

*Está sempre
com a mão a - nhe
falta de imitação
apresento pela comissão julgadora
Helion Vargas
29 de Junho de 1985*

APLICAÇÕES DO EFEITO FOTOACÚSTICO

por

CARLOS LENZ CESAR

Orientador : Prof. Dr. Helion Vargas

Trabalho apresentado no Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Fevereiro de 1985

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Esta tese é dedicada a meus pais,
Homero e Hulda; minha esposa,
Gerusia; meus filhos Davi, Cinthia,
Bruno e quem mais vier; todos aquel
les a quem ela possa ser de alguma
utilidade; e por fim, ao fogo que
queimou o seu manuscrito, marcando
o final de um longo trabalho.

Na multidão dos meus passos o que é que ficou
um rastro, um passado, um presente que é
uma marca tao clara do passo que foi,
um ponto de apoio para o passo que vem,
uma obra incompleta que o futuro inquieta.

C.L.C.

Se o canto é belo,
vale o vate a vida,
que um verso singelo,
com ternura e graça,
mesmo pedra falsa,
vale mais que a farsa,
que decide a vida.

C.L.C.

Agradecimentos

Ao Prof. Helion Vargas pelo estímulo, dedicação e orientação necessárias para a realização deste trabalho e em particular pela amizade e confiança que sempre me dedicou.

Aos professores Luis Carlos Miranda e Carlos Alberto Lima pelas constantes discussões e colaboração.

Ao Prof. Sérgio Mascarenhas pelas idéias e trabalho conjunto na detecção de raios X.

Ao Prof. Dimítrios Bozinis por ter cedido o laser que permitiu as medidas de difusividade térmica.

Ao Prof. Katiyar pelo constante apoio na preparação de amostras e uso de seu laboratório.

Ao Prof. Fernando Galembeck pela forte colaboração no campo da química.

Ao Prof. J. Pelzl pelo nosso profícuo trabalho em ressonância magnética.

Ao apoio do IBC (Instituto Brasileiro do Café) representado nas pessoas do Guilherme e Ângela.

Ao nosso unido e estimulante grupo do laboratório, Aderbal, Curt, Dinah, Edson, Francisco, Gláucio, José Wilson, Luiza, Nélia, Osvaldo, Roberto e Wladimir, pela atenção, carinho e ajuda sempre pronta.

Aos técnicos da oficina mecânica, em particular ao Wanderley, Toninho e Polachini.

Aos técnicos da oficina eletrônica, em especial ao
Campineiro.

Aos técnicos da oficina de vidro, principalmente o
Sr. Cícero.

A Maria Inês pelo apoio na secretaria da Pós.

A Ana e Lori pela paciência e dedicação na datilo-
grafia desta tese.

Ao pessoal do desenho pela confecção das figuras.

Ao grande amigo e colaborador de todas as horas e
circunstâncias, científicas e pessoais, Josuê.

Ao Brito e Roversi pela amizade.

Ao Kiel pela constante atenção.

Este trabalho foi em parte financiado pela FAPESP,
através da bolsa de doutorado até minha contratação na Unicamp
e pela compra do equipamento de microonda utilizado nesta tese;
pelo Instituto Brasileiro do Café e pelo Ministério da Indústria
e Comércio através da Secretaria de Tecnologia Industrial.

RESUMO

O presente trabalho descreve aplicações da espectroscopia fotoacústica ao estudo das propriedades óticas e térmicas dos sólidos. Como a amostra se constitui no próprio detector da radiação, nenhum equipamento fotoelétrico adicional é necessário. Assim, estudos em uma grande faixa do comprimento de onda do espectro eletromagnético, do raio-X à região de microondas, puderam ser realizados, sem a necessidade de mudança de sistema de detecção.

O trabalho é composto de sete aplicações, organizadas sob a forma de capítulos independentes. No capítulo I e II, são apresentadas, teórica e experimentalmente, a discussão física da geração do sinal. No capítulo III, propomos e discutimos a utilização de um novo dosímetro fotoacústico, para o raio-X. No capítulo IV, um novo procedimento para a obtenção da difusividade térmica é demonstrado e testado em uma amostra de CdS. No capítulo V, o coeficiente de absorção ótica, na região visível, em um novo sistema (MnO_2 -PE) é medido, utilizando-se de um arranjo experimental, que exclui o conhecimento da refletividade ótica do material. No capítulo VI, mostramos a capacidade impar da técnica, para o estudo do perfil de profundidade em amostras ferromagnéticas compostas. Um novo método para a separação das componentes individuais é desenvolvido e aplicado para o caso de uma amostra artificial composta de níquel e ferro, e para uma fita de computador. Finalmente no capítulo VII, apresentamos as conclusões gerais e perspectivas futuras da técnica fotoacústica.

ABSTRACT

The use of photoacoustic spectroscopy (PAS) to obtain information on the thermal and optical properties of solid samples is described in this thesis. Because the sample itself constitutes the detector of the electromagnetic radiation, no photo-electric device was necessary, and thus studies over a wide range of optical and electromagnetic wavelengths were performed without the need to change detector systems.

This thesis consists of seven applications, organized in the form of seven independent chapters. A general introduction and a physical description, both experimental and theoretical, of the generation of the photoacoustic signal, are described in chapters I and II. Through the absorption of x-ray beams, the use of a new type of radiation dosimeter is demonstrated in chapter III. Possible applications and characteristics are discussed. In chapter IV, a novel and simple approach, which uses a lateral heating source for the sample, is proposed as an alternative method for the photoacoustic determination of the thermal diffusivity of solids. The method is experimentally tested using a CdS sample. The absorption coefficient of a highly absorbing ($\beta > 10^5 \text{ cm}^{-1}$) new composite material (MnO_2 -PE) measured in the visible range constitutes chapter V. We have employed a combination of currently taken photoacoustic and beam transmission data. This combination proved to be an effective means for the optical evaluation of highly absorptive samples without the need for prior knowledge of sample reflectivity.

The modification of an existing x-band EPR spectrometer to enable observation of the photoacoustic effect in solid samples using microwaves is described in chapter VI. The possibility of using the phase shift of the photoacoustic signal of different constituents as a new tool for depth profile analysis of layered samples is discussed. This new method is experimentally demonstrated by measuring the phase variation of the photoacoustic detected ferromagnetic resonance of a sample consisting of an iron film bonded to a nickel film and a computer taped bonded to an aluminium foil. The experimental data are found to be in very good agreement with theoretical predictions based upon the simple one-dimensional thermal piston model. Chapter VII presents the conclusions and future trends.

Ao longo do tempo, nosso trabalho com a técnica fotoacústica deu origem as seguintes publicações:

- "Photoacoustic Effect in Solids"
C.L.Cesar, H.Vargas, J.A. Meyer and L.C.M. Miranda
Phys. Rev. Lett. 42, 1570, 1979.
- "Photoacoustic determination of thermal diffusivity of solids: Application to CdS".
C.L.Cesar, H. Vargas, J.Mendes Filho and L.C.M. Miranda
Appl. Phys. Lett. 43, 6, 555, 1983.
- "Photoacoustical radiation dosimeter".
S. Mascarenhas, H.Vargas and C.L.Cesar
Med. Phys. 11(1), 73, 1984.
- "Phase-resolved photoacoustic microscopy: Application to ferromagnetic layered samples".
C.L. Cesar, H. Vargas, J. Pelzl and L.C.M. Miranda
J. Appl. Phys. 55(10) 3460, 1984.
- "Photoacoustic detection of FMR depth profiles"
U. Netzelmann, J. Pelzl, H. Vargas, C.L. Cesar and L.C.M. Miranda
-- IEEE Transactions on magnetics, 20 (5), 1252, 1984.
- "On the use of photoacoustic spectroscopy for investigating adulterated or altered powdered coffee samples"
C.L. Cesar, H. Vargas, C.A.S. Lima, J.Mendes Filho and L.C.M. Miranda
J. Agric. Food Chem. 32, 6, 1355, 1984.

- "Photoacoustic microscopy of layered samples:
Phase-detection technique".
C.L. Cesar, H. Vargas and L.C.M. Miranda
J. Phys. (in Press) 1985.

- "Optical absorption measurements in a new composite
material by combined photoacoustic and beam transmission
techniques".
C.L. Cesar, C.A.S. Lima, N.F. Leite, H. Vargas, A.F. Rubi
ra and F. Galembeck.
J. Appl. Phys. (in Press) 1985.

- "Non-destructive investigation of chlorophyll-deficient
mutants of maize (Zea mays L.): a photoacoustic study"
C.A.S. Lima, H. Vargas, C.L. Cesar, M.B.S. Lima, L.M.Prio
li and W.J. Silva.
Plant. Sei. Lett. (in Press) 1985.

INDICE

Introdução

- Histórico	1
- O Efeito Fotoacústico	2
- A Tese	3
- Referências	6

Capítulo I

Aspectos Teóricos

I.1 - Introdução	7
I.2 - O Modelo	9
I.2.1 - Condições de Contorno	13
I.2.2 - Geração do Sinal Acústico	15
I.2.3 - Síntese dos Resultados e Casos Particulares	16
I.2.4 - Análise dos Resultados Obtidos	18
- Propriedades das Amostras	
Termicamente Grossas	20
- Amostras Termicamente Finas	23
- Outros Comentários	24
I.2.5 - Influência da Resistência Térmica	26
I.3 - Amostras de Várias Camadas	29
I.4 - Função de Green em Três Dimensões	36
- Referências	41

Capítulo II

Aspectos Experimentais

II.1 - Fonte de Radiação Eletromagnética	43
II.2 - Seleção do Comprimento de Onda	44

II.3 - Modulação da Radiação Eletromagnética	46
II.4 - Microfone e Célula Fotoacústica	47
II.5 - Detetor para Normalização	51
II.6 - Eletrônica de Detecção	53
II.7 - Dispositivo para Variar Parâmetros da Amostra	55
II.8 - Sistemas de Aquisição, Controle e Tratamento de Dados	55
II.9 - Lista de Equipamentos Utilizados na Tese	56
II.9.1 - Fontes de Radiação Eletromagnética	56
II.9.2 - Seleção do Comprimento de Onda	56
II.9.3 - Modulação da Radiação Eletromagnética	57
II.9.4 - Microfone e Células Fotoacústica	58
II.9.5 - Detetor para Normalização	58
II.9.6 - Eletrônica de Detecção	58
II.9.7 - Dispositivo para Variar Parâmetros da Amostra	59
II.9.8 - Sistema de Aquisição, Controle e Tratamento dos Dados	59
II.9.9 - Acessórios de Microonda	59
- Referências	61

Capítulo III

Detecção de Raios X

- Introdução	62
III.1 - Detecção por Fotoacústica	66
- Montagem Experimental	67
III.2 - Resultados Experimentais	68

III.3 - Conclusões	69
- Referências	71

Capítulo IV

O Uso do Efeito Fotoacústico para Medidas de Difusividade Térmica

- Introdução	72
IV.1 - Método Proposto para Medidas de Difusividade Térmica	73
IV.2 - Um Método Convencional para Medida de Difusividade Térmica	74
IV.3 - Outros Métodos Fotoacústicos de Medida de Difusividade Térmica	75
IV.4 - Experiência e Resultados	76
IV.5 - Conclusão	77
- Referências	79

Capítulo V

Determinação do Coeficiente de Absorção Ótica do MnO_2 Depositado em Polietileno

- Introdução	80
V.1 - Métodos Fotoacústicos para Determinação do Coeficiente de Absorção Ótica	81
V.2 - Metodologia Experimental	82
V.3 - Resultados Experimentais	83
V.4 - Discussão e Conclusões	85
- Referências	88

Capítulo VI

Deteção Fotoacústica de Ressonâncias Magnéticas

- Introdução	89
VI.1 - Teoria	90
VI.1.1 - Resumo da Teoria da Ressonância Ferromagnética	90
VI.1.2 - Definições e Relações entre as Grande- zas Experimentais	94
VI.1.3 - Absorção na Cavidade	97
VI.2 - Condições Experimentais que Afetam o Resultado da Ressonância Magnética	102
- Dependência com a Amostra	103
- Dependência com a Cavidade	103
VI.3 - Montagem do Sistema Fotoacústico	105
VI.4 - Procedimento Experimental	106
VI.5 - Resultados e Conclusões para a Correlação	108
VI.6 - Amostras Compostas - O Método das Fases	111
VI.7 - Montagem e Procedimento Experimental	113
VI.8 - Resultados e Discussões	115
VI.9 - Interpretação dos Resultados de Amostras Compostas	117
VI.9.1 - Caso do Ferro + Níquel	119
VI.9.2 - Caso da Fita Magnética	121
VI.10 - Conclusões	122
- Referências	

Capítulo VII

Conclusões e Perspectivas 126

Apêndice I

Equação de Difusão Térmica 130

Apêndice II

Ressonância de Helmholtz 132

- Oscilação Forçada 133

- Comportamento com a Frequência 134

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1	- Sistema Fotoacústico	2
Fig. I.1	- Geometria da célula Fotoacústica	9
Fig. I.2	- Perfil de temperatura no gás	15
Fig. I.3	- Função coleta de calor na amostra	18
Fig. I.4	- Resposta temporal de pulsos de temperatura	19
Fig. I.5	- Relações entre o comprimento de difusão têrmica e o comprimento de absorção ótica	20
Fig. I.6	- Resolução de microscopia Fotoacústica	23
Fig. I.7	- Geometria para análise de profundidade em uma amostra fina	24
Fig. I.8	- Meio intermediário entre duas camadas	28
Fig. I.9	- Amostra de N camadas	29
Fig. I.10	- Geometria em três dimensões	37
Fig. II.1	- Diagrama de blocos de um sistema Fotoacús- tico	43
Fig. II.2	- Espectro de emissão de lâmpadas de arco	44
Fig. II.3	- Esquema típico de um microfone capacitivo	47
Fig. II.4	- Circuito equivalente de um microfone com pré-amplificador	47
Fig. II.5	- Resposta com a frequência dos microfones B&K; KNOWLES e Comercial	48
Fig. II.6	- Configuração de Helmholtz	49
Fig. II.7	- Célula Fotoacústica	50
Fig. II.8	- Resposta espectral do detetor piroelétrico de LaTiO_3	51
Fig. II.9	- Diagrama de blocos do Lock-in	53

Fig. II.10	- Saída em função da frequência para vários tempos de integração no Lock-IN	53
Fig. III.1	- Detecção de raio X com câmara de ions	63
Fig. III.2	- Sistema calorimétrico para detecção de raio X	65
Fig. III.3	- Emissão espectral típica de uma fonte de raio X com 200 Kev e o efeito de filtros sobre a mesma	66
Fig. III.4	- Sistema Fotoacústico para detecção de raios X	67
Fig. III.5	- Sinal Fotoacústico em função da corrente da fonte de raio X	68
Fig. III.6	- Sinal Fotoacústico em função da energia efetiva do feixe de raio X	68
Fig. III.7	- Sinal Fotoacústico em função da frequência	68
Fig. IV.1	- Geometria do método Fotoacústico proposto para medida de difusividade térmica	73
Fig. IV.2	- Método de Angstron modificado por Sidles e Danielson para medida de difusividade térmica	74
Fig. IV.3	- Geometria dos métodos Fotoacústicos convencionais para medidas de difusividade térmica	75
Fig. IV.4	- Geometria do método de Yasa e Amer para medida de difusividade térmica	76
Fig. IV.5	- Célula Fotoacústica para medida de difusividade térmica	76
Fig. IV.6	- Intensidade e fase do sinal Fotoacústico em função da posição	77

Fig. V.1	- Espectro Fotoacústico de filmes de MnO_2 depositados em polietileno	84
Fig. V.2	- Espectro de transmissão de filmes de MnO_2 depositados em polietileno	84
Fig. V.3	- Correlação entre o sinal Fotoacústico e a transmissão para filmes de MnO_2 depositados em polietileno	84
Fig. V.4	- Coeficiente de absorção ótica de MnO_2 depositado em polietileno	84
Fig. VI.1	- Geometria para uma medida de ressonância ferromagnética	91
Fig. VI.2	- Circuito equivalente da cavidade ressonante; oscilação livre	94
Fig. VI.3	- Circuito equivalente da cavidade ressonante; oscilação forçada	94
Fig. VI.4	- Circuito equivalente da cavidade ressonante; oscilação acoplada	94
Fig. VI.5	- Potência refletida de uma cavidade ressonante; primeira e segunda derivadas	96
Fig. VI.6	- Cavidade ressonante com vários absorvedores	97
Fig. VI.7	- Sistema Fotoacústico de detecção de ressonância ferromagnética	105
Fig. VI.8	- Sistema de microondas da detecção fotoacústica de ressonância ferromagnética	105
Fig. VI.9	- Célula Fotoacústica e cavidade ressonante para detecção de ressonância ferromagnética	105
Fig. VI.10	- Espectro magnético do níquel	108
Fig. VI.11	- Correlação entre a medida convencional e a Fotoacústica da ressonância ferromagnética	108

Fig. VI.12	- Coeficiente angular contra frequência	110
Fig. VI.13	- Varredura magnética contínua do níquel	111
Fig. VI.14	- Vetores Fotoacústicos	112
Fig. VI.15	- Composição vetorial dos sinais Fotoacústicos	113
Fig. VI.16	- Sistema de dois Lock-IN's para medida de fase	113
Fig. VI.17	- Geometria Fotoacústica do sanduiche de ferro e níquel	113
Fig. VI.18	- Geometria Fotoacústica do sanduiche de alumínio e fita magnética	113
Fig. VI.19	- Espectro magnético do sanduiche de ferro e níquel	115
Fig. VI.20	- Varredura magnética contínua do ferro	115
Fig. VI.21	- Separação das camadas no sanduiche de ferro e níquel	115
Fig. VI.22	- Correlação entre o sinal fotoacústico a 200 Hz e várias fases	115
Fig. VI.23	- Espectro magnético do sanduiche de alumínio e fita magnética	116
Fig. VI.24	- Varredura magnética contínua da fita magnética	116
Fig. VI.25	- Derivada da absorção da fita magnética em relação ao campo magnético	116
Fig. VI.26	- Separação das camadas no sanduiche de alumínio e fita magnética; 10 Hz	116
Fig. VI. 27	- Separação das camadas no sanduiche de alumínio e fita magnética; 20 Hz	116
Fig. VI.28	- Diagrama vetorial do sanduiche de alumínio e fita magnética	118

Fig. VI.29	- Geometria de uma amostra de três camadas	118
Fig. VI.30	- Geometria do caso ferro + níquel	119
Fig. VI.31	- Geometria do caso alumínio + fita magnética	121
Fig. VII.1	- Microscopia Fotoacústica (PAM)	127
Fig. VII.2	- Detecção Piezoelétrica	128
Fig. VII.3	- Fototérmico	128
Fig. VII.4	- Miragem ou OBD (Optoacoustic Beam Deflection)	128
Fig. VII.5	- Detecção interferométrica	128
Fig. AII.1	- Fluxo de calor no elemento de volume	130
Fig. AII.1	- Configuração de Helmholtz	132
Fig. AII.2	- Oscilação forçada na configuração de Helmholtz	133
Fig. AII.3	- Circuito equivalente da oscilação forçada	133
Fig. AII.4	- Configuração de Helmholtz com dois volumes	134
Fig. AII.5	- Circuito equivalente para a configuração da Fig. AII.4	134

INTRODUÇÃO

Histórico

O grande interesse pelo efeito fotoacústico, como um método espectroscópico e microscópico para obter informações sobre as propriedades óticas e térmicas em sólidos, ocorreu após quase um século de sua descoberta, em 1880, por Alexandre Graham Bell⁽¹⁾. O efeito foi descoberto quando Bell pretendia construir o "Photophone" um equipamento destinado à transmissão de voz a longas distâncias, baseado na modulação da resistência elétrica de um cristal de selênio, causada por variações de intensidade de luz solar que incidia no mesmo. Bell percebeu que, mesmo com a fonte de tensão desligada, havia um sinal audível, e que este sinal ocorria para muitos outros materiais sem as características fotoelétricas do selênio. Entre 1880 e 1881 o efeito despertou interesse⁽²⁻⁷⁾ entre os físicos, dentre eles Lord Rayleigh e W.C. Roentgen, sendo posteriormente relegado ao esquecimento, considerado como uma curiosidade sem aplicações práticas.

A partir de 1938, com o uso de microfones, o efeito foi utilizado para o estudo de gases na região do infravermelho⁽⁸⁻¹³⁾. O interesse principal era detectar traços de poluentes em gases, mas também utilizava-se a medida da fase do sinal fotoacústico para se obter informações sobre a taxa de transferência de energia entre os modos vibracionais e translacionais das moléculas gasosas⁽¹²⁾. Nesta época conseguiu-se detectar, até abaixo de ppm (partes por milhão) de CO₂ em N₂. A partir de 1950, os aparelhos comerciais fotoa-

cústicos cederam lugar aos de cromatografia gasosa e ao espectrômetro infravermelho, sendo utilizado apenas nas medidas de processos de relaxação. Na década de 70, com o uso de lasers, a espectroscopia fotoacústica em gases, ganhou um novo impulso, possibilitando a detecção de traços de poluentes até 0,1 ppb (partes por bilhão).

Apesar da utilização do efeito fotoacústico em gases na década de 40, a sua aplicação a sólidos só veio acontecer a partir de 1973^(14,15). Desta data em diante houve um desenvolvimento forte, experimental e teórico, na técnica fotoacústica, alargando seu campo de aplicação e diversificando as técnicas de medidas, que serão discutidas no cap. VII.

No Brasil, o efeito fotoacústico foi introduzido em 1977, no Instituto de Física da UNICAMP, onde esta técnica tem sido usada na pesquisa fundamental e aplicada. Embora existam outros centros de pesquisa utilizando a técnica fotoacústica, seu desenvolvimento entre nós, tem sido muito inferior ao correspondente crescimento internacional, por razões que não sabemos explicar.

O Efeito Fotoacústico

A Fig. 1 mostra esquematicamente a sequência de geração do sinal fotoacústico. Uma radiação eletromagnética modulada é absorvida pela amostra, seguida da conversão da energia absorvida em calor; este calor é transferido ao gás que circunda a amostra, fazendo com que a camada de gás mais próxima da superfície da amostra se expanda; a expansão des-

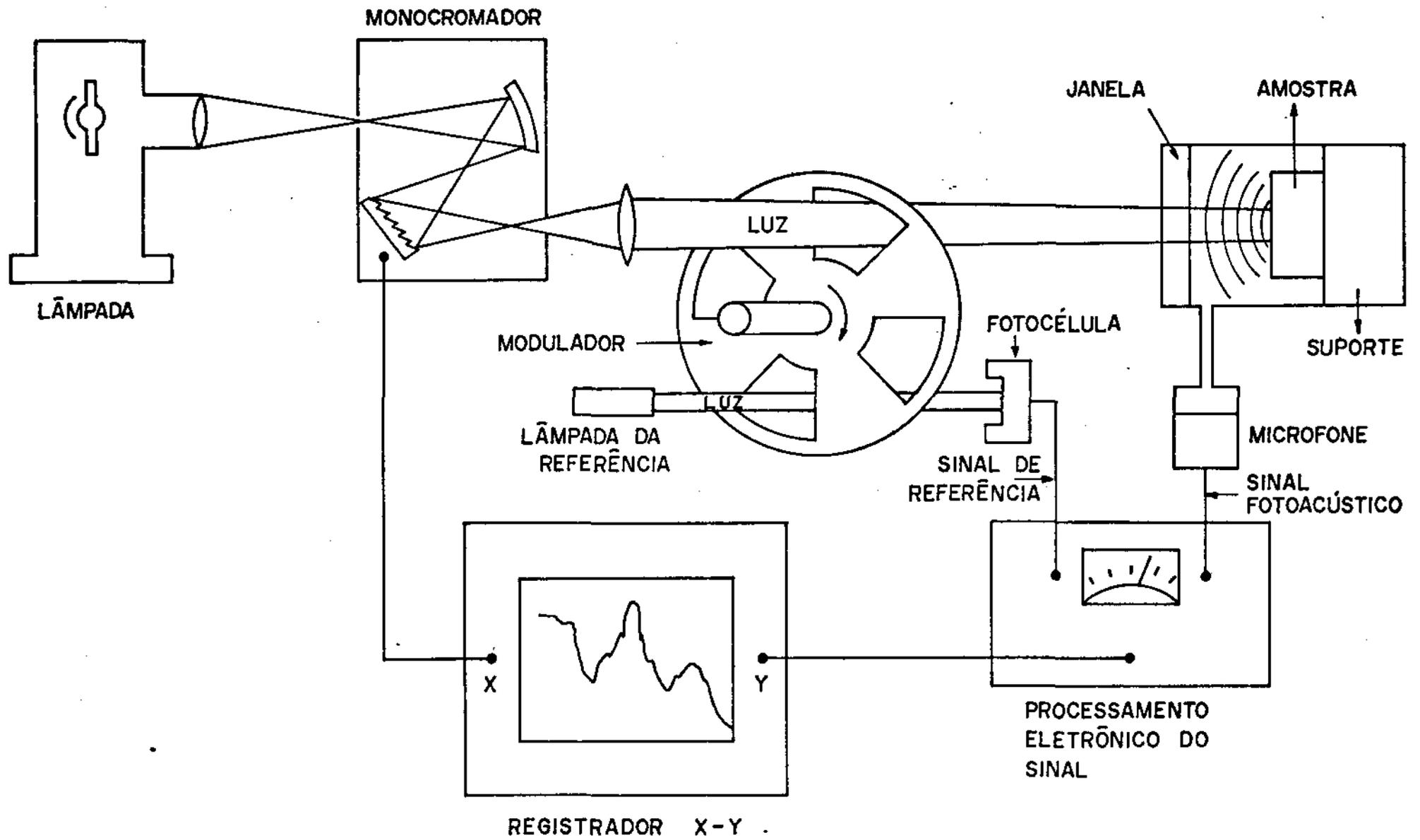


Fig. 1

Sistema Fotoacústico

ta camada funciona como um pistão no resto do gás, produzindo o sinal acústico que será detetado pelo microfone.

Pelo exposto acima percebe-se que o efeito é calorimétrico, com a variação de pressão no gás funcionando como termômetro. Poderíamos chamá-lo mais apropriadamente de efeito FOTOTERMOACÚSTICO. O fato de ser um efeito calorimétrico confere a ele vantagens em relação aos métodos convencionais. A espectroscopia convencional utiliza ou a transmissão ou a reflexão de radiação eletromagnética, e por isto, apresenta dificuldades em amostras opacas, de absorção muito fraca, altamente espalhadoras, ou na forma de pó, suspensões e amorfos. Como a espectroscopia fotoacústica mede apenas a radiação absorvida que relaxa sobre forma de calor, ela não apresenta maiores dificuldades com as amostras acima. Além disso, como o detetor de radiação eletromagnética é a própria amostra, a técnica pode ser usada em qualquer intervalo do espectro eletromagnético. Como uma técnica de determinação de coeficientes de absorção ótica, seus limites superior e inferior estão em 10^5 cm^{-1} (16) a 10^{-7} cm^{-1} (17), pelos motivos discutidos no cap. I. Como uma técnica calorimétrica, ela tem algumas vantagens em relação aos calorímetros convencionais. Sua sensibilidade na detecção de variações de temperatura e sua correspondente densidade de potência absorvida estão em:

Para gases $\Delta T = 10^{-6} \text{ k}; \Delta Q = 10^{-9} \text{ cal/cm}^3\text{-seg}$

Para sólidos e líquidos $\Delta T = 10^{-5} \text{ a } 10^{-7} \text{ k}; \Delta Q = 10^{-5} \text{ a } 10^{-6} \text{ cal/cm}^2\text{-seg}$

Além disto, o tempo de resposta do detetor de temperatura é

da ordem de $100\mu\text{s}$, menor portanto do que as convencionais, significando que medidas fotoacústicas podem ser feitas com velocidade bem superior àquelas dos calorímetros convencionais.

A vantagem mais importante da técnica fotoacústica sobre os métodos convencionais é a sua capacidade única, de permitir analisar o perfil de profundidade das propriedades óticas e térmicas dos materiais. Em outras palavras, o uso do método, como uma microscopia para discriminar propriedades a diferentes profundidades abaixo da superfície do sólido em observação. Esta possibilidade que o método oferece, se deve ao fato do efeito ser insensível ao calor gerado fora de uma certa espessura, que em princípio pode ser controlada, como veremos no capítulo I.

A Tese

O objetivo do presente trabalho é a aplicação da Espectroscopia Fotoacústica, em uma grande faixa do espectro eletromagnético dos raios X à região de microondas, para a obtenção das propriedades óticas e térmicas dos sólidos. O trabalho consiste em 7 capítulos independentes, organizados da seguinte forma:

- No capítulo I apresentamos nossa contribuição ao estudo teórico do efeito fotoacústico, tendo como base o modelo de Rosencwaig e Gersho, e discutimos as situações experimentais onde se aplicam os resultados obtidos.
- No capítulo II está descrita a metodologia experimental necessária para uma experiência em fotoacústica.
- O capítulo III foi reservado para a apresentação de um dosímetro fotoacústico. Mostraremos como, pela primeira vez,

a absorção de raios x, detetada pela técnica fotoacústica, pode ser usada como um dosímetro.

- No capítulo IV apresentamos um novo método fotoacústico de medir, absolutamente, a difusividade térmica de sólidos espessos.
- O capítulo V é dedicado a medida do coeficiente de absorção ótica ($\sim 10^5 \text{cm}^{-1}$) do dióxido de manganês depositado em polietileno, usando um método que combina as técnicas espectroscópicas de transmissão e fotoacústica.
- O capítulo VI é dividido basicamente em duas partes: A primeira, mostra a solução de problemas experimentais que impediam que as medidas de ressonância ferromagnéticas por fotoacústica correlacionassem com os resultados convencionais. A segunda é dedicada ao estudo, experimental e teórico, de amostras compostas, onde propomos o "método das fases" para isolar a contribuição das camadas.
- O capítulo VII é de conclusões gerais e perspectivas futuras da técnica fotoacústica.

REFERÊNCIAS

- 1 - Bell, A.G. (1880) Am. J. Sci 20, 305.
- 2 - Bell, A.G. (1881) Philos. Mag. 11 (15) 510.
- 3 - Mercadier, M.E. (1881) C.R. Hebd. Serv. Acad. Sci. 92, 409.
- 4 - Preece, W. H. (1881) Proc. R. Soc. Lond. 31, 506.
- 5 - Rayleigh (Lord) (1881) Nature (Lond.) 23, 274.
- 6 - Roentgen, W. C. (1881) Philos. Mag. 11, (5) 308.
- 7 - Tyndall, J. (1881) Proc. R. Soc. Lond. 31, 307.
- 8 - Viengerov, M.L. (1938) Dokl. Akad. Naūk SSSR 19, 687.
- 9 - Pfund, A. H. (1939) Science 90, 326.
- 10 - Luft, K.F. (1943) Z. Tech. Phys. 24, 97.
- 11 - Viengerov, M.L. (1945) Dokl. Akad. Naūk. SSSR 46, 182.
- 12 - Girelik, G. (1946) Dokl. Akad. Naūk. SSSR 54, 779.
- 13 - Slobodskaya, P.V. (1948) Izv. Akad. Naūk. SSSR, Ser. Fiz. 12, 656.
- 14 - Parker, J. G. (1973) Appl. Opt. 12, 2974.
- 15 - Rosencwaig, A. (1973) Opt. Commun. 7, 305.
- 16 - Monahan, E.M. Jr. and Noille, A.W. (1977) J. Appl. Phys. 48, 3519.
- 17 - Patel C.K.N. and Tam, A.C. (1979) Appl. Phys. Lett. 34 (7), 467.
- 18 - Rosencwaig, A. in "Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy", John Wiley & Sons, N.Y. 1980.

CAPÍTULO I

ASPECTOS TEÓRICOS

1.1 - Introdução

A utilização do efeito fotoacústico em sólidos, bem como os primeiros modelos teóricos para explicar o fenômeno apareceram a partir de 1973⁽¹⁻³⁾. Rosencwaig e Gersho⁽³⁾ desenvolveram um modelo unidimensional (Modelo RG) que tem explicado a maioria dos resultados experimentais obtidos.

Neste modelo a absorção da radiação modulada gera calor na amostra; este calor é transferido ao gás, onde apenas uma camada é capaz de responder termicamente às variações de temperatura na superfície da amostra. A expansão térmica desta camada atua como um pistão no resto do gás, dando origem às flutuações de pressão, que são detetadas por um microfone.

Outros autores⁽⁴⁻⁶⁾ desenvolveram modelos unidimensionais utilizando equações acústicas e térmicas acopladas, chegando a conclusão que os resultados coincidem com os de RG nas condições experimentais típicas.

Para interpretar situações experimentais não consideradas no modelo RG, alguns autores estenderam o modelo⁽⁷⁻⁹⁾. Quimby e Yen⁽¹⁰⁾ propuseram um modelo em três dimensões e constataram que o mesmo se reduz aos modelos unidimensionais, quando as dimensões da amostra e da câmara de gás forem maiores que os comprimentos de difusão térmica envolvidos.

Pelzl e Bein⁽¹¹⁾, partindo das leis básicas da mecânica dos meios contínuos, mostraram como se poderia chegar a cada um dos modelos existentes, e quais as suposições e aproximações necessárias a cada um deles, bem como as regiões em que são válidos.

Um aspecto que despertou grande interesse, foi a possibilidade que a técnica oferecia para analisar o perfil de profundidade óticas e térmicas de um dado material. Esta capacidade é resultante do fato de que o efeito sô é sensível ao calor gerado dentro de um comprimento de difusão térmica. Este comprimento depende da frequência de modulação da radiação incidente, que pode ser controlada. Dentre os métodos espectroscópios convencionais, transmissão, reflexão e absorção (fotoacústica), a técnica fotoacústica é a única que apresenta esta possibilidade.

Este fato nos levou a procurar uma resposta para o seguinte problema - Dado um sinal fotoacústico em função da frequência de modulação, qual o perfil de absorção na amostra? Para isto consideramos a fonte de calor, na equação de difusão térmica, como sendo uma função qualquer da posição.

Abordamos este problema interessados em semicondutores extrínsecos, nos quais desejávamos determinar o perfil de concentração de impurezas. Obtida a solução da equação de difusão térmica, percebemos que nossa solução era mais intuitiva que a contida no modelo RG, apresentando termos com significados físicos bem característicos.

O modelo RG toma a absorção da radiação incidente como $I = I_0 e^{-\beta x}$, e determina a solução para este perfil de absorção. Isto dificulta perceber o que é uma propriedade

apenas deste perfil de absorção ou uma característica mais geral do efeito fotoacústico.

Nosso modelo é semelhante aquele desenvolvido por Afromowitz⁽⁹⁾. As modificações básicas estão nas condições de contorno que foram relaxadas e a extensão a sólidos compostos de várias camadas.

I.2 - O Modelo

A situação experimental a ser analisada consiste em uma célula fotoacústica com a geometria da Fig.I.1. As suposições do modelo são:

- O gás e o suporte da amostra não absorvem luz, não havendo geração de calor nos mesmos.
- As espessuras do gás e do suporte da amostra são muito maiores que seus respectivos comprimentos de difusão térmica.
- As propriedades óticas podem mudar com a posição, mas as propriedades térmicas são constantes. No caso de impurezas isto quer dizer que a sua concentração é suficiente para mudar as propriedades óticas mas não para mudar as propriedades térmicas.

São suposições usualmente encontradas na prática, que facilitam a análise do problema. A última suposição restringe o nível de concentração das impurezas. No entanto, o efeito nas propriedades óticas será grande, se a região do espectro utilizada apresentar absorção apenas das impurezas.

A convenção para os índices será: s + amostra;

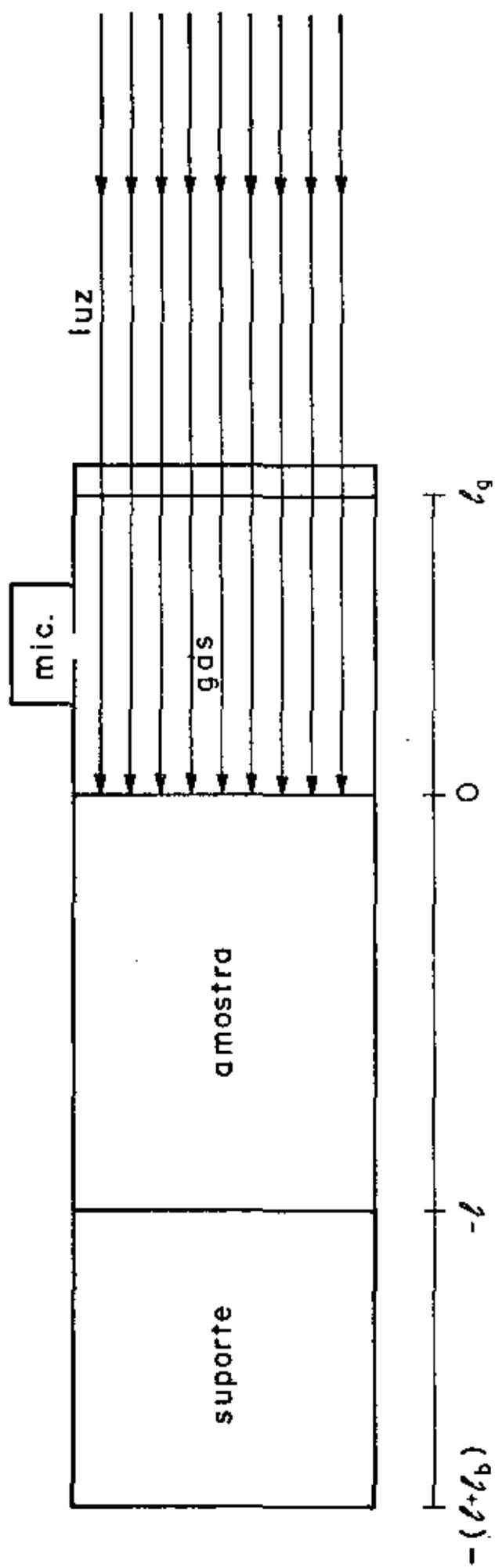


Fig. I. 1

Geometria ua célula Fotoacústica

g + gás e b + suporte. O problema matemático é achar a solução da equação de difusão térmica (Apêndice 1).

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi_s(x,t) - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial}{\partial t} \phi_s(x,t) + f(x,t) = 0 \quad (I.1)$$

com $f(x,t) = \frac{1}{K_s} (s(x) e^{i\omega t})$, onde $s(x) = \frac{d}{dx} I_{abs}(x)$ (I_{abs} = intensidade de luz absorvida) é a densidade de potência de calor gerado na amostra.

As condições de contorno serão relaxadas para uma forma geral do tipo:

$$\begin{aligned} \xi\phi + \eta\phi' &= 0 & \text{em } x &= 0 \\ \gamma\phi + \delta\phi' &= 0 & \text{em } x &= -l \end{aligned} \quad (I.2)$$

que contêm toda a dependência com o gás e suporte.

Fazendo $\phi_s(x,t) = \phi_s(x) e^{i\omega t}$ e $f(x,t) = f(x) e^{i\omega t}$ a equação se reduz a:

$$\frac{d^2}{dx^2} \phi_s(x) - i \frac{\omega}{\alpha_s} \phi_s(x) + f(x) = 0 \quad (I.3)$$

A solução da equação homogênea é do tipo

$$e^{\pm \sigma_s x} = e^{\pm (1+i) \frac{x}{\mu_s}}$$

onde

$$\sigma_s^2 = -i \frac{\omega}{\alpha_s}, \text{ Logo } \mu_s = \sqrt{\frac{2 \alpha_s}{\omega}}$$

e μ_s é denominado comprimento de difusão térmica.

Determina-se a função de Green para o problema como combinação linear das soluções homogêneas⁽¹²⁾

$$G(x, x') = \begin{cases} G_1(x) = A_1 e^{\sigma_s x} + B_1 e^{-\sigma_s x} & 0 \geq x > x' \\ G_2(x) = A_2 e^{\sigma_s x} + B_2 e^{-\sigma_s x} & x' > x \geq -\ell \end{cases}$$

Para determinar as constantes impomos as seguintes condições sobre G_1 e G_2 :

$$\xi G_1 + \eta G_1' = 0 \quad \text{em } x = 0$$

$$\gamma G_2 + \delta G_2' = 0 \quad \text{em } x = -\ell$$

$$G_1 = G_2 \quad \text{em } x = x'$$

$$\frac{dG_2}{dx} - \frac{dG_1}{dx} = -1 \quad \text{em } x = x'$$

Obtendo o resultado:

$$G(x, x') = \begin{cases} \frac{1}{2\sigma_s \Delta} u(x) v(x') & 0 \geq x > x' \\ \frac{1}{2\sigma_s \Delta} v(x) u(x') & x' > x \geq -\ell \end{cases} \quad (I.4)$$

onde

$$\Delta = (\xi + \eta\sigma_s)(\gamma - \delta\sigma_s) e^{\sigma_s \ell} - (\xi - \eta\sigma_s)(\gamma + \delta\sigma_s) e^{-\sigma_s \ell}$$

$$u(x) = (\xi - \eta\sigma_s) e^{\sigma_s x} - (\xi + \eta\sigma_s) e^{-\sigma_s x}$$

$$v(x) = (\gamma + \delta\sigma_s) e^{-\sigma_s(\ell+x)} - (\gamma - \delta\sigma_s) e^{\sigma_s(\ell+x)}$$

A solução da equação (I.3) que satisfaz as condições de contorno (I.2) é dada por:

$$\phi_s(x) = \int_{-l}^0 G(x,x') f(x') dx' = \int_{-l}^x G_1(x,x') f(x') dx' + \int_x^0 G_2(x,x') f(x') dx' \quad (I.5)$$

O sinal fotoacústico é proporcional apenas à temperatura na superfície da amostra. Esta pode ser em $x=0$ ou $x=-l$ dependendo da situação experimental apresentada. Portanto na relação (I.5) são nos interessa $\phi_s(0)$ ou $\phi_s(-l)$, dados por:

$$\phi_s(0) = \frac{u(0)}{2\sigma_s \Delta} \int_{-l}^0 v(x) f(x) dx$$

$$\phi_s(-l) = \frac{v(0)}{2\sigma_s \Delta} \int_{-l}^0 \frac{u(x)}{v(x)} f(x) dx$$

Por extenso:

$$\phi_s(0) = -\frac{\eta e^{\sigma_s l}}{\Delta} \left[(\gamma - \delta \sigma_s) \int_{-l}^0 e^{\sigma_s x} f(x) dx - (\gamma + \delta \sigma_s) e^{-\sigma_s l} \int_{-l}^0 e^{-\sigma_s(l+x)} f(x) dx \right]$$

(I.6)

$$\phi_s(-l) = \frac{\delta}{\Delta} \left[(\xi - \eta \sigma_s) \int_{-l}^0 e^{\sigma_s x} f(x) dx - (\xi + \eta \sigma_s) e^{\sigma_s l} \int_{-l}^0 e^{-\sigma_s(l+x)} f(x) dx \right]$$

Se é possível medir os sinais fotoacústicos nos dois lados da amostra, simultânea e calibradamente, um resultado de interesse é:

$$\int_{-l}^0 e^{\sigma_s x} f(x) dx = \frac{\xi + \eta \sigma_s}{\eta} \phi_s(0) - \frac{\gamma + \delta \sigma_s}{\delta} e^{-\sigma_s l} \phi_s(-l) \quad (1.7)$$

$$\int_{-l}^0 e^{-\sigma_s (l+x)} f(x) dx = -\frac{\gamma - \delta \sigma_s}{\delta} \phi_s(-l) + \frac{\xi - \eta \delta \sigma_s}{\eta} e^{\sigma_s l} \phi_s(0)$$

1.2.1 - Condições de Contorno

Não há fontes de calor no gás e no suporte, logo as equações de difusão térmicas nesta região serão:

$$\frac{d^2}{dx^2} \phi_j - i \frac{\omega}{\alpha_j} \phi_j = 0 \quad j=g \text{ ou } b \quad (1.8)$$

cujas soluções são:

$$\phi_g(x) = \theta e^{-\sigma_g x} \quad (1.9)$$

$$\phi_b(x) = W e^{\sigma_b (x+l)}$$

com a suposição de que $\mu_g \ll l_g$ e $\mu_b \ll l_b$ e omitindo o termo $e^{i\omega t}$.

As condições de contorno são basicamente de dois

tipos:

- Temperatura contínua:

$$\begin{aligned}\phi_i &= \phi_j \\ k_i \frac{d\phi_i}{dx} &= k_j \frac{d\phi_j}{dx}\end{aligned}\quad (I.10)$$

que implicam em continuidade da temperatura e do fluxo de calor na interface ij.

- Temperatura descontínua:

$$\begin{aligned}k_i \frac{d\phi_i}{dn} &= H_i (\phi_i - \phi_j) \\ k_i \frac{d\phi_i}{dx} &= k_j \frac{d\phi_j}{dx}\end{aligned}\quad (I.11)$$

que implicam em continuidade do fluxo de calor, sendo este fluxo proporcional à descontinuidade na temperatura. H é a condutância térmica de superfície e n a normal para fora da superfície do meio i .

Usando as condições de temperatura contínua, obtemos:

$$\begin{aligned}\xi &= g\sigma_s & \gamma &= b\sigma_s \\ \eta &= 1 & \delta &= -1 \\ \theta &= \phi_s(0) & W &= \phi_s(-\ell)\end{aligned}\quad (I.12)$$

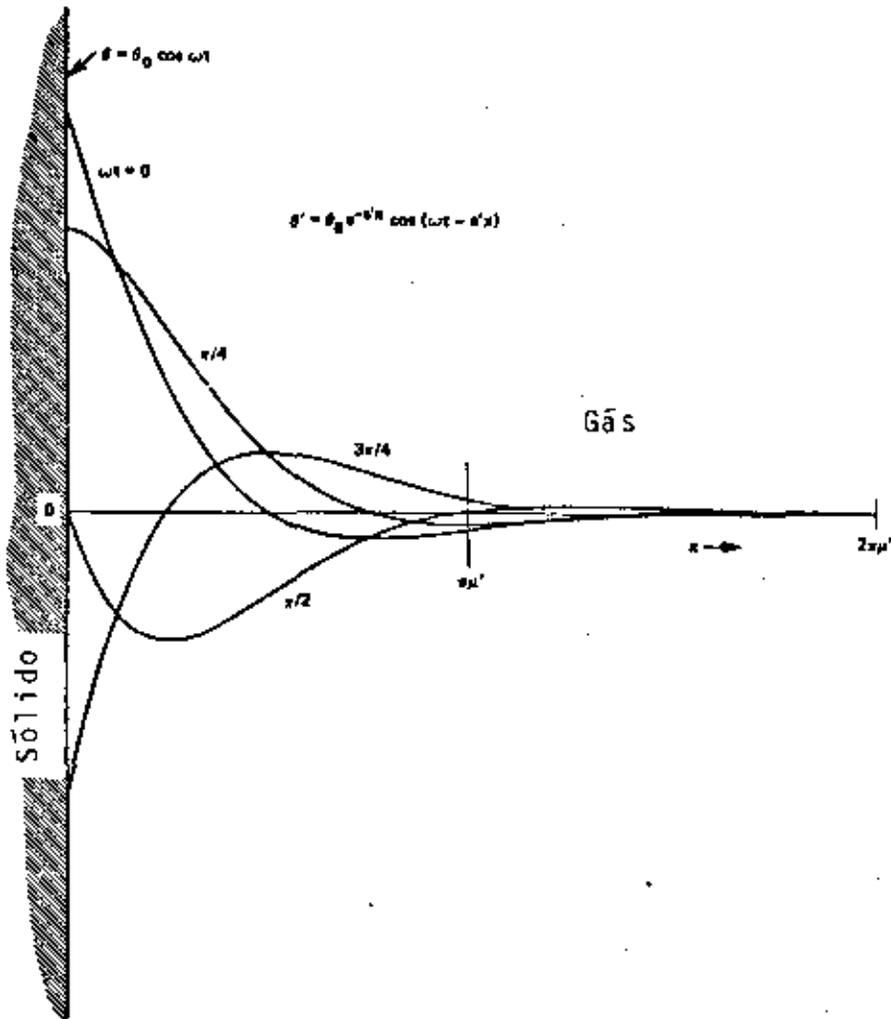


Fig. 1.2

Perfil da temperatura no gás

e as de temperatura descontínua:

$$\begin{aligned} \xi &= g\sigma_s & \gamma &= b\sigma_s \\ \eta &= 1+g/h_g & \delta &= -(1+b/h_b) \\ \theta &= \phi_s(0)/(1+g/h_g) & W &= \phi_s(-\ell)/(1+b/h_b) \end{aligned} \quad (I.13)$$

onde $g = \frac{k_g \sigma_g}{k_s \sigma_s}$; $b = \frac{k_b \sigma_b}{k_s \sigma_s}$; $h_g = \frac{H_g}{k_s \sigma_s}$ e $h_b = \frac{H_b}{k_s \sigma_s}$

A utilização destas condições de contorno será discutida na seção I.2.5.

I.2.2 - Geração do Sinal Acústico

A temperatura do gás é dada pela equação (I.9) e θ é proporcional à temperatura na superfície da amostra, equações (I.12) e (I.13). Esta temperatura cai exponencialmente com a distância e apenas a camada mais próxima da superfície da amostra é capaz de responder às variações de temperatura da mesma, Fig. I.2. A espessura desta camada será considerada como $\lambda_{\mu} = 2\pi\mu_g$, supondo $e^{-2\pi\mu} \approx 0$. A suposição do modelo é que esta camada se expande, devido ao aumento de temperatura, como um gás ideal à pressão constante, e que esta expansão é transmitida adiabaticamente ao resto do gás, gerando uma onda acústica.

Para a expansão da camada que age como um pistão considera-se a temperatura média na camada como a variação

de temperatura, isto é:

$$\delta T(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \phi_g(x,t) dx = \frac{\theta e^{i\omega t}}{(1+i) 2\pi}$$

a variação da espessura da camada será:

$$\delta X(t) = 2\pi\mu_g \frac{\delta T(t)}{T_0} = \frac{\mu_g \theta}{(1+i) T_0} e^{i\omega t} \quad (I.14)a$$

O resto do gás responde adiabaticamente, logo:

$$\delta P(t) = \frac{c_p}{c_v} p_0 \frac{\delta V(t)}{V_0} = \frac{(c_p/c_v)^p \mu_g}{\sqrt{2} T_0 l_g} \theta e^{i(\omega t - \pi/4)} \quad (I.14)b$$

I.2.3 - Síntese dos Resultados e Casos Particulares

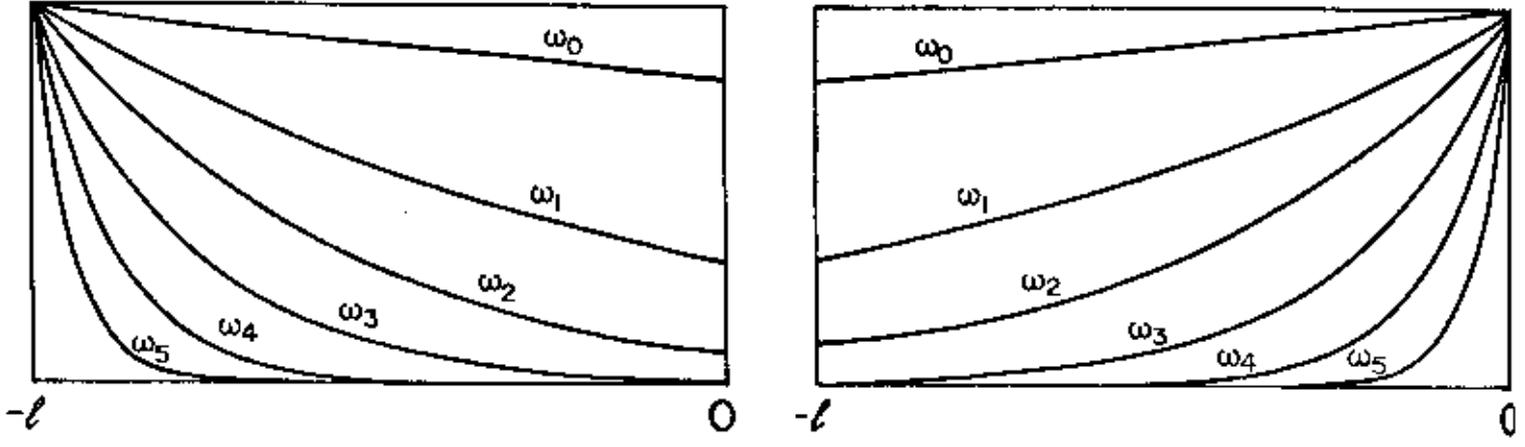
Os resultados obtidos encontram-se na tabela I.1. Acham-se também nesta tabela alguns casos particulares que comumente ocorrem na prática. A partir dos resultados da tabela, pode-se chegar aos vários modelos unidimensionais existentes, como casos particulares.

Caso	Resultado		
Relação entre δP e θ	$\delta P(t) = \frac{(c_p/c_v)\mu_g P_0}{\sqrt{2} \ell_g T_0} \theta e^{i(\omega t - \pi/4)}$		
Equação Geral	$\phi_s(0) = \frac{\eta e^{\sigma_s \ell}}{\Delta} \left((\gamma - \delta\sigma_s) \int_{-\ell}^0 e^{\sigma_s x} f(x) dx - (\gamma + \delta\sigma_s) e^{-\sigma_s \ell} \int_{-\ell}^0 e^{\sigma_s(\ell+x)} f(x) dx \right)$ $\Delta = (\xi + \eta\sigma_s)(\gamma - \delta\sigma_s) e^{\sigma_s \ell} - (\xi - \eta\sigma_s)(\gamma + \delta\sigma_s) e^{-\sigma_s \ell}$		
Amostra termicamente grossa $\ell \gg \mu_s \therefore e^{-\sigma_s \ell} = 0$	$\phi_s(0) = \frac{\eta}{\xi + \eta\sigma_s} \int_{-\ell}^0 e^{\sigma_s x} f(x) dx$	$f(x) = f_0 = \text{cte}$ $\phi_s(0) = \frac{\eta}{\xi + \eta\sigma_s} \frac{f_0}{\sigma_s}$	$e^{\sigma_s x} = \text{cte}$ $\phi_s(0) = \frac{\eta}{\xi + \eta\sigma_s} \frac{I_0}{k_s}$
Amostra termicamente fina $\ell \ll \mu_s \therefore e^{\pm\sigma_s \ell} = 1$	$\phi_s(0) = \frac{1}{\frac{\xi}{\eta} - \frac{\gamma}{\delta}} \int_{-\ell}^0 f(x) dx$	$\phi_s(0) = \frac{f_0 \ell}{\frac{\xi}{\eta} - \frac{\gamma}{\delta}}$	$\phi_s(0) = \frac{I_0/k_s}{\frac{\xi}{\eta} - \frac{\gamma}{\delta}}$

TABELA 1.1

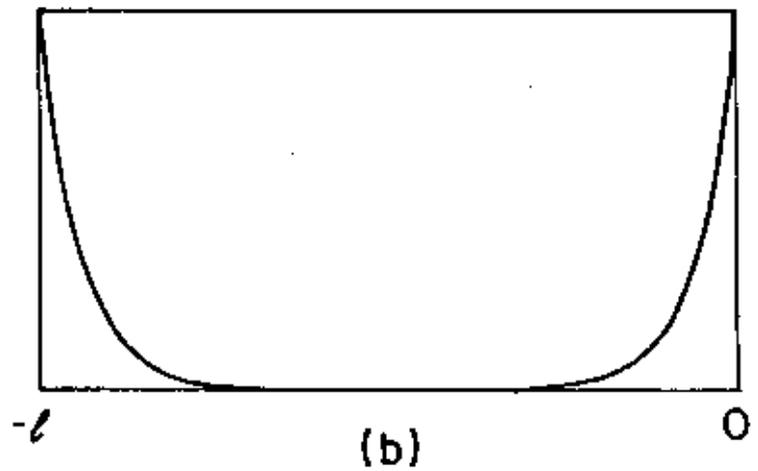
$$e^{-\frac{(l+x)}{\mu_s}}$$

$$e^{-\frac{x}{\mu_s}}$$



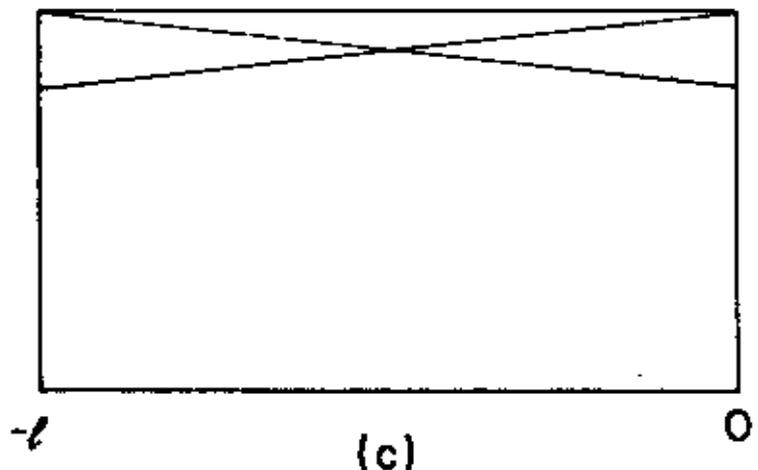
(a)

$$\omega_5 > \omega_4 > \omega_3 > \omega_2 > \omega_1 > \omega_0$$



(b)

AMOSTRA TERMICAMENTE GROSSA



(c)

AMOSTRA TERMICAMENTE FINA

Fig. I.3

Função coleta de calor na amostra

I.2.4 - Análise dos Resultados Obtidos

Quando se pretende realizar uma experiência em fotoacústica, normalmente procura-se condições experimentais que se encaixem em um dos casos particulares da tabela I.1. Isto é feito para facilitar a interpretação dos resultados da experiência. Neste aspecto, cabe aqui uma análise dos resultados obtidos com o objetivo de obter uma compreensão mais ampla dos processos físicos envolvidos e das possibilidades oferecidas pela técnica.

A equação (I.6) é a subtração de dois termos com significados físicos distintos. O primeiro termo mostra que a temperatura na superfície da amostra é dada por uma média ponderada no calor gerado a diferentes profundidades na amostra. O maior peso é atribuído às profundidades mais próximas da superfície em contato com o gás. No segundo termo a função peso é invertida, atribuindo maior peso às profundidades mais próximas da superfície em contato com o suporte. A Fig. I.3 mostra o comportamento destas funções peso para várias frequências. O primeiro termo está ligado a quantidade de calor que seria transferida ao gás, se o segundo termo não retirasse uma parte para o suporte. Os dois dividem o calor gerado entre o gás e o suporte.

Estes termos também mostram que a temperatura variável na superfície da amostra só responde à geração de calor localizada dentro de uma espessura da ordem do comprimento de difusão térmica μ_s , que depende da frequência de modulação. Calor gerado fora deste comprimento dará origem a uma temperatura contínua do gás, a qual não é detetada. Pode-se

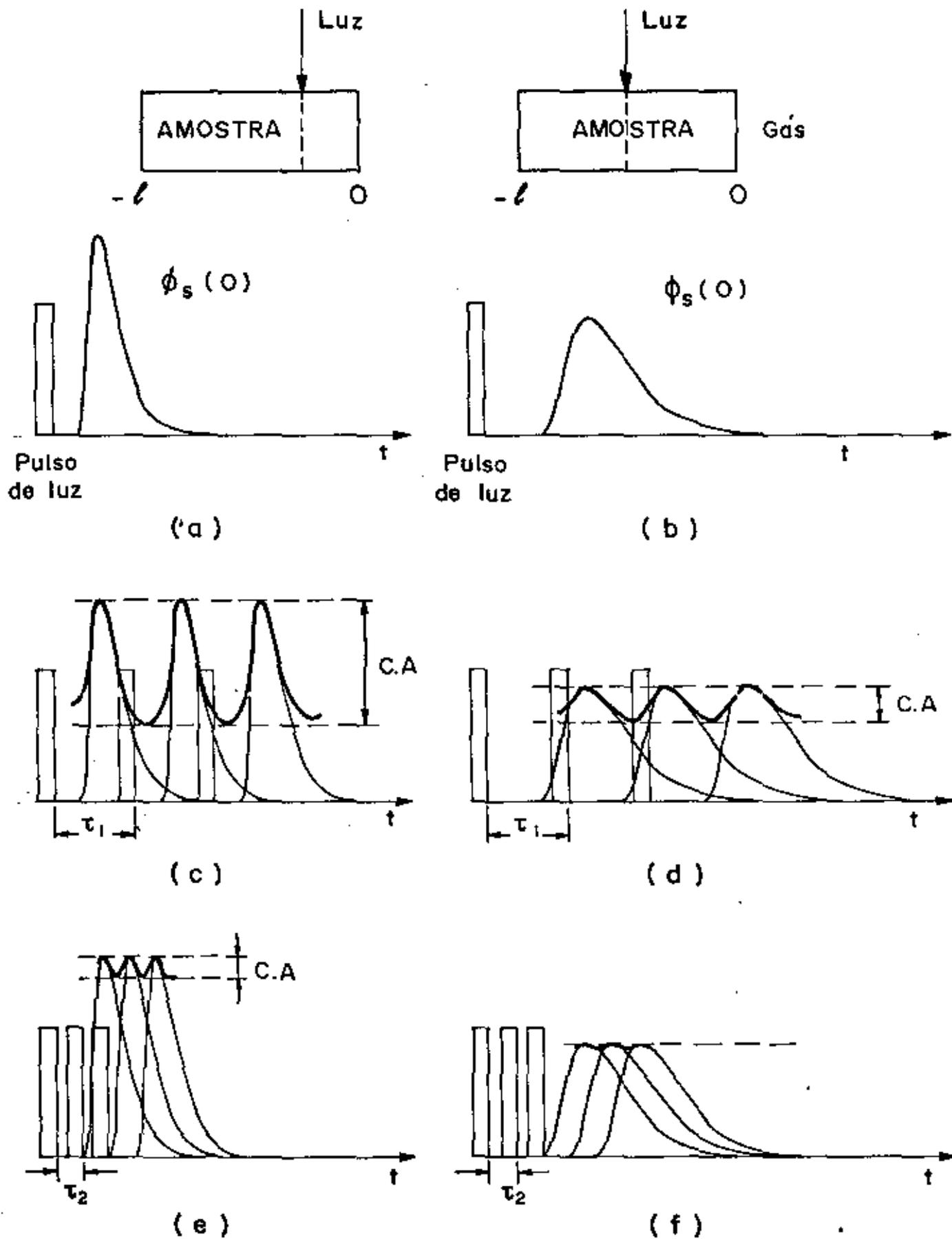


Fig. I . 4

Resposta temporal de pulsos de temperatura

entender este fato através da Fig. 1.4 onde é mostrada a resposta temporal da temperatura na superfície da amostra para um ou mais pulsos de calor a diferentes profundidades.

Percebe-se que no pulso de calor mais profundo a resposta da temperatura é menos intensa e mais atrasada em relação ao menos profundo, Fig. 1.4.a e b. A superposição destes pulsos dá origem a uma contribuição contínua e outra alternada. Nota-se da Fig. 1.4 c e d que a contribuição alternada do pulso de maior profundidade é menos intensa em relação a outra. Aumentando-se a frequência, a contribuição alternada do pulso mais profundo deixa de existir e a do outro diminui de intensidade Fig. 1.4 e e 1.4 f.

É importante classificar as amostras quanto a sua espessura comparada com o comprimento de difusão térmica. Os casos limites são as amostras termicamente grossas, $\lambda \gg \mu_s$, e as termicamente finas, $\lambda \ll \mu_s$. Estes casos estão representados na Fig. 1.3 b e c respectivamente. Nas amostras termicamente grossas nota-se que não há superposição das duas funções peso, indicando que não há influência de uma superfície sobre a outra. Neste caso o segundo termo se anula e não existe dependência com a espessura da amostra e com os parâmetros térmicos do suporte. A amostra pode ser considerada infinita. Na amostras termicamente finas a superposição das funções peso é total e o calor é dividido entre o gás e o suporte. Não há dependência com as propriedades térmicas da amostra e o sinal é proporcional à energia total absorvida.

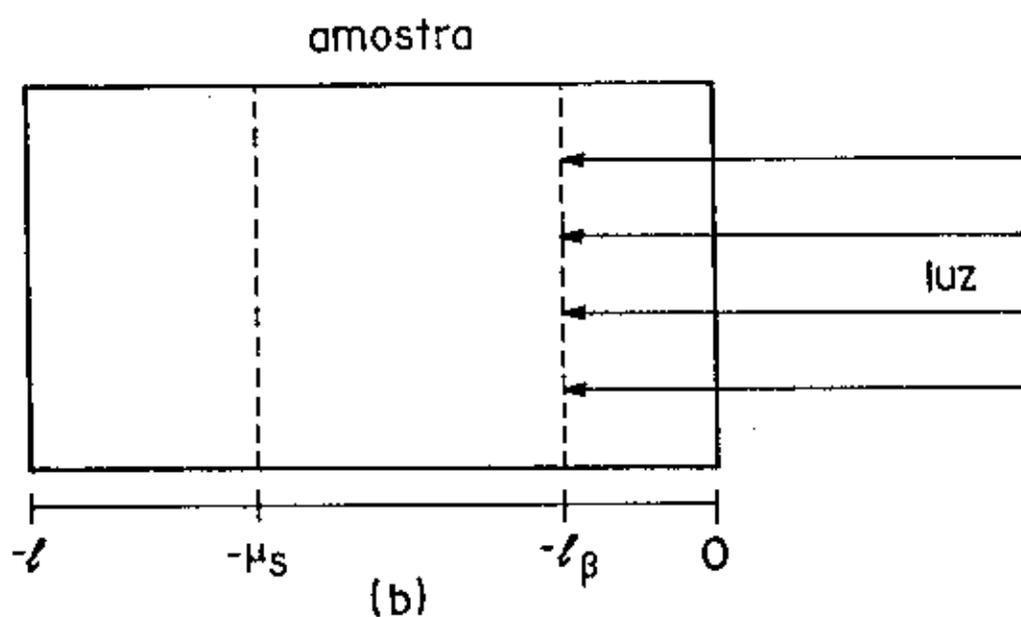
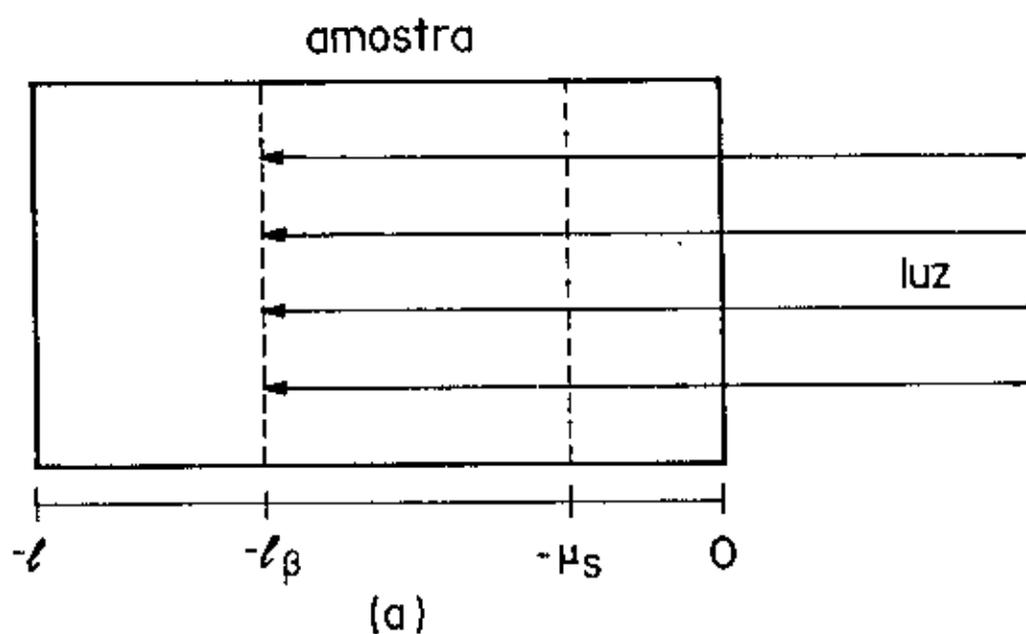


Fig. I.5

Relações entre o comprimento de difusão térmica
e o comprimento de absorção ótica

Propriedades das Amostras termicamente Grossas $\ell \gg \mu_s$

Como μ_s varia entre alguns microns a alguns milímetros é muito frequente, na prática, se trabalhar com amostras termicamente grossas.

Para examinar o comportamento em relação aos parâmetros óticos de uma amostra termicamente grossa, suponha $f(x)$ do tipo:

$$f(x) = \begin{cases} f_0 & -x_0 < x \leq 0 \\ 0 & x \leq -x_0 \end{cases}$$

Os dois casos particulares apresentados na tabela I.1, são para $x_0 \gg \mu_s$ e $x_0 \ll \mu_s$, com os resultados:

$$\begin{aligned} x_0 \gg \mu_s \quad \phi_s(0) &= \frac{\eta}{\xi + n\sigma_s} \frac{f_0 \mu_s}{\sqrt{2}} e^{-i\pi/4} \\ x_0 \ll \mu_s \quad \phi_s(0) &= \frac{\eta}{\xi + n\sigma_s} \frac{I_0}{K_s} \end{aligned}$$

Nota-se que a passagem de uma região ($x_0 \ll \mu_s$), a outra ($x_0 \gg \mu_s$) é acompanhada de uma mudança de $\pi/4$ na fase do sinal e uma dependência adicional de $\omega^{-1/2}$. Na região $x_0 \ll \mu_s$ o sinal não depende das propriedades de absorção da amostra. Diz-se que o sinal está saturado. Uma forma intuitiva de chegar a este resultado é tomar a fração da energia absorvida que está dentro do comprimento de difusão térmica. A Fig. I.5a mostra uma amostra que absorve toda a energia incidente E_i no comprimento $\ell_B \gg \mu_s$. A fração de

energia incidente capaz de gerar sinal será $(\mu_s / \ell_\beta) E_i$.

Se $\ell_\beta \ll \mu_s$ toda energia será utilizada. A diferença de fase entre os dois casos vem da diferença nos tempos de transferência térmica.

Os resultados acima são válidos para qualquer função que satisfaça as seguintes propriedades:

$$\begin{array}{l}
 x_0 \gg \mu_s \quad f(x) = f_0 + \Delta f(x) \text{ tal que } \Delta f(x) \ll f_0 \text{ para } |x| \leq \mu_s \\
 x_0 \ll \mu_s \quad f(x) = \begin{cases} G(x) & |x| < x_0 \\ 0 & |x| > x_0 \text{ e } x_0 \ll \mu_s \end{cases}
 \end{array}$$

Rosencwaig e Gersho⁽³⁾ resolveram a equação de difusão térmica para uma amostra que absorve luz na forma de Lambert-Beer, $I = I_0 e^{-\beta x}$, onde β é o coeficiente de absorção ótica. Neste caso a função $f(x)$ é dada por:

$$f_0(x) = \frac{\beta I_0}{k_s} e^{\beta x} \quad x \leq 0$$

Os casos discutidos ocorrerão nas situações

$$x_0 \gg \mu_s \quad \frac{1}{\beta} \gg \mu_s \quad \therefore \phi_s(0) = \frac{\eta}{\xi + \eta \sigma_s} \frac{\beta \mu_s I_0}{k_s} \frac{e^{-i\pi/4}}{\sqrt{2}}$$

$$x_0 \ll \mu_s \quad \frac{1}{\beta} \ll \mu_s \quad \therefore \phi_s(0) = \frac{\eta}{\xi + \eta \sigma_s} \frac{I_0}{k_s}$$

Os autores acima dividiram as amostras termicamente grossas em três casos:

a) Saturada $\beta \mu_s \gg 1$ e $\beta \ell \gg 1$; $\phi_s(0) = \frac{\eta}{\xi + \eta \sigma_s} \frac{I_0}{k_s}$

b) Não saturada e opaca.

$$\beta\mu_s \ll 1 \text{ e } \beta l \gg 1; \phi_s(0) = \frac{\eta}{\xi + n\sigma_s} \cdot \frac{\beta\mu_s I_0}{k_s} \cdot \frac{e^{-i\pi/4}}{\sqrt{2}}$$

c) Não saturada e transparente.

$$\beta\mu_s \ll 1 \text{ e } \beta l \ll 1; \phi_s(0) = \frac{\eta}{\xi + n\sigma_s} \cdot \frac{\beta\mu_s I_0}{k_s} \cdot \frac{e^{-i\pi/4}}{\sqrt{2}}$$

Na nossa formulação está claro que são interessa a divisão entre $\beta\mu_s \gg 1$ ou $\beta\mu_s \ll 1$. O resultado dos casos b e c é obrigatoriamente o mesmo. No entanto a distinção entre estes dois casos é importante em termos de comparação com o método espectroscópico convencional de transmissão. Na transmissão a relação que define a saturação é $\beta l \gg 1$. O caso b é de uma amostra saturada do ponto de vista da transmissão, mas não saturada do ponto de vista da técnica fotoacústica. A diferença entre as duas condições de saturação, $\beta l \gg 1$ para transmissão e $\beta\mu_s \gg 1$ para fotoacústica, permite que a técnica fotoacústica obtenha espectros de amostras com espessuras equivalentes a $\mu\text{m}^{(14)}$.

Em relação a nossa pergunta inicial contida na introdução, dado $S(\omega)$ qual $f(x)$?, o caso termicamente grosso apresenta uma resposta direta. Reescrevendo o resultado

$$S(\omega) = A(\omega) \int e^{(1+i)x/\mu_s(\omega)} f(x) dx$$

percebe-se que o sinal em função da frequência é uma transformada do perfil de absorção. Pode-se determinar $f(x)$ achando a transformada inversa de $s(\omega)$.

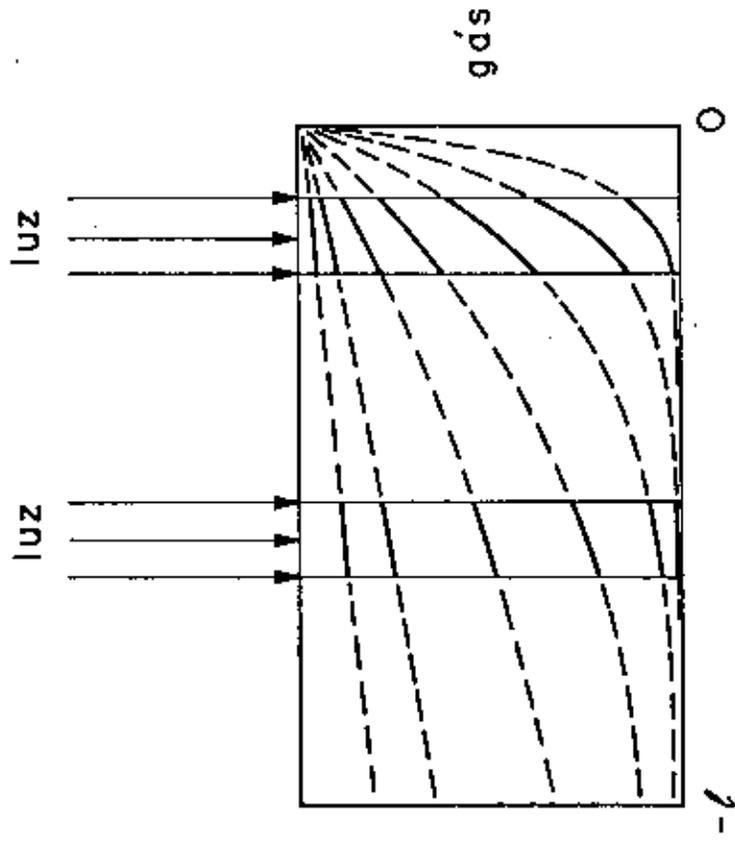


Fig. I. 6

Resolução da microscopia Fotoacústica

Este método de microscopia é aplicado apenas para profundidades da ordem do comprimento de difusão térmica. Para examinar o limite da resolução deste método suponha $f(x)$ do tipo:

$$f(x) = \begin{cases} 0 & -x_0 < x < 0 & x_0 > 0 \quad \Delta > 0 \\ \frac{1}{\Delta} & -x_0 - \Delta < x < -x_0 \\ 0 & x < -x_0 - \Delta \end{cases}$$

O resultado da integral será:

$$\int_{-\infty}^0 e^{\sigma_s x} f(x) dx = e^{-\sigma_s x_0} \frac{1 - e^{-\sigma_s \Delta}}{\sigma_s \Delta}$$

Se $\Delta \ll x_0$, $(1 - e^{-\sigma_s \Delta})/\sigma_s \Delta = 1$ quando $|\sigma_s \frac{\Delta}{x_0}| \ll 1$ e $e^{-\sigma_s x_0} = 0$ quando $|\sigma_s \Delta| = 1$. O resultado é idêntico quando se faz $f(x) = \delta(x + x_0)$. Isto significa que é possível localizar a posição da absorção mas não resolver a sua forma. Para resolver a forma é necessário que $\Delta \sim x_0$. Este comportamento está ilustrado na Fig. 1.6. A conclusão é que este é um método de microscopia aplicado a profundidades da ordem do comprimento de difusão térmica da amostra com resolução da ordem da profundidade observada.

Amostras Termicamente Finas, $\ell \ll \mu_s$

O sinal não depende das propriedades térmicas da amostra, mas das propriedades térmicas do gás e do suporte, que dividirão o calor gerado entre si. É proporcional à intensidade de radiação absorvida. Se a radiação incidente for

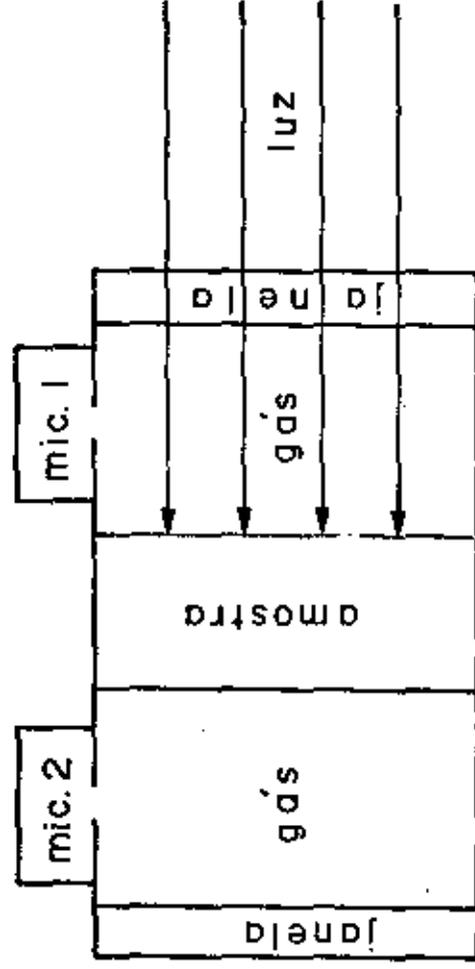


Fig. I. 7

Geometria para análise de profundidade
em uma amostra fina

toda absorvida dentro da amostra o sinal está saturado. A condição de saturação é dada por $\beta l \gg 1$, como no caso de transmissão. Nenhuma mudança de comportamento em relação à frequência, fase ou propriedades térmica acompanha a transição de saturado para não saturado.

Novamente RG dividem em três casos as amostras termicamente finas, dois dos quais são idênticos. Para amostras opacas vale a relação:

$$a-) \quad l \ll \mu_s; \beta l \gg 1 \quad \therefore \quad \beta \mu_s \gg 1$$

Para amostras transparentes existem duas situações:

$$b-) \quad l \ll \mu_s; \beta l \ll 1 \quad \text{e} \quad \beta \mu_s > 1$$

$$c-) \quad l \ll \mu_s; \beta l \ll 1 \quad \text{e} \quad \beta \mu_s < 1$$

Nossa formulação mostra que o sinal só vai depender da condição $\beta l \gg 1$ ou $\beta l \ll 1$, não interessando se $\beta \mu_s > 1$ ou $\beta \mu_s < 1$. Logo os sinais nas situações b e c são idênticos.

Neste tipo de amostra não é possível fazer uma análise do perfil de profundidade.

Outros Comentários

Em Relação a Microscopia

Quando uma amostra não for termicamente grossa nem fina seria necessário usar a expressão (I.6) completa, para se obter o perfil de absorção. Uma alternativa a este método seria medir o sinal por frente e por trás da amostra, cuidadosamente, e usar a expressão (I.7) para achar a transformada inversa. A Fig. I.7 mostra o esquema experimental deste método.

Em Relação à Saturação

A diferença entre a saturação de transmissão e a da fotoacústica, é que na transmissão não passa luz nenhuma, o sinal é zero, enquanto na fotoacústica toda a luz é absorvida e gera sinal. Mesmo na região saturada o sinal fotoacústico depende das propriedades óticas ligadas à reflexão, espalhamento e decaimentos radiativos, que poderão ser medidos se forem uma fração razoável da energia convertida em calor. Na situação em que o sinal fotoacústico não depende de propriedade ótica nenhuma, ele pode ser usado como um detetor de radiação de resposta plana com o comprimento de onda.

Em Relação ao Coeficiente de Absorção Ótica

Em qualquer método de medida de coeficiente de absorção, o limite para coeficientes de absorção muito grandes é dado pela saturação, e para pequenos, pela sensibilidade do equipamento. A técnica fotoacústica mudou a condição de saturação de $\beta l \gg 1$ para $\beta \mu_s \gg 1$. Isto tem permitido a determinação de coeficientes de absorção ótica até 10^5 cm^{-1} (15). No caso de amostras termicamente finas em que a condição fotoacústica de saturação é a mesma da transmissão, as duas técnicas estão em igualdade.

Para coeficientes de absorção fracos a técnica fotoacústica é muito superior à de transmissão. Na transmissão é preciso medir uma variação muito pequena em cima de um sinal muito intenso. A fotoacústica mede apenas o que é absorvido, significando que um aumento na intensidade da radiação incidente permite a medida de sinais fracos. Um exemplo

seria de uma amostra que absorve 10^{-6} da radiação incidente. Na transmissão seria necessário um detetor com sensibilidade de uma parte em 10^6 . Na fotoacústica, uma fonte com 10^6 W de potência deixaria 1W absorvido na amostra.

Em Relação às Propriedades Térmicas

A medida do comprimento de difusão térmica, que será discutida no Cap. IV, permite determinar o valor absoluto da difusividade térmica de uma amostra. Em uma amostra termicamente grossa existem duas regiões com dependências diferentes nas propriedades térmicas da amostra. Na região saturada o sinal é proporcional a $[k\rho c]^{-1/2}$ e na região não saturada a $[\rho c]^{-1}$, onde k = condutividade térmica, ρ = densidade e c = calor específico. É difícil medir o valor absoluto destas constantes usando a fotoacústica, mas é fácil acompanhar mudanças relativas, como em uma transição de fase, por exemplo. A passagem da região saturada para a não saturada pode ser feita através de uma mudança na frequência de modulação ou no comprimento de onda da radiação incidente, permitindo observações separadas de ρc e $k\rho c$.

Uma amostra termicamente fina pode ser usada como absorvedor de radiação para estudar as propriedades térmicas do suporte.

1.2.5 - Influência da Resistência Térmica

Mostramos, em um trabalho de 1979⁽⁷⁾, que não se tinha considerado a existência da resistência térmica de superfície na formulação de modelos em fotoacústica. Modifica-

mos o modelo RG com uma nova condição de contorno, obtendo uma expressão diferente para o sinal fotoacústico. A existência da resistência térmica para a transferência de calor na interface entre dois meios é conhecida há muito tempo⁽¹³⁾.

Na seção I.2.1 vimos que a diferença entre as duas condições é:

Temperatura contínua

$$\eta = 1$$

$$\delta = -1$$

$$\theta = \phi_s(0)$$

Temperatura descontínua

$$\eta = 1 + g/h_g$$

$$\delta = -(1 + b/h_b)$$

$$\theta_s = \phi_s(0)/(1 + g/h_g)$$

Os valores de g/h_g e b/h_b dirão se é relevante considerar a resistência térmica no efeito fotoacústico. Se g/h_g e $b/h_b \ll 1$ as expressões com resistência térmica, se reduzem ao convencional. As diferenças entre as duas aproximações para os vários casos estão na tabela I.2. Para uma amostra termicamente grossa só interessa g/h_g .

Baseados nos resultados encontrados na literatura⁽¹³⁾ para medidas estacionárias de resistência térmica, concluímos que esta era da ordem daquela fornecida pelo mecanismo de radiação. Neste caso $g/h_g \gg 1$ e a inclusão da resistência térmica é importante.

Quimby e Yen⁽¹⁶⁾ discordaram, mostrando o mecanismo de troca de calor com o gás que consideraram correto, no qual $g/h_g \ll 1$.

Em 1981 Lima et al⁽¹⁷⁾, Quimby e Yen⁽¹⁶⁾ e Rosencwaig⁽¹⁸⁾ apresentaram seus argumentos, experimentais e teóricos, a favor e contra a aproximação $g/h_g \gg 1$.

TABELA 1.2

Caso	Sem Resistência térmica	Com Resistência Térmica
Condições de contorno	$\xi = g\sigma_s$ $\eta = 1$ $\gamma = b\sigma_s$ $\delta = -1$	$\xi = g\sigma_s$ $\eta = (1 + g/h/g)$ $\gamma = b\sigma_s$ $\delta = -(1+b/h/b)$
Termicamente grosso	$\phi_S(0) = \frac{1}{(1+g)\sigma_s} \int_{-\infty}^0 e^{\sigma_s X} f(x) dx$	$\phi_S(0) = \frac{1 + g/h/g}{1 + g+g/h/g} \int_{-\infty}^0 e^{\sigma_s X} f(x) dx$
$g \ll 1$	$\phi_S(0) = \frac{1}{\sigma_s} \int_{-\infty}^0 e^{\sigma_s X} f(x) dx$ $\theta = \phi_S(0)$	$\phi_S(0) = \frac{1}{\sigma_s} \int_{-\infty}^0 e^{\sigma_s X} f(x) dx$ $\theta = \frac{1}{1 + g/h/g} \phi_S(0)$
$g/h \gg 1$	$\theta = \frac{1}{\sigma_s} \int_{-\infty}^0 e^{\sigma_s X} f(x) dx$	$\theta = \frac{h/g}{\sigma_s} \int_{-\infty}^0 e^{\sigma_s X} f(x) dx$
Diferenças	$\omega = 1/2$ a mais no caso de resistência térmica e comportamento diferente com o gás	
Termicamente fino	$\phi_S(0) = \frac{1}{b + g} \frac{1}{\sigma_s} \int_{-L}^0 f(x) dx$	$\phi_S(0) = \frac{(1+g/h/g)(1+b/h/b)}{b(1+g/h/g) + g(1+b/h/b)} \frac{1}{\sigma_s} \int_{-L}^0 f(x) dx$
$g \ll b, \frac{b}{h_b} \text{ e } \frac{g}{h_b} \gg 1$	$\theta = \frac{1}{b\sigma_s} \int_{-L}^0 f(x) dx$	$\theta = \frac{h/g}{h_b + h/g} \frac{1}{\sigma_s} \int_{-L}^0 f(x) dx$
Diferenças	Com resistência depende dos parâmetros térmicos do gás em lugar do suporte e tem uma constante multiplicativa	

A resposta a esta questão foi dada por Monchalin et al⁽¹⁹⁾ e Lambert⁽²⁰⁾ que mediram a resistência térmica sólido-gás e acharam valores próximos ao previsto por Quimby e Yen.

No caso do contato sólido-sólido a resistência térmica se torna importante, como demonstraram Parpal et al⁽²¹⁾. Usando a técnica fotoacústica eles fizeram um estudo do valor da resistência térmica sólido-sólido, para uma amostra termicamente fina, em função da pressão de contato amostra-suporte.

A diferença entre os contatos sólido-gás e sólido-sólido começa com o valor de b , que usualmente é muito maior do que g , conforme dados da Tabela I.3. A transferência térmica sólido-sólido se dá via pontos de contato das superfícies e através do gás entre elas, aumentando a resistência térmica. Para sólidos em bom contato térmico, caso da solda, eletrodeposição e evaporação, a resistência térmica se torna desprezível do ponto de vista da fotoacústica. Em algumas situações, um meio intermediário, pode ser considerado como resistência térmica. Suponha a geometria da Fig. I.8 onde existe um meio i entre dois meios j e $j-1$. Usando as condições de contorno nas superfícies $x=0$ e $x=l_i$ e tomando a solução no meio como:

$$\phi_i = A e^{\sigma_i x} + B e^{-\sigma_i x}$$

achamos a relação entre ϕ_j , ϕ'_j ; ϕ_{j-1} e ϕ'_{j-1}

$$\phi_j = \cosh(\sigma_i l_i) \phi_{j-1} - \frac{\sinh(\sigma_i l_i)}{k_i \sigma_i} k_{j-1} \phi'_{j-1}$$

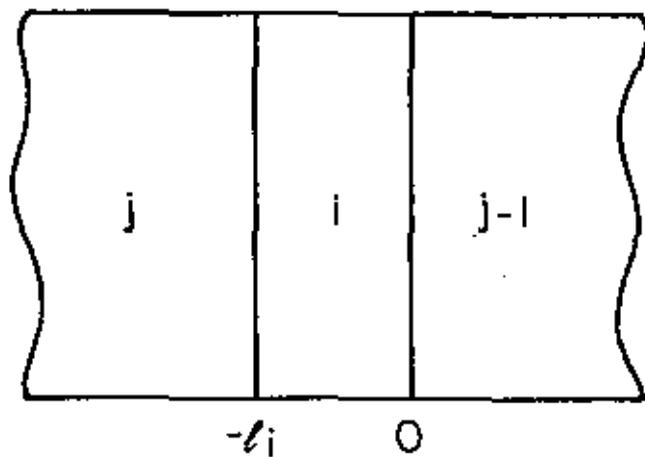


Fig. I.8

Meio intermediário entre duas camadas

$$k_j \phi'_j = -k_i \sigma_i \sinh(\sigma_i \ell_i) \phi_{j-1} + \cosh(\sigma_i \ell_i) \cdot k_{j-1} \phi'_{j-1}$$

Quando $\sigma_i \ell_i$ tende a zero, esta relação pode ser reescrita como:

$$-k_j \phi'_j = \frac{k_i}{\ell_i} (\phi_j - \phi_{j-1})$$

$$k_j \phi'_j = k_{j-1} \phi'_{j-1}$$

Que é a condição de resistência térmica com

$$H = \frac{k_i}{\ell_i}$$

Em outra situação o sistema deve ser tratado como uma amostra composta.

1.3 - Amostras de Várias Camadas

Para resolver o problema de amostras com várias camadas, que absorvem energia de uma forma arbitrária, usaremos o seguinte procedimento:

- Determinamos as condições de contorno nas duas superfícies de cada camada.
- Calculamos o sinal da j -ésima camada como se apenas ela absorvesse energia.
- Somamos os sinais provenientes de cada camada.

A Fig. 1.9 define a geometria do problema. Todas as grandezas relativas à camada j levam o índice j . As con

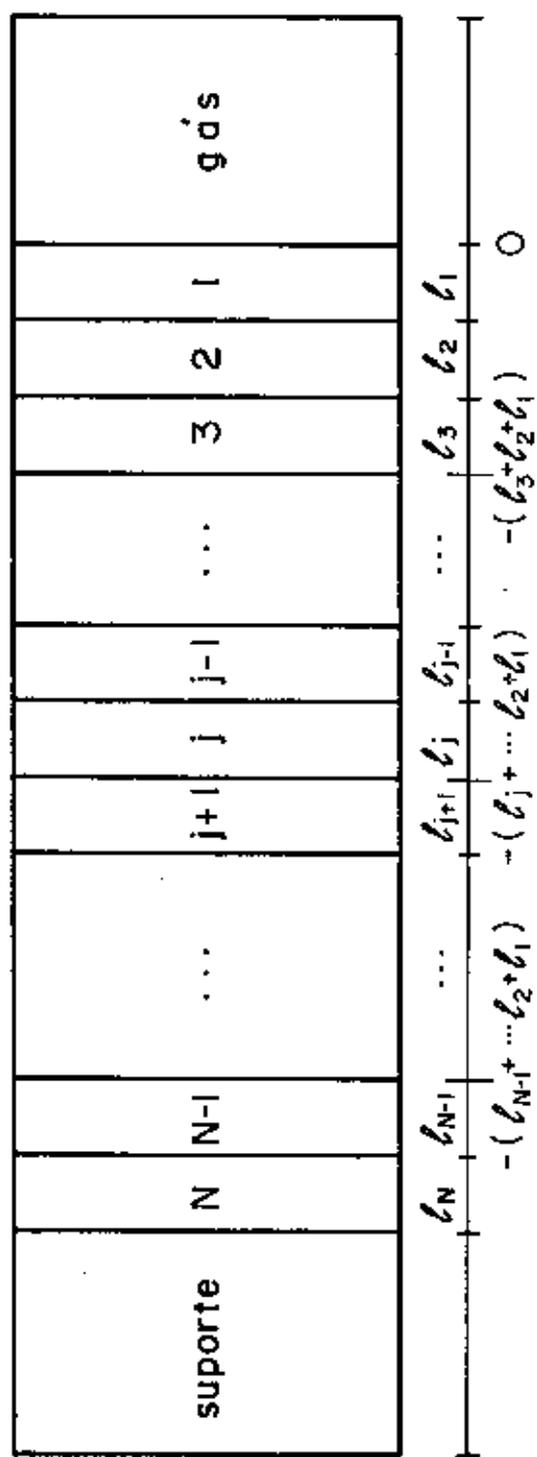


Fig. I.9

Amostra de N camadas

dições de contorno na superfície do lado do gás, são escritas na forma:

$$\xi_j \phi_j + \eta_j \phi'_j = 0$$

e no lado do suporte:

$$\gamma_j \phi_j + \delta_j \phi'_j = 0$$

Definimos o parâmetro adimensional,

$$b_j = \frac{k_j \sigma_j}{k_{j-1} \sigma_{j-1}} .$$

Usaremos como condição de contorno entre as camadas a continuidade da temperatura e do fluxo de calor. Isto é, estamos considerando camadas perfeitamente ligadas umas nas outras.

Com estas suposições escrevemos ξ_j e η_j como função de ξ_1 e η_1 , e γ_j e δ_j como função de γ_N e δ_N .

Se apenas a camada k absorve energia, a solução para a camada $j > k$ será:

$$\phi_j = A_j e^{\sigma_j x_j} + B_j e^{-\sigma_j x_j}$$

Com a translação em x tal que $x_j = x + (\ell_1 + \ell_2 + \dots + \ell_{j-1})$.

Usando as condições de contorno em $x_j = -\ell_j$, obtemos:

$$B_j = - \frac{\gamma_j + \delta_j \sigma_j}{\gamma_j - \delta_j \sigma_j} e^{-2\sigma_j \ell_j} A_j$$

definindo

$$P_j = \frac{\gamma_j + \delta_j \sigma_j}{\gamma_j - \delta_j \sigma_j} e^{-2\sigma_j l_j}, \quad (I.15)$$

a temperatura fica:

$$\phi_j = [e^{\sigma_j x} - P_j e^{-\sigma_j x}] A_j$$

Voltando às condições de contorno na interface $j \rightarrow j+1$, obtemos:

$$b_{j+1} \sigma_j \phi_j - \frac{(1-P_{j+1})}{(1+P_{j+1})} \phi'_j = 0,$$

com as conseqüentes relações de recorrência:

$$\gamma_j = b_{j+1} \sigma_j$$

$$\delta_j = - \frac{1 - P_{j+1}}{1 + P_{j+1}} \quad (I.16)$$

e

$$P_j = \frac{(b_{j+1} - 1) + (b_{j+1} + 1) P_{j+1}}{(b_{j+1} + 1) + (b_{j+1} - 1) P_{j+1}} e^{-2\sigma_j l_j}.$$

Utilizando esta relação de recorrência podemos achar todos os P_j 's em função de P_N , determinando γ_j e δ_j em termos de γ_N e δ_N .

Para achar as condições de contorno na outra face, tomamos a camada $j < k$. Novamente:

$$\phi_j = A_j e^{\sigma_j x_j} + B_j e^{-\sigma_j x_j}$$

usando a condição de contorno $\xi_j \phi_j + \eta_j \phi'_j = 0$ obtemos:

$$\phi_j = \left[e^{\sigma_j x_j} - \frac{\xi_j + \eta_j \sigma_j}{\xi_j - \eta_j \sigma_j} e^{-\sigma_j x_j} \right] A_j$$

Definindo:

$$q_j = \frac{\xi_j - \eta_j \sigma_j}{\xi_j + \eta_j \sigma_j} e^{-2\sigma_j l_j}, \quad (I.17)$$

e utilizando as condições de contorno na interface $j + j-1$, obtemos:

$$\frac{k_{j-1} \sigma_{j-1}}{k_j \sigma_j} \sigma_j \phi_j + \frac{(1 - q_{j-1})}{(1 + q_{j-1})} \phi'_j = 0,$$

com as consequentes relações de ocorrência:

$$\begin{aligned} \xi_j &= \frac{\sigma_j}{b_j} \\ \eta_j &= \frac{1 - q_{j-1}}{1 + q_{j-1}} \end{aligned} \quad (I.18)$$

$$q_j = \frac{(1 - b_j) + (1 + b_j) q_{j-1}}{(1 + b_j) + (1 - b_j) q_{j-1}} e^{-2\sigma_j l_j}.$$

Assim podemos escrever todos os q_j 's, ξ_j 's e η_j 's como função de q_1 , ξ_1 e η_1 .

O sinal gerado na camada j deve ser transferido através das $j-1$ camadas na sua frente até chegar ao gás. Por isto é necessário uma relação de recorrência entre as temperaturas $\phi_j(x_j = 0)$ e $\phi_{j-1}(x_{j-1} = 0)$. Usando a con-

tinuidade da temperatura na interface $j \rightarrow j-1$, chegamos ao resultado:

$$\phi_{j-1} = \frac{(1 - q_{j-1} e^{2\sigma_{j-1} \ell_{j-1}})}{(1 - q_{j-1})} e^{-\sigma_{j-1} \ell_{j-1}} \phi_j \quad (1.19)$$

Continuando até a primeira camada, obtemos para Θ_j :

$$\Theta_j = \left[\prod_{m=1}^{j-1} \frac{(1 - q_m e^{2\sigma_m \ell_m})}{(1 - q_m)} \right] \exp \left[- \sum_{m=1}^{j-1} \sigma_m \ell_m \right] \phi_j \quad (1.20)$$

Usando a relação de recorrência entre q_m e q_{m-1} escrevemos $(1 - q_m e^{2\sigma_m \ell_m})$ como:

$$1 - q_m e^{2\sigma_m \ell_m} = \frac{2b_m (1 - q_{m-1})}{(1 + b_m) + (1 - b_m) q_{m-1}}$$

O termo $(1 - q_{m-1})$ que aparece em cima vai cancelar com o que aparece em baixo no próximo passo, por isto

$$\prod_{m=1}^{j-1} \frac{(1 - q_m e^{2\sigma_m \ell_m})}{(1 - q_m)} = \frac{(1 - q_1 e^{2\sigma_1 \ell_1})}{(1 - q_{j-1})} \prod_{m=1}^{j-2} \frac{2b_{m+1}}{[(1 + b_{m+1}) + (1 - b_{m+1}) q_m]} \quad (1.21)$$

Substituindo o valor de q_1 em termos de ξ_1 e η_1 , obtemos:

$$\Theta_j = \frac{2\eta_1 \sigma_1}{(\xi_1 + \eta_1 \sigma_1)(1 - q_{j-1})} \left[\prod_{m=1}^{j-2} \frac{2b_{m+1}}{[(1 + b_{m+1}) + (1 - b_{m+1}) q_m]} \right] \exp \left[- \sum_{m=1}^{j-1} \sigma_m \ell_m \right] \phi_j \quad (1.22)$$

ϕ_j é calculado da mesma forma que o caso de uma camada e vale:

$$\phi_j = \frac{\eta_j e^{\sigma_j \ell_j} (\gamma_j - \delta_j \sigma_j) \int_{-\ell_j}^0 e^{\sigma_j x_j} f_j(x_j) dx_j - (\gamma_j + \delta_j \sigma_j) e^{-\sigma_j \ell_j} \int_{-\ell_j}^0 e^{-\sigma_j (\ell_j + x_j)} f_j(x_j) dx_j}{(\xi_j + \eta_j \sigma_j) (\gamma_j - \delta_j \sigma_j) e^{\sigma_j \ell_j} - (\xi_j - \eta_j \sigma_j) (\gamma_j + \delta_j \sigma_j) e^{-\sigma_j \ell_j}} \quad (I.23)$$

Estes resultados serão aplicados no Cap. VI para estudo de amostras com três camadas. Uma aplicação teste é considerar as N camadas com as mesmas propriedades térmicas, isto é, uma única camada dividida em N pedaços. Nesta situação vale:

$$b_j = 1$$

$$\gamma_j = \xi_j = \sigma_s$$

$$p_j = e^{-2\sigma_j \ell_j} p_{j+1} \quad \therefore \quad p_j = e^{-2\sigma_s \sum_{m=j}^N \ell_m} \frac{(\gamma_N + \delta_N \sigma_s)}{(\gamma_N - \delta_N \sigma_s)}$$

$$q_j = e^{-2\sigma_j \ell_j} q_{j-1} \quad \therefore \quad q_j = e^{-2\sigma_s \sum_{m=1}^j \ell_m} \frac{(\xi_1 - \eta_1 \sigma_s)}{(\xi_1 + \eta_1 \sigma_s)}$$

$$\prod_{m=1}^{j-2} \frac{2b_{m+1}}{(1+b_{m+1}) + (1-b_{m+1}) q_m} = 1$$

$$\Delta = \frac{4\sigma_s^2 e^{\sigma_j \ell_j} [1 - q_{j-1} P_{j+1} e^{-2\sigma_j \ell_j}]}{(1 + P_{j+1})(1 + q_{j-1})},$$

onde $\Delta = (\xi_j + \eta_j \sigma_j)(\gamma_j - \delta_j \sigma_j) e^{\sigma_j \ell_j} - (\xi_j - \eta_j \sigma_j)(\gamma_j + \delta_j \sigma_j) e^{-\sigma_j \ell_j}$

Desenvolvendo o termo $q_{j-1} P_{j+1}$ obtemos:

$$\Delta = \frac{4\sigma_s^2 e^{\sigma_j \ell_j} e^{-\sigma_s \ell_s} \{(\xi_1 + \eta_1 \sigma_s)(\gamma_N - \delta_N \sigma_s) e^{\sigma_s \ell_s} - (\xi_1 - \eta_1 \sigma_s)(\gamma_N + \delta_N \sigma_s) e^{-\sigma_s \ell_s}\}}{(1 + P_{j+1})(1 + q_{j-1})(\xi_1 + \eta_1 \sigma_s)(\gamma_N - \delta_N \sigma_s)}$$

onde ,

$\ell_s = \sum_{m=1}^N \ell_m$. Para a temperatura em $x_j = 0$ da j -ésima camada teremos:

$$\phi_s = \frac{(1 - q_{j-1}) e^{\sigma_s \ell_s} [I_{j+} - P_{j+1} e^{-\sigma_j \ell_j} I_{j-}] (\xi_1 + \eta_1 \sigma_s)(\gamma_N - \delta_N \sigma_s)}{2\sigma_s [(\xi_1 + \eta_1 \sigma_s)(\gamma_N - \delta_N \sigma_s) e^{\sigma_s \ell_s} - (\xi_1 - \eta_1 \sigma_s)(\gamma_N + \delta_N \sigma_s) e^{-\sigma_s \ell_s}]},$$

onde
$$I_{j+} = \int_{-\ell_j}^0 e^{\sigma_j x_j} f_j(x_j) dx_j$$

e
$$I_{j-} = \int_{-\ell_j}^0 e^{-\sigma_j(\ell_j + x_j)} f_j(x_j) dx_j$$

Fazendo a translação $x_j = (l_1 + l_2 \dots + l_{j-1}) + x$, achamos:

$$I_{j+} - p_{j+1} e^{-\sigma_j l_j} I_{j-} = e^{\sigma_s l_{j-1}} \int_{-(l_1+l_2+\dots+l_j)}^{-(l_1+l_2+\dots+l_{j-1})} e^{\sigma_s x} f(x) dx - \frac{(\gamma_N + \delta_N \sigma_s)}{\gamma_N - \delta_N \sigma_s} e^{2\sigma_s l_s} \int_{-(l_1+l_2+\dots+l_j)}^{-(l_1+l_2+\dots+l_{j-1})} e^{-\sigma_s x} f(x) dx$$

Achamos o valor de ϕ_j

$$\phi_j = \frac{\eta_1 e^{\sigma_s l_s} \left[(\gamma_N - \delta_N \sigma_s) \int_{-(l_1+l_2+\dots+l_j)}^{-(l_1+l_2+\dots+l_{j-1})} e^{\sigma_s x} f(x) dx - (\gamma_N + \delta_N \sigma_s) \int_{-(l_1+l_2+\dots+l_j)}^{-(l_1+l_2+\dots+l_{j-1})} e^{-\sigma_s x} f(x) dx \right]}{(\xi_1 + \eta_1 \sigma_s)(\gamma_N - \delta_N \sigma_s) e^{\sigma_s l_s} - (\xi_1 - \eta_1 \sigma_s)(\gamma_N + \delta_N \sigma_s) e^{-\sigma_s l_s}}$$

que sã depende de j nos limites das integrais. Logo a soma em j transformará estes limites para $-l_s$ a 0 e o resultado é o de uma camada apenas.

1.4 - Função de Green em Três Dimensões

A motivação maior deste estudo foi a tentativa de aplicar o método usado no Cap. IV para medir a difusividade térmica de sistemas em qualquer situação experimental. A dificuldade encontrada no método do Cap. IV é que ele foi desenvolvido para sistemas unidimensionais. Na prática, é difícil gerar calor igualmente em todo um plano da amostra, para que o modelo traduza a realidade.

Vamos nos restringir a amostras com dimensões maiores que o comprimento de difusão térmica e com pelo me-

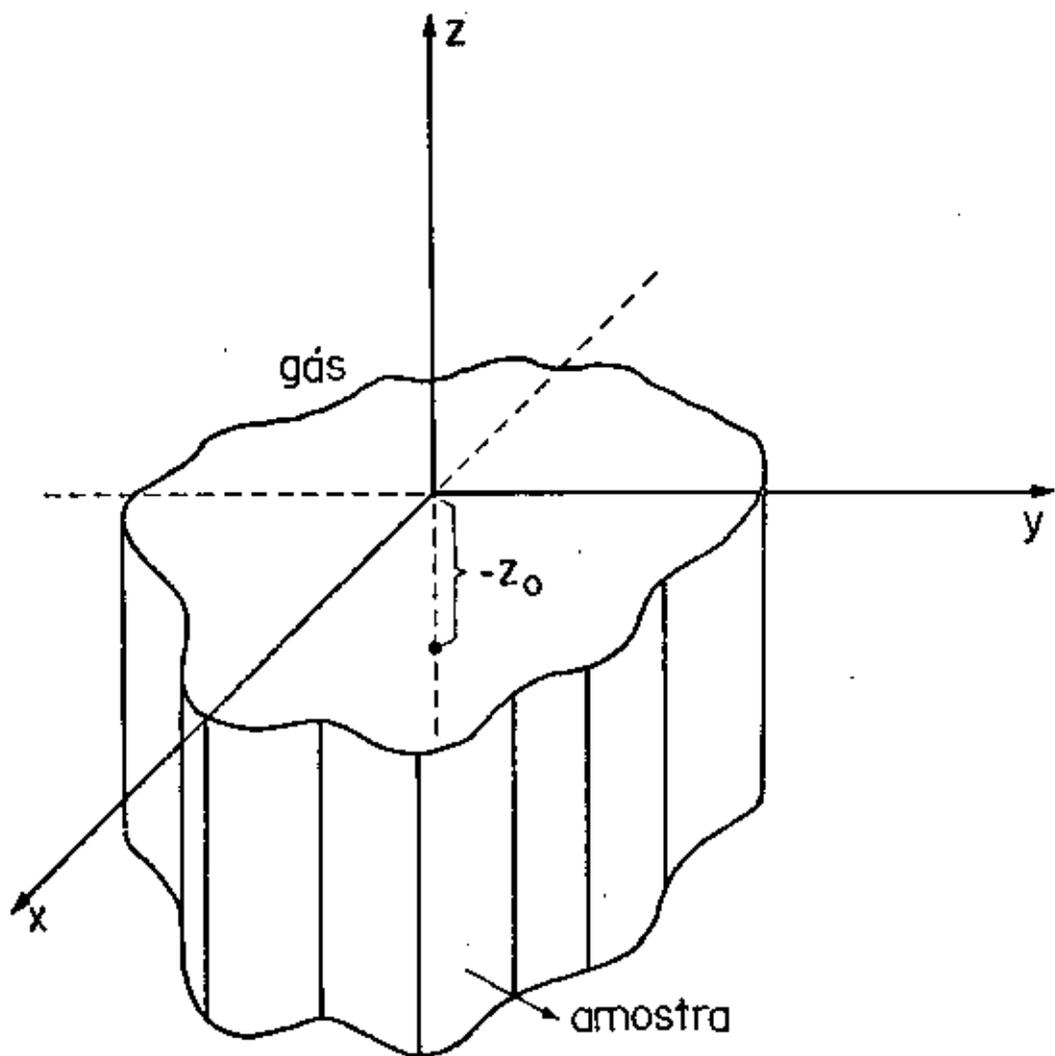


Fig. I. 10

Geometria em três dimensões

nos uma face plana, na qual o sinal é detetado. Isto significa uma amostra semi-infinita com a face plana no plano $z=0$ conforme Fig. 1.10.

O problema é achar a temperatura na amostra e no gás devido a uma fonte pontual de calor em $\vec{r} = -z_0 \vec{k}$. A fonte foi colocada nesta posição para que o problema tenha simetria cilíndrica. O resultado para uma fonte fora do eixo z pode ser encontrado fazendo-se uma translação.

A fonte será dada por:

$$f(\vec{r}) = \frac{\beta I_0}{k_s} \delta(\vec{r} + z_0 \vec{k})$$

As equações de difusão térmica em coordenadas cilíndricas (ρ, ϕ, z) serão:

$$\text{No gás} \quad \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \phi_g \right) + \frac{\partial^2 \phi_g}{\partial z^2} - \sigma_g^2 \phi_g = 0 \quad z > 0$$

$$\text{Na amostra} \quad \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \phi_s \right) + \frac{\partial^2 \phi_s}{\partial z^2} - \sigma_s^2 \phi_s +$$

$$+ \frac{\beta I_0}{k_s} \delta(\vec{r} + z_0 \vec{k}) = 0 \quad z < 0$$

Separando em ρ e z tal que $\phi_g(\vec{r}) = R(\rho) Z(z)$ obtemos a solução

$$Z(z) = e^{-m_g z} ; R(\rho) = J_0(\lambda \rho) ; \lambda^2 = m_g^2 - \sigma_g^2$$

A solução geral é dada como combinação linear no parâmetro λ . Na amostra a solução da parte não homogênea que não diverge para $z \rightarrow -\infty$ é:

$$\phi_g(\rho, z) = \int_0^{\infty} g(\lambda) J_0(\lambda \rho) e^{-m_g z} \lambda d\lambda \quad (1.24)$$

Na amostra a solução da parte não homogênea que não diverge para $z \rightarrow -\infty$ é:

$$\phi_{sinh}(\rho, z) = \frac{\beta I_0}{4\pi k_s} \frac{e^{-\sigma_s R}}{R} \text{ com } R = |\vec{r} - z_0 \vec{k}|$$

e a homogênea análoga a do gás. Portanto:

$$\phi_s(\rho, z) = \frac{\beta I_0}{4\pi k_s} \frac{e^{-\sigma_s R}}{R} + \int_0^\infty f(\lambda) J_0(\lambda \rho) e^{m_s z} \lambda d\lambda \quad (1.25)$$

$$\text{com } m_s^2 = \sigma_s^2 + \lambda^2$$

As integrais que aparecem são transformadas de Hankel. Usando as propriedades das transformadas de Hankel⁽²²⁾ escrevemos a função de Green na forma:

$$\frac{e^{-\sigma_s \sqrt{\rho^2 + (z+z_0)^2}}}{\sqrt{\rho^2 + (z+z_0)^2}} = \int_0^\infty \frac{e^{-\sqrt{\lambda^2 + \sigma_s^2} |z+z_0|}}{\sqrt{\lambda^2 + \sigma_s^2}} J_0(\lambda \rho) \lambda d\lambda$$

e a temperatura na amostra fica:

$$\phi_s(\rho, z) = \int_0^\infty \left\{ \frac{\beta I_0}{4\pi k_s} \frac{e^{-m_s |z+z_0|}}{m_s} + e^{m_s z} f(\lambda) \right\} J_0(\lambda \rho) \lambda d\lambda \quad (1.26)$$

As derivadas das temperaturas são

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} \phi_g(\rho, z) &= \int_0^\infty -m_g g(\lambda) J_0(\lambda \rho) e^{-m_g z} \lambda d\lambda \\ \frac{\partial}{\partial z} \phi_s(\rho, z) &= \int_0^\infty \left\{ -\frac{\beta I_0}{4\pi k_s} \frac{(z+z_0)}{|z+z_0|} e^{-m_s |z+z_0|} + m_s e^{m_s z} f(\lambda) \right\} J_0(\lambda \rho) \lambda d\lambda \end{aligned} \quad (1.27)$$

Usando as condições de contorno $\phi_s = \phi_g$ e $k_s \phi'_s = k_g \phi'_g$ em $z=0$, chegamos ao sistema de equações:

$$g(\lambda) - f(\lambda) = \frac{\beta I_0}{4\pi k_s} \frac{e^{-m_s z_0}}{m_s}$$

$$m_g k_g g(\lambda) + m_s k_s f(\lambda) = \frac{\beta I_0}{4\pi} e^{-m_s z_0}$$

Obtendo para ϕ_s e ϕ_g :

$$\phi_g(\rho, z) = \frac{\beta I_0}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{e^{-m_s z} e^{-m_g z}}{k_s \sqrt{\lambda^2 + \sigma_s^2} + k_g \sqrt{\lambda^2 + \sigma_g^2}} J_0(\lambda \rho) \lambda d\lambda \quad (1.28)$$

$$\phi_s(\rho, z) = \frac{\beta I_0}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{e^{-m_s |z+z_0|}}{k_s \sqrt{\lambda^2 + \sigma_s^2} + k_g \sqrt{\lambda^2 + \sigma_g^2}} J_0(\lambda \rho) \lambda d\lambda$$

Uma inspeção no denominador das integrais mostra que o termo que tem k_g é muito menor que o outro, para qualquer λ . A diferença entre gases e sólidos é grande na condutividade térmica, mas não na difusividade, que é da mesma ordem de grandeza, Tabela I.3. Assim $k_s \gg k_g$ ($\sim 10^3$ a 10^4 vezes maior) e $\sigma_s \sim \sigma_g$. Desprezando o termo com k_g a integral é uma transformada conhecida e obtemos para a temperatura da amostra:

$$\phi_s(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\beta I_0}{2\pi k_s} \frac{e^{-\sigma_s |\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.29)$$

Com este resultado, podemos calcular a temperatura na amostra para qualquer distribuição espacial de calor.

$$\phi_s(\vec{r}) = \frac{I_0}{2\pi k_s} \int_{\text{VOLUME}} \beta(r') \frac{e^{-\sigma_s |\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV \quad (1.30)$$

Uma aplicação imediata é o caso de um plano inteiro gerando calor uniformemente. Este é o caso unidimensional. A função de

fonte de calor será:

$$f(r) = \frac{\beta I_0}{k_s} \delta(z + z_0)$$

e a integral fica:

$$\phi_s(\vec{r}) = \frac{\beta I_0}{2\pi k_s} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{e^{-\sqrt{\lambda^2 + \sigma_s^2} |z + z_0|}}{\sqrt{\lambda^2 + \sigma_s^2}} J_0(\lambda \rho) 2\pi \rho d\rho \lambda d\lambda$$

$$\phi_s(\vec{r}) = \frac{\beta I_0}{2\pi k_s} \lim_{a \rightarrow \infty} a \int_0^\infty \frac{e^{-\sqrt{\lambda^2 + \sigma_s^2} \Delta z}}{\sqrt{\lambda^2 + \sigma_s^2}} J_1(\lambda a) d\lambda$$

e por fim:

$$\phi_s(\vec{r}) = \frac{\beta I_0}{k_s \sigma_s} e^{-\sigma_s \Delta z}$$

com $\Delta z = z + z_0$, $z < 0$.

Tabela 1.3

Condutividade térmica e difusividade térmica de alguns materiais

Intervalo de valores da condutividade térmica:

gases : $5,8 \times 10^{-5}$ a $5,8 \times 10^{-3}$ W/cm K

líquidos : $9,3 \times 10^{-4}$ a 7×10^{-3} W/cm K

isolantes térmicos : menor do que $2,3 \times 10^{-3}$ W/cm K

metais : 0,02 a 4,2 W/cm K

temperatura ambiente (300 K)

Material	k (W/cm K)	α (cm ² /s)
Elementos		
Alumínio	2,37	0,968
Berílio	2,00	0,590
Cromo	0,90	0,290
Cobalto	0,99	0,263
Cobre	3,98	1,17
Gadolínio (policristal)	0,093	0,058
Gálio // eixo a	0,41	0,186
// eixo b	0,88	0,404
// eixo c	0,159	0,072
Germânio	0,60	0,346
Duro	3,20	1,28
Ferro	0,85	0,23
Chumbo	0,35	0,24
Mercúrio (líquido)	0,08	0,044
Molibdênio	1,38	0,543
Níquel	0,85	0,23
Niôbio	0,54	0,237
Platina	0,64	0,252

Tabela I.3 (cont. 1)

Material	k (W/cm K)	α (cm ² /s)
Silício	1,48	0,88
Prata	4,27	1,74
Tântalo	0,57	0,247
Titânio	0,22	0,092
Tungstênio	1,78	0,662
Urânio	0,28	0,125
Zinco	1,20	0,416
Ligas metálicas		
aço (stainless steel)	0,14	0,0037
Latão (típico)	1,0	0,34
Bronze	0,64	0,21
Semicondutores e óxidos		
Al ₂ O ₃	0,46	0,06-0,09
SiO ₂ (cristal)	0,10	0,0089
SiO ₂ (fundido)	0,014	0,0083
ZnO	0,29	0,0024
CdS	0,27	0,15
GaAs	0,44	0,26
GaSb	0,33	0,24
InP	0,68	0,46
InAs	0,27	0,19
Plásticos e polímeros		
Borracha (típico)	0,0015	0,00094
Polietileno	0,002	0,00099
Acrílico	0,0017	0,0012
Nylon	0,0033	0,0009-0,0013
Polipropileno	0,0012-0,0017	0,0015

Tabela I.3 (cont. 2)

Material	k (W/cm K)	α (cm ² /s)
Poliestireno	0,013	0,0010
Teflon	0,004	0,0010
Gases		
Ar (atmosfera)	0,00024	0,19
He	0,0014	1,52
H ₂	0,0018	1,50
N ₂	0,00026	0,22
O ₂	0,00027	0,22
CO ₂	0,00017	0,10
Outros		
Concreto	0,0081	0,0036
Amianto	0,0015	0,0052
Argila	0,013	0,098
mármore	0,028	0,14
Carvão	0,0012	0,012
Algodão	0,00059	0,057
Madeira	0,0014	0,012

REFERENCIAS

- 1 - Parker, J.G. (1973) Appl. Opt. 12, 2974.
- 2 - Rosencwaig, A. (1973) Opt. Comm. 7, 305.
- 3 - Rosencwaig, A. and Gersho, A. (1976) J. Appl. Phys. 47 (1), 64.
- 4 - Bennet, H.S. and Forman, R.A. (1976) Appl. Opt. 15, 1313.
- 5 - Aamodt, L.C.; Murphy, J.C. and Parker, J.G. (1977) J. Appl. Phys. 48, 927.
- 6 - McDonald, F.A. and Wetzel, G.C. (1978) J. Appl. Phys. 49 1313.
- 7 - Cesar, C.L.; Vargas, H.; Meyer, J.A. and Miranda, L.C.M. (1979) Phys. Rev. Lett. 42 (23), 1570.
- 8 - Fernelius, N.C. (1980) J. Appl. Phys. 51(1), 650.
- 9 - Afromowitz, M.A.; Yeh, P.S. and Yee, S. (1977) 48 (1), 209.
- 10 - Quimby, R.S. and Yen W.M. (1980) J. Appl. Phys. 51 (9) 4985.
- 11 - Pelzl, J. and Bein, B.K. (1983) Zeitschrift für Physikliche Chemie Neue Folge. Bd. 134, 17-30, ed by R. Oldenbourg Verlag, München.
- 12 - Arfken, G. in "Mathematical Methods for Physicists" Academic Press, Inc. (London) 1970 pag. 748-756.
- 13 - Carslaw, H.S. and Jaeger, J.C. "Conduction of Heat in Solids" (Clarendon, Oxford, 1959).
- 14 - Netzelmann, U.; Pelzl, J.; Vargas, H.; Cesar, C.L. and Miranda L.C.M. (1984) IEEE transactions on magnetics 20 (5), 1252.

- 15 - Monahan, E.M. Jr. and Nolle, A.W. (1977) J. Appl. Phys. 48, 3519.
- 16 - Quimby, R.S. and Yen, W.M. (1981) J. Appl. Phys. 52 (1), 500.
- 17 - Lima, C.A.S.; Miranda, L.C.M. and Santos, R. (1981) J. Appl. Phys. 52 (1), 137.
- 18 - Rosencwaig, A. (1981) J. Appl. Phys. 52 (1), 503.
- 19 - Monchalín, J.P.; Parpal, J.L.; Bertrand, L. and Gagné, J. M. (1981) Appl. Phys. Lett. 39 (5), 391.
- 20 - Lambert, D.K. (1983) J. Appl. Phys. 54(1), 71.
- 21 - Parpal, J.L.; Monchalín, J.P.; Bertrand, L. and Gagné, J. M. (1981) J. Appl. Phys. 52 (11), 6879.
- 22 - "Tables of Integral Transforms" Ed. by Erdélyi, A. McGraw-Hill Book Company, N.Y. 1954, Cap. VIII.

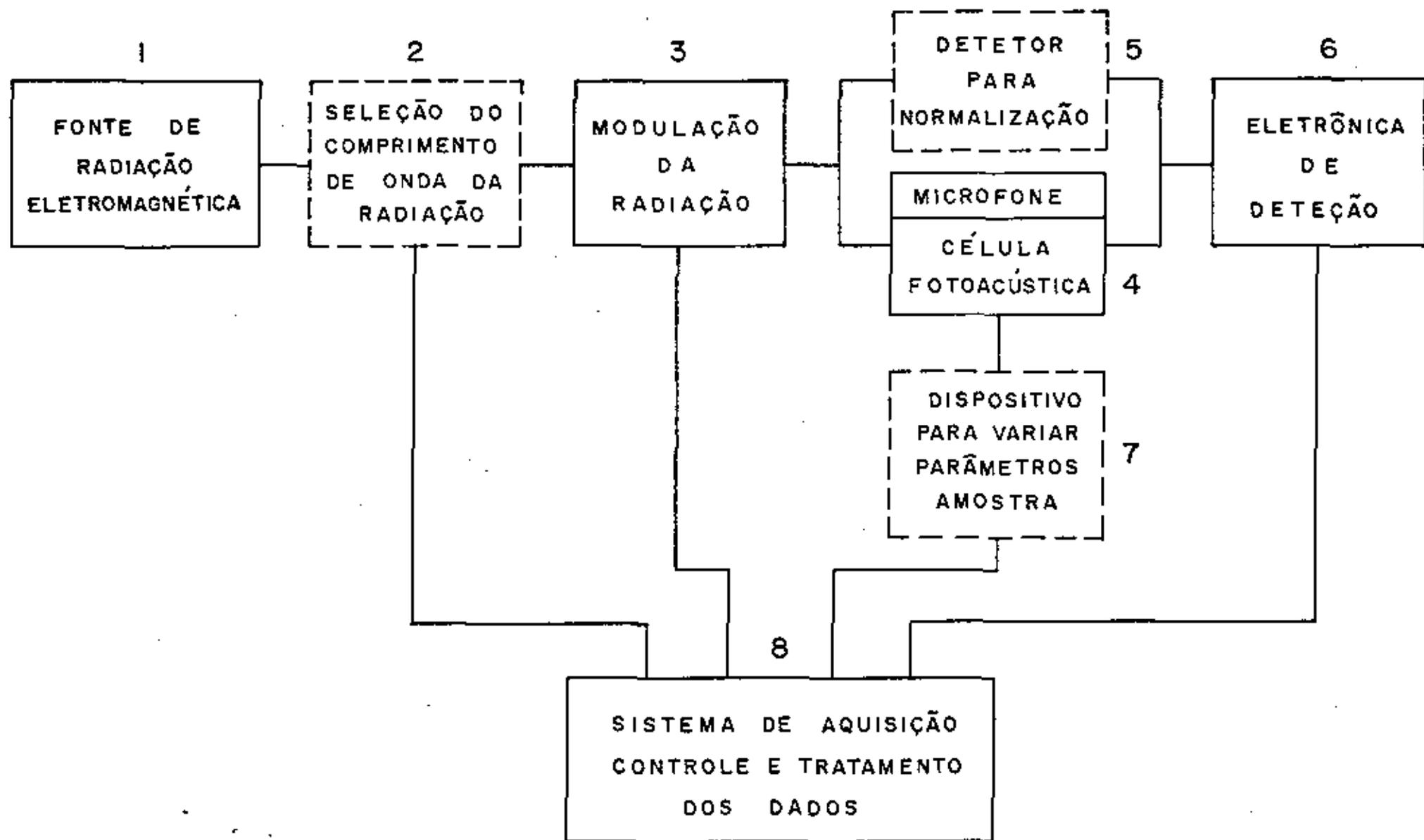


Fig. II.1

CAPÍTULO II

ASPECTOS EXPERIMENTAIS

O objetivo deste capítulo é apresentar aspectos gerais da metodologia experimental da técnica fotoacústica. A Fig. II.1 mostra o diagrama de bloco do sistema necessário à uma medida em fotoacústica. Os blocos pontilhados são aqueles que dependem do tipo de medida desejada, podendo ser substituídos ou eliminados de acordo com as necessidades. As seções deste capítulo seguirão a numeração do diagrama de blocos. No final do capítulo apresentamos a lista de equipamentos que utilizamos ao longo deste trabalho, classificados de acordo com os blocos da Fig. II.1.

II.1 - Fonte de Radiação Eletromagnética

Os requisitos básicos para as fontes são:

- Intensidade. O sinal fotoacústico é diretamente proporcional à intensidade da radiação incidente, por isto as fontes devem ter uma intensidade mínima, para que a razão sinal/ruído seja aceitável. O limite está em $10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (1).

- Estabilidade. A fonte deve ser estável dentro do tempo necessário para realizar a experiência.

O próximo fator a considerar é a natureza do estudo que se deseja realizar. Nos estudos de propriedades térmicas, a fonte de radiação será utilizada apenas como uma fonte de calor. Uma luz branca, um laser ou um feixe de

TYPICAL OUTPUT SPECTRA

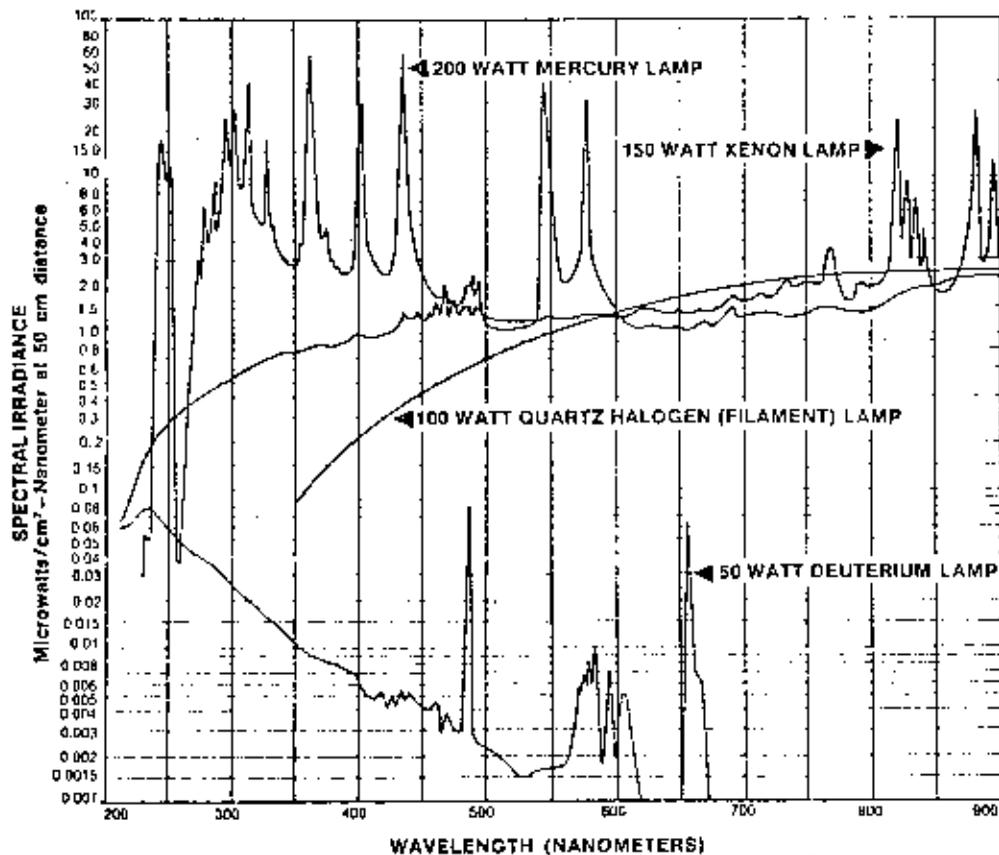


Fig. II.2

Espectro de emissão de lâmpadas de arco
retirado do catálogo da ORIEL

elétrons, fornecem, em princípio, o mesmo efeito. A faixa de comprimento de onda em que a fonte emite é um fator a ser considerado, pois dependendo da mesma, a amostra pode estar na região saturada, onde o sinal depende de $(kpc)^{-1/2}$, ou não saturada, onde o sinal depende de $(pc)^{-1}$. Neste caso o bloco 5 pode ser retirado e o bloco 2 pode ser substituído por filtros ou simplesmente excluído.

Nos estudos da interação da radiação com a matéria, o mais importante é achar uma fonte na região do espectro eletromagnético em que se deseja trabalhar. Se a experiência exige uma varredura no comprimento de onda, a fonte deve apresentar uma emissão contínua. Para linhas discretas a melhor opção é o laser, que tem grande intensidade e monocromaticidade.

Para espectroscopia ótica, do ultravioleta ao infravermelho próximo, a escolha tem caído sobre as lâmpadas de arco de alta pressão, principalmente a de Xenônio. A vantagem da lâmpada de Xe em relação a de mercúrio é sua estrutura mais contínua, embora tenha menor emissão no ultravioleta, Fig. II.2 . Lâmpadas com envelopes de quartzo, os quais transmitem abaixo de 300 nm, com potência superior ou igual a 450 W, requerem um sistema de exaustão do ozônio formado ao longo do percurso ótico.

As características das fontes que utilizamos nesta tese estão na lista de equipamentos no fim do capítulo.

II.2 - Seleção do Comprimento de Onda

Nesta seção discutiremos apenas a seleção de com

primentos de onda do ultravioleta ao infravermelho próximo, através de monocromadores de grade de difração.

Em um sistema fotoacústico para espectroscopia de qualquer amostra, o essencial é a potência de luz incidente na amostra. Toda a ótica deve ser projetada com o objetivo de maximizar a potência de saída. Usualmente esta maximização implica em uma perda de resolução no comprimento de onda em relação aos métodos convencionais. O comum na literatura é uma resolução entre 1 a 10 nm no visível, com abertura nas fendas até 5 mm e intensidade de pico na amostra até 10 mW/cm^2 .

Na ótica de casamento entre a lâmpada e o monocromador, a distância entre eles, deve fazer coincidir os números F , isto é, a distância da fenda à lente da lâmpada dividida pelo diâmetro da lente, deve ser igual a distância entre a fenda e o espelho do monocromador, dividida pelo diâmetro do espelho. Usualmente as lâmpadas tem uma "House" com um sistema de lentes na saída que permite fazer este ajuste. No sistema de focalização da saída do monocromador, é preferível o uso de espelhos côncavos no lugar de lentes, devido a menores perdas e resposta espectral, principalmente no ultravioleta.

Nos monocromadores de grade de difração é necessário o uso de filtros que cortem os sub-múltiplos do comprimento de onda selecionado. Até 400 nm estes filtros não são necessários para a maioria das fontes, as quais não emitem abaixo de 200 nm. De 400 nm a 600 nm pode-se usar vidro comum, que corta em 300 nm. Na faixa de 600 a 1000 nm é preciso um filtro que corte em 500 nm. Acrílico amarelo pode ser este filtro. Acima desta faixa deve-se comprar filtros

especiais.

A velocidade na varredura do monocromador deve ser lenta o suficiente em relação ao tempo de integração do sistema de detecção. Estes tempos são da ordem de 0,3 a 1 s e o sistema não responde a variações temporais mais curtas que esta.

Se a normalização do sinal não for simultânea, é importante que o monocromador tenha um marcador de eventos. Nossa experiência tem mostrado que, sem este marcador, os espectros não saem bons, principalmente nas regiões dos picos de lâmpada, onde desvios pequenos no comprimento de onda implicam em desvios grandes no sinal.

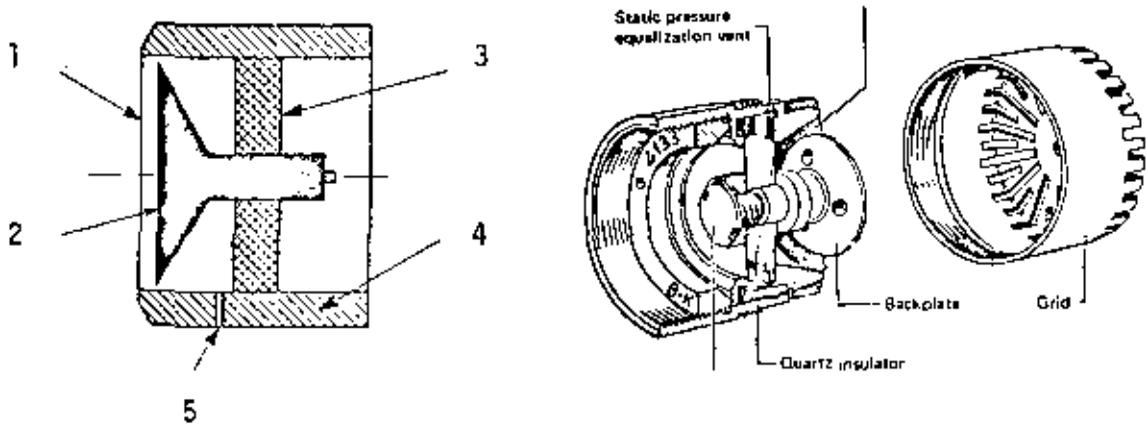
II.3 - Modulação da Radiação Eletromagnética

O modulador convencional é um motor elétrico que gira um disco com aberturas. Embora muito simples este modulador tem que satisfazer as seguintes características:

- Velocidade variável. É importante para estudar o sinal em função da frequência.

- Estabilidade na rotação de uma parte em mil. Na eletrônica de detecção do sinal fotoacústico é comum o uso de filtros com fator de qualidade entre 50 e 100. Isto significa que uma variação de 1% na frequência é suficiente para cortar o sinal pela metade.

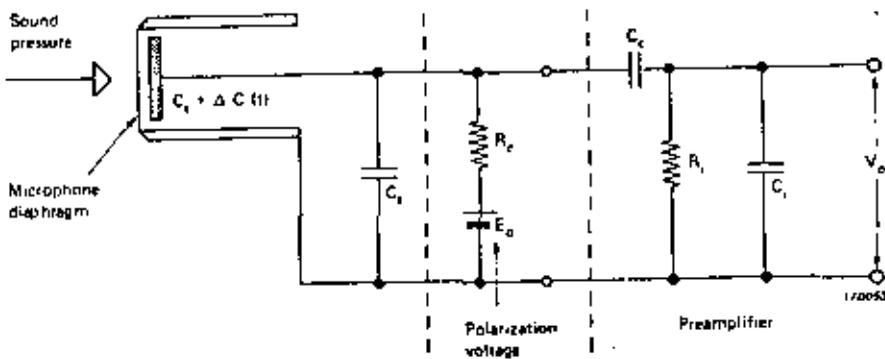
- Balanceamento e isolamento mecânico-acústico. Todo ruído proveniente do modulador é sincrono e não será filtrado pela eletrônica de detecção. Em rotações altas, maior que



1-Diafragma ; 2-Placa de trás ; 3-Isolante ; 4-Suporte
5-Duto de equalização de pressão estática

Fig. 11.3

Esquema típico de um microfone capacitivo retirado do catálogo da Bruel & Kjaer



C_s = capacitância de fuga ; C_c = capacitância de acoplamento
 C_i = capacitância de entrada do pré ; C_t = capacitância do microfone
 R_c = resistência de carga ; R_i = resistência de entrada do pré
 E_0 = tensão de polarização ; $\Delta C(t)$ = variação da capacitância

$$V_o(t) = (\Delta C(t)/C) E_0 (j\omega R C / (1 + j\omega R C))$$

$$C = C_t + C_s + C_i \quad ; \quad R = R_i R_c / (R_i + R_c)$$

Fig. 11.4

Circuito equivalente de um microfone com pré-amplificador

50 RPS, é muito difícil evitar o ruído acústico-mecânico destes moduladores.

-Blindagem. Evita sinais elétricos induzidos pelo modulador. A blindagem deve ser feita, não apenas no modulador, mas também no microfone e cabos de ligação. Nossa experiência mostrou que o simples contato elétrico entre microfone e a célula, gera sinais espúrios induzidos pelo modulador, pois a célula funciona como antena.

II.4 - Microfone e Célula Fotoacústica

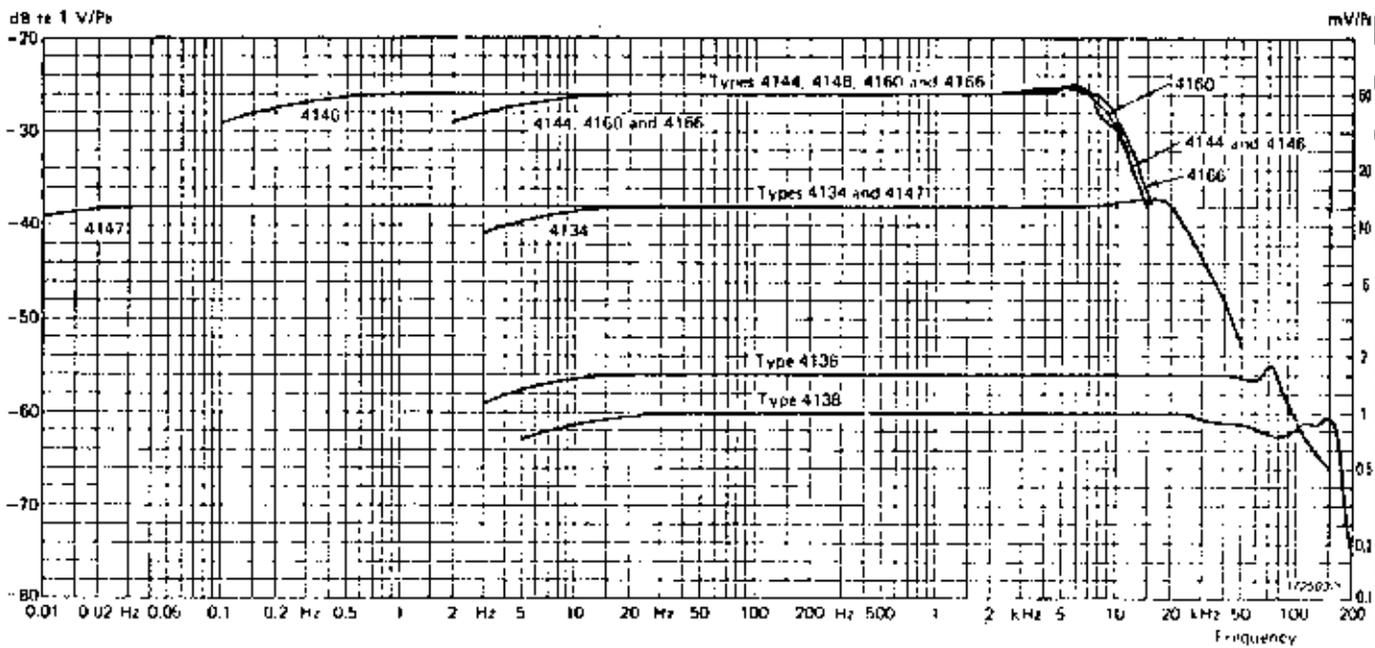
Este é o fator fundamental na técnica fotoacústica. Ele delimitará a sensibilidade e a razão sinal/ruído para uma dada fonte.

A Fig. II.3 mostra o esquema típico de um microfone capacitivo. A Fig. II.4 mostra o circuito equivalente de um microfone com pré-amplificador. Junto com as figuras apresentamos a relação entre o sinal de saída e a variação da capacitância do microfone. O princípio de funcionamento é simples: variação de pressão no diafragma faz com que ele se desloque, mudando a capacitância do microfone; esta mudança na capacitância produz uma corrente através do resistor R_c com a conseqüente queda de tensão, a qual é amplificada.

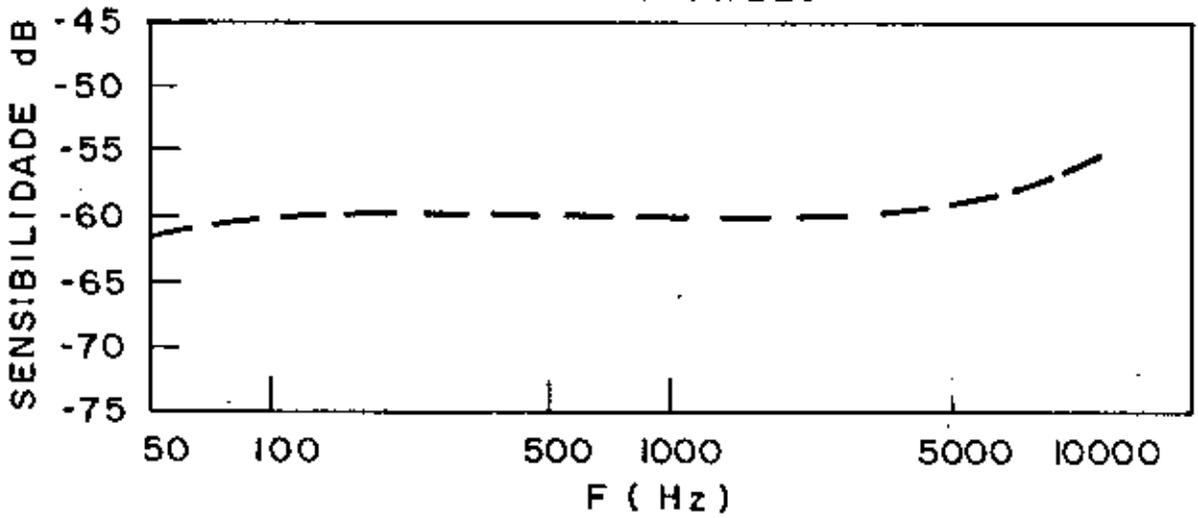
Outro microfone muito usado é o de eletreto. É um microfone capacitivo, com um material de polarização permanente, o eletreto, entre o diafragma (1, Fig. II.1) e a placa de trás (2, Fig. II.3). Esta polarização permanente cria, por si só, um campo elétrico entre as placas.

Os microfones mais usados em fotoacústica tem sido os miniatura de eletreto, com tensão de polarização

Microfone Bruel & Kjaer



MICROFONE KNOWLES



Microfone comercial

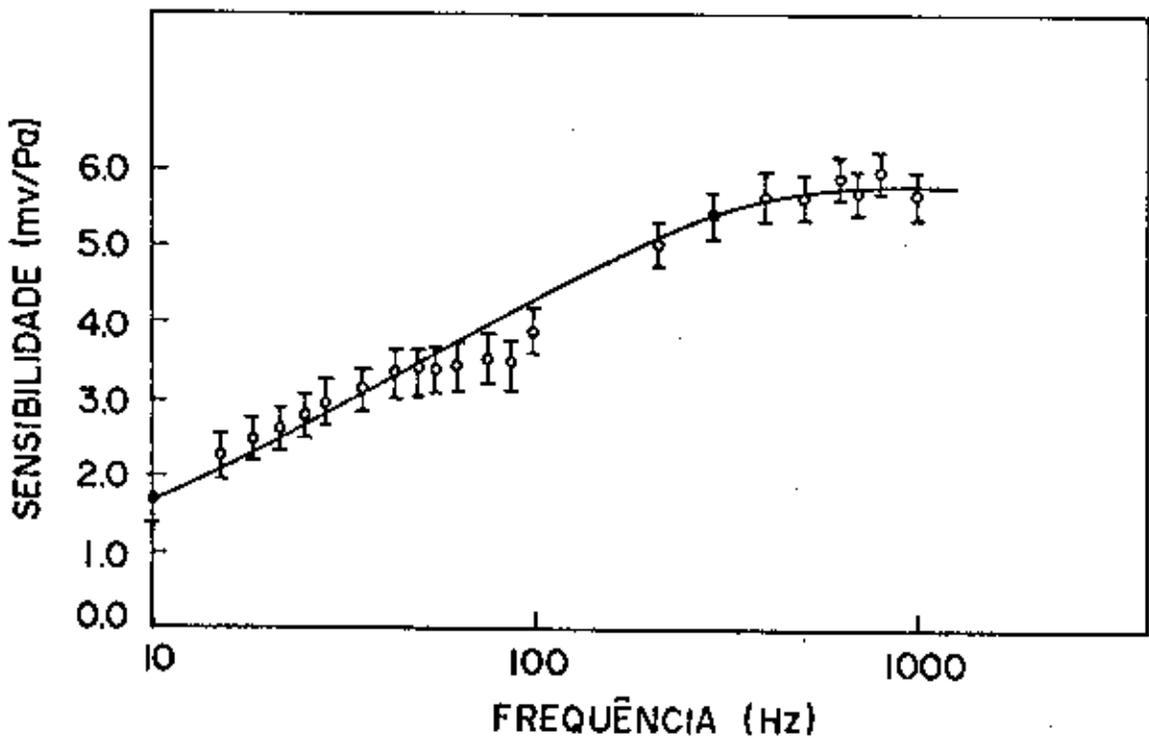


Fig. II.5

Resposta com a frequência dos microfones B&K ;
Knowles e comercial

entre 1 e 3 V e os capacitivos de 1/4 ou 1/2 de polegada, com tensão de polarização entre 28 e 200 V.

O esquema da Fig. II.4 e a relação II.1 mostram que o sinal de saída depende de $1/c$, $c = c_t + c_s + c_i$. Por isto a capacitância c_i do preamplificador não deve exceder muito a capacitância c_t do microfone. O pré-amplificador deve ficar o mais próximo possível do microfone. O valor de RC , $R = (R_i R_c)/(R_i + R_c)$, é um dos fatores que delimitam a resposta a baixas frequências. As resistências R_c de polarização e R_i de entrada do preamplificador devem ser altas o suficiente, para que a frequência de corte, $f_c = 1/RC$, seja tão baixa quanto desejada. Usualmente elas são da ordem de $10^9 \Omega$.

A sensibilidade dos microfones usados em fotoacústica está entre 10 a 50 mV/P_a (1 P_a = 1N/m² = 10 μbar = 10⁻⁵ atm.). A fig. II.5 a, b e c mostra a resposta com a frequência de um microfone Brüel & Kjaer capacitivo (a), um Knowles de eletreto (b) e a calibração de um microfone nacional, obtido no comércio sem especificação. Esta calibração foi feita contra o microfone Brüel & Kjaer.

O duto (5, Fig. II.3) faz a equalização de pressão estática nos dois lados do diafragma. Uma sobrepressão dentro do microfone romperia o diafragma se ele não existisse. O ouvido humano também tem um duto deste tipo. Para variações rápidas é como se o duto não existisse. Este duto é o fator principal na resposta de baixa frequência dos microfones. A frequência de corte é dada pela ressonância de Helmholtz.

O tratamento padrão da ressonância de Helmholtz,

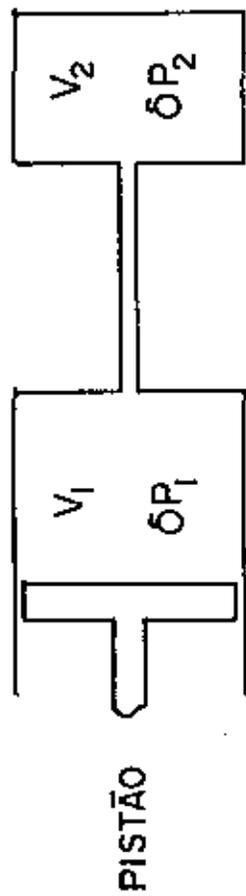


Fig. II. 6

Configuração de Helmholtz

fazendo uma analogia com um circuito RLC é apresentado no Apêndice II. Na situação da Fig. II.6 o resultado do apêndice mostra que, se a frequência é muito menor que a frequência de ressonância de Helmholtz, a variação nas duas câmaras são iguais e valem:

$$\delta p_1(t) = \delta p_2(t) = \gamma p_0 \frac{\delta V(t)}{V_0} ; V_0 = V_1 + V_2 ; \gamma = c_p / c_v \quad (II.2)$$

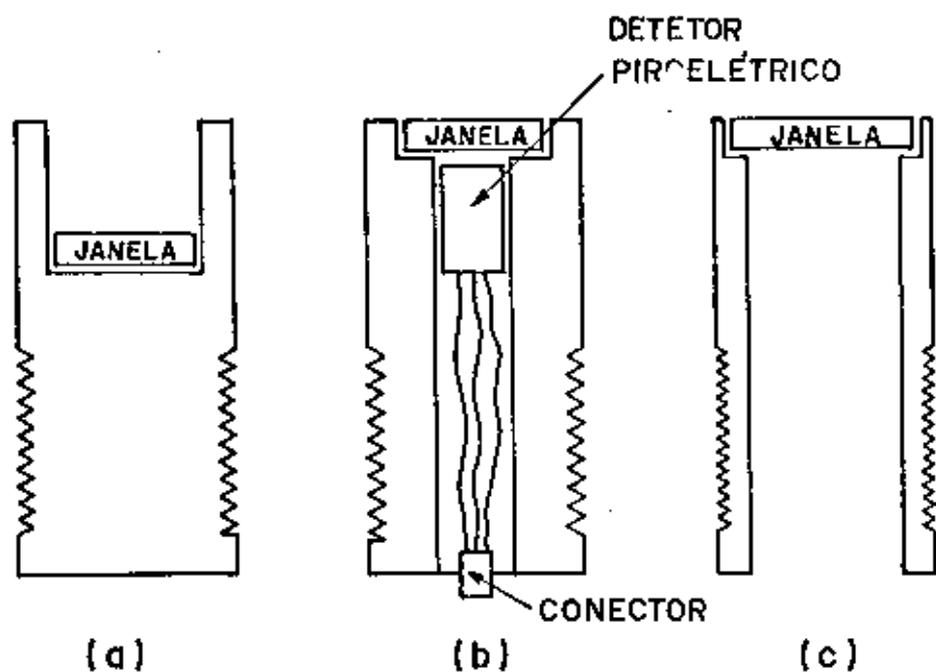
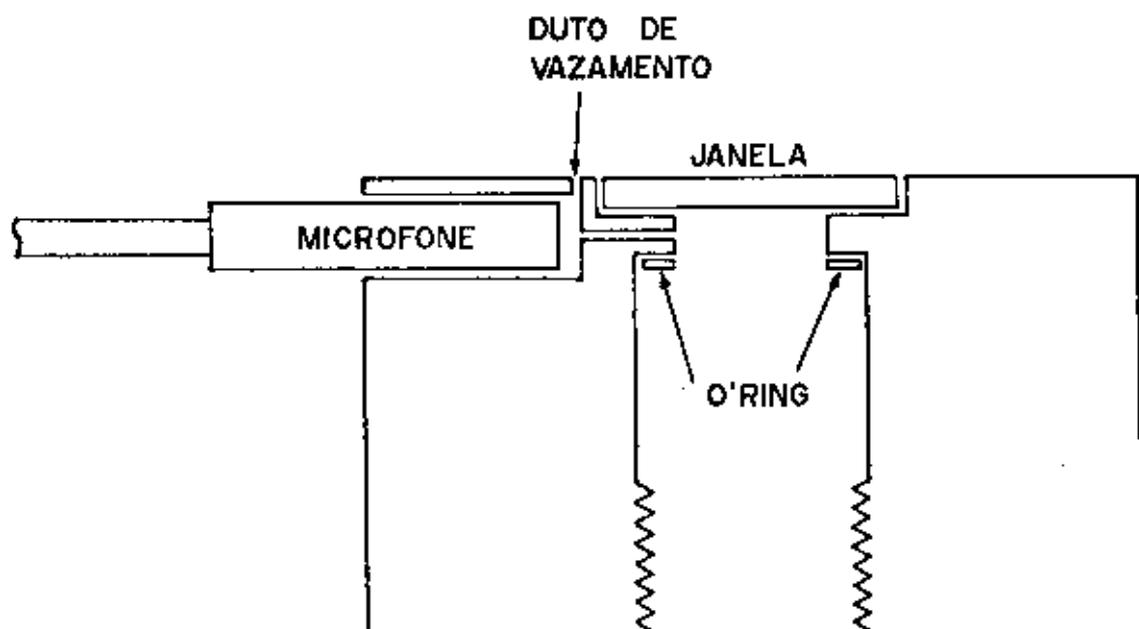
Se a frequência é muito maior do que a ressonância de Helmholtz as pressões são dadas por:

$$\delta p_1(t) = \gamma p_0 \frac{\delta V(t)}{V_1} \quad \text{e} \quad \delta p_2(t) = 0 \quad (II.3)$$

Ou seja, para frequências abaixo da ressonância de Helmholtz é como se houvesse uma única câmara, com volume igual a soma dos volumes das câmaras individuais. Para frequências acima, é como se o duto estivesse fechado.

A Fig. II.7 mostra o esquema de uma célula fotoacústica que utilizamos em várias experiências. É uma célula versátil que tem as seguintes características:

- Pode-se usar qualquer tipo de amostra; líquidos, pós, filmes, etc.
- O detetor piroelétrico se encaixa na mesma posição da amostra.
- A luz pode incidir pela frente, na superfície em contato com o gás, ou por trás.
- Pode-se medir simultaneamente os sinais fotoa-



- (a) SUPORTE PARA LÍQUIDOS, PÓS E AMOSTRAS GRANDES
- (b) SUPORTE PARA MEDIR FOTOACÚSTICA E TRANSMISSÃO.
- (c) SUPORTE PARA ILUMINAR POR TRAZ

Fig. II. 7

Célula Fotoacústica

cústico e de transmissão.

Os vários tipos de suporte mostrados na Fig. II.7 permitem vários experimentos sem alterações no alinhamento ótico. O duto de vazamento, é importante para se evitar sobrepressões dentro da célula, quando se posiciona a amostra. Após a inserção da amostra o duto é fechado. Quando ocorre uma sobrepressão na célula o diafragma encosta na placa de trás (não há curto-circuito porque no diafragma existe uma película isolante depositada), não medindo sinal algum. Entre o microfone e a célula existe um isolante elétrico para evitar sinais induzidos.

Na construção de uma célula, os seguintes fatores devem ser considerados:

- O volume da célula deve ser o menor possível. O limite nas dimensões, é dado pela condição do gás termicamente grosso, $\lambda_g \gg \mu g$. Não há vantagem em fazer o volume da célula muito menor do que o da câmara do microfone, como mostra a expressão II.2.

- A frequência de ressonância de Helmholtz deve ficar acima da faixa em que se pretende trabalhar, a menos que se deseje trabalhar na própria ressonância.

- A janela tem dois efeitos na intensidade do sinal; ela pode gerar um sinal devido a sua própria absorção e ela impede que chegue luz na amostra. Por isto, ela deve ser escolhida por suas propriedades de transmissão e absorção.

- Evitar ao máximo sinais espúrios gerados pela absorção de luz nas paredes da célula. Este é um dos motivos

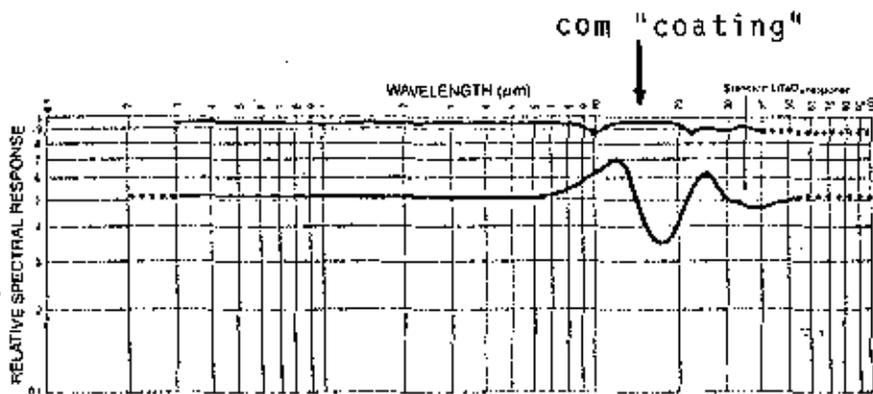


Fig. 10 Relative responsivity vs. wavelength for molectron pyroelectric detectors.

Fig. II.8

Resposta espectral do detetor piroelétrico de LaTiO_3 retirado do catálogo da Molectron Corporation

da peça de quartzo no suporte (a) da Fig. II.7.

- Evitar vazamentos. Eles diminuem o sinal e aumentam o ruído. Para frequências muito abaixo da ressonância de Helmholtz é como se a célula estivesse aberta.

II.5 - Detetor para Normalização

A emissão das lâmpadas usadas como fonte na espectroscopia fotoacústica, varia com o comprimento de onda, conforme mostrou a Fig. II.2. Para descontar esta variação é necessário uma normalização por outro sinal sujeito às mesmas condições da amostra.

Os tipos de normalização comumente utilizados são:

- A própria célula fotoacústica com um absorvedor negro. Usualmente o carvão é a substância normalizadora. É um método de grande aceitação, mas deve ser usado com algumas restrições em relação a resposta espectral e ao tempo de uso. Coufal⁽²⁾ mostrou as dificuldades resultantes da forma de preparo do carvão e de mudanças químicas que acontecem com o tempo.

- Detetores não fotoacústico. O detetor piroelétrico tem sido o mais utilizado, devido a sua resposta espectral plana em uma grande faixa, conforme mostra Fig. II.8 para o LaTiO_3 . Seu princípio de funcionamento é análogo ao do microfone. A diferença é que a mudança na capacitância vem da variação da constante dielétrica do material piroelétrico. Materiais piroelétricos são ferroelétricos com a temperatura de Curie acima da temperatura ambiente. Assim,

eles apresentam uma polarização espontânea que depende da temperatura. A absorção de luz produz a mudança de temperatura. Usa-se a mesma eletrônica de detecção da fotoacústica.

- Normalização em tempo real. O feixe de luz é dividido e deteta-se, simultaneamente, o sinal fotoacústico e de normalização. O detetor de normalização pode ser outra célula fotoacústica ou um piroelétrico. A vantagem deste método é a sua insensibilidade às instabilidades lentas da fonte. As desvantagens são: perda de potência na divisão do feixe; a distribuição espectral do feixe, na amostra e no detetor de normalização, pode ser diferente, devido ao divisor de feixes, janelas, etc.; e a duplicação dos aparelhos de detecção.

Para a normalização em relação a outros parâmetros, a escolha do detetor deve ser feita baseada na sua resposta e sensibilidade a este parâmetro. O ideal seria uma resposta plana. Deve-se evitar detetores com respostas que apresentam estrutura ou variações bruscas.

O capítulo VI apresenta um exemplo de normalização em relação a um parâmetro diferente do comprimento de onda. A normalização é feita em relação ao campo magnético. Ela é feita em tempo real, usando outra célula fotoacústica tendo o alumínio como absorvedor. A escolha do alumínio foi por ser diamagnético.

Outra normalização deste tipo é em relação a temperatura⁽³⁾ no estudo de propriedades térmicas. O objetivo é descontar o efeito da temperatura nas propriedades térmicas do gás, suporte e no microfone. Para isto, mede-se a dependência com a temperatura do sinal fotoacústico da amostra e

de uma substância de propriedades térmicas conhecidas.

II.6 - Eletrônica de Detecção

O amplificador sintonizado ("Lock-in Amplifier") é o aparelho utilizado na detecção do sinal fotoacústico. Ele mede a intensidade e a fase da componente do sinal de entrada de mesma frequência que um sinal de referência. A Fig. II.9 mostra seu diagrama de blocos.

O princípio de funcionamento do "Lock-in" é multiplicar o sinal de entrada pela referência e integrar durante um tempo τ , escolhido pelo operador. Para um sinal de entrada, na frequência ω , e a referência em ω_0 , defasados de ψ , o resultado desta integração será:

$$S_{saída} = \int_0^{\tau} e^{i\psi} e^{i(\omega - \omega_0)t} dt = e^{i\psi} \frac{e^{i(\omega - \omega_0)\tau} - 1}{i(\omega - \omega_0)}$$

A Fig. II.10 mostra a curva da parte real deste resultado em função de frequência para $\psi = 0$. O sinal de entrada depende da frequência e pode ser escrito na forma:

$$S_{ent}(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\omega) e^{i\omega t} d\omega$$

Neste caso, o sinal de saída será:

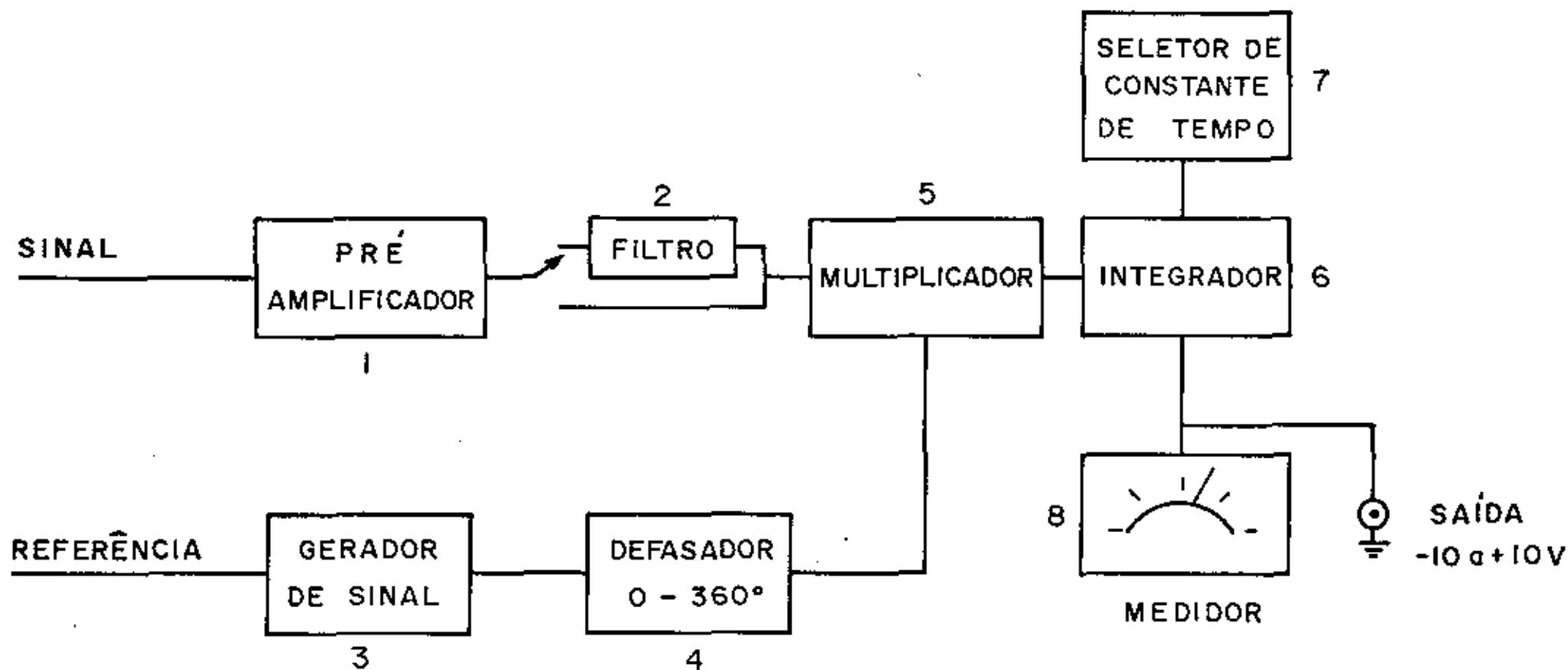


Fig. II. 9

Diagrama de blocos do lock-in

$$S_{saída} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\tau} A(\omega) e^{i\psi} e^{i(\omega - \omega_0)t} dt d\omega$$

que para $\omega_0 \tau \gg 1$ resulta em:

$$S_{saída} = A(\omega_0) e^{i\psi}$$

Este resultado mostra a forma como o "Lock-in" seleciona a componente de frequência ω_0 , guardando a relação de fase entre o sinal e a referência. A Fig. II.10 mostra que um aumento na constante de tempo implica em uma faixa de filtragem mais curta.

No equipamento, todo este processo é feito da seguinte forma: o sinal de referência "engatilha" um gerador de onda senoidal (3, Fig. II.9); esta senoide é defasada manualmente entre 0 e 360° (4, Fig. II.9); o sinal de entrada passa por uma amplificação (1, Fig. II.9) e, se desejado, por um filtro (2, Fig. II.9); o multiplicador (5, Fig. II.9) deixa inalterado o sinal de entrada no semiciclo positivo da senoide de referência, e o inverte no semiciclo negativo; após isto, o sinal é integrado (6, Fig. II.9), com a constante de tempo desejada (7, Fig. II.9).

Este processo não multiplica o sinal de entrada por uma senoide, mas por uma onda quadrada entre ± 1 . Por isto, todos os harmônicos ímpares da frequência fundamental f_0 , existirão na saída. Uma das vantagens do filtro (2, Fig. II.9) é a eliminação destes harmônicos.

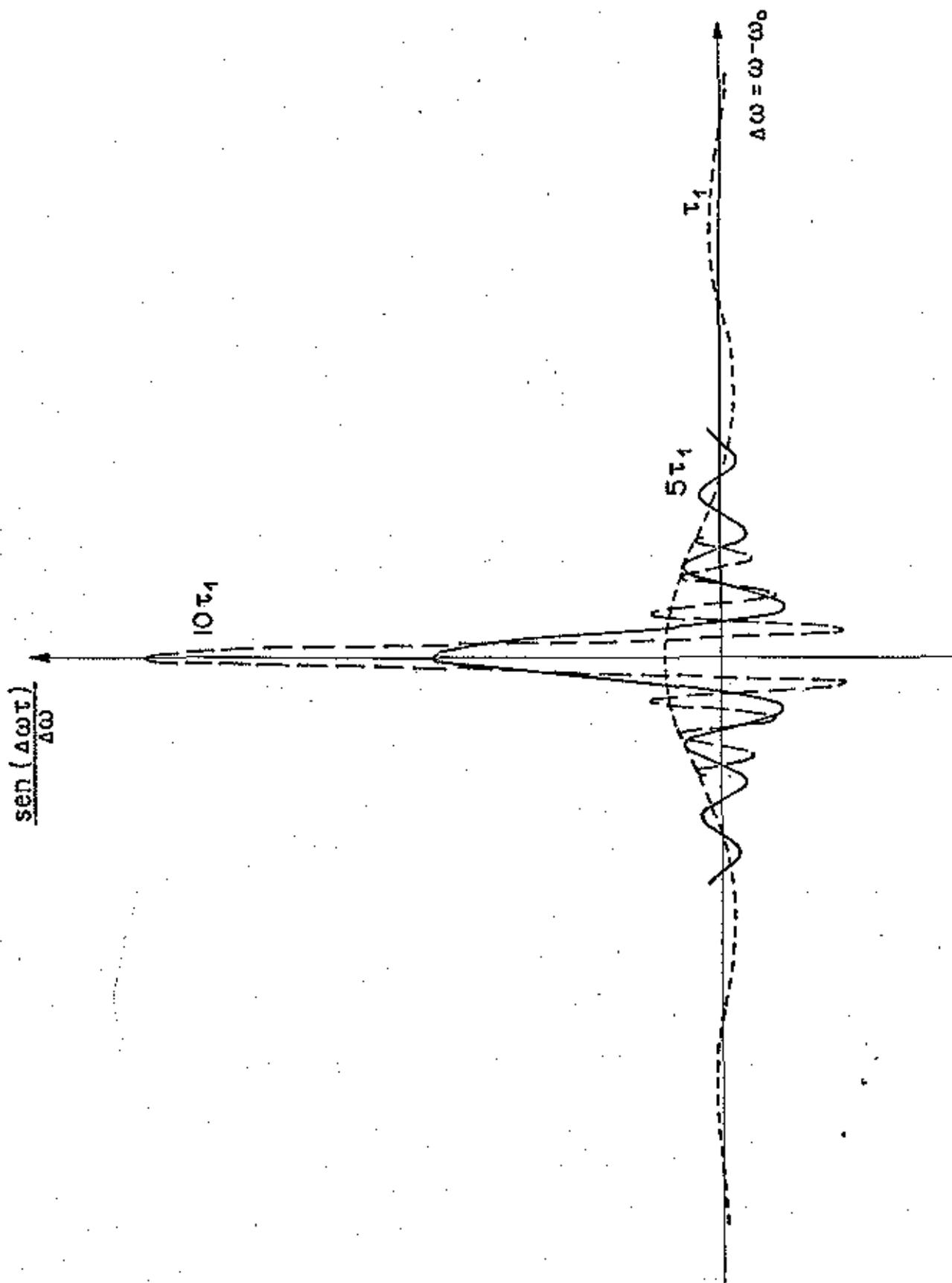


Fig. II 10 Saída em função da frequência para vários

Os equipamentos mais modernos apresentam as seguintes facilidades: ajuste automático de fase, escala e frequência do filtro; medem simultaneamente a intensidade e a fase (coordenadas polares) ou a componente em fase e em quadratura (coordenadas retangulares) do sinal de entrada. Esta última facilidade é a mais importante, pois permite realizar as medidas de fase do capítulo VI com um aparelho apenas.

II.7 - Dispositivo para Variar Parâmetros da Amostra

Estes dispositivos mudam de acordo com as necessidades. Alguns exemplos são: Variação de temperatura para o estudo de propriedades térmicas e transições de fase; variação no atraso entre dois feixes de luz para o estudo de absorção de dois fótons.

Os dispositivos deste tipo que usamos ao longo desta tese, serão apresentados nos capítulos onde foram necessários.

II.8 - Sistemas de Aquisição, Controle e Tratamento de Dados

O uso de um microcomputador com interface para conexão com o sistema fotoacústico, é fundamental. Sem ele, a normalização de espectros e o tratamento de fase, por exemplo, seriam impossíveis ou demandariam um tempo muito longo.

Para um estudo que necessita de muitas medidas em tempo curto, como é, usualmente, o caso de medidas em sistemas biológicos e químicos, a existência deste sistema define a possibilidade de realização do estudo. O microcomputador permite

também muitas outras medidas, entre as quais, a obtenção de imagens.

II.9 - Lista de Equipamentos Utilizados na Tese

II.9.1 - Fontes de Radiação Eletromagnética

- Visível (utilizada no Capítulo V)
 - . Lâmpada de xenônio com 1000 W, modelo 6269 ORIEL ou 976 - CI Hanovia.
 - . Lâmpada de xenônio, 450 W, modelo 6221 ORIEL ou XB0 450 OSRAM.
 - . Foram usadas com a Fonte de Alimentação modelo 6128 ORIEL e "House" modelo 6140 ORIEL.
- Visível Coerente (utilizada no Capítulo IV)
 - . Laser de íon de Argônio, modelo CR-8 da Coherent Radiation. Este laser tinha possibilidade de fornecer até 10 W com o espelho de todas as linhas.
- Raio X (utilizada no Capítulo III)
 - . Gerador Philips PM 1010
- Microondas (utilizada no Capítulo VI)
 - . Sweep Oscilator modelo 8620 C com o RF Plug-in modelo 86250 D (banda X; 8,0 a 12,4 GHz) da Hewlett Packard. Este equipamento permite uma varreduta eletrônica da frequência, bem como uma modulação de amplitude ou de frequência, aliados a uma ótima estabilidade (\pm 600 KHz)

II.9.2 - Seleção do Comprimento de Onda

- Visível (utilizada no Capítulo V).
 - . Monocromador modelo 82-020 da Jarrell Ash (abrimos

as fendas artificialmente além do limite do equipamento) com grades de difração de:

UV - 2400 λ/mm com blaze em 240 nm

VIS - 1180 λ/mm com blaze em 500 nm

IV - 300 λ/mm com blaze em 1000 nm

Os filtros de corte da segunda ordem, foram:

corte em 300 nm - vidro comun

corte em 500 nm - modelo CO-55-26 da FUNBEC

corte em 700 nm - modelo CO-55-36 da FUNBEC

Este modelo do monocromador tem um "micro-switch" que é acionado a cada 1 nm do marcador. Utilizamos este sistema junto com um circuito de soma, construído na Unicamp, para marcar o comprimento de onda nos espectros.

- Raio X (utilizado no Capítulo III). Neste caso a seleção da FAIXA é feita através de tensão de pico (KVp) e pelo uso de filtros metálicos.
- Microonda (utilizada no Capítulo VI). Neste caso a seleção da frequência é feita eletronicamente, através de um campo magnético que muda a frequência de precessão dos spins de um cristal YIG.

II.9.3 - Modulação da Radiação Eletromagnética

- Mecânica (utilizada nos Capítulos III, IV e V)
 - . Chopper modelo 191 da PAR (EGG).
- Microonda (utilizada no Capítulo VI). Neste caso a modulação é feita eletronicamente através de um sinal externo, que retiramos do gerador

interno do Lock-in.

II.9.4 - Microfone e Células Fotoacústicas

- Todas as células utilizadas foram construídas na UNICAMP.
- Microfone capacitivo (utilizado nos Capítulos III, IV, V e VI), modelo 4166 com pré-amplificador 2619 da Brüel & Kjaer. Sua fonte de alimentação de 200 V foi construída na UNICAMP.
- Microfone de Eletreto (utilizado no Capítulo VI), modelo BT 1751 da KNOWLES. Sua fonte de alimentação foi uma pilha de 1,5 V.

II.9.5 - Detetor para Normalização

- Piroelétrico (utilizado no Capítulo V) - detetor pi-roelétrico de cristal de LiTaO_3 , modelo P1-33 da Molectron. Seu circuito de medição foi construído na UNICAMP e a fonte de alimentação foi uma bateria de 9 V.

II.9.6 - Eletrônica de Detecção

- Amplificador sintonizado (utilizado nos Capítulos III, IV, V e VI) - Lock-in Amplifier modelo 124 com pré-amplificadores modelo 116 e 119 da PAR (EGG).

II.9.7 - Dispositivo para Variar Parâmetros da Amostra

- Parâmetros magnéticos (utilizado no Capítulo VI)
Espectrômetro EPR modelo E-12 da Varian. Utilizamos toda a parte deste equipamento referente ao campo magnético.

II.9.8 - Sistemas de Aquisição, Controle e Tratamento dos Dados

- Registradores
Registrador xy modelo 7046 A da Hewlett Packard (utilizado no Capítulo VI).
Registrador yt modelo 7100BM-12 da Hewlett Packard (utilizado no Capítulo V).
- Computadores
VAX/11 780-VMS da Digital (utilizado no tratamento dos dados dos Capítulos IV, V e VI).
Microcomputador CBM 4032 da Commodore. (Em fase de instalação. A interface para os equipamentos já foi construída na UNICAMP e atualmente estamos na fase de desenvolvimento de Software).

II.9.9 - Acessórios de Microonda

- (Utilizados no Capítulo VI)
- Cristal detetor modelo X424A da Hewlett Packard.
- Cristal detetor modelo PM7195X da Philips.
- Isolador de ferrite modelo PM7045X da Philips.
- Acoplador direcional modelo X752C da Hewlett Packard.

- Medidor de VSWR modelo PM7832 com detetor modelo PM7142X da Philips.
- Osciloscópio Tektronix:
 - Main Frame modelo 7623A
 - Plug-in modelo 7A26
 - Plug-in modelo 7A24
 - Plug-in modelo 7B92A

REFERÊNCIAS

- 1 - Rosencwaig, A. in "Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy", John Wiley & Sons, N.Y. 1980, pag. 5.
- 2 - Coufal, H. (1982) Appl. Optics 21 (1), 104-106.
- 3 - Ghizoni, C. C.; Siqueira, M.A.A.; Vargas, J. I.; Meneses, E.A.; Vargas, H. and Miranda, L.C.M. (1980) J. Appl. Phys. 51, 1403.

CAPÍTULO III

DETEÇÃO DE RAIOS X

Introdução

Raios X, como outras radiações ionizantes, produzem uma grande quantidade de efeitos físicos e químicos, devido as altas energias envolvidas. Estes efeitos podem ser utilizados na detecção e quantificação de raios X, e dentre estes, segundo Cameron e Skofronick⁽¹⁾, os mais utilizados são:

- Ionização.
- Escurecimento de filmes.
- Produção de luz (cintilização).
- Quebra de moléculas e produção de novas combinações químicas.
- Armazenamento de energia em um cristal, que pode ser liberada posteriormente como luz - Termoluminescência.
- Mudança na condutividade elétrica de certos sólidos.
- Mudança na cor de certos corantes.
- Aumento de temperatura em qualquer material.

Ao longo da história, devido principalmente ao uso dos raios X na medicina, veio a necessidade de se criar grandezas e unidades que permitissem quantificar os fenômenos estudados. Estas definições, no início, eram relacionadas com a técnica utilizada para a detecção e medição dos raios X. Para a padronização das grandezas e unidades a nível internacional foi criada a ICRU (International Commission on

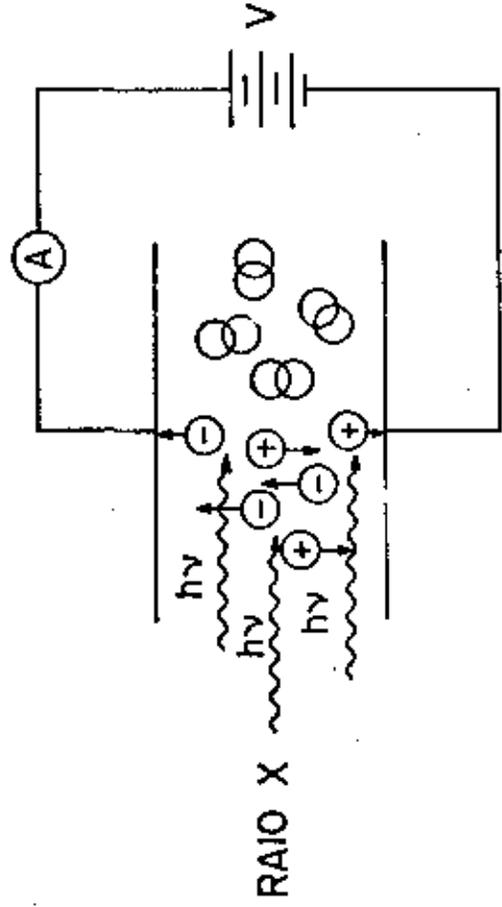


Fig. III. I

Deteção de raio X com câmara de íons

Radiological Units and Measurements), uma comissão formada no International Congress of Radiology. Esta comissão se reuniu pela primeira vez em Londres (1925) sem chegar a qualquer acordo sobre Unidades. Em Estocolmo (1928) a comissão definiu o Roentgen baseado no método de medida com câmaras de ionização. A grandeza, no início denominada Dose e hoje Exposição, foi definida como sendo a propriedade do Raio X de ionizar o ar.

Assim,

1 Roentgen = Quantidade de Raios X que produz $1,610 \times 10^{12}$ pares de ions por grama de ar.

O método de medida da grandeza acima é relativamente simples, como mostrado na Fig. III.1. A unidade utilizada atualmente é o Coulomb/Kg de ar onde :

$$1 \text{ Roentgen (R)} = 2,58 \times 10^{-4} \text{ C/Kg}$$

Johns e Cunningham⁽²⁾ mostraram que o conceito da Exposição envolvia dois aspectos:

- A medida de radiação liberada pela máquina.
- A medida da energia absorvida pelo paciente ou material irradiado.

Isto levou às primeiras dificuldades com a definição da grandeza. O primeiro, ela só é definida para radiações eletromagnéticas (Raios X e γ), e não poderia ser usada para partículas, as quais estavam cada vez mais sendo utilizadas. Além disso, os dois conceitos se tornam incompatíveis para altas energias, e a medida usando a câmara de ionização, para energias

maiores do que 3 MeV, se torna impraticável⁽²⁾. Por isto, em 1956 o ICRU definiu dois conceitos distintos - a Exposição (medida em Roentgens) e a Dose (medida em Rads). A Exposição seria a propriedade do Raios X de ionizar o ar e a Dose a energia absorvida do Raios X por massa do material absorvedor. Isto é:

$$D = \Delta E_{\text{abs}} / \Delta M$$

sua unidade foi o Rad

$$1 \text{ Rad} = 100 \text{ ergs/g} = 10^{-5} \text{ J/kg.}$$

O problema, no entanto, ficou sendo a medida da Dose, como podemos notar através do cometário de Genna et al⁽³⁾ - "Assim, em contraste com o período do 'Roentgen', temos atualmente uma boa definição da quantidade e unidade da Dose, aplicável para radiação quântica e corpuscular sem limitação do intervalo de energia, mas não temos instrumentos para medir esta Dose". Em continuação mostram a necessidade de um método calorimétrico e citam Reid e Johns⁽⁴⁾ - "... portanto sugere-se que chegou o momento dos laboratórios de padronização considerarem como padrão primário uma medida calorimétrica da Dose para energias acima de 1 MeV." - e Bohounek⁽⁵⁾ - "Calorimetria é essencialmente um método de dosimetria padrão e tem duas funções: (a) a calibração de dosímetros específicos e (b) a medida de intensidade do campo de radiação em situações experimentais específicas. Mais recente é o desenvolvimento de uma terceira função da dosimetria calorimétrica: a determinação absoluta da Dose de radiação ionizante previamente medida

pelo método indireto da cavidade de Bragg-Gray". (Traduções do Autor).

Tanto estes autores como outros posteriormente, são unânimes em afirmar que o único método absoluto de medida da Dose é o calorimétrico. Sobre este método Genna et al⁽³⁾ comentam - "Esforços iniciais se concentraram no desenvolvimento de um instrumento transportável de sensibilidade e estabilidade suficiente para permitir a medida de taxas de Dose de 50 Rad/min ou menos dentro de 1%". No trabalho citado⁽³⁾ eles foram capazes de medir 30 Rad/min.

Feitas as considerações acima, se tornam claras as vantagens da utilização da técnica fotoacústica na detecção e quantificação de Raios X e partículas. Ela é uma técnica calorimétrica que apresenta muitas vantagens sobre as técnicas calorimétricas convencionais, como já apresentamos na introdução da tese e no capítulo I. A título de comparação com o método fotoacústico apresentamos o método calorimétrico usual que utiliza o termistor, o qual é colocado em uma ponte de Wheatstone, como mostrado na Fig. III.2. Notamos a necessidade de vácuo, de problemas com contato e isolamento térmicos. O trabalho de Genna et al⁽³⁾ dá uma boa idéia das dificuldades envolvidas.

Johns e Cunningham⁽²⁾ mostram que um bom termistor, com uma mudança na resistência de 5% por grau centígrado, apresenta uma variação de 0,012 Ω em uma resistência de $10^5 \Omega$, quando absorve 1 Rad, e comentam - "... usando uma ponte de Wheatstone CUIDADOSAMENTE PROJETADA, esta mudança na resistência PODE ser medida". (grifos do autor da tese).

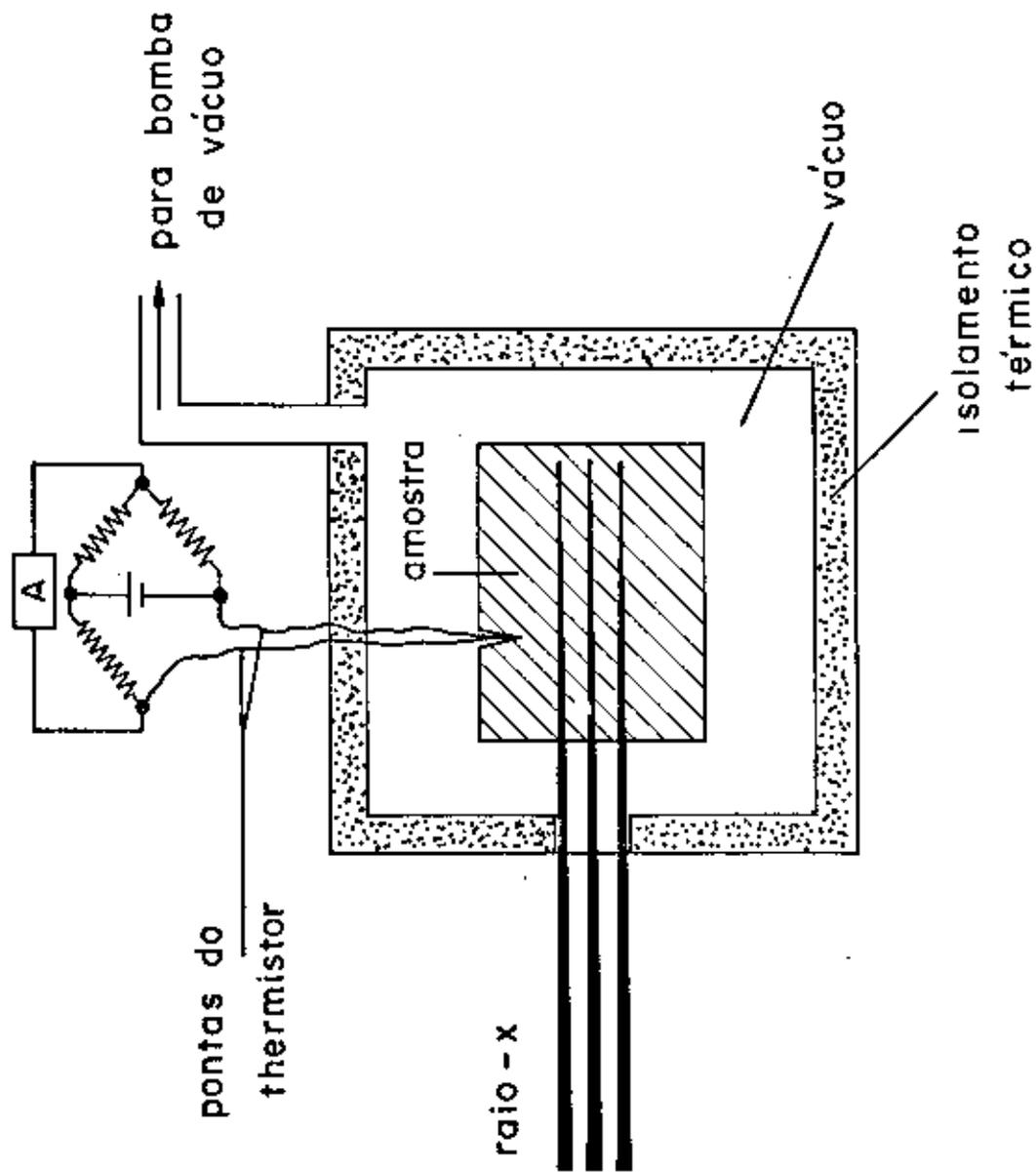


Fig. III. 2

Sistema calorim\u00e9trico para detec\u00e7\u00e3o de raio X

III.1 - Deteção por Fotoacústica

Antes da descrição do dosímetro fotoacústico é necessário a definição das grandezas a serem medidas. Usualmente, um feixe de raios X é não monocromático e tem a distribuição espectral típica mostrada na Fig. III.3. A maioria dos materiais tem uma absorção maior para os fótons de energia mais baixa. Por isto, a fixação de um material na frente do feixe de raios X desloca sua distribuição na direção das energias mais altas, Fig. III.3. Para um dado material que absorve fótons de raio X segundo a lei de Lambert-Beer,

$$N = N_0 e^{-\mu x}$$

onde μ é o coeficiente de absorção linear que depende da energia do feixe, o HVL ("half value layer") de um feixe é definido como a espessura de um filtro de um certo material (usa-se alumínio, cobre ou chumbo, dependendo da faixa de energia observada) que reduz à metade o número de fótons do feixe incidente. Logo:

$$\text{HVL} = \ln(2)/\mu$$

A qualidade de um feixe policromático é definida pelo seu HVL e a sua energia efetiva (KeV) pela energia de um feixe monocromático que tem o mesmo HVL que o policromático. A Fig. III.3 mostra que filtrando um feixe aumentamos seu HVL e sua energia efetiva. Os coeficientes de absorção podem ser dados por massa,

$$\mu_m = \mu/m$$

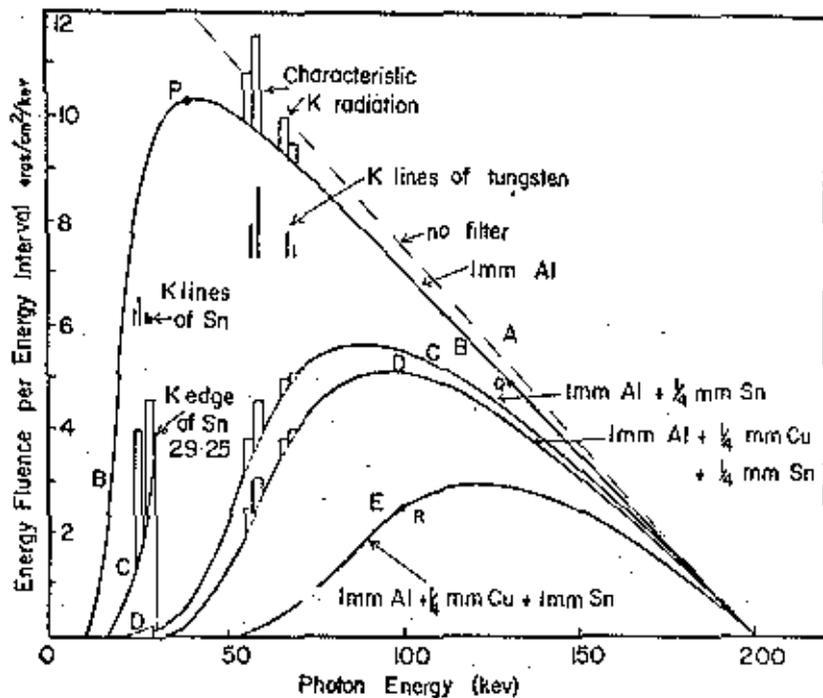


Fig. III.3

Emissão espectral típica de uma fonte de raio X com 200 KeV e o efeito de filtros sobre a mesma retirado da Ref. 2 pag. 250

que tem dimensão de área/massa. O coeficiente de absorção de energia, μ_{en} , é definido como sendo a fração de energia do raio X incidente realmente absorvida, e não espalhada. A taxa de Fluência, $d\psi/dt$ de energia é definida como a energia do feixe por unidade de área por unidade de tempo, e podemos relacioná-la com a taxa de Exposição, através da relação⁽²⁾:

$$\frac{d\psi}{dt} = \frac{86,9}{(\mu_{en}/\rho)_{ar}} \frac{dx}{dt} \left(\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2\text{R}} \right) \quad (\text{III.1})$$

onde $(\mu_{en}/\rho)_{ar}$ é função da energia dos fótons incidentes. Portanto a razão entre a Fluência e a Exposição dependerá da energia do feixe. Para um feixe policromático esta razão dependerá da qualidade ou energia efetiva do feixe.

Montagem Experimental

A Fig. III.4 mostra o esquema do sistema fotoacústico utilizado. A célula fotoacústica é a mostrada na Fig. II.7 do capítulo anterior. A janela da célula foi uma peça de berílio com 0,1 mm de espessura. A modulação foi feita com o modulador da seção II, com a pã revestida de chumbo de 1 mm de espessura. A amostra utilizada, o chumbo, tinha um diâmetro de 20 mm e uma espessura de 0,2 mm, com as seguintes propriedades físicas.

$$K = 0,35 \text{ W/cmK}$$

$$\alpha = 0,24 \text{ cm}^2/\text{S}$$

$$\rho = 11,34 \text{ g/cm}^3$$

$$\mu(100 \text{ KeV}) = 65,5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu(20 \text{ KeV}) = 1550 \text{ cm}^{-1}$$

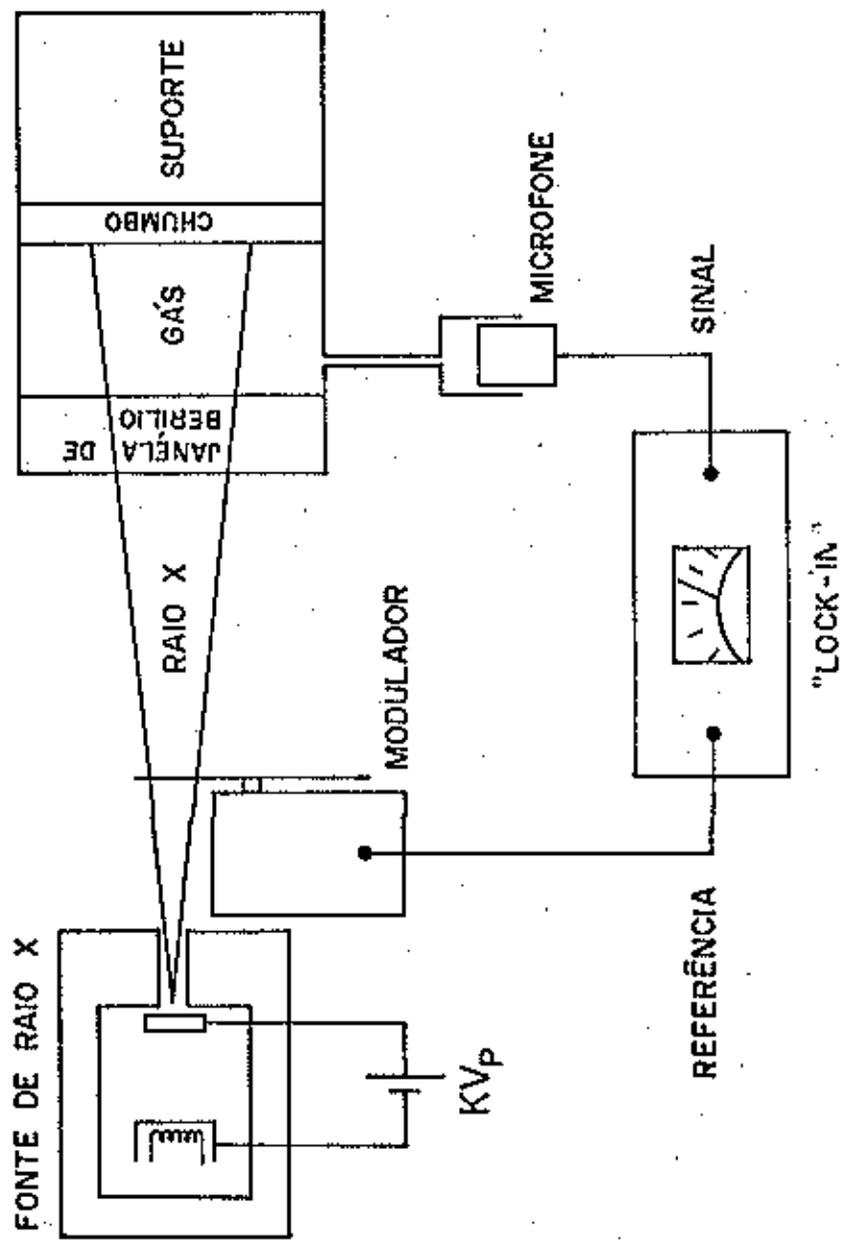


Fig. III.4

Sistema Fotoacústico para detecção de raio X

As propriedades e dimensões da amostra garantem a condição de termicamente fina e opticamente opaca. A taxa de Exposição foi monitorada com câmaras de íons de baixa energia (Victoreen 651).

III.2 - Resultados Experimentais

O sinal fotoacústico para o caso de uma amostra opticamente opaca e termicamente fina, depende diretamente da intensidade do feixe incidente, ou seja, da taxa da Fluência. O sinal fotoacústico medido em função da corrente no tubo de raios X, para uma KV_p (Kilo Voltagem de pico) fixa, é mostrado na Fig. III.5. A reta obtida é uma confirmação das previsões feitas, (vide cap. 1). Medimos o sinal fotoacústico e a taxa de Exposição em função da KV_p . A Fig. III.6 mostra o resultado experimental obtido e a curva teórica da expressão III.1 em um gráfico log-log. Estas medidas foram normalizadas pelo resultado em 27 KeV. Este é um teste muito restritivo devido a forma acentuada com que $(\mu_{en}/\rho)_{ar}$ depende da energia do feixe. O sinal em função da frequência de modulação mostrou o comportamento esperado de $1/f$ (Fig. III.7).

As taxas de Exposição medidas no intervalo de 50 a 100 KV_p foram de $2,6 \times 10^{-6}$ C/Kg.s (10 mR/s) a 5×10^{-5} C/Kg.s (200 mR/s). A taxa mínima medida em 90 KV_p (30 KeV) foi de 5×10^{-7} C/Kg.s (2 mR/s).

Para comparar com o resultado de Genna et al⁽³⁾, podemos transformar a taxa de Exposição em taxa de Dose. Para isto, supomos que toda a energia em 30 KeV é absorvida pelo chumbo. Logo:

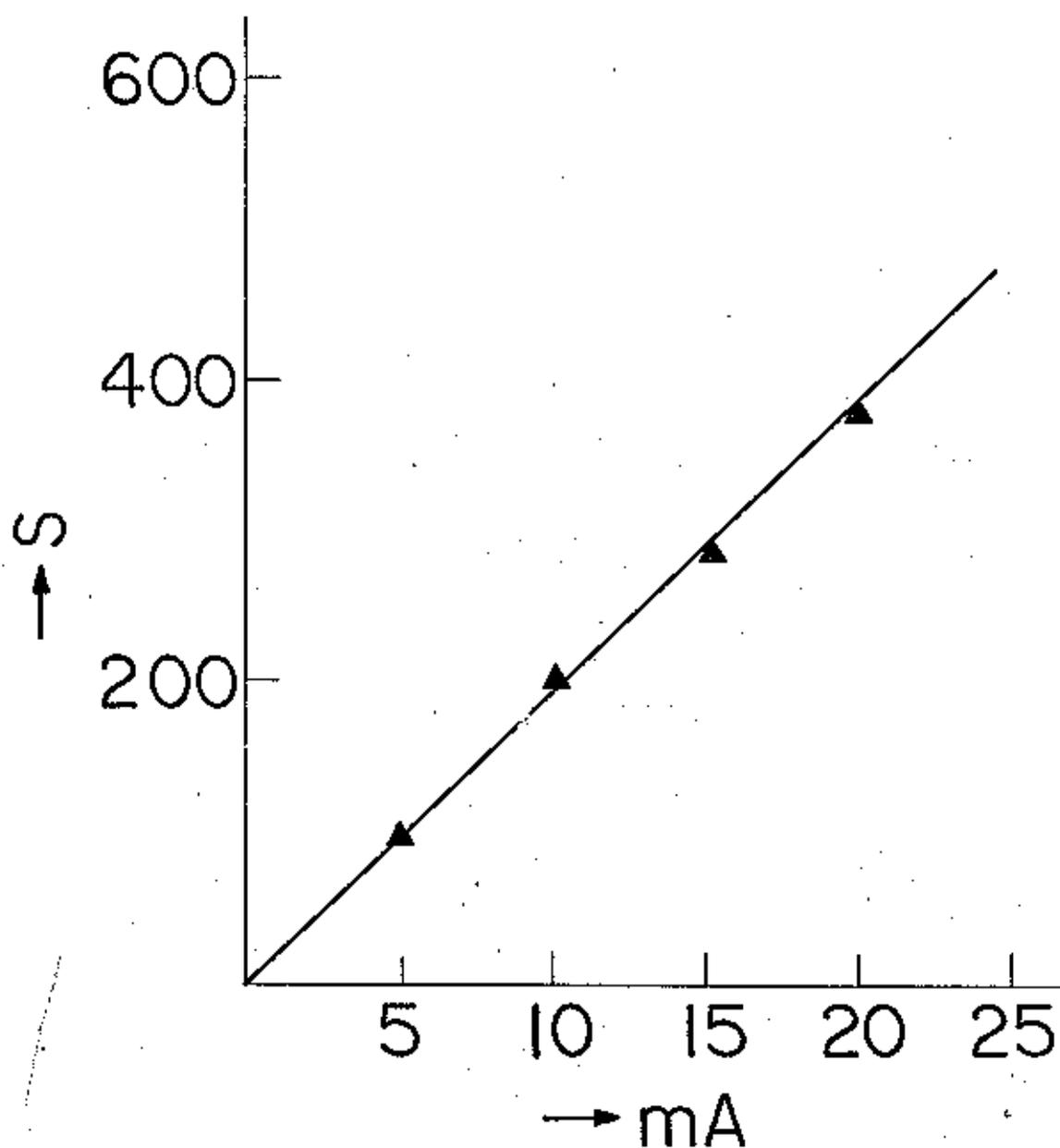


Fig. III.5

Sinal Fotoacústico em função da corrente da fonte de raio X

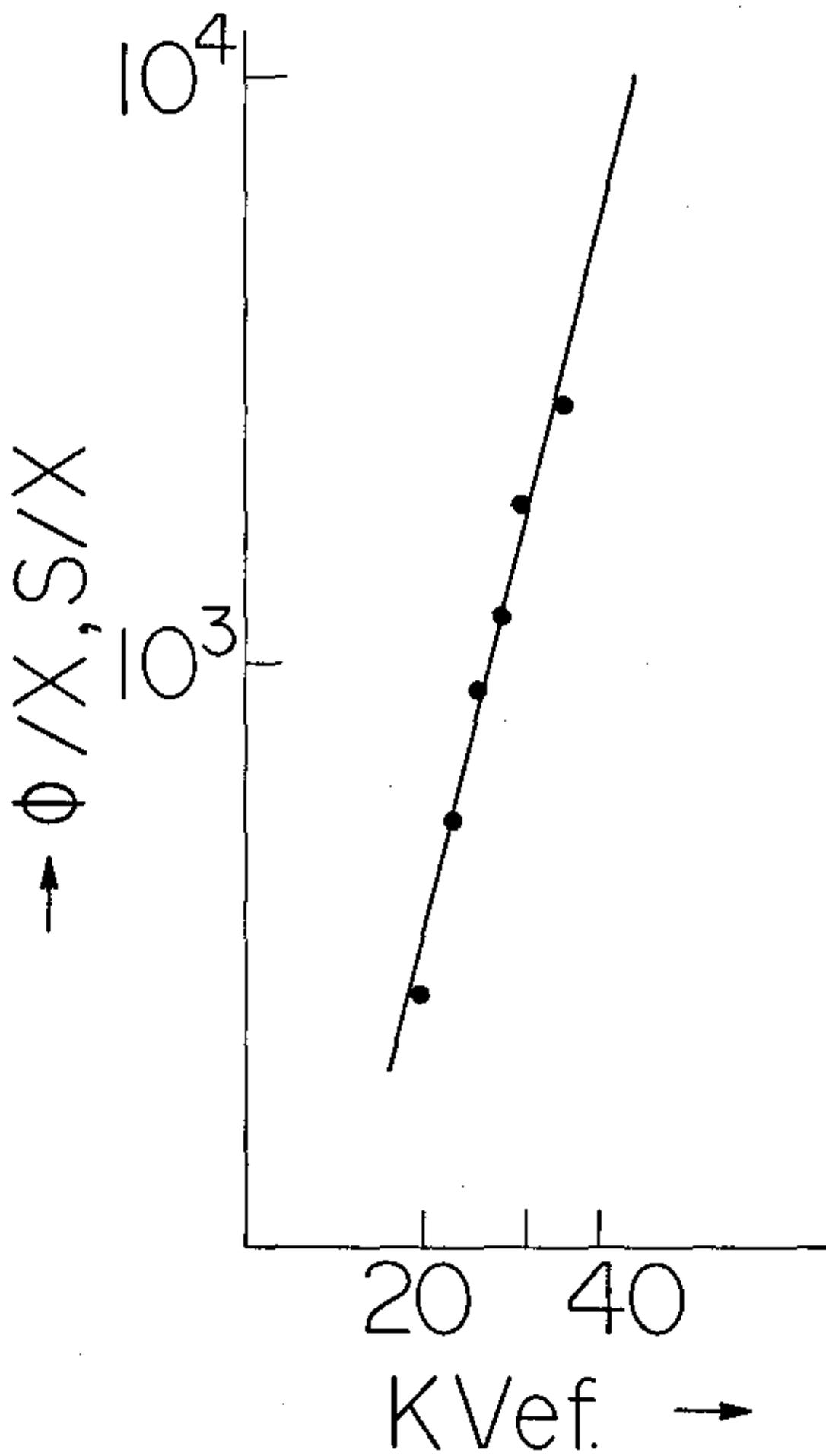


Fig.III.6

Sinal Fotoacústico em função da energia efetiva do feixe de raio X

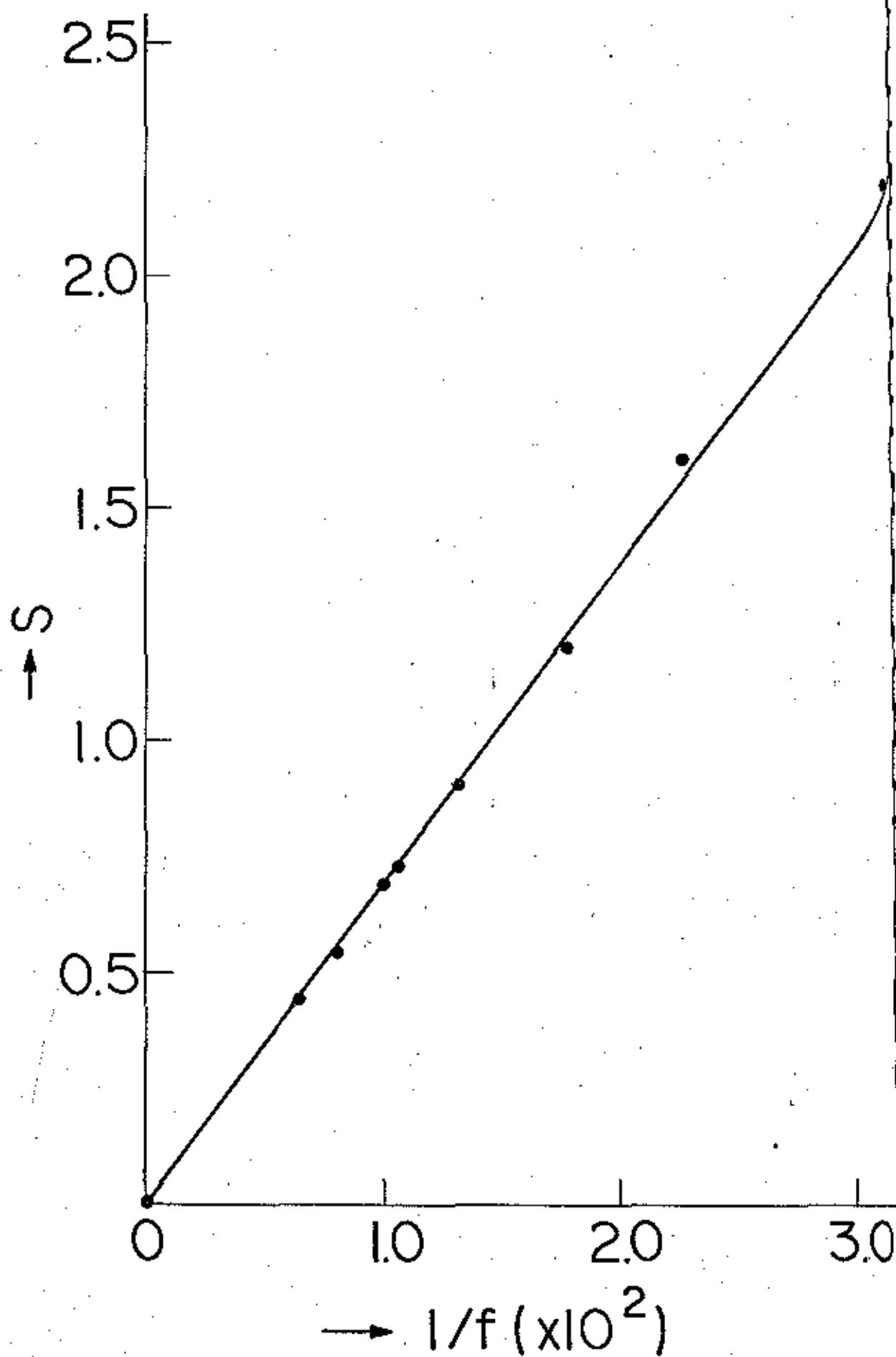


Fig.III.7

Sinal Fotoacústico em função da frequência

$$I = \frac{86,9}{(\mu_{en}/\rho)_{ar}} \frac{dx}{dt} = 1,16 \text{ erg/cm}^2\text{s}$$

usando $(\mu_{en}/\rho)_{ar}$ em 30 KeV = 0,15 cm²/g. A massa do chumbo calculada da densidade e do volume vale:

$$M_{pb} = 0,71 \text{ g}$$

Multiplicando a intensidade do feixe pela área do chumbo e dividindo pela massa obtemos a taxa de Dose

$$\frac{dD}{dt} = 3,1 \text{ Rad/min.}$$

que compara favoravelmente com o dosímetro de Genna et all.

III.3 - Conclusões

Podemos detectar raios X com a técnica fotoacústica, com as seguintes vantagens em relação aos outros métodos: O método é calorimétrico e pode ser calibrado absolutamente usando-se um feixe de luz conhecido ou por uma potência dissipada em uma resistência, na mesma condição experimental da medida; as medidas são mais rápidas e fáceis do que a dos calorímetros convencionais; permite análises de profundidade na amostra; a razão entre o sinal fotoacústico e a Exposição é uma função da qualidade do feixe, logo pode ser usado para a sua medição; por fim pode ser estendido a outros tipos de radiações e partículas ionizantes.

No entanto algumas dificuldades ainda devem ser

resólvidas: Em primeiro lugar existe a restrição da fonte ser contínua e passível de modulação, o que para altas energias é complicado; Mede-se a taxa de Dose ao invés da Dose diretamente; No caso de um sistema pulsado, a forma do pulso é uma função complicada do tempo de duração do pulso, da sua energia, e da resposta do microfone. Para medir a Dose neste caso seria necessário calibrar com outro pulso idêntico de luz ou elétrico com uma energia conhecida; A janela da célula fotoacústica não deve absorver nem espalhar a radiação incidente; Finalmente a amostra deve absorver toda a energia incidente dentro dos limites do comprimento de difusão térmica, para que o sinal seja proporcional a intensidade do feixe incidente.

REFERÊNCIAS

- 1 - Cameron J.R. e Skofronick J.G. in "Medical Physics" 1978 (John Wiley & Sons, New York).
- 2 - Johns H. E. e Cunningham J.R. in "The Physics of Radiology" 3th ed. (Thomas, Springfield, Ill, 1974).
- 3 - Genna S.; Jaeger R.G.; Nagl J.; and Sanielevici At. Energy Rev. 1, 239, 1963.
- 4 - Reid W.B. and Johns H.E.; Rad. Res. 14, 1, 1961.
- 5 - Behounek F.; At. Energy Rev. 1 (2) 77-79, 1963.
- 6 - White P.H. and Gobbett R.H.; J. Phys. E. 8, 684, 1975.

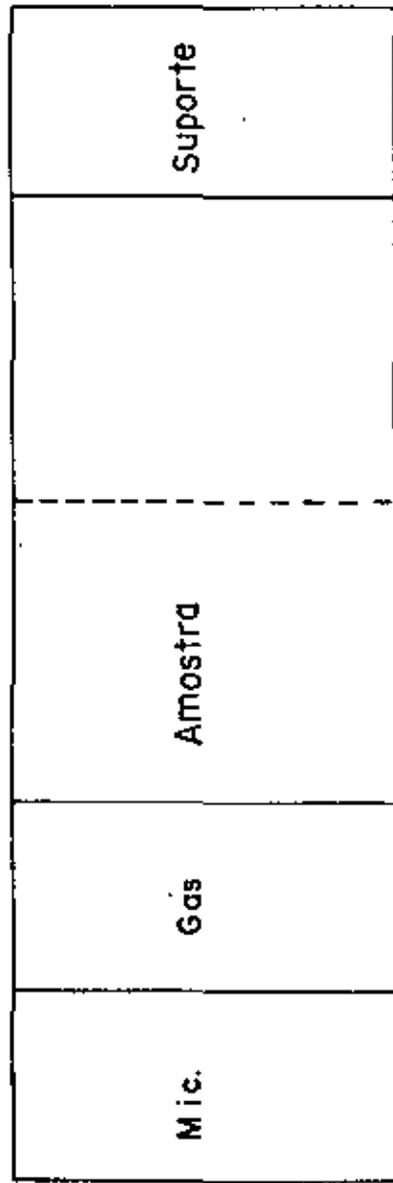
CAPÍTULO IV

O USO DO EFEITO FOTOACÚSTICO PARA MEDIDAS DE
DIFUSIVIDADE TÉRMICAIntrodução

Como vimos nos capítulos anteriores, o sinal fotoacústico depende, além das propriedades óticas, das propriedades térmicas e geométricas da amostra. Os parâmetros comumente encontrados são a difusividade térmica $\alpha = k/\rho c$ e a constante térmica, $D = (k\rho c)^{1/2}$, onde k é a condutividade térmica, ρ a densidade e c o calor específico. Neste capítulo propomos um método de medida de difusividade térmica através do efeito fotoacústico.

A difusividade térmica é uma grandeza importante, pois é quem determina a taxa de transferência térmica nos casos não estacionários. Além disso, em muitos casos a medida de difusividade térmica é mais simples e precisa do que a medida direta da condutividade térmica, pois esta necessita de um fluxo estacionário de calor. Nestes casos é preferível determinar a condutividade térmica através de uma medida da difusividade térmica.

Os métodos para determinação da difusividade térmica⁽¹⁾ se baseiam, ou em um fluxo de calor transiente, ou em um fluxo de calor periódico, que é o caso do efeito fotoacústico. A diferença do sistema fotoacústico para os convencionais é que a detecção da temperatura é feita através de onda de pres



$X = \ell_g$ $X = 0$ $X = -\ell$ $X = -\ell_b$



Fig. IV.1

Geometria do método Fotoacústico proposto para
medida de difusividade térmica

são no gás.

IV.1 - Método Proposto para Medidas de Difusividade Térmica

Nossa idéia foi usar uma amostra termicamente grossa, iluminada lateralmente, como mostra a Fig. IV.1. Através de um X-Y, movemos a posição do feixe de luz em relação a amostra e medimos a intensidade e a fase em função desta posição. Se o feixe está na posição $-x_0$ a fonte de calor é dada por: (ver cap.I).

$$S(x) = \frac{\beta' I_0}{k_s} \delta(x+x_0)$$

onde $\beta' I_0$ é a fração da intensidade de luz incidente absorvida. Levando este resultado para a equação 1.6 no caso de uma amostra termicamente grossa, obtemos para o sinal fotoacústico:

$$S_{FOT} = S_0 e^{-(1+i) x_0/\mu_s}$$

onde S_0 é uma constante de proporcionalidade e μ_s o comprimento de difusão térmica. A intensidade do sinal será dada por:

$$|S| = S_0 e^{-x_0/\mu_s} \quad (IV.1)$$

e a fase:

$$\psi = \psi_0 - x_0/\mu_s \quad (IV.2)$$

Uma medida da intensidade e ou da fase do sinal fotoacústico em função de x_0 , permite determinar o comprimen-

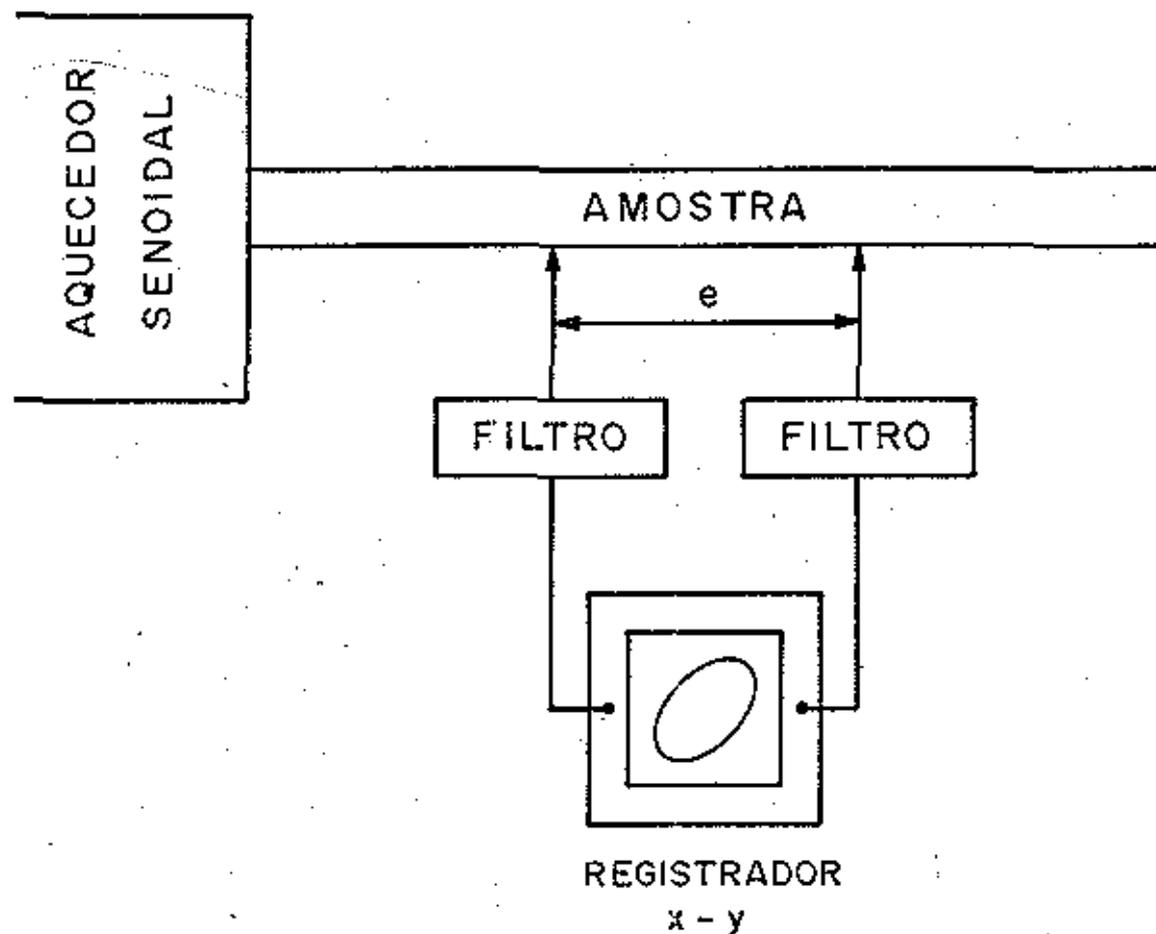


Fig. IV. 2

Método de Angstron modificado por Sidles e Danielson para medida de difusividade térmica

to de difusão térmica, e conseqüentemente a difusividade térmica através de:

$$\alpha_s = \frac{\omega \mu s^2}{2} \quad (IV.3)$$

IV.2 - Um Método Convencional para Médida de Difusividade Térmica

Um método convencional semelhante ao que propomos é o de Angstron⁽²⁾ modificado por Sidles e Danielson⁽³⁾. A Fig. IV.2 mostra o esquema da montagem experimental deste método. A amostra tem a forma de um bastão comprido, com o aquecimento se dando em uma das extremidades. A equação de difusão térmica para este problema é:

$$\alpha \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{\partial \phi}{\partial t} + \mu \phi ,$$

que difere da equação do caso fotoacústico, apenas no termo $\mu \phi$, o qual é devido as perdas laterais de calor no bastão. A solução periódica é dada por:

$$\phi = \phi_0 e^{-bx} e^{i(\omega t - \theta x + \epsilon)}$$

onde

$$b = \left\{ \frac{\alpha}{2} [\sqrt{\mu^2 + \omega^2} + \mu] \right\}^{1/2}$$

e

$$\theta = \left\{ \frac{\alpha}{2} [\sqrt{\mu^2 + \omega^2} - \mu] \right\}^{1/2}$$

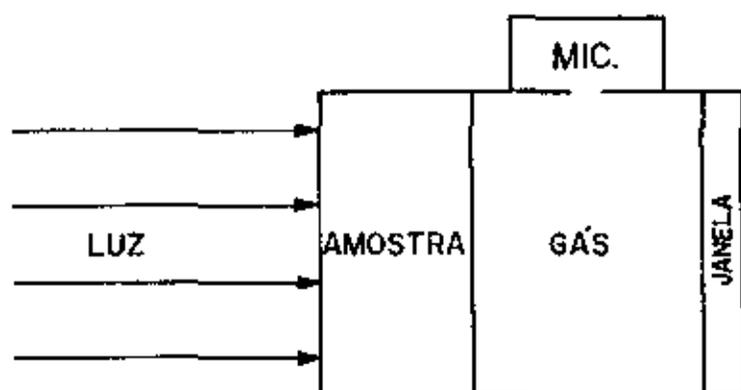


Fig. IV. 3

Geometria dos métodos Fotoacústicos convencionais para medidas de difusividade térmica

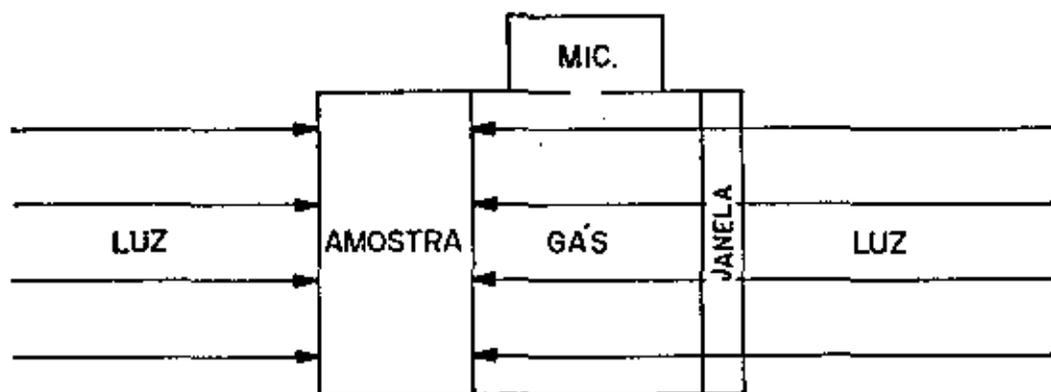


Fig. IV. 4

Geometria do método de Yasa e Amer para medida de difusividade térmica

Medindo-se a intensidade e a fase da temperatura nos dois termopares separados de d , obtém-se a difusividade térmica α . Usualmente a separação entre os termopares é da ordem de cm e os períodos de oscilação variam entre 10s a 30 min.

O método que propusemos apresenta as seguintes vantagens em relação a este:

- Não é necessário considerar as perdas laterais de calor, desde que as dimensões da amostra sejam maiores que o comprimento de difusão térmica, como vimos no capítulo I.

- A frequência de modulação da técnica fotoacústica é muito mais alta, diminuindo-se assim o tempo de medida e a influência de variações externas.

- Os comprimentos envolvidos em fotoacústica são da ordem de centenas de μm , permitindo análise para diferentes tipos de amostra, independente de sua forma geométrica.

- A detecção de temperatura tem sensibilidade até $10^{-6}K$ e é feita sem necessidade de furar, colar ou qualquer outro meio de prender o detetor na amostra.

IV.3 - Outros Métodos Fotoacústicos de Medida de Difusividade Térmica

Outros métodos fotoacústicos de medida de difusividade térmica ⁽⁴⁻⁶⁾ tem-se baseado na medida, em função da frequência, da intensidade e fase do sinal fotoacústico numa geometria denominada "transmissão". Esta geometria é mostrada na Fig. IV.3. Entre os métodos fotoacústicos, o método de Yasa e Amer⁽⁶⁾ consiste em comparar o sinal fotoacús

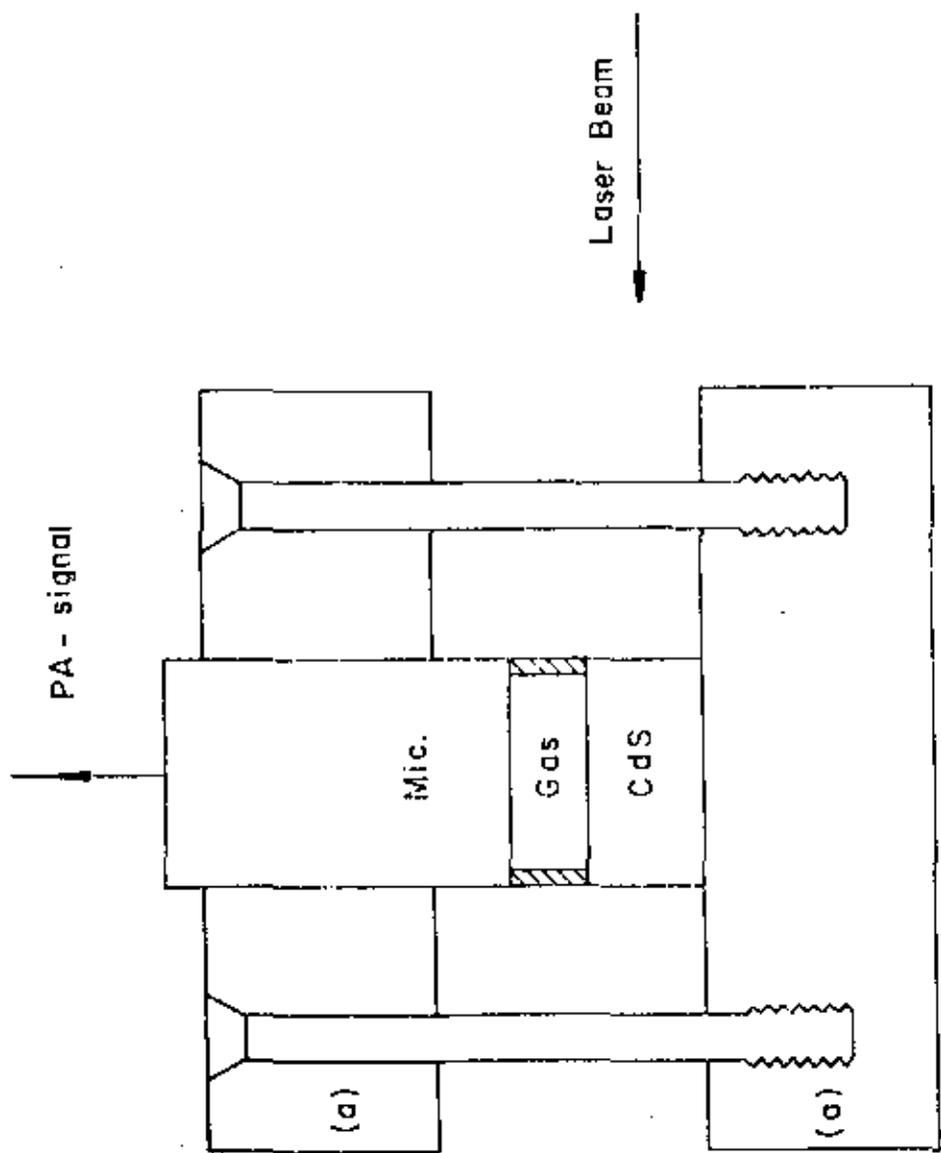


Fig. IV.5

Célula Fotoacústica para medida de difusividade térmica

tico como mostra a Fig. IV.4.

Para uma amostra fina com absorção total de luz na superfície, caso de amostras de absorção alta ou com filmes escuros depositados nas faces absorvedoras, a relação entre os sinais das duas geometrias é dada por:

$$\theta_T/\theta_R = \{\cosh^2(\ell/\mu_s) - \text{sen}^2(\ell/\mu_s)\}^{-1/2}$$

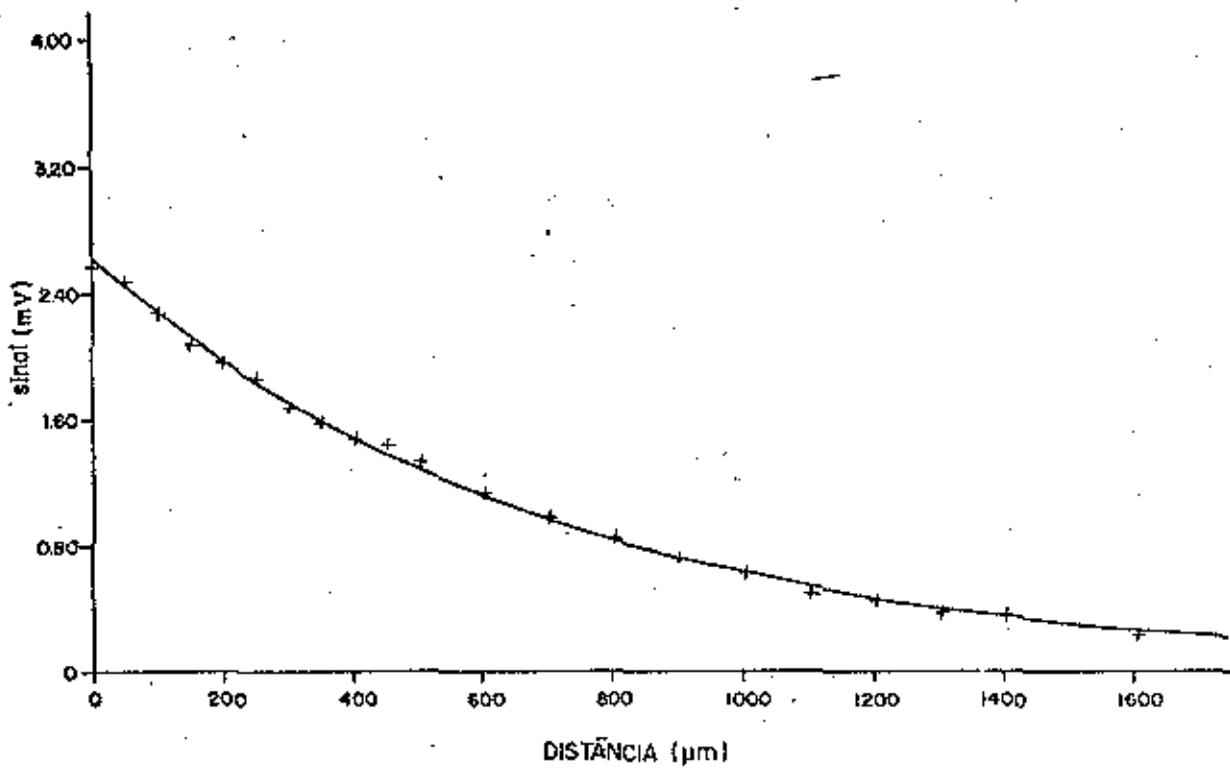
Esta relação pode ser obtida da equação 1.6, com as condições de contorno 1.12 e aproximando $g \ll 1$, e tomando $S_R(x) = (\beta'I_0/k_s)\delta(x)$ e $S_T(x) = (\beta'I_0/k_s)\delta(x + \ell)$. Um ajuste desta expressão em função da frequência determina a difusividade térmica.

Este método tem as seguintes desvantagens:

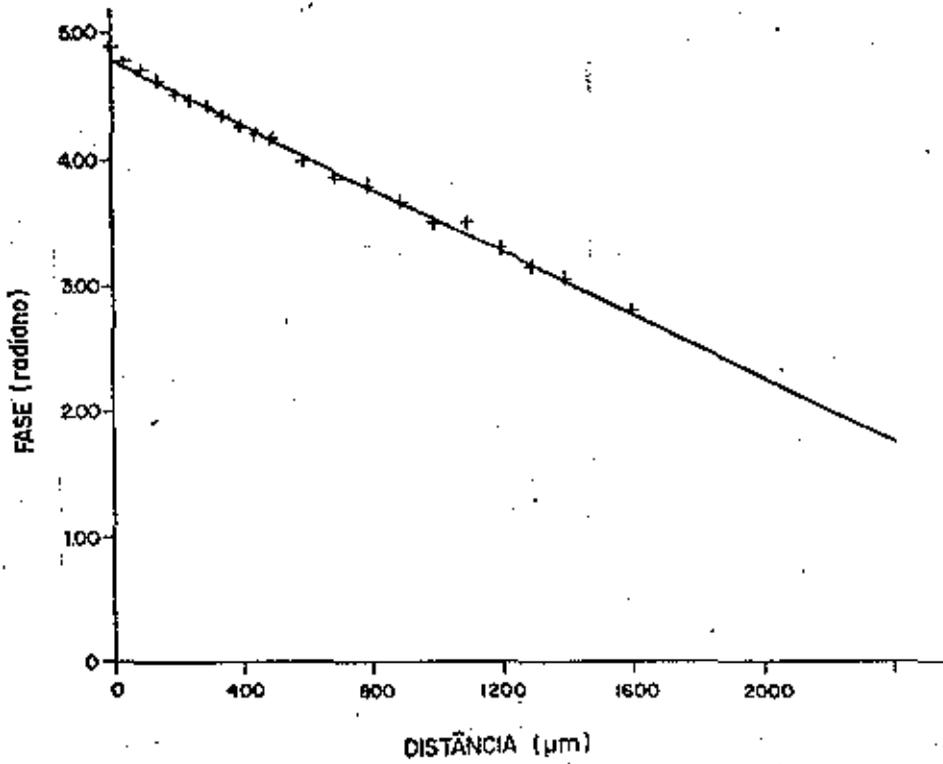
- A amostra deve ser fina para haver sinal de "transmissão".
- A absorção deve ser superficial.
- A intensidade de luz que chega nas superfícies das duas geometrias, e suas absorções, devem ser iguais.

IV.4 - Experiência e Resultados

Aplicamos o método proposto na medida da difusividade térmica do CdS ($k = 0,27 \text{ W/cmK}$; $C = 0,37 \text{ J/gK}$ e $\rho = 4,82 \text{ g/cm}^3$). A amostra foi feita na forma de um cubo de aresta de 9mm e duas faces opostas, onde incidia o feixe de laser, foram polidas. A Fig. IV.5 mostra a montagem experimental, que se movia através de um X-Y, variando a posição de X_0 . A fonte de calor foi produzida por um feixe de la-



Intensidade em função da posição



Fase em função da posição

Fig. IV.6

Intensidade e fase do sinal Fotoacústico em função da posição

ser expandindo que passou por uma fenda e uma lente cilíndrica. O resultado foi um feixe de $3.0 \times 0,1$ mm.

A intensidade e a fase em função da distância X_0 são mostradas na Fig. IV.6, junto com o ajuste das expressões IV.1 e IV.2. O valor de X_0 que aparece nestes gráficos tem uma origem arbitrária. Como vimos no Cap. I., só podemos considerar um feixe como uma função δ de Dirac, se a sua espessura for muito menor que a distância à superfície. Assim, para X_0 na superfície da amostra, a aproximação não é válida. Além disso, nesta região, parte do feixe não incide na amostra. O procedimento para definir o zero foi o seguinte: no início o sinal cresce em vez de cair, devido ao feixe que não está incidindo completamente na amostra. Definimos o zero, quando o sinal começa a cair com a posição. Esta definição arbitrária no zero não tem influência no resultado porque só introduz uma constante multiplicativa na intensidade e uma aditiva na fase.

Conhecendo-se a frequência de modulação que no presente caso foi de 10,25 Hz e os parâmetros obtidos a partir do ajuste das curvas, obtem-se facilmente o valor para a difusividade. Para o CdS, o valor experimental encontrado foi de $\alpha = 0,16 \text{ cm}^2/\text{s}$. Este valor concorda otimamente com aqueles comumente encontradas na literatura que é de $\alpha = 0,15 \text{ cm}^2/\text{s}$. (Tabela I.3).

IV.5 - Conclusão

O método que propomos é análogo ao de Angstron. Basta fazer $\mu = 0$ nas equações de Angstron, para se obter o resultado fotoacústico. É uma medida simples e rápida e sua

maior dificuldade é obter uma fonte de calor que enlobe um plano da amostra, para que possa ser considerado um problema unidimensional. Na continuação deste estudo pretendemos utilizar o resultado da seção 1.4 do Cap. I, para demonstrar experimentalmente, a utilização deste método em amostras que não possam ser tratadas em uma dimensão.

REFERÊNCIAS

- 1 - Touloukian, Y.S., Powell, R.W., Ho, C.Y., and Nicolasu, M.C. (1973). "Thermal Diffusivity", IFI/Plenum, N.Y.
- 2 - Angstron, A. J. (1863) Phil. Mag. 25, 130-42.
- 3 - Sidles, P. H. and Danielson, G.C. (1954) J. Appl. Phys. 25, 58-66.
- 4 - Adams, M.J. and Kirkbright, G.F. (1977) Analyst 102, 281.
- 5 - Swimm, R. T. (1983) Appl. Phys. Lett. 42 (11) 955.
- 6 - Yasa, Z. e Amer, N.M., Topical Meeting on Photoacoustic Spectroscopy, Ames 1979, paper WA5-1.

CAPÍTULO V

DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO ÓTICA
DO MnO_2 DEPOSITADO EM POLIETILENOIntrodução:

O desenvolvimento recente de um novo método⁽¹⁻⁵⁾ para impregnar substâncias em polímeros, abriu caminho para a utilização prática de vários materiais. Em particular, o óxido de manganês (MnO_2) depositado em polietileno ou teflon, apresenta um grande potencial na construção de sistemas catalíticos para a oxidação do monóxido de carbono ($CO \rightarrow CO_2$), e sistemas de coletores solares, devido ao seu alto coeficiente de absorção ótica no visível.

O objetivo deste capítulo é demonstrar o uso do método fotoacústico na caracterização de materiais, em particular, a determinação do coeficiente de absorção ótica do MnO_2 depositado no polietileno. Uma pesquisa na literatura nos revelou a ausência de dados a respeito das propriedades óticas do MnO_2 na região do visível. Esta ausência de dados pode ser explicada pelo alto coeficiente de absorção ótica deste material e por sua morfologia, usualmente em forma de pó. Devido a estas características é difícil, senão impossível obter-se dados óticos através da espectroscopia convencional de transmissão ou de reflexão. Finalmente a literatura existente mostrou para este composto um comportamento químico típico de um semicondutor extrínseco tipo p⁽⁶⁾.

Para medir o coeficiente de absorção ótica deste

material usamos um método que combina o efeito fotoacústico com a espectroscopia de transmissão. A razão de utilizar este método combinado, baseou-se nas dificuldades experimentais resultantes das características e constituição da amostra, como veremos no que segue.

V.1 - Métodos Fotoacústicos para Determinação do Coeficiente de Absorção Ótica

Como vimos no capítulo I, uma amostra termicamente grossa tem duas regiões, a saturada, onde $\beta\mu_s \gg 1$, e a não saturada, onde $\beta\mu_s \ll 1$. Em alguns casos⁽⁷⁻⁸⁾ é possível, variando-se a frequência de modulação, passar de uma região para outra, e esta passagem é caracterizada por um comportamento adicional de $f^{-1/2}$ na intensidade e uma mudança de 45 graus na fase. Conhecendo-se a difusividade térmica da amostra e observando esta transição, determina-se o coeficiente de absorção ótica. Este método é absoluto e não depende das propriedades de reflexão da amostra.

Quando a amostra é transparente, ou não saturada, o sinal fotoacústico depende diretamente do coeficiente de absorção ótica, mas tem uma constante de proporcionalidade que depende de praticamente todos os parâmetros do sistema fotoacústico. Desta forma podemos achar o valor relativo do coeficiente de absorção ótica, mas não o absoluto.

No caso do MnO_2 não é possível a aplicação do método de transição das regiões acima descritas, pois como β é da ordem de 10^5 cm^{-1} , necessitaríamos de um comprimento de difusão térmica muito menor do que $0,1 \mu\text{m}$, para efetuar a

transição. Além disso, para a amostra não ser saturada, sua espessura também deve ser da ordem de $0,1 \mu\text{m}$. Uma amostra com esta espessura é sempre termicamente fina para o intervalo de frequência útil em fotoacústica.

V.2 - Metodologia Experimental

Utilizamos amostras com a espessura do filme de MnO_2 entre 100 e 2000 Angstroms. Esta é uma amostra termicamente fina e o sinal Fotoacústico é dado por:

$$S_F = C_F [1 - R(\lambda)] [1 - e^{-\beta l}] \quad (\text{V.1})$$

onde C_F é uma constante, $R(\lambda)$ a refletividade e β o coeficiente de absorção ótica. A constante C_F e a refletividade $R(\lambda)$ desconhecidos não permitem o uso desta fórmula para o cálculo de β .

No caso da Transmissão o sinal é dado por:

$$S_T = C_T [1 - R(\lambda)] e^{-\beta l} \quad (\text{V.2})$$

A constante C_T pode ser determinada, mas ainda restaria saber $R(\lambda)$ para poder usar esta fórmula.

Podemos relacionar os dois sinais através de:

$$S_F(\lambda) = C_F [1 - R(\lambda)] - (C_F/C_T) S_T(\lambda) \quad (\text{V.3})$$

Se $R(\lambda) \ll 1$ ou se $R(\lambda) = R_0 + \Delta R(\lambda)$ tal que $\Delta R(\lambda) \ll R_0$,

o resultado da correlação (V.3) é uma reta, da qual podemos determinar os coeficientes a e b que satisfazem:

$$S_F = b - aS_T \quad (V.4)$$

Usando estes coeficientes nas equações (V.1) e (V.2) obtemos:

$$(1 - e^{-\beta x}) = \frac{S_F}{b} \quad \beta = -\frac{1}{x} \ln(1 - S_F/b) \quad (V.5)$$

$$e^{-\beta x} = \frac{a}{b} S_T \quad \beta = -\frac{1}{x} \ln\left(\frac{a}{b} S_T\right)$$

V.3 - Resultados Experimentais

A amostra foi preparada pelo grupo do Prof. Fernando Galembeck segundo seu método descrito na referência(1). Foram depositados quatro filmes de MnO_2 em polietileno, com tempos de deposição de 0,5; 1; 4 e 8 horas. O procedimento usado para determinar as espessuras dos filmes foi cortar peças em formas de discos de área conhecida; pesá-las com o filme depositado; remover o MnO_2 com uma solução de HCl 3.0 N; enxaguar em água; enxugar em papel e secar a $60^\circ C$ por uma hora; a seguir pesá-las novamente e por fim calcular a espessura pela diferença de massa e densidade do MnO_2 . A tabela V.1 apresenta a espessura medida por este método em função do tempo de deposição.

As medidas de Fotoacústica e Transmissão foram feitas simultaneamente, usando a célula da Fig. II.7 do capítulo II. Medimos o sinal Fotoacústico e de Transmissão do polietileno puro para observar contribuições espúrias trazidas pelo mes

mo. O resultado da comparação com o polietileno depositado está na tabela V.2. Os valores do percentual do sinal Fotoacústico estão corrigidos pela transmissão do filme de MnO_2 . Nesta tabela notamos que o máximo de contribuição do polietileno puro é da ordem de 10% na região do vermelho.

As Figs. V.1 e V.2 mostram os espectros fotoacústico e de transmissão para as quatro espessuras, junto com a curva ajustada com o valor de β que determinamos. A Fig. V.3 mostra as correlações entre os sinais fotoacústico e de transmissão, das quais determinamos a e b .

Calculamos os valores de β para as várias espessuras usando os coeficientes a e b das curvas de correlação e as fórmulas (V.5). A dispersão encontrada nos valores de β para os tempos de deposição de 1, 4 e 8 horas ficou dentro de 10%, mas o resultado encontrado para o filme de 0,5 horas foi perto do dobro dos outros valores. Isto pode ser atribuído a um grande erro na medida de sua espessura. Por isto usamos o valor de β determinado para as outras três amostras e calculamos a espessura de 175 \AA , em lugar de 74 \AA determinado anteriormente.

Determinamos β e sua dispersão fazendo uma média, em cada comprimento de onda, nos resultados obtidos por fotoacústica e transmissão, nos filmes de 1, 4 e 8 horas. Testamos um ajuste polinomial em $1/\lambda$ e achamos um quadrado perfeito (dentro do erro do ajuste) da forma:

$$\beta(\lambda) = \{0,32\left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 - 0,79\left(\frac{1}{\lambda}\right) + 0,50\} \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

λ dado em nm/100. A Fig. V.4 mostra estes resultados.

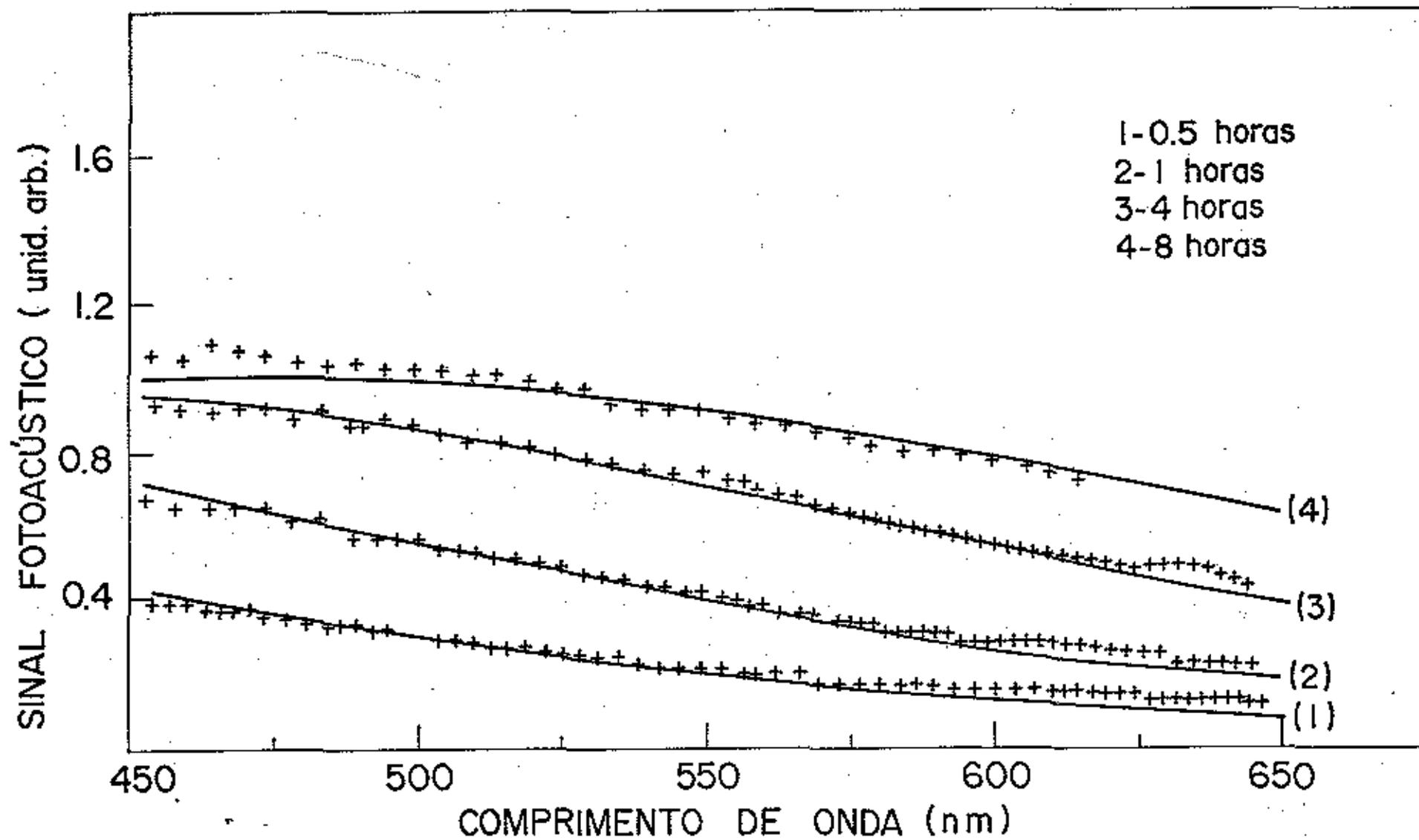


Fig. V. 1

Espectro Fotoacústico de filmes de MnO₂

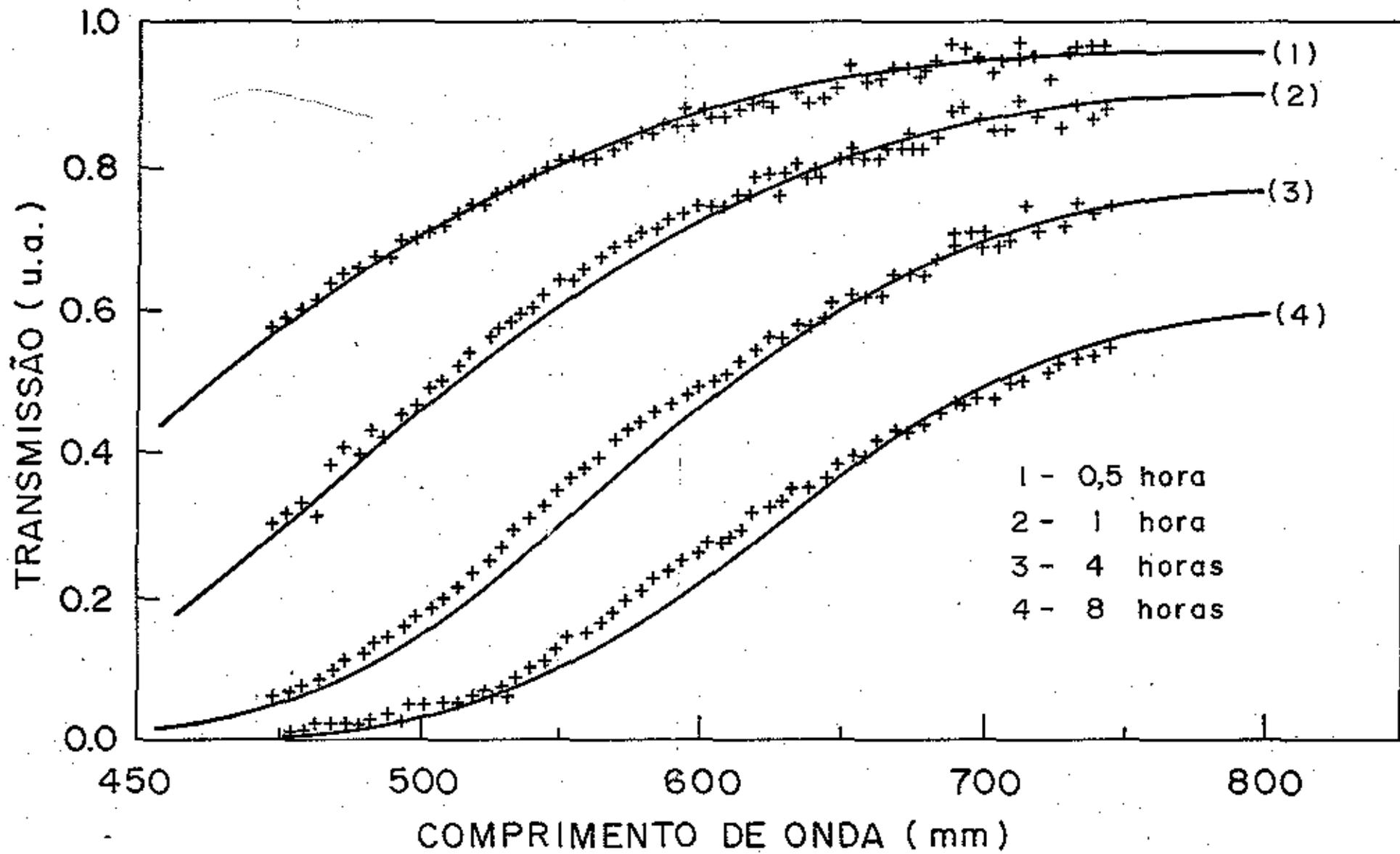


Fig. V. 2

Espectro de transmissão de filmes de MnO₂
depositados em polietileno

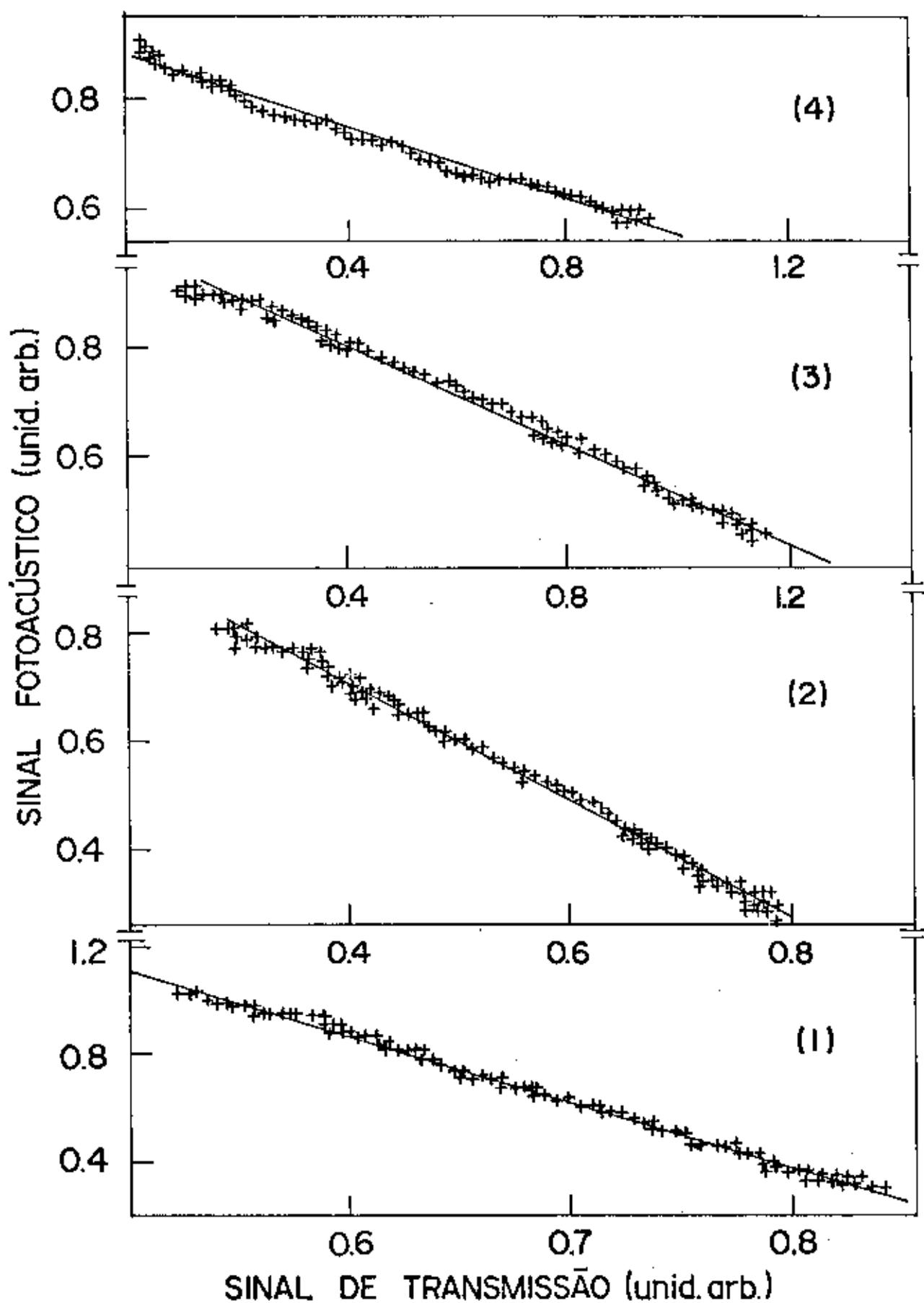


Fig. V.3

Correlação entre o sinal Fotoacústico e a transmissão para filmes de MnO_2 depositados em polietileno

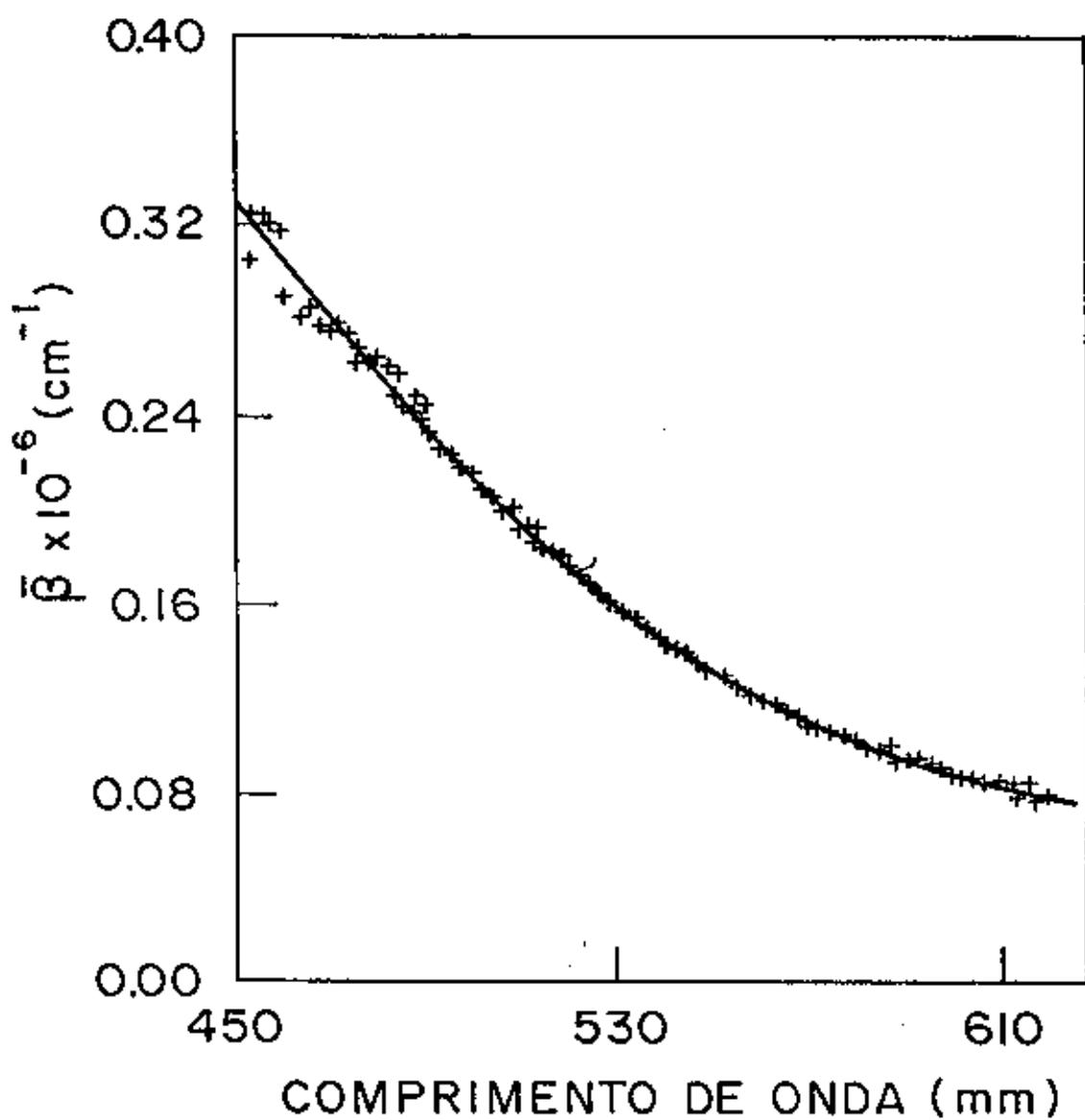


Fig. V. 4

Coeficiente de absorção ótica de MnO_2
depositado em polietileno

V.4 - Discussão e Conclusões

A nossa suposição de que $R(\lambda)$ não varia muito dentro do intervalo de comprimento de onda utilizado é reforçada pelo fato da correlação entre a fotoacústica e a transmissão ter sido realmente linear. Além disso a amostra é escura, embora apresente uma reflexão visível a olho nũ. A única outra forma da curva de correlação entre fotoacústica e transmissão ser linear sem que a refletividade seja muito pequena ou praticamente constante, é que ela seja linear com a transmissão. Neste caso teríamos:

$$S_F = C_F(1 - R_0) - (C_F/C_T)(1 + Y)S_T$$

onde

$$R(\lambda) = R_0 + YT$$

e

$$T = (1 - R)e^{-\beta l}$$

Nesta situação os coeficientes da correlação seriam:

$$b = C_F(1 - R_0)$$

e

$$a = (C_P/C_T)(1 + Y),$$

e o valor de β_m que calculamos, seria diferente do β_r real. A relação entre eles seria dada por:

$$e^{-\beta_m l} = \frac{1+Y}{1+Ye^{-\beta_r l}}$$

O erro que estaríamos cometendo ao desprezar esta possibili

dade seria dado por:

$$\frac{\delta\beta}{\beta} = \frac{1}{\beta_r \ell} \operatorname{Ln} \left[\frac{1+Y}{1+Ye^{-r\ell}} \right]$$

onde $\delta\beta/\beta = (\beta_m - \beta_r)/\beta_r$. Se Y tende a zero, estamos no caso considerado e $\delta\beta/\beta = 0$. Para $\beta_r \ell \gg 1$, região do azul, $\delta\beta/\beta$ é dado por:

$$\frac{\delta\beta}{\beta} = - \frac{\operatorname{Ln}(1+Y)}{\beta_r \ell}$$

que será pequeno pelo fato de $\beta_r \ell \gg 1$. Para $\beta_r \ell \ll 1$ o resultado é

$$\frac{\delta\beta}{\beta} = - \frac{Y}{1+Y}$$

e o erro sô seria razoável se $|Y|$ fosse grande.

Em relação ao filme de 1/2 hora de deposição, vale salientar os seguintes aspectos: o erro na medida convencional da espessura deste filme pode ser muito grande devido ao pequeno valor da mesma; análises feitas para filmes mais grossos demonstraram que a deposição era uniforme, o que pode não ser verdade para filmes mais finos, além disto este filme é o que tem maior contato relativo com o polietileno, podendo apresentar comportamento diferente. No entanto, tudo indica que a principal causa da discrepância entre os valores obtidos foi realmente um erro na medida da espessura do filme, devido ao bom ajuste conseguido com o valor de absorção ótica determinada pelos outros filmes.

O ajuste de β com $1/\lambda$ apresentou um quadrado perfeito do tipo $(1/\lambda - 1/\lambda_g)^2$, típico de semicondutores com energia de "gap" dada por $E_g = hc/\lambda_g$. Com os resultados obtidos calculamos $\lambda_g = 8050 \text{ \AA}$ e $E_g = 2,41 \text{ eV}$. Este resultado indica que o comportamento de um semicondutor da amostra deve manter-se na deposição.

Em conclusão mostramos a importância de uma medida cruzada de fotoacústica e transmissão e como estes dados se complementam. Medimos pela primeira vez, salvo engano de nossa parte, o coeficiente de absorção ótica no visível do MnO_2 . O valor encontrado, da ordem de 10^5 cm^{-1} , está nos limites da técnica fotoacústica; observamos um comportamento típico de um semicondutor na absorção ótica desses filmes.

Em sequência a este estudo pretendemos comprovar o carácter semicondutor, com medidas cruzadas de condutividade elétrica; conseguir um meio de calibração para determinar os coeficientes de absorção e reflexão independentemente e por fim observar mudanças no comportamento destas amostras frente a outras situações como: mudança no polímero de base; mudanças com a temperatura e mudanças em relação a gases adsorvidos na superfície.

REFERÊNCIAS

- 1 - Galembeck, F. (1977) J. Polym. Sci. Lett. Ed. 15, 107.
- 2 - Galembeck, F.; Galembeck, S. E.; Vargas, H.; Ribeiro, C. A.; Miranda, L.C.M. and Ghizoni, C.C. in "Surface Contamination" Ed. by K. L. Mittal, Plenum, N. Y. 1979, pag. 54.
- 3 - Galembeck, F. (1978) J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 16, 3015.
- 4 - Galembeck, F.; Ghizoni, C.C.; Ribeiro, C.A.; Vargas, H. and Miranda, L.C.M. (1980) J. Appl. Polym. Sci. 25, 1427.
- 5 - Baumhardt-Neto, R.; Galembeck, S. E.; Jockes, I. and Galembeck, F. (1981) J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 19 819.
- 6 - Stone, F. S. in "Chemisorption and Metallic Oxides" Advances in Catalysis (1962) 13, pag. 1-50.
- 7 - Rark, J.C.; Palmer, R.A. and Hutchison, J.S. (1978) Chem. Phys. Lett. 60 (1), 112.
- 8 - Wetzel Jr. G.C. and McDonald, F.A. (1977) Appl. Phys. Lett. 30 (5), 252.

CAPÍTULO VI

DETEÇÃO FOTOACÚSTICA DE RESSONÂNCIAS MAGNÉTICAS

Introdução

A detecção de ressonâncias magnéticas pelo método fotoacústico, tem despertado um grande interesse nos últimos anos⁽¹⁻¹¹⁾, principalmente pela oportunidade que o método oferece para analisar o perfil de profundidade em amostras paramagnéticas e ferromagnéticas⁽¹²⁾. No entanto, tem havido uma dificuldade em correlacionar os resultados obtidos por fotoacústica para amostras ferromagnéticas, com os conhecidos da literatura, principalmente para a intensidade do sinal⁽²⁻¹⁰⁾. Por isto, a primeira parte deste capítulo é dedicada a identificação dos fatores experimentais que influenciam as medidas de ressonância por fotoacústica e convencional, e a demonstração experimental da correlação entre elas. Neste aspecto é importante discernir as grandezas que são medidas pelo método convencional e pelo método fotoacústico. Assim, em relação à teoria, iniciamos fazendo um resumo da teoria de ressonância ferromagnética, a seguir, um apanhado das definições e relações das grandezas utilizadas no método convencional, e da forma de medi-las e por fim fizemos um estudo, do ponto de vista eletromagnético, das absorções que ocorrem em amostras dentro de uma cavidade.

A segunda parte é dedicada ao estudo experimental e teórico, das amostras compostas. Para separar as contribuições espectrais de cada componente da amostra, usamos dois métodos. No primeiro, o método clássico, variamos o comprimento

de difusão térmica através da frequência de modulação. Este método tem o inconveniente de só isolar a camada mais próxima da superfície em contato com o gás. Assim, desenvolvemos um outro método, baseado na fase do sinal, que permite isolar as duas camadas. Um estudo teórico deste tipo de sistema, mostrou a possibilidade de se obter resultados quantitativos de parâmetros térmicos da interface.

VI.1 - Teoria

VI.1.1 - Resumo da Teoria da Ressonância Ferromagnética

Grande parte dos resultados obtidos em ressonância ferromagnética, podem ser explicados através da teoria clássica, que adotaremos. A equação básica é a da precessão de momentos angulares em torno de um campo magnético constante, válida para ressonâncias nuclear, paramagnética, ferromagnética e outras. Em termos da magnetização \vec{M} , esta equação é escrita da seguinte forma:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{H}) \quad (\text{VI.1})$$

onde $\gamma = ge/2mC$ (sistema Gaussiano); g é o fator de Landé; e , a carga de elétron e H o campo magnético na amostra. Nesta equação, não está incluído o termo de amortecimento. Vários destes termos foram propostos (13-14) de uma maneira fenomenológica, mas nenhum deles conseguiu explicar as ordens de grandeza obtidas para a largura de linha e os tempos de relaxação da ressonância ferromagnética. Aqui usaremos os termos de relaxação propostos por Bloch⁽¹⁵⁾ para ressonância nuclear magnética

e utilizados por Bloembergen⁽¹⁶⁾ no estudo da ressonância ferromagnética:

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1}$$
(VI.2)

onde z é a direção do campo externo constante, T_1 é o tempo de relaxação spin-rêde e T_2 de spin-spin. A idéia destes termos é que, na ausência de um campo externo oscilante, M_z relaxa para M_0 , igual ao caso estático, e $M_{x,y}$ relaxam a zero.

A Fig. VI.1 mostra a geometria experimental usual utilizada nas nossas medidas. O campo magnético externo constante fica na direção z e no plano da amostra, enquanto o campo magnético da microonda fica na direção x , também no plano da amostra. O campo resultante \vec{H} neste caso é dado por:

$$\vec{H}_{\text{ext}} = \vec{H}_{\text{rf}} e^{i\omega t} \vec{i} + H_0 \vec{k}$$
(VI.3)

que substituído na equação (VI.1) fornece o resultado:

$$\omega_0 = \gamma H_0$$
(VI.4)

onde ω_0 é a frequência de ressonância. Este é o resultado que se obtém para amostras paramagnéticas. No caso de amostras ferromagnéticas o campo externo não é mais dado por (VI.3), porque existe o campo magnético gerado pela própria amostra. Assim \vec{H} da equação (VI.1) é dado por um \vec{H}_{ef} da forma:

$$\vec{H}_{\text{ef}} = \vec{H}_{\text{ext}} - N_{x,y,z} \vec{M} + \vec{H}_{\text{anis}} + \alpha \nabla^2 \vec{M} \quad (\text{VI.5})$$

onde \vec{H}_{ext} é o campo da relação (VI.3); $N_{x,y,z} \vec{M}$ é o campo de demagnetização, e vem da contribuição dos momentos de dipolo que se alinham com o campo externo, de maneira análoga ao campo de depolarização nos dielétricos; \vec{H}_{anis} é o campo anisotrópico proveniente de efeitos de anisotropia da amostra; e $\alpha \nabla^2 \vec{M}$ é um termo que vem da energia de troca entre os spins proposta por Heisenberg⁽¹⁴⁾, $E_{\text{exchange}} = - 2J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$.

O campo anisotrópico existe em cristais onde existem eixos em que é mais fácil ou mais difícil de magnetizá-los. Assim, a aplicação de um campo magnético externo em uma direção fora dos eixos do cristal, dá origem a uma magnetização em outra direção. Este campo tem o efeito de um campo constante em uma certa direção, deslocando a posição da ressonância. Se a amostra é policristalina, como é o nosso caso, o efeito esperado é um aumento na largura de linha, pois cada pequeno cristal apresenta uma ressonância deslocada em relação aos outros. No entanto, tensões e deformações em um filme podem criar efeitos de anisotropia, deslocando a posição da ressonância.

O campo devido a energia de troca depende de $\nabla^2 \vec{M}$; e só será significativo se \vec{M} mudar rapidamente com a posição. Este é o campo que, quando não desprezível, dá origem as ondas de spin. Bloembergen⁽¹⁶⁾ mostrou que, para o nosso caso, este campo é desprezível.

Assim, restou apenas o campo de demagnetização, que pode ser tão grande quanto o campo externo constante. O campo efetivo (VI.5) levado na equação (VI.1) leva a condição

de ressonância sem amortecimento:

$$\omega_0 = \gamma \sqrt{[H_0 + (N_x - N_z)M_0][H_0 + (N_y - N_z)M_0]} \quad (\text{VI.6})$$

Se usamos o amortecimento de Bloch das equações (VI.2) o novo resultado é:

$$\omega_r^2 = \omega_0^2 + \frac{1}{T_2^2} \quad (\text{VI.7})$$

$$M_x = \frac{\gamma^2 M_0 [H_0 + (N_y - N_z)M_0]}{(\omega_r^2 - \omega_0^2)^2 + 4\omega^2/T_2^2} H_x$$

onde ω_r é a nova frequência angular de ressonância e M_x a magnetização na direção x do campo oscilante. Assim calculamos a permeabilidade magnética complexa, que vai dar a origem à absorção da microonda:

$$\mu - 1 = \mu_1 - 1 - i\mu_2 = 4\pi M_x/H_x$$

então:

$$\mu_1 = \frac{4\pi\gamma^2 M_0 [H_0 + (N_y - N_z)M_0] (\omega_r^2 - \omega_0^2)}{(\omega_r^2 - \omega_0^2)^2 + 4\omega^2/T_2^2} + 1 \quad (\text{VI.8})$$

$$\mu_2 = \frac{4\pi\gamma^2 M_0 [H_0 + (N_y - N_z)M_0] 2\omega/T_2}{(\omega_r^2 - \omega_0^2)^2 + 4\omega^2/T_2^2}$$

Bloembergen⁽¹⁶⁾ usou estas soluções e conseguiu fazer um bom ajuste com os pontos experimentais, embora não tenha conseguido explicar a ordem de grandeza encontrada para T_2 .

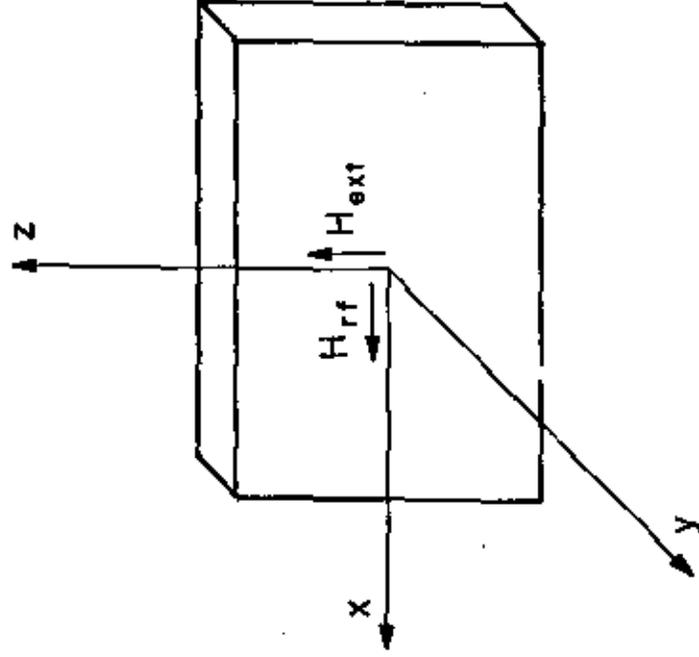


Fig. VI . I

Geometria para uma medida de ressonância
ferromagnética

McDonald⁽¹⁷⁾ estendeu este modelo, considerando um termo de energia devido às tensões na amostra, e mostrou o efeito das mesmas na posição das ressonâncias. Pomerantz et al⁽¹⁸⁾ explicaram satisfatoriamente seus resultados experimentais usando o modelo de McDonald.

VI.1.2 - Definições e Relações entre as Grandezas Experimentais

As grandezas que se medem em uma experiência de ressonância ferromagnética convencional são: o Q da cavidade e a razão de voltagem de onda estacionária VSWR (Voltage Standing Wave Ratio). Os significados físicos destas grandezas são importantes e a maneira mais simples de apresentá-los é fazer uma analogia com os circuitos oscilantes RLC. As figs. VI.2, 3 e 4, mostram os diversos casos de interesse destes circuitos com as respectivas relações entre os parâmetros e grandezas. Uma das formas de se definir Q, em uma oscilação livre, é:

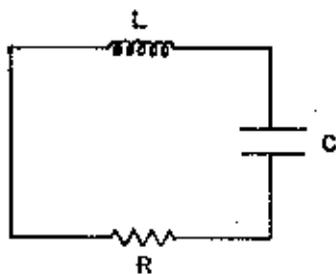
$$Q = \omega_0 \frac{\text{Energia Armazenada no Circuito}}{\text{Potência Dissipada}}$$

Esta forma de Q implica na relação:

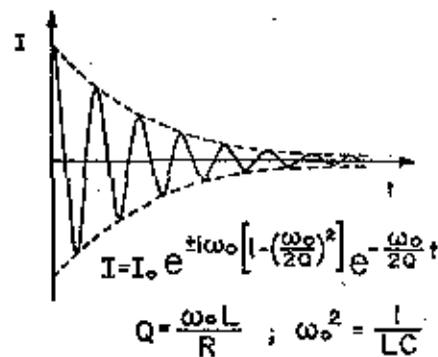
$$\frac{du}{dt} = -\frac{\omega_0}{Q} u$$

e as soluções para as correntes ou seus analógos, será da forma:

$$I = I_0 e^{\pm i(\omega_0 + \Delta\omega)t} e^{-(\omega_0/2Q)t} \quad (VI.9)$$



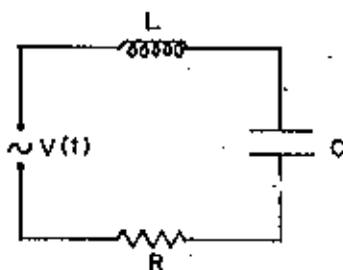
(a)



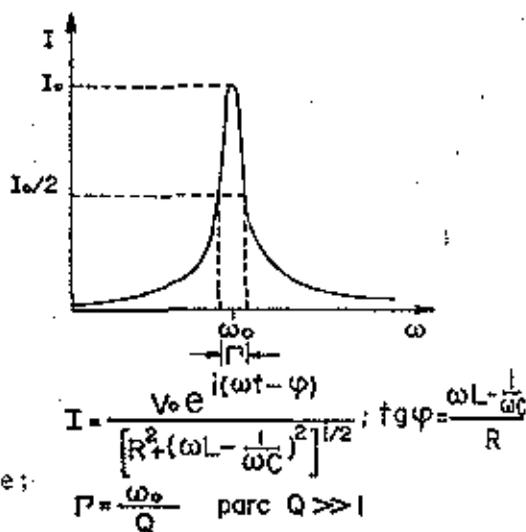
(b)

Fig. VI. 2

Circuito equivalente da cavidade ressonante;
oscilação livre



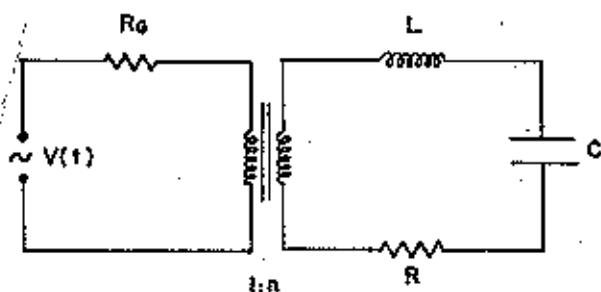
(a)



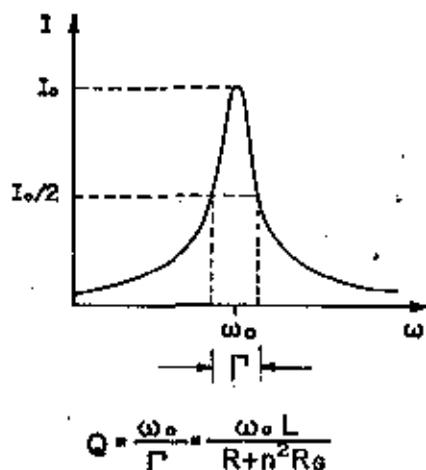
(b)

Fig. VI. 3

Circuito equivalente da cavidade ressonante;
oscilação forçada



(a)



(b)

Fig. VI. 4

Circuito equivalente da cavidade ressonante;
oscilação acoplada

lembrando que u é proporcional a I^2 .

Pelos circuitos das Figs. VI.2, 3 e 4, vemos que existem, basicamente, duas maneiras para a medida de Q . Uma é excitar o circuito com um pulso e medir o tempo de decaimento. A outra é excitar o circuito com um sinal de uma dada frequência, fazendo uma varredura na frequência através da ressonância, e medir a meia largura Γ . Na prática, para se excitar um circuito necessitamos de outro aparelho, que por sua vez, também tem uma impedância interna. Esta é a situação da Fig. VI.3 e o Q medido para este caso, chamado de Q_L , é dado pela relação:

$$\frac{1}{Q_L} = \frac{R}{\omega_0 L} + \frac{n^2 R_G}{\omega_0 L} \quad (\text{VI.10})$$

O primeiro termo, definido como $1/Q_u = R/\omega_0 L$, é relacionado a dissipação apenas na cavidade; o segundo, definido como $1/Q_e = n^2 R_G/\omega_0 L$, com a dissipação fora da cavidade. A razão entre eles é chamada de β :

$$\beta = \frac{Q_u}{Q_e} = \frac{n^2 R_G}{R} \quad (\text{VI.11})$$

Q_L é escrito da forma:

$$\frac{1}{Q_L} = (1 + \beta) \frac{1}{Q_u} \quad (\text{VI.12})$$

Experimentalmente deseja-se medir Q_u , mas na prática mede-se Q_L e β . Q_L mede-se pela meia largura do pico da ressonância e β através do valor da VSWR. A VSWR é definida como:

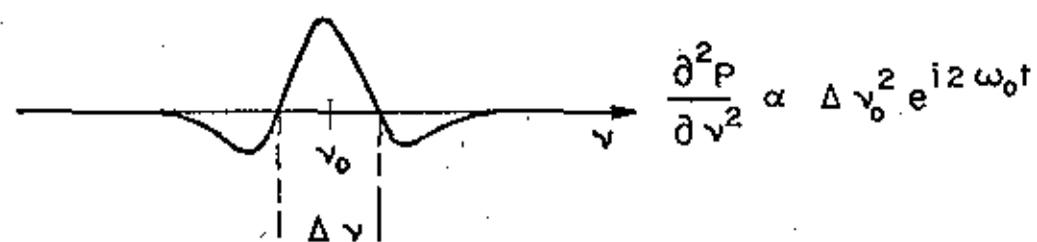
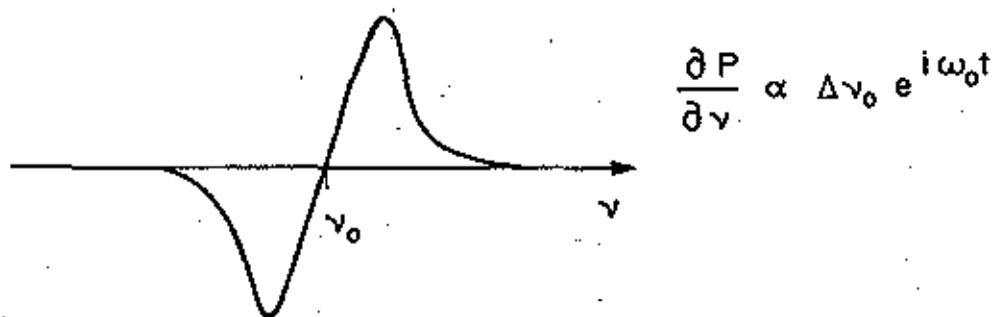
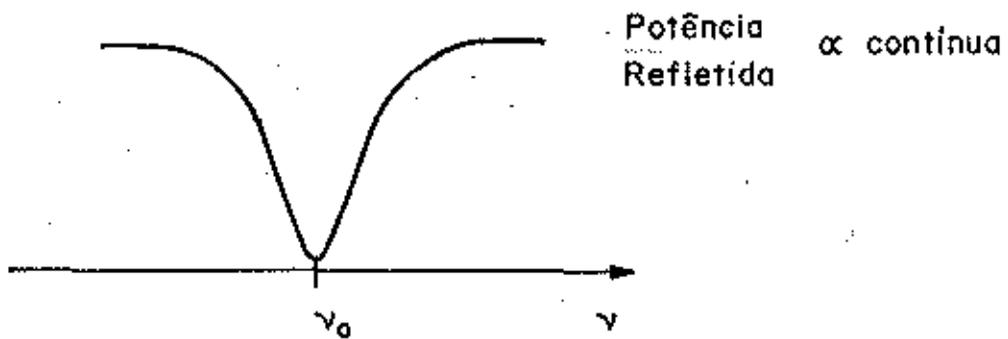


Fig. VI. 5

Potência refletida de uma cavidade ressonante;
primeira e segunda derivadas

$$VSWR = \frac{|E+| + |E-|}{|E+| - |E-|} = \frac{1 + |R|}{1 - |R|} \quad (VI.13)$$

onde $E+$ e $E-$ são os valores máximos e mínimos do campo elétrico estacionário na guia de onda. Para medi-los, desloca-se um detetor ao longo da linha de transmissão obtendo os valores máximo e mínimo. Para uma linha de transmissão sem perdas, com impedância característica z_0 , terminada em uma impedância z , o coeficiente de reflexão é dado por⁽¹⁹⁾:

$$R = \frac{z - z_0}{z + z_0}$$

No circuito da Fig. VI.4, $z_0 = n^2 R_G$ e $z = R + iQ_U \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)$. Na ressonância $\omega/\omega_0 - \omega_0/\omega = 0$ e a reflexão fica:

$$R = \frac{1 - \beta}{1 + \beta} \quad (VI.14)$$

Se $\beta = 1$, a cavidade está criticamente acoplada, R é nulo e é a situação de máximo de potência dissipada dentro da cavidade. Neste caso $VSWR = 1$. Se $\beta < 1$, a cavidade está subacoplada, $|R| = (1 - \beta)/(\beta + 1)$ e $\beta = 1/VSWR$. Se $\beta > 1$, a cavidade está superacoplada, $|R| = (\beta - 1)/(\beta + 1)$ e $\beta = VSWR$.

Na nossa situação experimental a cavidade estava subacoplada e β foi calculado através do inverso do valor de $VSWR$. Para medir Q_L achamos experimentalmente os pontos em que a derivada segunda da potencia refletida em função da frequência da microonda era nula, Fig. VI.5. Para calcular a meia largura daí, usamos o fato de que:

$$P_r = |R|^2 P_i$$

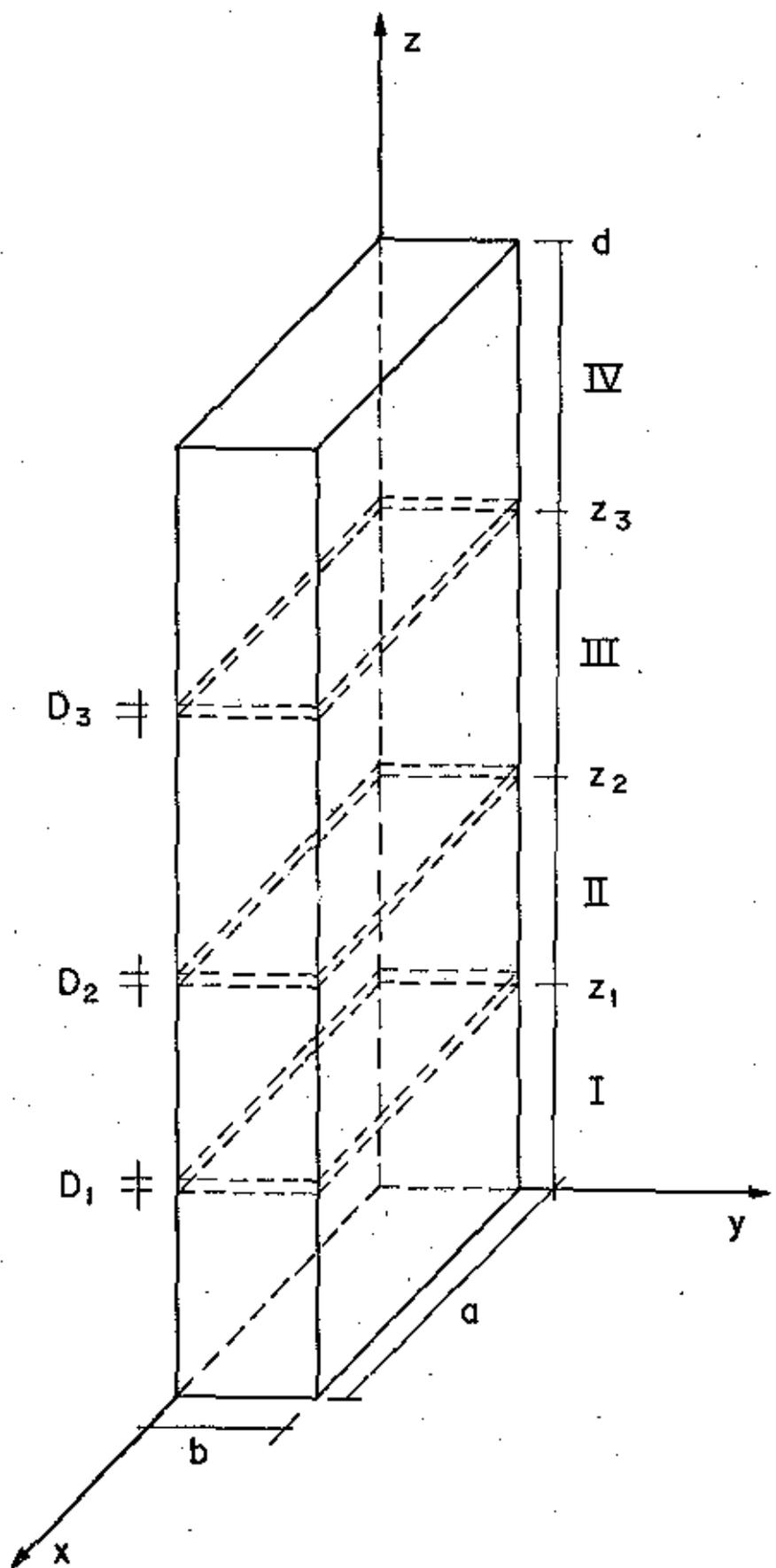


Fig. VI. 6

Cavidade ressonante com vários absorvedores

onde P_r é a potência refletida e P_i a incidente. $|R|^2$ é dado por:

$$|R|^2 = \frac{(\omega_0 - \omega)^2 + (1 - \beta)^2 \Gamma^2 \omega^2}{(\omega_0 + \omega)^2 + (1 + \beta)^2 \Gamma^2 \omega^2}$$

onde Γ é a meia largura. Derivando duas vezes em relação a ω , podemos mostrar que, para $\Gamma \ll \omega_0$, a distância entre os pontos de derivada segunda nula, vale:

$$\Delta \nu = \sqrt{\frac{4(1 + \beta)^2}{15}} \Gamma \quad (\text{VI.15})$$

VI.1.3 - Absorção na Cavidade

Em relação ao sinal fotoacústico, a grande diferença entre os sistemas de detecção de ressonâncias e os sistemas óticos, vem do fato de que, na ressonância, a amostra é colocada dentro de uma cavidade ressonante. No caso de uma cavidade ressonante, a potência fornecida ao sistema é dissipada na linha de transmissão, na amostra e nas outras partes da cavidade. O sinal fotoacústico vai depender da distribuição dessas dissipações. Esta distribuição depende de vários fatores, em particular da forma e da posição da amostra na cavidade. Para prever a dependência do sinal fotoacústico em relação a estes fatores, e a parâmetros da amostra, fizemos um estudo eletromagnético para a situação representada na Fig. VI.6. Vamos supor todos os N absorvedores na forma mostrada na Fig. VI.6 e que são eles dissipam energia, isto é, a condutividade elétrica das paredes da cavidade é infinita. Nossa cavidade foi construída com um pedaço

de guia de onda retangular RG52/u, que tem as dimensões, $b = 1$ cm e $a = 2,3$ cm. Logo $C/2b = 15$ GHz e $C/2a = 6,5$ GHz e como estamos trabalhando na faixa de 8 a 12 GHz, só o modo TE_{10} , propaga no guia de onda. ($C =$ velocidade de luz no vácuo)

Temos que resolver a equação de onda; omitindo o termo $e^{-i\omega t}$:

$$(\nabla^2 + \mu_a \epsilon_a \frac{\omega^2}{C^2}) E_v^{(R)} = 0$$

onde $v = x, y, z$ dá a direção e $R = I, II \dots$ dá a região, $\mu_a = \frac{\mu_{ar}}{\mu_{v\u00e1cuo}}$, e $\epsilon_a = \epsilon_{ar}/\epsilon_{v\u00e1cuo}$ (Todo valor das permeabilidades elétricas e magnéticas serão normalizados em relação ao do vácuo) com as condições de contorno:

$$\begin{aligned} E_x &= 0 & \text{para } y = 0 & \text{ e } y = b \\ E_y &= 0 & \text{para } x = 0 & \text{ e } x = a \\ \text{e} \\ E_z &= 0 & \text{para } x = 0 & \text{ e } x = a; y = 0 & \text{ e } y = b. \end{aligned}$$

A solução será de forma

$$\begin{aligned} E_x &= 0 \\ E_z &= 0 \\ E_y &= \text{sen}\left(\frac{\pi x}{a}\right) f(Z) \end{aligned}$$

Na região i o campo será dado por:

$$E_i = \text{sen}\left(\frac{\pi x}{a}\right) \{A_i \text{sen}(K_z Z) + B_i \text{cos}(K_z Z)\} e^{-i\omega t}$$

com

(VI.16)

$$K_z^2 + \frac{\pi^2}{a^2} = \mu_a \epsilon_a \frac{\omega^2}{C^2}$$

Tomando uma matriz M que liga os coeficientes da região j com a $j+1$ do tipo:

$$\begin{bmatrix} A_j \\ B_j \end{bmatrix} = M_j \begin{bmatrix} A_{j+1} \\ B_{j+1} \end{bmatrix}$$

podemos achar a relação entre os coeficientes da região 1 com os da região N :

$$\begin{bmatrix} A_1 \\ B_1 \end{bmatrix} = M_1 M_2 \dots M_{N-1} \begin{bmatrix} A_N \\ B_N \end{bmatrix}$$

onde, A_1 e B_1 estão na região $0 < Z < Z_1$; e A_N , B_N na região $Z_{N-1} < Z < d$. Aplicando as condições em $Z = 0$ e $Z = d$ para E_y , obtemos o resultado:

$$\operatorname{tg}(kd) = \frac{M_{21}}{M_{22}} \quad (\text{VI.17})$$

Com $M_{ij} = (M_1 M_2 \dots M_{N-1})_{ij}$: Esta é a condição em que a cavidade pode oscilar livremente.

Para achar a matriz M_j aplicamos as condições de continuidade do campo elétrico e magnético tangencial nas interfaces entre o j -ésimo absorvedor e os meios j e $j+1$. Tomando a solução

$$E = \operatorname{sen}\left(\frac{\pi x}{a}\right) \{ A \operatorname{sen}(k'Z) + B \cos(k'Z) \}$$

onde $k'^2 = \mu_j \epsilon_j \omega^2 / C^2 - \pi^2 / a^2$, para o absorvedor j , a equação

(VI.17) para o caso de apenas um absorvedor, fica como:

$$\frac{\beta'}{\beta} \operatorname{sen}(k'D) \operatorname{sen}(k_z Z_1) \operatorname{sen}[k_z(d-D-Z_1)] - \frac{\beta}{\beta'} \operatorname{sen}(k'D) \cos k_z d - \cos(k'd) \operatorname{sen}[k_z(d-D)] = 0 \quad (\text{VI.18})$$

onde

$$\beta'/\beta = k' \mu_a / k_z \mu_j.$$

Podemos testar a equação (VI.18) fazendo $D = 0$; $k' = k_z$ e $\beta' = \beta$. O resultado é será:

$$\operatorname{tg}(k_z d) = 0$$

com

$$k_z = n\pi/d$$

que é a condição de ressonância de uma cavidade sem perdas. Outra situação conhecida é $Z_1 + D = d$, cujo resultado é a equação transcendental:

$$\operatorname{tg}(k_z Z_1) = - \frac{\beta}{\beta'} \operatorname{tg}[k'(d-Z_1)]$$

que é um resultado conhecido⁽²⁰⁾.

Nossa amostra é um filme metálico, para o qual vale⁽²¹⁾:

$$\epsilon_{ef} = \epsilon \left(1 + i \frac{4\pi\sigma}{\omega\epsilon} \right)$$

com $4\pi\sigma/\omega\epsilon \gg 1$. Logo $k' = (1 + i)/\delta$ onde $\delta = c/\sqrt{2\pi\mu\sigma\omega}$ é o "Skin depth". Na frequência em que trabalhamos δ é da ordem de 10^{-4} cm. No caso em que $D \gg \delta$, a equação VI.18 fica:

$$(1-i)\text{sen}(k_z Z_1)\text{sen}[k_z(d-D-Z_1)] + \frac{\mu}{\mu_a} k_z \delta \text{sen}[k_z(d-D)] = 0$$

Fazendo $k_z Z_1 = n\pi + \Delta$, pois $k_z \delta \ll 1$, obtemos em primeira ordem:

$$\Delta = -(1+i) \frac{\mu \delta}{2\mu_a Z_1} n\pi$$

Este resultado, substituindo na equação VI.16 para calcular ω , leva a:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{\mu \delta(\omega_0)}{2\mu_a Z_1 [1+(Z_1/na)^2]} \quad (\text{VI.19})$$

e

$$\frac{1}{2Q} = \frac{\mu \delta(\omega_0)}{2\mu_a Z_1 [1+(Z_1/na)^2]}$$

onde ω_0 vale para $k_z = n\pi/Z_1$; $Q/2$ é proporcional a potência dissipada na amostra, e no caso termicamente fino, ao sinal fotoacústico. Então, para este caso, o sinal fotoacústico será proporcional a $\mu\delta$, ou seja:

$$S_F \propto \sqrt{\mu(H_{\text{ext}})}$$

No caso de amostras muito finas, tal que $D \ll \delta$, mas mesmo assim $k\delta \cdot \delta/D \ll 1$, o resultado será:

$$\frac{1}{2Q} = \frac{\mu \delta(\omega_0)}{2\mu_a Z_1 [1+(Z_1/na)^2]} \left(\frac{\delta(\omega_0)}{D}\right) \quad (\text{VI.20})$$

Agora, o sinal será proporcional a $\mu\delta^2(\omega_0)$ que não depende

da permeabilidade magnética, portanto não se observará a ressonância.

Quando a permeabilidade magnética de uma amostra grossa, $D \gg \delta$, é complexa da forma $\mu_1 + i\mu_2$, teremos:

$$\Delta = -(1 + i) \sqrt{\mu_1 + i\mu_2} \quad (nm\delta_0/2\mu_a Z_1)$$

onde δ_0 é o "Skin depth" para $\mu = 1$. Neste caso, Q e $\Delta\omega$ serão dados por:

$$\frac{1}{2Q} = \sqrt{\mu_R} \frac{\delta_0(\omega_0)}{2\mu_a Z_1 [1 + (Z_1/na)^2]} \quad (VI.21)$$

$$\Delta\omega/\omega_0 = \pm \sqrt{\mu_L} \frac{\delta_0(\omega_0)}{2\mu_a Z_1 [1 + (Z_1/na)^2]}$$

com $\mu_R = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2} + \mu_2$ e $\mu_L = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2} - \mu_2$ e μ_1 e μ_2

serão dados pela equação (VI.8). Assim, a medida da intensidade do sinal fotoacústico é proporcional a $\sqrt{\mu_R}$ e o deslocamento na frequência de ressonância a $\sqrt{\mu_L}$.

VI.2 - Condições experimentais que afetam o resultado da Ressonância Magnética

A análise das condições experimentais na ressonância magnética é importante para revelar situações que devem ser evitadas, ou controladas, em uma experiência para comparação de duas técnicas. Esta análise foi dividida entre os fatores que dependem só da amostra e dos que dependem da cavidade

Amostra	Tempo de oxidação (min)	Espessura do Filme de MnO ₂ (nm)
1	30	17,5 ± 0,8 *
2	60	38 ± 7
3	240	91 ± 15
4	480	183 ± 20

(*) O valor determinado pelo acréscimo de massa foi de 7,4 nm.

Tabela V.1

Espessura do filme de MnO₂ em função do tempo de oxidação.

Comprimento de Onda (nm)	Percentual do sinal Fotoacústico do Polietileno puro em relação ao sinal do filme de MnO ₂ *		Transmissão do Polietileno puro	Transmissão do Filme de MnO ₂ de 30 min. corrigida.
	30 min	240 min		
450	7%	3%	86%	60%
500	8%	2%	90%	77%
600	16%	4%	90%	81%

(*) Não corrigido pela transmissão do filme de MnO₂

Tabela V.2

Relação entre os sinais do MnO₂ e do Polietileno

ressonante.

Dependência com a amostra.

- Forma geométrica da amostra. Este fator influencia os coeficientes de demagnetização. Se a amostra tem uma forma irregular, os campos evanescentes (os modos que não propagam) sobrevivem na vizinhança da amostra, perturbando a condição geométrica entre os campos da microonda e o campo externo constante.

- Espessura da amostra. Deve ser maior que o "Skin-depth".

- Tensões e anisotropias da amostra. Afetam a intensidade e a posição da linha de ressonância.

- Tratamento da superfície da amostra. É muito importante pelo fato da microonda só penetrar até uma profundidade da ordem do "skin-depth", que é pequeno.

Dependência com a cavidade.

- Janelas para a célula fotoacústica. A janela pode absorver microondas gerando um sinal fotoacústico, e pode distorcer os campos elétricos e magnéticos na sua vizinhança, usualmente próxima da amostra.

- Variação do campo da microonda dentro da cavidade. O campo da microonda dentro da cavidade varia na passagem pela ressonância.

Este último fator é o mais importante e requer uma análise mais detalhada. O sinal fotoacústico depende da raiz quadrada da permeabilidade magnética e da intensidade do campo da microonda na cavidade, $S_F \propto \sqrt{\mu} H_{rf}^2$. Se H_{rf} fosse

constante o sinal seria diretamente proporcional a $\sqrt{\mu}$. No entanto é a potência que incide na cavidade que é constante, e não H_{rf} . Esta potência será dissipada na amostra e no resto da cavidade. Suponha o caso extremo em que só a amostra dissipa a potência incidente. Neste caso, a permeabilidade pode mudar com o campo externo, sem mudança no sinal fotoacústico. Ou seja, o aumento de $\sqrt{\mu}$ foi compensado pela diminuição de H_{rf}^2 . Quando a dissipação se dá na amostra e no resto da cavidade, um aumento do sinal fotoacústico se dá às custas de uma diminuição da potência dissipada no resto da cavidade. Podemos raciocinar intuitivamente da seguinte forma: a todo instante incide microonda dentro da cavidade, a qual se soma ao campo que ainda existe na cavidade devido as reflexões múltiplas. Isto aumenta a intensidade do campo na cavidade. Por outro lado, o aumento da intensidade do campo aumenta a dissipação na cavidade. O equilíbrio será estabelecido quando a potência dissipada for igual a incidente, e existirá uma energia $U \propto H_{rf}^2$ armazenada na cavidade. Se, estabelecido este equilíbrio, a dissipação na cavidade aumenta, a potência dissipada será maior que a incidente, diminuindo o campo da microonda na cavidade. O novo equilíbrio se dará para um campo menor, com uma energia armazenada mais baixa.

Este problema é equivalente ao de duas resistências em série, com uma fonte de potência constante aplicada nas mesmas. Se R_1 , a resistência na qual se medirá a potência dissipada, for muito maior do que R_2 , a outra resistência, a dissipação em R_1 está saturada, sendo insensível a variações de R_1 . No caso inverso, esta dissipação será diretamente proporcional a R_1 , no entanto será muito menor quando comparada com a potência total dissipada.

VI.3 - Montagem do Sistema Fotoacústico

Projetamos um sistema que permitisse realizar as medidas fotoacústicas e convencionais simultaneamente, e que evitasse os problemas discutidos na secção anterior. Usando a célula fotoacústica no modo de "transmissão" visto no Capítulo IV, conseguimos a mesma geometria da cavidade utilizada por Bloembergen⁽¹⁶⁾ e Standley e Reich⁽²²⁾. Para descontar os efeitos da variação do campo da microonda, colocamos outra célula fotoacústica na cavidade (célula normalizadora), cuja amostra foi o alumínio, por ser diamagnético. Como o sinal fotoacústico do alumínio também é proporcional a H_{rf}^2 , a razão do sinal da amostra por ele, não depende mais do campo da microonda.

A Fig. VI.7 mostra o diagrama de bloco e as interconecções do sistema de medida. A Fig. VI.8 mostra detalhes do sistema de microondas. O cristal detetor (4) montado no acoplador direcional 3 mede 10% da potência refletida e permite realizar a medida de Q_L . Na frente do acoplador direcional está o medidor de VSWR 5. A cavidade foi projetada e construída para operar no modo TE₁₀₂, com uma frequência da ordem de 9 GHz ($\lambda_g = 2\pi/k_z \cong 4,9$ cm), tendo possibilidade de uma ligeira sintonia e casamento de impedância com a linha, através de uma ponta metálica em frente à iris.

A Fig. VI.9 mostra os detalhes da cavidade ressonante, da célula fotoacústica e da célula normalizadora. A célula normalizadora foi construída com um furo de 5 mm de diâmetro na parede da cavidade, colando do lado externo um microfone miniatura Knowles, e do lado interno, um filme de alumí-

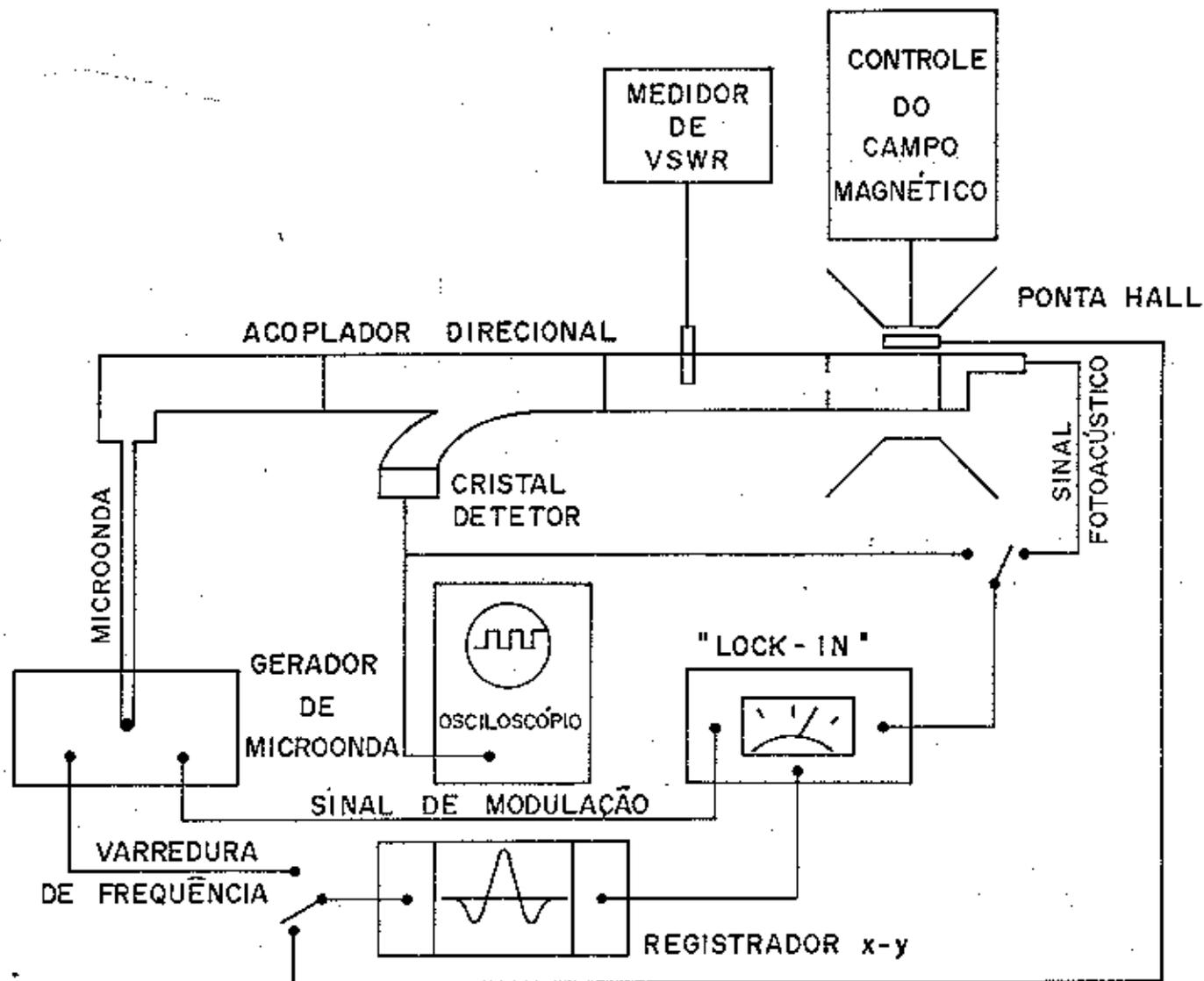


Fig. VI.7

Sistema Fotoacústico de detecção de ressonância
ferromagnética

- 1 Conector de microonda
- 2 Isolador de ferrite
- 3 Acoplador direcional
- 4 Cristal detetor
- 5 Medidor de VSWR
- 6 Cavityde resonante
- 7 Célula fotoacústica
- 8 Microfone
- 9 Campo magnético
- 10 Sintonia da cavityde

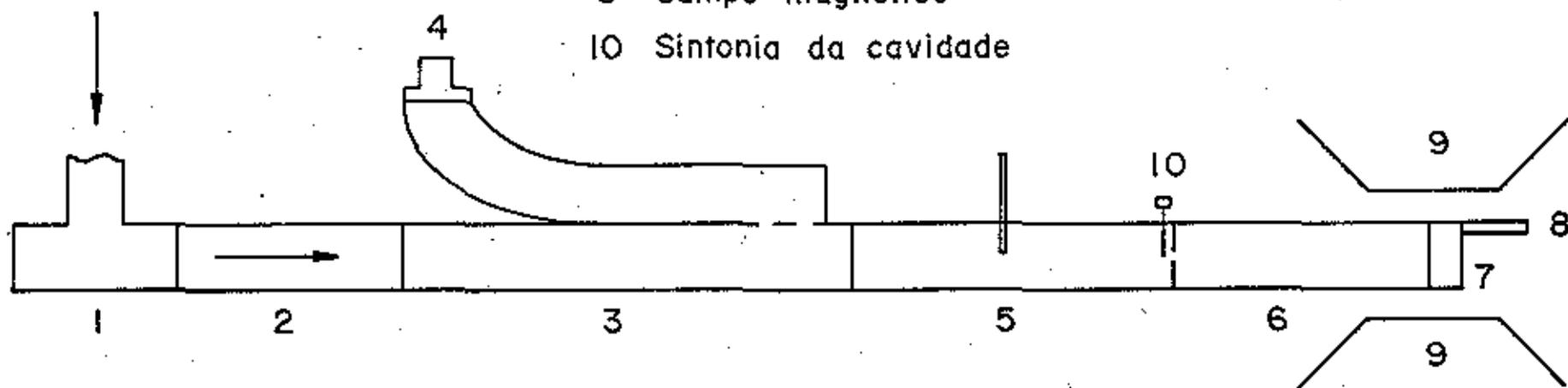


Fig. VI. 8

Sistema de microondas da detecção Fotoacústica
de ressonância ferromagnética

nio de 50 μm de espessura. A Fig. VI.9 mostra como ela foi colocada em uma posição de máximo do campo H_{rf} da microonda. A espessura desta célula foi de 1,5 mm, igual a da parede da cavidade. A amostra ocupa a parede de fundo da cavidade, na situação em que o campo H_{rf} da microonda está perpendicular ao campo externo, os dois no plano da amostra, na mesma geometria da Fig. VI.1. A espessura da célula foi de 2 mm e foi ligada ao microfone Bruel & Kjaer, através de um duto que apresentava ressonância de Helmholtz por volta de 600 Hz. A célula também tinha um sistema de vazamento para quando se colocava a amostra. A janela colocada do outro lado, não entra em contato com a microonda, e permite, se desejado, a excitação por um sinal luminoso externo.

As modulações da microonda, ambas Am e FM, foram feitas usando o gerador de sinal interno do "Lock-in".

As especificações dos aparelhos utilizados constam da lista de equipamentos do Capítulo II.

VI.4 - Procedimento Experimental

Com a montagem da seção VI.3 resolvemos os problemas que ocorrem na cavidade. Em relação à amostra, tomamos o cuidado para que sua espessura fosse bem maior que o "skin-depth". Nosso objetivo é demonstrar a correlação existente entre o sinal fotoacústico e os resultados convencionais, o que outros autores não conseguiram⁽¹⁰⁾. Por isto resolvemos medir a ressonância pelos dois métodos. Neste aspecto, o tratamento da amostra, tedioso e complicado, não é necessário, pois afeta da mesma forma os dois métodos de medida. A ausência deste

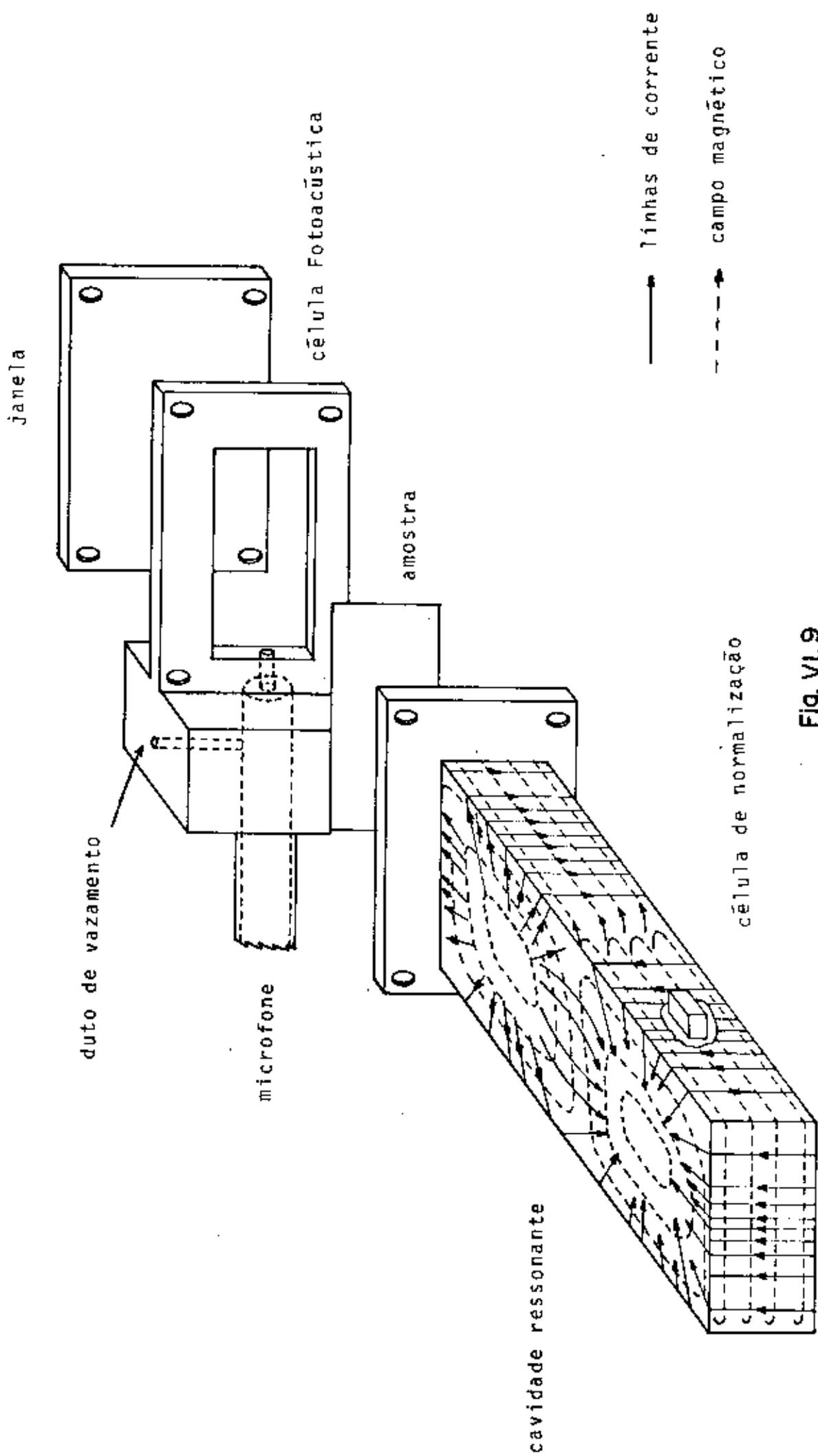


Fig. VI.9

Célula Fotoacústica e cavidade ressonante para
 detecção de ressonância ferromagnética

tratamento e dos cuidados para evitar tensões na amostra, pode levar a resultados bem diferentes dos obtidos na literatura. Esta é uma das maiores fontes de discrepância entre os valores encontrados na literatura. Estes cuidados estão bem retratados nos trabalhos de Bloembergen⁽¹⁶⁾, Standley e Reich⁽²²⁾ e Kip e Arnold⁽²³⁾ que só foram capazes de observar efeitos de anisotropia, após um polimento eletroquímico da amostra. Pomerantz et al⁽¹⁸⁾ mostram o quanto pode ser o deslocamento e perda de intensidade da linha de ressonância por efeitos de tensão na amostra. Evitamos estas variações na amostra (o simples fato de retirar e recolocar a amostra muda as tensões na mesma) fazendo as medidas convencionais e fotoacústicas ao mesmo tempo.

Como amostra usamos um filme de níquel com espessura de 50 μm , que é muito maior do que o "skin-depth", da ordem de 1 μm .

O sistema foi colocado no campo magnético externo e para cada campo fixado, medimos Q , VSWR, o sinal fotoacústico da referência e o sinal fotoacústico da amostra em várias frequências de modulação. Para medir a derivada segunda da potência refletida, modulamos a microonda em FM com uma frequência f_0 , e detetamos o sinal do cristal no "lock-in" na frequência $2 f_0$. Uma varredura lenta na frequência de microonda determina os pontos de derivada segunda nula. Este método é baseado na expansão em série de Taylor, em torno de frequência de microonda, da potência refletida modulada.

$$P_r = R(\nu + \Delta\nu e^{i\omega_0 t}) P_i$$

com $\Delta v \ll v_0$ obtemos:

$$P_r = \{R(v) + R'(v)\Delta v e^{i\omega_0 t} + \frac{1}{2} R''(v)\Delta v^2 e^{i2\omega_0 t} + \dots\} P_i$$

Desta forma a detecção na frequência angular ω_0 mede a primeira derivada, em $2\omega_0$ a segunda, em $3\omega_0$ a terceira e assim por diante.

VI.5 - Resultados e Conclusões para a Correlação

A Fig. VI.10 mostra a ressonância ferromagnética do níquel sem normalização, com normalização e sua medida através de $Q\mu$, como também o sinal normalizador do alumínio. Com ela comprovamos o fato, que não foi considerado nos outros trabalhos de ressonância ferromagnética com fotoacústica, de que uma aumento no sinal da amostra, corresponde a um decaimento no sinal de referência. Obtivemos um fator de 1,5 entre o sinal máximo e o sinal na ausência de campo externo, e a normalização trouxe uma correção máxima de 15%. Se nossa amostra fosse idêntica a de Bloembergen⁽¹⁶⁾ este fator seria da ordem de 10, e a correção de referência, mais importante ainda.

O sinal fotoacústico mostrou um comportamento de $1/f$ com a frequência de modulação.

As curvas de correlação entre $1/Q\mu$ contra o sinal fotoacústico normalizado estão na Fig. VI.11. Elas são retas e todos os testes, de ajuste definidos na literatura⁽²⁴⁾ deram ótimos valores. Estas retas não passam pela origem, e isto

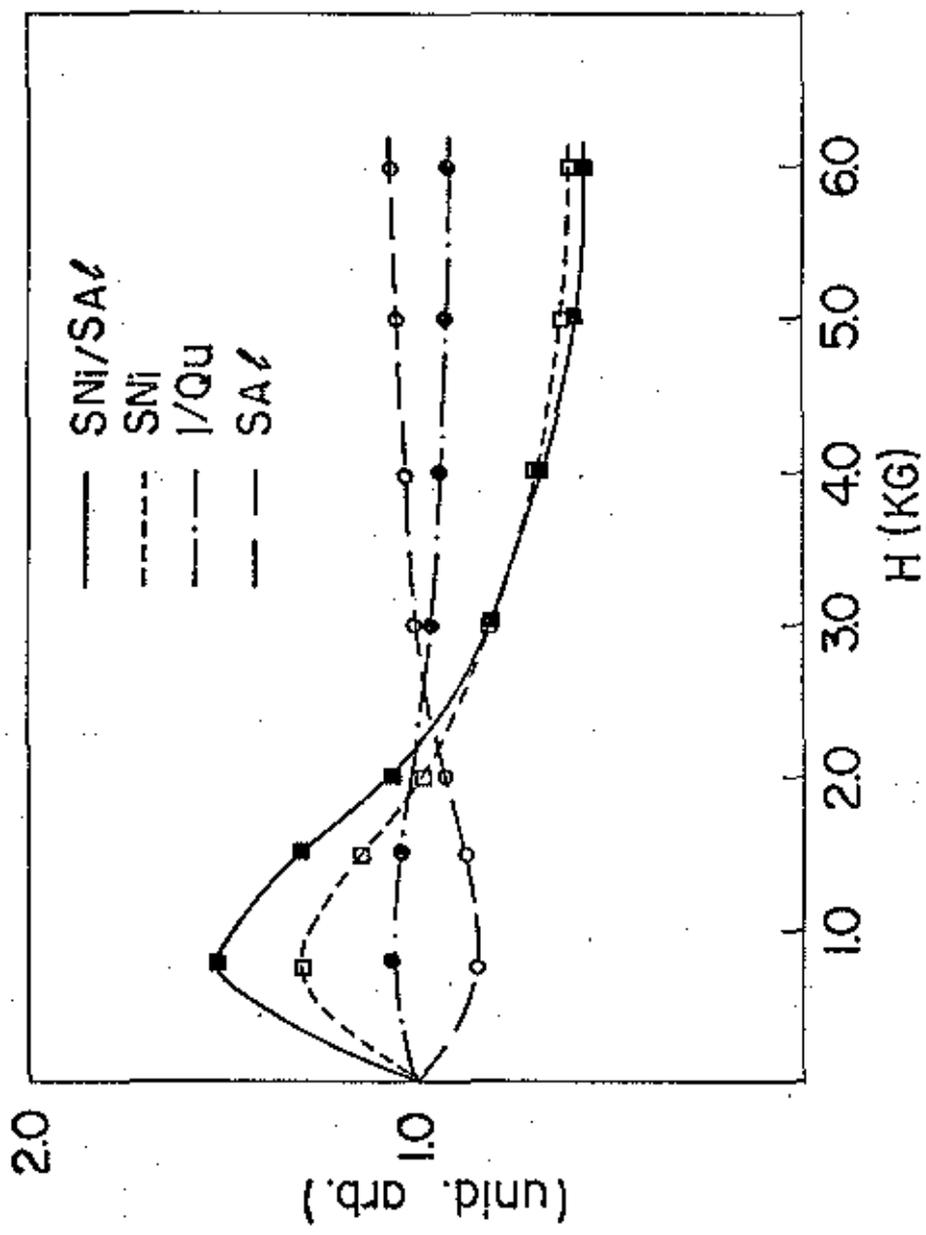


Fig. VI. 10

Espectro magnético do níquel

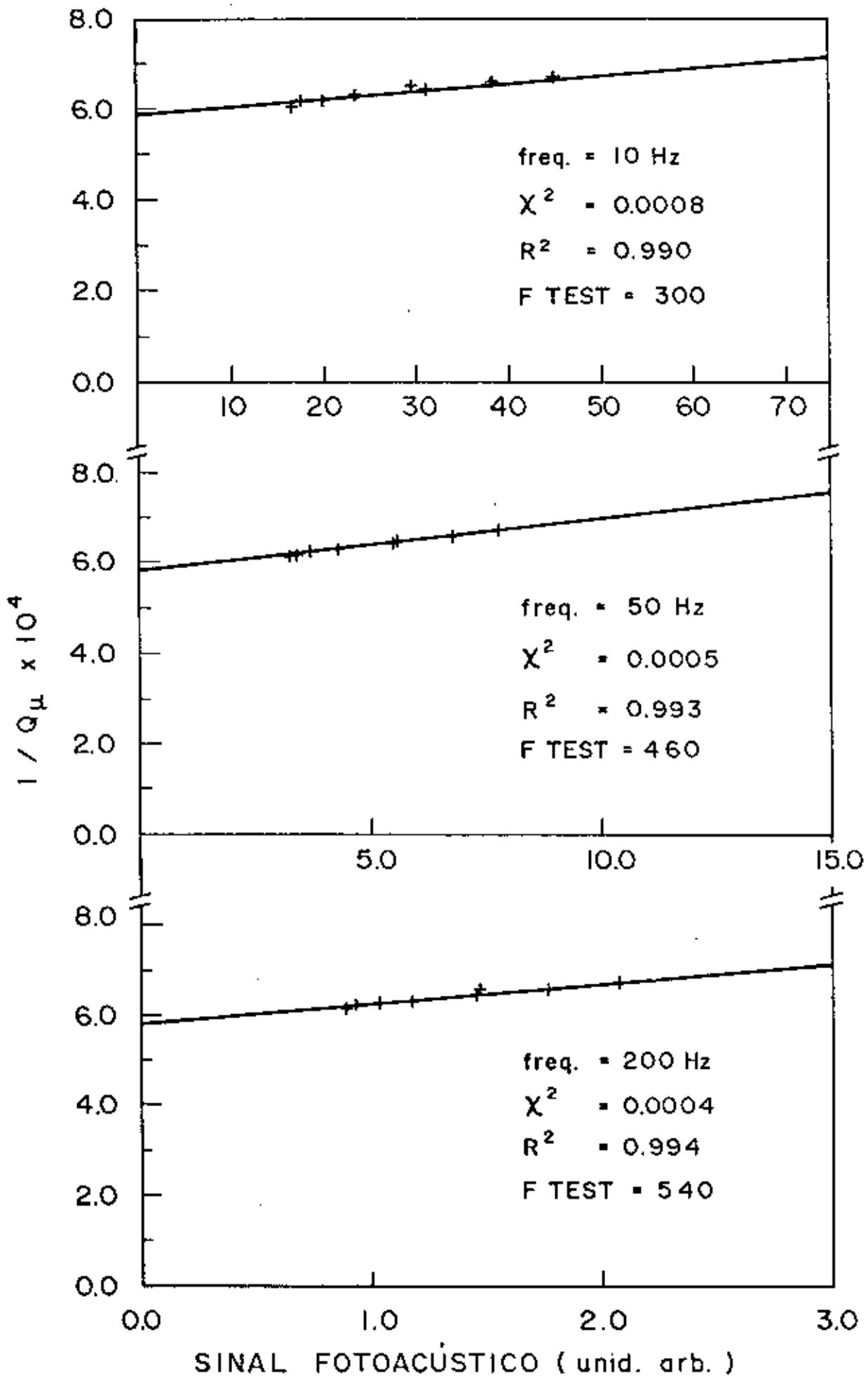


Fig. VI. II

Correlação entre a medida convencional e a Fotoacústica da ressonância ferromagnética

vem do fato de que $1/Q_\mu$ é uma medida das perdas em toda a cavidade e não apenas na amostra. Esta é a maior dificuldade de quem faz medidas de ressonância ferromagnética pela técnica convencional. Podemos escrever $1/Q_\mu$ como:

$$\frac{1}{Q_\mu} = \frac{1}{Q_s} + \frac{1}{Q_c}$$

onde Q_s é ω_0 vezes a energia armazenada na cavidade dividida pela potência dissipada na amostra e Q_c pela potência dissipada no resto da cavidade. Como $1/Q_s$ vai com $\sqrt{\mu_r}$ a relação acima pode ser escrita como:

$$\frac{1}{Q_\mu} = a + b\sqrt{\mu_r} \quad (\text{VI.22})$$

Para determinar μ_r é preciso conhecer os valores de a e b . Uma das maneiras que tem sido usada é calcular os valores de a e b teoricamente e utilizar a equação VI.22 para obter μ_r . No entanto, é sabido que erros maiores do que 30% entre o valor de Q_μ calculado e o medido, são frequentes, devido a perdas nas imperfeições das paredes da cavidade (oxidação, rugosidade e trincas), na íris, nas soldas e superfícies pressionadas.

Para evitar estes erros Standley e Reich⁽²²⁾ mediram Q_μ para varias amostras com a permeabilidade magnética e a condutividade elétrica tabeladas, determinando a e b . É um procedimento trabalhoso e tem a desvantagem de usar os valores de μ e σ tabelados e de que pode haver mudança no Q da cavidade cada vez que se retira e coloca a amostra.

O sinal fotoacústico só é sensível à potência dissipada na amostra, e pode ser escrito como:

$$S_F = \frac{S_0}{f} \sqrt{\mu_r} \quad (\text{VI.23})$$

onde f é a frequência de modulação da microonda e S_0 uma constante. Combinando esta equação com a equação VI.22 obtemos:

$$\frac{1}{Q} = a + \frac{b f}{S_0} S_F \quad (\text{VI.24})$$

A relação VI.24 prevê que a constante na curva de correlação não deve variar, e que o coeficiente angular deve ser linear com a frequência de modulação. A medida do valor de a obtido nas várias frequências foi de:

$$a = 3,73 \times 10^{-4},$$

e sua dispersão de $\sigma = 0,04 \times 10^{-4}$, ou seja de 1%. A Fig.VI.12 mostra o comportamento linear do coeficiente angular em função da frequência. Este é um teste importante da não influência no sinal fotoacústico de dissipações ôhmicas no contato da amostra com a cavidade. O sinal gerado na interface da amostra com as paredes da cavidade é do caso tridimensional e não deve apresentar o comportamento $1/f$.

Com estes resultados mostramos, pela primeira vez, a correlação existente entre os dois métodos de detecção, e identificamos os problemas experimentais que afetam a medida fotoacústica.

Além deste fato, podemos tirar outras informações da curva de correlação dos dois sinais. Podemos calcular o valor absoluto de μ_r usando o valor teórico de b . O erro entre o valor teórico e o experimental de b é bem menor do que o de a ,

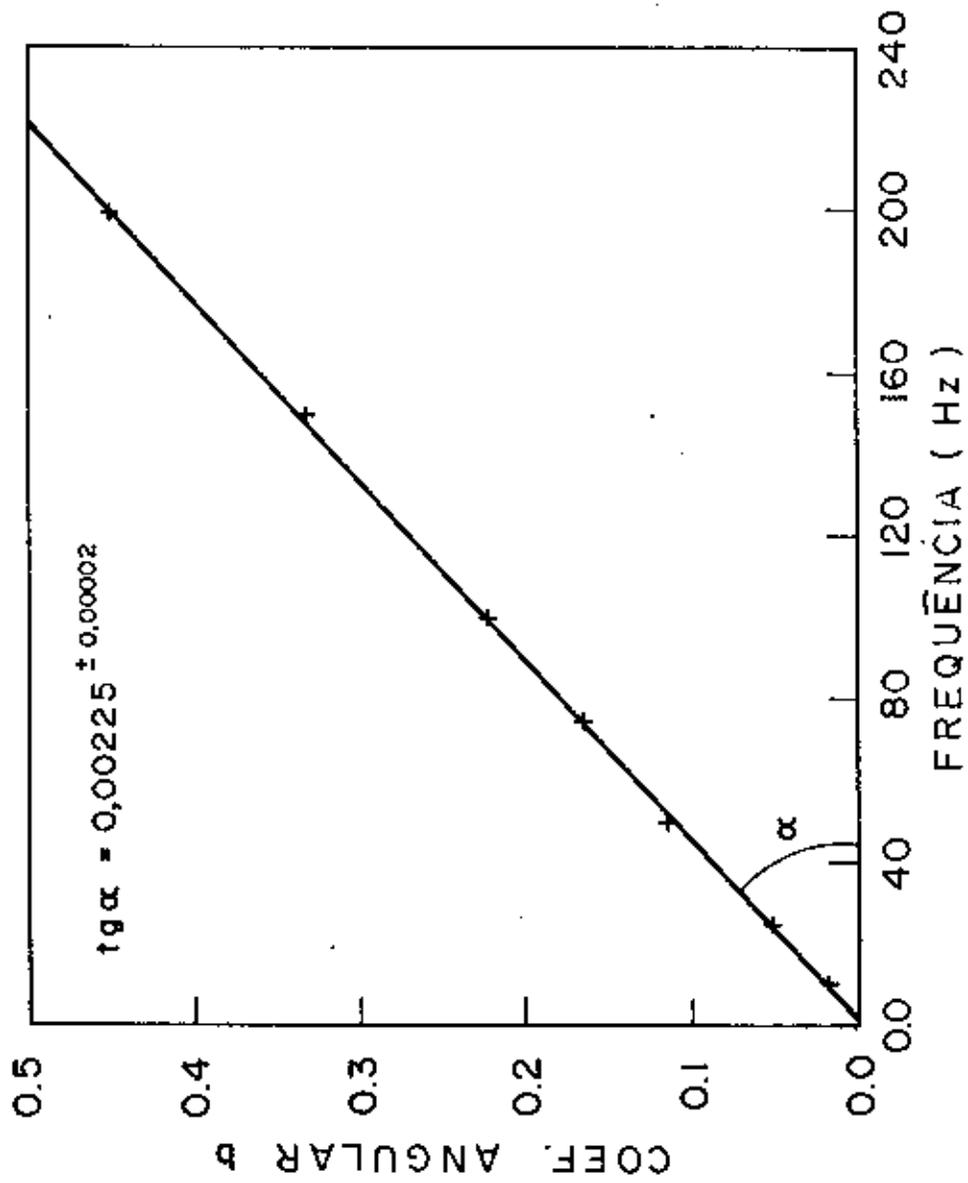


Fig. VI. 12

Coefficiente angular contra frequência

pois calculamos as perdas apenas na amostra, que é a menor parede da cavidade. Usando a expressão do Jackson⁽²¹⁾ para Q_{μ} teórico, no caso de $\nu = 9$ GHz, $\lambda_g = 4,86$ cm, $a = 2,30$ cm, $b = 1,00$ cm e $\delta_{Ni}(\mu_R = 1) = 1,47 \times 10^{-4}$ cm, obtemos o valor:

$$b_{\text{teórico}} = 0.14 \times 10^{-4}$$

Usando os valores das curvas das Figs. VI.10 e VI.12 e este resultado de b , calculamos μ_R em função de H externo. Estes valores estão na tabela VI.1.

Nossos resultados até agora foram tirados ponto a ponto. Isto porque precisávamos medir Q da cavidade e o VSWR para cada valor do campo magnético externo. Podemos também, fazer uma varredura contínua no campo, como mostra a Fig. VI.13. Os sinais da amostra e da referência foram registrados simultaneamente. Com um divisor de sinais poderíamos ter obtido o espectro da amostra normalizado, em uma varredura contínua. Este tipo de curva nos forneceria de saída o valor relativo de μ_R , diferente da curva convencional que tem uma constante aditiva. Para calcular o valor absoluto de μ_R poderíamos, em lugar do procedimento de Standley e Reich⁽²²⁾, usar a curva de correlação, como fizemos acima.

VI.6 - Amostras Compostas - O Método das Fases

Como salientamos no início, uma das vantagens do método fotoacústico é a possibilidade que a técnica oferece para fazer uma análise de profundidade. Esta característica é importante no caso de amostras compostas, em que procuramos separar os componentes. O método usual de realizar esta análise, é

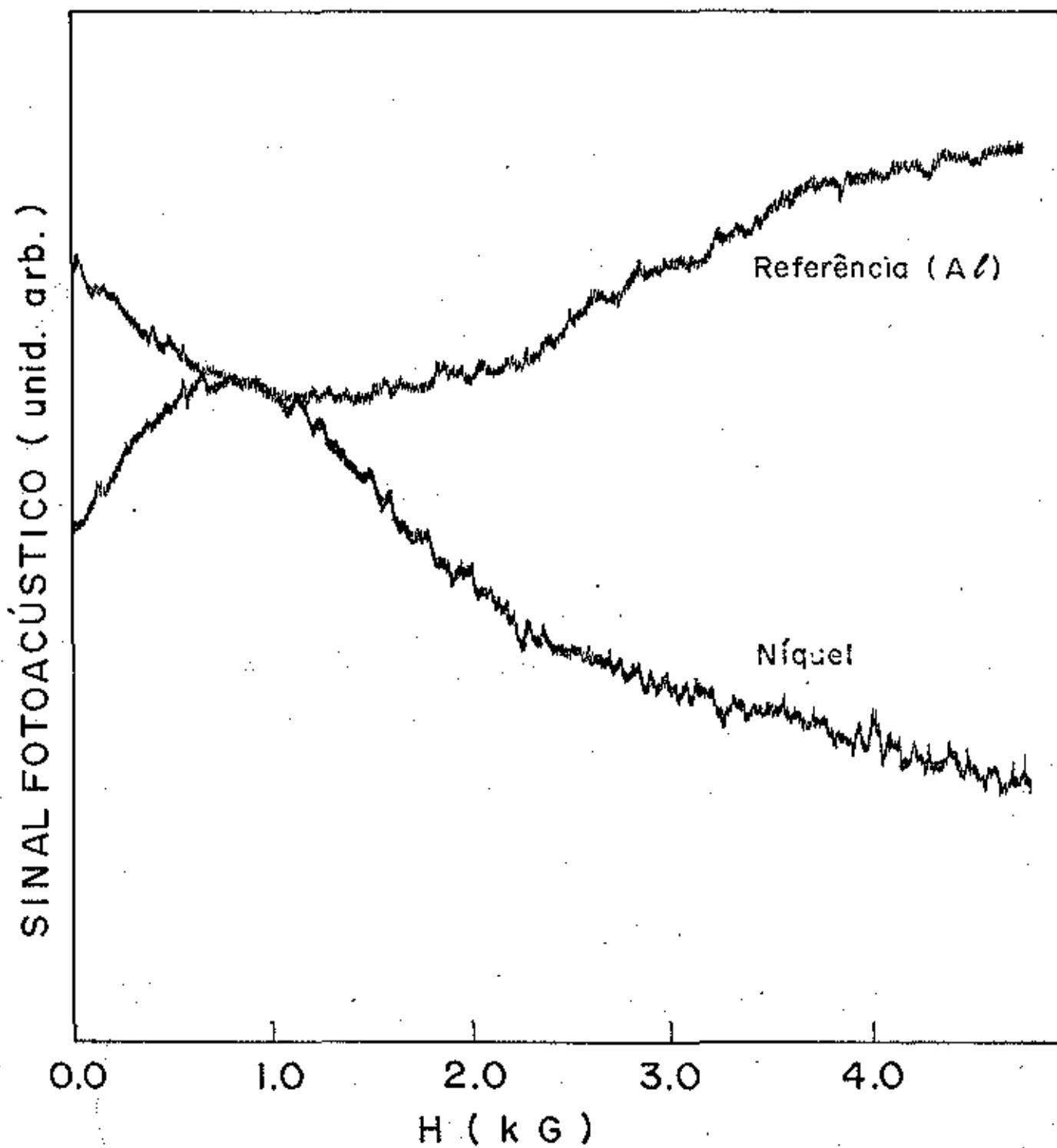


Fig. VI . 13

Varredura magnética contínua do níquel

Hext (G)	μ_R
0	10,4
800	23,6
1500	17,1
2000	11,4
3000	6,5
4000	4,8
5000	3,6
6000	3,3

Tabela VI.1

Valor de μ_R em Função de Hext.

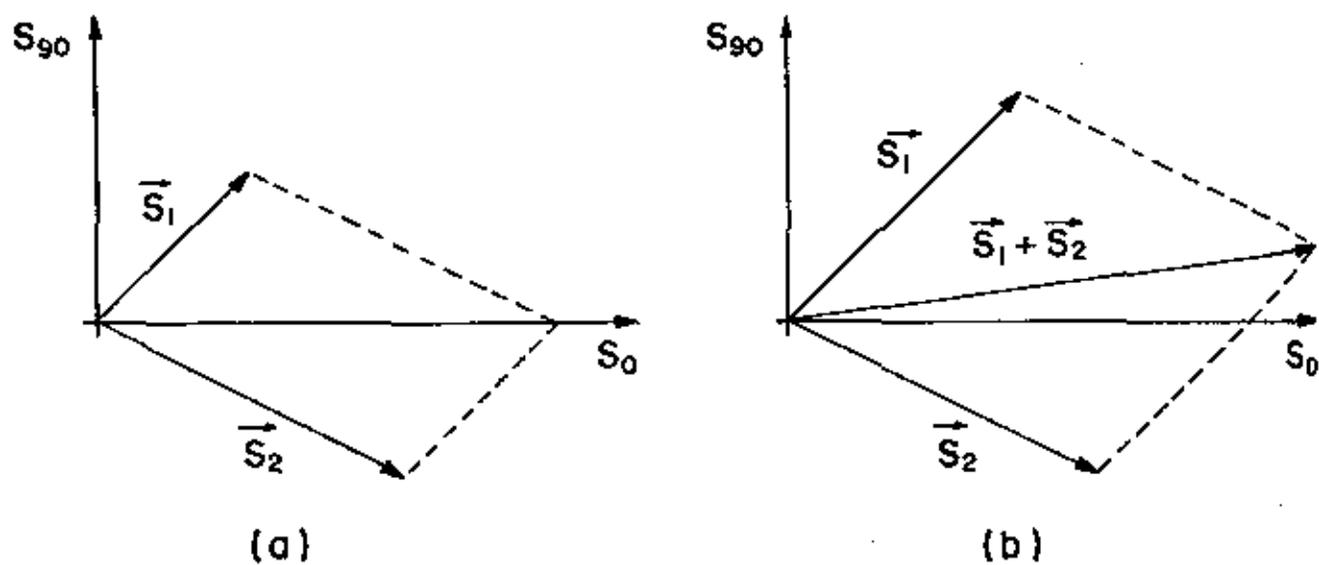


Fig. VI. 14

Vetores Fotoacústicos

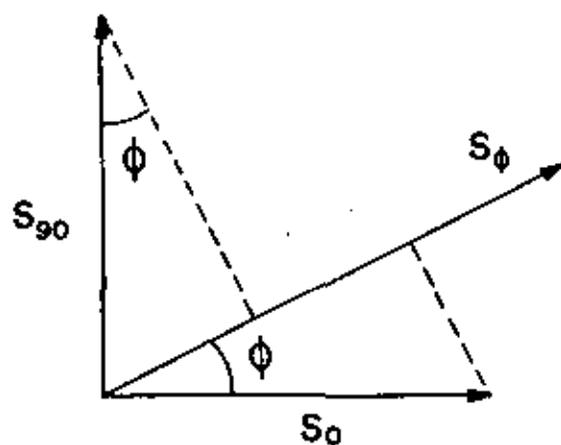


Fig. VI. 15

Composição vetorial dos sinais Fotoacústicos

obter espectros em várias frequências de modulação. A medida que a frequência de modulação cresce, o comprimento de difusão térmica diminui, e o sinal das camadas mais internas vai desaparecendo. Este método permite isolar a contribuição da camada mais externa das mais internas, porém o inverso não é possível.

Desta forma, propomos um método complementar que permite isolar o sinal das camadas internas e externas, baseado na fase do sinal fotoacústico. Ele é aplicado para o caso de amostras com camadas que guardam uma relação de fase constante entre si, ao longo do espectro. A idéia de base é a seguinte: como vimos no Capítulo I e demonstramos no Capítulo IV, a fase do sinal fotoacústico depende apenas da profundidade com que o calor é gerado dentro da amostra. Assim suponha um sinal S gerado pela contribuição de dois sinais S_1 e S_2 a diferentes profundidades. Devido a diferença de profundidade, S_1 e S_2 apresentam uma diferença de fase ϕ entre si. O sinal S pode ser tratado como a soma vetorial dos sinais S_1 e S_2 . Embora a diferença de fase entre S_1 e S_2 seja constante, a fase do sinal S vai depender da intensidade relativa de S_1 e S_2 . Esta situação está mostrada na Fig. VI.14 a e b. Os eixos da Fig. VI.14 são definidos da seguinte forma: em algum ponto do espectro, ajustamos a fase do sinal no "lock-in", com algum valor do ângulo que não nos interessa, pois a fase tem uma constante aditiva arbitrária. Para esse ângulo, em que o sinal é máximo, definimos o eixo zero. Para o ângulo de 90° em relação ao anterior definimos o eixo 90° , no qual o sinal é nulo. Esta é a situação da Fig. VI.14.a. Suponha agora, que o sinal S_1 aumenta, devido a mudança no campo magnético, por exemplo. O sinal S não será mais paralelo ao eixo zero e vai aparecer um

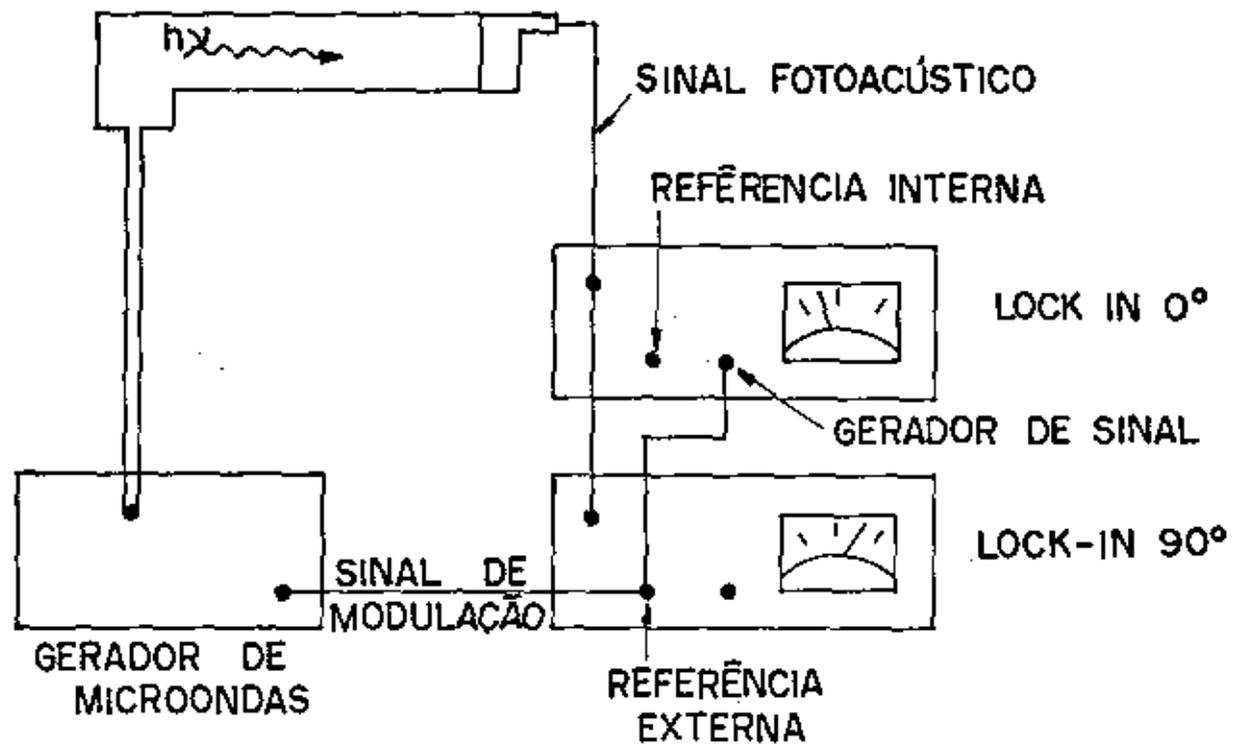


Fig. VI. 16

Sistema de dois lock-in's para medida de fase

sinal no eixo 90, como mostra a Fig. VI.14b. Experimentalmente registramos o espectro nos eixos zero e 90 simultaneamente. Com estes dois espectros podemos obter o espectro em qualquer ângulo através da composição vetorial da Fig. VI.15, que vale:

$$S_{\phi} = S_0 \cos \phi + S_{90} \sin \phi \quad (\text{VI.25})$$

Para separar as contribuições dos dois sinais, devemos observar os espectros nas "direções" perpendiculares a S_1 e S_2 . Assim, o espectro a 90° de S_1 só contém informação sobre S_2 e vice versa. Como não sabemos a priori o ângulo entre S_1 e S_2 , estas "direções" em que os espectros são isolados, devem ser procuradas por tentativa. Isto é feito com um programa de computador muito simples, usando a relação VI.25. O reconhecimento da "direção" é feito pela ausência de características de uma das camadas, um pico de absorção ou uma ressonância, por exemplo.

VI.7 - Montagem e Procedimento Experimental

Para demonstrar o uso da técnica fotoacústica, e em particular do método das fases, na análise de amostras compostas em ressonância ferromagnética, montamos o sistema da Fig. VI.16. As amostras foram um sanduiche de Ferro e Níquel, ambos com 50 μm de espessura, colado na disposição da Fig. VI.17 e outro de uma fita magnética e alumínio de 50 μm de espessura na disposição da Fig. VI.18. A fita magnética é composta por um filme de $\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$ depositado sobre um polímero de 50 μm de espessura.

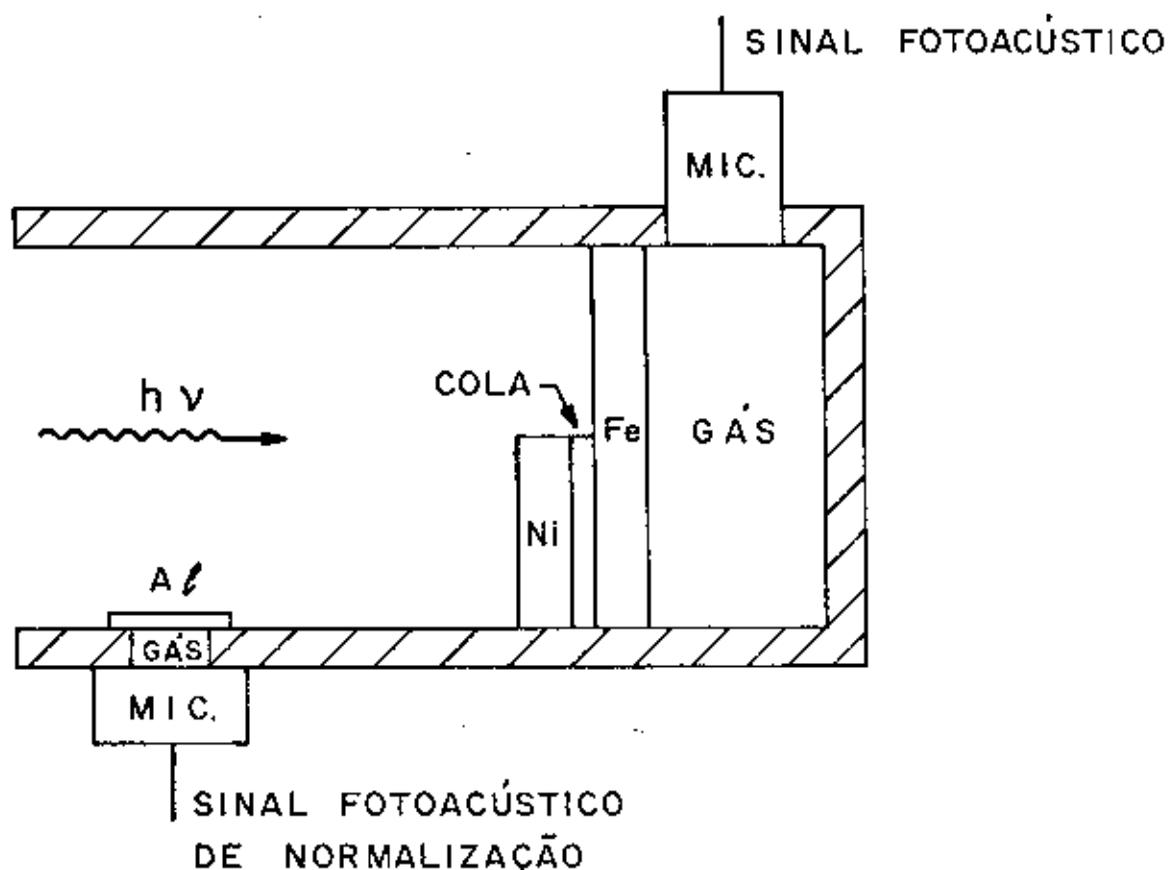


Fig. VI. 17

Geometria Fotoacústica do sanduiche de ferro e níquel

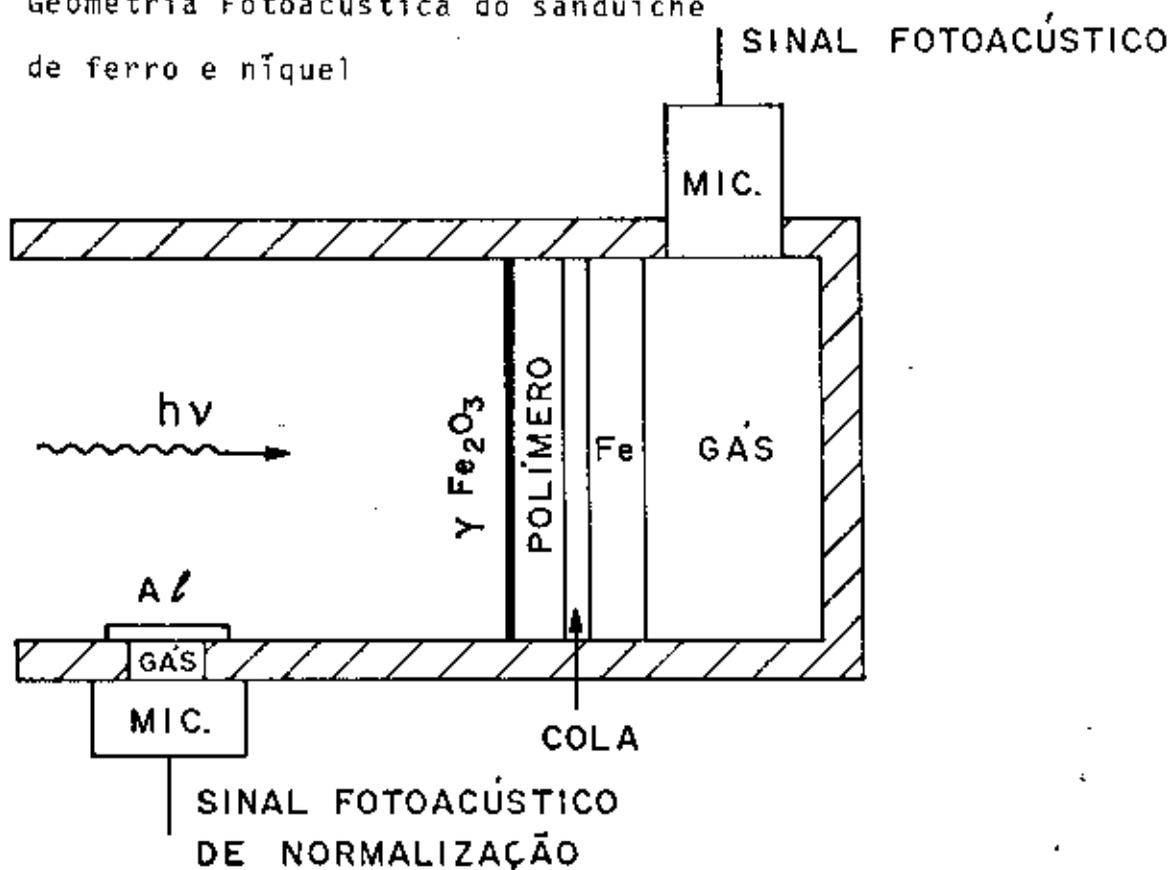


Fig. VI. 18

Geometria Fotoacústica do sanduiche de alumínio e fita magnética

Para medir os sinais nos ângulos zero e noventa, utilizamos dois "lock-in's" na forma da Fig. VI.16. O procedimento para a escolha dos eixos foi o seguinte: ajustamos a fase para $H_{ext} = 0G$, obrigando o sinal dos dois "lock-in's" serem nulos; a seguir giramos o controle de fase de 90° nos dois "lock-in's", levando seus sinais ao máximo e conferindo se as duas leituras eram idênticas; o "lock-in" zero ficou nesta situação e no "lock-in" 90° giramos de novo o controle de fase para a posição inicial. Existem "lock-in's" nos quais as duas medidas, em fase e quadratura, são feitas automaticamente, em um aparelho só com duas saídas. Nestes "lock-in's" não é necessário o procedimento acima.

A modulação de microonda foi feita com o gerador de sinal interno de um dos "lock-in's" e este mesmo sinal foi usado como referência externa no outro, como mostra a Fig.VI.16.

Com este sistema, obtivemos os espectros das amostras em várias frequências. A coleta de dados foi feita ponto a ponto devido a necessidade de normalizar pelo sinal do alumínio. Para demonstrar a possibilidade de uma varredura contínua, e também a razão sinal ruído, registramos um espectro dos dois eixos, zero e 90° , da fita magnética sem normalização, com um registrador de duas penas.

Para comparação, tiramos um espectro convencional da derivada da potência de microonda refletida em relação ao campo magnético, no caso de fita magnética. Esta derivada foi obtida usando o mesmo princípio do final da seção VI.4. A modulação do campo foi obtida com uma bobina externa alimentada na frequência de rede através de um variac, que possibilitou um campo de modulação da ordem de 200 G.

SINAL FOTOACÚSTICO (unid. arb.)

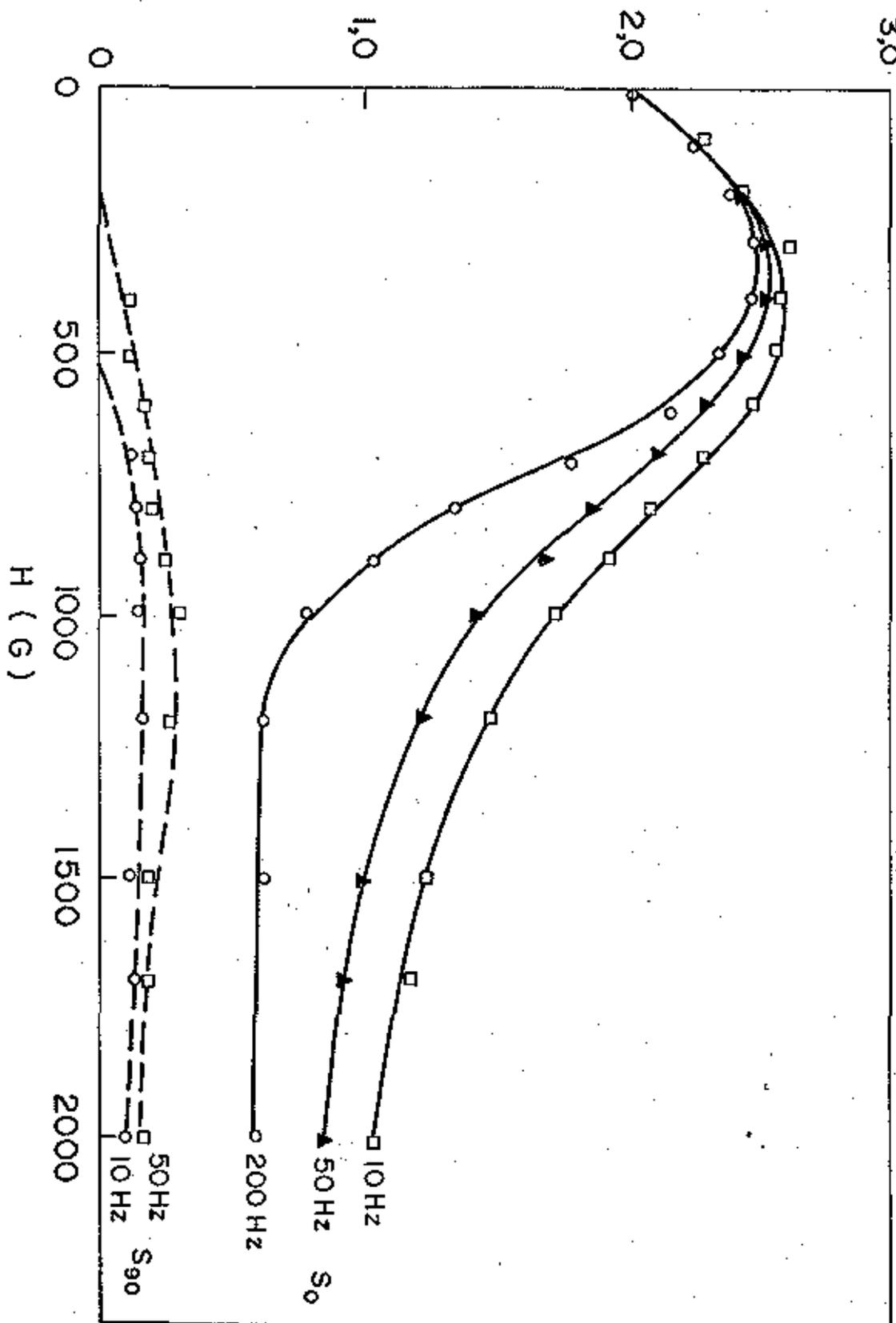


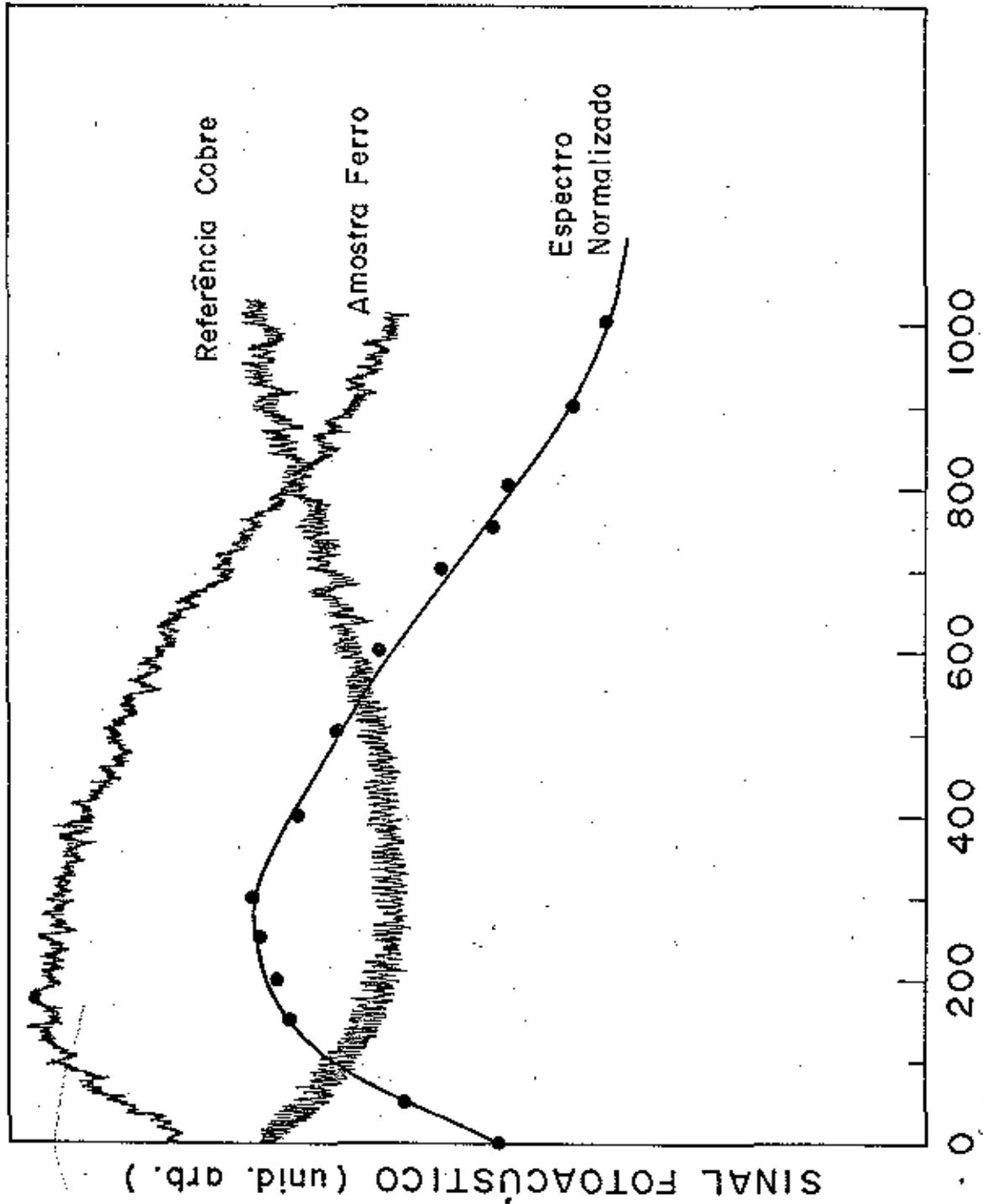
FIG. VI. 19

Espectro magnético do sanduiche de
ferro e níquel

VI.8 - Resultados e Discussões

A Fig. VI.19 mostra o resultado obtido para o sanduiche de Ferro e Níquel. A Fig. VI.20 mostra, para comparação, o espectro de outra amostra de ferro puro, obtido com uma varredura contínua e sem normalização. Percebemos da figura, estreitamento de linha com o aumento da frequência de modulação, na fase zero. A fase a 90° mostra um máximo na região de 1000 G e desaparece depois de 200 Hz. Espectros que obtivemos para frequências acima de 200 Hz, mostraram o mesmo comportamento que esta última, e foram omitidos. Estas observações nos permitem concluir, por comparação com o espectro de ferro puro, pelo comportamento com a frequência e pela geometria da amostra, que acima de 200 Hz são temos a contribuição do ferro e que em 10 e 50 Hz temos a contribuição do ferro e do níquel.

Para usar o método das fases nesta amostra, usamos os espectros obtidos em 50 Hz, por ser o que apresentou maior variação de fase. Fizemos análise da fase variando o ângulo de 90 a -80 de 10 em 10 graus. Selecionamos os ângulos de $+80$ e -60 graus, mostrados na Fig. VI.21, como correspondentes ao sinal são de ferro e são do níquel respectivamente. O eixo em $+80$ graus foi o único a mostrar claramente o pico em 800 G que obtivemos na Fig. VI.9 e o desaparecimento completo do pico em 300 G. Para decidir entre os ângulos -50 , -60 graus como correspondentes ao sinal são de ferro, fizemos uma correlação entre estes espectros e o espectro obtido a 200 Hz. A Fig. VI.22 mostra esta correlação e percebemos que apenas o espectro de -60 graus é proporcional ao de 200 Hz. Desta forma concluímos que no eixo a $+80$ graus do temos contribuição do ní-



H (kG)

Fig. VI . 20

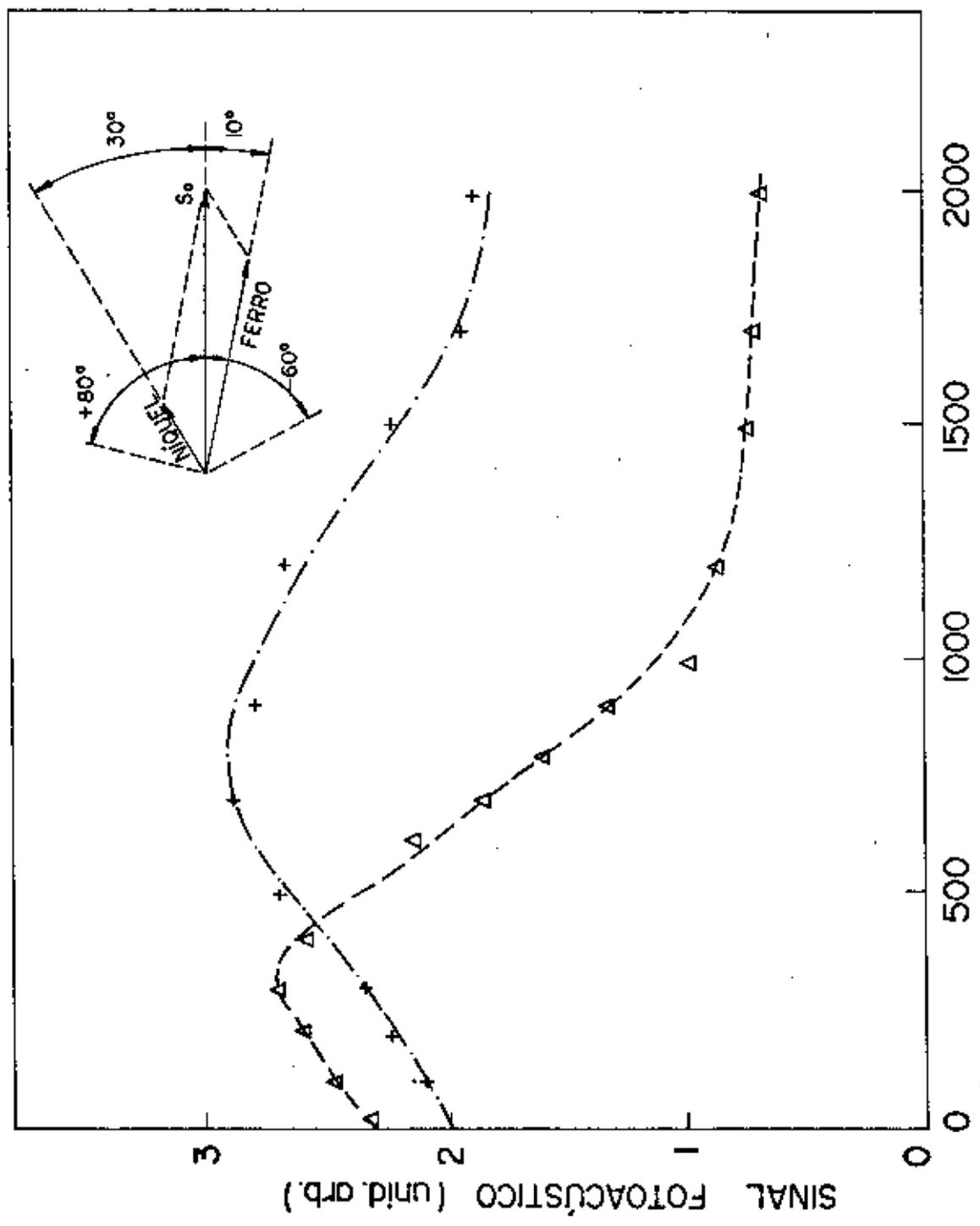


Fig. VI. 21

Separação das camadas no sanduiche de ferro e níquel

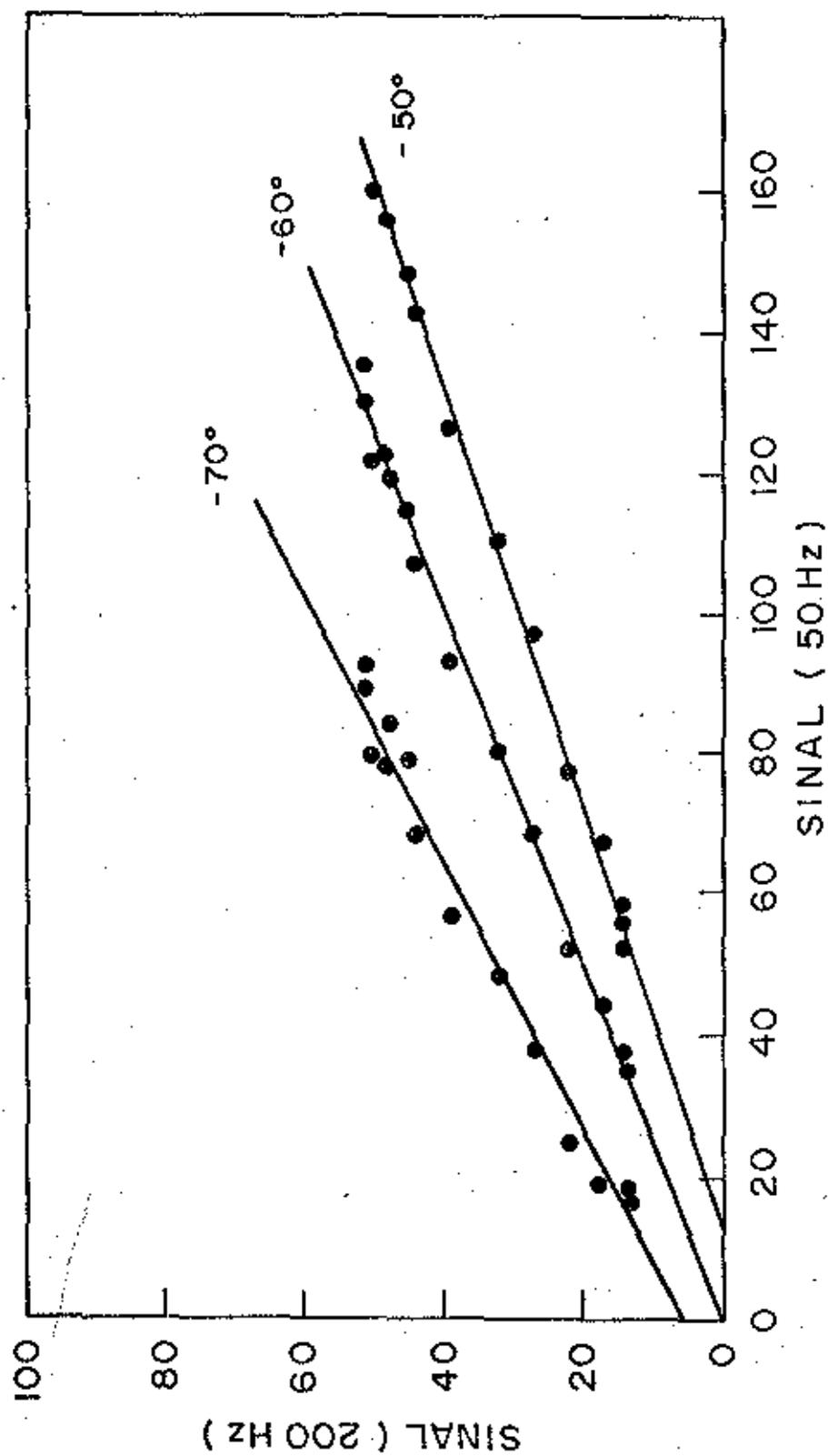


Fig. VI. 22

Correlação entre o sinal Fotoacústico
a 200 Hz e várias fases

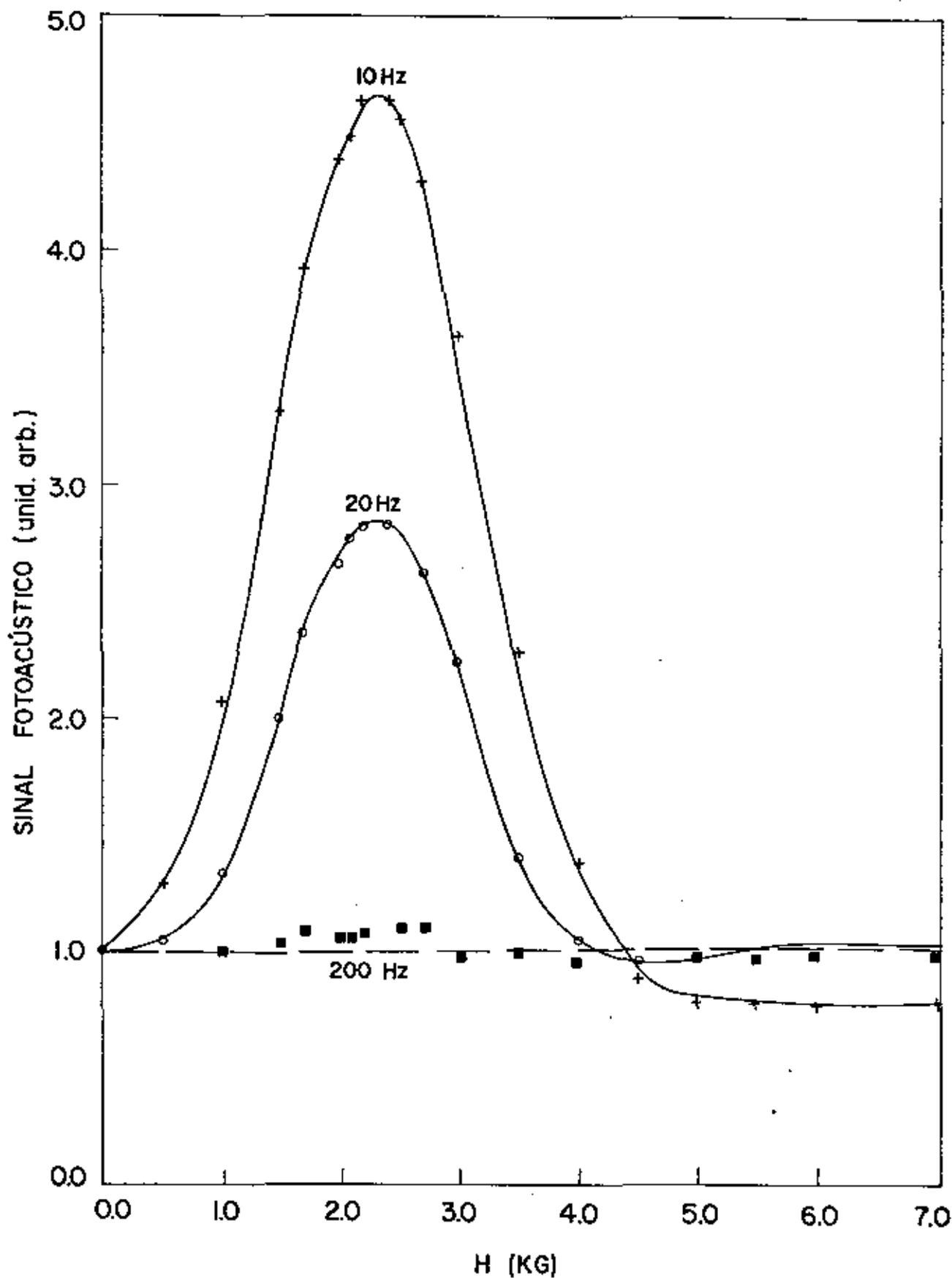


Fig. VI. 23

Espectro magnético do sanduiche de alumínio e fita magnética

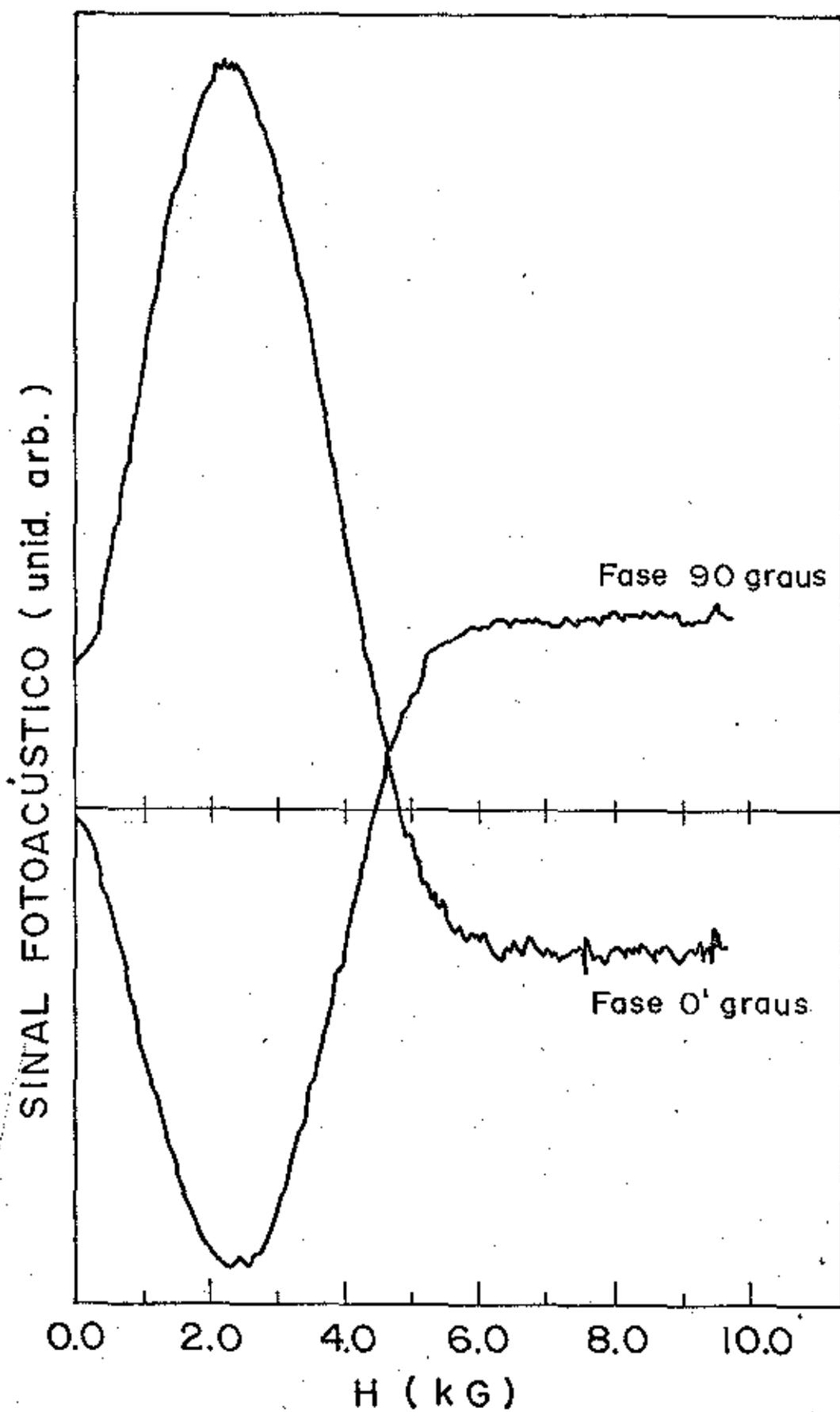


Fig. VI . 24

Varredura magnética contínua da fita magnética

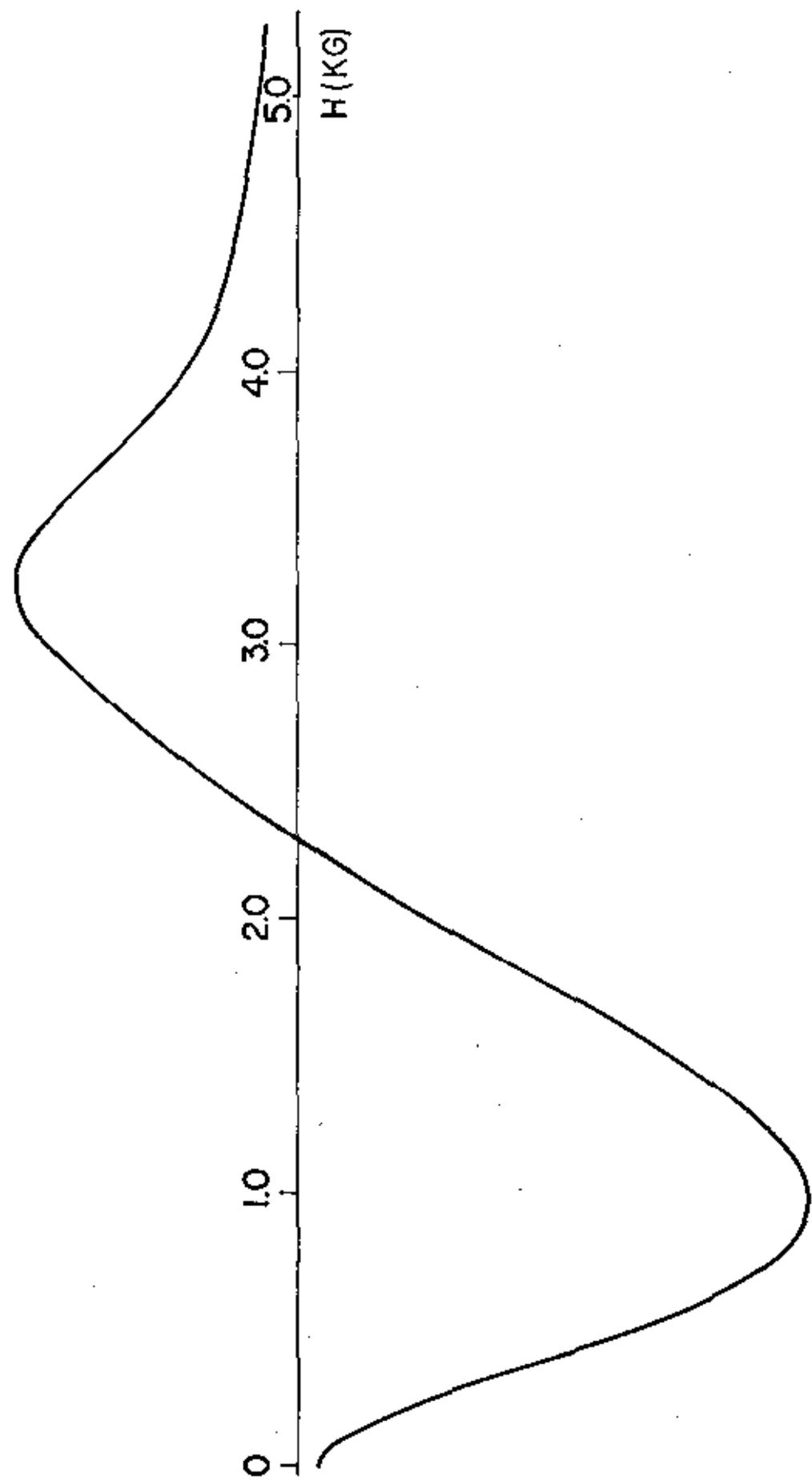


Fig. VI. 25

Derivada da absorção da fita magnética em
relação ao campo magnético

quel e que a -60 graus s̄o temos contribuiç̄ao do ferro, implicando que o sinal do ferro deve estar no eixo a -10 graus e o sinal do niquel a + 30^o, Fig. VI.21. Os sinais destes ângulos n̄o interessam porque escolhemos os eixos arbitrariamente, porē m o ângulo entre eles, 40 graus, ̄e importante como veremos na interpretaç̄ao dos resultados. Uma informaç̄ao que podemos t̄ir destes ângulos ̄e a raz̄ao da intensidade dos dois sinais para H_{ext} = 0G. Neste campo, a componente S₉₀ ̄e nula, logo:

$$S_{Ni}(0) \text{ sen } (30) = S_{Fe}(0) \text{ sen } (10)$$

portanto

$$\left(\frac{S_{Ni}}{S_{Fe}}\right)_{0G} = 0.35$$

O espectro da intensidade do sinal no caso da fita magnética em várias frequências aparece na Fig. VI.23. A Fig. VI.24 mostra o espectro obtido para as duas fases obtidos numa varredura contínua do campo magnético e a Fig. VI.25 o espectro convencional da derivada da potência refletida em relação ao campo.

O comportamento dos espectros da Fig. VI.23 com a frequência de modulação, mostra claramente o desaparecimento do sinal da fita, ficando apenas o do alumínio.

As Fig. VI.26 e VI.27 mostram os espectros em função dos ângulos para as frequências de 10 e 20 Hz. Uma análise destes espectros nos permite obter os dados da tabela VI.2

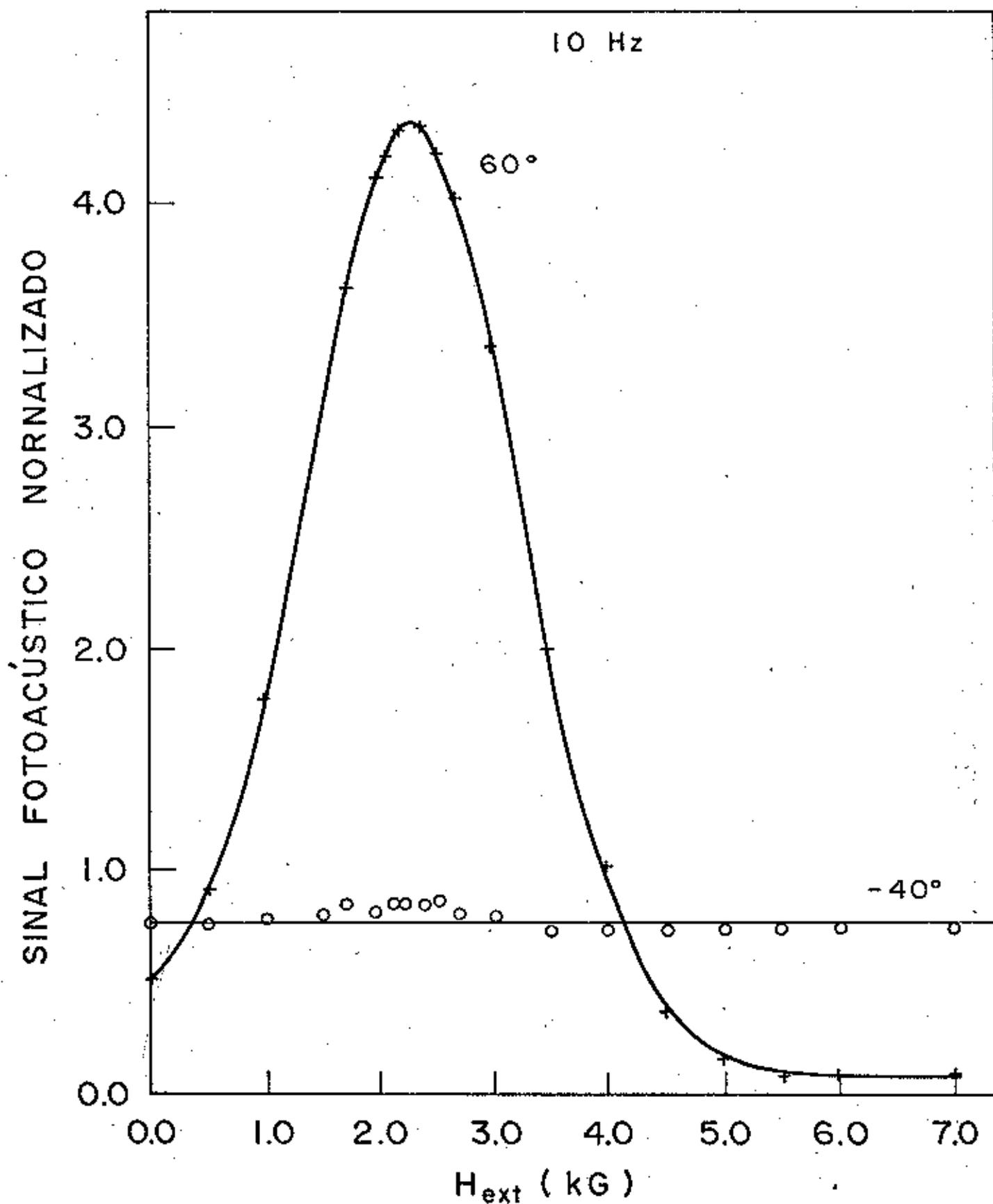


Fig. VI, 26

Separação das camadas no sanduiche de alumínio e fita magnética ; 10 Hz

SINAL FOTOACÚSTICO NORMALIZADO

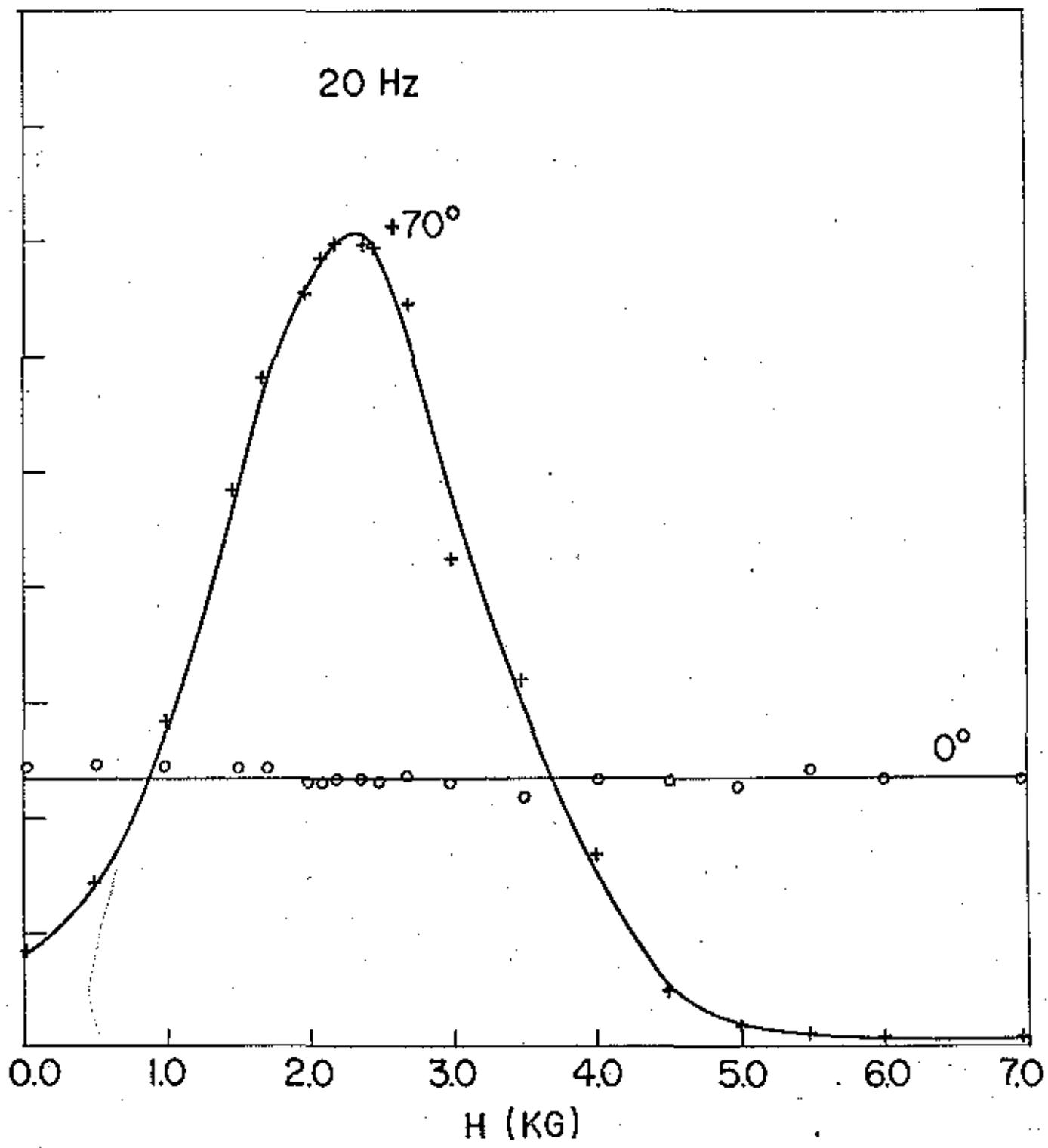


Fig. VI. 27

Separação das camadas no sanduiche de alumínio e fita magnética ; 20 Hz

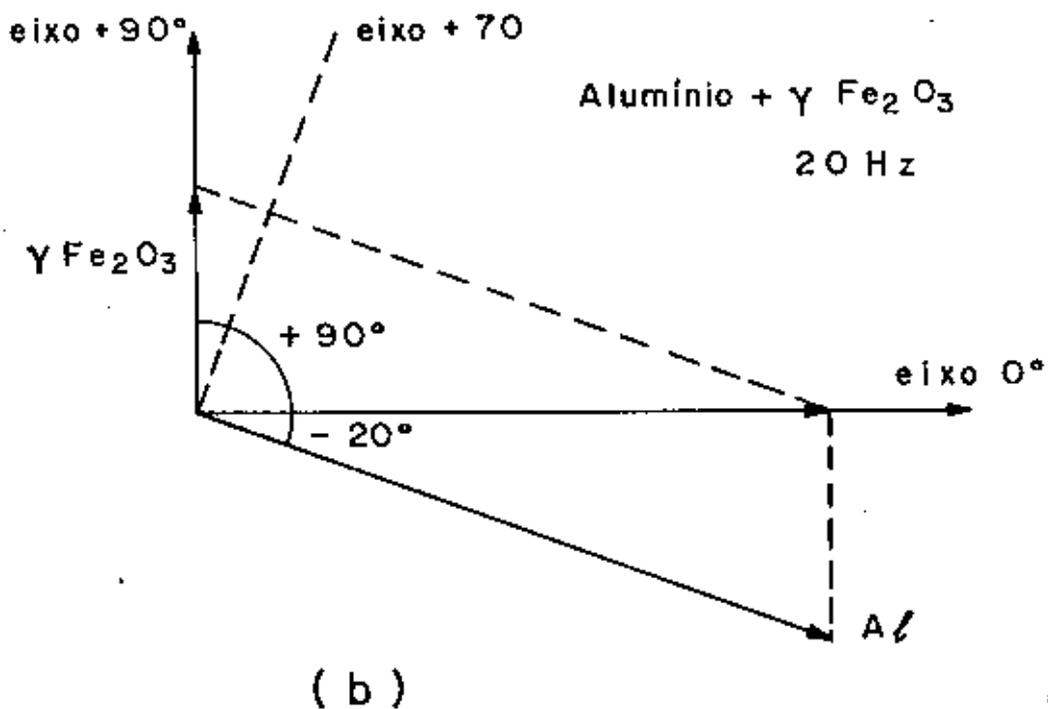
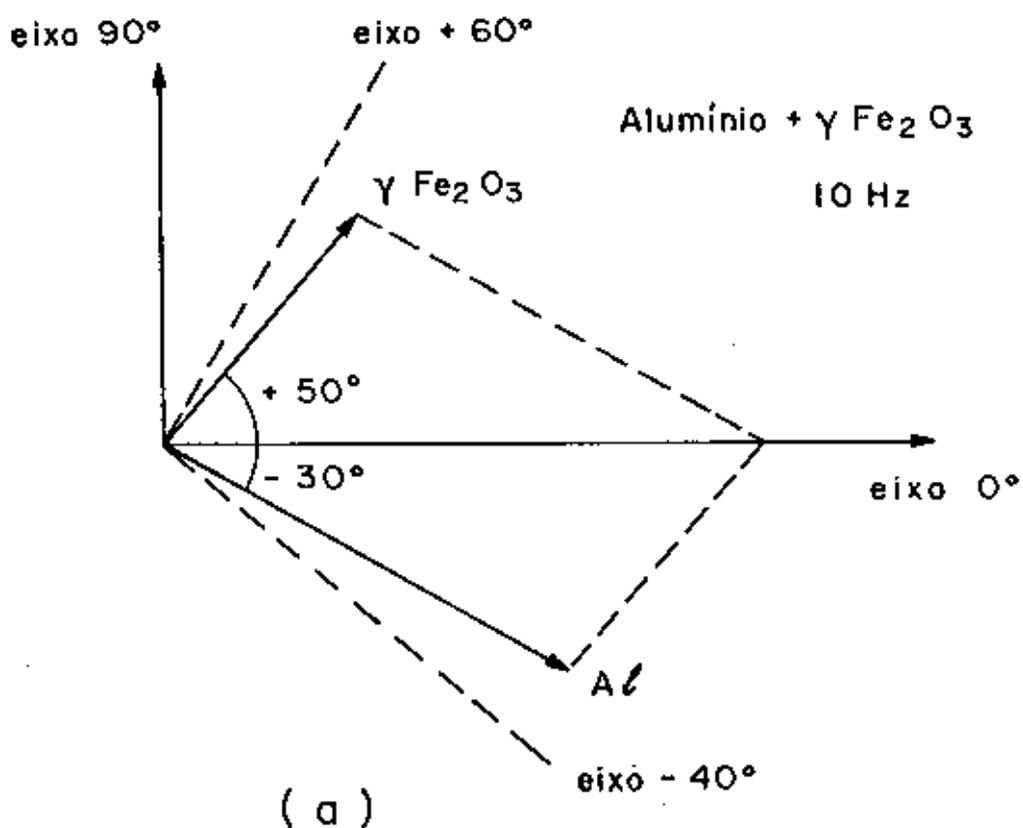


Fig. VI . 28

Diagrama vetorial do sanduiche de
alumínio e fita magnética

Tabela VI.2

Freq.	eixo com espec tro apenas $\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$	eixo com espec tro apenas alumínio	ângulo do $\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$	ângulo do alumínio	ângulo entre $\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$ e alumínio
10Hz	+ 60°	- 40°	+ 50°	- 30°	80°
20 Hz	+ 70°	0°	+ 90°	- 20°	110°

A Fig. VI.28 mostra o diagrama vetorial nos dois casos. A razão entre os dois sinais em campo nulo, calculada da mesma forma que no caso ferro-níquel, vale:

$$\left(\frac{S_{Al}}{S_{\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3}} \right)_{0 \text{ G}, 10 \text{ Hz}} = \frac{\text{sen}(50)}{\text{sen}(30)} = 1,53$$

$$\left(\frac{S_{Al}}{S_{\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3}} \right)_{0 \text{ G}, 20 \text{ Hz}} = \frac{1}{\text{sen}(20)} = 2,92$$

VI.9 - Interpretação dos Resultados de Amostras Compostas

Para a interpretação dos resultados obtidos, vamos usar o desenvolvimento da seção I.3 do capítulo I. No caso experimental é o de uma amostra de três camadas, ferro + cola + níquel e fita + cola + alumínio, com as absorções dadas na forma de funções delta de Dirac, pois, no caso dos filmes metálicos o "skin depth" é da ordem de 1 a 2 μm e na fita, a camada absorvedora, o $\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$, tem uma espessura da ordem de 2 μm ⁽¹²⁾.

A Fig. VI.29 mostra a geometria da situação expe

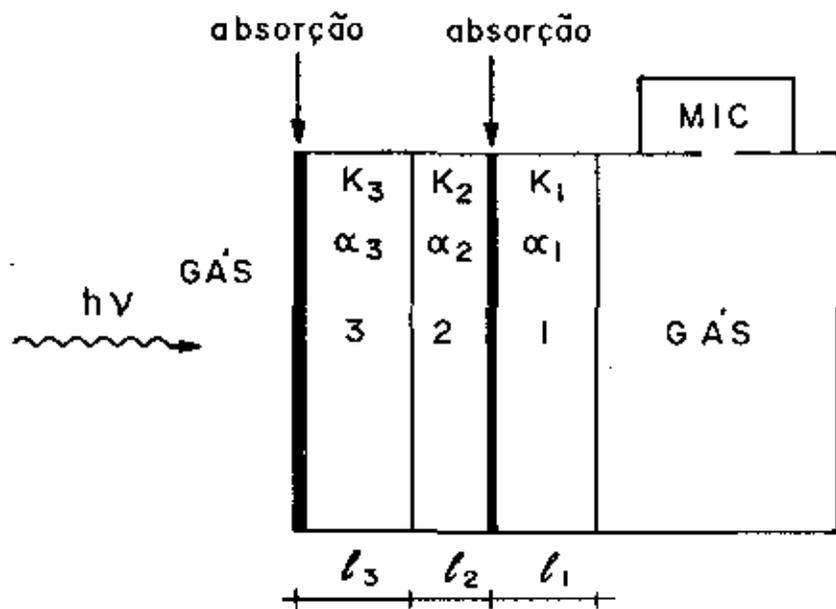


Fig. VI . 29

Geometria de uma amostra de três camadas

rimental. As absorções são escritas na forma:

$$S_j(x) = \frac{\beta_j I_0}{k_j} \delta(x + \ell_j) \quad (\text{VI.26})$$

Usando os resultados do capítulo I, obtemos:

$$q_1 = - e^{-2\sigma_1 \ell_1}$$

$$q_2 = \frac{\sinh(\sigma_1 \ell_1) - b_2 \cosh(\sigma_1 \ell_1)}{\sinh(\sigma_1 \ell_1) + b_2 \cosh(\sigma_1 \ell_1)} e^{-2\sigma_2 \ell_2}$$

$$p_2 = \frac{-\cosh(\sigma_3 \ell_3) + b_3 \sinh(\sigma_3 \ell_3)}{\cosh(\sigma_3 \ell_3) + b_3 \sinh(\sigma_3 \ell_3)} e^{-2\sigma_2 \ell_2}$$

$$p_3 = - e^{-2\sigma_3 \ell_3}$$

$$\gamma_1 = b_2 \sigma_1$$

$$\delta_1 = - \frac{\cosh(\sigma_3 \ell_3) \cosh(\sigma_2 \ell_2) + b_3 \sinh(\sigma_3 \ell_3) \sinh(\sigma_2 \ell_2)}{\cosh(\sigma_3 \ell_3) \sinh(\sigma_2 \ell_2) + b_3 \sinh(\sigma_3 \ell_3) \cosh(\sigma_2 \ell_2)}$$

$$\xi_3 = \frac{\sigma_3}{b_3}$$

$$\eta_3 = \frac{\sinh(\sigma_1 \ell_1) \sinh(\sigma_2 \ell_2) + b_2 \cosh(\sigma_1 \ell_1) \cosh(\sigma_2 \ell_2)}{\sinh(\sigma_1 \ell_1) \cosh(\sigma_2 \ell_2) + b_2 \cosh(\sigma_1 \ell_1) \sinh(\sigma_2 \ell_2)}$$

desprezando g_1 e g_3 que são da ordem de 10^{-3} a 10^{-4} . Os sinais das camadas 1 e 3 são dadas por:

$$\theta_1 = [\cosh(\sigma_3 \ell_3) \cosh(\sigma_2 \ell_2) + b_3 \sinh(\sigma_3 \ell_3) \sinh(\sigma_2 \ell_2)] \frac{\beta_1 I_0}{k_1 \sigma_1 \Delta}$$

$$\theta_3 = \frac{\beta_3 I_0}{k_1 \sigma_1 \Delta}$$

(VI.27)

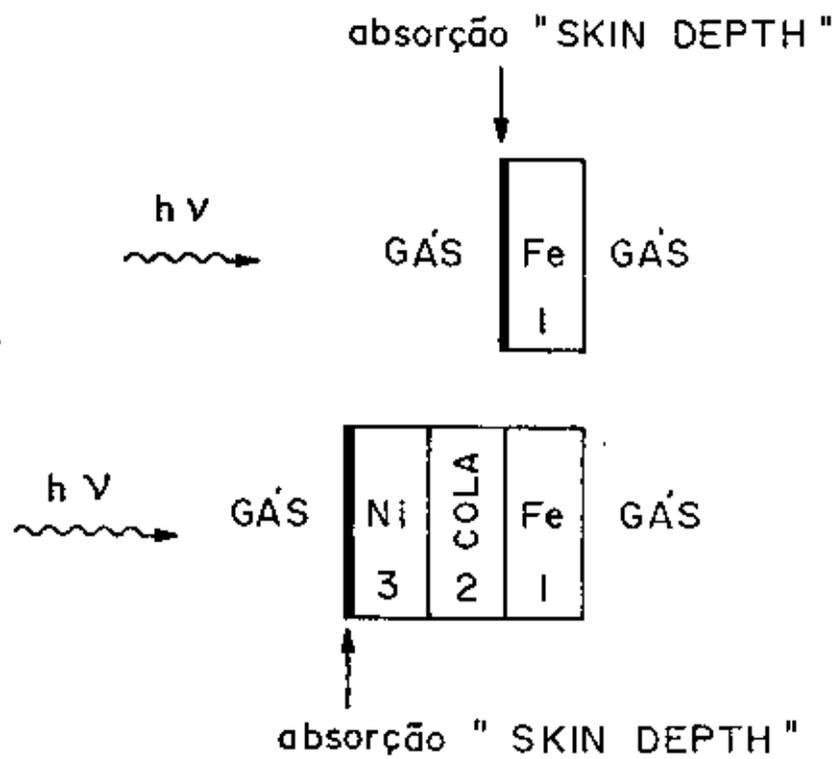


Fig. VI. 30

Geometria do caso ferro + níquel

onde

$$\Delta = [\cosh(\sigma_3 l_3) \cosh(\sigma_2 l_2) + b_3 \sinh(\sigma_3 l_3) \sinh(\sigma_2 l_2)] \sinh(\sigma_1 l_1) + \\ + b_2 [\cosh(\sigma_3 l_3) \sinh(\sigma_2 l_2) + b_3 \sinh(\sigma_3 l_3) \cosh(\sigma_2 l_2)] \cosh(\sigma_1 l_1)$$

VI.9.1 - Caso do Ferro + Níquel

A Fig. VI.30 mostra a geometria da situação do ferro + níquel. O sinal do ferro é de apenas uma camada e vale:

$$\theta_{Fe} = \frac{\beta_{Fe} I_0}{k_{Fe} \sigma_{Fe} (\sigma_{Fe} l_{Fe})} \quad (VI.28)$$

com as aproximações de $g \ll 1$ e $\sigma_{Fe} l_{Fe} \ll 1$ ($l_{Fe}/\mu_{Fe} = 0.13$). O sinal do níquel é dado por θ_3 das equações (VI.27). A difusividade térmica dos plásticos e colas, em geral, são bem menores do que aquelas dos metais, como vemos da tabela 1.3 e por isto b_2 é da ordem de 10^{-2} . Usando esta aproximação e a de que o níquel é termicamente fino, obtemos:

$$\theta_{Ni} = \frac{\beta_{Ni} I_0}{[(k_{Ni} \sigma_{Ni})(\sigma_{Ni} l_{Ni}) + (k_{Fe} \sigma_{Fe})(\sigma_{Fe} l_{Fe})]} \times \frac{1}{\cosh(\sigma_2 l_2)}$$

Definindo

$$\sigma_2 l_2 = (1 + i) \frac{l}{\mu_2} = (1 + i)z$$

obtemos

$$\cosh(\sigma_2 l_2) = \cosh(z) \cos(z) + i \sinh(z) \sin(z)$$

$$e \quad |\cosh(\sigma_2 l_2)|^2 = \cosh^2(z) + \cos^2(z)$$

Assim, a razão entre os sinais do níquel e ferro, fica:

$$\frac{S_{Ni}}{S_{Fe}} = \frac{\theta'_{Ni}/\beta'_{Fe}}{(1 + k_{Ni}/k_{Fe}) \sqrt{\sinh^2(z) + \cos^2 z}} e^{-i\phi} \quad (VI.29)$$

e

$$\operatorname{tg}(\phi) = \operatorname{tgh}(z) + \operatorname{tg}(z) \quad (VI.30)$$

e usamos o fato de $\alpha_{Ni} = \alpha_{Fe}$ e $\lambda_{Ni} = \lambda_{Fe}$.

Com esta expressão obtemos a defasagem entre os dois sinais em função da espessura e propriedades térmicas da cola. Utilizando o valor de ϕ obtido experimentalmente na equação (VI.30) determinamos o valor de z . Com o valor de z , a frequência de modulação e uma estimativa de espessura da cola, estimamos o intervalo da difusividade térmica da mesma. Utilizando o valor de z encontrado pela equação (VI.30) na equação (VI.29) e a razão entre os sinais do níquel e ferro obtidas em campo nulo, podemos calcular a razão das absorções do ferro pelo níquel.

A tabela VI.3 apresenta estes resultados.

ϕ	z	α cola		$\theta_{Ni}/\theta_{Fe}^0$	$\theta_{Ni}/\theta_{Fe}^{(OG)}$	$\theta'_{Ni}/\beta'_{Fe}^{(OG)}$
		λ entre 100 e 200 μm				
40°	0,88	0,02 a 0,08 cm^2/s		$\frac{\theta'_{Ni}/\beta'_{Fe}}{2,71}$	0,35	0,95

Tabela VI.3

O intervalo achado para a difusividade térmica de cola é o mesmo da maioria dos materiais adesivos, tais como acetato de bu-

tirato de celulose e butirato de vinil⁽²⁵⁾.

VI.9.2 - Caso de Fita Magnética

A Fig. VI.31 mostra a geometria para o caso da fita magnética. É um sistema de 3 camadas com absorção nas camadas 1 e 3, onde o sinal da fita é dado por θ_3 e do alumínio por θ_1 da expressão (VI.27). A razão entre os dois sinais, vale:

$$\frac{\theta_{\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3}}{\theta_{\text{Al}}} = \frac{2 \beta_{\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3} / \beta_{\text{Al}}}{(1 + b_3) \cosh(\sigma_3 \ell_3 + \sigma_2 \ell_2) + (1 - b_3) \cosh(\sigma_3 \ell_3 - \sigma_2 \ell_2)}$$

As propriedades térmicas dos plásticos e colas são próximas, e a espessura estimada da cola foi da ordem da espessura da fita. Portanto b_3 é da ordem de 1 e $\sigma_3 \ell_3 - \sigma_2 \ell_2$, e a expressão pode ser aproximada por:

$$\frac{\theta_{\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3}}{\theta_{\text{Al}}} \approx \frac{\beta_{\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3} / \beta_{\text{Al}}}{\left(\frac{1+b_3}{2}\right) \cosh(\sigma_3 \ell_3 + \sigma_2 \ell_2)}$$

Definindo

$$(1+i)z = (1+i) \left\{ \frac{\ell_3}{\mu_3} + \frac{\ell_2}{\mu_2} \right\} = \sigma_3 \ell_3 + \sigma_2 \ell_2$$

a fase do coseno hiperbólico vale:

$$\text{tg}(z) = \text{tgh}(z) \text{tg}(z)$$

e a intensidade:

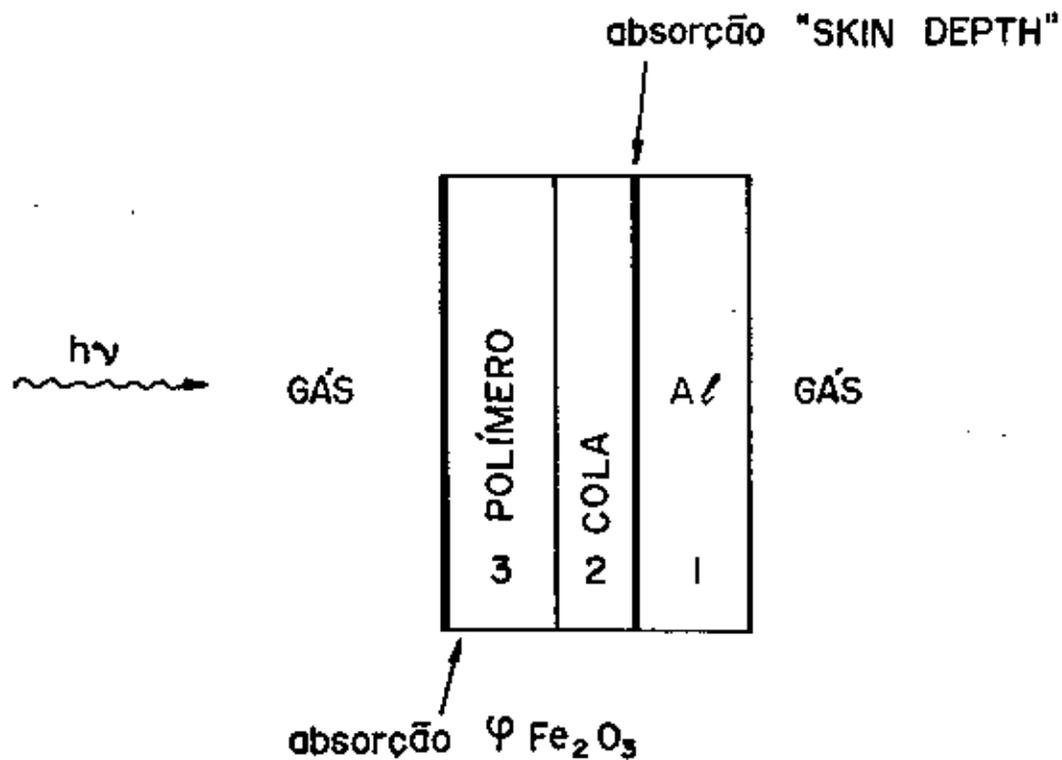


Fig.VI.31

Geometria do caso alumínio + fita magnética

$$|\cosh(z)| = \sqrt{\sinh^2(z) + \cos^2(z)}$$

Com estas relações obtemos os resultados da tabela VI.4

Frequência	Fase	z	$ \cosh(z) $	Razão entre $\theta_{\text{Fita}}/\theta_{\text{Al}}^{\text{obtido}}$ a 0 G através dos ângulos
10 Hz	80°	1,41	1,93	1,53
20 Hz	110°	1,91	3,32	2,92
Razão 10 Hz/20 Hz	0,73	0,74	0,58	0,52

Tabela VI.4

Dos resultados da tabela notamos que a razão entre $z_{10}/z_{20 \text{ Hz}} = 0,74 \approx 1/\sqrt{2} = 0,71$; e que a razão entre os dois fatores de amortecimento $|\cosh(z)|$ foi próxima do encontrado experimentalmente através dos ângulos (0,58 contra 0,52).

VI.10 - Conclusões

Com este estudo demonstramos a grande vantagem da técnica fotoacústica, que é uma análise de profundidade na amostra. Isto a torna uma técnica complementar importante nos estudos de Ressonâncias Magnéticas. A ref. 12 mostra uma aplicação prática deste estudo em fitas magnéticas, onde foi possível, em frequências muito altas (25 Hz), separar os constituintes magnéticos da fita.

Além disto demonstramos um método, baseado na fa
se do sinal, que permite isolar as contribuições de sinais com
postos, e apresentamos um modelo teórico que explica os resul-
tados obtidos.

REFERÊNCIAS

- 1 - Diebold, G. And McFadden, D.L. (1976) Appl. Phys. Lett. 29,447.
- 2 - Evora, C.; Landers, R. and Vargas, H. (1980) Appl. Phys. Lett. 36, 864.
- 3 - Cleves Nunes, O.A.; Monteiro, A.M.M. and Skeff Neto, K. (1979).
- 4 - Melcher, R. (1980) Appl. Phys. Lett. 37, 895.
- 5 - Varson, A. and Varson, A.M. (1981) J. Phys. D. 14, L39.
- 6 - Netzelmann, U.; Goldammer, E.V.; Pelzl, J. and Vargas, H. (1982) Appl. Opt. 21, 1.
- 7 - Coufal, H. (1981) Solid State Commun. 39, 467.
- 8 - Wettling, W.; Jantz, W. and Engelhardt, L. (1981). Appl. Phys. A 26, 19.
- 9 - Duvarney, R.C; Garrison, A.K. and Busse, G.(1981) Appl.Phys. Lett.38, 675.
- 10 - Vargas, H. in "Photoacoustics: Principles and Applications" Ed. by H. Coufal, Vieweg - Berlin 1981.
- 11 - Netzelmann, V.; Goldammer, E.V.; Pelzl, J. and Lechner, H. in " Photoacoustics: Principles and Applications" Ed. by H. Coufal - Vieweg - Berlin 1981.
- 12 - Netzelmann, V.; Pelzl, J.; Vargas, H.; Cesar, C.L. and Miranda, L.C.M. (1984) IEEE transactions on magnetics.
- 13 - Coletânea "Ferromagnetic Resonance" Ed. by. S.V. Vonsivskii; Pergamon Press, Oxford 1966 (Edição Russa: 1963).

- 14 - Wang, S. in "Solid State Electronics" McGraw-Hill Book Company, N.Y. 1966, Capítulos 9 e 10.
- 15 - Bloch, F. (1946) Phys. Rev. 70 (7, 8), 460.
- 16 - McDonald, J. R. (1951) Proc. Phys. Soc. Lond. A64, 968.
- 17 - Pomerantz, M.; Freedman, J.F. and Swits, J.C. (1962) J. Appl. Phys. 33 (3) 1164.
- 19 - Slater, J.C. (1946) Rev. Mod. Phys. 18 (4), 441.
- 20 - Poole C.P. Jr. in "Electron Spin Resonance". John Wiley & Sons, N.Y. 1967, pag. 314 equação (30) e pag. 356 - 360.
- 21 - Jackson, J.D. in "Classical Electrodynamics" second Edition, John Wiley & Sons, 1975, pag. 296 equação (7.68)
- 22 - Standley, K.J. and Reich, K. H. (1955) Proc. Phys. Soc. Lond. B 68 , 713.
- 23 - Kip, A.F. and Arnold, R.D. (1949) Phys. Rev. 75 (10) 1556.
- 24 - Bevington, P.R. in "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences" McGraw-Hill Book Company, N.Y. 1969.
- 25 - D. Grzegorzczuk and G. Feineman, in "Handbook of plastics in Electronics", Reston Virginia, 1974, pag. 16-31.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, procuramos demonstrar, teórica e experimentalmente, algumas características do efeito fotoacústico. Mostramos seu uso em uma grande faixa do espectro eletromagnético, do raios X à região de microondas. Através destes estudos, significantes contribuições foram prestadas ao desenvolvimento do método. Algumas delas, pela primeira vez por nós demonstradas, podem abrir caminho a uma grande gama de aplicações no campo da Física, Química e Biologia.

Assim, a detecção de raios X pode ser estendida ao estudo da absorção em função da penetração em diferentes tipos de amostras, ou ainda ao estudo de outras partículas ionizantes, tais como elétrons, neutrons e protons. O novo método desenvolvido para a medida da difusividade térmica, pode ser experimentalmente melhorado para medir esta grandeza em função da temperatura, possibilitando informações importantes para o estudo de transições de fase. Também pode ser aplicado aos vários planos de cristais, para se observar anisotropias da condutividade térmica, ou ainda, em materiais, como plásticos, que apresentam efeitos anisotrópicos quando submetidos à tensões. No que se refere as medidas do coeficiente de absorção ótica, estas podem ser aperfeiçoadas para permitir uma calibração que possibilite fazer a medida dos coeficientes de absorção, transmissão e reflexão. Como consequência, variações destes coeficientes com a temperatura, gases adsorvidos, tratamento químico ou efeitos de impurezas podem ser observados absolu-

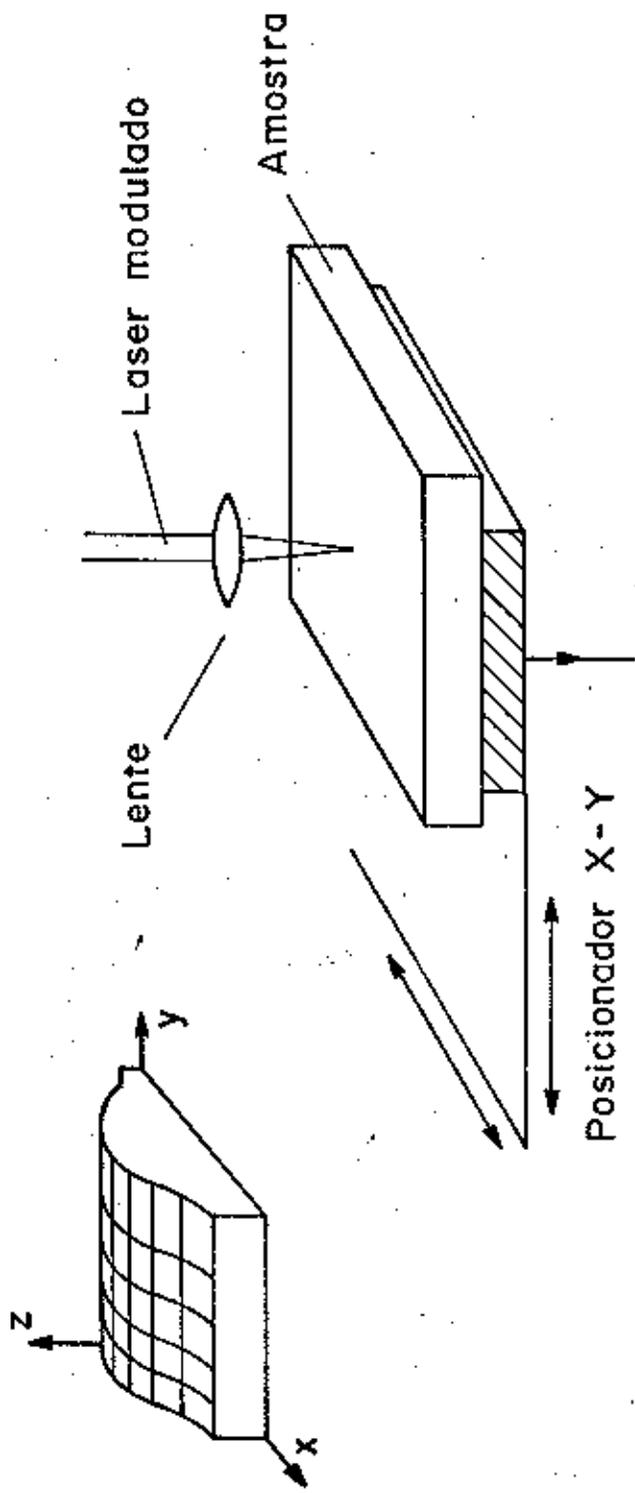


Fig. VII.1

Microscopia Fotoacústica (PAM)

tamente. Os valores determinados para estes coeficientes são importantes na caracterização de semicondutores e em seus processos de relaxação. Por exemplo, no caso de semicondutores de "gap" direto ou indireto. A correlação que obtivemos entre os sinais fotoacústico e o convencional para a ressonância ferromagnética, mostra os cuidados experimentais que devem ser tomados neste tipo de experiência. Percebemos que a correlação deixará de existir no caso de amostras compostas, devido a sensibilidade fotoacústica, não apresentada pela ressonância convencional, para a separação das contribuições individuais das camadas. Assim mostramos que a realização das duas medidas simultaneamente, pode auxiliar na separação das contribuições das camadas. O método das fases pode ser estendido para experiências de ótica e pode ser usado, por exemplo, no acompanhamento da penetração de uma certa impureza introduzida na amostra.

Além dos exemplos que abordamos, a literatura internacional tem mostrado uma infinidade de aplicações do método fotoacústico em várias áreas, com diversificações da técnica, para suprir interesses particulares. Uma das aplicações, que utiliza o microfone como detetor, e que nos parece com enormes perspectivas é a denominada Microscopia Fotoacústica (PAM - "Photoacoustic Microscopy".) A Fig. VII.1 mostra o arranjo experimental para esta experiência. O sistema de coleta de dados associa o sinal fotoacústico a um ponto da superfície da amostra, obtendo posteriormente a imagem desta superfície no comprimento de onda do laser.

Finalmente, cabe ressaltar que o efeito fotoacústico, na realidade, faz parte de uma família de técnicas, que tem como ponto em comum, a detecção de um pequeno aumento de temperatura produzido pela absorção da radiação eletromagnética. Embora o efeito fotoacústico seja o método mais popular, outras técnicas, integrantes desta família, tem despertado um grande interesse. Dentre estas, podemos citar: detecção piezoelétrica; fototérmica; efeito miragem ou OBD "Optoacoustic Beam Deflection" e a interferométrica. As Fig. VII.2 a 5 mostram o esquema experimental de cada uma destas técnicas, bem como o fluxo de transformação da energia luminosa até sua detecção. Destas figuras notamos que a detecção piezoelétrica, fototérmica e interferométrica podem ser feitas no vácuo. Estas técnicas têm a vantagem de não necessitarem de uma célula fechada para a detecção do sinal. Elas são úteis em vários tipos de experiências, embora difíceis de utilização em alguns tipos de amostras, como pó, por exemplo.

Creemos que a tendência futura de cada uma destas técnicas será a de se especializar no tipo de situação experimental que mais vantagens lhe traz. Por enquanto, na fase exploratória, tem havido uma superposição de aplicações que têm servido para definir as vantagens de um método sobre o outro, e com o desenvolvimento técnico e teórico estas vantagens devem ficar finalmente estabelecidas.

Em relação as grandes áreas de aplicação dos métodos fotoacústicos, cremos que serão principalmente na Biologia e na Medicina, por terem sido duas áreas onde as condições das amostras não são favoráveis para os métodos espectroscópicos convencionais. Aliando a este fato, a possibilida

de de obtenção de imagens, com e sem substâncias marcadoras, até o nível celular, prevemos um forte desenvolvimento nesta área, primeiro na pesquisa, seguido da utilização como método analítico e de diagnóstico.

DETEÇÃO PIEZOELÉTRICA

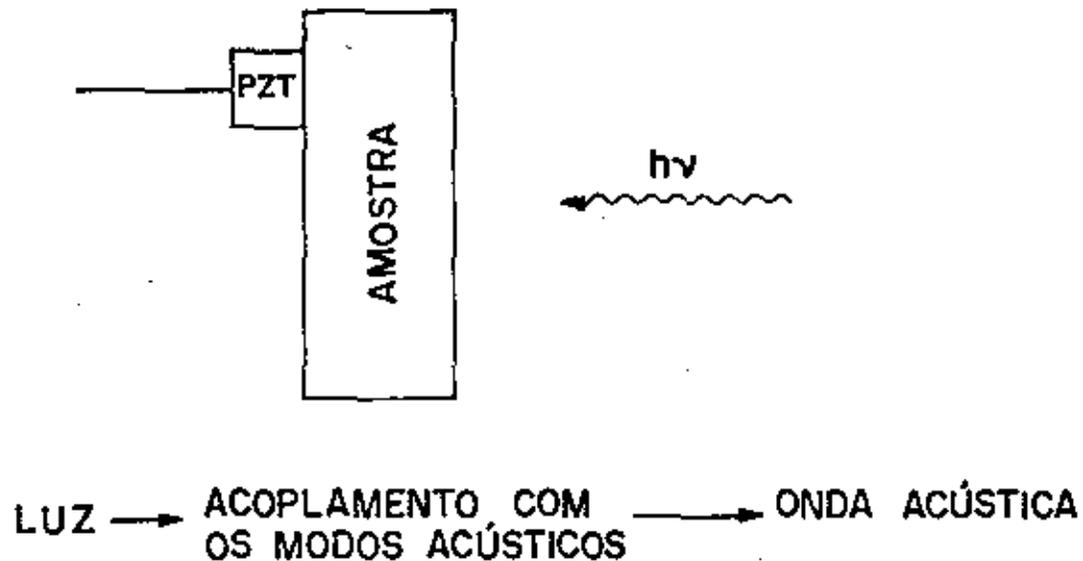


Fig. VII. 2

Deteção Piezoelétrica

FOTOTÉRMICO

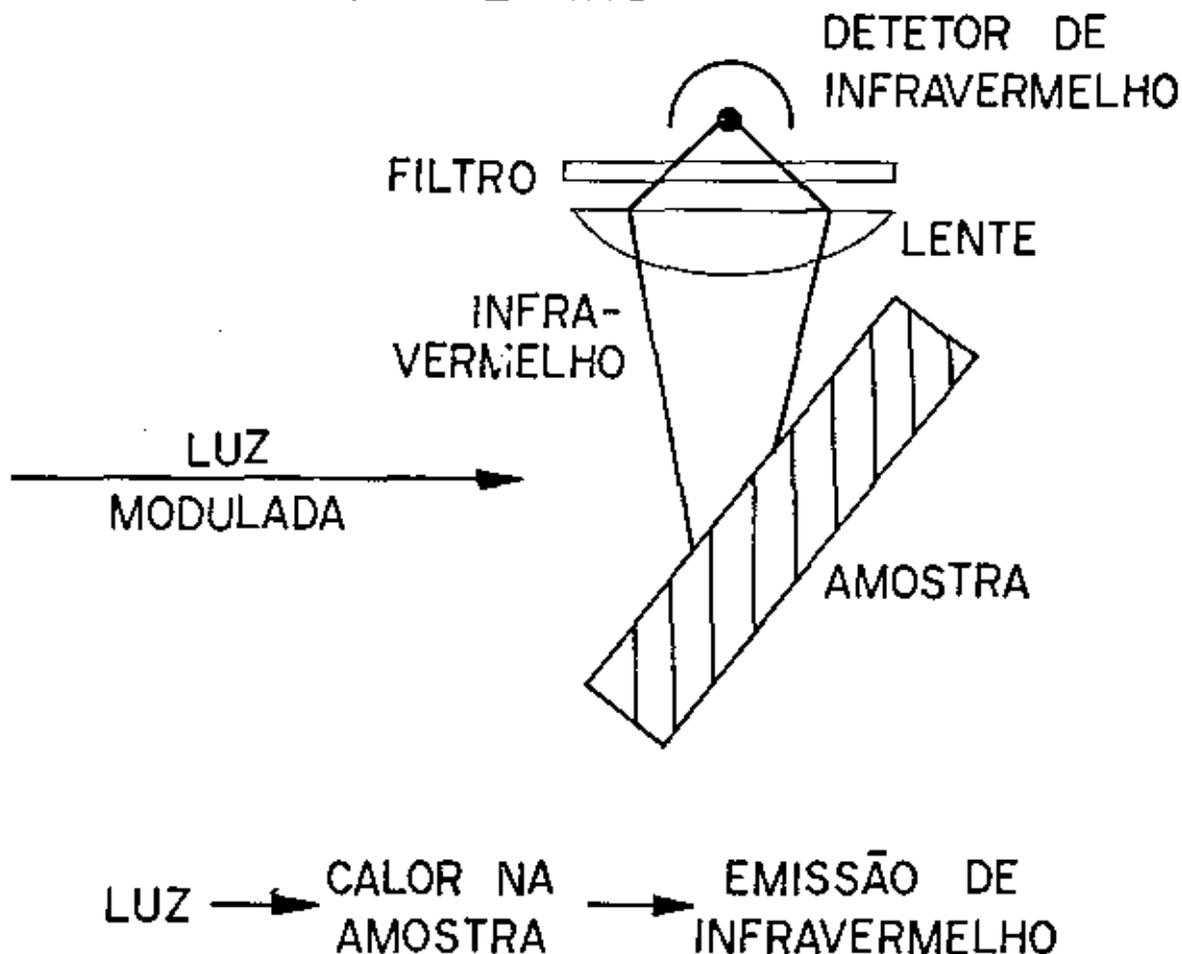


Fig. VII.3

Fototérmico

MIRAGEM OU OBD (OPTOACOUSTIC BEAM DEFLECTION)

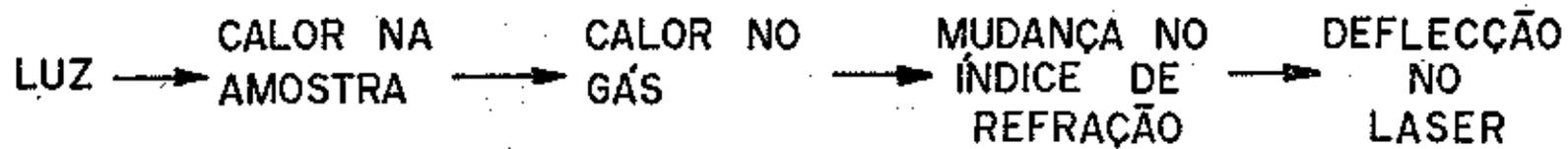
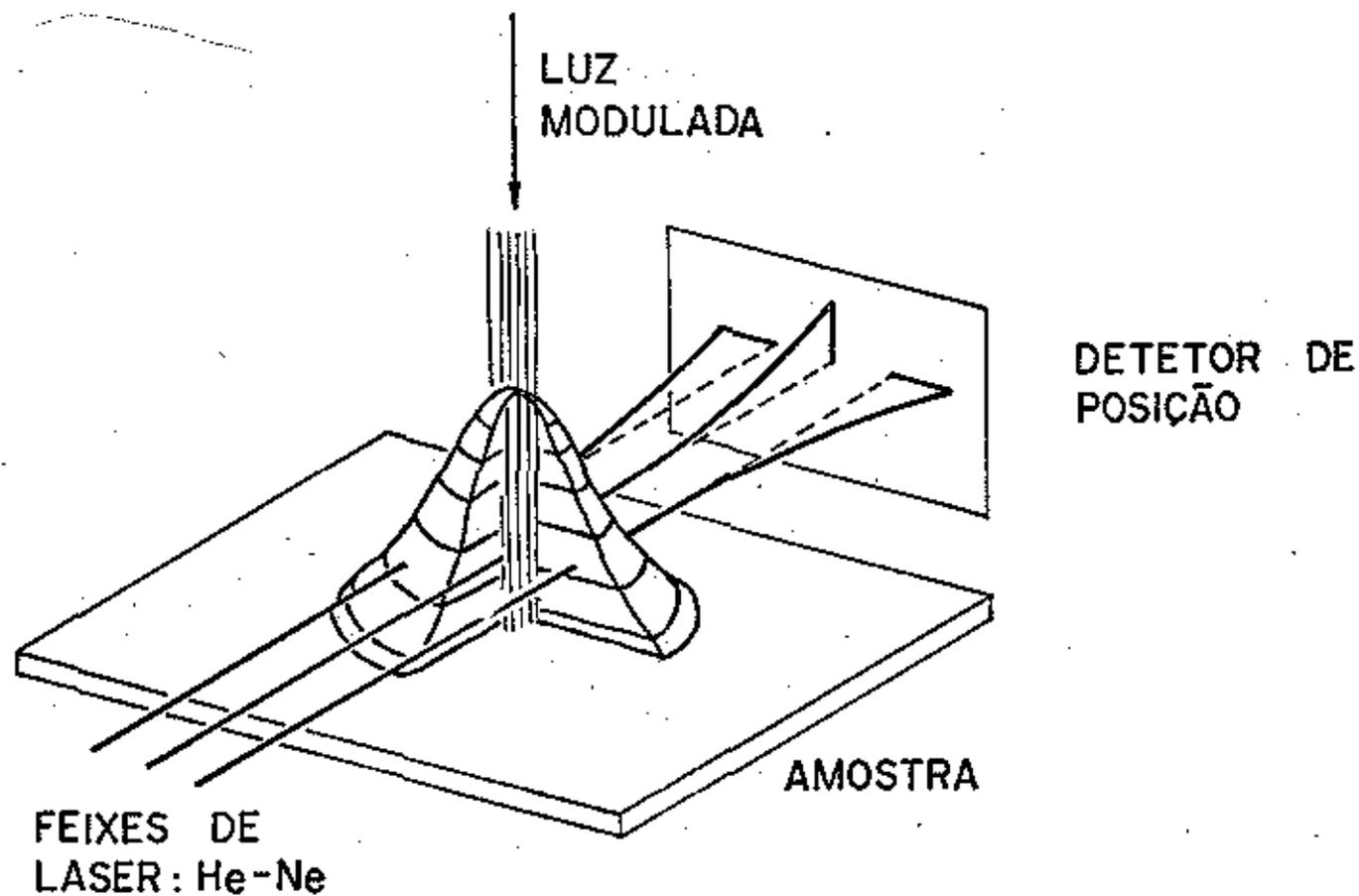
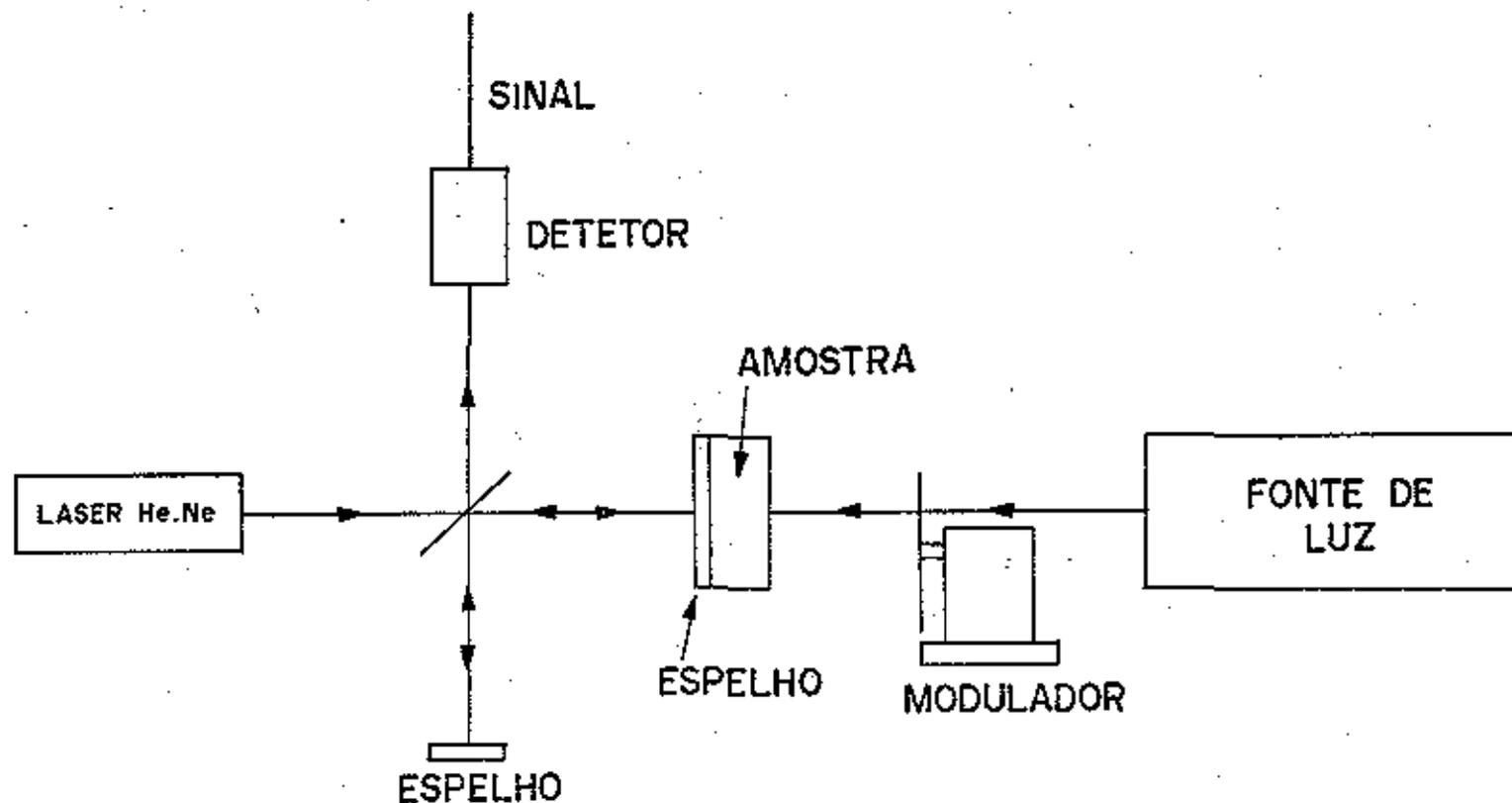


Fig. VII. 4

DETEÇÃO INTERFEROMÉTRICA



LUZ → CALOR NA AMOSTRA → DILATAÇÃO TÉRMICA → DETEÇÃO NO INTERFERÔMETRO

Fig. VII. 5

Deteção interferométrica

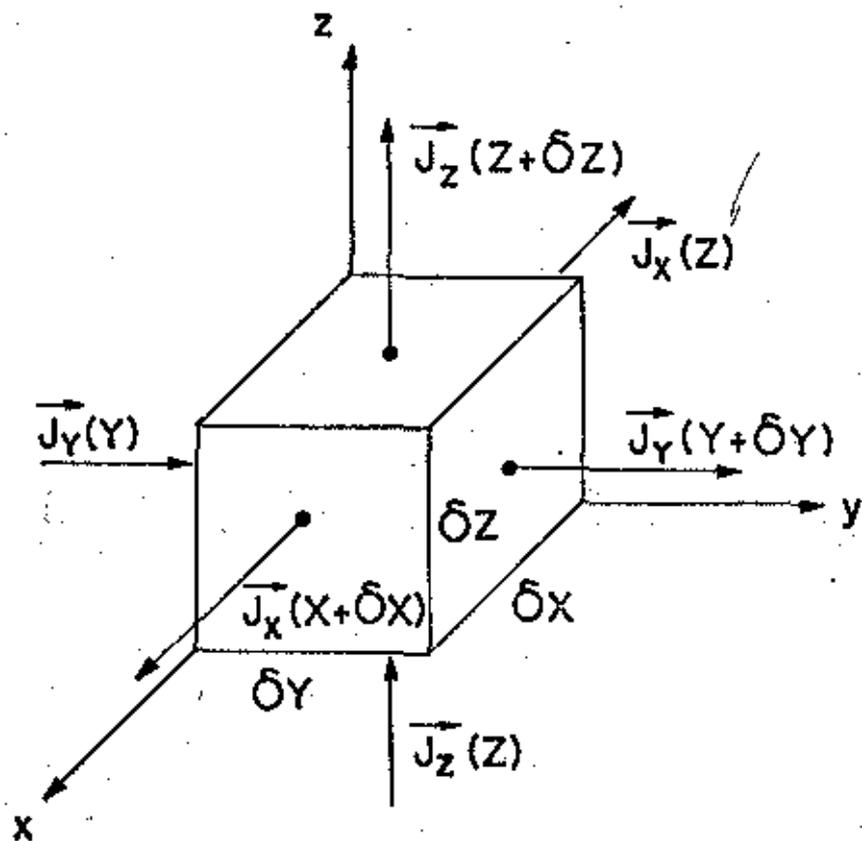


Fig. AI.1

Fluxo de calor no elemento de volume

APÊNDICE I

EQUAÇÃO DE DIFUSÃO TÉRMICA

Tomamos um elemento de volume $\delta V = \delta x \delta y \delta z$ no espaço onde existe um fluxo \vec{J} e uma fonte F de calor. A Fig. A1.1 mostra este elemento de volume com os vetores do fluxo de calor. O fluxo de calor \vec{J} é definido como a quantidade que atravessa uma unidade de área perpendicular ao fluxo por unidade de tempo. Definimos a fonte F como a quantidade de calor criada por unidade de volume por unidade de tempo.

A quantidade de calor que entra no elemento de volume δV , no intervalo de tempo δt devido ao fluxo, \vec{e} :

$$\delta Q_e = J_x(x) \delta y \delta z \delta t + J_y(y) \delta x \delta z \delta t + J_z(z) \delta x \delta y \delta t$$

a que sai :

$$\delta Q_s = J_x(x + \delta x) \delta y \delta z \delta t + J_y(y + \delta y) \delta x \delta z \delta t + J_z(z + \delta z) \delta x \delta y \delta t$$

O calor criado no elemento de volume δV no intervalo de tempo δt devido à fonte, \vec{e} :

$$\delta Q_F = F \delta V \delta t$$

A energia interna armazenada no elemento de volume V no tempo δt , \vec{e} :

$$\delta u = (\rho \delta V) c \delta T$$

onde ρ é densidade de massa no meio, c o calor específico e δT a variação de temperatura que ocorreu no intervalo de tempo δt .

Pelo balanço de energia temos:

$$\delta Q_e - \delta Q_s + \delta Q_F = \delta u$$

Usando o fato de que $J_i(x_i) - J_i(x_i + \delta x_i) = -\frac{\partial J_i}{\partial x_i} \delta x_i$, cancelando δV e dividindo tudo por δt , obtemos:

$$\nabla \cdot \vec{J} + \rho c \frac{\partial T}{\partial t} - F = 0$$

Sabendo que o fluxo de calor é proporcional ao gradiente de temperatura, ou seja

$$\vec{J} = -K \nabla T$$

onde K é a condutividade térmica, obtemos:

$$\nabla^2 T - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} + F = 0$$

onde $\alpha = K/(\rho c)$ e o chamado coeficiente de difusão térmica ou difusividade térmica.

APÊNDICE II

RESSONÂNCIA DE HELMHOLTZ

A ressonância de Helmholtz ocorre quando temos um determinado volume de ar conectado a um duto, com as dimensões do sistema sendo muito pequenas quando comparadas ao comprimento de onda do som na frequência em questão. A Fig. AII. 1a mostra esta situação e a Fig. AII. 1b mostra o equivalente mecânico desta situação. O gás que está no duto funciona como uma massa única, e o gás fechado no volume V_0 , fornece a força restauradora para o sistema oscilar. A dissipação é dada pela viscosidade do gás do duto. Supondo uma expansão adiabática, a força restauradora será dada por:

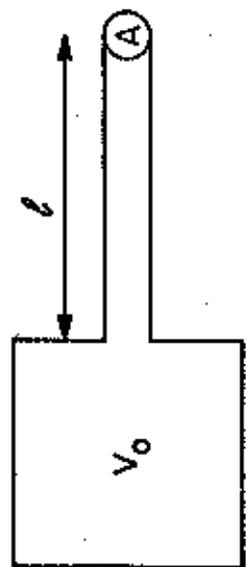
$$F_{rest} = \frac{\gamma P_0}{V_0} (Ax) \quad \text{AII.1}$$

onde $\gamma = C_p/C_v$ e P_0 a pressão de equilíbrio. A força de atrito é dada por⁽¹⁾:

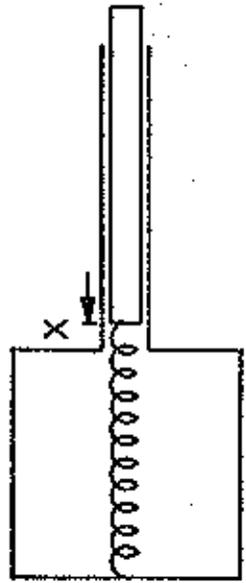
$$F_{at} = \frac{8\pi\eta\ell}{A} \frac{d}{dt} (Ax) \quad \text{AII.2}$$

onde η é a viscosidade do gás. Logo, a equação das forças para o sistema pode ser escrita como:

$$\frac{\rho\ell}{A} \frac{d^2}{dt^2} (Ax) + \frac{8\pi\eta\ell}{A^2} \frac{d}{dt} (Ax) + \frac{v_s^2 \rho}{V_0} (Ax) = 0 \quad \text{AII.3}$$



(a)



(b)

Fig. A II . I

Configuração de Helmholtz

onde usamos o fato de que a velocidade do som é dada por $v_s = \sqrt{\gamma P_0 / \rho}$. Esta equação é análoga a de um circuito RLC. Podemos assim, passar para o circuito elétrico equivalente com as seguintes equivalências.

$$\begin{aligned} Q &\rightarrow Ax \\ u &\rightarrow \delta p \\ R &\rightarrow 8\pi\eta\ell/A^2 \\ L &\rightarrow \rho\ell/A \\ C &\rightarrow V_0/(v_s^2\rho) \end{aligned}$$

Neste caso, a frequência de ressonância será dada por:

$$\omega_R = \frac{1}{\sqrt{LC}} = \frac{v_s}{\sqrt{\ell V_0}/A} \quad \text{AII.4}$$

Oscilação Forçada

Se o volume V_0 é forçado por um pistão, como mostra a Fig. AII.2 (este é o caso da fotoacústica), a força na massa de ar dentro do duto será dada por:

$$F = \frac{\gamma P_0}{V_0} A (A_0 x_0 - Ax)$$

Que leva à equação:

$$\frac{\rho\ell}{A} \frac{d^2}{dt^2} (Ax) + \frac{8\pi\eta\ell}{A^2} \frac{d}{dt} (Ax) + \frac{v_s^2\rho}{V_0} (Ax) = \frac{v_s^2\rho}{V_0} (A_0 x_0) \quad \text{AII.5}$$

Esta equação é a mesma do circuito equivalente da Fig. AII.3,

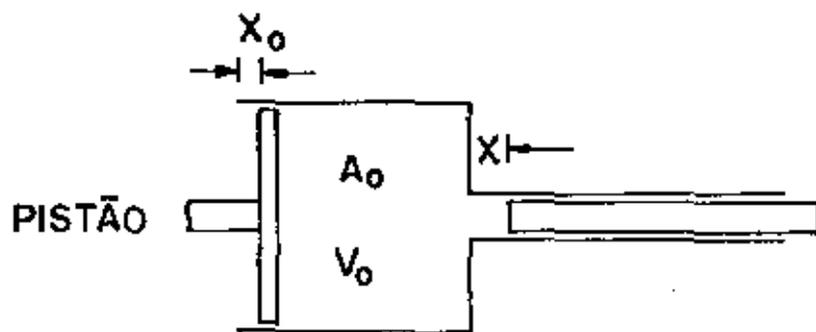


Fig. AII. 2

Oscilação forçada na configuração de Helmholtz

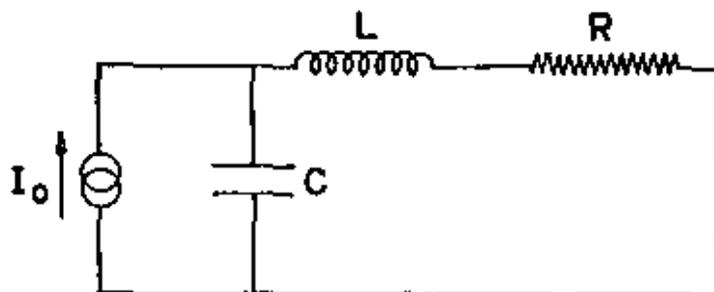


Fig. AII.3

Circuito equivalente da oscilação forçada

com $I_0 = A_0 x_0$. Se o duto não está aberto, mas conectado em outro volume, como mostra a Fig. AII.4, a força será dada por:

$$F = \gamma P_0 A \left[\frac{(A_0 x_0 - Ax)}{V_1} - \frac{Ax}{V_2} \right]$$

e a equação ficará:

$$\frac{\rho l}{A} \frac{d^2}{dt^2}(Ax) + \frac{8\pi\eta l}{A^2} \frac{d}{dt}(Ax) + \left(\frac{v_s^2 \rho}{V_1} + \frac{v_s^2 \rho}{V_2} \right)(Ax) = \frac{v_s^2 \rho}{V_1}(A_0 x_0)$$

AII.6

cujo circuito equivalente é mostrado na Fig. AII.4. A frequência de ressonância, neste caso, será dada por:

$$\omega_R = \frac{1}{\sqrt{L C_{eq}}} = \frac{v_s}{\sqrt{\frac{l}{A} \left(\frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} \right)}} \quad \text{AII.7}$$

onde $C_{eq} = C_1 C_2 / (C_1 + C_2)$.

Comportamento com a Frequência

Desejamos saber qual o comportamento da pressão nos volumes V_1 e V_2 , ou seja, as tensões elétricas nos capacitores C_1 e C_2 , em função da frequência. Para isto, supomos a fonte de corrente gerando uma corrente alternada da forma:

$$I = I_0 e^{i\omega t}$$

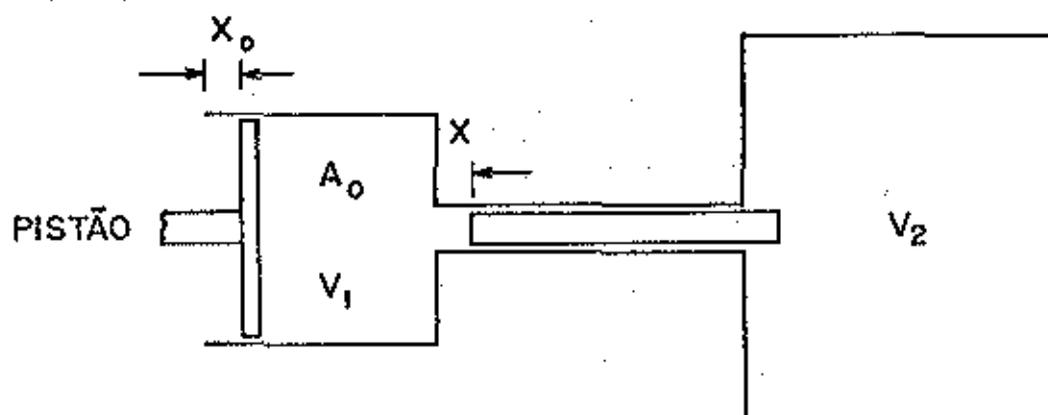


Fig. A II . 4

Configuração de Helmholtz com dois volumes

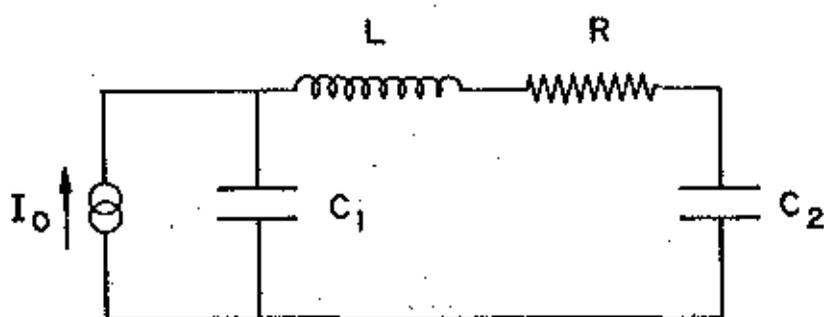


Fig. A II . 5

Circuito equivalente para a configuração da Fig. AII.4

I_0 pode ser obtido da fórmula I.14a no cap. I, lembrando que

$I = \frac{\partial}{\partial t}(A_0 \delta x_0)$ e vale:

$$I_0 = \frac{(1+i)}{2} \frac{A_0 \omega \mu g}{I_0} g$$

As tensões nos dois capacitores valem:

$$V_{C1} = \frac{-\frac{i}{\omega C_1} [R + i(\omega L - \frac{1}{\omega C_2})]}{R + i(\omega L - \frac{1}{\omega C_1} - \frac{1}{\omega C_2})} I_0$$

$$V_{C2} = \frac{\frac{-1}{\omega^2 C_1 C_2}}{R + i(\omega L - \frac{1}{\omega C_1} - \frac{1}{\omega C_2})} I_0$$

Se $\omega \ll \omega_R$, as duas tensões são iguais e valem:

$$V_{C1} = V_{C2} = \frac{-i I_0}{\omega(C_1 + C_2)}$$

Esta expressão é equivalente a de uma célula única cujo volume é a soma dos respectivos volumes, V_1 e V_2 .

Se $\omega = \omega_R$, V_{C1} e V_{C2} serão dados por:

$$V_{C1} = \frac{I_0}{\omega^2 C_1^2 R}$$

$$V_{C2} = \frac{-I_0}{\omega^2 C_1 C_2 R}$$

As duas tensões são máximas e estão defasadas de π .

Se $\omega \gg \omega_R$, teremos:

$$V_{C1} = \frac{-i I_0}{\omega C_1}$$

$$V_{C2} = \frac{i I_0}{\omega^3 L C_1 C_2}$$

Neste caso, V_{C1} é idêntico ao caso de uma célula única de volume V_1 , e V_{C2} cai rapidamente a zero. Nesta situação tudo se passa como se o duto que conecta os respectivos volumes não existisse.

Ordem	IF
Proj.	
Aut.	
Local	D. de G. G.
Data	3/9/85