

"ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA EM GASES NA
REGIÃO DOS 10 μ m".

DANIEL PEREIRA

Orientador: Prof.Dr. Artêmio Scalabrin.

Trabalho apresentado ao Instituto de Física "Gleb
Wataghin" da UNICAMP como parte dos pré-requisitos à
obtenção do Título de Mestre em Ciências.

ã memõria de seu JOÃO, meu pai,
e a dona CIDA, minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Artêmio pela amizade, orientação e estímulo constantes que determinaram e possibilitaram a realização deste trabalho.

Ao Eng^o C.H. de Brito Cruz pela amizade, inúmeras discussões, sugestões e ajuda no laboratório.

Ao Prof. C.A. da Silva Lima pela amizade, interesse e sugestões apresentadas durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. H.L. Fraquito pela amizade, discussões e minha "Iniciação à Ciência".

Ao Prof. C. Lenz pelas medidas com o microfone "Brüel & Kjaer".

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq e ao CNEN (Convênio CTA-UNICAMP) pelo suporte financeiro.

Índice	1
Legenda das figuras.....	x
Resumo.....	v
Capítulo I - <u>O Efeito fotoacústico em gases</u>	1
I - 1. Histórico.....	1
I - 2. Princípios Básicos.....	2
I - 3. Análise da Conversão de Luz em Som.....	4
I - 3.1. Absorção de Radiação Infravermelha por um Gás.....	4
I - 3.2. A Geração do Sinal.....	11
I - 3.3. O Sinal Acústico.....	15
I - 3.4. A Detecção do Sinal.....	19
Capítulo II - <u>Sistemas Fotoacústicos</u>	25
II - 1. Caracterização de um Sistema Fotoacústico.....	25
II - 2. Maximização do Sinal Fotoacústico.....	33
II - 2.1. Dependência do Sinal com a Pressão.....	34
II - 2.2. Dependência do Sinal com a Frequência de Modulação.....	42
II - 2.3. Dependência do Sinal com a Potência Incidente.....	52
II - 3. Minimização do Ruído.....	53
II - 4. Maximização da Razão (S/N): Aumento do Sinal Fotoacústico e Diminuição do Ruído de Fundo.....	56
Capítulo III - <u>Espectroscopia Fotoacústica</u>	64
III - 1. Possível Aplicação do "Duplo Ressonador Diferencial de Helmholtz" para Monitoração de Poluentes Atmosféricos.....	65
III - 2. Espectro Fotoacústico de Absorção de Moléculas Infravermelho - Ativas.....	69
IV. - 3. Medida Fotoacústica de Transferência de Energia Vibracional - Translacional Usando um Pulso do laser de CO ₂	80
<u>Conclusão</u>	84
Apêndice I - Solução da equação de onda na presença de uma fonte de calor.....	88
Apêndice II- Cálculo do fator de qualidade Q.....	95
Referências.....	97

- Fig. 1- a) Arranjo experimental simplificado de um sistema fotoacústico. b) Passos para a geração do sinal fotoacústico²².
- Fig. 2- Representação esquemática das taxas de emissão e absorção para uma transição vibracional.
- Fig. 3- Modos de oscilação longitudinais, azimutais e radiais de uma cela cilíndrica²¹.
- Fig. 4- Modelo elétrico do microfone de condensador e amplificador, com fontes de ruído associados²⁸.
- Fig.5-a)Especificações do microfone "Bruel & Kjaer".
- Fig.5-b)Curva comparativa do microfone B & K e comercial: razão do sinal do microfone B & K pelo comercial em função da frequência.
- Fig.6- Cela fotoacústica de vidro: comprimento $l = 6,3$ cm e raio $a = 0,5$ cm.
- Fig.7- Arranjo experimental do sistema fotoacústico usando a cela da fig. 6
- Fig.8- Curvas características do sistema fotoacústico: a) linearização do sinal, b) resposta da cela em função da frequência de modulação da luz incidente.
- Fig.9-10 Dependência do sinal fotoacústico com a pressão: gás absorvedor CH_3OH (10 Torr), gás auxiliar: He(fig.9), Ar(fig.10).
Frequência: 33 Hz.
- Fig.11-12-Dependência do sinal fotoacústico com a pressão : gás absorvedor CH_3OH (10 Torr) gás auxiliar: N_2 (fig.11), CO_2 (fig.12).
Frequência: 33 Hz.
- Fig.13-Variação do sinal fotoacústico com a pressão quando mudamos a frequência de modulação de $f = 33\text{Hz}$ para $f = 190$ Hz para N_2 como gás auxiliar.
- Fig.14-Cela fotoacústica com geometria apresentando ressonância de Helmholtz.

Fig.15-Curva característica da cela da fig.14, em função da frequência de modulação da luz incidente.

Fig.16-Ressonador de Helmholtz usando duas celas idênticas à da fig. 6 conectadas por um tubo de comprimento L e seção σ

Fig.17-Curva característica do ressoador de Helmholtz para L=17.0 cm

Fig.18-Curva característica do ressoador de Helmholtz para L=25. cm

Fig.19-Curva característica do ressoador de Helmholtz para L=65. cm

Fig.20-Curva característica do ressoador de Helmholtz para L=105. cm

Fig.21-Espectro fotoacústico de absorção nas janelas de KBr;

a) linearização do sinal b) sinal fotoacústico em função da linha de bombeio do laser de CO₂.

Fig.22- Subtrator de sinal

Fig.23-Duplicação aproximada do sinal fotoacústico quando uma medida diferencial é feita no ressoador de Helmholtz para L=17.0 cm.

Fig.24-Aumento do sinal fotoacústico de absorção nas janelas: 1-para cela da fig.6; b-para o ressoador da Fig.16, c-para a medida diferencial feita no ressoador da Fig.16.

Fig.25- Espectro fotoacústico de absorção do "Etanol hidratado" (20%) em função da frequência de modulação da luz incidente.

Fig.26- a) linearização do sinal fotoacústico para o "Etanol hidratado" (20%), (Condutividade térmica);

Fig.26- b) Espectro fotoacústico de absorção do EtOH a uma pressão de 7.5 Torr e frequência de modulação 35 Hz (sinal fotoacústico em função da linha de bombeio do laser CO₂). F é o fator multiplicativo do valor da coordenada $y =$ sinal fotoacústico normalizado.

Fig.27-Espectro fotoacústico de absorção do N₂ quando a ele se adiciona H₂ até pressão atmosférica (720 Torr) e frequência de modulação de 35 Hz (sinal fotoacústico em função da linha de bombeio do laser CO₂). F é fator multiplicativo do valor da coordenada Y = sinal fotoacústico normalizado.

Fig.28-Espectro fotoacústico de absorção do Etanol puro a 7.5 Torr e frequência de modulação $f = 35$ Hz (sinal fotoacústico em função da linha de bombeio do laser de CO₂). F é o fator multiplicativo da coordenada $y =$ sinal fotoacústico normalizado.

Fig.29-Linearização do sinal fotoacústica do Etanol: Sinal fotoacústico em função da potencia incidente. Pressão 7.5 Torr.

Fig.30-Linearização do sinal fotoacústico do CH₃OH: Sinal fotoacústico em função da potência incidente. Pressão 7.5 Torr

Fig.31-Espectro fotoacústica do metanol, CH₃OH, (7.5 Torr). Sinal fotoacústico em função da linha de bombeio do laser de CO₂. F é o fator multiplicativo da coordenada $Y =$ sinal fotoacústico normalizado. Frequência de modulação $f=35$ Hz.

Fig.32-Linearização dos sinais fotoacústicos: a) sinal fotoacústico do CF₄ em função da potência incidente. Pressão: 7.5 Torr.
b) sinal fotoacústico do SF₆ em função da potência incidente. Pressão: 7.5 Torr.

Fig.33-Espectro fotoacústico do tetra fluoreto de Carbono CF₄, (7.5 Torr). Sinal fotoacústico em função da linha de bombeio do laser de CO₂. F é o fator multiplicativo da coordenada $Y =$ sinal fotoacústico normalizado. Frequência de modulação $f=35$ Hz.

Fig.34-Espectro fotoacústico do SF₆ (7.5 Torr). Sinal fotoacústico em função da linha de bombeio do laser de CO₂. F é o fator multiplicativo da coordenada $Y =$ sinal fotoacústico normalizado. Frequência de modulação $f=35$ Hz.

Fig.35-Representação esquemática do pulso de radiação e o subseqüente pulso de pressão³⁵.

Fig.36-Traço do osciloscópio para pulso de pressão do SF₆ a 1 Torr, e pulso de laser de CO₂ de 3.5 ns e potência de pico incidente de 200 W.

Fig.37-Traço do osciloscópio para pulso de pressão do SF₆ a 1.7 Torr e pulso de laser de CO₂ de 100ns e potência de pico incidente de 1000W.

RESUMO

Apesar de há um século o efeito fotoacústico ser conhecido, o interesse por ele está sempre se renovando, e aumentando o seu campo de utilização. Partindo dessa idéia, decidimos no capítulo I, apresentar um breve histórico e o desenvolvimento teórico com dedução de algumas fórmulas básicas desde a absorção de luz pelo gás até a detecção do sinal acústico gerado, e um número razoável de referências que, sem nos iludirmos com a perspectiva de uma análise completa ser feita; cremos possa ajudar pesquisadores que queiram iniciar estudos nesta área.

No capítulo II apresentamos dados característicos dos sistemas fotoacústicos utilizados por nós, e a discussão e sugestão de formas de se fazer a maximização da razão sinal/ruído, (S/N), sendo apresentada uma configuração que elimina o sinal fotoacústico espúrio proveniente da absorção de luz do feixe incidente pelas janelas da cela, que já há muito era o fator limitante na sensibilidade de sistemas fotoacústicos gasosos.

No capítulo III mostramos a viabilidade desses sistemas serem utilizados como monitores de poluentes atmosféricos, através de dados espectroscópicos obtidos. Apresentamos também o espectro fotoacústico de absorção do CH_3OH , CH_3CH_2OH , $CH_3CH_2OH + N_2$, $CH_3CH_2OH + H_2O$, CF_4 e SF_6 . Medidas do tempo de relaxação molecular do nível ν_3 do SF_6 também são realizadas.

Abstract

Although the photoacoustic effect has been known for a century, its interest keeps on renewing and increasing the range of its applications. Starting from this point we decided to present in chapter I a brief historical introduction together with a theoretical explanation containing the deduction of some of the basic equations, beginning with the absorption of light by the gas and up to the generation of the acoustic signal. We also list a reasonable number of references which can be of help to researchers who are beginning to work in this field.

In Chapter II we present the characteristics of the photoacoustic systems we built, with a discussion and suggestions on methods to maximise the signal to noise ratio. We present a configuration which eliminates the spurious photoacoustic signal generated by the absorption of light by the cell windows, which has been for a long time the limiting factor in the sensitivity of gaseous photoacoustic systems.

In chapter III we show the possibility of utilization of such systems as atmospheric pollutants monitors, with a collection of spectroscopic data obtained. We also present the photoacoustic spectra of CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{N}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, CF_4 and SF_6 . Relaxation time measurements of the ν_3 level of SF_6 were also realized.

Capítulo I - EFEITO FOTOACÚSTICO EM GASES

I.1 - HISTÓRICO

Em 1880, Alexander Graham Bell¹ observou que som audível podia ser produzido expondo um gás, contido num recipiente fechado a volume constante, transparente, à radiação infravermelho proveniente da luz solar modulada em intensidade. Ele explicou que parte da radiação incidente é absorvida pelo gás e transformada em calor, que faz com que haja um aumento na pressão dentro do recipiente. Uma modulação periódica da intensidade da radiação incidente, então, produz uma componente alternada da pressão que torna-se audível para modos próprios dos parâmetros experimentais. Bell percebeu a possibilidade de usar o efeito para a investigação do espectro de absorção de gases e vapores, propondo o nome de "Espectrofone" para o instrumento construído para esse fim, e de "Efeito Optoacústico" para essa geração de som por incidência de luz modulada numa amostra.

Em 1881 um número de estudos foram realizados com o Espectrofone por Bell², Mercadier³, Preece⁴, Roentgen⁵ e Tyndal⁶, mas a partir daí o efeito passou a ser aceito como uma curiosidade; devido em parte à inconveniência de se trabalhar com a luz solar e das baixas intensidades obtidas com as outras fontes de luz; sem interesse prático e então esquecido. Mais de meio século passou-se até que o Efeito Optoacústico em gases fosse reexaminado por Veingerov⁷, que construiu o primeiro instrumento de medidas de concentrações gasosas baseado nesse efeito, reativando assim o interesse em experimentos sobre análises quantitativas e qualitativas de misturas gasosas, sendo construídos então os detetores pneumáticos usados como analisadores de gases ou simplesmente como detetores para longos comprimentos de onda da radiação infraver

melho (cela de Colay⁸).

No entanto, foi mesmo com o advento dos lasers, utilizados como fonte de radiação óptica coerente e monocromática, que o Efeito Optoacústico foi "redescoberto" tendo realmente um grande desenvolvimento, beneficiando-se do aumento do brilho espectral disponível com os lasers comparado com fontes incoerentes convencionais, mostrando-se uma técnica espectroscópica alternativa muito sensível e precisa, com uma gama de aplicações bastante diversificada. O primeiro experimento utilizando um laser como fonte da radiação incidente num Espectrofone foi realizado por Kerr e Atwood⁹, que mediram um fraco espectro de absorção de uma linha de vapor de H₂O com pico de absorvidade de $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ e em misturas de CO₂-N₂ de $1,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$. Em 1971 Kreuzer¹⁰ realizou o primeiro experimento em medidas de concentrações ultra baixas de gases usando um Espectrofone e um laser, conseguindo uma sensibilidade de 10^{-8} partes de metano em ar, utilizando um laser de He-Ne em $3.39 \mu\text{m}$ de 15 mW de potência.

A partir daí o "Efeito Optoacústico" passou a ser chamado alternativamente de "Efeito Fotoacústico" por ser uma maneira de se evitar possíveis enganos com o "Efeito Acusto-Óptico" usado em moduladores lasers; e numerosos outros trabalhos utilizando-se o Efeito Fotoacústico tem sido realizados para se melhorar o limite de sensibilidade do método, sendo o melhor resultado obtido até agora o conseguido por Patel¹¹ que mediu coeficientes de absorção de 10^{-10} cm^{-1} .

1.2 - PRINCIPIOS BÁSICOS

A figura 1 ilustra um arranjo simples para se estudar o Efeito Fotoacústico em gases e os passos para a geração do sinal fotoacústico e sua detecção. (O mecanismo e a análise do Efeito Fo

toacústico em sólidos pode ser visto com mais detalhes no artigo de Rosencwaig e Gersho¹² ou no livro de Rosencwaig¹³).

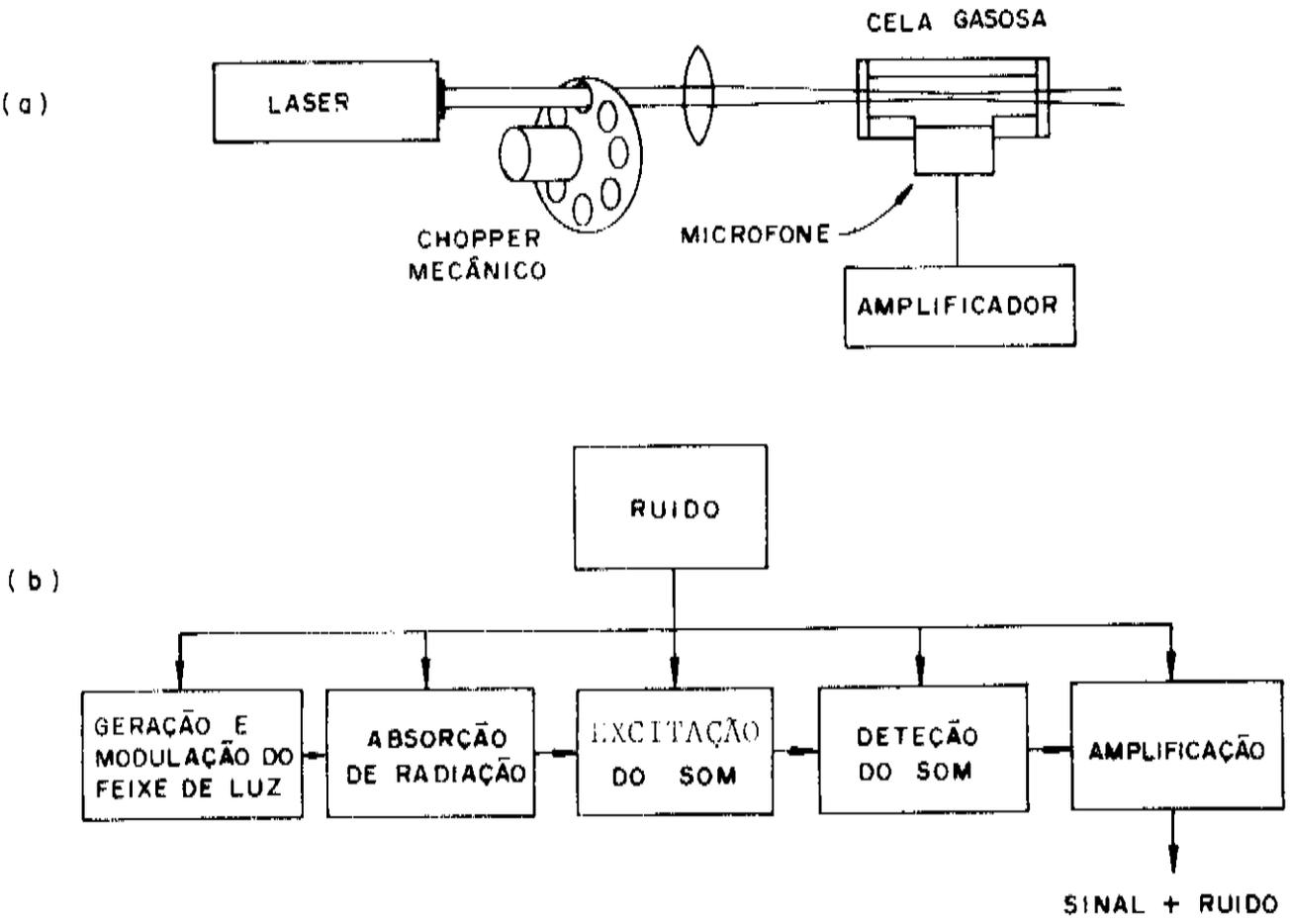


Fig. 1- a) Arranjo experimental simplificado de um sistema fotoacústico. b) Passos para a geração do sinal fotoacústico²².

A luz proveniente da fonte de radiação é modulada em intensidade, normalmente por um "chopper" mecânico, antes de alcançar a cela, fechada por janelas transparentes à radiação incidente, de volume constante contendo a amostra gasosa. Se o gás absorve parte dessa luz, uma parte dessa energia absorvida será convertida em movimento translacional aleatório das moléculas do gás, isto é, calor, fazendo com que haja uma variação de temperatura na

cela. Essa variação de temperatura na cela a volume constante tem associada a ela uma variação de pressão através da equação de gás ideal $pV = nRT$ para n moles do gás. Então se o gás responde rapidamente, a pressão na cela muda de acordo com a modulação da intensidade do feixe incidente produzindo então, uma onda de som que pode ser detectada por um microfone localizado dentro da cela, seguindo-se usualmente uma amplificação e outros processos eletrônicos desse sinal.

Claramente se a fonte de luz tem uma largura de linha estreita e pode ser variada em comprimento de onda, é possível obter-se o espectro fotoacústico do gás, desde que a onda de som é produto somente da absorção. Esse espectro fotoacústico é o complemento do espectro de excitação fluorescente pois corresponde à parte da energia absorvida que é não radiada.

1.3 - ANÁLISE DA CONVERSÃO DE LUZ EM SOM

Nesta seção descrevemos com maiores detalhes a conversão de luz em som na cela fotoacústica, ainda considerando o arranjo da figura 1 e os passos ali apresentados. Assume-se o feixe emitido pela fonte colimado e uniforme em intensidade através de seu diâmetro e modulado a uma frequência ω antes de entrar na cela contendo o gás absorvente que produzirá o sinal fotoacústico. A largura espectral da radiação incidente é estreita comparada à largura de linha do alargamento colisional da transição de absorção, sendo, portanto, tratada como monocromática. Assume-se também que a cela seja fechada por janelas não absorventes.

1.3.1 - ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHO POR UM GÁS

O primeiro passo que ocorre na geração do sinal fotoacústico é a absorção de energia do feixe de luz modulado. Essa ener

gia absorvida produz uma fonte de calor que varia periodicamente ' no r \hat{a} s atuando como uma fonte de som.

Fazendo a intensidade do feixe de luz ser dado por $I(\hat{r}, t)$ em $\text{ergs cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, com \hat{r} descrevendo a posi \hat{c} o e t o tempo, e fazendo a fonte de calor produzido por esse feixe ser $H(\hat{r}, t)$ tendo dimens \hat{o} es de pot \hat{e} ncia por unidade de volume ($\text{erg cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) temos, nas condi \hat{c} o \hat{e} s experimentais mais comuns* que H est \hat{a} relacionada com I por uma constante α :

$$H = \alpha I$$

onde α \hat{e} o coeficiente de absor \hat{c} o, tendo dimens \hat{o} es de cm^{-1} .

Essa equa \hat{c} o \hat{e} \hat{e} v \hat{a} lida sob duas condi \hat{c} o \hat{e} s: 1- I \hat{e} sufici \hat{e} entemente fraca tal que a transi \hat{c} o de absor \hat{c} o n \hat{a} o \hat{e} saturada' e 2- que a varia \hat{c} o temporal de I \hat{e} muito menor que a taxa de transfer \hat{e} ncia de energia absorvida pela transi \hat{c} o em calor. Se a primeira condi \hat{c} o \hat{e} n \hat{a} o \hat{e} satisfeita, a rela \hat{c} o entre H e I n \hat{a} o \hat{e} linear. Se a segunda for a condi \hat{c} o \hat{e} n \hat{a} o satisfeita ent \hat{a} o a cons \hat{t} ante deve ser reposta por um termo que \hat{e} dependente da frequ \hat{e} ncia de modula \hat{c} o. Se ambas as condi \hat{c} o \hat{e} s n \hat{a} o forem satisfeitas en \hat{t} o o comporta \hat{m} ento pode ser muito complexo e efeitos qu \hat{a} nticos coerentes podem ser importantes e n \hat{a} o ser \hat{a} o discutidos' neste trabalho.

Na aus \hat{e} ncia de efeitos qu \hat{a} nticos o tratamento proposto por Kaiser¹⁴ e Kreuzer¹⁰ \hat{e} adequado para conectar H e I e ser \hat{a} seguido por n \hat{o} s. Nesse tratamento, a intera \hat{c} o entre a radia \hat{c} o incidente e as mol \hat{e} culas absorvedoras \hat{e} tratada pela aproxima \hat{c} o da equa \hat{c} o de taxa¹⁵, que \hat{e} v \hat{a} lida desde que as taxas de transi \hat{c} o sejam sempre menores comparadas \hat{a} s de colis \hat{o} es entre as mol \hat{e} culas.

O processo de absor \hat{c} o no infravermelho ocorre entre um particular n \hat{i} vel rotacional do estado vibracional fundamental e

(*) I suficientemente baixa, e com varia \hat{c} o temporal pequena.

um nível rotacional de um estado vibracional excitado, sendo mostrado na figura 2.

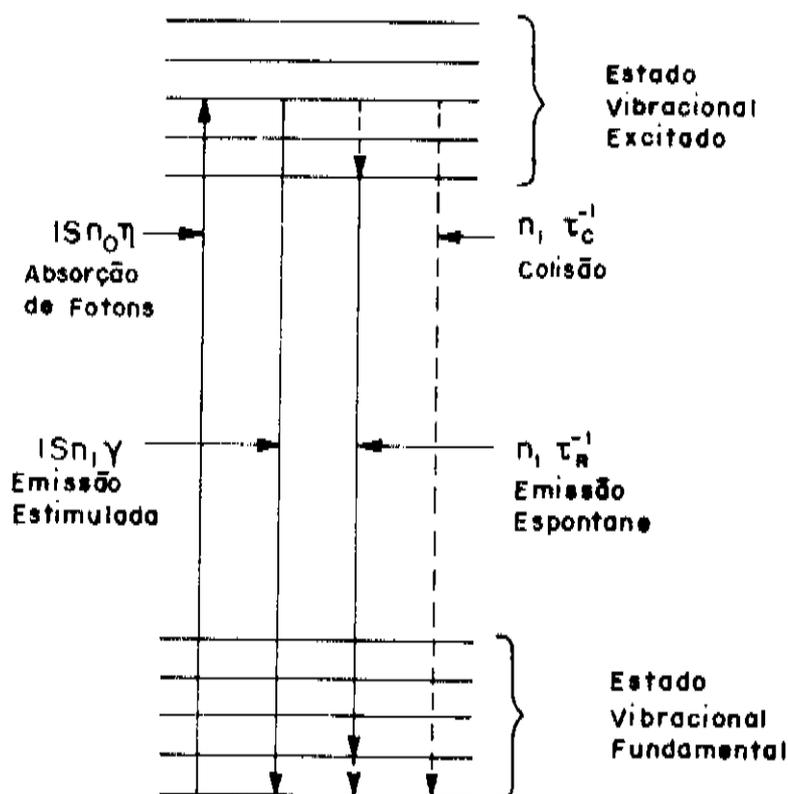


Fig. 2- Representação esquemática das taxas de emissão e absorção para uma transição vibracional.

Para descrever-se o Efeito Fotoacústico a equação de taxa deve primeiro ser resolvida para dar a população do estado superior, que é obtida pelas quatro transições principais mostradas na figura 2. Assumimos que existem N moléculas absorvedoras' por unidade de volume e que n_0 dessas moléculas estão no estado vibracional fundamental e n_1 no primeiro estado vibracional excitado, e, por simplicidade, que os estados são não degenerados sendo a presença de outro estado vibracional ignorada visto que ele estará depopulado à temperatura ambiente, não sendo também, populado por transferência de energia do primeiro excitado. A temperatura e a energia rotacional do menor estado vibracional determinará a probabilidade η de uma molécula desse estado estar também no estado rotacional menor estado da transição. Fazendo-se γ ser a probabilidade que uma molécula do estado vibracional superior

estãrtambem no rotacional superior da transiçãõ e o fluxo de radiação ser I (fotons $h\nu/cm^2$) e a transiçãõ de absorçãõ ter uma intensidade de linha S_ν com largura de linha $\Delta\nu$, entãõ a taxa de transiçãõ induzida por radiaçãõ do estado mais baixo para o mais alto é:

$$(I n S_\nu n_0) / (\pi \Delta\nu h\nu) \quad (2)$$

onde S_ν é definido como a integral da seçãõ de choque de absorçãõ

$$S_\nu = \int_0^\infty \sigma(\nu) d\nu \quad (3)$$

Fazendo $S = S_\nu / (\pi \Delta\nu h\nu)$ com ν a freqüência de ressonância da transiçãõ temos que (2) vem:

$$I S n n_0 \quad (4)$$

e a taxa de transiçãõ induzida por radiaçãõ do estado superior para o inferior é

$$I S \gamma n_1 \quad (5)$$

Em adiçãõ às transições induzidas por radiaçãõ, o estado superior irã relaxar para o inferior por emissãõ espontânea de radiaçãõ e por transições induzidas por colisãõ. A taxa de transiçãõ induzida por colisãõ do estado superior serã escrita como:

$$f_{10} n_1 \quad (6)$$

e do inferior para o superior por

$$f_{01} n_0 \quad (7)$$

Desde que no equilibrio $n_1 = n_0 \exp(-\epsilon/kT)$, onde ϵ é a diferençã de energia entre os dois estados envolvidos na transiçãõ e T a temperatura translacional do gás, e desde que no equilibrio

$$f_{01} n_0 = f_{10} n_1 \quad (8)$$

então

$$f_{01} = f_{10} \exp(-\epsilon/kT) \tag{9}$$

O estado vibracional superior pode também decair por emissão de radiação e assumindo-se que o estado vibracional excitado tem um único tempo de vida τ_R , que implica em assumirmos que os estados rotacionais estão em equilíbrio térmico nesse estado vibracional, a taxa de transição por emissão é:

$$n_1 / \tau_R \tag{10}$$

Combinando as expressões (4), (5), (6), (7) e (10) temos a equação de taxa:

$$\frac{dn_1}{dt} = \left\{ I S \eta n_0 + f_{01} n_0 - I S \gamma n_1 - f_{10} n_1 - n_1 / \tau_R \right\} \tag{11}$$

Em geral para transições vibracionais à temperatura ambiente $\epsilon \gg kT$ sendo válido, então, assumirmos $\exp(-\epsilon/kT) \ll 1$ ou que $f_{01} \approx 0$, e considerando $f_{10} \approx \tau_c^{-1}$ com τ_c o tempo de vida colisional a equação (11) vem:

$$\frac{dn_1}{dt} = - n_1 \left\{ I S \beta + \tau_c^{-1} + \tau_R^{-1} \right\} + N I S \eta \tag{12}$$

com $N = n_0 + n_1$ e $\beta = \eta + \gamma$. Essa equação pode ainda ser reescrita de uma forma mais simples introduzindo-se a quantidade

$$\frac{1}{\tau} = I S \beta + \frac{1}{\tau_c} + \frac{1}{\tau_R} \tag{13}$$

que é o tempo de vida do estado excitado incluindo efeitos de absorção e emissão induzidos por radiação. Temos portanto a equação (12) como:

$$\frac{d n_1}{dt} = - \frac{n_1}{\tau} + N I S \eta \tag{14}$$

cuja solução discute-se a seguir.

Se I é constante temos que a solução de (14) vem:

$$n_1 = N I S \eta \tau \left[1 - \exp(-t/\tau) \right] \tag{15}$$

onde o segundo termo de (15) representa um transiente que irá se anular para $t \gg \tau$. Substituindo I em (15) com $t \gg \tau$ temos:

$$\frac{n_1}{N} = \frac{I S \eta}{I S \beta + \tau_c^{-1} + \tau_r^{-1}} \tag{16}$$

que para ser entendida devemos notar que, para pequenas intensidades, ou seja

$$I S \beta \ll \tau_c^{-1} + \tau_r^{-1} \tag{17}$$

temos a população do estado superior proporcional à intensidade do feixe, ou seja

$$n_1 = NI \tag{18}$$

indicando uma região de absorção linear.

Para altas intensidades, ou seja

$$I S \beta \gg \tau_c^{-1} + \tau_r^{-1} \tag{19}$$

temos $n_1 = N (\eta / \beta)$ (20)

que é independente de I , indicando a saturação da transição.

Se a intensidade I for modulada com uma dependência temporal temos (14) como:

$$\frac{d n_1}{dt} = \frac{-n_1}{\tau} + NS \eta (I_0 + I_0 \text{ sen } (\omega t)) \tag{21}$$

onde $I = I_0 (1 + \text{sen } \omega t)$ (22)

que é uma equação diferencial linear de 1ª ordem da forma

$$\frac{dy}{dt} + P(t) y = Q(t)$$

com $P(t) = 1/\tau$ e $Q(t) = NS \eta (I_0 + I_0 \text{ sen } \omega t)$ que tem uma solução do tipo

$$y e^{\int P dt} = \int Q e^{\int P dt} dt + cte$$

que para o nosso caso vem:

$$n_1 e^{\int dt/\tau} = \int (B + B \text{ sen } \omega t) e^{\int dt/\tau} dt + cte$$

com $B = NS \eta I_0$. Temos então:

$$n_1 e^{(t/\tau)} = \int B e^{(t/\tau)} + \int B \operatorname{sen}(\omega t) e^{(t/\tau)} dt + \text{cte}$$

$$n_1 e^{(t/\tau)} = \tau B e^{(t/\tau)} + \tau B e^{(t/\tau)} \frac{\operatorname{sen}(\omega t) - \omega \tau \cos \omega t}{1 + (\omega \tau)^2} + \text{cte}$$

ou

$$n_1 = \tau B + \tau B \frac{\operatorname{sen}(\omega t) - \omega \tau \cos \omega t}{1 + (\omega \tau)^2} + \text{cte} e^{(-t/\tau)}$$

chamando $\tan \phi = \omega \tau$, reescrevemos (26) como:

$$n_1 = \tau B \left(1 + \frac{\operatorname{sen}(\omega t) - (\operatorname{sen} \phi / \cos \phi) \cos \omega t}{1 + (\omega \tau)^2} \right) + \text{cte} e^{(-t/\tau)}$$

$$= \tau B \left(1 + \frac{\cos \phi \operatorname{sen}(\omega t) - \operatorname{sen} \phi \cos \omega t}{\cos \phi [1 + (\omega \tau)^2]} \right) + \text{cte} e^{(-t/\tau)}$$

usando a identidade trigonométrica

$$\operatorname{sen}(a-b) = \operatorname{sen} a \cos b - \operatorname{sen} b \cos a$$

$$e \quad \cos \phi = \frac{1}{(1 + (\tan \phi)^2)^{1/2}}$$

e (27), a equação (29) fica

$$n_1 = \tau B \left(1 + \frac{\operatorname{sen}(\omega t - \phi)}{[1 + (\omega \tau)^2]^{1/2}} \right) + \text{cte} e^{(-t/\tau)}$$

obtendo finalmente a população do nível superior, dependente do tempo como:

$$n_1(t) = N I_0 S \eta \tau \left(1 + \frac{\operatorname{sen}(\omega t - \phi)}{[1 + (\omega \tau)^2]^{1/2}} \right) + \text{cte} e^{(-t/\tau)} \quad (23)$$

Novamente aqui aparece um termo transiente, que para $t \gg \tau$ anula-se. Vamos analisar separadamente os dois primeiros termos de (23): para o primeiro termo que representa a população do estado superior independente do tempo, se temos uma intensidade de I_0 pequena, como em (17), temos

$$n_1 = N I_0 \quad (25)$$

e temos novamente a região de absorção linear. Para grandes intensidades de I_0 , como em (19), temos:

$$n_1 \sim N (\eta / \beta) \quad (26)$$

aparecendo o efeito de saturação em analogia ao caso de I constante.

O segundo termo, que é o mais interessante, mostra que a população do estado superior varia senoidalmente com uma frequência ω , a mesma da modulação da radiação incidente. Existe, porém, uma diferença de fase entre a radiação incidente e a população do estado superior, que vem do tempo de vida finito, τ , do nível superior. Temos portanto, a uma maneira de medirmos esse tempo de vida por uma medida da diferença de fase^{16,17}. Para uma intensidade I_0 pequena nós temos:

$$n_1 \sim N I_0 \text{ sen } (\omega t - \phi) \quad (27)$$

e para I_0 grandes

$$n_1 \sim N(\eta/\beta) \text{ sen}(\omega t - \phi) \quad (28)$$

I.3.2 - A GERAÇÃO DO SINAL

A variação de população do estado superior, para um feixe de luz modulado à frequência ω , deve agora ser relacionada à mudança de pressão dependente do tempo na cela, que originará o sinal acústico. A mudança de pressão vem do calor produzido pelos decaimentos não radiativos ocorridos entre o estado superior e o fundamental, que são convertidos em energia translacional das moléculas.

Ignorando a energia rotacional, temos que a energia

Interna no gás por unidade de volume é dada por:

$$U = \sum_i n_i \epsilon_i + K \quad (29)$$

onde a soma é sobre todos os níveis i e K a energia translacional ou cinética por unidade de volume. Em nosso modelo, simplificado, de 2 níveis temos:

$$U = n_1 \epsilon + K \quad (30)$$

com $\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_0 = h\nu$ e ϵ_0 é tomado $\epsilon_0 = 0$

A variação de energia $\dot{U} = dU/dt$ vem

$$\dot{U} = \dot{n}_1 \epsilon + \dot{K} \quad (31)$$

por conservação de energia, \dot{U} é a diferença entre a energia absorvida e a energia reirradiada. \dot{U} é dada por:

$$\dot{U} = \left[I S \eta n_0 - \left(I S \gamma + \tau_R^{-1} \right) n_1 \right] \epsilon \quad (32)$$

Se fazemos uso agora de (32), (31), e (11) com $f_{01} = 0$ temos a fonte de calor relacionada com a energia translacional por

$$\dot{K} = n_1 \tau_c^{-1} \epsilon \quad (33)$$

que é a taxa de calor gerado por colisões, H . Se compararmos (33) com (1) para n_1 tomado no limite de baixa intensidade e variação temporal de I suficientemente lenta, usando portanto a relação

$$n_1 = \tau_0 S \eta \tau' N \quad (34)$$

$$\text{com } \tau'^{-1} = \tau_c^{-1} + \tau_R^{-1} \quad (35)$$

temos:

$$\alpha = \frac{S \eta}{\pi \Lambda \nu} \tau' N \quad (36)$$

que dá α como função das constantes que descrevem a transição. Esse seria o resultado correto se não tivéssemos relaxação térmica para troca de calor entre a amostra e as paredes da cela, que implica um termo de acréscimo à energia translacional K dado por¹⁰

$$\dot{K} = n_1 \tau_c^{-1} \epsilon - \frac{(K - K_0)}{\tau_r} \quad (37)$$

onde τ_T é o tempo de relaxação térmico e K_0 é o valor de equilíbrio de K consequência da temperatura ambiente T .

Usando agora a equação de gases ideais a volume constante

$$pV = nRT \quad (38)$$

e tomando sua derivada temporal temos:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{nR}{V} \frac{dT}{dt} \quad (39)$$

que pode ser reescrita, usando-se a regra da cadeia e tomando T como a temperatura translacional, como

$$\frac{dp}{dt} = \frac{nR}{V} \frac{dT}{dK} \frac{dK}{dt} \quad (40)$$

Por outro lado temos

$$dK = \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial K}{\partial V} \right)_T dV \quad (41)$$

e como $dV = 0$ e identificando $(\partial K / \partial T)_V = C_V$ temos (40) como

$$\frac{dp}{dt} = \frac{nR}{VC_V} \frac{dK}{dt} \quad (42)$$

e usando agora (37) em (42) e a relação termodinâmica válida para a distribuição de probabilidade associada a qualquer ensemble de Gibbs¹⁸

$$p = \frac{2}{3} K \quad (43)$$

obtemos

$$\frac{dp}{dt} = \frac{nR}{C_V V} \left[\frac{\epsilon n_1}{\tau_c} - \frac{3}{2} \left(\frac{p - p_0}{\tau_T} \right) \right] \quad (44)$$

que resolvida, de forma análoga à equação (21) nos dá

$$p(t) = p_0 + \frac{nR\epsilon}{C_V V \tau_c} \exp(-t/\tau_T) \int n_1(t') \exp(-t'/\tau_T) dt' \quad (45)$$

e se substituirmos $n_1(t')$ por (23) para $t \gg \tau$ obtemos:

$$p(t) = p_0 + \frac{\Lambda}{\tau_c} \exp(-t/\tau) \int_0^t B \tau \left[1 + \frac{\text{sen}(\omega t' - \phi)}{[(1 + (\omega t')^2)]^{1/2}} \right] \exp(-t'/\tau) dt' \quad (46)$$

onde define-se

$$\Lambda = \frac{n p E}{C_v} \quad (47) \quad \text{e} \quad B = \frac{N}{V} \tau_0 S \quad (48)$$

a integral à direita da equação (46) é semelhante à integral resolvida para a equação (22) e portanto, obtemos, como resultado final:

$$p(t) = p_0 + AB \frac{\tau_r \tau}{\tau_c} \left[1 + \frac{\text{sen}(\omega t - \phi - \phi_1)}{[1 + (\omega \tau)^2]^{1/2} [(1 + (\omega \tau_r)^2)]^{1/2}} \right] + \text{cte} \exp(-t/\tau) \quad (49)$$

onde $\tan \phi_1 = \omega \tau_r$ (50) e novamente o termo transiente anula-se para $t \gg \tau$. Note-se que (50) nos permite obter informação do tempo de relaxação térmica para troca de calor entre a amostra e as paredes da cela. Sob condições normais no entanto, τ_r é da ordem de frações de segundo que é grande comparado com τ e então ϕ_1 aproxima-se de $\pi/2$ passando ϕ realmente a ser a mudança de fase mais importante na análise do resultado.

O segundo termo da equação (49) mostra que para uma entrada modulada, existe um aumento constante de pressão dentro da cela. O terceiro termo é o mais importante e mostra que a pressão varia senoidalmente, a uma frequência $\omega/\sqrt{2}$, a mesma da modulação do feixe incidente.

Finalmente notamos que quando $\omega \tau_r > 1 > \omega \tau$, que são as condições normais de operação, o fator determinando a amplitude da componente de pressão modulada, isto é, a amplitude da onda acústica, vem em termos dos parâmetros fundamentais do sistema:

$$AB \frac{\tau}{\tau_c} \frac{1}{\omega} = \frac{n p}{C_v} \frac{\tau_0 N}{\omega V} \text{Shv} \frac{1}{\tau_c} \quad (51)$$

Claramente a amplitude é uma função das propriedades termodinâmicas do sistema (n^0/c_v), dos parâmetros práticos de volume, frequência do chopper e intensidade da luz incidente ($I_0 N/\omega V$) e das propriedades físicas de absorção, energia de transição e tempos de vida envolvidos ($Sh^v \tau/\tau_c$).

1.3.3 - O SINAL ACÚSTICO

Um distúrbio acústico em um gás pode ser descrito por uma pressão acústica $p(\vec{r}, t)$, que é a diferença entre a pressão total P e seu valor médio P_0 :

$$p = P - P_0$$

Associada com a pressão acústica existe uma velocidade acústica $u(\vec{r}, t)$ e uma temperatura acústica $\theta(\vec{r}, t)$ ¹⁹; sendo a velocidade acústica a velocidade do fluido do gás na posição \vec{r} e tempo t causada pelo som e a temperatura acústica a alteração da temperatura de equilíbrio θ do gás causada pelo som.

O calor $u(\vec{r}, t)$ produzido pela absorção de luz gera um sinal acústico que é descrito por:

$$\nabla^2 p - c^{-2} (\partial^2 p / \partial t^2) = - \left[\frac{(\gamma-1)}{c^2} \right] (\partial u / \partial t) \quad (53)$$

onde c é a velocidade do som no meio e γ a razão dos calores específicos do gás a pressão e volume constantes C_p/C_v . Essa expressão não inclui os efeitos de perda acústica produzida por condução de calor e viscosidade que seriam necessárias estar incluídas na discussão do Efeito Fotoacústico, sendo para isso modificada a equação (53) e ambas, a nova equação e sua solução desnecessariamente complexas. O que fazemos aqui é incluir as perdas como uma perturbação das soluções sem perdas, da equação (53).

A equação (53) é uma equação de onda não homogênea que pode ser resolvida de maneira usual tomando-se a transformada de Fourier de ambos os lados, e expressar a solução como uma expansão em série infinita das soluções de modos normais \mathbf{p}_j da equação de

onda homogênea que corresponde aos modos acústicos normais da cela fotoacústica, normalmente de configuração cilíndrica de raio a e comprimento l . Nesse caso a equação homogênea vem escrita

$$r^{-1} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial p_j}{\partial r} \right) + r^{-2} \left(\frac{\partial^2 p_j}{\partial \theta^2} \right) + \frac{\partial^2 p_j}{\partial z^2} + \left(\frac{\omega_j}{c} \right)^2 p_j = 0 \quad (54)$$

com ω_j a frequência normal do modo j , cuja solução (Apêndice I) vem dada por

$$p_j(\hat{r}) = \frac{\cos(j\theta)}{\sin(j\theta)} \left[\lambda J_j(k_r r) \right] D \cos(k_z z) \quad (55)$$

Os modos normais dessa cavidade cilíndrica podem ser divididos em longitudinais, radiais e azimutais²¹ e são mostrados na figura 3.

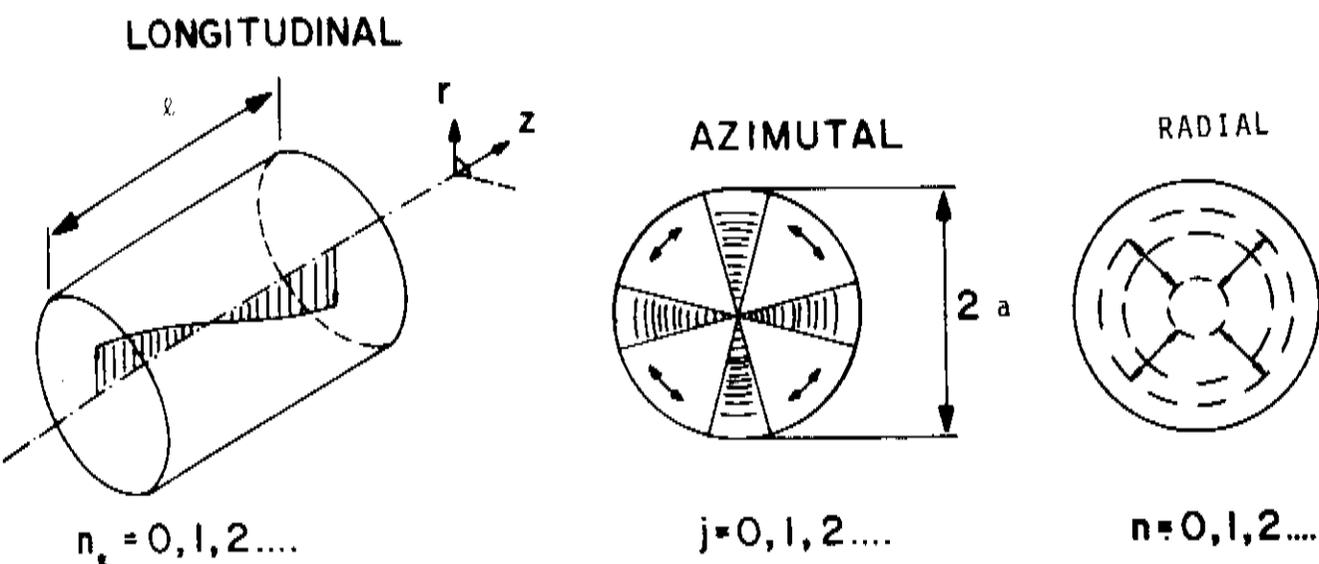


Fig. 3- Modos de oscilação longitudinais, azimutais e radiais de uma cela cilíndrica²¹.

Por exemplo, o menor modo longitudinal tem $n_z=1$, $j=0$ e $n=0$ e o menor radial tem $n_z=1$, $j=0$, $n=1$. e como indicação da ordem de grandeza das frequências de ressonância dados pela fórmula (A-I-38), considerando uma cela típica de 6.3cm de comprimento, de raio $a = 0,5\text{cm}$ e $c=3.3 \times 10^4 \text{ cm/s}$, temos 2.55 kHz para o

modo longitudinal de menor ordem e 19.5 kHz para o radial de menor ordem.

Podemos expressar a pressão acústica p como uma expansão sobre os modos p_j com amplitude A_j , obtendo

$$p(\vec{r}, \omega) = \sum_j A_j(\omega) p_j(\vec{r}, \omega) \quad (56)$$

Com $A_j(\omega)$ dada pela equação (A-I-52):

$$A_j(\omega) = \frac{-i\omega}{\omega_j^2} \frac{((\gamma-1)/V_c) \int p_j^* H dv}{1 - (\omega/\omega_j)^2} \quad (57)$$

sendo as amplitudes dos modos normais. A integral no numerador do lado direito da equação (57) representa o acoplamento entre a fonte de calor H e o modo normal p_j , e o denominador representa a ressonância do modo j e A_j , que vai para infinito quando ω aproxima-se da frequência de ressonância natural ω_j . Essa é, no entanto, uma situação física não razoável, que vem do fato de não levarmos em conta os termos responsáveis pelas perdas em (53), e pode ser corrigido modificando (57) pela introdução de um fator de amortecimento do modo, descrito pelo fator de qualidade Q_j .

$$A_j(\omega) = i \frac{\omega}{\omega_j^2} \frac{[(\gamma-1)/V_c] \int p_j^* H dv}{[(1 - (\omega/\omega_j)^2 - i(\omega/\omega_j) Q_j)]} \quad (58)$$

onde o método de calcular-se Q_j está discutido no apêndice II.

Para mostrar explicitamente a dependência do sinal acústico com a absorção do gás e a intensidade de luz incidente, é necessário substituir H na equação (58). Sob as condições em que a equação (1) é uma boa aproximação, essa substituição é fácil e vem:

$$A_j(\omega) = i \frac{\omega}{\omega_j^2} \frac{\alpha(\gamma-1)/V_c \int p_j^* I dv}{[(1 - (\omega/\omega_j)^2 - i(\omega/\omega_j) Q_j)]} \quad (59)$$

Para entendermos essa equação consideremos dois casos especiais. Primeiro, assumindo I constante através do volume da ce

la, temos que a integral no numerador anula-se para $j \neq 0$, e o modo de menor ordem p_0 , tem uma frequência ressonante $\omega_0 = 0$ representando uma mudança de pressão constante na cela, que é independente da posição. Neste caso I e p_0 são proporcionais a cada outro e a nulidade da integral para $j \neq 0$ é um resultado direto da ortogonalidade das funções p_j . Sob estas condições a equação (59) se reduz a

$$\Lambda_0(\omega) = \frac{i \alpha (\gamma - 1) I}{\omega (1 + i/\omega \tau_0)} \quad (60)$$

onde τ_0 é o tempo de amortecimento de p_0 resultante da condução de calor do gás para as paredes da cela. Se a cela tem uma seção reta com área A_c e comprimento l e volume V_c , então a potência total do feixe de luz W é igual a IV_c/l , e então (60) vem:

$$\Lambda_0(\omega) = \frac{i \alpha (\gamma - 1) W l}{\omega (1 + i/\omega \tau_0) V_c} \quad (61)$$

onde têm-se tomado a luz uniforme no comprimento da cela e preenchendo todo o volume. Ela é, contudo, também válida quando a intensidade não preenche todo o volume da cela, só que neste caso outros modos também são excitados.

Um segundo caso especial é considerar a situação onde a distribuição espacial da intensidade é ajustada tal que somente o primeiro modo, p_1 , é excitado, e nesse caso a equação (59) vem:

$$\Lambda_1(\omega) = -i \frac{\omega}{\omega_1^2} \left(\frac{\alpha (\gamma - 1) W l}{V_c \{1 - (\omega / \omega_1)^2 - i \omega / \omega_1 \tau_1\}} \right) \quad (62)$$

Em geral não é possível ajustar I tal que somente o primeiro modo seja excitado e a equação (62) deve ser considerada um limite superior na amplitude do modo.

Comparando-se (62) e (61) na ressonância, podemos entender as vantagens de excitar um modo ressonante ($i \neq 0$) ou o de ordem zero:

$$\frac{\Lambda_1(\omega_1)}{\Lambda_0(0)} = \frac{0_1}{\omega_1 \tau_0} \quad (63)$$

A baixas frequências, quando $\omega \tau_0 \ll 1$, está claro que $\Lambda_0(\omega) > \Lambda_1(\omega)$ e a altas frequências $\Lambda_0(\omega) \approx 1/\omega$ enquanto $\Lambda_1(\omega)$ alcança um máximo em $\omega = \omega_1$ e também cai com ω^{-1} e desce de que a frequência de ressonância do primeiro modo radial $\omega_1 \approx a^{-1}$, é evidente que celas com pequenos diâmetros tem um alto ω_1 e então uma baixa amplitude Λ_1 , sendo necessário ser usadas no modo não ressonante $\Lambda_0(\omega)$. Também a baixas frequências $\Lambda_0(\omega) \approx \tau_0 \alpha (\gamma-1) (\omega l/v_c)$ sendo então relativamente independente de ω_1 , e o modo não ressonante $\Lambda_0(\omega)$ deve ser a condição de operação preferida. Voltaremos a discutir isso.

1.3.4 - DETEÇÃO DO SINAL

O passo final na geração do sinal fotoacústico é a detecção da excitação do som, que é feito normalmente através de um microfone de condensador. Para se entender e calcular a amplitude do sinal elétrico produzido pelo microfone e o ruído que será adicionado ao sinal pelo microfone e amplificador, é necessário entender o comportamento do microfone. Para isso existem dois modelos distintos dando os mesmos resultados: o mecânico e o elétrico. Abordaremos aqui o modelo mecânico como proposto por Kreuzer²² e o modelo elétrico pode ser encontrado no livro de Olson²³ ou mesmo com Kreuzer²².

O diafragma de um microfone de condensador é usualmente de uma fina placa de metal (ou metalizada) montada de tal maneira a que uma grande tensão radial seja produzida. Pressão acústica atuando num lado do diafragma faz com que ele se mova, sendo esse movimento detetado por uma mudança na capacidade entre o diafragma e a placa fixa, que está presa atrás do diafragma. O movimento

do diafragma pode ser descrito pelos modos de vibração de uma placa fixa ou membrana discutida em detalhes por Morse²⁴, e desde que somente o modo de menor ordem causa uma significativa mudança na capacidade, considera-se somente esse modo, podendo desta maneira o movimento do diafragma que gera o sinal ser descrito por um único grau de liberdade. Este modo corresponde a um deslocamento de cada ponto do diafragma na direção x por uma quantidade dada por

$$x(r) = x(0) (1 - (r/r_0)^2) \quad (64)$$

onde r é a distância do ponto no diafragma à origem tomada no centro, $x(0)$ é o deslocamento na origem e r_0 o raio do diafragma. O deslocamento médio do diafragma, designado por \bar{x} é encontrado tomando-se a média de $x(r)$ sobre o diafragma.

$$\bar{x} = (\pi r_0^2)^{-1} \int x(r) r dr \, d\theta = 1/2 x(0) \quad (65)$$

que indica que o movimento médio é a metade do movimento no centro. A equação do movimento na coordenada média \bar{x} para o modo de menor ordem dessa placa é

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \delta \frac{dx}{dt} + k_m x = F \quad (66)$$

onde m é a massa, δ o amortecimento e k_m a força de restauração do diafragma, e F a força externa aplicada ao diafragma, que é composta por duas partes: 1- a força resultante da pressão do som, $p_m A_m$ onde p_m é a pressão média sobre o diafragma e A_m a área do diafragma e 2- a força resultante da voltagem de polarização

A força causada por essa voltagem faz com que a posição de equilíbrio do diafragma seja deslocada por uma quantidade x_0 que é dado por:

$$x_0/d = (C_m v_\Sigma^2 / d^2 k_m) \quad (67)$$

onde d é a distância entre o diafragma e a placa fixa do capacitor do microfone quando este está sem a voltagem de polarização e C_m é a capacidade do microfone nas mesmas condições e é dada por:

$$C_m = \epsilon_0 \Lambda_m / d \quad (68)$$

e V_B é a voltagem de polarização. A força de restauração K_m é produzida pela tensão mecânica T_m no diafragma do microfone

$$K_m = 8 \pi T_m \quad (69)$$

que deve ser suficiente para prevenir que a voltagem de polarização coloque o diafragma em contacto com a placa fixa. É útil neste ponto definir-se um volume equivalente do microfone em termos de T_m :

$$V_m = \frac{Y^P \Lambda_m^2}{8 \pi T_m} \quad (70)$$

que é um volume fechado pelo diafragma, atuando como uma força de restauração K_m quando comprimido e p_0 é a pressão de trabalho.

Quando o microfone está conectado com um amplificador de alta impedância, então a voltagem de saída é dada por²⁵:

$$V_s = p_0 \frac{V_B \Lambda_m}{d K_m} \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_m^2} - i \frac{\omega}{\omega_m Q_m} \right)^{-1} \quad (71)$$

onde $\omega_m = (K_m/m)^{1/2}$ é a frequência de ressonância do microfone, $Q_m = (m k_m / \delta)^{1/2}$ é o fator de qualidade do sistema. A sensibilidade para circuito aberto é definida a baixa frequência ($\omega \ll \omega_m$) como a razão V_s/p_0 e então:

$$S = \frac{V_s}{p_0} = \frac{V_B \Lambda_m}{d K_m} \quad (72)$$

e usando (70) para eliminar K_m de (72) obtemos

$$S = \frac{V_B V_m}{d Y^P \Lambda_m} \quad (73)$$

que dá S como função do volume equivalente do microfone e mostra

a dependência com a pressão de trabalho.

O sinal elétrico gerado pelo microfone como resultado do sinal da pressão fotoacústica pode ser calculada por (71) substituindo o valor de p , solução da equação (53). A adição do microfone à cela afeta os modos acústicos da cavidade pela mudança das condições de contorno de p_j , pois quando o microfone é adicionado à cela, o diafragma forma uma parte da parede da cela que não é rígida de tal forma que as condições de contorno impõe que a velocidade acústica normal à superfície seja igual à velocidade do diafragma, dx/dt , produzida pela pressão acústica p ; e as soluções de $(\lambda-1-1)$ serão complexas. Contudo, no caso do microfone ser acoplado a uma cela de pequeno volume, ele pode ser tratado de uma maneira simplificada. Se a cela é pequena bastante e a frequência de modulação muito menor que as primeiras frequências de ressonância da cela e do microfone, então a pressão será constante independentemente da posição na cela, e o microfone comporta-se como um volume adicional V_m ao volume V_c , bem como as frequências de ressonância também se alteram passando a $\omega_m = \omega_m (1+V_m/V_c)^{1/2}$ e (61) vem:

$$\lambda_0(\omega) = \frac{i \alpha (\gamma-1) \omega \ell}{\omega (1 + i/\omega \tau_r) (V_c + V_m)} \quad (74)$$

Usando agora (74), (73) e (71) e assumindo $\tau_r^{-1} \ll \omega \ll \omega_m$ temos:

$$V_s = i \frac{(\gamma-1)}{\omega} \frac{\alpha \omega \ell}{(V_c + V_m)} S \quad (75)$$

que dá o sinal elétrico produzido pelo microfone e descreve as condições encontradas na maioria dos detetores fotoacústicos.

Em adição ao sinal gerado por absorção de luz, existe o ruído devido ao movimento Browniano ou flutuações térmicas do gás

na própria cela, e também o ruído elétrico associado ao microfone e amplificador, que dão o limite inferior da sensibilidade do sistema fotoacústico.

Kittel²⁶ tem mostrado que o j th modo normal excitado pelo movimento Browniano tem uma amplitude dada por

$$\left| \Lambda_{jn}(\omega) \right|^2 = \frac{4 \rho_0 c^2 k T}{V_c \omega_j \rho_j (1 - (\omega/\omega_j)^2 + (\omega/\omega_j \rho_j)^2)} \quad (76)$$

e no caso de estarmos numa frequência bem abaixo da de ressonância, $\omega \ll \omega_j$, temos:

$$\left| \Lambda_{jn}(\omega) \right|^2 = \frac{4 \rho_0 c^2 k T}{\omega_j \rho_j V_c} \quad (77)$$

$$\text{com } \rho_0 c^2 = \gamma p_0 \quad (78)$$

O sinal do ruído Browniano é dado por

$$\left| V_{sn}(\omega) \right|^2 = \left| \Lambda_n(\omega) \right|^2 S^2 \quad (79)$$

e usando (77) obtemos:

$$\left| V_{sn}(\omega) \right|^2 = \frac{4 \rho_0 c^2 k T}{\omega_m \rho_m V_m (1 + V_m/V_c)^2} S^2 \quad (80)$$

Notchenbacher e Fitchen²⁷ discutiram as fontes de ruído associadas ao microfone e ao amplificador. A figura 4 dá um modelo do microfone e amplificador que incluem fontes de ruído²⁸.

O ruído do amplificador é representado por uma fonte de tensão em série $(V_{na})^2$ e uma fonte de corrente em paralelo $(I_{na})^2$. Temos também o ruído Johnson resistor de polarização R_p . O capacitor C e o circuito de realimentação associado é usado para aumentar a impedância de entrada e então aumentar a resposta de baixa frequência. Combinando essas três fontes de ruído com o ruído do microfone e assumindo $R_p \gg (\omega C)^{-1}$ temos $|V_n|^2$ como o ruído elétrico total²⁸:

$$|v_n|^2 = |v_{na}|^2 + \frac{|I_{na}|^2 + 4kT/r_B}{(C_m)^2} + \frac{4kTC^2}{Q_m \omega_m C_m^2} \frac{[(\omega/\omega_1)^2 - 1]^2 + (\omega/\omega_1 Q_1)^2 - 1}{(1 + v_m/v_c)^2} \quad (81)$$

Normalmente, podemos trabalhar num regime de frequências onde os ruídos inseridos em (81) possam ser reduzidos de tal forma que o ruído Browniano, que não pode ser eliminado, seja sempre o ruído que limita a sensibilidade dos sistemas fotoacústicos¹⁰.

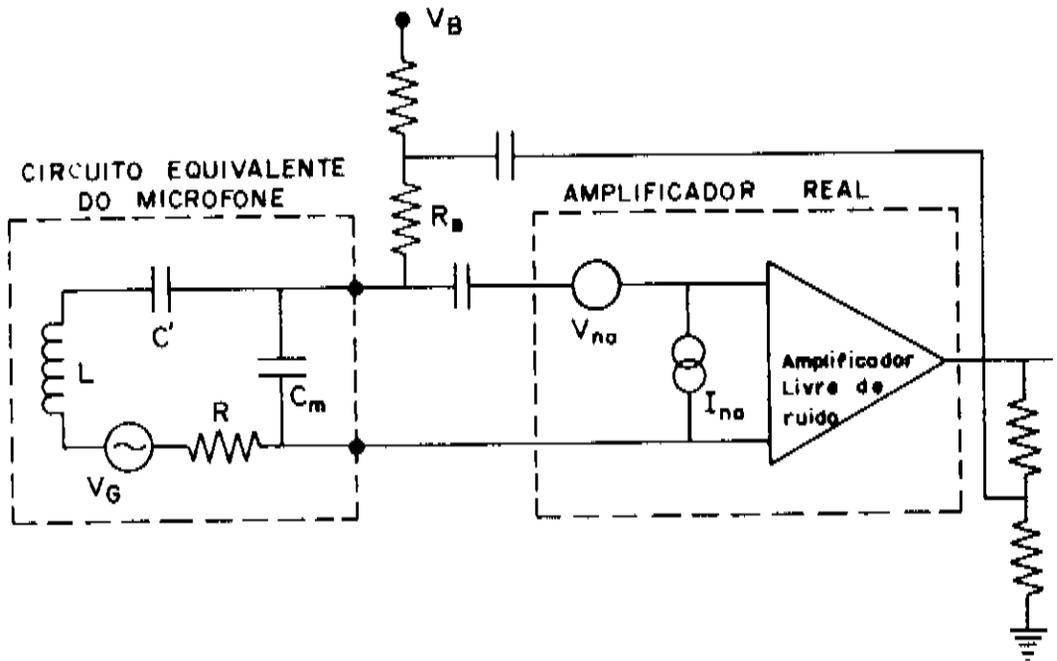


Fig. 4- Modelo elétrico do microfone de condensador e amplificador, com fontes de ruído associados²⁸.

CAPÍTULO II - SISTEMAS FOTOACÚSTICOS

O efeito fotoacústico em gases tem se mostrado de grande versatilidade e sido aplicado numa grande variedade de situações experimentais, tais como: detecção de poluentes atmosféricos²⁹, de terminação da cinética de reações fotoquímicas³⁰, detecção de espécies fracamente absorvedoras³¹, medidas de tempo de vida^{16,17}, espectroscopia de alta resolução (livre do efeito Doppler)³², espectroscopia de saturação³³, medidas de transferência de energia vibracional³⁴, e outros, cada um tendo uma necessidade particular com respeito à sensibilidade, intervalo de resposta, precisão na informação, condições da amostra e aparelhos usados nas medidas. No projeto de um sistema fotoacústico, sua otimização irá, portanto, depender da proposta do uso do sistema³⁵.

II.1 - CARACTERIZAÇÃO DE UM SISTEMA FOTOACÚSTICO

O interesse atual em espectrofonos vem principalmente do aumento na sensibilidade que pode ser obtida pelo uso de lasers como fonte de excitação óptica⁹, possibilitando a medida de concentrações ultra baixas das espécies absorvedoras¹⁰, ou de coeficientes de absorção tão pequenos quanto¹¹ 10^{-11} cm^{-1} , sugerindo uma atrativa alternativa em relação às técnicas convencionais de absorção tomadas sob as mesmas condições experimentais.

Assumindo que a fonte de luz é um laser com feixe, de potência fixa, W , a cela gasosa pequena bastante para que as aproximações feitas na derivação das equações (75) e (80) valham, e que o propósito do sistema é ter uma sensibilidade tão grande quanto possível, o projeto desse sistema tem que ser feito de tal forma que a razão sinal/ruído, (S/N) , desse sistema seja otimizada.

Assumimos para isso, inicialmente, que as contribuições de ruído que não as flutuações térmicas sejam negligenciadas, e dessa forma podemos calcular a razão (S/N) pelas equações (70), (73) (75) e (80):

$$\frac{S}{N} = \frac{(\gamma - 1)}{2(kT)^2} \frac{1}{\omega} \left(e^{\Lambda} \pi / V_C \right) \left[\frac{\omega_m}{k_m} \frac{\rho_m}{\rho_m} \right]^{1/2} \Delta f^{-1/2} \alpha^W \quad (82)$$

que é usada como ponto de partida para que nosso sistema seja otimizado. Essa razão mostra os fatores que são ajustáveis são as dimensões da cela, a frequência de modulação, os parâmetros do microfone e os gases utilizados.

Em nossas medidas, utilizamos um microfone comercial de eletreto com pre-amplificador para captar o sinal acústico. Como esse microfone não tem especificação dadas pelo fabricante, fizemos um estudo comparativo de sua resposta em função da frequência com a de um microfone de condensador da "Bruel & Kjaer" tipo 4166 para se ter uma idéia da ordem de grandeza da sensibilidade em função da frequência. As especificações do microfone "Bruel & Kjaer" são mostradas na figura 5, parte a.

Para fazermos a comparação construímos uma cela em latão contendo os dois microfones em posição simétrica em relação ao centro da cela. Fechamos a cela com uma lâmina de vidro enegrecida com fuligem oriunda da chama de um maçarico de gás de cozinha. Incidimos sobre essa cela, luz de uma lâmpada de Xenônio de 2.500 W modulada por um chopper, e por absorção da luz pela fuligem havia a geração de um sinal fotoacústico (sinal fotoacústico em sólidos³³) que era então captado pelos dois microfones e detectados em fase por dois amplificadores "lock-in" da "Princeton Applied Research" (PAR), um do tipo 124 e outro do tipo 5101 operando com uma largura de banda de 1 Hz. Na parte b da figura 5

Calibration Chart for Condenser Microphone Cartridge Type 4166



Serial No. ... 792393

Conditions of Tests

Polarization voltage	200V	
Frequency	250Hz	
Barometer Pressure	1060	mbar
Relative Humidity	36	%
Temperature	21	°C

Open Circuit Sensitivity at 1013 mbar
-76.1 dB re 1 V per Pa or 49.5 mV per Pa

This Calibration is traceable to the National Bureau of Standards, Washington D C

Open Circuit Correction Factor:
K_o* = +0.1 dB

Cartridge Capacitance:
C = 21.8 pF

Leakage Resistance tested at 52% relative humidity
= 1018 Ω

Frequency Response Characteristics:
The black curve is the open circuit pressure re-
sponse recorded with electrostatic actuator
The red curve is the open circuit random incidence
response

* Subtract the gain of the preamplifier (see back of this card)
from K_o to get the actual correction factor K (See instrum-
ent manual for the use of K)

1 Pa = 1 N/m² = 10 dynes/cm² = 10 μbar

87 0090

Date 14-11-70 Signature ... S. S. S.

Summarized Specifications

- Outside Diameter:**
 - 0.52 in (13.2 mm) with protecting grid
 - 0.50 in (12.7 mm) without protecting grid
- Coupler Mounting Thread (grid thread):**
 - 0.50 in (12.7 mm) 60 UNS 2
- Frequency Response Characteristic:**
 - Frequency below which pressure response shall be flat within ± 3 dB: 3 kHz
- Lower Limiting Frequency (± 3 dB)** as determined by pressure equalization is between 1 Hz and 3 Hz
- Resonance Frequency:** approx 14 kHz (overdamped)
- Equivalent Air Volume** at 1 atm: about 0.04 cm³
- Ambient Pressure:** Influence on sensitivity approx 0.1 dB for ± 10% pressure change
- Temperature Coefficient** between -50 and +60°C:
 - Approx -0.01 dB/°C
- Relative Humidity:** The influence of humidity does not exceed 0.1 dB in the absence of condensation
- Dynamic Range:** Sound Pressure Level below which the total harmonic distortion remains less than 1%: 140 dB

Measuring Object

Name: _____ Date: _____ Reference: _____ Zero Level: _____

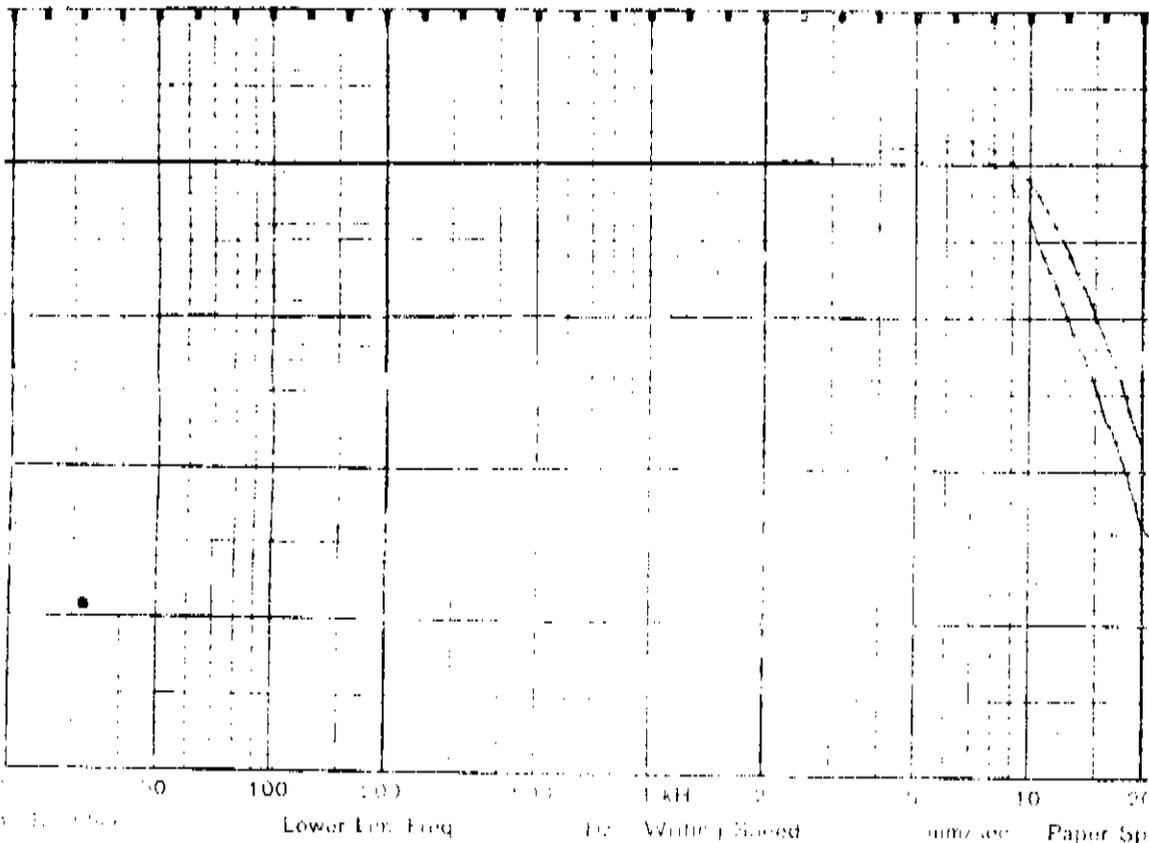


Fig.5-a)Especificações do microfone "Brüel & Kjaer".

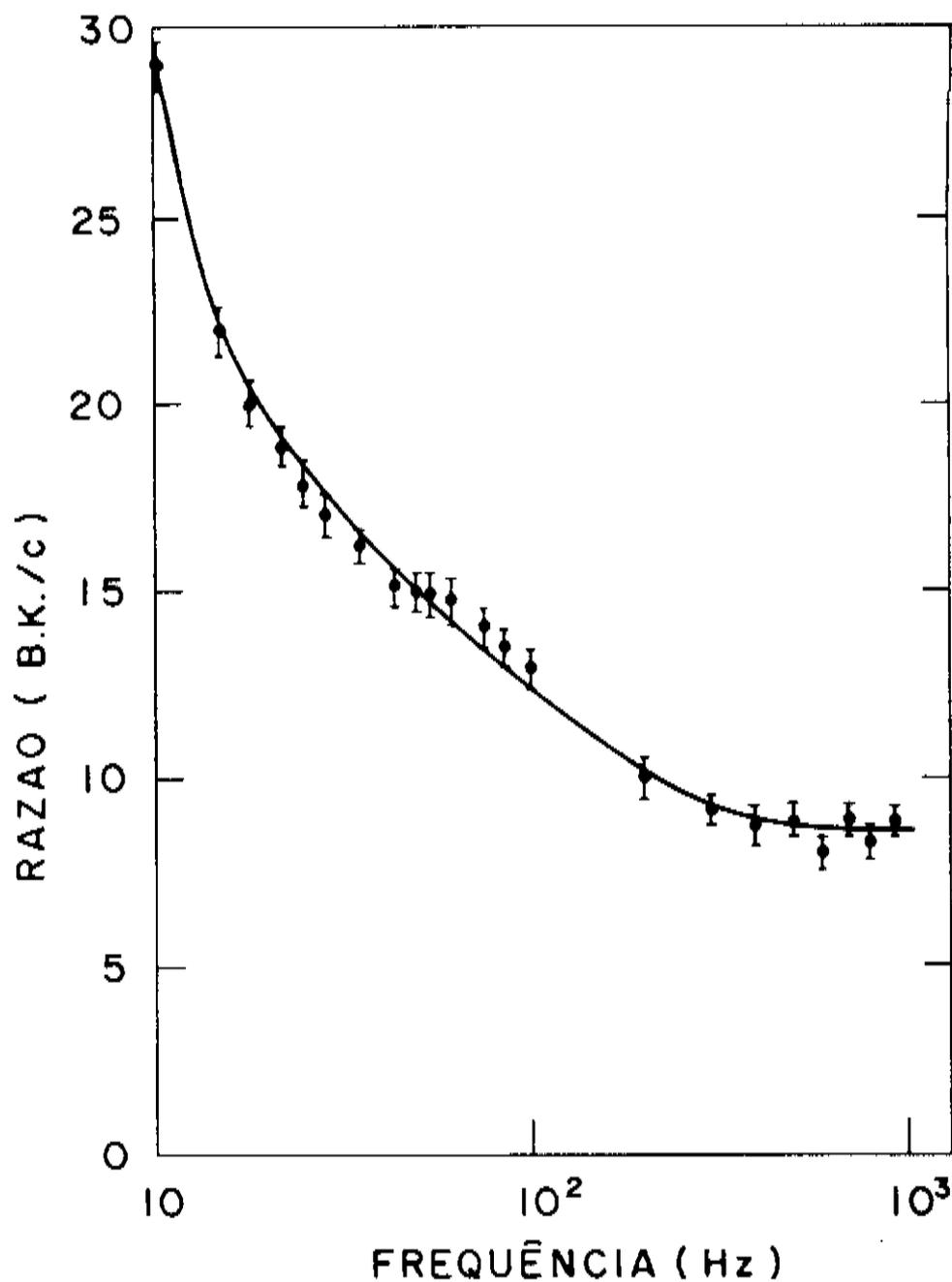


Fig.5-b) Curva comparativa do microfone B & K e comercial: razão do sinal do microfone B & K pelo comercial em função da frequência.

mostramos a razão do sinal obtido no microfone "Bruel & Kjaer" de lo obtido no comercial em função da frequência de modulação da luz incidente.

Conclui-se desse estudo que a sensibilidade do nosso microfone é relativamente independente da frequência na região de 100 Hz a 1000 Hz, tendo uma sensibilidade de aproximadamente 5 mV/Pa .

Construímos então uma cela cilíndrica de vidro, raio $a = 0,5$ cm e comprimento $\lambda = 6,3$ cm para realizamos nossas medidas por gases. Os extremos da cela são fechados por janelas de KBr que se encontram à radiação do laser de CO_2 , sobre o rings para se fazer vácuo. O microfone é acoplado à cela como mostra a figura 6.

Nosso sistema fotoacústico foi então montado, utilizando-se um laser de CO_2 da "Coherent Radiation" (CR), sintonizável com uma rede de difração, como fonte de radiação óptica. O feixe passa através de uma íris, que limita seu diâmetro a ~ 3 mm de tal forma que a intensidade ao longo de seu raio seja aproximadamente constante, e sua potência medida com um "power meter" nº 201 da C.R.. A modulação do feixe é feita por um chopper mecânico de frequência variável da PAR e a linha de oscilação determinada por um analisador de espectro do laser de CO_2 da "Optics Engineering".

O sinal fotoacústico proveniente do microfone é acoplado a um osciloscópio 7904 da "Tektronix", para uma visualização da forma de onda, e detetado em fase por um amplificador lock-in nº 5101 da PAR, com uma largura de banda de 1 Hz. A pressão dentro da cela é medida por um manômetro capacitivo Baratron da "MKS Instruments".

A figura 7 mostra esse arranjo experimental.

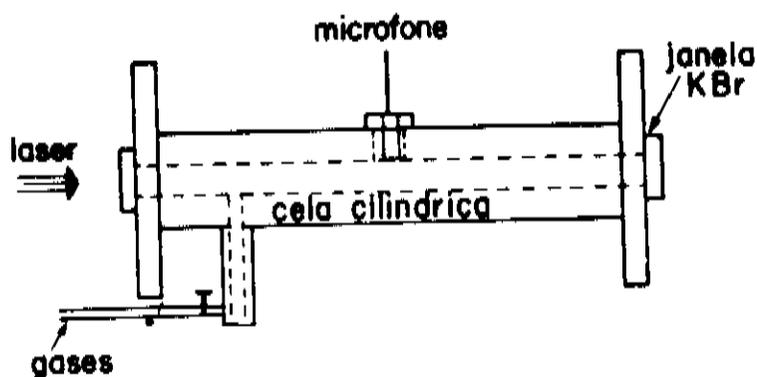


Fig.6- Cella fotoacústica de vidro: comprimento $l = 6,3$ cm e raio $a = 0,5$ cm.

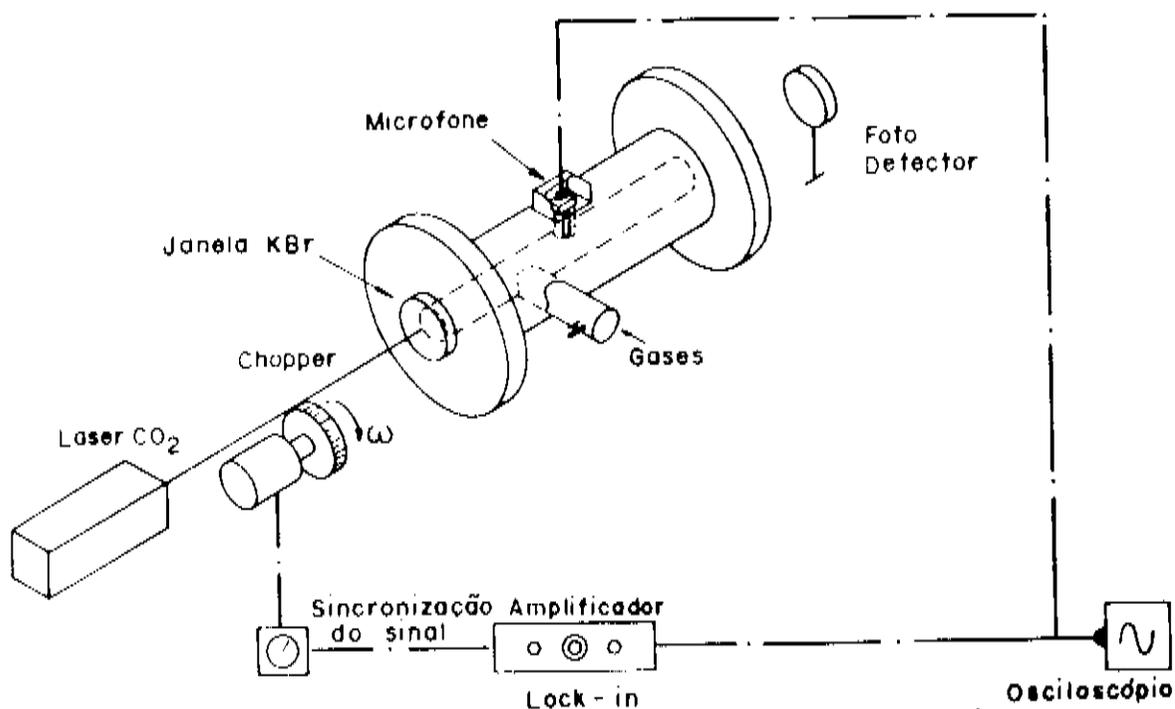


Fig.7- Arranjo experimental do sistema fotoacústico usando a cela da fig. 6

Para levantarmos a curva característica da cela em função da frequência, usamos álcool metílico, CH_3OH , que apresenta forte absorção na linha 9 P(34) do laser de CO_2 , como gás absorvedor a 45 Torr adicionado a N_2 até pressão atmosférica (-720 Torr no laboratório). A figura 8 dá o sinal fotoacústico em função da potência incidente mostrando a linearidade do sinal para as condições de operação usadas, e a curva característica da cela em função da frequência.

Estamos agora em condições de estudarmos formas para a maximização da razão (S/N). Como um meio de avaliarmos a performance do sistema, calculamos sua potência equivalente de ruído (NEP), que é a quantidade de potência que deve ser absorvida pelo gás para produzir uma amplitude do sinal fotoacústico igual à amplitude do ruído. A potência absorvida que gera esse sinal é

$$\text{NEP} = \alpha W \ell \quad (83)$$

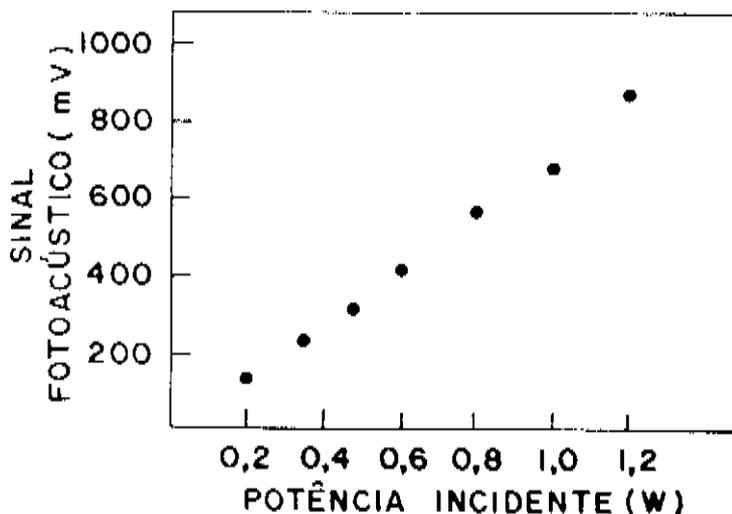
fazendo (S/N) = 1 e, usando (82)

$$\text{NEP} = \frac{2 (kT\delta)^{1/2}}{(\gamma - 1)} \omega \frac{V_c}{\lambda_m} \quad (84)$$

onde $\delta = k / \omega \rho_m$ é o amortecimento do diafragma.

Usando-se os valores de $\gamma = 1.403$, $\lambda_m = 2.27 \times 10^{-6} \text{ m}^2$, $\delta = 0.1 \text{ N m}^{-1} \text{ s}$ (típico para microfones comerciais), $V_c = 5.10^{-6} \text{ m}^3$ e $T = 295^\circ \text{ K}$ obtemos a tabela 1, que dá o (NEP) para alguns valores de frequência de modulação e seu correspondente coeficiente de absorção mínimo equivalente, $\alpha_{\text{eq}} = (\text{NEP}/W\ell)$ para 1W de potência e $\ell = 6.3 \times 10^{-2} \text{ m}$.

a)



b)

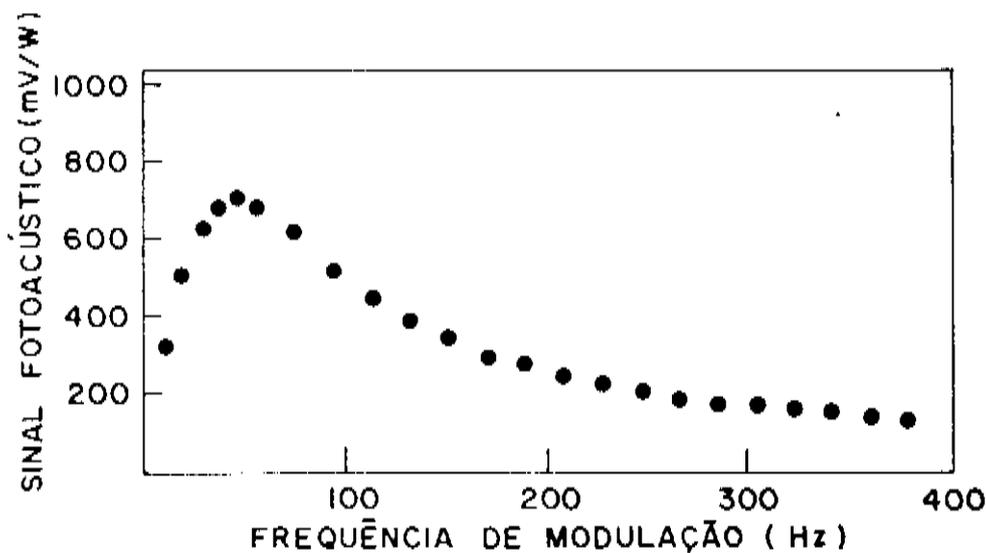


Fig.8- Curvas características do sistema fotoacústico: a) linearização do sinal, b) resposta da célula em função da frequência de modulação da luz incidente.

T A B E L A 1

Freq. (Hz)	NEP	$\alpha_{eq} = \text{NEP}/W\lambda \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
247	3.4×10^{-7}	5.6×10^{-8}
190	2.65×10^{-7}	4.3×10^{-8}
104.5	1.46×10^{-7}	2.35×10^{-8}
76	1.06×10^{-7}	1.7×10^{-8}
33	4.6×10^{-8}	7.4×10^{-9}

O nosso problema agora passa a ser a maximização da razão (S/N) ou equivalentemente a minimização do (NEP).

II.2 - MAXIMIZAÇÃO DO SINAL FOTOACÚSTICO

Pela relação (75) vemos que os parâmetros ajustáveis para aumentarmos a amplitude do sinal são: a pressão de trabalho e as propriedades termodinâmicas dos gases pela dependência em γ e pela sensibilidade do microfone; a frequência de modulação e sua operação num modo ressonante ou não; a dependência com o volume da cela, os parâmetros do microfone e a intensidade de luz incidente.

II.2.1 - DEPENDÊNCIA DO SINAL COM A PRESSÃO

O grande interesse em espectroscopia fotoacústica tem criado a necessidade de um melhor entendimento nos processos envolvidos na geração do sinal observado, e em particular a dependência do sinal fotoacústico com a pressão de trabalho deve ser considerada. Quando a variação da pressão é feita pela adição de um gás auxiliar ao gás absorvedor, esse gás auxiliar pode desempenhar um papel importante, por suas propriedades termodinâmicas e de transportes para o aumento do sinal fotoacústico. Por outro lado como a amplitude do sinal é proporcional à população do estado superior (vide eq.45), esse estudo pode nos mostrar a possibilidade do uso de algum gás auxiliar, que possa, através de seu acoplamento com o gás absorvedor, aumentar a potência, eficiência e o intervalo espectral de ação do laser que tenha o gás absorvedor como meio ativo.

Em particular estudaremos a dependência do sinal com a pressão, usando o álcool metílico, CH_3OH ; que é uma das moléculas que apresenta um rico espectro de linhas laser no infravermelho longínquo; como gás absorvedor.

Temos pela equação (49) que a amplitude do sinal fotoacústica modulada a frequência de oscilação ω , será dependente dos parâmetros

$$\frac{\Delta R}{\tau_c} \frac{\tau_r}{\tau} \frac{1}{\left[(1 + (\omega\tau)^2)^{1/2} \left[1 + (\omega\tau_r)^2 \right]^{1/2} \right]} \quad (83)$$

Usando as relações (47), (48), (36), (72) e a condição $\tau_r \gg \tau$ tem (49)temos o sinal fotoacústico dado por $V_s = pS$ como:

$$V_s = \frac{n R}{C_v V_c} T_0 \alpha \frac{\tau_r}{\left[1 + (\omega\tau_r)^2 \right]^{1/2}} S \quad (84)$$

onde S é a sensibilidade do microfone utilizado. Vamos escrever os vários termos dependentes da pressão separadamente:

$$1^{\circ} \frac{p^R}{V_C} = \frac{p}{T} \quad (85)$$

2 $^{\circ}$ τ_r , o tempo de relaxação térmico está relacionado com a difusividade térmica do gás e com o raio da cela através da relação⁹:

$$\tau_r = \frac{a^2}{5.76} \frac{1}{K} \quad (86)$$

$$e \quad K = \frac{\kappa}{\rho C_V} \quad (87)$$

com ρ a densidade do gás e κ a condutividade térmica, e então

$$\tau_r = \frac{a^2}{5.76} \frac{\rho C_V}{\kappa} \quad (88)$$

mostrando a dependência de τ_r com a pressão através de ρ .

O coeficiente de absorção α também é dependente da pressão, e se tomamos a relação¹⁵

$$\alpha = \frac{\pi}{3\eta c \epsilon_0} |\mu|^2 (N_0 - N_1) \omega \alpha_t(\omega) \quad (89)$$

onde $n = N_0 - N_1$ é a diferença de população entre os estados fundamental e excitado, e como assumimos na seção 1.3.1 que para os estados vibracionais à temperatura ambiente $\epsilon \gg kT$ e que então $N_1 \approx 0$ temos $n = N_0$. Por outro lado como n é proporcional à pressão temos:

$$\alpha = \text{cte } p \alpha_t(\Delta\nu) \quad (90)$$

onde o fator $\alpha_t(\Delta\nu)$ representa o comportamento apresentado na forma de linha para o coeficiente de absorção em função da frequência da luz incidente. Esse fator é dependente com a pressão, pois, se

estamos a pressões onde o alargamento é devido ao alargamento Doppler temos¹⁵:

$$q_t(\Delta\nu)_D = 2 \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\Delta\nu_D} \exp \left[- \left(\frac{m}{2kT} \right) \left(\frac{c}{\nu_0} \right)^2 (\nu - \nu_0)^2 \right] \quad (91)$$

onde $\Delta\nu_D$ é a largura de linha Doppler

$$\Delta\nu_D = 2 \nu_0 \left(\frac{2kT}{mc^2} \right)^{1/2} (\ln 2)^{1/2} \quad (92)$$

e nesse caso $q_t(\Delta\nu)$ é independente da pressão. No entanto se estamos a pressões onde o alargamento colisional é o dominante, temos:

$$q_t(\Delta\nu)_C = \frac{1}{2} \frac{\Delta\nu_C}{\left[(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu_C/2)^2 \right]} \quad (93)$$

$$\text{onde } (\Delta\nu)_C = \frac{1}{\pi \tau_C} = \frac{16b^2}{(mkT\pi)^{1/2}} p \quad (94)$$

onde b é o raio da molécula. Fica claro nesse caso a dependência de $q_t(\Delta\nu)_C$ com a pressão.

Vejamos agora a dependência da sensibilidade do microfone com a pressão. Usamos um microfone de eletreto que tem uma sensibilidade dada em (mV/P_a) por^{36,37}:

$$S = \text{cte } K_z \quad (\text{m V/P}_a) \quad (95)$$

$$\text{com } K_z = \frac{1}{1 + (\gamma \pi c^4 / P_0) / (3\pi V_0)} \quad (96)$$

onde P_0 é a pressão atmosférica, π é a tensão mecânica aplicada no eletreto, c o raio do eletreto e V_0 o volume entre o eletreto e a placa fixa. Existe um valor ótimo dos parâmetros envolvidos na construção do microfone de eletreto, para os quais a sensibilidade é máxima, e isso é obtido quando $K_z = 1/2$, sendo então o microfone e suas características dadas nestas condições. Chamemos então

$$S = S_{Fab} = cte K_z \quad (97)$$

com $k_z = 1/2$, implicando um

$$\frac{\gamma \pi c^4}{8 \pi^2 \nu_0} P_0 = 1 = B \quad (98)$$

ou seja

$$(\pi c^4)/(8 \pi^2 \nu_0) = B / (\gamma_{Ar}/P_{atm}) \quad (99)$$

Se agora estamos trabalhando a pressões que não a atmosférica e com um gás que não o ar, temos um novo K_z dado por

$$K_z' = \frac{1}{1 + (\gamma_g P_g)/(\gamma_{Ar} P_{atm})} \quad (100)$$

e conseqüentemente uma nova sensibilidade dada por:

$$S = cte K_z' = \frac{S_{Fab}}{K_z} K_z' = S_{Fab} \left[\frac{1 + B}{1 + B(\gamma_g P_g)/(\gamma_{Ar} P_{atm})} \right] \quad (101)$$

que mostra a dependência explícita da sensibilidade do microfone de eletreto com a pressão.

Temos agora todos os termos escritos explicitamente em função da pressão.

Para o caso de trabalhar-se a pressões onde o alargamento colisional prevalece, a relação (84) fica

$$v_s = cte \frac{n}{c_V} \alpha_c \frac{\tau_T}{[1 + (\omega \tau_T)^2]^{1/2}} S \quad (102)$$

Em nossas medidas usamos álcool metílico, CH_3OH , a 10 Torr como gás absorvedor e adicionamos He, Ar, N_2 e CO_2 como gases auxiliares até 720 Torr. Como o alargamento Doppler para CH_3OH é de ~ 65 MHz e o alargamento colisional é de ~ 16 MHz/Torr, estamos, a 10 Torr, trabalhando na região onde a equação (102) é

válida. Logo substituindo (88), (89), (94) e (101) em (102) obtemos

$$V_s = \text{cte} \frac{p}{C_v} \frac{1}{p} \frac{(a^2 \rho C_v / 5.76 \kappa)}{[1 + (\omega a^2 \rho C_v / 5.76 \kappa)^2]^{1/2}} \cdot \frac{1}{[1 + (\gamma_p P / 1066.3)]} \quad (103)$$

que sugere um comportamento do seguinte tipo: A baixas pressões e frequência de modulação, haverá um aumento do sinal pelo aumento da pressão através da dependência com ρ . Quando $(\omega a^2 \rho C_v / 5.76 \kappa)^2$ for muito maior que 1, haverá um cancelamento das dependências em ρ no numerador e denominador sugerindo a existência de um máximo. Para altas pressões o termo que irá influir será a dependência da sensibilidade do microfone com a pressão; que tenderá a diminuir o sinal; e o comportamento de C_v .

As figuras (8), (9), (10), e (11) mostram o sinal fotoacústico em função da pressão para os gases utilizados, concordando com a nossa argumentação anterior. Nota-se uma diferente dependência para cada gás auxiliar, como deveria, uma vez que eles tem pesos, tamanho, propriedades térmicas e de condução diferentes. Nota-se também, pela relação (103), que um gás auxiliar com C_v tão pequeno quanto possível é recomendado, indicando-nos o selecionamento de gases nobres. Isto se comprova também pelas figuras (8), (9), (10) e (11), onde vê-se que as amplitudes máximas ocorrem para o He e o Ar.

Pela equação (84) temos também que ao aumentarmos a frequência de modulação da luz incidente, temos um deslocamento de pressão e amplitude do sinal para valores menores, isso se comprovando na figura (13).

Fig.9

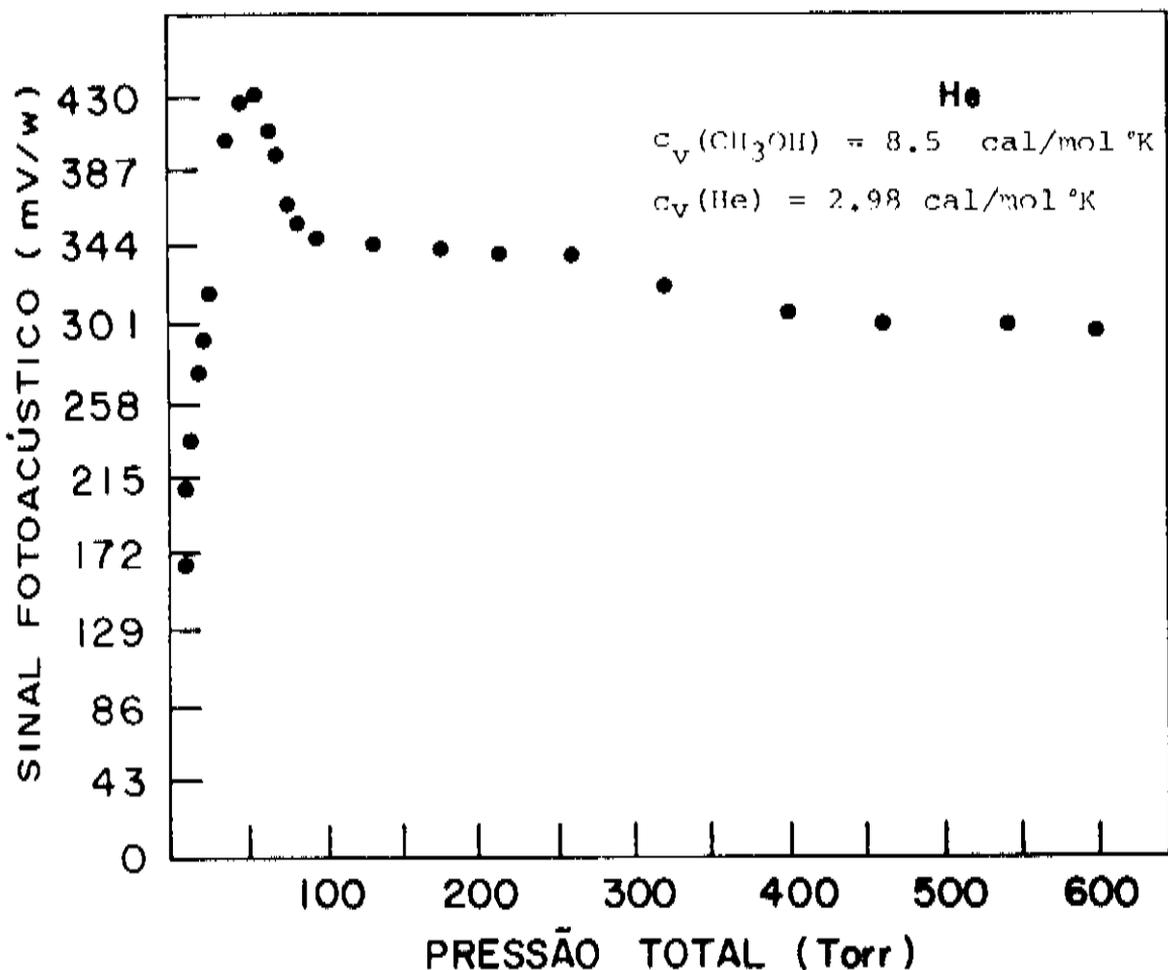


Fig.10

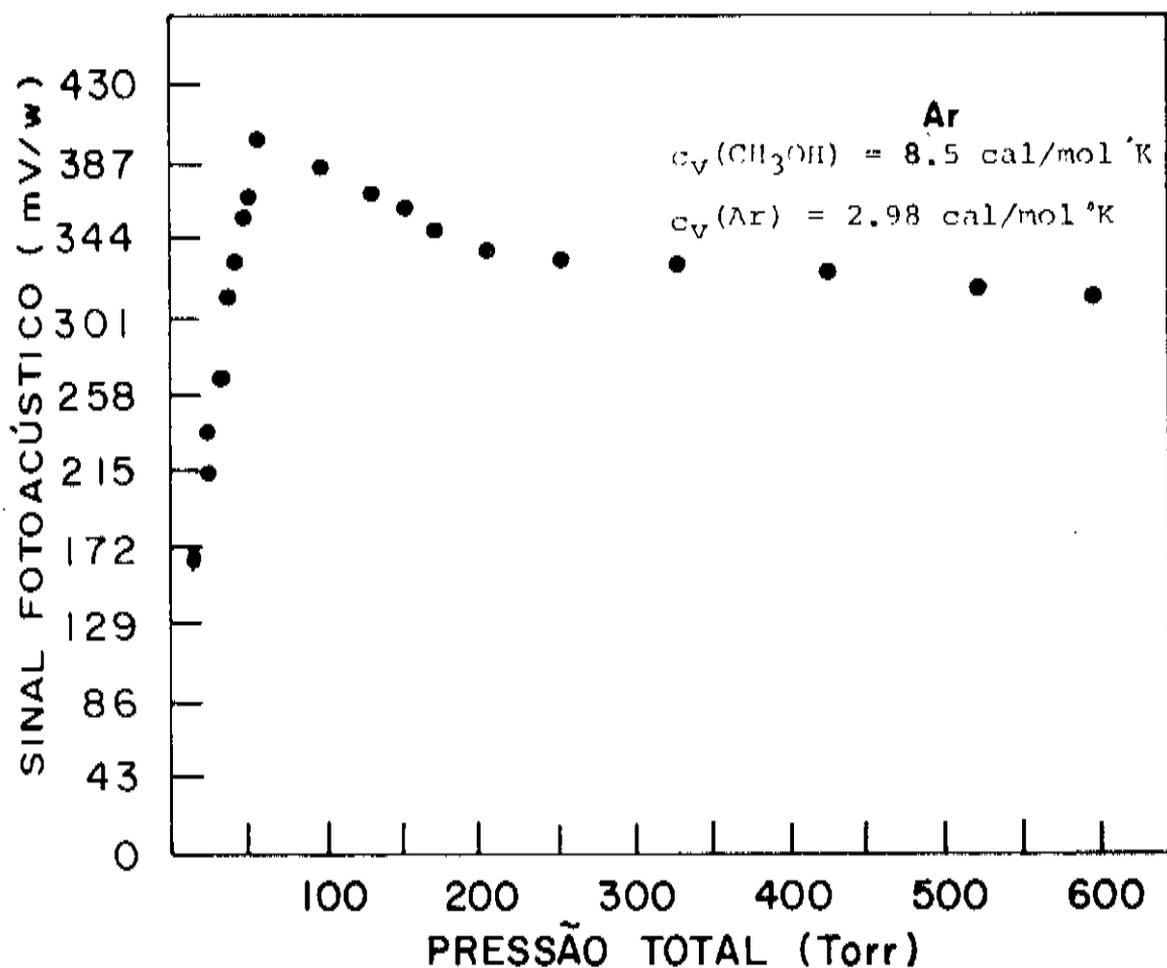


Fig.9-10 Dependência do sinal fotoacústico com a pressão: gás absorvedor CH_3OH (10 Torr), gás auxiliar: He(fig.9), Ar(fig.10).

Frequência: 33 Hz.

Fig.11

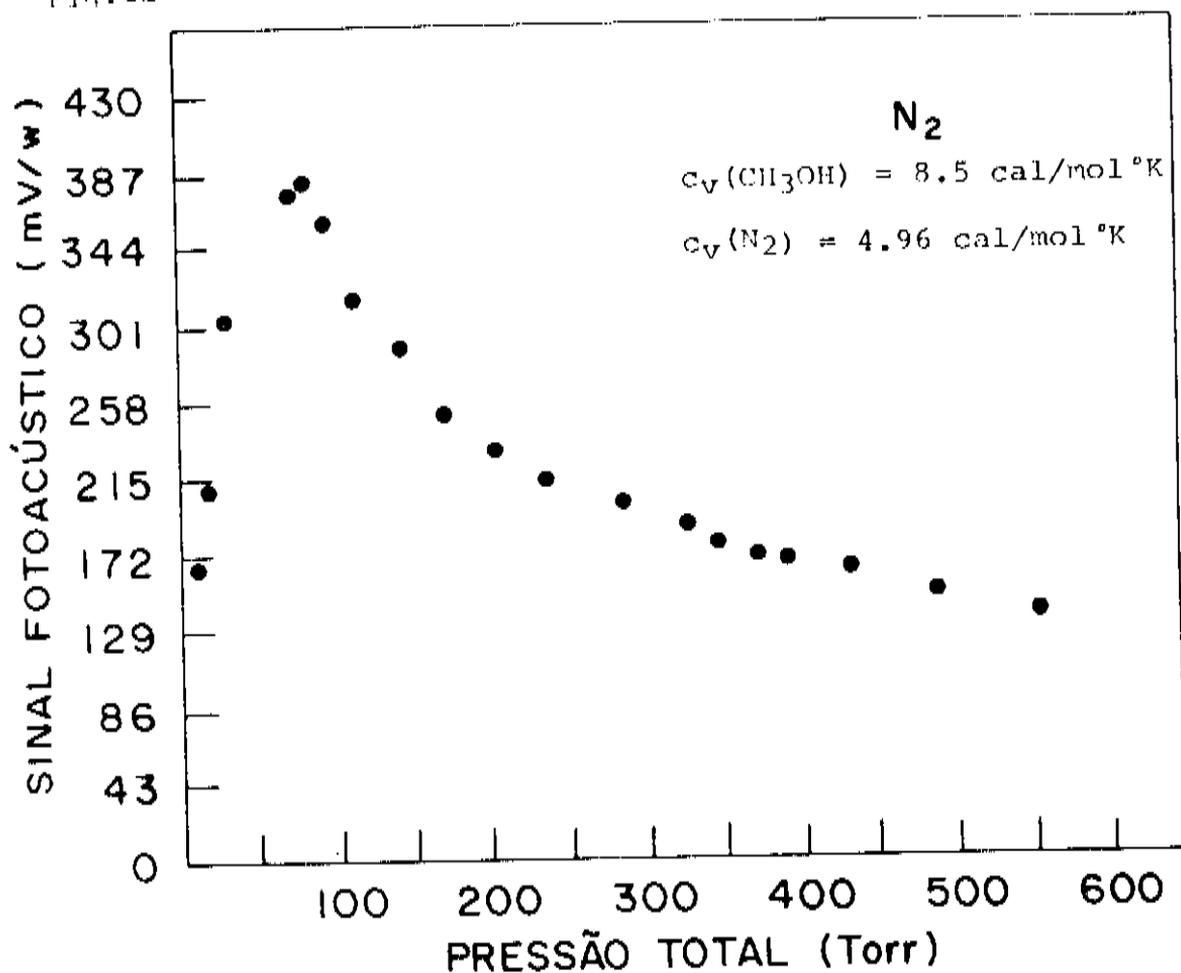


Fig.12

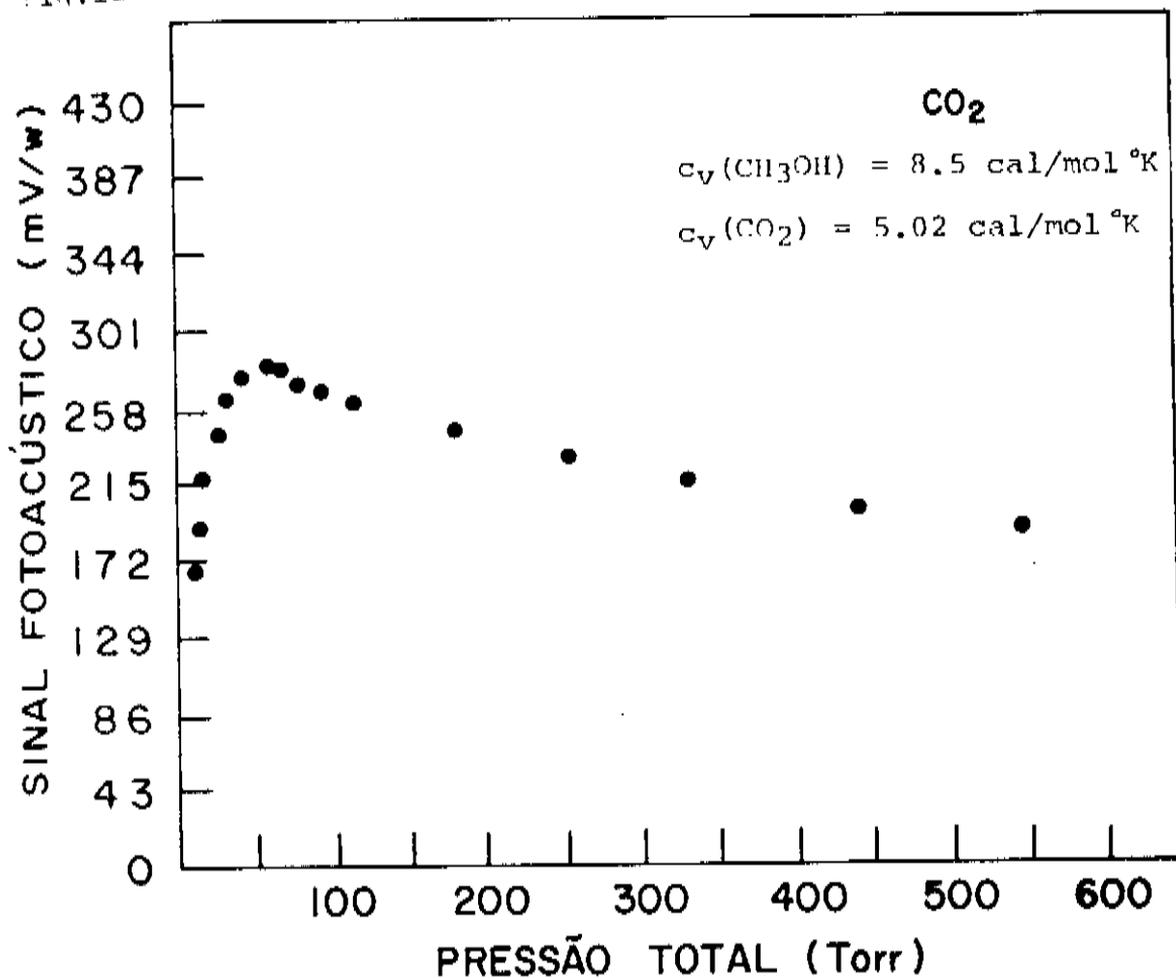


Fig.11-12-Dependência do sinal fotoacústico com a pressão : gás absorvedor CH_3OH (10 Torr) gás auxiliar: N_2 (fig.11), CO_2 (fig.12).
Frequência: 33 Hz.

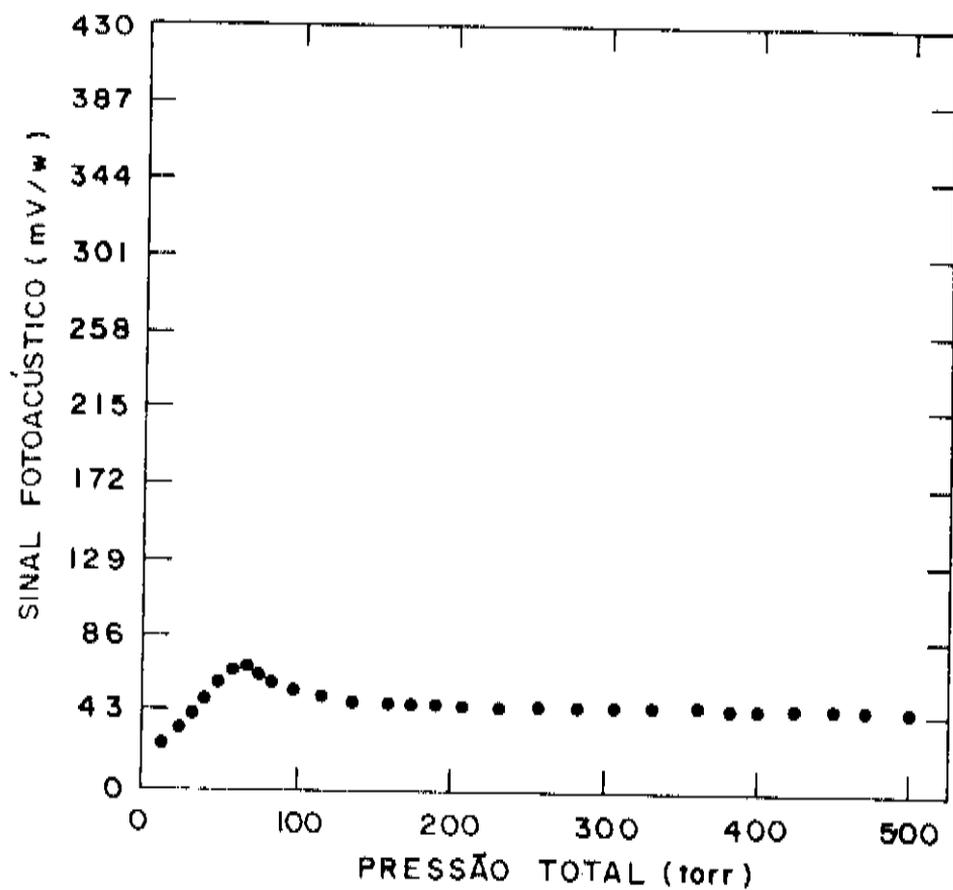


Fig.13-Variação do sinal fotoacústico com a pressão quando mudamos a frequência de modulação de $f = 33\text{Hz}$ para $f = 190\text{ Hz}$ para N₂ como gás auxiliar.

II.2.2 - A DEPENDÊNCIA DO SINAL COM A FREQUÊNCIA DE MODULAÇÃO

A equação (82) nos mostra que a razão (S/N) aumenta quando a frequência da luz incidente é reduzida. Essa equação foi derivada quando assumimos $\omega \gg \tau_1^{-1}$ na equação (74), que dava a amplitude do sinal acústico, para a condição de operação no modo não ressonante $\Lambda_0(\omega)$. Por outro lado (74) nos indica que a razão (S/N) será máxima quando a frequência for a menor possível, causada pela dependência ω^{-1} de $\Lambda_0(\omega)$. Deve haver portanto um compromisso entre as duas condições: ω menor possível e $\omega \gg \tau_1^{-1}$.

Considerações práticas como a dependência com ω^{-1} do ruído eletrônico na equação (81) e dificuldades no alinhamento do sistema sugerem que as frequências de operação $f = \omega / 2\pi$ deva exceder 20Hz, e como τ_1 é proporcional ao raio da cela ao quadrado, a^2 , temos um fator limitante para o volume da cela, que para a condição $\omega \gg \tau_1^{-1}$ ser satisfeita faz com que o raio da cela não seja menor que 0.5cm, caso em que temos $\tau_1 = 0,1s$ para ar nas condições normais. Essas considerações mostram portanto que o uso de celas de pequenos raios e baixa frequência de modulação favorecem a operação não ressonante, sendo portanto o caso da cela descrita na seção II.1.

Outro modo de operação que deve ser considerado é o ressonante cuja amplitude do sinal vem dada pela equação (58), mostrando que haverá um considerável aumento no sinal quando trabalhamos com a frequência de modulação ω , coincidente com uma frequência de ressonância do sistema ω_j . Como $\Lambda_j(\omega) \sim \omega_j^{-1}$ temos indicação que a menor frequência de ressonância deve ser escolhida como a de operação, e desse modo se fazemos $\omega_j = \omega_1$, a equação (62) vem:

$$A_1(\omega_1) = \frac{-i(\gamma - 1)\alpha W \theta}{\omega_1 V c} O_1 \quad (107)$$

Aqui também existem dois fatores que competem para a de terminação da amplitude do sinal: o primeiro é a dependência ω_j^{-1} e o segundo a dependência v_c^{-1} , sendo desejável em ambas, pequenos valores. Esses efeitos competem entre si, já que a equação (A-I-39) nos mostra que $\omega_j \sim a^{-1}$, enquanto $v_c \sim a^2$. Então se queremos tra balhar com pequenos ω_j temos que ter grandes volumes, que se mos tra portanto, como a maior desvantagem de uma cela ressonante. Isso pode ser minimizado se (vide equação 107) um alto fator de qualidade Q_j for conseguido; que compensaria o maior volume e maiores frequências associadas com a cela ressonante; para que e las sejam úteis na prática. Uma maneira experimental e alternati- va à equação (A.II.9) de se obter o fator de qualidade Q_j , é dado pela expressão

$$Q_j = \omega_j / \Delta\omega_j \quad (108)$$

onde $\Delta\omega_j$ é a largura de linha na metade da altura máxima que ocor re em ω_j , da curva de resposta do sistema com a frequência.

Alguas vantagens no uso de celas ressonantes são: a pos sibilidade de se ter um fluxo contínuo da amostra gasosa através' da cela sem decrescer a resposta, colocando a entrada e saída dos gases onde a onda acústica estacionária tem um nó; e também a eli minação do problema do ruído elétrico por trabalharmos a frequên- cias mais altas.

O uso do efeito fotoacústico para detecção de concentra- ções ultrabaixas por Kreuzer¹⁰ fez com que se reavivasse o inte resse na detecção de gases absorvedores de radiação infravermelho, que constituem poluentes atmosféricos, e para isso em 1973 Dewey et al²¹ usaram pela primeira vez uma cela ressonante e um laser, obtendo um fator de qualidade $Q = 164$ para o menor modo radial da cela.

Em 1974 Goldan e Coto³⁸ conseguiram um $Q = 766$ e Max e Rosengren³⁹ um $Q = 890$, mostrando assim a viabilidade da utilização desses espectrofonos para a detecção de concentrações ultrabaixas, e vários outros trabalhos seguiram-se com sucesso utilizando-se desses sistemas⁴⁰⁻⁴⁴.

No entanto, a necessidade de se ter celas com pequenos volumes para o caso de sólidos e também as celas ressonantes comuns não serem úteis no caso da utilização de lasers pulsados para a excitação, fez com que surgisse a necessidade da existência de celas com pequenos volumes e baixas frequências características. Recorreu-se então à teoria ressonante desenvolvida por Rayleigh⁴⁵ para a construção de um "ressoador de Helmholtz", que consiste de dois volumes conectados por um tubo de seção σ . A frequência de ressonância desse sistema é dada por⁴⁵:

$$f = \frac{V_s}{2\pi} \left[\frac{(V_1^{-1} + V_2^{-1}) \sigma}{L + (1/2)(\pi\sigma)} \right]^{1/2} \quad (109)$$

onde V_s é a velocidade do som no ar, V_1 e V_2 os dois volumes, L o comprimento do tubo conector e σ sua seção transversal. No caso de sistemas fotoacústicos um dos volumes é o volume da cela por onde passa a luz incidente e o outro é o volume anterior ao diafragma do microfone. Essa configuração foi usada então, para se determinar aumentos no sinal fotoacústico em frequências muito menores que as obtidas para as celas cilíndricas comuns.

Considerando as observações acima construímos uma cela em aço inoxidável do tipo ressoador de Helmholtz, mostrada na figura (14) onde a cela fotoacústica tem um comprimento $l = 5\text{cm}$ e raio $a = 0.75\text{cm}$ e a cela anterior ao diafragma do microfone de e letreto um comprimento $l = 0,5\text{cm}$ e raio $a = 0,5\text{cm}$ sendo conectados por dois tubos de $1,5\text{cm}$ de comprimento e raio de $0,05\text{cm}$ cada.

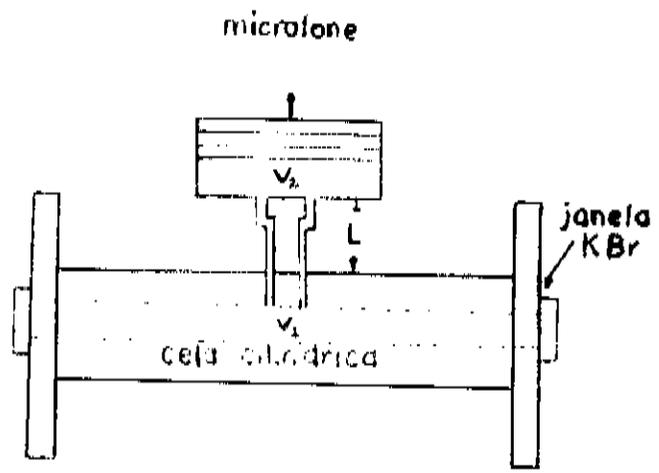


Fig.14-Cela fotoacústica com geometria apresentando ressonância de Helmholtz.

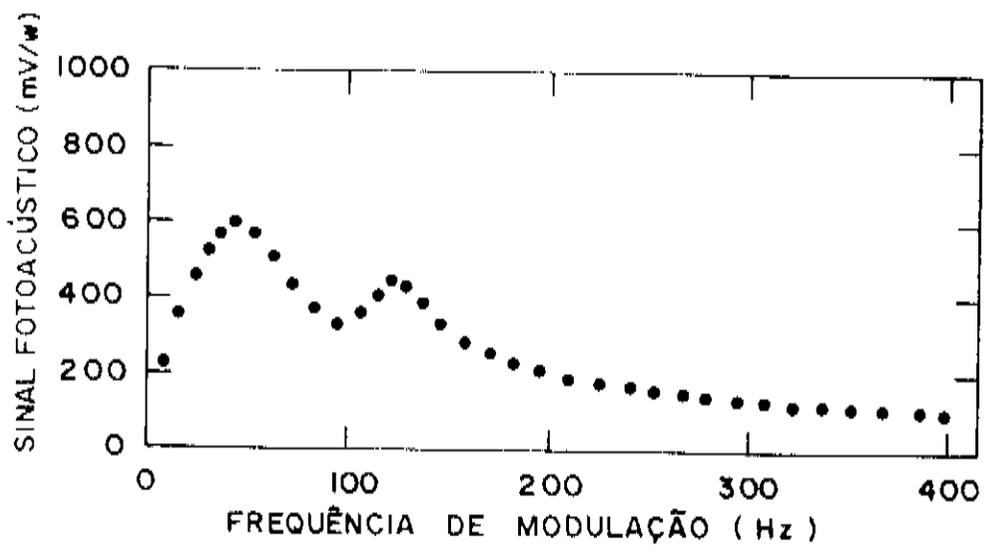


Fig.15-Curva característica da cela da fig.14, em função da frequência de modulação da luz incidente.

Substituindo esses valores em (109) temos uma frequência teórica de -100Hz.

A curva característica dessa cela foi obtida, usando as mesmas condições experimentais que as da cela de vidro da seção II-1, e é mostrada na figura (15).

Vê-se uma diferença de - 22% na frequência de ressonância experimental da teórica. Isso, a nosso ver, se deve ao fato da equação (109) ter sido deduzida para um tubo conector que acopla as duas celas de maneira linear, ou seja um tubo reto, no nosso caso isso não ocorre pois fizemos um tubo com geometria diferente (fig.14), que acarreta numa possível mudança na frequência de ressonância. Essa idéia será usada mais a frente neste trabalho.

A maior vantagem da configuração de Helmholtz é que a frequência de ressonância pode ser alterada consideravelmente pela simples mudança das dimensões do tubo conector ou dos volumes, possibilitando que se faça um estudo para se ter a maximização na resposta do sistema fotoacústica. Nesse sentido construímos mais uma cela de vidro com as mesmas dimensões e forma da primeira e as conectamos por um tubo que podia ser variado em comprimento, formando assim um ressoador de Helmholtz. A figura (16) mostra esse arranjo.

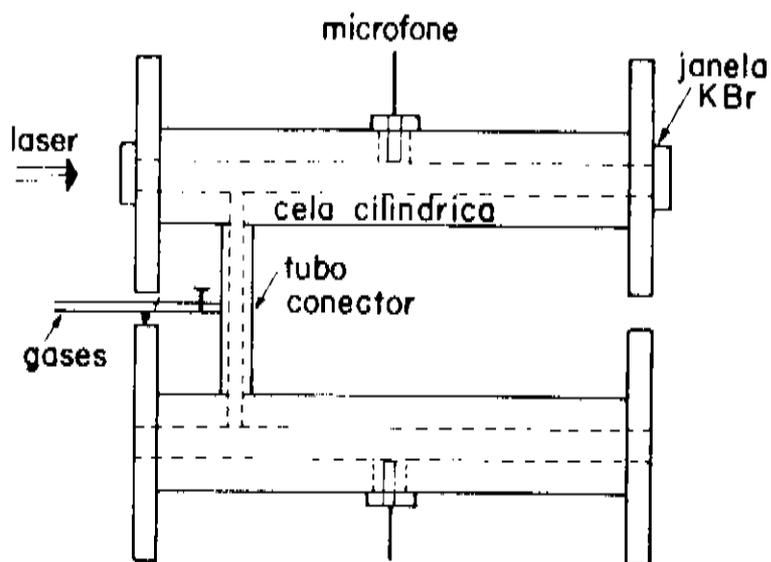


Fig.16-Ressoador de Helmholtz usando duas celas idênticas à da fig. 6 conectadas por um tubo de comprimento L e seção σ

As curvas características em função da frequência de modulação do feixe incidente são então levantadas para o ressoador, com o comprimento do tubo conector sendo variado e tendo um diâmetro de 0,4cm, e são mostradas nas figuras (17), (18), (19) e (20).

Desde que o volume do tubo conector não pode ser desprezado em relação ao volume das celas, fazemos

$$V_1 = V_2 = (V_t/2) + (V_c) \quad (110)$$

com V_t o volume do tubo e V_c o volume da cela. A tabela(2) dá os valores experimentais (figuras 17,18,19,20) e os valores teóricos equação (109) das frequências de ressonância*.

TABELA 2

L (cm)	Freq. (Hz) teórica	Freq.(Hz) Experimental
17.0 cm	265	247
25.0 cm	210	190
65.0 cm	111	104.5
1.05 m	78	76

Comparando-se a figura 8 com as figuras 17 a 20 vê-se uma diminuição e leve deslocamento à esquerda da amplitude máxima em 33Hz, mostrando a dependência com $(V_c - V_1)^{-1}$ da equação (82), uma vez que nas figuras de (17) a (20) o volume é diferente (aumentado pelo volume do tubo conector), em relação ao volume de figura 8. O aumento na amplitude do sinal fotoacústico nas frequências de ressonância do sistema é devido ao fator de qualidade Q

*

Este trabalho tinha sido encerrado quando tomamos conhecimento do artigo de Nordhaus e Pelz (Appl. Phys. 25, 221, (1981) que traz uma teoria onde o efeito de retardação das ondas sonoras no tubo conector é considerado. Essa teoria explica as ressonâncias para L = 65.0 cm e L = 105.0 cm aparecidas em f=260 Hz e f=170 Hz respectivamente, das figuras 19 e 20 deste trabalho.

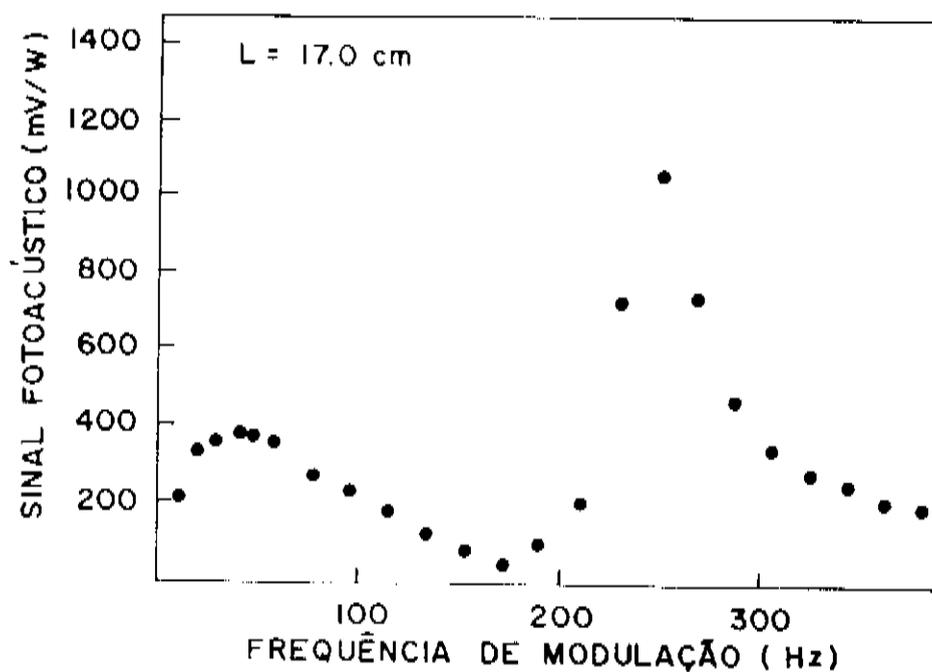


Fig.17-Curva característica do ressoador de Helmholtz para $L=17.0$ cm

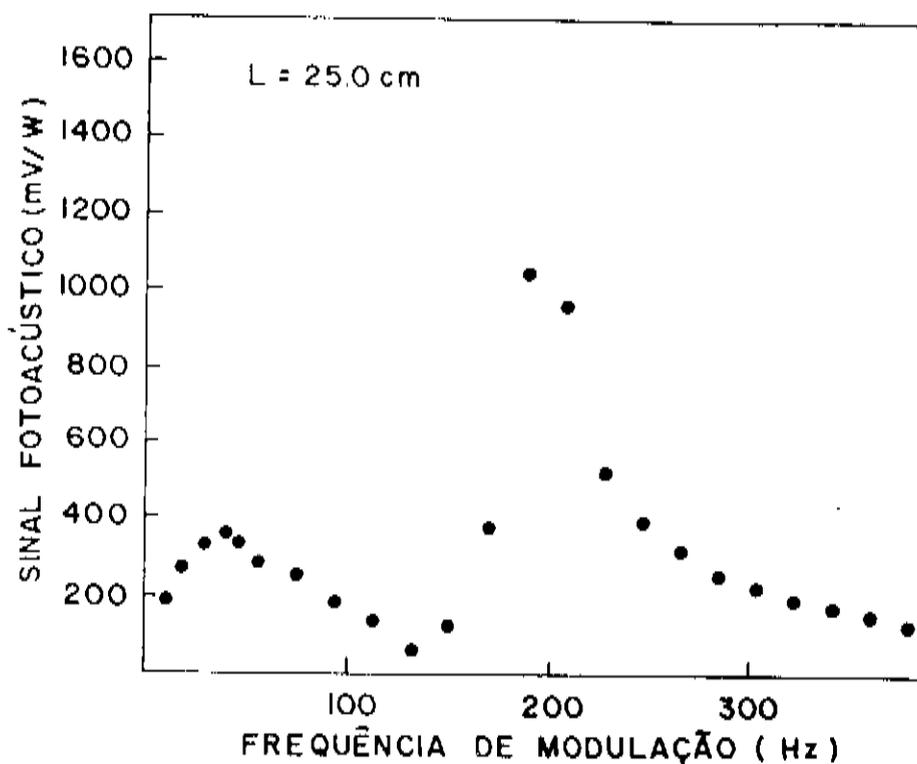


Fig.18-Curva característica do ressoador de Helmholtz para $L=25$ cm

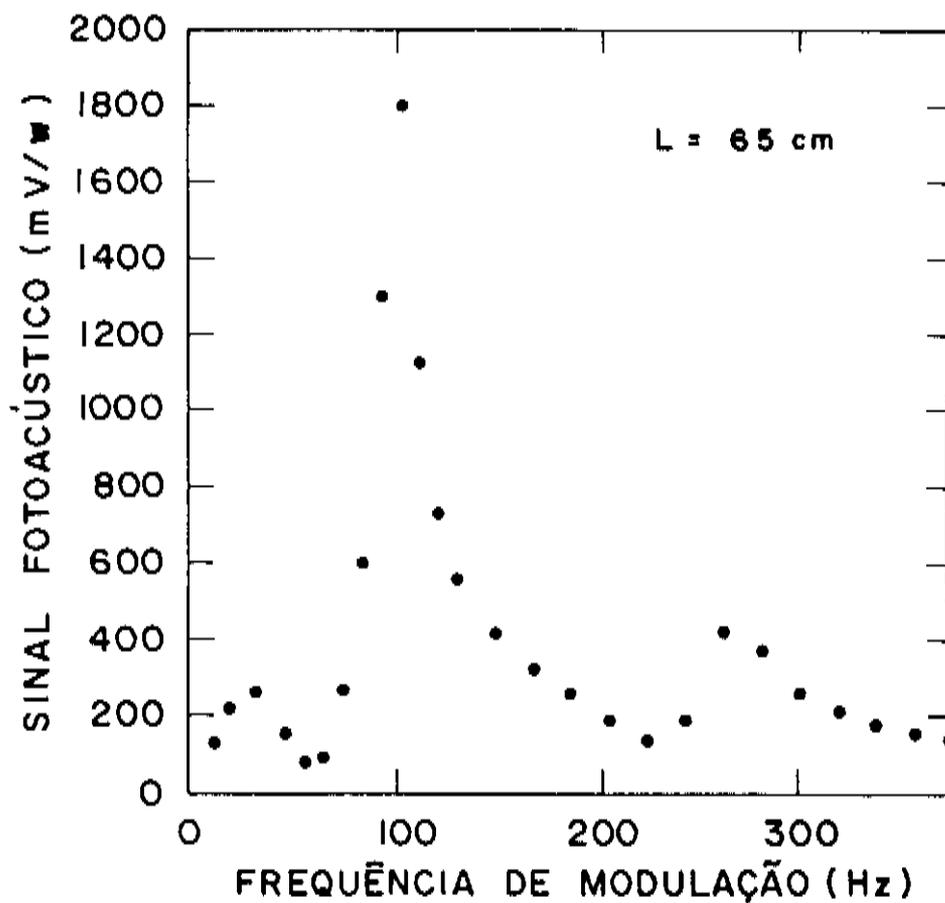


Fig.19-Curva característica do ressonador de Helmholtz para L=65 cm

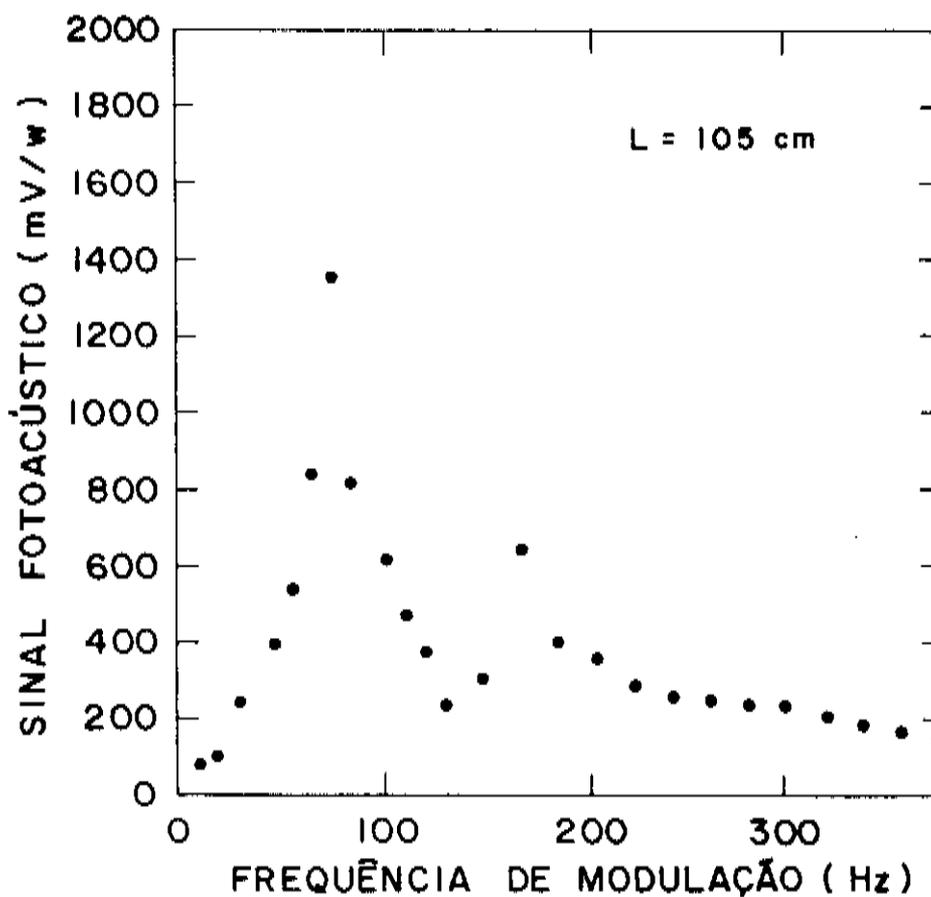


Fig.20-Curva característica do ressonador de Helmholtz para L=105 cm

= $f/\Delta f$ do sistema e devemos notar que apesar de a altas frequências termos um Q maior, estamos limitados quanto ao aumento do sinal fotoacústico pela dependência f^{-1} , havendo um valor que otimiza essas dependências. Para o nosso sistema o valor ótimo ocorreu numa frequência de modulação de $f = 104.5\text{Hz}$, correspondente a um comprimento do tubo conector de $L = 65\text{cm}$, tendo sido neste ponto o sinal aumentado por um fator de 2.5 em relação ao máximo sinal de uma cela (33Hz da fig.8) e por um fator de 4.0 em termos absolutos (aumento em relação ao sinal na mesma frequência de uma cela).

Temos então um fator de aumento de 4.0 na razão (S/N) considerando o ruído browniano como o de maior peso, para a frequência de 104.5Hz. Esse fator então dá o melhor valor para o coeficiente de absorção mínimo equivalente, para a frequência de 104.5 Hz, que é mostrado na tabela 3.

T A B E L A 3

Freq. (Hz)	$(NEP)_{RH} = (NEP/Q)$	$(\alpha_{eq,m})_{RH} = (\alpha_{eq,m}/Q)$	Q
247.0	6.4×10^{-8}	1.0×10^{-8}	5.3
190.0	6.6×10^{-8}	1.6×10^{-8}	4.0
104.5	3.6×10^{-8}	5.8×10^{-9}	4.0
76.0	5.0×10^{-8}	8.0×10^{-9}	2.1
33	4.6×10^{-8}	7.4×10^{-9}	-

Recentemente McClenny et al⁵⁰ realizaram trabalho semelhante, onde o parâmetro variável foi o volume V_2 .

II.2.3 - DEPENDÊNCIA DO SINAL COM A POTÊNCIA INCIDENTE

Pela relação (75) o sinal fotoacústico é proporcional à potência incidente dentro dos limites de aproximação feitos no capítulo I. Por causa dessa dependência vários arranjos ópticos e geométricos tem sido feitos para se aumentar o sinal fotoacústico. Uma das maneiras que apresenta resultados mais satisfatórios é a utilização de celas com múltiplas passagens do feixe através de la, que pode ser ainda combinada com uma cela operando numa condição ressonante^{38,40}. A dificuldade apresentada para se trabalhar com essas celas é seu difícil alinhamento e construção, e apesar de haver um aumento efetivo da potência acoplada à cela, essa configuração não reduz a contribuição do ruído de fundo proveniente das janelas, quando os espelhos são colocados externamente.

Outro método para aumentar a sensibilidade, é colocar a cela fotoacústica dentro da cavidade laser, que é uma extensão lôgica do uso de celas de absorção intracavidade em lasers a gás. Shtrikman e Slatkine⁵¹ usaram essa configuração com um laser de CO_2 e Gerlach e Amer⁵² descreveram sistemas intracavidade onde as medidas podiam ser feitas sem o uso de janelas. Mais recentemente Leslie e Trusty⁵³ fizeram uma pequena revisão sobre esses sistemas, com uma caracterização completa de um particular.

Neste trabalho não usamos nenhuma das configurações acima mencionadas pois além de trabalharmos com um laser de potência suficientemente alta para nossas medidas, não houve nenhum caso onde pudessemos usara cela fotoacústico sem janelas.

II.3 - MINIMIZAÇÃO DO RUÍDO

Na seção II.1 assumimos que nossa meta era ter uma sensibilidade tão grande quanto possível, devendo para isso maximizar-mos a razão (S/N). Como um ponto de partida tomamos a equação (82) que foi deduzida aos tomarmos para ruído predominantemente em nosso sistema o proveniente das flutuações térmicas, que no entanto não condiz com a realidade dos sistemas fotoacústicos gasosos.

Já em 1938 Veingerov⁷ descobriu que uma das maiores limitações à sensibilidade de sistemas fotoacústicos gasosos era o sinal fotoacústico de fundo atribuído à absorção de luz do feixe de excitação pelas janelas da cela. Esse sinal de fundo é proporcional à intensidade do feixe, tal que para fontes de alta potência esse efeito pode facilmente ser o fator que limita a sensibilidade do sistema. Em 1972 Kreuzer et al²⁹ apontaram um sinal fotoacústico de fundo 125 vezes maior que o ruído do microfone e amplificador.

De acordo com Parker⁵⁴ e Rosencwaig e Gersho⁵⁵ a fonte dominante do distúrbio acústico é uma película fina do material absorvedor perto da superfície. No caso de janelas altamente transparentes a região de absorção é suficientemente fina para permitir a hipótese que o aquecimento se dá numa região muito pequena na interface sólido-gás. O aquecimento senoidal sofrido pelo gás por condução de calor das janelas, produz um distúrbio a acústico na mesma frequência das ondas de pressão produzidas por absorção pelo gás, constituindo assim uma fonte de sinal fotoacús-tico de fundo.

Para verificar qual o fator limitante na sensibilidade do nosso sistema devemos comparar o valor de ruído produzido por flutuações térmicas com o ruído proveniente da absorção de luz

pelas janelas, que para nós são de KBr.

Medimos então a amplitude do sinal no lock-in sem radiação incidente na cela à pressão atmosférica. O valor medido foi de $1 \mu V$ com uma largura de banda de 1 Hz do lock-in.

O espectro fotoacústico produzido por absorção nas janelas da cela à pressão atmosférica de N_2 (gás não absorvedor) em função da frequência de sintonização das bandas $9,4$ e $10,6 \mu m$ do laser de CO_2 foi então obtido e é mostrado na figura (21).

Os dados da figura 21 e o valor de $1 \mu V$ para o ruído produzido por flutuações térmicas, mostram o sinal espúrio proveniente das janelas como sendo a maior limitação na sensibilidade do nosso sistema.

Temos então que a razão (S/N) para o nosso sistema vem:

$$\left(\frac{S}{N}\right)_n = \left(\frac{S}{N}\right) \left(\frac{\text{ruído das flutuações térmicas}}{\text{ruído de absorção pelas janelas}} \right) \quad (111)$$

ou o NEP

$$(\text{NEP})_n = (\text{NEP}) \left(\frac{\text{ruído de absorção pelas janelas}}{\text{ruído das flutuações térmicas}} \right) \quad (112)$$

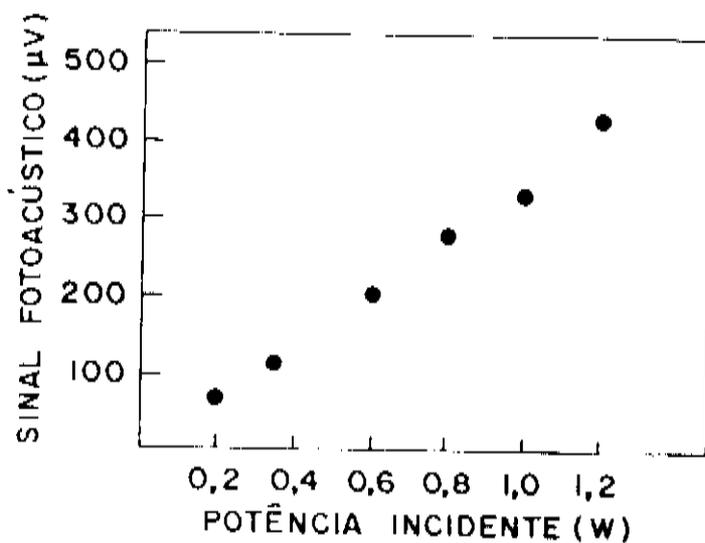
ou ainda o coeficiente de absorção mínimo equivalente $(\alpha_{m,eq})_n$

$$(\alpha_{m,eq})_n = (\alpha_{m,eq}) \left(\frac{\text{ruído de absorção pelas janelas}}{\text{ruído das flutuações térmicas}} \right) \quad (113)$$

Substituindo os valores da figura (22) para o ruído de absorção pelas janelas e $1 \mu V$ para o das flutuações térmicas e os valores da tabela 1 encontramos o melhor valor de $(\alpha_{m,eq})_n$ para a linha 9 R(34), de $(\alpha_{m,eq})_n = 2,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ e o pior valor, para a linha 9 P(32), de $(\alpha_{m,eq})_n = 9,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, para a frequência de modulação de 104,5 Hz.

Desde 1972 existem propostas para a eliminação desse ruído, uma delas é o aumento do comprimento da cavidade para que

a)



b)

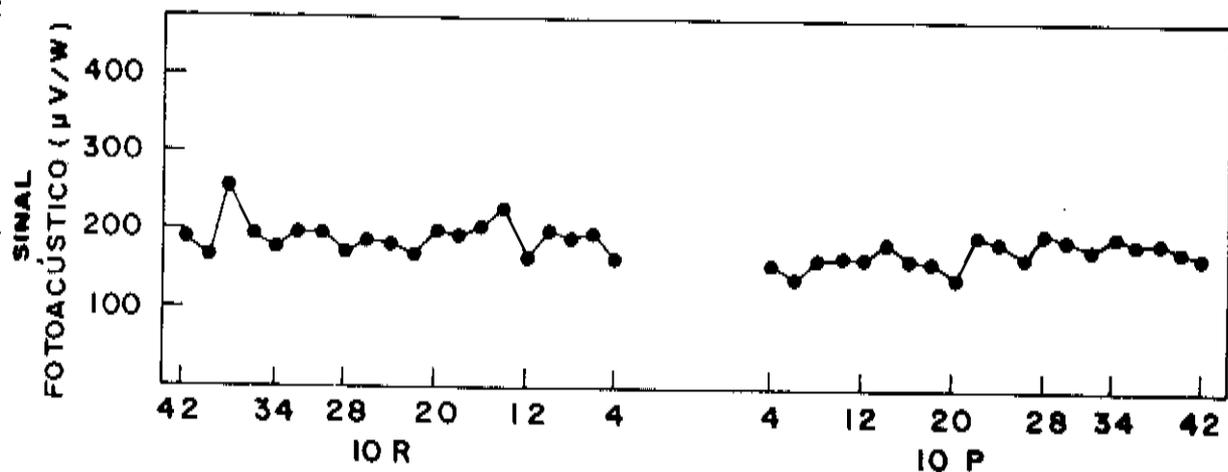
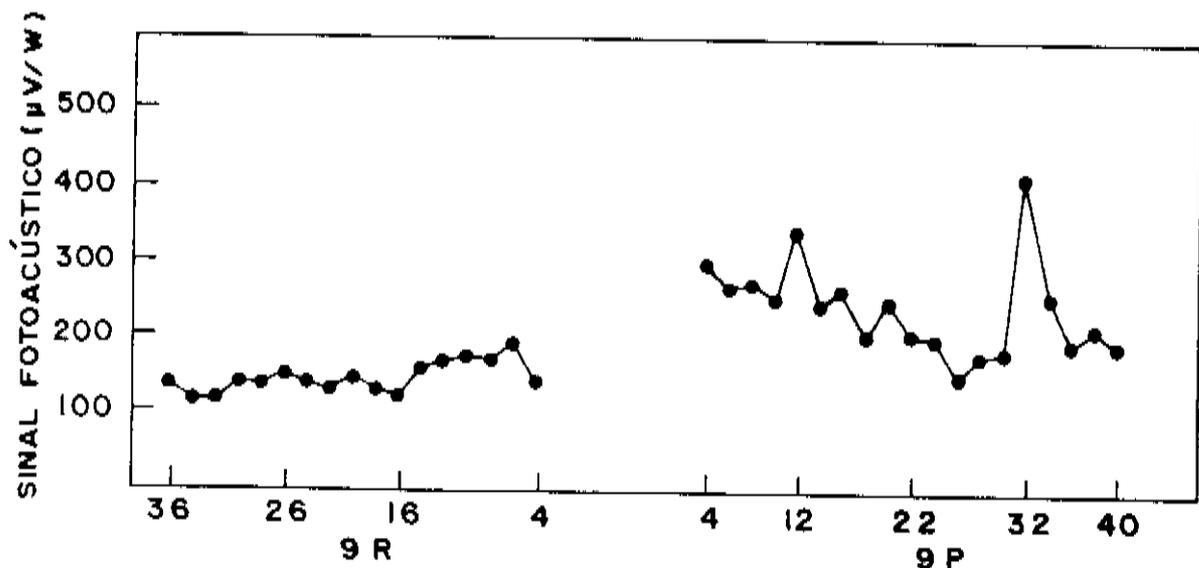


Fig.21-Espectro fotoacústica de absorção nas janelas de KBr;

a) linearização do sinal b) sinal fotoacústico em função da linha de bombeio do laser de CO_2 .

tivéssemos uma forma de discriminar o ruído de fundo com o sinal fotoacústico, no entanto, essa proposta não é normalmente viável pela dependência $(v_c)^{-1}$ do sinal fotoacústico. Em 1975 Deaton et al⁵⁶ sugeriram uma atrativa configuração para a discriminação desse ruído: o espectrofone era constituído por duas celas idênticas colocadas em série. Uma continha a amostra a ser estudada e a outra um gás não absorvedor, e ambas eram iluminadas pelo mesmo feixe óptico passando através janelas e gases das duas celas. Uma medida diferencial era feita, eliminando-se portanto, o ruído de fundo, do sinal obtido.

Não usamos nenhuma dessas formas, pois achamos mais conveniente o uso de uma configuração diferente das apresentadas até agora, sendo proposta e analisada na próxima seção.

II.4 - MAXIMIZAÇÃO DA RAZÃO (S/N): AUMENTO DO SINAL FOTOACÚSTICO E DIMINUIÇÃO DO RUÍDO DE FUNDO

Em 1979 Busse e Herboeck⁵⁷ sugeriram uma configuração para o sistema fotoacústico que aliava os dois fatores principais para a maximização da razão (S/N): aumento do sinal fotoacústico e eliminação dos ruídos de fundo. Essa configuração consiste em usarmos duas celas idênticas conectadas por um tubo, formando um ressoador de Helmholtz. Pela operação do sistema numa frequência de ressonância teríamos um aumento do sinal fotoacústico dado pelo fator de qualidade Q. Por outro lado se colocássemos outro microfone na cela por onde não passa o feixe e fizessemos uma medida diferencial, dobraríamos o sinal fotoacústico enquanto os ruídos acústicos comuns às duas celas seriam cancelados.

A explicação para isso é que o feixe de radiação atravessando uma cela, dá origem a um sinal fotoacústico fazendo com que

o gás no tubo de conexão se mova como um pistão que, enquanto comprime o gás numa cela, expande-o na outra. Os sinais das duas células são, portanto, opostos e ruídos comuns às duas células são canceladas numa medida diferencial, havendo ainda um aumento por um fator de 2 na amplitude do sinal. Busse e Herboeck propunham ainda, que as contribuições ao sinal devido à absorção de luz pelas janelas poderiam ser reduzidas usando-se a configuração proposta por Deaton et al.⁵⁶.

Concluíam então, que a razão (S/N) pode ser aumentada quando uma cela fotoacústica era conectada a uma segunda cela idêntica para dar o ressoador de Helmholtz usado de um modo diferencial.

Os resultados apresentados por nós a seguir, mostram que esse fato não é verdade quando o fator limitante na sensibilidade do sistema é o sinal espúrio proveniente por absorção nas janelas.

Usamos a configuração apresentada na figura (16), agora com um microfone acoplado a cada cela para realizarmos a medida diferencial. Como nosso lock-in era de apenas uma entrada de sinal, construímos um subtrator de ganho 1, com uma resistência variável de 10k Ω para termos um ajuste fino no nível dc quando o sistema era curtocircuitado. Esse subtrator é mostrado na figura 22.

O sinal fotoacústico numa medida diferencial é obtido então para o ressoador em função da frequência de modulação, comprovando-se sua duplicação aproximada, como mostra a figura 23.

No entanto, como o sinal proveniente das janelas é na verdade um sinal fotoacústico bem definido, como visto anteriormente, ao aumentarmos por um fator qualquer o sinal fotoacústico, seja pela ressonância de Helmholtz ou pela medida diferencial no

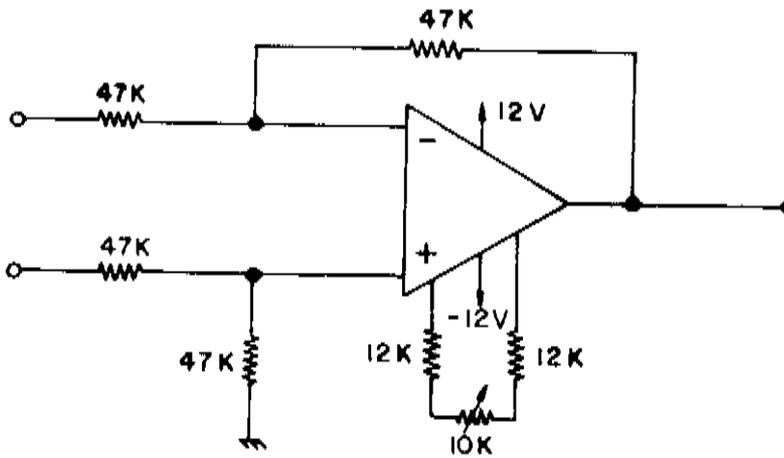


Fig.22- subtrator de sinal

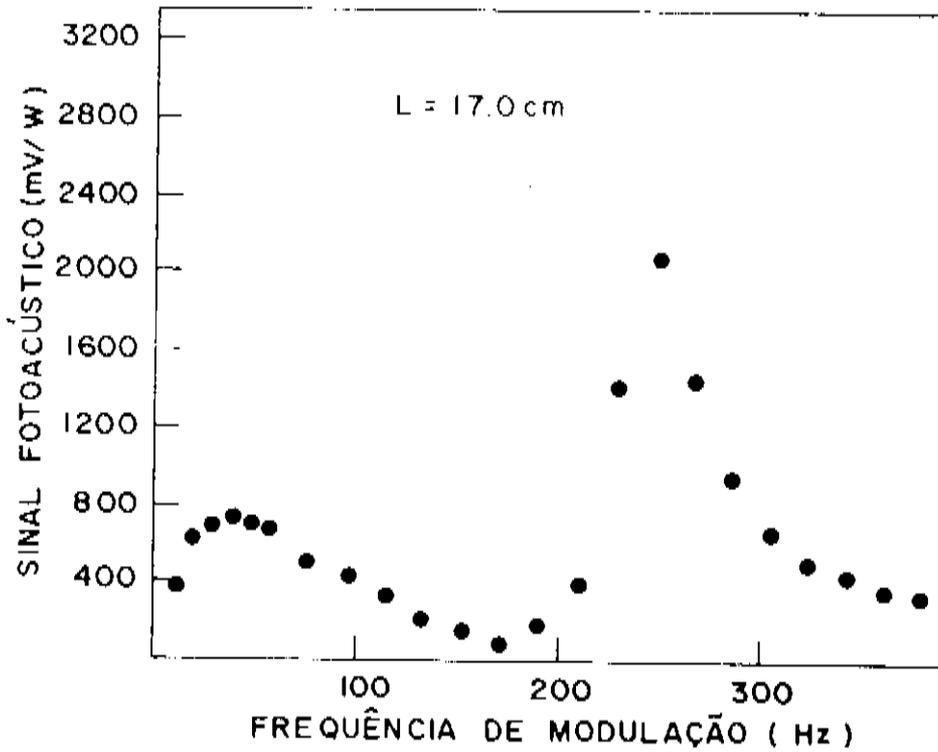


Fig.23-Duplicação aproximada do sinal fotoacústico quando uma medida diferencial é feita no ressonador de Helmholtz para $L=17.0$ cm.

ressoador, estaremos também o aumentando pelo mesmo fator, pois este sinal espúrio não será cancelado uma vez que ele tem origem na cela onde o feixe incide, não sendo portanto comum às duas células. Esse fato é mostrada na figura 24 para três linhas do laser de CO_2 , e como conclusão imediata temos que a razão (S/N) fica invariante para o ressoador diferencial de Helmholtz.

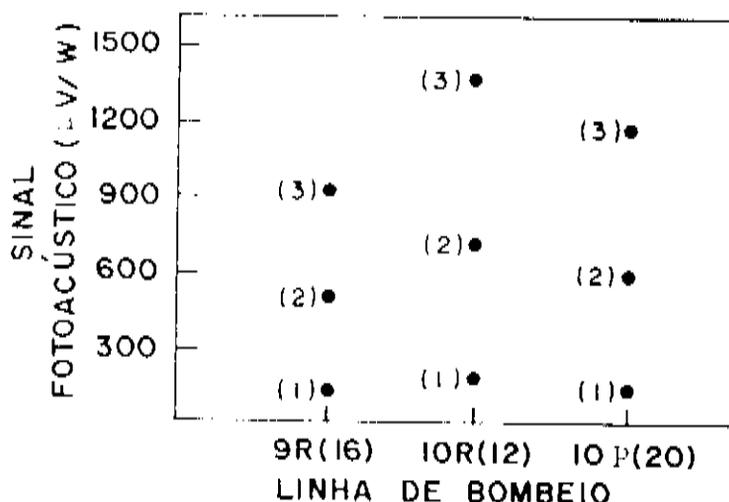


Fig. 24-Aumento do sinal fotoacústico de absorção nas janelas: 1-para cela da fig. 6; 2-para o ressoador da Fig. 16, 3-para a medida diferencial feita no ressoador da fig. 16.

Propomos agora, usando as idéias do ressoador diferencial de Helmholtz, uma nova configuração que nos permite a maximização da razão (S/N) pelo aumento do sinal fotoacústico e eliminação do ruído proveniente das janelas: o uso de um "Duplo Ressoador Diferencial de Helmholtz".

A idéia dessa configuração é a seguinte: usamos um ressoador diferencial de Helmholtz com um gás não absorvedor, N_2 em nosso caso, e o outro com o gás absorvedor. O feixe de incidência de potência $2W$, deve ser modulado a uma frequência ω , que coincida com a frequência de ressonância dos ressoadores e então deve ser dividido em 2 de tal forma que tenhamos uma potência W

incidindo em uma cela de cada ressoador.

Para o ressoador diferencial contendo o gás absorvedor, o sinal obtido será a soma do sinal fotoacústico proveniente por absorção nas janelas mais o proveniente por absorção pelo gás, multiplicado ainda pelo fator de qualidade do ressoador e pelo fator 2 da medida diferencial. Para o ressoador diferencial contendo o gás não absorvedor, o sinal obtido será o proveniente por absorção pelas janelas multiplicado pelo fator de qualidade do ressoador e pelo fator 2 da medida diferencial. Se temos dois ressoadores diferenciais idênticos, e uma medida diferencial for feita para os sinais obtidos de cada um, o sinal fotoacústico final, será portanto somente o proveniente por absorção pelo gás, multiplicado pelo fator de qualidade e pelo fator 2 da medida diferencial entre as celas de cada ressoador.

Com esse método eliminamos portanto o maior problema na limitação da sensibilidade de sistemas fotoacústicos gasosos, que é o sinal espúrio proveniente das janelas, fazendo com que a razão (S/N) dada pela equação (82) seja válida. O uso do duplo ressoador diferencial de Helmholtz, faz ainda com que essa relação tenha ainda um fator multiplicativo de 0,2, ou seja:

$$(S/N)_f = (S/N) \cdot 0,2 \quad (114)$$

$$\text{ou} \quad (NEP)_f = (NEP)/0,2 \quad (115)$$

ou ainda

$$(\alpha_{m,eq})_f = (\alpha_{m,eq})/0,2 \quad (116)$$

A substituição do valor da tabela 1 para $(\alpha_{m,eq})$ e da 3 para o fator de qualidade Q, nos dá o valor para o coeficiente de absorção mínimo equivalente de

$$(\alpha_{m,eq})_f = 2,9 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$$

para a frequência de modulação de 104.5Hz, que tem ainda a vantagem de ser um valor independente da linha de bombeio do laser de CO_2 .

O sistema foi então montado como mostra a figura 25.

Um problema que se apresentou para nossas medidas, foi que não dispunhamos de 4 janelas de mesmo material para fecharmos as duas celas por onde passaria o feixe do laser. Usamos então duas janelas de KBr para um ressoador e duas de NaCl para a outra que por apresentar absorção diferente (maior) que as de KBr não nos permitia ter um bom fator de eliminação do sinal fotoacústico gerado por absorção nas janelas quando tínhamos os dois ressoadores à pressão atmosférica de N_2 .

Essa dificuldade poderia ser superada de duas maneiras distintas: 1a. deveríamos incidir sobre a cela com janelas de NaCl uma potência menor que a incidida sobre a cela com janelas de KBr, de tal forma que tivéssemos as amplitudes dos sinais nos dois ressoadores iguais e, 2a. deveríamos trabalhar com dois choppers de tal forma que a frequência de modulação do feixe incidido sobre a cela de NaCl não coincidissem exatamente com a frequência de ressonância do sistema, implicando um fator multiplicativo menor que o Q do ressoador, fazendo, dessa forma que as amplitudes dos sinais dos dois ressoadores fossem iguais. As duas maneiras apresentaram dificuldades práticas para sua realização.

Para a eliminação do problema usamos uma maneira mais prática, a nosso ver, baseada na idéia aventada por nós na seção II.2.2, que a frequência de Helmholtz era dependente da forma geométrica do acoplamento entre as duas celas que formavam o ressoador.

Usamos então uma torneira de vidro como parte do tubo

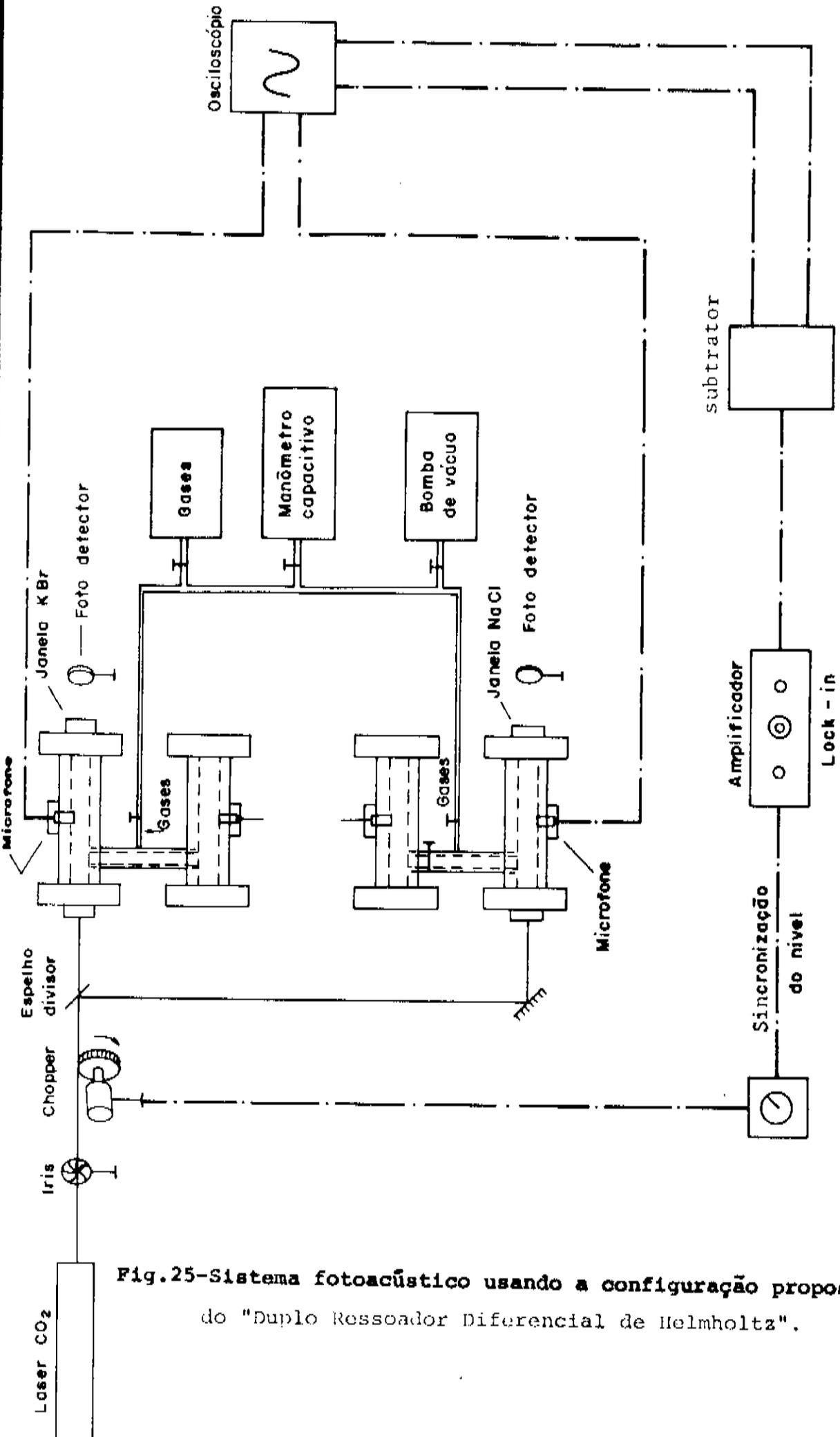


Fig.25-Sistema fotoacústico usando a configuração proposta do "Duplo Ressorador Diferencial de Helmholtz".

conector do ressoador que continha as janelas de NaCl de tal forma que ao colocarmos o canal da parte interna da torneira num determinado ângulo com respeito ao eixo do tubo conector, tínhamos uma mudança na frequência de ressonância, e como o feixe continuava modulado com a frequência de ressonância do sistema não alterado, tínhamos uma diminuição na amplitude do sinal. Procuramos então o ângulo para o canal interno da torneira que desse o melhor resultado para o cancelamento dos sinais na medida diferencial, obtendo um valor que era aproximadamente duas vezes maior que a amplitude do ruído por flutuações térmicas. cremos que com o uso de quatro janelas do mesmo material poderemos melhorar esses resultados.

CAPÍTULO III - ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

É evidente que se a fonte de excitação óptica usada no sistema fotoacústico pode ser variada em seu comprimento de onda de luz emitida, poderemos levantar o espectro fotoacústico de absorção do gás em estudo.

Em espectroscopia de absorção convencional, a diferença entre a intensidade de radiação incidente e a intensidade transmitida é medida. Essa diferença não será aumentada com o aumento da intensidade da fonte de radiação. Por outro lado as flutuações de pressão em espectroscopia fotoacústica aumentam linearmente com a intensidade da fonte, como mostrado no capítulo I, sendo portanto esta técnica mais sensível quando potentes fontes ópticas são usadas, conseguindo resultados que são impossíveis por técnicas de absorção convencionais tomadas sob as mesmas condições experimentais.

Espectroscopia fotoacústica, portanto, é particularmente útil quando se usam lasers como fonte de excitação óptica.

Pelo aumento da sensibilidade obtida com o uso dos lasers o espectrofone se tornou excelente para a determinação de poluentes atmosféricos a níveis de parte por bilhão (ppb), e na medida de coeficientes de absorção α tão baixos como 10^{-11} cm^{-1} . A potência óptica absorvida pelo gás, e portanto o sinal acústico é proporcional a σn , onde σ é a seção de choque de absorção e n é a densidade dos absorvedores. Dois modos diferentes de operação são então possíveis: o primeiro é quando σ é conhecido para a espécie absorvedora tal que o sinal acústico é proporcional a n ; o segundo modo é quando a concentração da espécie absorvedora é conhecida e devemos determinar a seção de choque de absorção. No último caso,

novamente, o espectro fotoacústico de absorção pode ser obtido quando o comprimento de luz incidente é variado. Uma desvantagem no uso de lasers com fonte de excitação óptica é a não existência de lasers sintonizáveis continuamente no infravermelho, estando limitados portanto a um pequeno intervalo de emissão como por exemplo o laser de CO_2 (9.2 - 10.8 μm).

Apesar de não contar com a potência de um laser, um espectrometro fotoacústico no infravermelho pode ser construído.⁵⁸

III.1 - POSSÍVEL APLICAÇÃO DO DUPLO RESSOADOR DIFERENCIAL DE HELMHOLTZ PARA MONITORAÇÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS

Existe hoje uma preocupação cada vez maior com a crescente poluição ambiental produzida pelas mais diversas fontes que são consequência do progresso tecnológico. A detecção desses poluentes é bastante difícil de ser feita quando se tem concentrações muito baixas, indicando a necessidade de técnicas de alta sensibilidade, alternativas às anteriormente existentes como cromatografia gasosa por exemplo.

A técnica de detecção fotoacústica tem sido usada com muito sucesso nesse campo desde 1971 por Kreuzer, Patel e outros⁵⁹⁻⁶². Provavelmente a mais útil fonte de excitação óptica no infravermelho, usada para esse fim, seja o laser de CO_2 , por razões tais como: ser sintonizável num grande número de linhas na região de 9.2 a 10.8 μm , estar essa região dentro da chamada "janela atmosférica", e um número muito grande de espécies moleculares apresentarem características de fortes absorvedores nessa região.

Damos abaixo a fórmula química de alguns componentes considerados poluentes atmosféricos que podem ser detetados pela técnica fotoacústica quando um laser de CO_2 é usado como fonte de

excitação: C_2H_4 , C_6H_6 , NH_3 , SO_2 , C_2H_3SH , C_2H_3Cl , C_2HCl_3 , C_2Cl_4 , C_2H_5Cl , $C_2H_4Cl_2$, C_4H_5Cl , CF_2Cl_2 , $CFCl_3$, CH_3OH , CH_3CH_2OH , CH_6N_2 , $(CH_3)_3N$, $(CH_3)_2NH$

Uma fonte de poluição que tem preocupado os homens são os escapamentos automobilísticos que jogam espécies moleculares originados pela combustão dos motores, na atmosférica. Em fins de 1979, como consequência da crise do petróleo, passou-se a usar no Brasil um combustível automobilístico alternativo: o Etanol Hidratado (E.H.). Como consequência imediata um novo tipo de poluente produzido por esses veículos é jogado na atmosfera, sem nenhuma preocupação aparente com as consequências desse fato, apesar desse composto ser um grande solvente da clorofila. Esse é um dos motivos que nos levaram a determinar qual o limite inferior teórico de detecção desses poluentes na atmosfera com o sistema fotoacústico discutido nas seções anteriores.

Para conseguirmos a determinação desse limite, dados relativos à seção de choque de absorção do E.H. para o laser de CO_2 são necessários. Para sabermos quais as linhas onde a absorção é maior, e portanto onde haverá uma maior facilidade para a detecção do E.H., levantamos seu espectro fotoacústico de absorção a uma pressão de 7,5 Torr na cela descrita na seção II-1, e que é mostrado na figura 26.

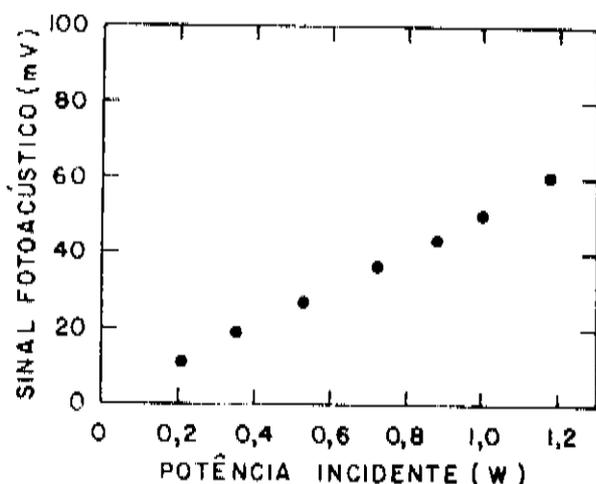


Fig. 26-a) Linearização do sinal fotoacústico para o Etanol Hidratado (EH), (Combustível automobilístico).

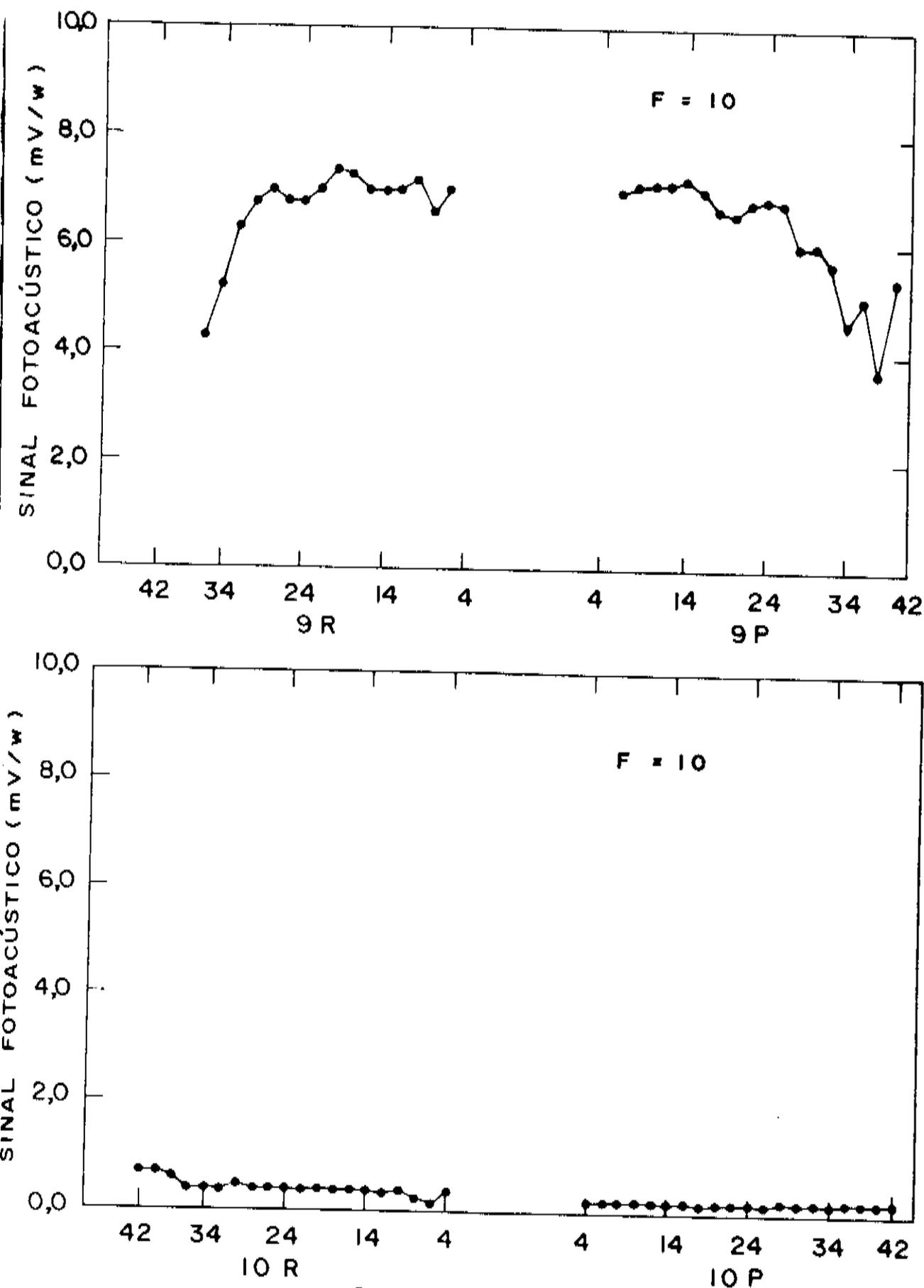


Fig. 26-b) Espectro fotoacústico de absorção do EH a uma pressão de 7.5 Torr e frequência de modulação 35 Hz (sinal fotoacústico em função da linha de bombeio do laser CO_2). F é o fator multiplicativo do valor da coordenada $Y =$ sinal fotoacústico normalizado.

Portanto, como a absorção do E.H. é muito pequena nas bandas 10R e 10P do laser de CO_2 , só iremos determinar as seções de choque de absorção $\sigma(\lambda)$ em unidades de $(\text{cm atm})^{-1}$ para as bandas 9R e 9P.

Para o cálculo de $\sigma(\lambda)$ utilizamos a relação:

$$\exp[-\sigma(\lambda)nl] = \frac{I_0(\lambda)_{N_2}}{I(\lambda)_{N_2}} \frac{I(\lambda)_{E.H.}}{I_0(\lambda)_{E.H.}} \quad (117)$$

onde $I(\lambda)_{E.H.}$ e $I_0(\lambda)_{E.H.}$ representam as intensidades de luz que foram transmitidas e incidentes na cela com a amostra absorvente tendo uma pressão conhecida p (em unidades de atmosferas) e N_2 adicionado a cela até uma pressão total de 1 atm. $I(\lambda)_{N_2}$ e $I_0(\lambda)_{N_2}$ são quantidades que foram medidas quando a cela tinha apenas ni trogênio a 1 atm, e l é o tamanho da cela em centímetros.

As medidas de absorção são feitas com a amostra absorvedora em pressões de 1 atm de N_2 , que deve representar um modelo do alargamento colisional das linhas de absorção dessa amostra, que deve ocorrer no ar a temperaturas ambiente.

A largura de linha do laser de CO_2 usado foi da ordem de 150MHz e nenhum esforço foi feito para melhorá-la, já que à pressão atmosférica teremos a largura das linhas rotacionais das moléculas, que no ar é da ordem de 3 GHz, não havendo portanto um aumento na sensibilidade, para monitoração atmosférica, pelo uso de um laser de maior estabilidade.

Os fatores que limitam a sensibilidade do sistema fotoacústico para medidas de concentração são: 1- A sensibilidade particular do sistema ou equivalentemente o coeficiente de absorção mínimo detectável, $(\alpha \pi, cq)_f$, 2- absorções de gases interferentes, 3- o número total de compostos absorvedores, 4- o número de li-

nhãs do laser usadas para a monitoração e, 5- a potência de saída do laser em cada linha de bombeio. Como no nosso caso estamos com um único componente absorvedor, o E.H., não temos portanto a maioria dos problemas citados acima, e as concentrações mínimas de vapor de E.H. que podem ser detetadas nestas circunstâncias são obtidas pela relação

$$P_{\min} = (\alpha_{m,eq})_f / \sigma(\lambda) \quad (118)$$

A tabela 4 dá a linha de bombeio, a seção de choque de absorção do E.H. em $(\text{cm atm})^{-1}$ a deteção mínima em partes por bilhão (ppb), utilizando-se o valor de $3 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ para o $(\alpha_{m,eq})_f$.

A figura 27 mostra o espectro fotoacústico de absorção do E.H. quando a ele se adiciona N_2 até pressão atmosférica, mostrando um aumento no sinal fotoacústico, isso devido à dependência com a pressão total na cela, como discutido na seção II.2.1.

Levantou-se também o espectro fotoacústico de absorção do etanol puro a uma pressão de 7,5 Torr, que é mostrado na figura 28. Uma comparação com o espectro do E.H. da figura 26, indica que ambos tem as mesmas características, mas com uma variação mais acentuada entre os picos de absorção do etanol em relação ao E.H., sendo esse fato explicado, possivelmente, pelo alargamento das linhas do E.H. provocado pela presença de H_2O .

Os resultados apresentados nesta seção mostram, portanto, a viabilidade do uso do duplo ressoador diferencial de Helmholtz como monitor de concentração do E.H. existente na atmosfera.

III.2 - ESPECTRO FOTOACÚSTICO DE ABSORÇÃO DE MOLÉCULAS INFRA-VERMELHO ATIVAS

Dentre as muitas aplicações do efeito fotoacústico em gases que apresentam grande sucesso, está uma de particular interes

TABELA 4

Linha de bombeio	Seção de choque (cm Atm) ⁻¹	Deteção mínima (ppb)	Linha de bombeio	Seção de choque (cm Atm) ⁻¹	Deteção mínima (ppb)
9R 36	2.97	1,00	9R4	6.40	0.47
34	3.98	0,75	6	6.36	0.47
32	4.03	0,74	8	6.36	0.47
30	5.51	0,54	10	7.84	0.38
28	6.57	0,46	12	7.84	0.38
26	6.36	0,47	14	8.47	0.35
24	6.67	0,45	16	7.20	0.42
22	7.63	0,39	18	7.14	0.42
20	9.11	0,33	20	7.20	0.42
18	3.70	0,34	22	6.99	0.43
16	6.36	0,47	24	6.99	0.43
14	6.99	0,43	26	7.84	0.38
12	7.84	0,38	28	7.99	0.37
10	8.26	0,36	30	8.26	0.36
8	5.93	0,51	32	4.03	0.74
6	7.2	0,42	34	2.75	1.10
4	6.1	0,49	36	2.68	1.12
			38	2.75	1.10
			40	6.57	0.46
			42	3.69	0.81

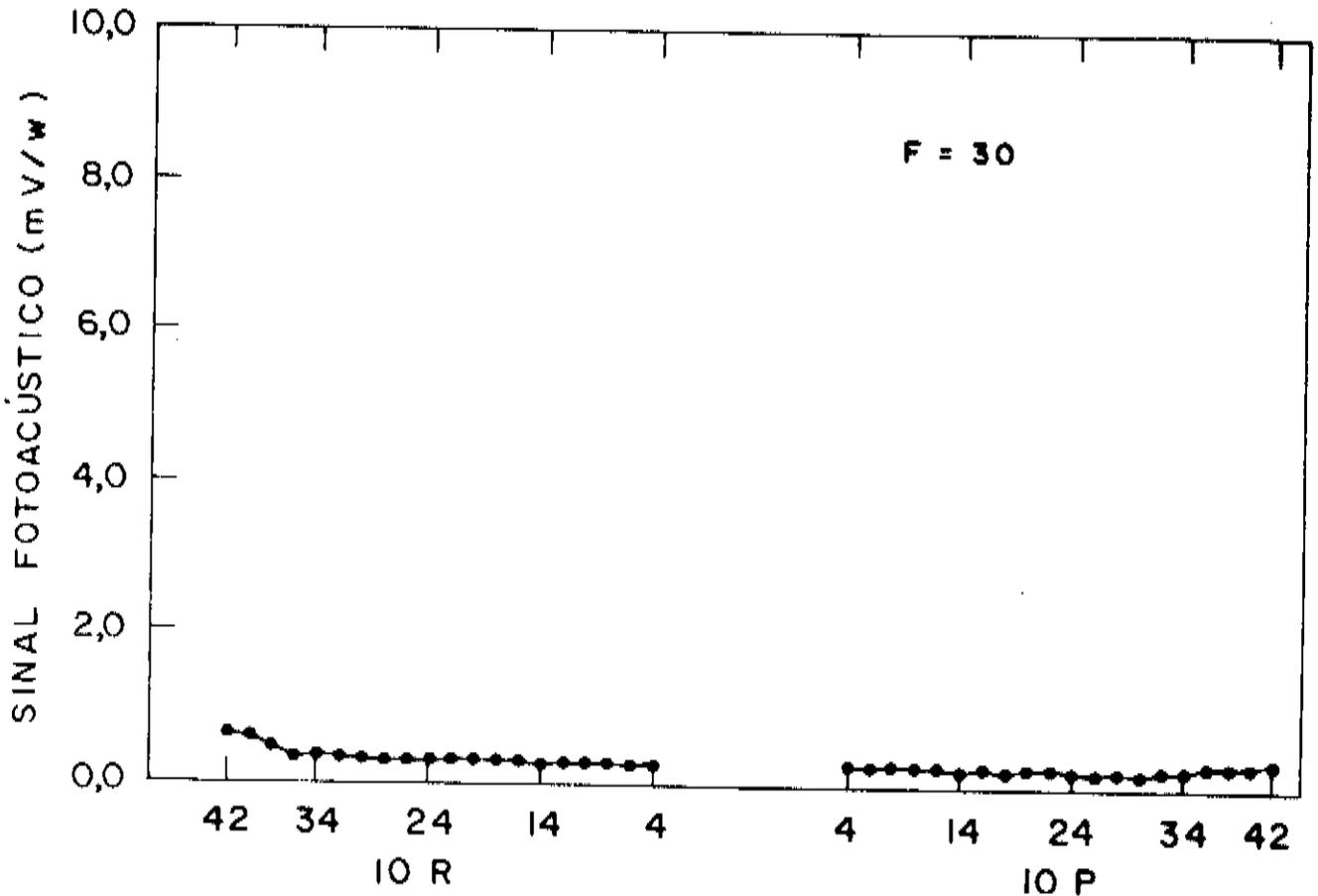
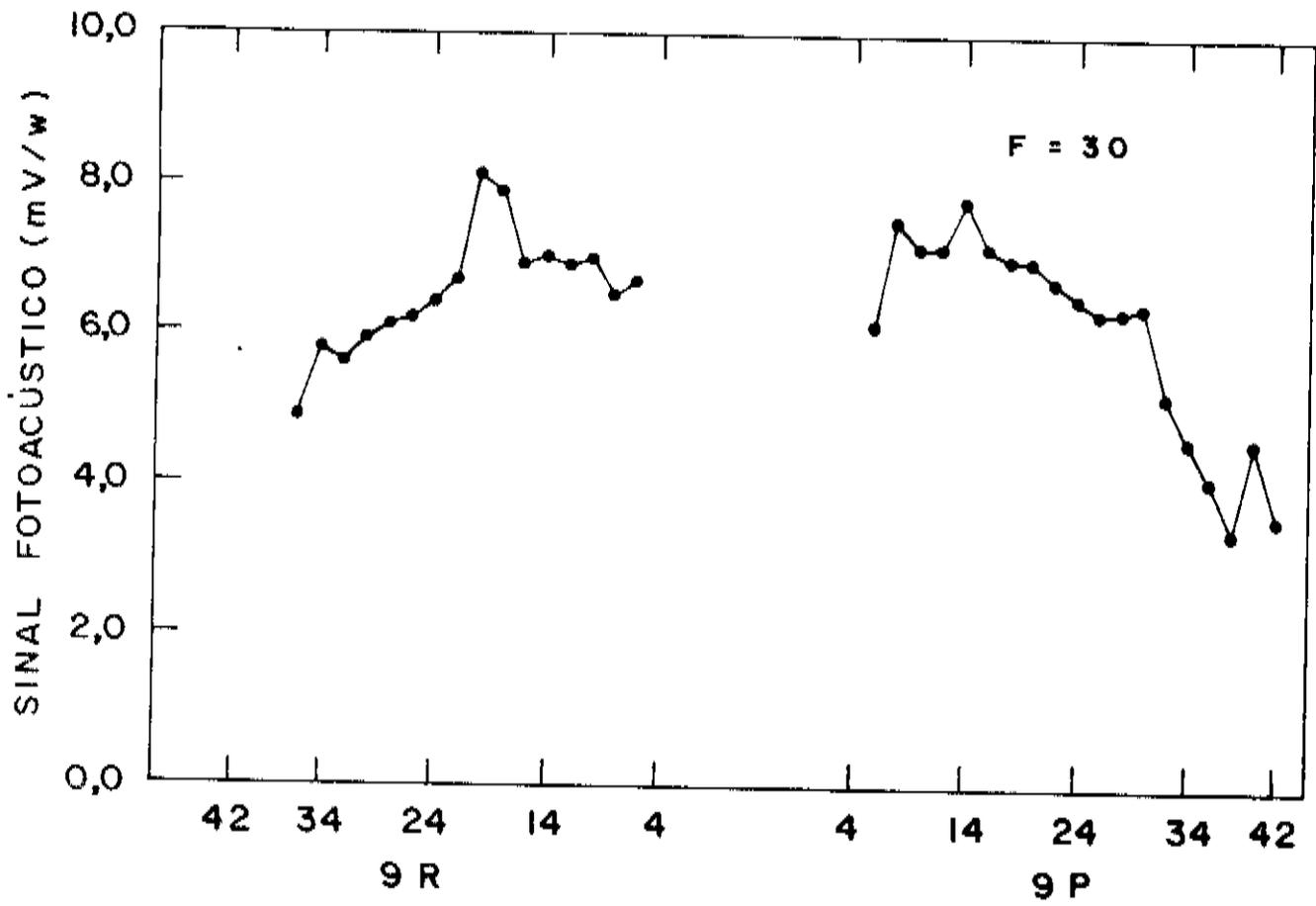


FIG. 27 - Espectro fotoacústico de absorção do E.H. quando a ele se :

adicionado N_2 até pressão atmosférica (720 Torr) e frequência de modulação de 35 Hz (sinal fotoacústico em função da linha de bombeio do laser CO_2). F é fator multiplicativo do valor da coordenada Y = sinal fotoacústico normalizado.

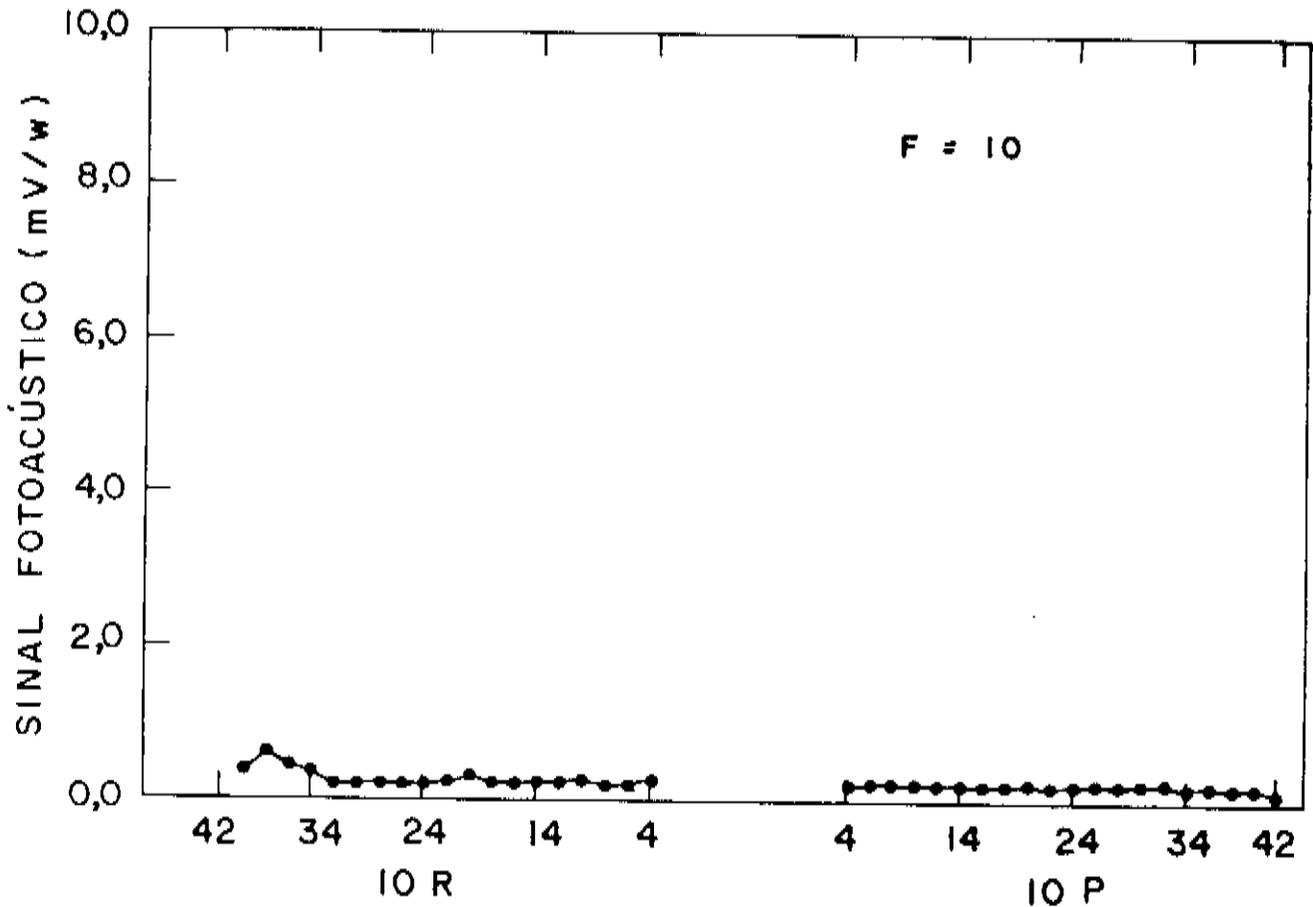
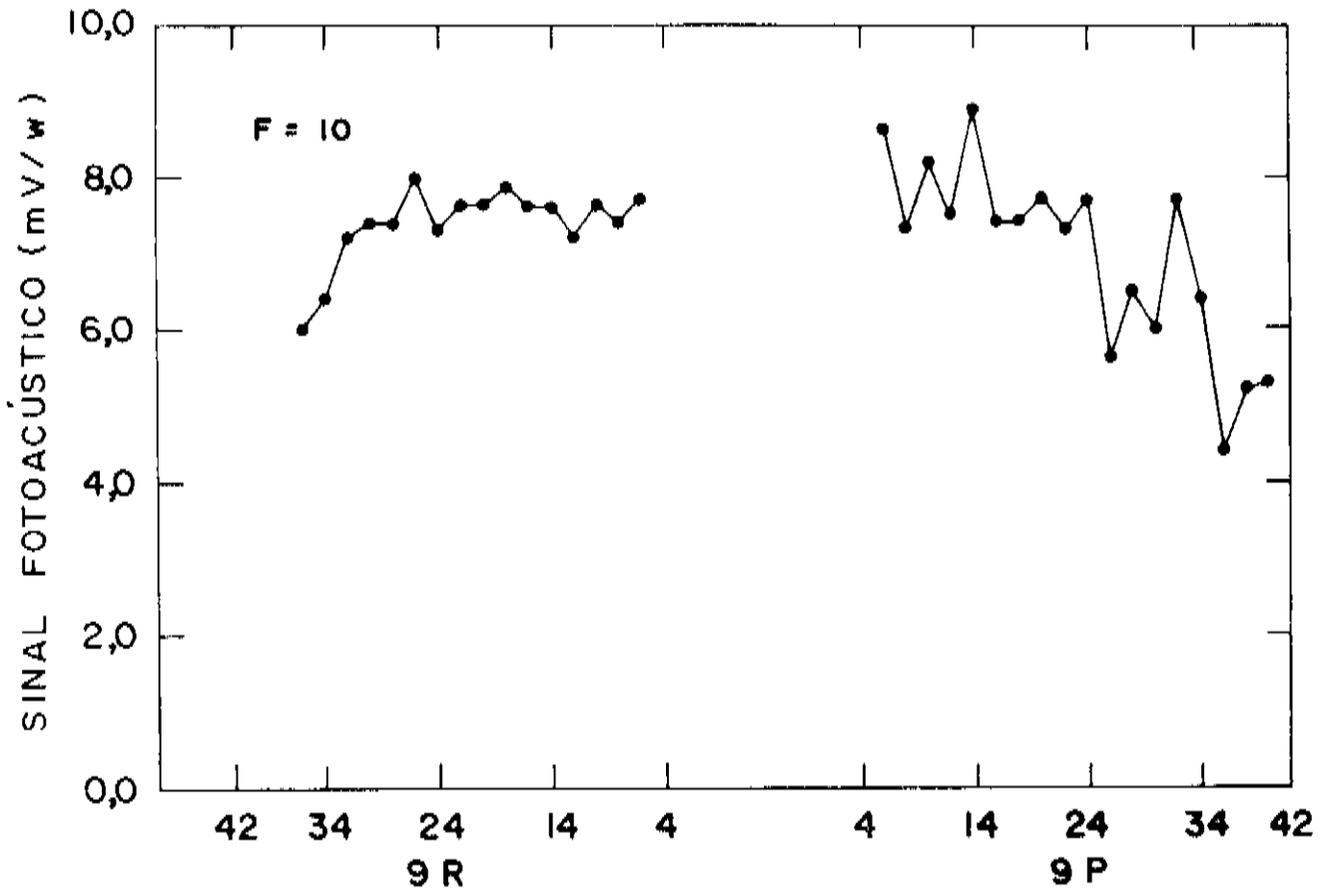


Fig.28-Espectro fotoacústico de absorção do Etanol puro a 7.5 Torr e frequência de modulação $f = 35$ Hz (sinal fotoacústico em função da linha de bombeio do laser de CO_2). F é o fator multiplicativo da coordenada $y =$ sinal fotoacústico normalizado.

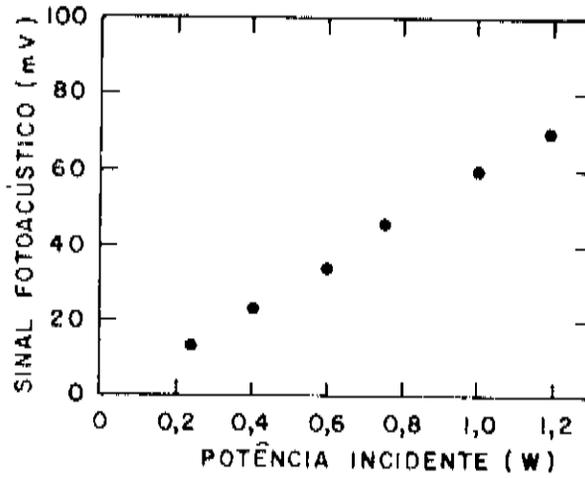


Fig.29-Linearização do sinal fotoacústica do Etanol: Sinal fotoacústico em função da potencia incidente. Pressão 7.5 Torr.

se para pesquisadores trabalhando com lasers no infravermelho longo (FIR). Essa aplicação consiste na utilidade do uso desse efeito para a determinação do espectro fotoacústico de absorção de moléculas usadas como meio ativo em lasers no FIR que são bombeadas opticamente pelo laser de CO_2 ,⁶³ bem como a possível indicação de novas linhas bombeadoras que possam dar origem a novas linhas de emissão laser no FIR.⁶⁴

Determinando-se, o espectro fotoacústico de absorção de gases moleculares que são os componentes usados como meio ativo de lasers FIR, pode-se ter a indicação de possíveis novos candidatos utilizados para esse fim, bem como a indicação da linha de bombeio, a partir das linhas para as quais o sinal fotoacústico é máximo.⁶⁵ Outra aplicação, é a possibilidade de operação dos lasers no FIR bombeados opticamente sem o uso de espectrometros para a definição da linha bombeadora, bastando para isso procurarmos a linha para a qual o sinal fotoacústico é máximo, bem como o uso para a estabilização da frequência do laser bombeador, para termos um bombeio mais eficiente do gás que forma o meio ativo no laser FIR.⁶⁶

A existência de programa de construção e caracterização de lasers no FIR bombeados opticamente pelo laser de CO_2 , em nossos laboratórios, nos levou à determinação do espectro fotoacústico de absorção de gases que serão utilizados para esse fim. A figura 31 mostra o espectro fotoacústico de absorção do álcool metílico CH_3OH , conhecido como uma das moléculas mais eficientes para a produção de linhas laser no FIR. Na figura 33 o espectro fotoacústico de absorção do tetra fluoreto de carbono, CF_4 , também usado como meio ativo de lasers FIR, é mostrado.

Em 1980 Nabil e Koepf⁶⁷ mostraram a utilização do SF_6 co

no gás auxiliar no laser de CH_3F , dobrava a potência desse laser' sem o aumento na absorção do CH_3F , e como esse é um gás usado como absorvedor saturável em mode-locking passivo em lasers de CO_2^{68} , experiência que também está sendo realizada em nossos laboratórios levantamos seu espectro fotoacústico de absorção, que é mostrado na figura 34.

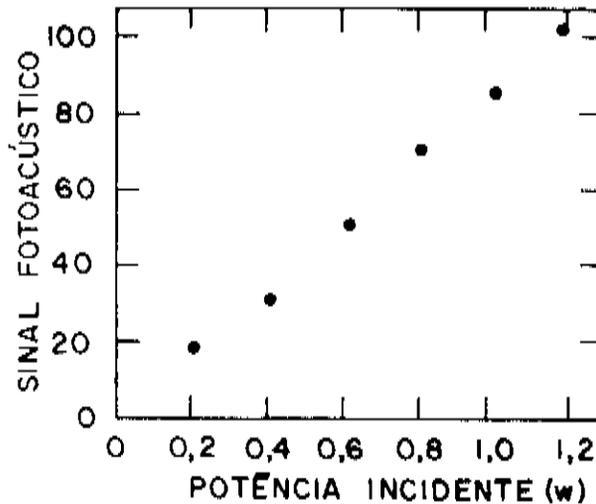


Fig.30-Linearização do sinal fotoacústico do CH_3OH : Sinal fotoacústico em função da potência incidente. Pressão 7.5 Torr

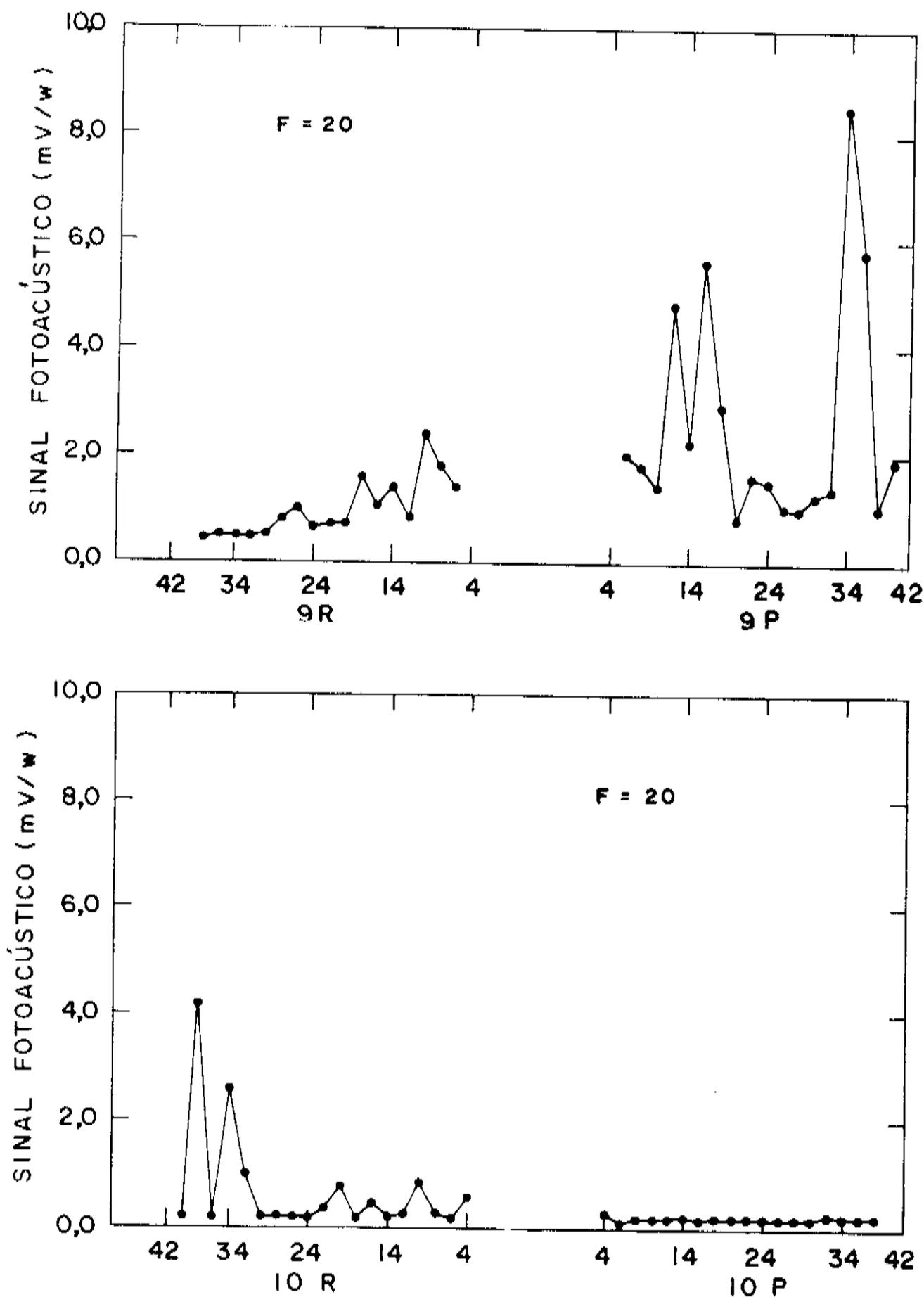


Fig.31-Espectro fotoacústico do metanol, CH_3OH , (7.5 Torr). Sinal fotoacústico em função da linha de bombeio do laser de CO_2 . F é o fator multiplicativo da coordenada $Y = \text{sinal fotoacústico normalizado}$. Frequência de modulação $f=35$ Hz.

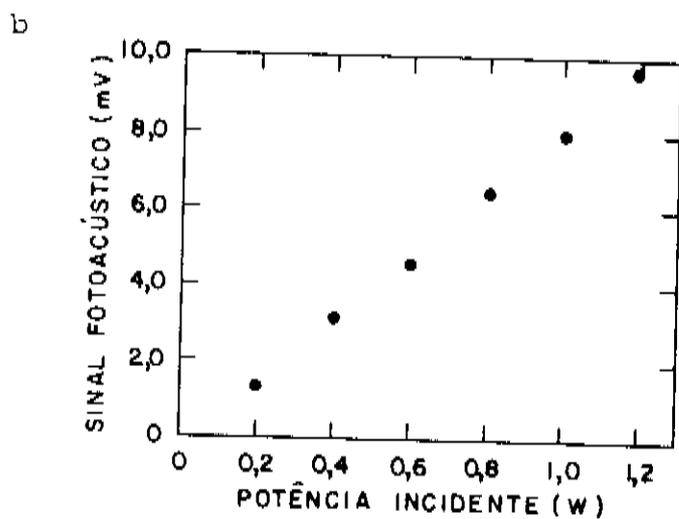
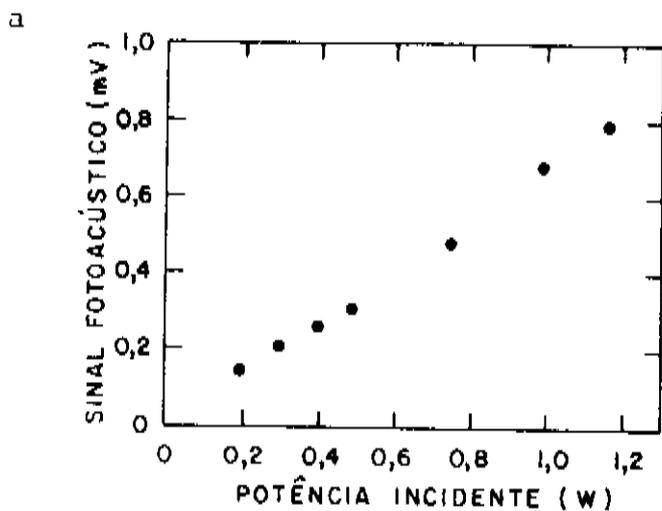


Fig.32-Linearização dos sinais fotoacústicos: a) sinal fotoacústico do CF_4 em função da potência incidente. Pressão: 7.5 Torr.
 b) sinal fotoacústico do SF_6 em função da potência incidente. Pressão: 7.5 Torr.

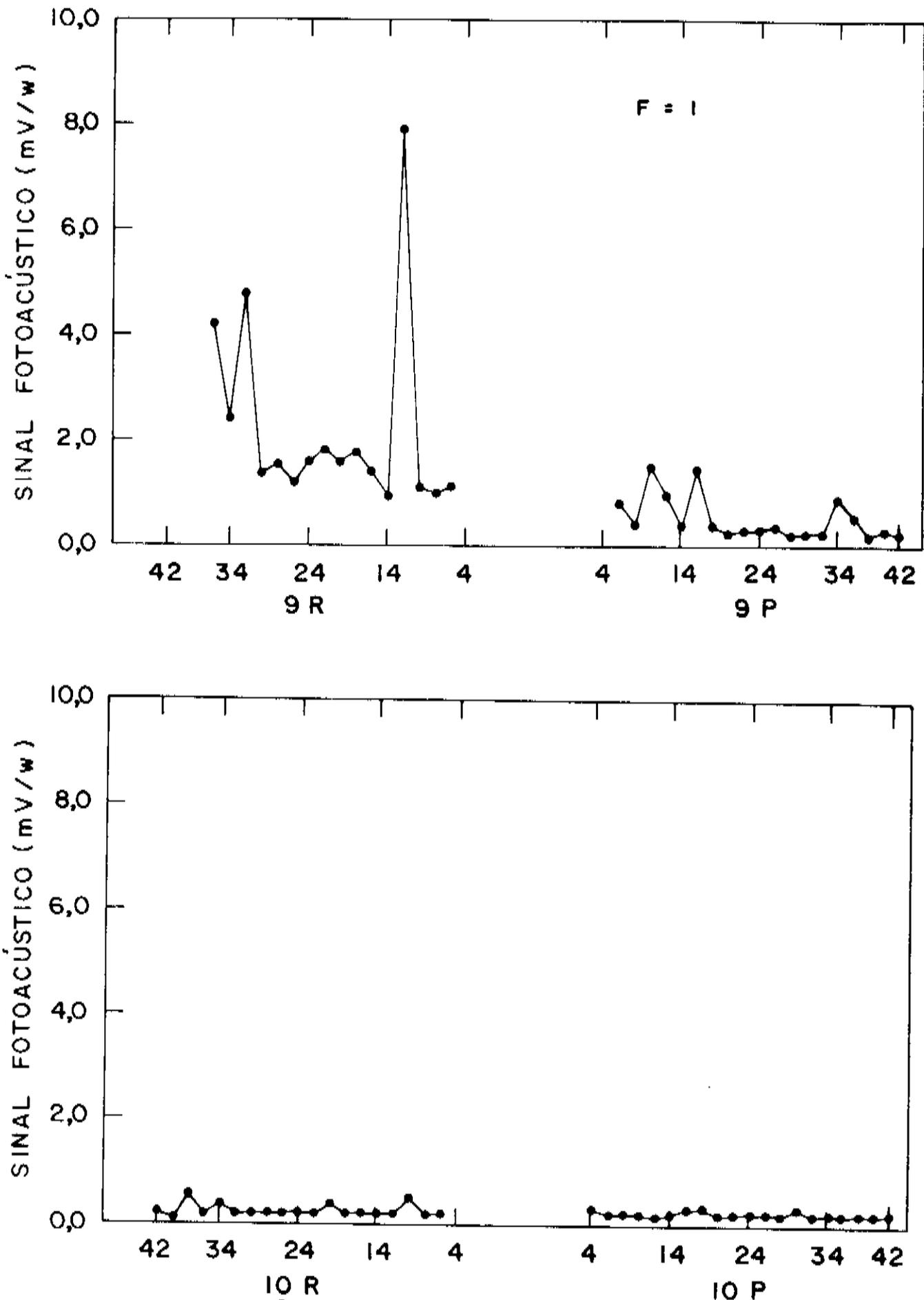


Fig.33-Espectro fotoacústico do tetra fluoreto de Carbono CF_4 , (7.5 Torr). Sinal fotoacústico em função da linha de bombeio do laser de CO_2 . F é o fator multiplicativo da coordenada Y = sinal fotoacústico normalizado. Frequência de modulação $f=35$ Hz.

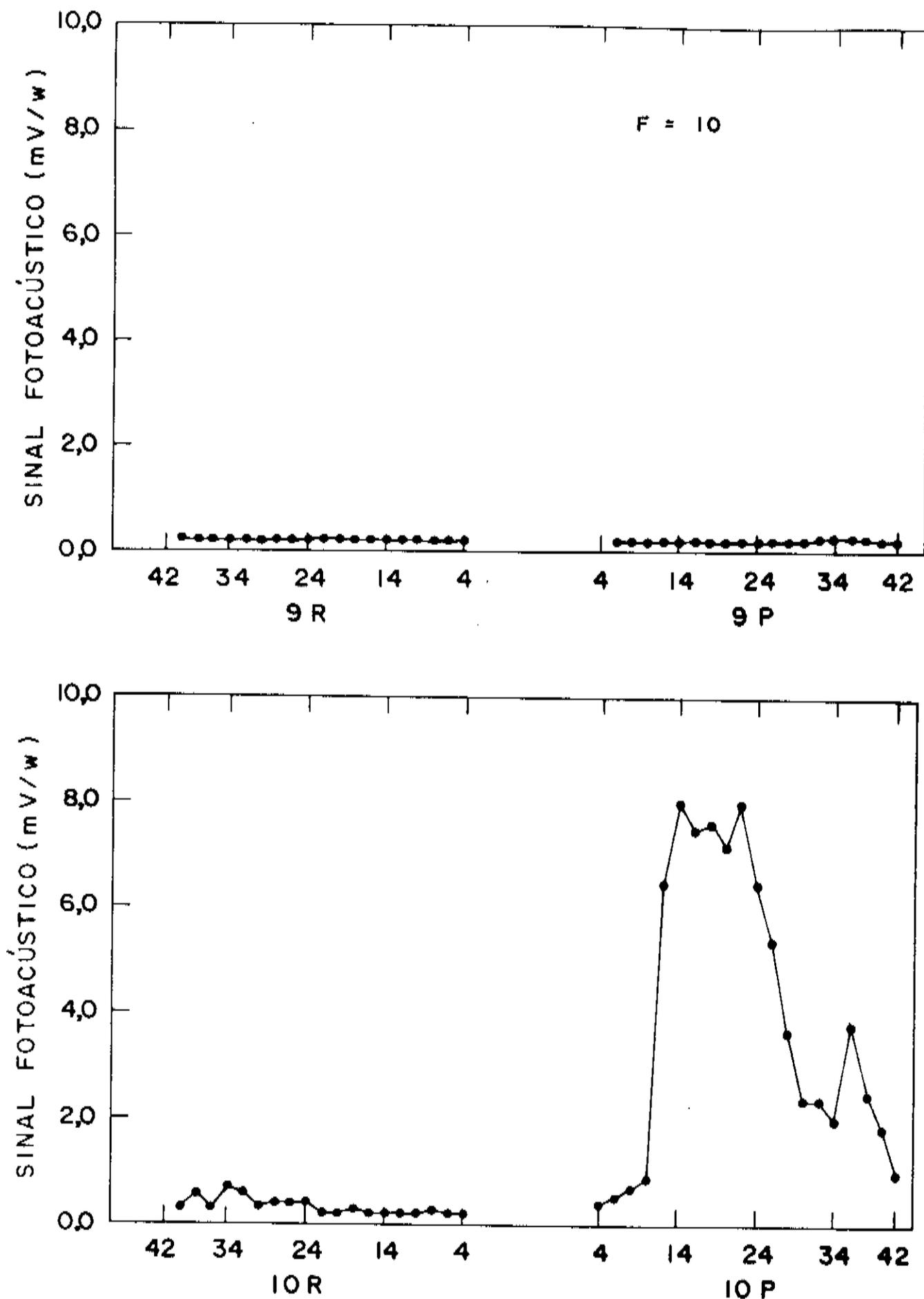


Fig.34-Espectro fotoacústico do SF_6 (7.5 Torr). Sinal fotoacústico em função da linha de bombeio do laser de CO_2 . F é o fator multiplicativo da coordenada Y = sinal fotoacústico normalizado. Frequência de modulação $f=35$ Hz.

III.3 - MEDIDAS FOTOACÚSTICAS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA VIBRACIONAL-TRANSLACIONAL USANDO UM PULSO CURTO DO LASER DE CO₂

Existem estados moleculares para os quais a única maneira de se medir seu tempo de relaxação molecular τ pela medida da variação da temperatura resultante da conversão de energia de ativação em calor⁶⁹. Em 1950 Cotrell⁷⁰ sugeriu a realização de medidas das constantes de tempo envolvidas na conversão de energia vibracional para translacional, variando a taxa de interrupção da radiação infra-vermelho através da amostra gasosa absorvedora.

A técnica usada nas medidas faz uso de uma ressonância entre uma das bandas de vibração-rotação da molécula e uma linha de emissão laser, excitando desse modo moléculas para um modo vibracional conhecido, que irão relaxar via processos de colisão que produzem um aumento líquido na energia translacional. Desde que estejamos com o sistema fechado isso é detetado numa variação de pressão. Isso nos indica portanto que uma fonte de radiação óptica operando num modo pulsado em combinação com um detetor fotoacústico é especialmente útil para medidas em processos de relaxação.

Rosengren³⁵ dá uma representação esquemática do pulso de radiação e o subsequente pulso de pressão (mostrados na fig 35) que é explicado e calculado do seguinte modo: o pulso de radiação é assumido menor e o tempo entre os pulsos muito maior que o tempo de relaxação molecular τ e de relaxação térmico τ_T . Sua energia por pulso é chamada W e obtida por integração da potência média por pulso $U_d(z,t)$ sobre sua duração D . Dessa forma a energia absorvida da radiação incidente é transferida para energia translacional num tempo tão pequeno que nenhuma perda térmica significativa ocorrá.

Para o cálculo do pulso de pressão voltemos à equação (14) que, agora, como estamos trabalhando com um único pulso, nos dá:

$$\frac{d n_1}{dt} = - \frac{n_1}{\tau} \quad (119)$$

que integrada nos dá

$$n_1 = c e^{-t/\tau} \quad (120)$$

onde a constante c é o número de moléculas excitadas pelo pulso de radiação incidente por unidade de tempo dada por:

$$c = n_0 \frac{\alpha W I}{h \nu} \quad (121)$$

Essa população está agora relacionada com o pulso de pressão usando-se (44) com $\tau_T \gg \tau_c$, por:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{nR}{c_v V} \left(\frac{n_1}{\tau} h \nu \right) \quad (122)$$

que, usando-se (120) e (121), resolvida entre 0 e t nos dá:

$$p(t) = \frac{nR}{c_v V} n_0 \alpha W I \frac{(1 - e^{-t/\tau})}{(1 + \tau \tau_c^{-1})} \quad (123)$$

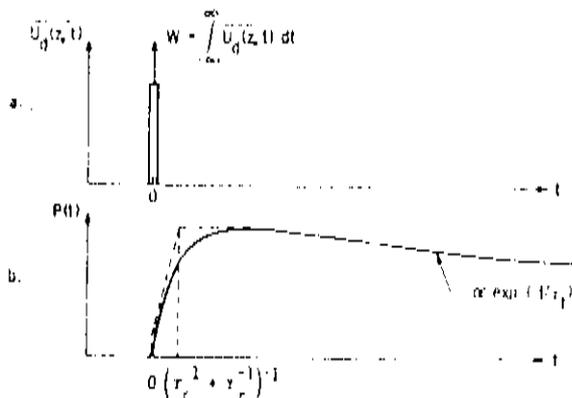


Fig. 35-Representação esquemática do pulso de radiação e o subsequente pulso de pressão³⁵.

Para nossa medida usamos o laser de CO_2 operado de modo pulsado, na linha 10P(20), com uma potência média de 0.7W (30 ns) para pulsos de 3.5ns de duração e de potência média de 0,1 W para pulsos de 100 ns de duração incidindo sobre uma cela contendo SF_6 excitando-o para seu nível vibracional ν_3 . A resposta temporal do microfone usando uma largura de banda de 14 KHz é de aproximadamente 25ns, indicando-nos o limite das constantes de tempo para transferência de energia V-T que podem ser determinadas.

As figuras (36) e (37) mostram o traço do osciloscópio do pulso de pressão para o SF_6 .

Como temos um tempo de subida de $\sim 500\mu\text{s}$ para pressões de 1 Torr de SF_6 , temos que seu tempo de relaxação molecular é de 227ns dando uma taxa de transferência de energia V-T de 227 μsTorr , resultado que pode ser comparado ao de 209 μsTorr determinado por Steinfeld et al.⁷¹ obtidos pela técnica de Dupla Ressonância Infravermelha, para a linha de bombeio 10P(26).

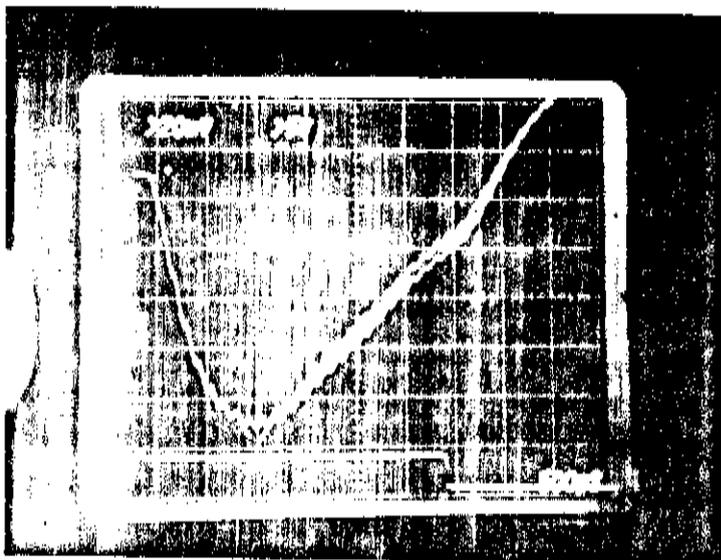


Fig.36-Traço do osciloscópio para pulso de pressão do SF_6 a 1 Torr, e pulso do laser de CO_2 de 3.5 ms e potência de pico incidente de 200W.

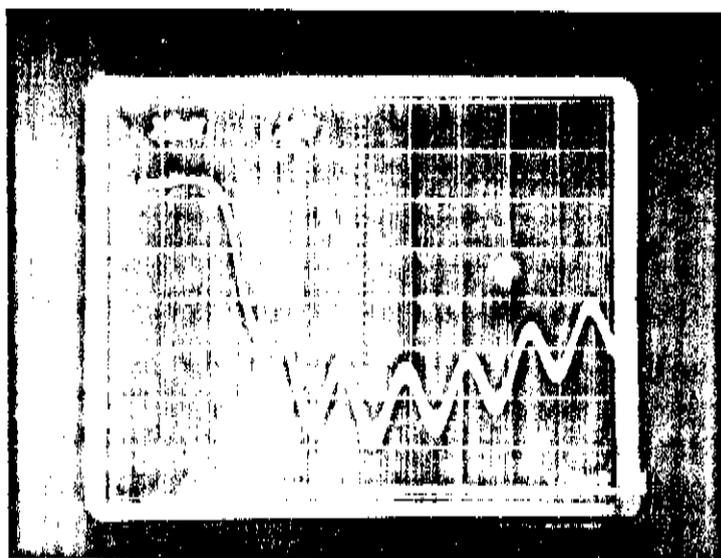


Fig.37-Traço do osciloscópio para pulso de pressão do SF_6 a 1.7 Torr e pulso do laser de CO_2 de 100 μs e potência de pico incidente de 1000W.

CONCLUSÃO

A partir do desenvolvimento teórico do Efeito Fotoacústico apresentado no Capítulo I, caracterizou-se o comportamento de vários sistemas fotoacústicos em função de parâmetros variáveis. Assumimos que o objetivo do nosso sistema final seria ter uma sensibilidade tão grande quanto possível, ou seja deveríamos maximizar a razão sinal/ruído, (S/N), ou equivalentemente minimizar sua potência equivalente de ruído, (NEP), ou ainda minimizar o coeficiente de absorção mínimo equivalente, ($\alpha_{m,eq}$).

Para isso levantamos dados relativos às características de um microfone de eletreto comercial comparativamente a um microfone de condensador da "Bruel & Kjaer" que tem as características bem definidas. Esse estudo nos mostra que a sensibilidade do nosso microfone era aproximadamente constante entre 100 e 1000 Hz com um valor de 5 mV/Pa. Um sistema fotoacústico, utilizando-se duma cela cilíndrica de vidro, foi então montado, sua curva característica em função da frequência de modulação obtida e o coeficiente de absorção mínimo equivalente calculado, assumindo-se as flutuações térmicas como a fonte de ruído dominante tendo associado a si um sinal de 1 μ V. O coeficiente de absorção mínimo equivalente encontrado foi: ($\alpha_{m,eq}$) = $2.35 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ na frequência de 104.5 Hz.

Estudou-se então as formas de maximização da razão (S/N):

1- Dependência do sinal com a pressão de gases auxiliares; concluindo-se que a adição, quando possível, de gases com calores específicos tão baixos quanto possível aumenta o sinal fotoacústico. A existência de uma pressão de trabalho ótima dependente do gás utilizado e frequência de modulação, também foi verificada. Para nossas medidas usamos CH_3OH (10 Torr) como gás absorvedor e o melhor resultado encontrado foi o de um aumento no sinal por um fator de 2.5 para o He, a uma pressão total de 63 Torr,

e uma frequência de 35 Hz. Uma desvantagem é que existem medidas onde a adição de gases auxiliares é inviável.

2- Dependência do sinal com a frequência de modulação: Concluiu-se que o melhor sistema é o ressoador de Helmholtz, utilizando-se de duas celas de vidro idênticas, acopladas a um tubo conector de comprimento variável, de tal forma que a frequência de ressonância de Helmholtz possa ser ajustada. O melhor resultado foi para a frequência de 104.5 Hz que dava um aumento por um fator de quatro no sinal fotoacústico em relação ao melhor resultado de uma cela usada independentemente.

3- Ruído limitante: Foi comprovado que o ruído limitante em nosso sistema, não era o das flutuações térmicas, mas sim um sinal fotoacústico espúrio originado por absorção de radiação do feixe incidente pelas janelas da cela, como na maioria dos sistemas fotoacústicos gasosos operando no Infra-vermelho. O espectro fotoacústico de absorção de janelas de KBr foi obtido usando-se o laser de CO_2 como fonte de radiação, mostrando um sinal fotoacústico espúrio máximo de 414 μV para a linha 9P(32) correspondendo a um coeficiente de absorção mínimo equivalente de $(\alpha_{m,eq}) = 9.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ e um sinal fotoacústico mínimo de 114 μV para a linha 9R(34) correspondendo a um $(\alpha_{m,eq}) = 2.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, a uma frequência de modulação de 104.5 Hz. Esses resultados mostram a inviabilidade de trabalharmos com um ressoador de Helmholtz, que aumenta pelo mesmo fator o sinal do gás absorvedor e o sinal espúrio por absorção das janelas.

4- Maximização da razão (S/N): Propusemos, pela primeira vez, a configuração de um "Duplo Ressoador Diferencial de Helmholtz" para a maximização da razão (S/N). Essa configuração alia, a eliminação do sinal fotoacústico espúrio proveniente das janelas ao fazermos uma medida diferencial entre os ressoadores; um conten

do gás não absorvedor e o outro o absorvedor; ao aumento do sinal fotoacústico do gás absorvedor por um fator de $Q \times 2$, onde Q é o fator de qualidade do ressoador e 2 o fator obtido na medida diferencial entre as celas de um ressoador. Conseguimos com essa configuração, então, um coeficiente de absorção mínimo equivalente de $(\alpha_{m,eq})_f = 2.97 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$, que é independente da linha de bombeio.

Obtida a maximização da razão (S/N) estudos em espectroscopia fotoacústica foram realizadas:

- 1- Dados espectroscópicos da seção de choque de absorção do Etanol Hidratado, CH (combustível automobilístico) em N_2 foram obtidos e o limite inferior de detecção dessa espécie determinado usando o coeficiente de absorção mínimo equivalente do Duplo Ressoador Diferencial de Helmholtz, mostrando-se na região de parte por bilhão (ppb), para a maioria das linhas de bombeio da banda $9\mu\text{m}$ do laser de CO_2 , operado com uma potência de 1W.
- 2- Espectro fotoacústico de absorção do E.H., E.H. + N_2 e Etanol puro foram obtidos, possibilitando dados de referência para possíveis estudos posteriores,
- 3- Espectro fotoacústico de absorção do CH_3OH , CF_4 e SF_6 foram também obtidos, com o objetivo de obter dados para estudos em lasers moleculares do FIR que usam essas moléculas; as duas primeiras; como meio ativo, e a terceira pela sua utilização como gás auxiliar em lasers FIR e também por sua utilização como absorvedor saturável para mode-locking passivo em lasers de CO_2 .
- 4- Medidas do tempo de relaxação molecular do SF_6 ; excitado para o nível vibracional ν_3 pelo bombeio com o laser de CO_2 operando na linha 10P(20) de maneira pulsada; usando dados do sinal fotoacústico, também foram realizados.

Como perspectivas de realizações futuras encontram-se:

1- Aplicações tecnológicas: a) monitoração de poluentes atmosféricos, Etanol Hidratado em particular, pelo interesse brasileiro em sua utilização como combustível automobilístico e suas possíveis consequências. b) possíveis estudos para determinação de eficiência dos motores que utilizam o Etanol Hidratado como combustível.

2- Aplicações científicas: a) uso do efeito fotoacústico como controle externo para estabilização de lasers de CO_2 , b) determinação de possíveis novas linhas e gases utilizados como meio ativo de lasers no FIR, c) espectroscopia de alta resolução: sub-Doppler e de saturação, d) medidas de absorção de dois ftons em gases como CO e NO utilizando-se um laser TEA de CO_2 .

APÊNDICE I - SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE ONDA NA PRESENÇA DE UMA FONTE DE CALOR

Como visto na seção 1.3.3, equação (53), o calor $H(\vec{r}, t)$ produzido pela absorção de luz pela amostra gera um sinal acústico descrito por:

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

onde c é a velocidade do som no meio e $\gamma = C_p / C_v$ a razão dos calores específicos do gás. Resolveremos essa equação tomando a transformada de Fourier de ambos os lados de (1) e expressando a solução p como uma expansão em série infinita dos modos normais p_j da equação de onda homogênea.

Devemos usar a definição de transformada de Fourier $F(k)$ de uma função $f(x)$ ¹

$$F(k) = \mathcal{F}(f(x)) = [1 / (2\pi)^{1/2}] \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{ikx} dx \quad (2)$$

e da transformada de Fourier inversa¹

$$f(x) = [1 / (2\pi)^{1/2}] \int_{-\infty}^{\infty} F(k) e^{-ikx} dk \quad (3)$$

bem como as propriedades de derivação da transformada de Fourier¹

$$\mathcal{F}(d(f(x))/dt) = -ik \mathcal{F}(f(x)) \quad (4)$$

$$\mathcal{F}(d^2(f(x))/dt^2) = -k^2 \mathcal{F}(f(x)) \quad (5)$$

para obtermos no nosso problema

$$p(\vec{r}, t) = \int p(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (6)$$

$$H(\vec{r}, t) = \int H(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (7)$$

e reescrever (1) como

$$[\nabla^2 + (\omega/c)^2] p(\vec{r}, \omega) = [(\gamma - 1) / c^2] i \omega H(\vec{r}, \omega) \quad (8)$$

Resolvendo agora a equação de onda homogênea, acharemos os modos normais p_j soluções dessa equação, que serão determinados pelas condições de contorno do problema. Em seguida podemos ex

pression p como uma expansão em sêrie infinita desses modos.

A equação de onda homogênea vem:

$$(\nabla^2 + k_j^2) p_j(\vec{r}, \omega) = 0 \quad (9)$$

como $k = \omega/c$ (10)

que para uma cela fotoacústica de geometria cilíndrica, raio a e comprimento l , vêm, em coordenadas cilíndricas (r, θ, z) :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial p_j}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2 p_j}{\partial \theta^2} \right) + \left(\frac{\partial^2 p_j}{\partial z^2} \right) + k_j^2 p_j = 0 \quad (11)$$

Essa equação pode ser resolvida da maneira usual por separação de variáveis, fazendo $p_j(r, \theta, z, t) = R(r)\Theta(\theta)Z(z)e^{-i\omega_j t}$ que substituída em (11) e dividindo por p_j vem:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 \Theta} \left(\frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} \right) + \frac{1}{Z} \left(\frac{d^2 Z}{dz^2} \right) + k_j^2 = 0 \quad (12)$$

Nota-se que os dois primeiros termos de (12) dependem sô de r e θ , e os dois últimos são independentes de r e θ , implicando em que

$$1/Z \frac{d^2 Z}{dz^2} = -k_z^2 = \text{cte} \quad (13)$$

ou
$$\frac{d^2 Z}{dz^2} + Z k_z^2 = 0 \quad (14)$$

que tem solução:

$$Z(z) = A \sin(k_z z) + B \cos(k_z z) \quad (15)$$

com k_z sendo determinado pelas condições de contorno, com A e B ctes

Usando (13) em (12), e multiplicando por r^2 , obtemos:

$$\frac{r}{R} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dR}{dr} \right) + \frac{-k_z^2 + k_j^2 r^2}{R} + \frac{1}{\Theta} \left(\frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} \right) = 0 \quad (16)$$

e seguindo raciocínio análogo ao feito acima temos:

$$1/\Theta \frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} = -j^2 = \text{cte} \quad (17)$$

que tem como solução

$$\Theta = C \sin(j\theta) + D \cos(j\theta) \quad (18)$$

onde, também aqui j é determinado pelas condições de contorno, com C e D constantes.

Finalmente para a parte radial, devemos substituir (17)' em (16):

$$r/R \frac{d}{dr} \left(r \frac{dR}{dr} \right) + r^2 (-k_z^2 + k_j^2) - j^2 = 0 \quad (19)$$

que multiplicada por R e usando

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{dR}{dr} \right) = \frac{dR}{dr} + r \frac{d^2 R}{dr^2} \quad (20)$$

pode ser reescrita como:

$$r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + r \frac{dR}{dr} + (k_r^2 r^2 - j^2)R = 0 \quad (21)$$

$$\text{com } k_r^2 = -k_z^2 + k_j^2 \quad (22)$$

que é uma equação redutível à equação de Bessel³ de ordem j, bastando para isso fazer

$$t = k_r r \quad (23)$$

$$\text{tal que } \frac{dR}{dr} = k_r \frac{dR}{dt} \quad (24)$$

$$\text{e } \frac{d^2 R}{dr^2} = k_r^2 \frac{d^2 R}{dt^2} \quad (25)$$

e substituir em (22), obtendo:

$$t^2 \frac{d^2 R}{dt^2} + t \frac{dR}{dt} + (t^2 - j^2)R = 0 \quad (26)$$

que é a equação de Bessel de ordem j, que pode ser resolvida pelo método de Frobenius¹, que nos dá como solução geral¹:

$$R = E J_j(t) + F Y_j(t) \quad (27)$$

$$\text{ou } R(r) = E J_j(k_r r) + F Y_j(k_r r) \quad (28)$$

com E e F constantes, $J_j(k_r r)$ a função de Bessel de ordem j e Y_j a função de Neumann de ordem j. k_r aqui também determinado pelas condições de contorno.

Temos, portanto, usando (15), (18) e (28) a solução geral matemática da equação (12) dada por:

$$n_j(r, \theta, z) = \left[A \sin k_z z + B \cos k_z z \right] \left[C \sin(j\theta) + D \cos(j\theta) \right] \left[E J_j(k_r r) + F Y_j(k_r r) \right] \quad (29)$$

A solução para o problema físico, ou seja, que $p_j(r, \theta, z, t)$ represente a pressão acústica dentro de um cilindro, vem de terminada pelas condições de contorno :

a) $Z(z)$ deve se anular em $z = 0$ e $z = \ell$, logo

$$\Lambda = 0 \text{ e } \left(-k \frac{z}{\ell}\right)^{\frac{1}{2}} = n_z \pi / \ell \quad (30)$$

com $n_z = (1, 2, 3, \dots)$

b) $\Theta(\theta)$ deve ser periódica em θ , logo

$$j = (0, 1, 2, \dots) \quad (31)$$

c) 1- $R(r)$ deve ter um valor infinito para $r = 0$, que implica que $B = 0$ (32)

pois $Y_j(k_r r)$ vem infinito quando r tende a zero

2- $R(r)$ deve anular-se para $r = a$, ou seja

$$J_j(k_r a) = 0 \quad (33)$$

que é a condição que determina os autovalores de k_r que anulam a função de Bessel, e então vem em função das raízes da função de Bessel:

$$k_r = \pi \alpha_{j,n} / a \quad (34)$$

onde $\alpha_{j,n}$, então, é a n -ésima raiz da equação envolvendo a função de Bessel de j -ésima ordem, tendo sido tabeladas por Morse⁴.

3- desde que as paredes da cela fotoacústica são rígidas, a componente da velocidade acústica normal às paredes deve se anular, e como a velocidade acústica \hat{u} é expressa por⁵:

$$\hat{u}(\vec{r}, \omega) = (i\omega\rho_0)^{-1} \nabla p(\vec{r}, \omega) \quad (35)$$

segue que o gradiente de p normal à parede deve anular-se, ou seja que

$$\left. \frac{dp}{dr} \right|_{r=a} = 0 \quad (36)$$

ou

$$\left. \frac{d}{dr} (J_j(k_r r)) \right|_{r=a} = 0 \quad (37)$$

ou ainda

$$\left. \frac{d}{d\alpha} (J_j(\pi\alpha)) \right|_{\alpha_{j,n}} = 0 \quad (38)$$

Usando as condições (22) e (33) obtemos

$$k_j = \frac{\omega_j}{c} = \left[\frac{n^2 \pi^2}{z^2} + \frac{\pi^2 \alpha_{j,n}^2}{a^2} \right]^{1/2} \quad (39)$$

que dá às frequências dos modos normais de vibração de uma cela cilíndrica, que podem ser divididos em modos puros radiais e longi tudinais que são ortogonais entre si, seguindo portanto a relação

$$\int p_j^* p_j dV = \delta_{ij} V_c \quad (40)$$

com V_c o volume ocupado pelo gás.

Podemos escrever então:

$$p_j(\vec{r}, \omega) = \frac{\cos(j, \theta)}{\text{sen}(j, \theta)} \left[E J_j(k_r r) \right] \left[B \cos(k_z z) \right] e^{-i\omega_j t} \quad (41)$$

que é então solução da equação (12).

Estamos agora em condições de escrever nossa solução $p(\vec{r}, \omega)$ em termos dos nossos $p_j(\vec{r}, \omega)$ como uma série infinita

$$p(\vec{r}, \omega) = \sum_j \lambda_j(\omega) p_j(\vec{r}, \omega) \quad (42)$$

onde os coeficientes $\lambda_j(\omega)$ são chamados de amplitude dos modos normais de oscilação e são determinados pela substituição de (42) em (8) nos dando:

$$(\nabla^2 + k^2) \sum_j \lambda_j(\omega) p_j(\vec{r}, \omega) = [(\gamma - 1)/c^2] i \omega H(\vec{r}, \omega) \quad (43)$$

$$\text{ou} \quad \sum_j \lambda_j(\omega) \left[\nabla^2 p_j(\vec{r}) + k_j^2 p_j(\vec{r}) \right] = [(\gamma - 1)/c^2] i \omega H(\vec{r}, \omega) \quad (44)$$

usando o laplaciano em coordenadas cilíndricas e a equação (41) obtemos:

$$\nabla^2 p_j(\vec{r}) = \theta_j z_j \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial R_j}{\partial r} \right) + \frac{R_j z_j}{r^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \theta^2} + R_j \theta_j \frac{\partial^2 z_j}{\partial z^2} \quad (45)$$

com $R_j(r) = E J_j(k_r r)$, $\theta_j(\theta) = \text{sen}(j\theta)$ ou $\text{cos}(j\theta)$, $z(z) = B \text{cos}(k_z z)$

Resolvendo agora cada um dos termos obtemos:

$$1- \quad \left(\frac{1}{r} \right) \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial R_j}{\partial r} \right) = \left(\frac{1}{r} \right) \frac{\partial^2 R_j}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 p_j}{\partial r^2} \quad (46)$$

quando usamos as funções de Bessel e as relações de recorrência' de suas derivadas² o lado direito de (46) vem

$$J_j(k_r r) \left[\frac{j^2}{r^2} - k_r^2 \right] \quad (47)$$

$$2- \quad \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \theta_j}{\partial \theta^2} = \frac{-j^2}{r^2} \theta_j \quad (48)$$

$$3- \quad \frac{\partial^2 z_j}{\partial z^2} = -k_z^2 z(z) \quad (49)$$

Substituindo (47), (48) e (49) em (45) temos:

$$\left(j^2/r^2 - k_r^2 \right) p_j - (j^2/r^2) p_j - k_z^2 p_j \quad (50)$$

que substituída em (44) nos dá:

$$\sum_j \Lambda_j(\omega) p_j(\vec{r}, \omega) \left[k^2 - (k_r^2 + k_z^2) \right] = (\gamma - 1)/c^2 i \omega H(\vec{r}, \omega) \quad (51)$$

Se multiplicamos (51) por $p_m^*(\vec{r}, \omega)$ e integramos sobre o volume V_c da cela, e fazemos uso da condição (39) obtemos:

$$\Lambda_j(\omega) = \frac{(\gamma - 1)}{c^2} \frac{i \omega}{V_c} \frac{\int p_j^* H dv}{k^2 - (k_r^2 + k_z^2)} \quad (52)$$

e usando (10) e (22) em (51) temos finalmente:

$$\lambda_j(\omega) = - \frac{i\omega}{\omega_j^2} \frac{(\gamma - 1)/V_c \int p_0^* \Pi d v}{[1 - (\omega/\omega_j)^2]} \quad (53)$$

APÊNDICE II - CÁLCULO DO FATOR DE QUALIDADE, "Q"

Argumentamos, sobre a equação (57), a inviabilidade da situação física na qual o valor de Q fosse infinito, e uma correção foi feita para que obtivéssemos a equação (58), onde aparecia um Q com valor finito. Esse valor finito é basicamente o resultado de perdas acústicas devido à condução de calor e viscosidade, que podem ser separadas em perdas de volume e de superfície que são discutidas por Morse e Ingard,¹

As perdas de superfície ocorrem numa fina região perto das paredes que pode ser considerada composta por duas camadas que se estendem para fora da parede. Uma de largura l_v na qual os efeitos de viscosidade ocorrem e outra de largura l_h na qual os efeitos de condução de calor ocorrem. Esses parâmetros são dados por¹:

$$l_v^2 = 2 \nu / \omega \rho_0 \quad (1)$$

$$l_h = 2 \kappa / \rho_0 \omega C_p \quad (2)$$

onde ν é a viscosidade e κ a condutividade térmica do gás.

A natureza dessas camadas podem ser entendidas pelos efeitos de bordas impostas pelas paredes. A parede do recipiente tem uma condutividade térmica muito maior que o gás (por exemplo $\kappa = 0,16 \times 10^{-2} \text{ (W/cm}^2\text{K)}$ para vidro e $\kappa = 0,26 \times 10^{-3} \text{ (W/cm}^2\text{K)}$ para o N_2), e então perto da parede o gás terá uma temperatura constante e se expandirá e contrairá de maneira isotérmica. Longe das paredes, no entanto a expansão e contração causada pelo som é quase adiabática.

As perdas acústicas por condução de calor ocorrem na região onde a expansão e contração do gás é parcialmente adiabática e parcialmente isotérmica. Sobre a superfície da parede a com

ponente da velocidade acústica u_t tangente à superfície da parede se anula devido à viscosidade e longe dela a velocidade acústica é proporcional ao gradiente de p dado por (A-I-35). Perdas devido à viscosidade ocorrem na região perto da parede onde a transição da condição imposta por (A-I-35) para a de $u_t = 0$ ocorre.

A perda total de superfície L_{sj} é dada por¹:

$$L_{sj} = |\Lambda_j|^2 \int \left[1/2 R_v |u_{tj}|^2 + 1/2 R_h |p_j|^2 \right] ds \quad (3)$$

onde a integração é sobre a superfície do recipiente e R_v e R_h que representam as perdas por viscosidade e condução de calor são dadas por:

$$R_v = (n\omega \rho_0 / 2)^{1/2} \quad (4)$$

$$R_h = \left[(\gamma - 1) / (\rho_0 c^2) \right] (\kappa\omega / 2\rho c_v)^{1/2} \quad (5)$$

A perda total de volume L_{vj} é dada por¹.

$$L_{vj} = |\Lambda_j|^2 (\omega_1 / \rho c^2)^2 \left[(\gamma - 1) (\kappa / 2c_p) + (2n/3) \right] V_c \quad (6)$$

Por outro lado a energia armazenada no modo j é dada por¹

$$E_j = V_c |\Lambda_j|^2 / \rho_0 c^2 \quad (7)$$

e pela definição de Q_j

$$Q_j = \omega_j \frac{\text{energia armazenada no modo } j}{\text{taxa de perda de energia do modo } j} \quad (8)$$

e uso das equações (7), (6) e (3) temos

$$Q_j = \omega_j \frac{E_j}{L_{sj} + L_{vj}} \quad (9)$$

REFERÊNCIAS

- 1- Bell A.G. - Proc. Am. Assoc. Advance Sci. 29,115, (1880)
- 2- Bell A.G. - Phil. Mag. 11,(5), 510 (1881)
- 3- Mercadier M.E. - Phil. Mag. 11,(5), 78 (1881)
- 4- Preece W.H. - Proc. Roy. Soc. (London) 31, 506 (1881)
- 5- Roentgen W.C. - Ann. Physic U. Chemie 12,155 (1881)
- Phyl. Mag. 11,(5), 308, (1881)
- 6- Tyndal J. - Proc. Roy. Soc. (London) 31,307,(1881)
- 7- Veingerov M.L. - Doklady Akad. Nauk USSR 19,687, (1938)
- 8- Golay M.J.G. - Rev. Sci. Instrum. 18,347 (1947)
- 9- Kerr E.L. and Atwood J.G. Appl. Opt. 7,915 (1968)
- 10-Kreuzer L.B. - Jour. of Appl. Phys. 42(7),2934 (1971)
- 11-Patel C.K.N. and Kerl R.J. - Appl. Phys.Lett. 31,578, (1977)
- 12-Rosencwaig A. and Gersho A. - Jour.of Appl.Phys. 47,(1),64,(1976)
- 13-Rosencwaig A. - Photoacoustics and photoacoustic Spectroscopy
Academy Press (1980)
- 14-Kaiser R. - Can.Jour.Phys. 37,1499 (1959)
- 15-Yariv A. - "Introduction to Optical Electronics"-Holt-Hinehant
and Winston
- 16-Cottrell T.L. , MacTarlane I.M., Read A.W. and Young A.H. -
Trans. Fas. Soc. 62,2655 (1966)
- 17-Slobodskaya P.V. and Rityn E.N. - Opt.Spec. 47(6),591,(1979)
- 18-Pathria R.K. - "Statistical Mechanics"-Pergannon Press(1972)
- 19-Morse P.M. and Ingard K.U.-"Encyclopedia of Physics"-Springer-
Verlag(1961) vol XI/1- Seções 2 a 11 (pp.4-22)
- 20-Morse P.M. - "Vibration and sound"-McGraw-Hill (1948).cap VII

- 21- Dewey C.F.Jr, Kamm R.D. and Hackett C.E. Appl.Phys.Lett 23, 633 (1973)
- 22- Pao Y.H.-"Optoacoustic Spectroscopy and Detection"-AcademyC Press (1977)- Chap.1, pp.49
- 23- Olson H.F. - "Elements of Acoustical Engineering"-Van Nostrand Reinhold (1940) cap. IV, pp.177.
- 24- idem 20, cap.V, pp.195
- 25- idem 23.
- 26- Kittel C.-"Elementary Statistical Physics"-Wiley(1958),Parte2
- 27- Hotchenbacker C.D. and Witchen R.C. - "Low Noise Eletronic Design" Wiley (1973)
- 28- idem 22, pp19.
- 29- Kreuzer L.B., Kenyon W.D. and Patel C.K.N. - Science 177,347 (1972)
- 30-Colles M.J., Angus A.M. and Marinero E.E. - Nature (1976)
- 31-Dixon R.N., Haner D.A. and Webster C.R.-Chem,Phys.22,199(1977)
- 32-Bieto A., Minguzzi P. and Tonelli M. - Opt.Comm. 31,25 (1979)
- 33-Uehara K., and Hall J.L. - Opt. Lett 4,(7), 215,(1979)
- 34-Patel C.K.N. - Phys.Review Letter 40,(9),535, (1978)
- 35- Rosengren L.G., Appl. Opt. 14,(8), 1960 (1975)
- 36- Sessler G.M., The Jour.Acoust.Soc.of Am. 35(9),1354,(1963)
- 37- Fraim F.W., Murphy P.V. and Ferran R.J. - The Jour.Acoust.Soc of Am 53,(6),1604 (1973)
- 38- Goldan P.D. and Goto K. - Jour.Appl.Phys. 45(10)4350(1974)
- 39- Max E. and Rosengren L.G. - Opt.Comm. 11(4),422, (1974)
- 40- Kamm R.D. - Jour.Appl.Phys. 47,3550 (1976)
- 41- Menzies R.T. and Shumate M.S. - Appl.Opt. 15,2023, (1976)

- 42- Shumate M.S., Menzies R.T., Mangalis J.S. and Ronsegren L.G.-
Appl. Opt., 15, 2480 (1976)
- 43- Terhune R.W. and Anderson J.E.-Opt. Lett.1(2),70, (1977)
- 44- Kritchman E., Shtrikman S. and Slatkine M.-Jour.Opt.Soc.Am.
68,(9), 1257 (1978)
- 45- Rayleigh J.W.S. - "The Theory of Sound"- Dover-volume 2 -2a.
edição, cap. XVI
- 46- McClelland J.F. and Kniseley R.N.-Appl.Opt.15,2967,(1976)
- 47- Quimby R.S., Selzer P.M. and Yen W.M.-Appl.Opt.16,10,2631(1977)
- 48- Fernelius N.C.-Appl.Opt. 18,(11),1784 (1979)
- 49- Shaw R.W.-Appl.Phys.Lett 35,(3),253 (1979)
- 50- McClenny W.A., Bennett C.A.Jr., Russwurn G.M. and Richmond R.-
Appl. Opt. 20,(4), 650 (1981)
- 51- Shtrikman and M.Slatkine-Appl.Phys. Lett. 31(12),830,(1978)
- 52- Gerlack R. and Amer N.-Digest of Topical Meeting on Photoacoustic Spectroscopy - paper W.C.4-1
- 53- Leslie D.H. and Trusty G.L. - Appl.Opt.-20,(11),1941,(1981)
- 54- Parker J.G.-Appl.Opt.12, 2974 (1973)
- 55- Rosencwaig A., and Gersho A.- Science 190,556 (1975)
- 56- Deaton T.F., Depatie D.A. and Walker T.W. - Appl.Phys.Lett
26,(6), 300 (1975)
- 57- Busse G. and Herboeck D.- Appl.Opt. 18,(23),3959,(1979)
- 58- Low M.J.D. and Parodi G.A.-Infrared Physics-20,333, (1980)
- 59- Kreuzer L.B. and Patel C.K.N. - Science 173,45 (1971)
- 60- Kreuzer L.B., Kenyon N.D. and Patel C.K.N. - Science 177,347(1972)
- 61- Coldan P.D. and Goto K.-Jour.Appl.Phys.45(10),4349 (1974)

- 62- Patel C.K.N. - Science, 202, 157 (1978)
- 63- Walzer K., Tacke M. and Busse G.-Infrared Physics-19,175(1979)
- 64- Busse G. and Thurmaier R. - Appl.Phys.Lett.31(3) 194, (1977)
- 65- Li C.P. and Davis J.- Appl. Opt. 18,(21),3541,(1979)
- 66- Danielewicz E.J., Galantowicz T.A., Foote F.B., Reel K.D. and Hodges D.T. - Opt.Lett. 4,(9),280, (1979)
- 67- Lawandy N.M., Koepf G.A.-Optics Lett, 5(8), 336,(1980)
- 68- McCoy J.H., Appl.Phys.Lett, 15(11), 353, (1969)
- 69- Parker J.G. and Ritke D.N. - Jour.Chem.Phys. 59(7),3713,(1973)
- 70- Cottrel T.L.-Trans.Far.Soc. 46, 1025, (1950)
- 71- Steinfeld J.I., Burak I., Sutton D.G. and Nowak A.V. - Jour. Chem.Phys. 52 (10), 5421 (1970)

Apêndice I

- 1- Butkov E. - "Mathematical Physics", Addison - Wesley (1968)
- 2- Morse P.M. and Ingard K.V. - "Theoretical Acoustics" - McGraw Hill (1968) cap. 7, pp.356
- 3- Bell W.M. -"Special Functions"; Van Nortrand (1968) Chapter 5 pp 92.
- 4- Morse P.M. - "Vibration and Sound" - McGraw Hill (1948).pp 444
- 5- idem 19

Apêndice II

- 1. Idem 19.