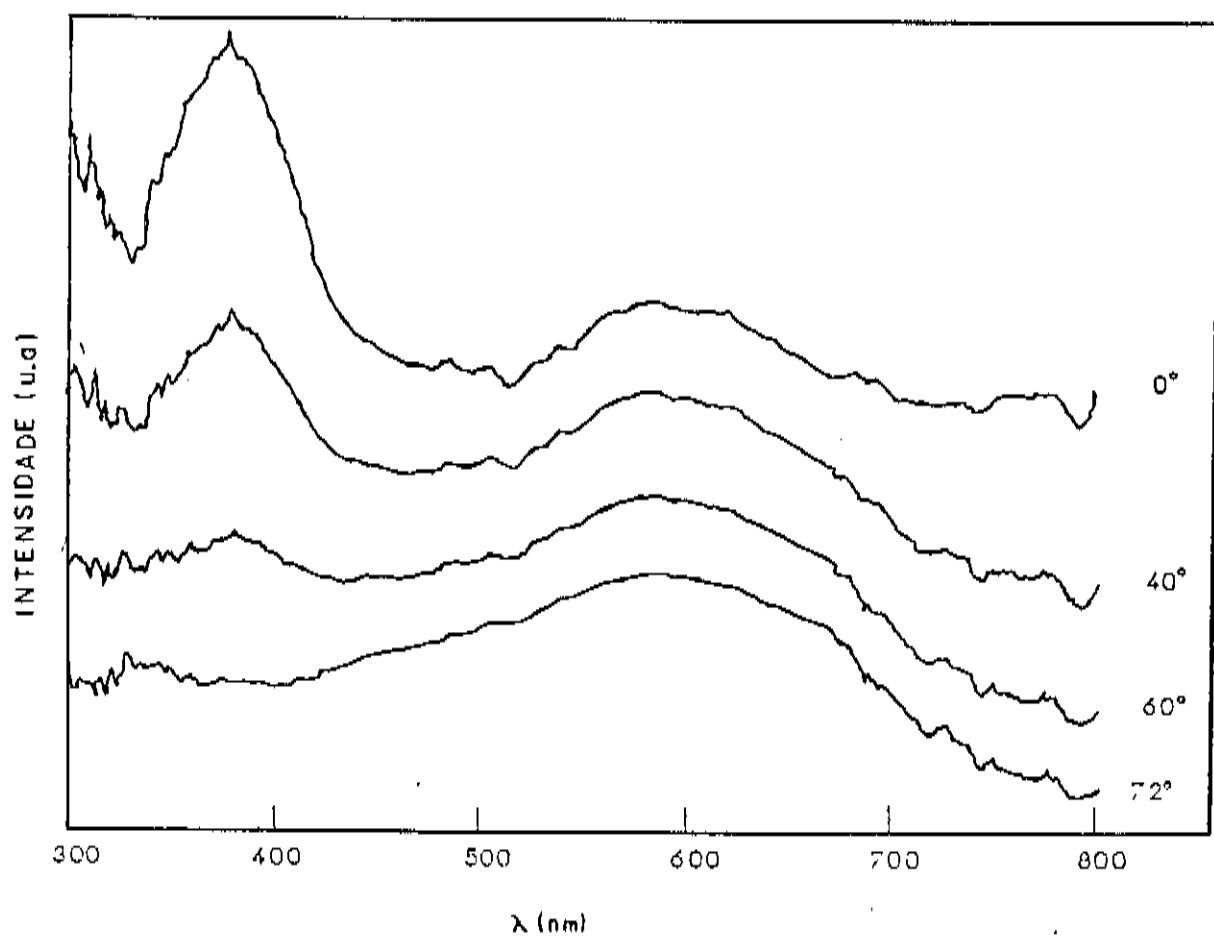


Fig. 23 - Espectro de absorção fotoacústica do vidro soda-líme dopado com Cu - Cr, para uma frequência de modulação 90 Hz, a 72° somente o espectro do íon Cu^{2+} é obtido.

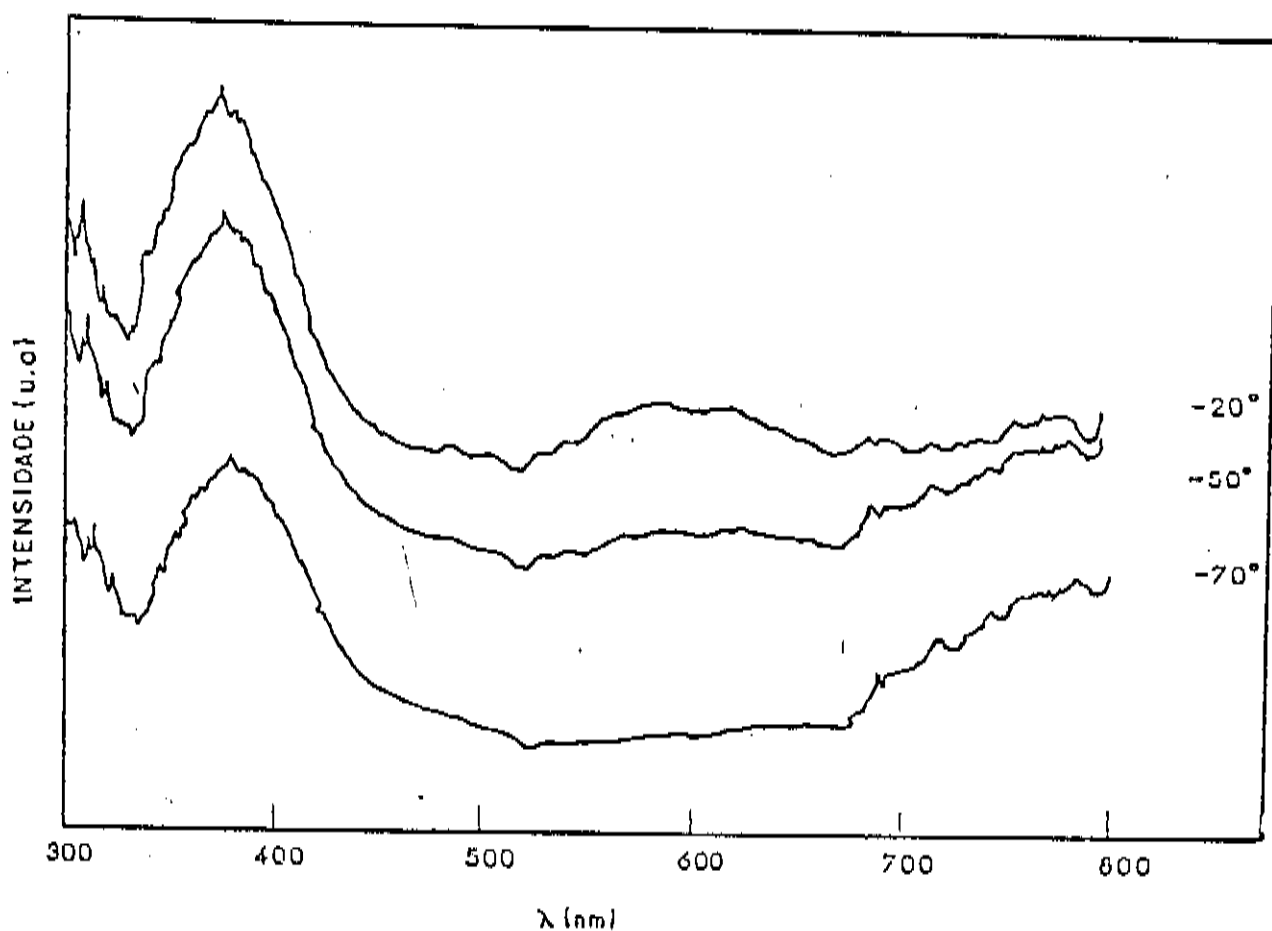


Fig. 24 - Espectro de absorção fotoacústica do vidro soda-lime dopado com Cu - Cr, para uma frequência de modulação 90 Hz, a -70° somente o espectro do íon Cr^{6+} é obtido.

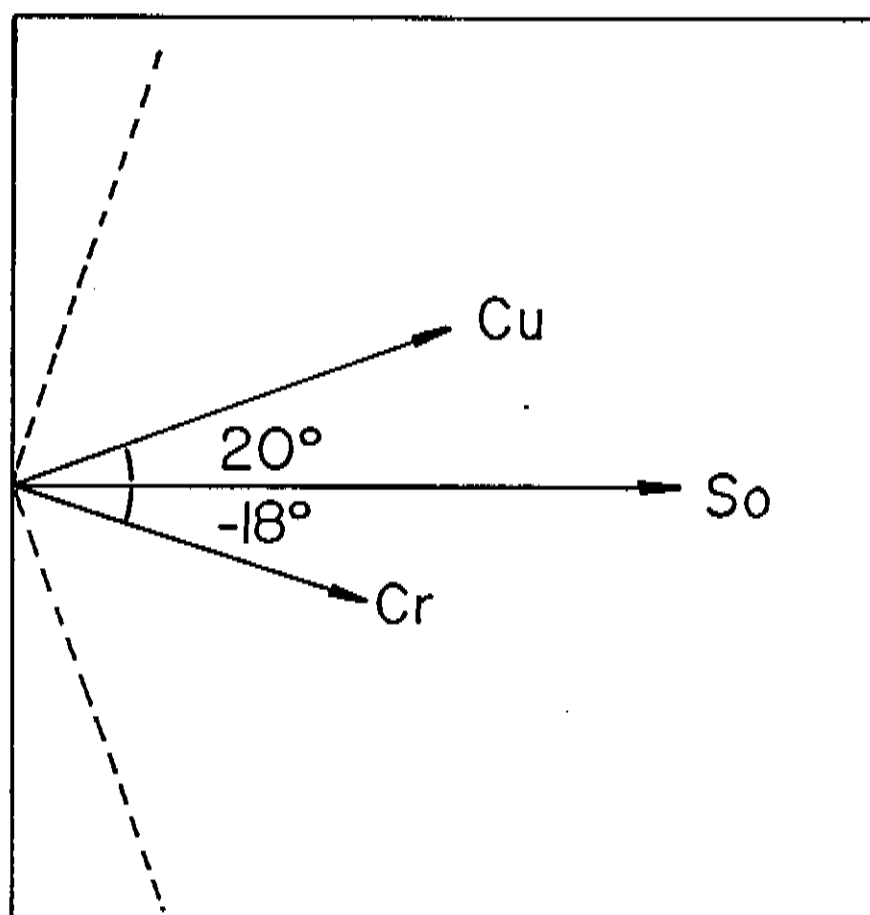


Fig. 25 - Ângulos de separação dos espectros de absorção fotoacústica devido as contribuições dos íons Cu^{2+} e Cr^{6+} , para $\nu_c = 90$ Hz.

Com o propósito de fazer uma comparação nos resultados obtidos a 90 Hz, repetimos a experiência a 25 Hz onde os resultados são mostrados a seguir. Como esperávamos, obtivemos espectros semelhantes aqueles a 90 Hz, mudando apenas o ângulo de separação o que também era esperado pois μ_s varia muito pouco.

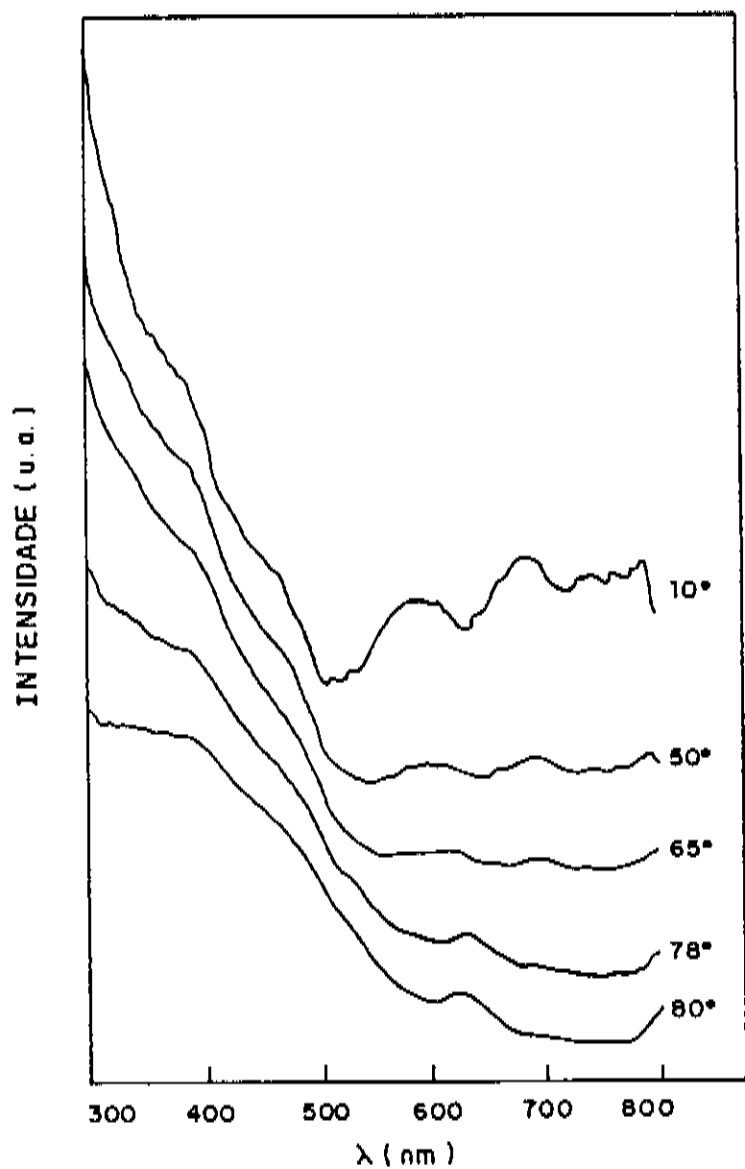


Fig. 26 - Espectro de absorção fotoacústica do vidro soda-líme dopado com Co - Cr, para $\theta = 78^\circ$. Somente o espectro do íon Cr^{6+} é obtido, $\nu_c = 25 \text{ Hz}$.

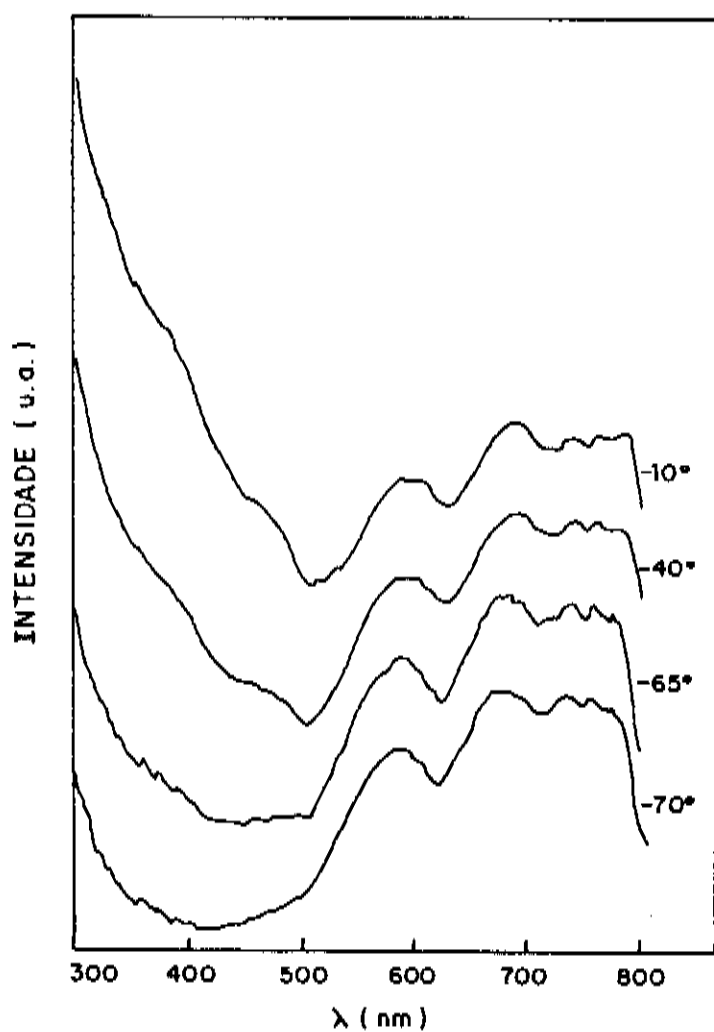


Fig. 27 - Espectro de absorção fotoacústica do vidro soda-líme dopado com Co - Cr, para $\theta = -65^{\circ}$. Somente o espectro do íon Co^{2+} é obtido, $\nu_c = 25$ Hz.

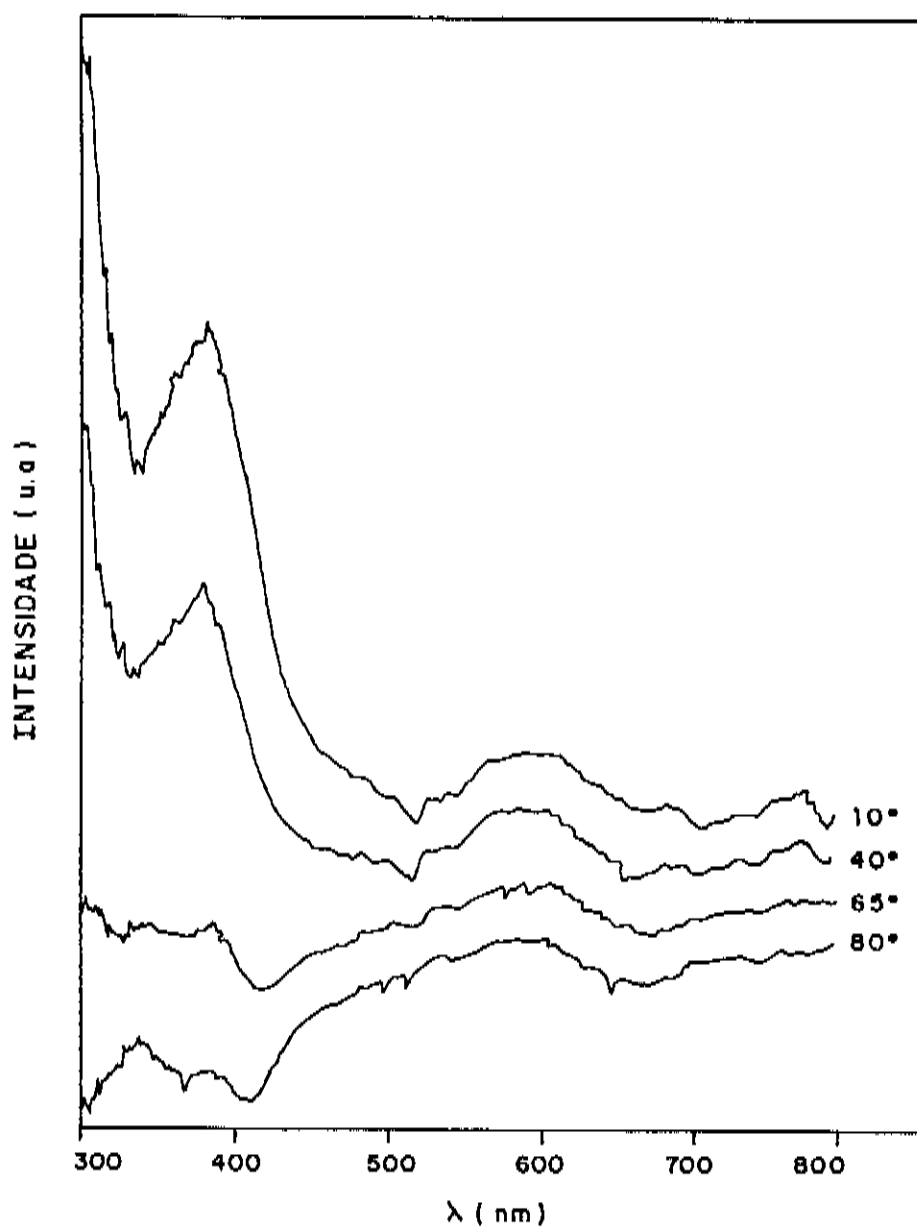


Fig. 28 - Espectro de absorção fotoacústica do vidro soda-líme dopado com Cu - Cr, para $\theta = 65^\circ$ somente o espectro do Ion Cr^{6+} é obtido, $\nu_c = 25 \text{ Hz}$.

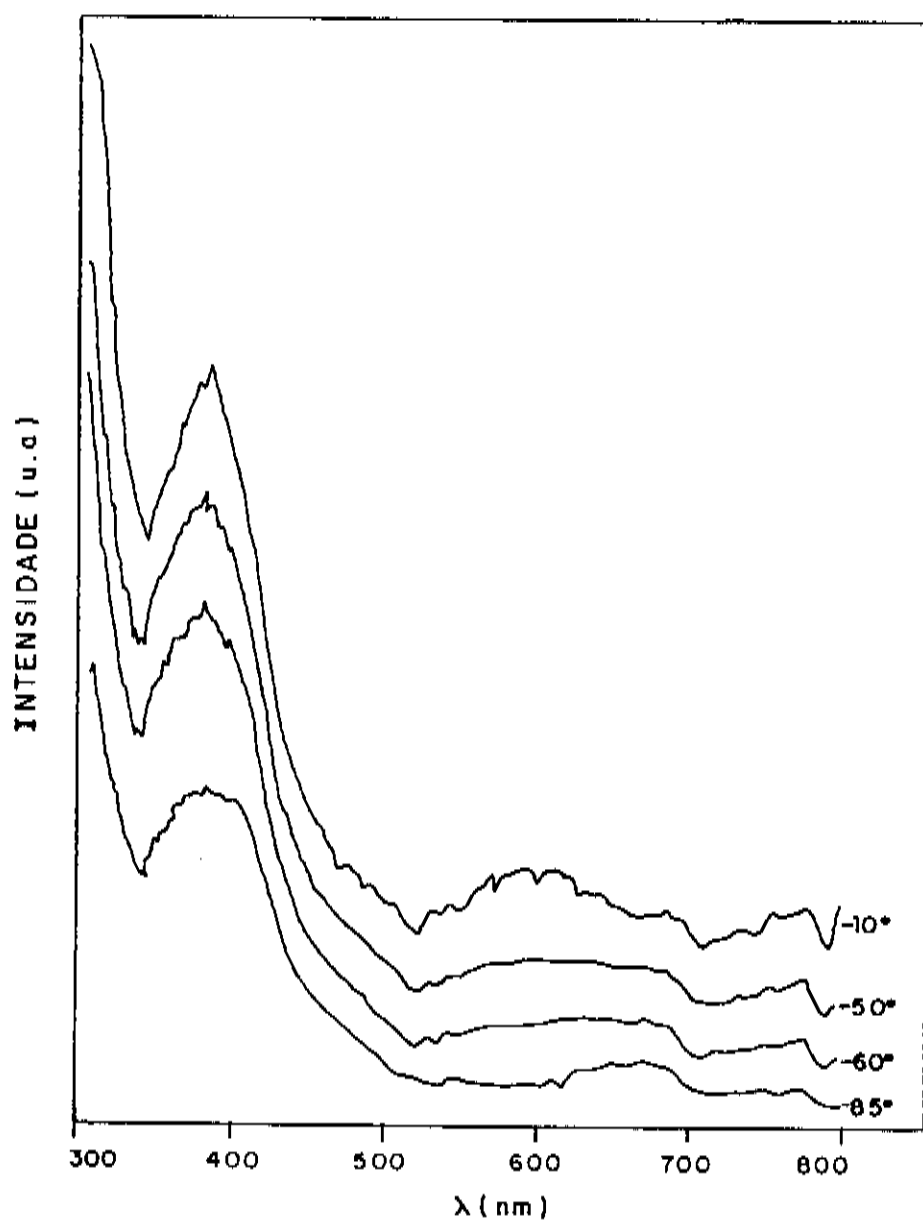


Fig. 29 - Espectro de absorção fotoacústica do vidro soda-líme dopado com Cu - Cr, para $\theta = -85^{\circ}$. Somente o espectro do íon Cu^{2+} é obtido, $\nu_c = 25 \text{ Hz}$.

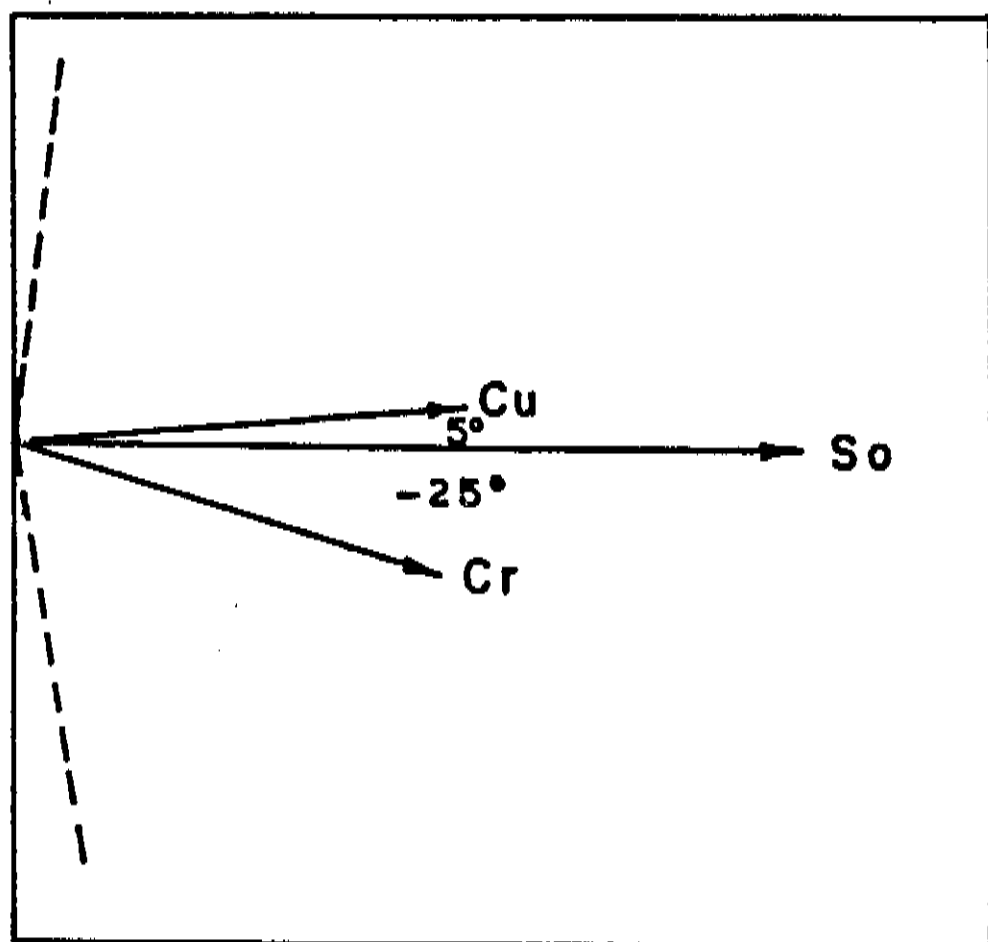


Fig. 30 - Ângulos de separação dos espectros fotoacústicos devido às contribuições dos íons Cu^{2+} e Cr^{6+} para frequência $\nu_c = 25$ Hz.

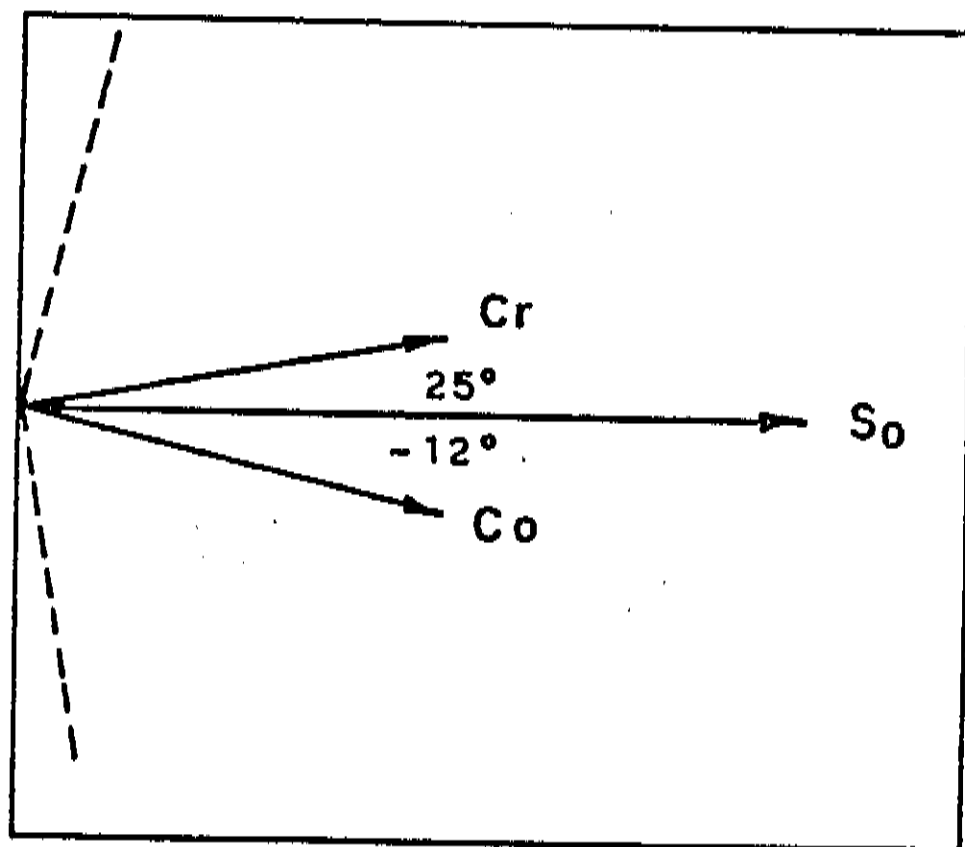


Fig. 31 - Ângulos de separação dos espectros fotoacústico devido às contribuições dos íons Co^{2+} e Cr^{6+} para frequência de 25 Hz.

VI.2·COMPARAÇÃO COM OS ESPECTROS DE ABSORÇÃO CONVENCIONAL

Pode ser visto claramente através da análise comparativa entre os espectros obtidos a 90 e 25 Hz, que eles são idênticos, mostrando assim a grande potencialidade do método. As fig. 32, 33 e 34 mostram os espectros de absorção convencional do cromo, cobre e cobalto, respectivamente. Individualmente estes são idênticos aqueles separados na fase.

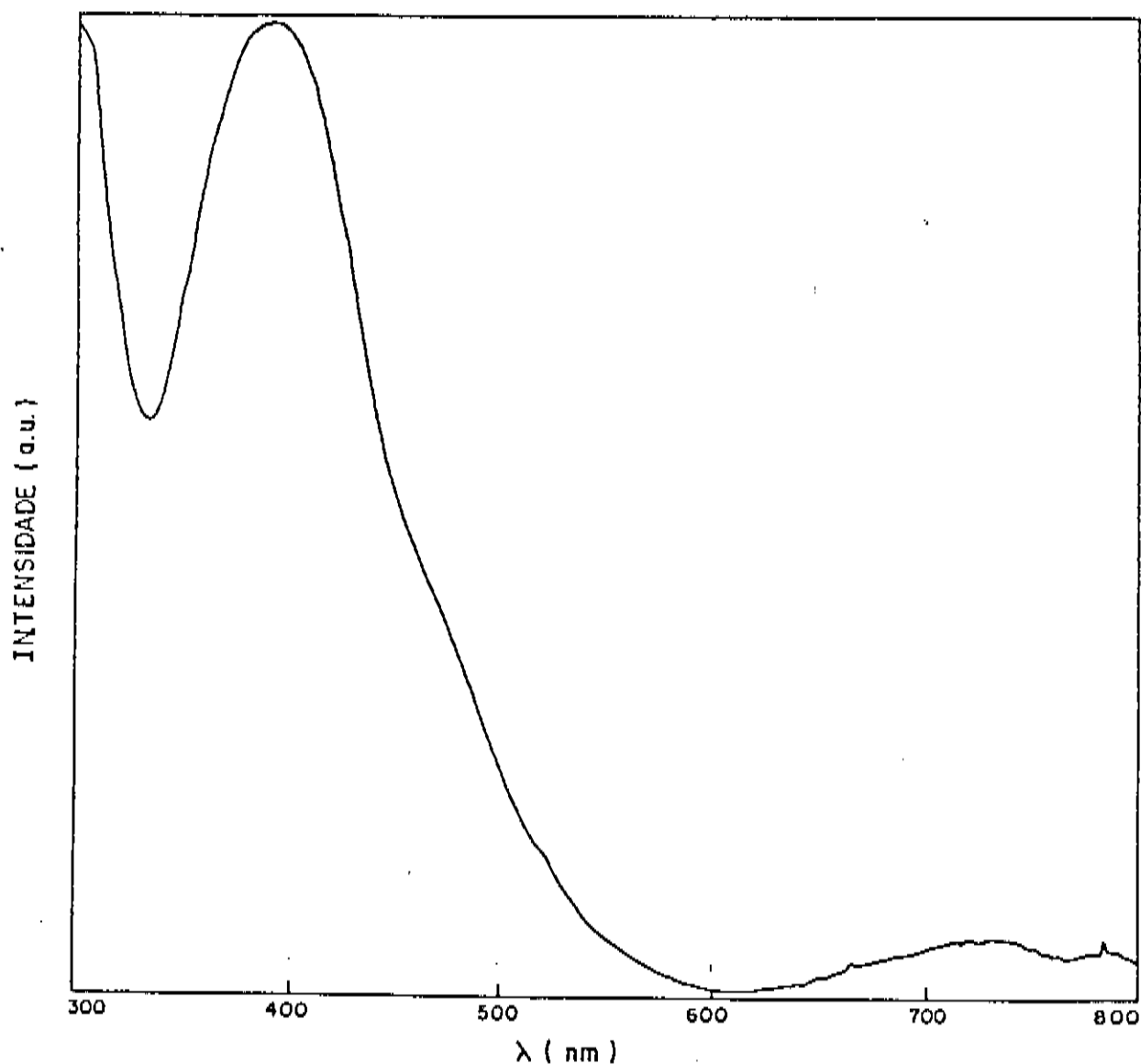


Fig. 32 - Espectro de absorção do cromo: Amostra 0,8% CrO_3 para $\nu_c = 10 \text{ Hz}$.

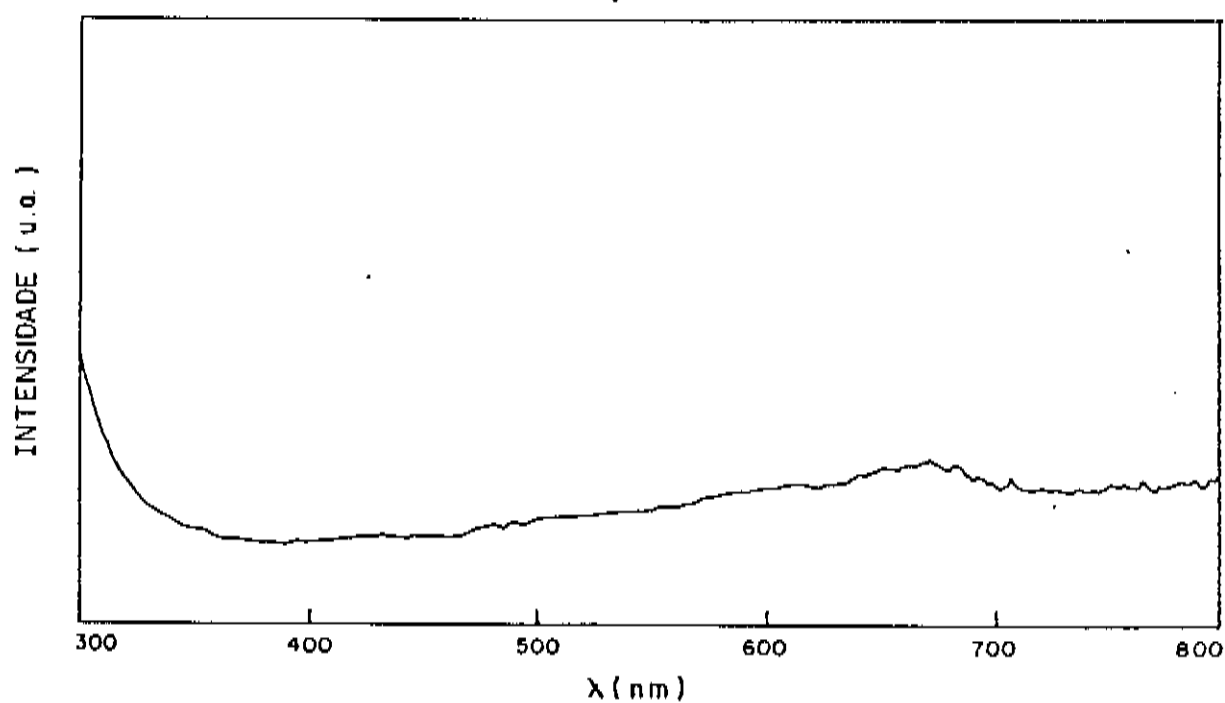


Fig. 33 - Espectro de absorção do cobre. Amostra 0,8% CuO para $\nu_c = 10$ Hz.

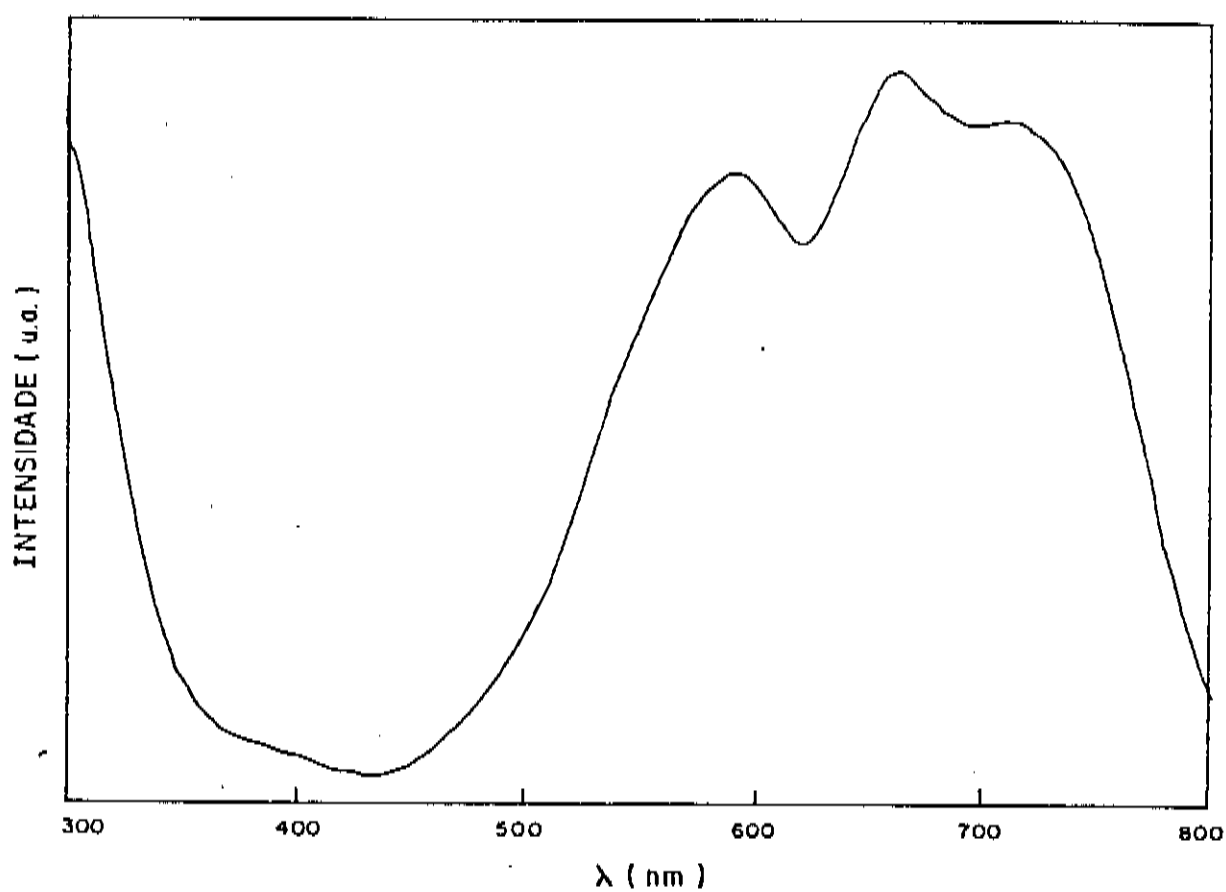


Fig. 34 - Espectro de absorção do cobalto. Amostra 1% CoO para $\nu_c = 10$ Hz.

CAPÍTULO VII

CÁLCULO DOS TEMPOS DE RELAXAÇÃO TÉRMICA

A fase do sinal fotoacústico pode proporcionar informações sobre os tempos de relaxação associado aos processos de desexcitação não radiativo. Merkle²⁴ e Peterson²⁵ usaram a espectroscopia fotoacústica para realizar esses cálculos. Em um sistema simples de dois níveis de energia, o tempo de vida do estado excitado τ^{-1} (tempo gasto no processo de transferência de energia) é dado por $\tau^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1}$ onde τ_r^{-1} e τ_{nr}^{-1} representam os tempos de decaimento radiativo, e não radiativo respectivamente. No caso da radiação modulada é possível calcular τ^{-1} através da medida da intensidade ou fase do sinal fotoacústico.

Assumindo que nosso sistema, seja constituído por dois níveis de energia. Haverá uma fina camada de absorção a uma profundidade x no qual a densidade de energia absorvida (segundo a lei de Beer) é dado por:

$$W(x,t) = \frac{1}{2} \beta I_0 \exp(-\beta|x|) \exp i\omega t \quad (54)$$

veja equação (17).

A equação (54) representa a fração de energia absorvida pelo estado excitado, logo a taxa de variação de energia $E(x,t)$ poderá ser escrita na seguinte forma.

$$\frac{dE(x,t)}{dt} = W(x,t) - \frac{E(x,t)}{\tau} \quad (55)$$

cuja solução será

$$E(x,t) = A(x) \tau \operatorname{Re} \left(\frac{e^{i\omega t}}{1 + i\omega\tau} \right) \quad (56)$$

o processo de decaimento não radiativo está relacionado com a fonte de calor $Q(x,t)$ em consequência do processo de transferência de energia, e pode ser escrito da seguinte forma:

$$Q(x,t) = \frac{\phi^{nr}}{\tau} E(x,t) = \frac{1}{2} \phi^{nr} I_0 \beta \exp(-\beta|x|) \operatorname{Re} \left(\frac{e^{i\omega t}}{1 + i\omega\tau} \right) \quad (57)$$

e representa a fonte de calor responsável pelas flutuações periódicas de temperatura na amostra a qual é transferida para o gás no interior da célula segundo a equação da condução de calor, equação (18). Usando uma simplificação na equação usada por Rosencwaig e Gersho a qual assume que a pressão no gás seja uniforme. Essa simplificação nos possibilita obter uma expressão analítica que descreve a pressão no interior da célula fotoacústica.

A equação da condução do calor para a amostra sólida será:

$$\frac{\partial^2 T_s(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s}{\partial t}(x,t) = \frac{Q(x,t)}{k_s} \quad (58)$$

(veja a equação (14))

$$\frac{\partial^2 T_i(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial T_i}{\partial t}(x,t) = 0 \quad (59)$$

para as outras regiões da célula:

Podemos obter a solução da equação (58) em função do tempo e frequência de modulação, usando as transformadas de Fourier ou Laplace, onde o sinal fotoacústico é dado pela se

guinte expressão:

$$\langle P_g(t, \omega) \rangle = \left(\frac{P_o I_o}{2 K_s T_o} \frac{\phi^{nr} \beta}{\lambda} \right) \operatorname{Re} \left[\frac{\exp[i(\omega t - \pi/4)]}{\sqrt{2} a_g (1+i\omega\tau) (\beta^2 - \sigma_s^2)} \right] \cdot \Lambda$$

onde

$$\Lambda = \left[\frac{(r-1)(b+1)\exp(\sigma_s \ell) - (r+1)(b-1)\exp(-\sigma_s \ell) + 2(b-r)\exp(-\beta \ell)}{(b+1)\exp(\sigma_s \ell) + (b-1)\exp(-\sigma_s \ell)} \right] \quad (60)$$

Ao ponto de vista do cálculo dos tempos de relaxação térmica, isto é, do deslocamento de fase do sinal fotoacústico em relação à frequência de modulação da luz incidente, é obtido analisando as partes real e imaginária da equação (60), de acordo com RG⁹, e definindo

$$\langle P_g(t, \omega) \rangle \equiv \operatorname{Re} \{ H \exp[i(\omega t - \pi/4)] \} \equiv \operatorname{Re} \{ h \exp[(i\omega t - \pi/4) - \theta] \} \quad (61)$$

sendo que

$$H = H_1 + i H_2 = h \exp(-i\theta) \quad (62)$$

onde o deslocamento de fase em relação a modulação da luz incidente é dado por .

$$\phi = \pi/4 + \theta \quad (63)$$

Podemos escrever

$$\theta = \operatorname{tg}^{-1} [-(H_2/H_1)] \quad (64)$$

Analizando a equação (60), notamos claramente que: o deslocamento de fase depende de vários parâmetro da amostra, por exemplo, coeficiente de absorção óptica, dimensão, razão

entre as propriedades térmicas da amostra e do suporte, tempo de relaxação não radiativo e frequência de modulação da luz.

Em certos casos limites θ poderá estar relacionado diretamente com τ , por outro lado do ponto de vista experimental uma amostra opaca e termicamente grossa, como o vidro dopado com óxidos, o deslocamento de fase é dado pela seguinte equação:

$$\theta(\beta, \tau, \omega) = \operatorname{tg}^{-1}(\omega\tau_{\beta}) + \operatorname{tg}^{-1}(\omega\tau) - \operatorname{tg}^{-1}\left[\frac{1}{1+(2\omega\tau_{\beta})^{1/2}}\right] \quad (65)$$

$$\text{onde } \tau_{\beta} = (1/\beta^2 \alpha_s). \quad (66)$$

Para frequências de modulação onde $\mu_s \gg l_{\beta}$ e $\omega\tau_{\beta} \approx 0$ teremos

$$\theta(\tau, \omega) = \pi/4 + \operatorname{tg}^{-1}(\omega\tau) \quad (67)$$

O segundo termo da equação (65) corresponde à contribuição devido ao processo de relaxação não radiativo o qual aumenta / com o aumento da frequência de modulação, enquanto que o terceiro termo representa a contribuição devido a difusão térmica dentro do comprimento de difusão térmica, e varia em oposição ao aumento da frequência de modulação, não contribuindo para o deslocamento de fase em altas frequências. Quando uma amostra não saturada é caracterizada como sendo opaca e termicamente grossa, e quando os processos de relaxação não radiativo são dominantes, o tempo de relaxação térmica é obtido através do ângulo de fase dado por:

$$\operatorname{tg} \theta = \omega\tau \quad (68)$$

Em contraste quando a difusão térmica é o processo dominante o deslocamento de fase é dado por

$$\operatorname{tg} \theta = - \frac{1}{1 + (2 \omega \tau_{\beta})^{1/2}} \quad (69)$$

Cabe aqui fazer uma observação no que tange a interpretação física de τ . Como menciona Cottrell e outros²⁶, o tempo de relaxação τ medido fotoacusticamente não necessita ser o tempo daquele particular nível de energia excitado mas o tempo de vida médio entre todos os estados no qual durante o processo de desexcitação geram calor. Sendo assim τ representa o valor médio dos tempos para gerar calor, somente quando temos um único nível de energia dominante é que τ medido corresponde ao tempo de relaxação deste nível.

Introduzindo o ângulo θ , que corresponde ao ângulo de separação dos espectros figuras 20, 25, 30 e 31 na equação (65), e levando em conta que o primeiro termo desta equação é nulo, obtém-se diretamente o valor dos tempos de decaimento não radiativo, como mostra a tabela IV.

A tabela IV descreve os resultados experimentais mostrando os ângulos de fase para os íons Co^{2+} , Cu^{2+} e Cr^{6+} no qual seus espectros são separados e seus respectivos tempos de relaxação térmica não radiativa τ e τ_{β} tempo devido a difusão térmica do sistema.

O modelo apresentado neste trabalho para calcular τ e τ_{β} requer que a amostra seja termicamente grossa e ópticamente opaca. Caso contrário ainda podemos aplicar o método, porém teremos que levar em consideração outros parâmetros tais como comprimento de absorção óptica, acoplamento térmico entre amostra-suporte e amostra-gás.

TABELA IV

FREQUÊNCIA DE MODULAÇÃO(Hz)	AMOSTRA Co : Cr				AMOSTRA Cu : Cr			
	$\theta_{\text{Co}}(^{\circ})$	$\tau_{\text{Co}}(\text{ms})$	$\theta_{\text{Cr}}(^{\circ})$	$\tau_{\beta \text{Cr}}(\text{ms})$	$\theta_{\text{Cu}}(^{\circ})$	$\tau_{\text{Cu}}(\text{ms})$	$\theta_{\text{Cr}}(^{\circ})$	$\tau_{\beta \text{Cr}}(\text{ms})$
90	-36	1,3	15	6,5	20	0,6	-15	3,8
25	-12	1,4	25	4,2	5	0,6	-25	4,2

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÃO

Podemos concluir que: A técnica de "separação de espectros na fase" é uma ferramenta poderosa e de grande precisão, possibilitando obter não só os espectros de cada constituinte na amostra como os tempos de relaxação térmica não radiativo. Sendo uma técnica importante que pode ser usada como microscopia óptica, através da análise do perfil de profundidade.

O método de separação de espectros na fase é uma técnica desenvolvida no nosso laboratório utilizando dois amplificadores em fase e em quadratura. Os dados experimentais obtidos estão de acordo com aqueles previstos pelo modelo de RG.

O método foi usado para vários tipos de sistema: se uma amostra possui distribuição espacial homogênea a separação dos espectros de absorção se dá devido a diferença existente entre os tempos de relaxação térmica dos centros de absorção.

Para uma amostra com camadas bem definidas a separação é unicamente devido a diferença entre os tempos de difusão térmica de cada camada^{23,27}.

CAPÍTULO IX

BIBLIOGRAFIA

1. E.L., Kerr and J.G., Atwood, Appl. Opt. 7, 915, 1968.
2. A.G., Bell, Am.J.Sci. 120, 305, 1880.
3. L. Rayleigh, Nature 23, 274, 1881.
4. M.E., Mercadier, C.R. Acad. Sci., 92, 409, 1881.
5. W.H., Preece, Proc. R.Soc.Lond. 31, 506, 1881.
6. M.L., Viengerov, Dokl. Akad. Nouk, SSSR, 19, 687, 1938.
7. L.B., Kreuzer, J.Appl. Phys. 42, 2934, 1971.
8. J.G.Parker, Appl. Opt. 12(12), 2974, 1973.
9. A.Rosencwaig and A. Gersho, J.Appl. Phys. 47(1) 64, 1976.
10. Z.A., Yaza, W.B. Jackson, N.M., Amer, Appl. Opt.21(1),21, 1982.
11. A.C. Bento, H.Vargas, M.M.F. Aguiar, L.C.M., Miranda.Phys. chem. Glasses (a ser publicado).
12. J.W.Neri "Aplicações do Efeito Fotoacústico em Sistemas/ Biológicos" Tese Mestrado apresentada no IFGW - UNICAMP em 1986.
13. C.A. Vinha, Tese de doutorado em andamento.IFGW - UNICAMP.
14. D.Cahen, Appl. Phys. Lett, 33, 810, 1978.
15. O. Pessoa, C.L. Cesar, N.A.Patel, H.Vargas, C.C. Ghizoni , L.C.M.Miranda, J.Appl. Phys. 59, 1316, 1986.
16. N.F.Leite, N.Cella, H.Vargas, L.C.M.Miranda J.Appl. Phys (a ser publicado).
17. L.C.Aamodt, J.C.Murphy, J.G.Parker, J.Appl. Phys. 48 (3), 927, 1977.
18. F.R.F. Cavaleheiro, "Automação, Desenvolvimento e Performance de um espectrômetro fotoacústico" tese de Mestrado apresentada no Deptº de Eng. Elêtr. FEC - UNICAMP - 1985.
19. M.L.Baesso "Influência dos Metais de Transição em vidros

de Aluminodo de cálcio e soda-lime" tese apresentada no IFGW UNICAMP 1987.

20. R.S.Quimby and W.A.Yen., Optical Letters, vol.3(5) 181 1978.
21. A. Rosencwaig and E.A. Hildum, Phy.Rev. B, (23), 7, 3301 1981.
22. M.G., Rockley, Chem. Phys. Lett, 50, 427, 1977.
23. O. Pessoa, "Aplicações de Medidas de Fase do Efeito Fotoacústico" Tese de Mestrado apresentado no IFGW-UNICAMP 1985.
24. L.D. Merkle and R.C. Powell, Chem. Phys. Lett 46, 303 1977.
25. R.G. Peterson and R.C. Powell, Chem. Phys. Lett 53, 366 1978.
26. T.L. Cotrell, I.M. Mac Farlane, A. W. Read and A.H.Young Trans. Faraday Soc. 62, 2655 (1966).
27. C.L. Cesar, H. Vargas, J. Pelzl, L.C.M. Miranda, J.Appl. Phys. 55 (10) 3460 1984.