

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

**PROJETO E CONSTRUÇÃO DE UM
ESPECTRÔMETRO DE FOTOACÚSTICA :
APLICAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA
ENERGIA DE LASER PULSADO**

José Roberto Locatelli Fonseca

Orientador: Prof. Dr. Gerson Antonio Santarine

Dissertação de Mestrado elaborada junto ao
Programa de Pós-Graduação em Física – Área
de Concentração em Física Aplicada, para
obtenção do Título de Mestre em Física.

Rio Claro (SP)

2002

535.2 Fonseca, José Roberto Locatelli
F676p Projeto e construção de um espectrômetro de fotoacústica
: aplicação para determinação da energia de laser pulsado / José Roberto Locatelli
Fonseca. – Rio Claro : [s.n.], 2002
71 f. : il., gráfs., fots.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Gerson Antonio Santarine

1. Física ótica. 2. Espectrometria. 3. Espectrômetro de
fotoacústica. 4. Absorção da luz. 5. Emissão não-
radiativa. 6. Transição não-radiativa. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada pela STATI – Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Gerson Antonio Santarine

Instituição: IGCE/RC

Prof. Dr. Roberto Naves Domingos

Instituição: IGCE/RC

Prof. Dr. Osvaldo Missiato

Instituição: AFA

José Roberto Locatelli Fonseca

Aluno

Rio Claro, 18 de dezembro de 2002

Resultado: Aprovado – com “Distinção e Louvor”

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha esposa Maria Inêz e aos
filhos Flávia, Rafael e Fausto.

Agradecimentos

A

Prof. Dr. Gerson Antonio Santarine pela orientação, ensinamentos e amizade.

Professores Dr. Jorge Roberto Pimentel e Dr. Roberto Domingos Naves pelos apoios dados ao longo de todo o mestrado.

Prof. Dr. René Armando Moreno Alfaro pelas valiosas sugestões e discussões relacionadas ao modelo para o pulso fotoacústico.

Roseli Aparecida Fernandes Chierice, Rosângela de Oliveira Colabone, Sonia de Almeida, Antonio Luis Ferrari, Paulo Roberto Ferrari, Paulo Roberto Massoni, Gilson Fernando Botta e Assis Brasil Favaretto pela cooperação recebida.

Professores Dr. Ulysses Borelli Thomaz Júnior, Dr. Oswaldo Missiato, Dr. Paulo Magno de Paiva Garcia, Alessandro Firmiano de Jesus, Sidney Jorge Schinaider, Luiz Roberto Salomão e Demóstene Marinotto pelas discussões e ajuda na elaboração da tese.

Professores Celso Luís Levada, Edson Salvador Octaviano e Oswaldo Mello Souza Filho pelo incentivo dado para a conclusão da tese.

Instituto de Geociências e ao Departamento de Física da UNESP de Rio Claro, pelo apoio e facilidades concedidas.

Comissão Permanente do Magistério da Aeronáutica, COPEMA, da Academia da Força Aérea, pelo apoio e pela dispensa semanal concedida para que esse trabalho pudesse ser desenvolvido.

Agradeço

Todas as coisas [...] são agregados de átomos que dançam e que, por meio de seus movimentos, produzem sons. Quando o ritmo da dança se modifica, o som que produz também se modifica. [...] Cada átomo canta incessantemente sua canção e o som, a cada momento, cria formas densas e sutis.

A. David-Néel

SUMÁRIO

Índice	i
Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de figuras	v
Lista de fotografias	vi
Nomenclatura	vii
Abreviações	viii
Siglas	viii
Capítulo 1 – Introdução	01
Capítulo 2 – Revisão da Literatura	05
Capítulo 3 – Parte experimental: Materiais e Métodos	28
Capítulo 4 – Resultados e discussões	61
Capítulo 5 – Referências bibliográficas	64
Anexo: Microfone	68

Índice

Capítulo 1 – Introdução	01
Capítulo 2 – Revisão da Literatura	05
2.1 – Introdução	05
2.2 – Absorção de energia	06
2.3 – Mecânica quântica da absorção da luz	10
2.4 – Os coeficientes de Einstein	15
2.5 – Processos de desexcitação molecular	20
2.6 – Taxa média para desexcitação de transição não-radiativa	24
Capítulo 3 – Parte experimental: Materiais e Métodos	28
3.1 – Introdução	28
3.2 – Considerações gerais sobre o projeto de célula fotoacústica para amostras sólidas a ser construído para montagem do espectrômetro	28
3.3 – Projeto e construção da célula fotoacústica: critérios para a escolha do elemento sensor	29
3.3.1 – Microfone de eletreto como elemento sensor	29
3.3.2 – Algumas considerações sobre as cerâmicas piezoelétricas	33
3.3.3 – Critérios adotados para construção da câmara fotoacústica para amostras sólidas	33
3.4 – Detalhes da construção da célula fotoacústica	34
3.4.1 – Circuito eletrônico para processamento do sinal fotoacústico	38
3.5 – Montagem do espectrômetro de fotoacústica	40
3.6 – Forma de onda gerada pelo sinal fotoacústico observado experimentalmente	44
3.7 – Modelo teórico para a forma de onda do pulso fotoacústico gerado experimentalmente pela célula construída	46
3.8 – Desempenho do espectrômetro desenvolvido	53
3.8.1 – Testes de linearidade do circuito eletrônico	53

3.8.2 – Resposta em frequências e saturação óptica	55
3.8.3 – Testes de reprodutibilidade do sinal fotoacústico	58
3.9 – Proposta para determinação da energia de laser pulsado ou modulado mecanicamente	58
3.10 – Algumas considerações acerca das fontes de ruídos em sistemas que envolvem espectroscopia fotoacústica	60
Capítulo 4 – Resultados e discussões	61
Conclusões	61
Sugestões para trabalhos futuros	63
Capítulo 5 - Referências bibliográficas	64
Anexo: Microfone	68

Resumo

A espectrometria fotoacústica sofreu um grande avanço nos últimos anos, como técnica de análise de materiais e sistemas. Os calorímetros que utilizam o fenômeno fotoacústico se desenvolveram para análises que não podem ser feitas por outros procedimentos, como, a reflectância difusa, reflectância total atenuada e espalhamento Raman. O espectrômetro elaborado nesse trabalho pode ser utilizado para a determinação de energia de laser e calores específicos de materiais biológicos sólidos. Foi confeccionado com materiais de baixo custo e existentes no mercado nacional. Foi testado com sucesso para medidas de energia de laser.

Palavras-chave

Fotoacústica. Energia de laser

Abstract

Photoacoustic spectrometry has undergone a significant development in the last years as a technic of material and system analyses. Calorimeters using photoacoustic phenomenon were developed to provide analyses that cannot be done by other procedures such as diffuse reflectance, total attenuated reflectance and Raman's scattering about. The spectrometer constructed in this work can be used to determine laser energy and specific heat of biological solid materials. It was constructed with cheap material easily found in national market. The photoacoustic spectrometer was sucessfully tested in measuring laser energy.

Keywords:

Photoacoustic. Laser energy.

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Absorção de radiação	07
Figura 2.2 – Princípio de Franck-Condon	10
Figura 2.3 – Transição de partícula entre dois níveis eletrônicos de energia	16
Figura 2.4 – Absorção de energia	16
Figura 2.5 – Emissão espontânea de radiação	17
Figura 2.6 – Emissão estimulada de radiação	17
Figura 2.7 – Diagrama de Jablonski	23
Figura 3.1 – Várias etapas para a geração do sinal fotoacústico	29
Figura 3.2 – Circuito equivalente para microfone com polarização externa	30
Figura 3.3 – Desenho esquemático da célula fotoacústica	37
Figura 3.4 – Circuito eletrônico básico destinado ao processamento do sinal fotoacústico	39
Figura 3.5 – Montagem do espectrômetro fotoacústico	42
Figura 3.6 – Forma de onda do sinal fotoacústico	44
Figura 3.7 – Circuito equivalente para a detecção do sinal fotoacústico	45
Figura 3.8 – Gráfico da tensão de entrada do microfone	50
Figura 3.9 – Gráfico da tensão de saída do microfone na ausência do capacitor	51
Figura 3.10 – Tensão de saída do microfone na presença do capacitor	51
Figura 3.11 – Composição do pulso de excitação	52
Figura 3.12 – Gráfico do teste da linearidade do circuito eletrônico	54
Figura 3.13 – Gráfico da saturação térmica	57
Figura 3.14 – Gráfico da medida da energia do pulso de laser	59

Lista de Fotografias

Fotografia 3.1 – Parte frontal da câmara fotoacústica	36
Fotografia 3.2 – Vista panorâmica da célula fotoacústica	37
Fotografia 3.3 – Vista panorâmica da célula fotoacústica montada no suporte base	37
Fotografia 3.4 – Vista panorâmica do espectrômetro montado	43
Fotografia 3.5 – Vista panorâmica do espectrômetro de fotoacústica com laser	43
Fotografia 3.6 – Modulador de frequências para o laser	55

Nomenclatura

Latinas

A – Absorção de radiação	[adimensional]
A* – Molécula no estado excitado	[adimensional]
Amn – Coeficiente de emissão espontânea de Einstein	[adimensional]
Bnm – Coeficiente de absorção de Einstein	[adimensional]
Bmn – Coeficiente de emissão induzida de Einstein	[adimensional]
c – concentração de solução	[mol dm ⁻³]
CI – Conversão interna	[adimensional]
E – Energia	[J]
exp – Exponencial	[adimensional]
F – Fluorescência	[adimensional]
h – Constante de Planck	[J s]
I – Intensidade do feixe de luz	[cd]
ISC – Cruzamento entre sistemas	[adimensional]
k – Constante de Boltzmann	[J K ⁻¹]
m – Estado eletrônico fundamental	[adimensional]
n – Estado eletrônico excitado	[adimensional]
P – Fosforescência	[adimensional]
q – Representação simplificada das coordenadas x, y, z	[adimensional]
Rnm – Taxa de transição por absorção de energia	[adimensional]
Rmn – Taxa de transição por emissão induzida	[adimensional]
S – Número quântico total de spin	[adimensional]
Smn – Taxa de transição por emissão espontânea	[adimensional]
S ₀ – Estado eletrônico fundamental	[adimensional]
S ₁ – Primeiro estado eletrônico singleto excitado	[adimensional]
t – tempo	[s]
S ₂ – Segundo estado eletrônico singleto excitado	[adimensional]
T ₁ – Primeiro estado eletrônico tripleto excitado	[adimensional]
T ₂ – Segundo estado eletrônico tripleto excitado	[adimensional]

Gregas

β – Coeficiente de absorção da luz (pág 7)	$[\text{dm}^2 \text{ mol}^{-1}]$
β – Sensibilidade do microfone (pág 31)	$[\text{V atm}^{-1}]$
β_0 – Sensibilidade do microfone em circuito aberto	$[\text{atm}^{-1}]$
δ – Parâmetro de modulação que varia de 0 a 1	[adimensional]
ε – Coeficiente de absorção molar	$[\text{dm}^2 \text{ mol}^{-1}]$
ν – Freqüência da radiação	$[\text{s}^{-1}]$
ρ – densidade de energia de radiação	$[\text{J m}^{-3}]$
Ψ – Função de onda dependente do tempo	[adimensional]
ψ – Função de onda independente do tempo	[adimensional]
τ – tempo de relaxação total (pág 25)	[s]
τ_C – tempo de relaxação para uma transição radiativa	[s]
τ_R – tempo de relaxação para uma transição não radiativa	[s]
t – constante de tempo do capacitor (pág 51)	[s]
ω – Freqüência angular	$[\text{s}^{-1}]$

Abreviações

AC – Corrente alternada

CW – Onda Contínua

FET – Transistor de efeito de campo

IFTR – Infra-vermelho com transformada de Fourier

DC – Corrente contínua

ddp – Diferença de potencial

PZT – Titanato zirconato de chumbo

Siglas

AFA: Academia da Força Aérea

UNESP: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

COPEMA – Comissão Permanente do Ministério da Aeronáutica

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas, várias técnicas de análise têm sido objeto de estudo sistemático e desenvolvimento visando a investigação de propriedades ópticas em amostras opacas ou que apresentam alto fator de espalhamento. Algumas delas como, por exemplo, reflectância difusa, reflectância total atenuada e espalhamento Raman, têm-se mostrado usuais, mas cada uma revelando sérias limitações. Em particular, cada método é aplicável somente a uma relativamente pequena categoria de materiais e os dados obtidos dos experimentos oferecem freqüentemente, alguma dificuldade de interpretação.

Nos últimos anos, mais uma técnica foi desenvolvida com finalidade de se estudarem materiais inviabilizados pela metodologia convencional de transmissão ou reflexão óptica. Designada como espectroscopia fotoacústica, difere das demais, uma vez que a interação de fótons com o material sob investigação não é obtida diretamente pela detecção e análise de fótons espalhados ou transmitidos, mas por meio de medidas de energia absorvida pelo material resultante da interação destes com o feixe de medida. O sinal fotoacústico é, essencialmente, uma determinação calorimétrica para uma certa quantidade de energia radiante absorvida pela amostra, que é dissipada através de processos não-radiativos.

A amostra a ser estudada é lacrada em uma câmara especificamente desenhada, acoplada a um sensor, que pode ser um microfone capacitivo ou uma cerâmica piezoelétrica. A excitação é feita com radiação monocromática emergente de um laser ou monocromador, modulada por um pulsador eletromecânico. Se alguns fótons incidentes são absorvidos pela amostra, níveis de energia são excitados e a subsequente desativação de tais níveis pode ser transformada em calor por processo de desexcitação não-radiativo.

Em gases, esse calor faz aumentar a energia cinética das moléculas constituintes e, nos sólidos e líquidos, há um acréscimo na energia vibracional dos átomos ou íons. Uma vez modulada a energia incidente, a temperatura da amostra também o é, o que resulta em flutuações da pressão com frequência igual à da modulação óptica. Tais variações contendo informações sobre as propriedades da amostra são detectadas pelo sensor e eletronicamente processadas para posterior análise.

Estudos fotoacústicos são possíveis em praticamente todos os tipos de substâncias, tais como orgânicas, inorgânicas, materiais biológicas e, ainda, nos três estados em que a matéria se apresenta ordinariamente (sólidos, líquidos ou gases). Determinação de propriedades térmicas ou elásticas dos materiais, estudo de reações químicas, monitoração do crescimento de agentes biológicos, entre outras, são algumas das enormes possibilidades dessa técnica. O grande número de publicações relativo ao emprego da espectroscopia fotoacústica para análises de diferentes propriedades de materiais, a partir da década de 1980, atesta a importância crescente da utilização dessa técnica. Cada vez mais ocorre o aprimoramento das câmaras fotoacústicas e a diversificação dos fenômenos que podem ser estudados. Como exemplos podem-se citar: trabalhos de determinação de difusividade térmica de íons (RAMAN et al., 1999); corrosão em metais (VELEVA et al., 1997); determinação de variações de volume e entropia envolvendo energia de transferência de elétrons (FEITELSON & MAUZERALL, 1996); determinação de melanina em cabelo humano (WATANABE et al., 1997); estudos de reações químicas com formação de compostos intermediários (HUNG & GRABOWSKI, 1999); análise de transições de fases (WESTPHAL ET AL., 1993); determinação de tempos de meia-vida de tripleto (KAPRINIDIS et al., 1993); determinação de concentrações de substâncias em soluções (IIDA et al., 1987); estudos de processos de decaimento não-radiativos (FLOYD et al., 2001); medidas diretas de conteúdo de carbonatos em solos (DÓKA et al., 1998); desenvolvimento de uma pequena câmara

fotoacústica de silício para determinação de gases (BERNSTEIN et al., 1999); espectroscopia fotoacústica para a determinação de traços de ferro II (SHIDA & MASUDA, 1998); determinação de íons de silício pela técnica fotoacústica de transmissão de frequência (TODOROVIC et al., 2001); aplicação de metodologia FTIR de transmissão e fotoacústica à caracterização de materiais altamente energéticos (IHA et al., 2002); dentre inúmeras outras indicações. Como se pode observar o alcance da fotoacústica vai além de uma simples técnica espectroscópica. Diferentes tipos de experimentos podem ser realizados com seu emprego: determinação de propriedades térmicas e elásticas dos materiais, estudo de reações fotoquímicas, medidas de espessura de filmes finos, entre outros.

O presente trabalho tem o objetivo de relatar a construção de um espectrômetro fotoacústico a partir do desenvolvimento, projeto e construção de uma célula fotoacústica, que tem como elemento sensor um microfone comercial de baixo custo. Também descreve uma aplicação imediata do sistema construído para a determinação da energia de feixes de laser pulsados ou modulados mecanicamente. Além dessa aplicação o espectrômetro estará indicado para utilização em pesquisas de propriedades térmicas dos materiais na fase sólida e, ainda, em ensino, nos cursos de graduação e pós-graduação em Física ou áreas afins. O trabalho aqui apresentado está dividido conforme segue.

No capítulo 2, encontra-se a revisão bibliográfica contendo uma descrição detalhada dos processos de absorção da luz pelos materiais, tanto do ponto de vista macroscópico como microscópico, seguido de uma discussão sobre os principais mecanismos de desativação das espécies excitadas ao estado fundamental. À compreensão do efeito fotoacústico estão intrinsecamente ligados estes tais tópicos.

O capítulo 3 está destinado à parte experimental. Nele estão descritas a montagem e a calibração do espectrômetro fotoacústico construído. Ressaltam-se detalhes relativos à confecção da câmara fotoacústica destinada à caracterização de materiais na fase sólida, bem como análises e discussões do funcionamento e do desempenho do aparelho.

Nesse capítulo estão ainda dispostos os resultados experimentais relativos ao desempenho do instrumento construído, seguido de uma aplicação prática do mesmo. Mostra-se, ali, a utilização do espectrômetro para determinação da energia de laser pulsado ou modulado mecanicamente.

As conclusões são apresentadas no capítulo 4, juntamente com sugestões para trabalhos futuros. As referências bibliográficas e apêndice são encontrados no fim do trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 INTRODUÇÃO

Uma nova espécie com propriedades físicas e químicas diferentes daquelas correspondentes ao estado fundamental é gerada em íons ou moléculas através da absorção de fótons (TURRO, 1991). Como consequência, observa-se o aumento da afinidade eletrônica com substancial decréscimo do potencial de ionização. Ao absorver um fóton o elétron passa do estado vibracional mais baixo para um outro estado eletrônico e vibracional com energia superior. Após a excitação, as espécies tendem a retornar ao estado de mais baixa energia, a menos que estejam envolvidas em reações fotoquímicas (MOORE, 1976). Em gases monoatômicos a baixas pressões e temperaturas, transições reversas com emissão de luz são o único modo possível de retorno ao estado fundamental. Já em sistemas condensados há mais de um caminho viável para a espécie ativada dissipar a energia de excitação.

O entendimento detalhado do mecanismo de absorção da luz pelos diversos materiais, tanto em nível macroscópico como microscópico, seguido da compreensão de todos os possíveis processos de relaxação ao estado fundamental são de

importância fundamental para o desenvolvimento deste trabalho. Este capítulo tem a finalidade de descrever tais mecanismos, com ênfase para processos que envolvem transições não-radiativas, ou seja, sistemas que relaxam ao estado fundamental com emissão de calor.

2.2 ABSORÇÃO DE ENERGIA

A energia transferida por um feixe luminoso monocromático para um sistema qualquer é dada pela relação:

$$\Delta E = h \nu \quad (2.1)$$

ΔE = Energia transferida pelo feixe luminoso

ν = frequência da radiação

Quando um feixe luminoso monocromático atravessa uma cuba de espessura dx , contendo substâncias que absorvem radiações, o feixe emergente é inversamente proporcional ao número de moléculas do sistema.

A intensidade (I) do feixe incidente é o número de quanta de luz (N) que passa por **unidade de área** de um plano perpendicular à direção do raio na unidade de tempo. Considere-se dN o número de moléculas que absorvem a radiação. Desse modo, dN é o número de quanta de luz absorvida pelas moléculas em solução, de concentração c . A probabilidade de absorção de luz na cuba, dN/N é proporcional ao número de moléculas absorventes na camada.

$$dv = A dx \quad (2.2)$$

Considerando a área A , unitária, tem-se:

$$dv = dx \quad (2.3)$$

O número de moléculas que absorvem a radiação é proporcional à concentração e ao volume da solução. Assim, pode-se escrever:

$$\frac{dN}{N} = \beta c dx \quad (2.4)$$

β é o coeficiente de absorção da luz; depende da natureza da substância e da frequência da radiação absorvida. Uma substância transparente a uma dada frequência apresenta $\beta = 0$.

Como a intensidade do feixe luminoso incidente é proporcional ao número de quanta (N) e a intensidade do feixe emergente, ($I + dI$) é proporcional ao número de quanta de luz que não sofreu absorção ($N - dN$), pode-se obter:

$$-\frac{dI}{I} = \beta c dx \quad (2.5)$$

A figura seguinte ilustra a absorção de energia por uma solução.

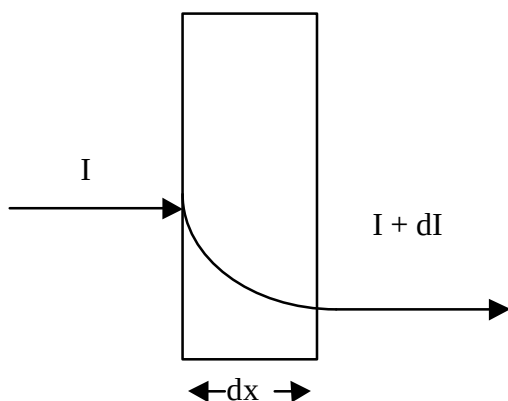


Figura 2.1: Absorção de radiação

Se existirem muitas moléculas diferentes, a equação pode ser escrita do seguinte modo:

$$-\frac{dI}{I} = (\beta_1 c_1 + \beta_2 c_2 + \dots) dx \quad (2.6)$$

A integração da equação acima para uma única substância não-transparente e para uma particular frequência da radiação incidente produz:

$$\ln I = -\beta c x + \text{Cte} \quad (2.7)$$

Aplicando-se a condição de contorno, para $x = 0$, $\ln I = \ln I_0$, a equação pode ser escrita do seguinte modo (Equação de Lambert-Beer):

$$I = I_0 \exp(-\beta c x) \quad (2.8)$$

Se, para um comprimento de onda considerado, β for muito grande, então, $\exp(-\beta c x) \approx 0$ e $I = 0$ (toda luz incidente é absorvida).

Um outro modo de escrever a equação de Lambert-Beer é:

$$\log_{10} \left(\frac{I_t}{I_0} \right) = -\epsilon c x \quad (2.9)$$

I_t = intensidade da luz transmitida

ϵ = coeficiente de absorção molar

Se a substância for pura, a eq. (2.8) torna:

$$\log_{10} \left(\frac{I_t}{I_0} \right) = -\epsilon x \quad (2.10)$$

Considerando:

$$\log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = A \quad (2.11)$$

A = absorvância, tem-se:

$$A = \epsilon x \quad (2.12)$$

No início do século XIX Grotthuss e Draper afirmaram que qualquer efeito de luz pode ser produzido somente pela radiação absorvida pelo sistema em questão. A lei de Grotthuss-Draper foi reescrita em 1905, após a descoberta da quantização da energia; e ficou conhecida como a lei de Stark-Einstein, da equivalência fotoquímica. Essa lei estabelece que cada molécula participante de um processo fotoquímico absorve um quantum de luz que induz a reação.

O princípio de **Franck-Condon** considera que, durante uma transição eletrônica, os núcleos atômicos podem ser considerados parados. Desse modo, a velocidade de uma transição eletrônica do nível fundamental para um estado excitado é muito maior que as vibrações entre os núcleos, por estes serem muito mais pesados que os elétrons. Portanto, as transições eletrônicas ocorrem sem alteração da geometria molecular. A figura (2.2) ilustra o princípio de Franck-Condon, onde E é a energia e R, a distância entre os núcleos.

O estado 1 é o nível eletrônico fundamental de energia, ou o de menor energia na temperatura ambiente. O estado 2 representa o estado eletrônico excitado. A seta vertical mostra que o tempo de transição de um elétron é muito menor que a vibração entre os núcleos.

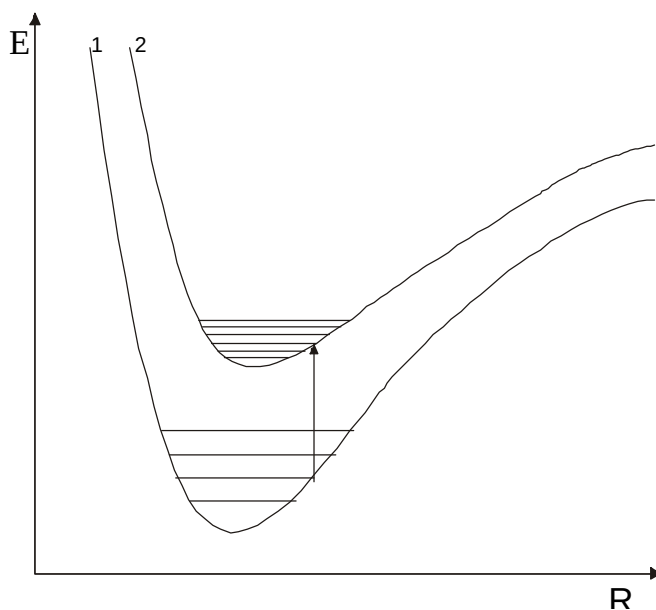


Figura 2.2: Princípio de Frank-Condon

2.3 MECÂNICA QUÂNTICA DA ABSORÇÃO DA LUZ

Para um sistema qualquer, a equação de Schrödinger dependente do tempo é:

$$\hat{H} \Psi(q,t) = i\hbar \frac{\delta \Psi(q,t)}{\delta t} \quad (2.13)$$

q = coordenadas x, y, z .

t = tempo

Quando o sistema recebe um feixe luminoso, o hamiltoniano assume a forma:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (2.14)$$

$\hat{H}^0$ = hamiltoniano do sistema na ausência do feixe luminoso (independente do tempo).

$\hat{H}'$ = hamiltoniano que representa a interação do sistema com o feixe luminoso (dependente do tempo).

Considere-se, também que:

Ψ = função de onda dependente das coordenadas e do tempo.

ψ = função de onda dependente somente das coordenadas.

m = estado inicial (antes da perturbação).

n = estado final (após a perturbação).

Substituindo-se a eq. (2.14) na eq. (2.13), tem-se:

$$\left(\hat{H}^0 + \hat{H}' \right) \Psi = i \hbar \frac{\delta \Psi}{\delta t} \quad (2.15)$$

Na ausência do feixe de luz (sistema não perturbado), $\hat{H}' = 0$, tem-se:

$$\hat{H}^0 \Psi_m^0 = i \hbar \frac{\delta \Psi_m^0}{\delta t} \quad (2.16)$$

A solução dessa equação assume a forma:

$$\Psi_m^0 = \psi_m^0 \exp(-i t E_m / \hbar) \quad (2.17)$$

A função de onda ψ_m^0 , que satisfaz a equação de Schrödinger, independente do tempo é:

$$\hat{H}^0 \psi_m^0 = E_m \psi_m^0 \quad (2.18)$$

Sob a influência do feixe de luz, o estado do sistema variará com o tempo. Admite-se que a função de onda que descreve o sistema pode ser representado por uma superposição das funções de onda não perturbadas, Ψ_m^0 . Desse modo, tem-se:

$$\Psi_m = \sum_m a_m(t) \Psi_m^0 \quad (2.19)$$

Os coeficientes a_m dependem do tempo.

Substituindo-se a eq. (2.19) na eq. (2.15), tem-se:

$$\sum_m a_m \hat{H}^0 \Psi_m^0 + \sum_m a_m \hat{H}' \Psi_m^0 = i \hbar \sum_m \left(a_m \frac{\delta \Psi_m^0}{\delta t} + \frac{\delta a_m}{\delta t} \Psi_m^0 \right) \quad (2.20)$$

Substituindo-se a eq. (2.16) na eq. (2.20), tem-se:

$$i \hbar \sum_m a_m \frac{\delta \Psi_m^0}{\delta t} + \sum_m a_m \hat{H}' \Psi_m^0 = i \hbar \sum_m a_m \frac{\delta \Psi_m^0}{\delta t} + i \hbar \sum_m \frac{da_m}{dt} \Psi_m^0 \quad (2.21)$$

Simplificando-se, vem:

$$\sum_m a_m \hat{H}' \Psi_m^0 = i \hbar \sum_m \frac{da_m}{dt} \Psi_m^0 \quad (2.22)$$

Multiplicando-se a eq. (2.22) pelo complexo conjugado Ψ_n^* e integrando-se-a sobre o espaço coordenado, obtém-se:

$$\sum_m a_m \int \Psi_n^* \hat{H}' \Psi_m^0 dq = i \hbar \sum_m \frac{da_m}{dt} \int \Psi_n^* \Psi_m^0 dq \quad (2.23)$$

Para $m = n$, tem-se:

$$\int \Psi_n^* \Psi_n^0 = 1 \quad (2.24)$$

Desse modo a eq. (2.23) fica:

$$\int \Psi_n^* \hat{H}' \Psi_n^{0*} dq = i \hbar \frac{da_n}{dt} \quad (2.25)$$

Considerando uma perturbação muito pequena, causada pela radiação eletromagnética, pode-se escrever que:

$$\Psi = \Psi_0^0 \quad (2.26)$$

Substituindo-se a eq. (2.26) na eq. (2.25), obtém-se:

$$i\hbar \frac{da_m}{dt} = \int \hat{H}' \Psi_0^0 \Psi_m^{0*} dq \quad (2.27)$$

A função de onda do complexo conjugado Ψ_m^* , dependente do tempo pode ser descrita pela seguinte equação:

$$\Psi_m^* = \psi_m \exp(i t E_m / \hbar) \quad (2.28)$$

Substituindo-se as eq. (2.25) e eq. (2.27) na eq. (2.28), tem-se:

$$i\hbar \frac{da_m}{dt} = \exp(-i t E_m / \hbar) \exp(i t E_n / \hbar) \int \Psi_0^0 \Psi_m^{0*} \hat{H}' dq \quad (2.29)$$

Fazendo:

$$\int \Psi_0^0 \Psi_m^{0*} \hat{H}' dq = \hat{H}'_{m0} \quad (2.30)$$

Substituindo-se a eq. (2.30) na eq. (2.29) e rearranjando-se-a, tem-se:

$$\frac{da_m}{dt} = (i\hbar)^{-1} \exp[i\hbar t (E_n - E_m) / \hbar] \hat{H}'_{m0} \quad (2.31)$$

Integrando-se-a no tempo t' , tem-se:

$$a_m = (i\hbar)^{-1} \int \hat{H}'_{m0} \exp[i t (E_n - E_m) / \hbar] dt' \quad (2.32)$$

Como a perturbação é causada por uma radiação eletromagnética, de acordo com JACKSON (1975), têm-se:

$$\hat{H}'_{m0} = F[\exp(2\pi i \nu t) + \exp(-2\pi i \nu t)] \quad (2.33)$$

F é alguma função somente das coordenadas. Substituindo-se a eq. (2.32) na eq. (2.33), tem-se:

$$a_m = (i\hbar)^{-1} \int \{ F \exp(2\pi i \nu t) \exp[i t(E_n - E_m)/\hbar] + \exp(-2\pi i \nu t) \exp[i t(E_n - E_m)/\hbar] \} dt' \quad (2.34)$$

A integral será nula porque os dois fatores harmônicos apresentam interferência destrutiva, a menos que:

$$\nu = \frac{E_n - E_m}{h} \quad (2.35)$$

A eq. (2.35) mostra a condição de Bohr para que ocorra uma transição eletrônica devido a uma radiação eletromagnética.

A probabilidade de um sistema estar no estado **m** é dada por:

$$P_m = |a_m|^2 \quad (2.36)$$

A probabilidade de transição do estado energético m para o estado energético n, por unidade de tempo, é dada por:

$$\frac{P_m}{t} = \left| \frac{a_m}{t} \right|^2 = \hbar^{-2} \left| \hat{H}' \right|^2 \quad (2.37)$$

2.4 OS COEFICIENTES DE EINSTEIN

Se moléculas de uma substância forem colocadas sob a ação de um feixe de radiação eletromagnética, poderá ocorrer transições do estado de menor energia para o de maior, devido à influência do campo de perturbação da radiação incidente.

O número de moléculas que passam do estado m para o estado n é proporcional ao número de moléculas existentes no estado m (N_m) e à densidade de radiação naquela frequência, ρ .

As relações entre as taxas de transição por absorção de radiação e as de emissões espontânea e induzida foram estabelecidas por Einstein alguns anos antes do desenvolvimento da mecânica quântica.

Considere-se uma cavidade contendo partículas absorvendo e emitindo radiações eletromagnéticas. Quando esse sistema fica em equilíbrio, pode-se estabelecer que:

- a) a radiação eletromagnética deve ter a distribuição espectral do corpo negro associado a essa temperatura;
- b) o numero total de partículas, em cada nível de energia, segue a distribuição de Boltzmann para essa temperatura;
- c) o número total de partículas, em cada estado de energia, é constante.

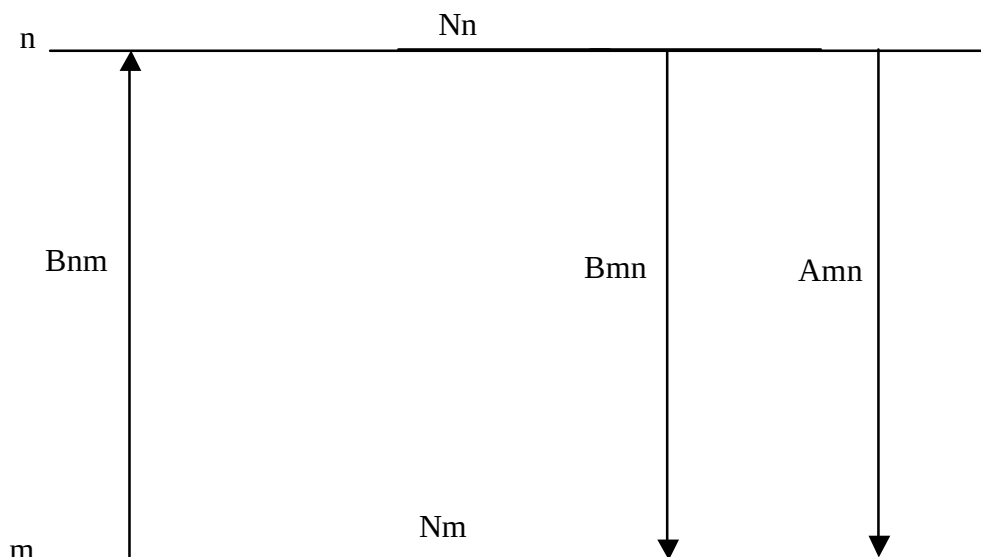


Figura 2.3: Transições de partículas entre dois níveis de energia

N_m = número de partículas no nível mais baixo de energia (m)

N_n = número de partículas no nível mais alto de energia (n)

B_{nm} = coeficiente de absorção de Einstein

B_{mn} = coeficiente de emissão induzida de Einstein

A_{mn} = coeficiente de emissão espontânea de Einstein

A absorção estimulada de radiação pode ser representada pela figura:

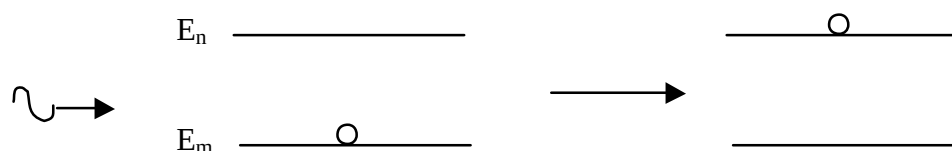


Figura 2.4: Absorção de energia

A emissão espontânea pode ser representada pela figura:

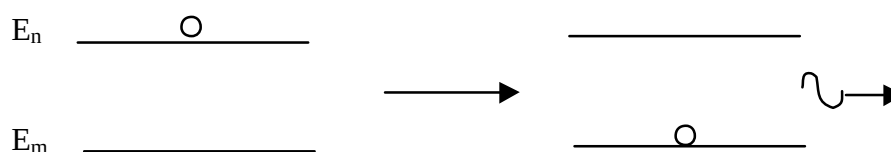


Figura 2.5: Emissão espontânea de energia

A emissão estimulada pode ser representada pela figura:

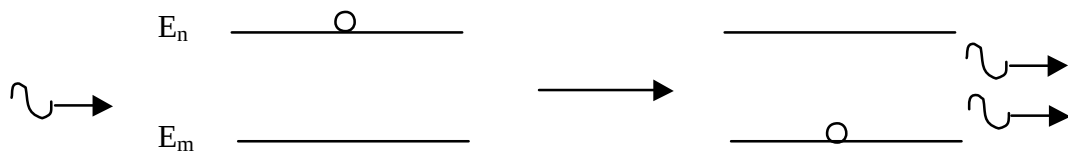


Figura 2.6: Emissão estimulada de energia

O número total de transições por unidade de tempo do estado de menor energia para o de maior energia (N_{nm}) é:

$$N_{nm} = N_m R_{nm} \quad (2.38)$$

R_{nm} = taxa de transição por absorção. Expressa a probabilidade, por unidade de tempo, de que uma dessas partículas efetue uma transição para o estado de maior energia.

A relação entre a taxa de transição por absorção e a densidade de energia de radiação de frequência ν_{nm} (ρ) define o coeficiente de absorção de Einstein (B_{nm}):

$$R_{nm} = B_{nm} \rho \quad (2.39)$$

A eq. (2.39) foi postulada por Einstein e, depois, estabelecida pela mecânica quântica.

Substituindo-se a eq. (2.39) na eq. (2.38), tem-se:

$$N_{nm} = N_m B_{nm} \rho \quad (2.40)$$

O número total de transições por unidade de tempo do estado de maior energia para o de menor energia é:

$$N_{mn} = N_n (R_{mn} + S_{mn}) \quad (2.41)$$

R_{mn} = taxa de transição por emissão induzida.

S_{mn} = taxa de transição por emissão espontânea.

A relação entre a taxa de transição por emissão induzida (R_{mn}) e a densidade de energia de radiação (ρ) define o coeficiente de emissão induzida de Einstein (B_{mn}):

$$R_{mn} = B_{mn} \rho \quad (2.42)$$

A taxa de transição por emissão espontânea é igual ao coeficiente de emissão espontânea de Einstein, A_{mn} :

$$S_{mn} = A_{mn} \quad (2.43)$$

Os coeficientes de Einstein, B_{mn} , B_{nm} e A_{nm} dependem somente das características próprias das partículas.

Substituindo-se as eq. (2.42) e eq. (2.43) na eq. (2.41), tem-se:

$$N_{mn} = N_n (B_{mn} \rho + A_{mn}) \quad (2.44)$$

A condição (c) mostrada anteriormente (pg 15) afirma que:

$$N_{nm} = N_{mn} \quad (2.45)$$

Substituindo-se as eq. (2.40) e eq. (2.44) na eq. (2.45), tem-se:

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{B_{mn} \rho + A_{mn}}{B_{nm} \rho} \quad (2.46)$$

A condição (b), mostrada anteriormente (pg 15), refere-se à aplicação da lei de distribuição de partículas de Boltzmann. Essa lei diz que a probabilidade de uma molécula ter energia E_Z , a uma temperatura T , é proporcional à $\exp(-E_Z/kT)$, onde Z é o nível de energia. Desse modo pode-se obter:

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{\exp(-E_m / k T)}{\exp(-E_n / k T)} = \exp[(E_n - E_m) / k T] \quad (2.47)$$

A equação desenvolvida por Planck por volta de 1900 é:

$$E_n - E_m = h \nu \quad (2.48)$$

Substituindo-se a eq. (2.48) na eq. (2.47), tem-se:

$$\frac{N_n}{N_m} = \exp(h \nu / k T) \quad (2.49)$$

Combinando-se a eq. (2.49) com a eq. (2.46) e rearranjando-se-a, tem-se:

$$\rho = \frac{A_{mn}}{B_{mn} - \exp(h \nu / k T) - B_{nm}} \quad (2.50)$$

A distribuição espectral da densidade de energia da radiação do corpo negro é dada pela equação:

$$\rho = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp(h \nu / k T)} \quad (2.51)$$

O princípio da reversibilidade microscópica (EISBERG, 1979), mostra que as taxas de transição por absorção e por emissão induzida são iguais:

$$R_{nm} = R_{mn} \quad (2.52)$$

Desse modo, pode-se concluir que:

$$B_{nm} = B_{mn} \quad (2.53)$$

$$A_{mn} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{mn} \quad (2.54)$$

2.5 PROCESSOS DE DESEXCITAÇÃO MOLECULAR

O processo em que uma molécula no estado eletrônico ativado livra-se da energia extra é chamado de decaimento ou desexcitação. Assim, uma molécula no estado eletrônico ativado, ao passar para o estado fundamental, libera energia de excitação. Pode ocorrer reação fotoquímica quando uma molécula excitada reage com outra qualquer, liberando a energia extra. Além de realizar uma reação fotoquímica, a molécula excitada eletronicamente pode participar dos seguintes processos radiativos para a liberação do excesso de energia:

a) Fluorescência: a radiação espontaneamente emitida cessa imediatamente após a fonte excitadora desaparecer. A molécula excitada está sujeita a colisões com as moléculas vizinhas e vai cedendo energia de forma não-radiativa, em etapas, ao longo da seqüência de níveis vibracionais, até atingir o nível de vibração mais baixo do estado eletrônico excitado da molécula. Nesse ponto é possível que, em vez de trocar energia com as moléculas vizinhas, emita uma radiação eletromagnética para voltar ao estado fundamental (inferior). A fluorescência ocorre em frequência mais baixa do que a da radiação incidente, pois a transição radiativa só se dá depois de parte da energia vibracional se ter dispersado no ambiente (transições não-radiativas). A fluorescência acontece quando não há variação de spin total, ou seja, $\Delta S = 0$. O diagrama de Jablonski, mostrado posteriormente, ilustra esse processo.

b) Fosforescência: As primeiras etapas são semelhantes a da fluorescência, mas a presença de um estado excitado tripleto proporciona efeito determinante. Os estados excitados de singleto e tripleto têm uma geometria comum no ponto onde as respectivas curvas de energia potencial se cruzam. Se houver a possibilidade de desemparelhar os spins dos dois elétrons, a molécula pode efetuar um **cruzamento intersistemas** e passar para o estado de tripleto. Pode-se esperar que o cruzamento intersistema seja importante quando a molécula contiver um átomo razoavelmente pesado, como Br ou S, pois o acoplamento spin-órbita será grande. Se a molécula excitada passa para o estado de tripleto, continua a dissipar energia para o ambiente (processo não-radiativo). O estado de tripleto tem energia mais baixa que o de singleto correspondente (mesmo nível eletrônico). O solvente não pode

absorver o grande quantum final da energia de excitação eletrônica e a molécula não pode irradiar a sua energia, pois o retorno ao estado fundamental é proibido pelo spin. A transição radiativa, no entanto, não é completamente proibida, pois o acoplamento spin-órbita, responsável pelo cruzamento intersistema, também rompe com a regra de seleção. As moléculas podem, então, emitir fracamente e a emissão continuar muito depois de o estado excitado inicial se ter formado. A fosforescência ocorre com $\Delta S \neq 0$. O diagrama de Jablonski, mostrado posteriormente, ilustra esse processo.

Outro mecanismo de desexcitação molecular é o **não-radiativo**. A absorção de energia pode levar a molécula para um estado eletrônico excitado ($A \rightarrow A^*$), num nível vibracional, também excitado. Colisões intermoleculares ou interatômicas ou interiônicas em solução, colisões com moléculas do solvente podem transferir esta energia vibracional extra.

A espécie A^* atinge o nível vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado (processo chamado relaxação vibracional). Esse processo é não-radiativo.

A espécie química ou molécula A^* (especialmente após sofrer uma **relaxação vibracional**) pode fazer uma transição não-radiativa para um estado eletrônico diferente: $A^* \rightarrow A^{*'}.$ O princípio da conservação da energia requer que as duas espécies químicas tenham a mesma energia. Geralmente, a espécie $A^{*'}$ tem energia eletrônica menor e energia vibracional maior que a espécie A^* .

Se A^* e $A^{*'}$ são, ambos, estados singletos (ou ambos estados tripletos) então, o processo não-radiativo $A^* \rightarrow A^{*'}$ é chamado **conversão interna**. Se A^* é um estado eletrônico singlete e $A^{*'}$ é um tripleto (ou vice-versa), então, $A^* \rightarrow A^{*'}$ é chamado de **cruzamento intersistema**. (um estado tripleto tem dois elétrons desemparelhados e o número quântico total de spin eletrônico é $S = 1$).

Considere-se que $A^{*'}$ é um estado tripleto. Ele pode perder sua energia de excitação eletrônica e voltar ao estado fundamental durante uma colisão intermolecular para produzir A_0 num nível de energia vibracional maior. O diagrama de Jablonski (figura 2.7) ilustra o processo.

No diagrama de Jablonski, deve ser mencionado que S_0 é o nível de energia do estado fundamental, S_1 é o nível do 1º estado excitado singleto, S_2 é o nível do 2º estado excitado singleto, T_1 é o nível de energia do 1º estado tripleto e T_2 , do 2º estado tripleto. Nesse diagrama, a fluorescência é indicada por **F** e a fosforescência, por **P**. As transições não- radiativas são indicadas por **CI**, conversão interna, e por **ISC**, conversão intersistema. **A** significa absorção de energia.

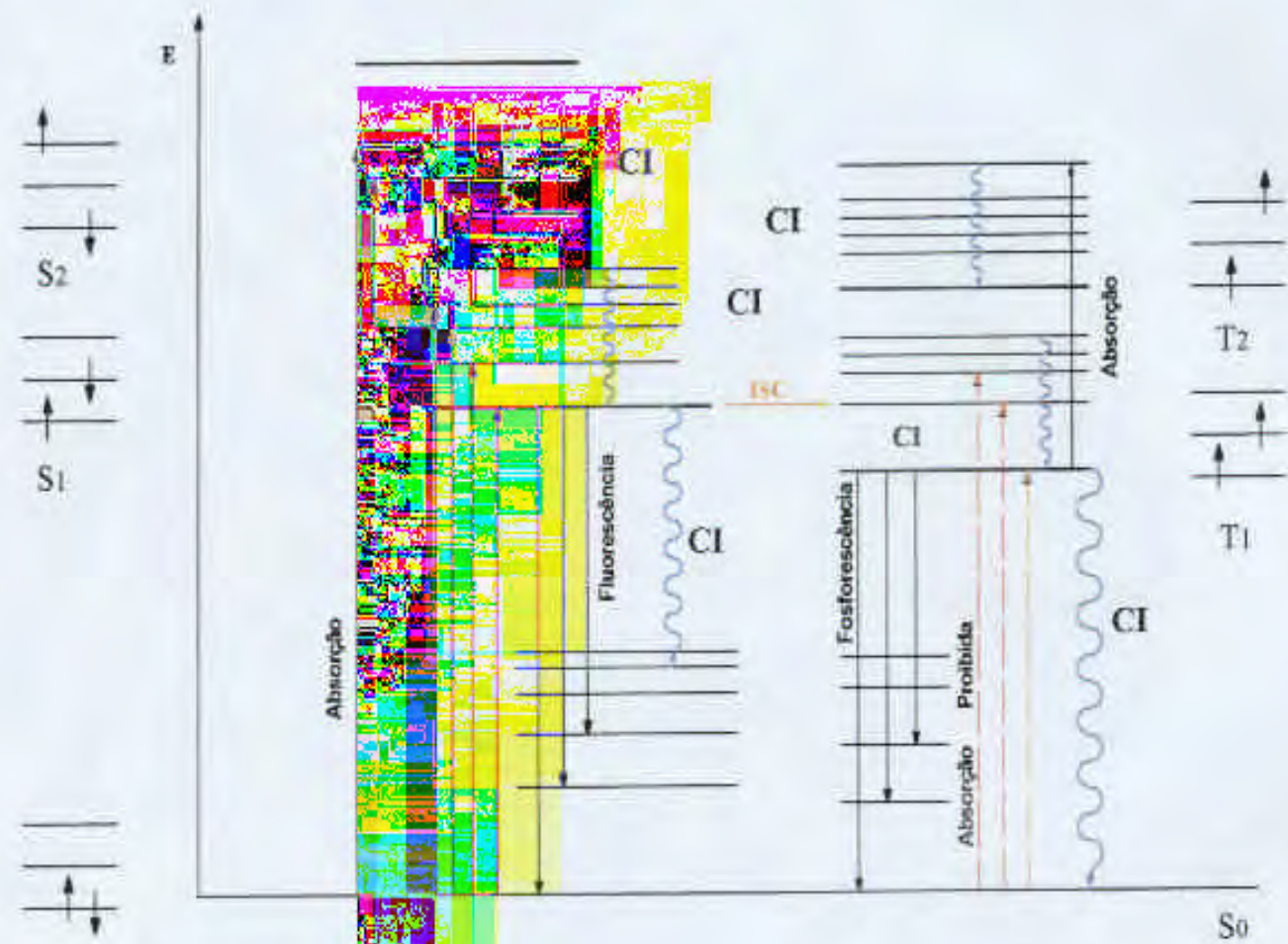


Figura 3.7: Diagrama de Jablonski

2.6 TAXA MÉDIA PARA DESEXCITAÇÃO DE TRANSIÇÃO NÃO-RADIATIVA

A velocidade de transição radiativa do nível de energia **n** para o nível **m** é:

$$R_{mn} = \rho B_{mn} + A_{mn} \quad (2.55)$$

A velocidade de variação da densidade de moléculas N_n , com o tempo, é o número de moléculas que entram no nível **n** e o número de moléculas que deixam esse nível de energia, na unidade de tempo.

$$\frac{dN_n}{dt} = (\rho B_{nm} + A_{nm} + C_{nm}) N_n - (R_{mn} + C_{mn}) N_m \quad (2.56)$$

C_{nm} = colisão não-radiativa que produz uma transição do nível **m** para o **n**

C_{mn} = colisão não-radiativa que produz uma transição do nível **n** para o **m**.

Substituindo-se a eq. (2.55) na eq. (2.56), tem-se:

$$\frac{dN_n}{dt} = (\rho B_{nm} + A_{nm} + C_{nm}) N_n - (\rho B_{mn} + A_{mn} + C_{mn}) N_m \quad (2.57)$$

Desde que $A_{nm} = 0$, $B_{nm} = B_{mn}$ e $C_{nm} \approx 0$, porque é muito baixa a probabilidade de colisão que excitará uma partícula do nível de energia **m** para o **n**, na temperatura ambiente, a eq. (2.57) torna-se:

$$\frac{dN_n}{dt} = \rho B_{mn} (N_m - N_n) - (A_{mn} + C_{mn}) N_n \quad (2.58)$$

Fazendo-se $\tau_R = 1/A_{mn}$ e $\tau_C = 1/C_{mn}$, onde, τ_R = tempo de relaxação para uma transição radiativa do nível de energia **n** para o **m** e τ_C = tempo de relaxação para uma transição não-radiativa (colisão) do nível de energia **n** para o **m**, tem-se:

$$\frac{dN_n}{dt} = \rho B_{mn} (N_m - N_n) - (\tau_R^{-1} + \tau_C^{-1}) N_n \quad (2.59)$$

Define-se o tempo de relaxação total, τ , onde:

$$\tau^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_C^{-1} \quad (2.60)$$

Substituindo-se a eq. (2.60) na eq. (2.59), obtém-se:

$$\frac{dN_n}{dt} = \rho B_{mn} (N_m - N_n) - \tau^{-1} N_n \quad (2.61)$$

Analogamente (para N_m), tem-se:

$$\frac{dN_m}{dt} = - \rho B_{mn} (N_m - N_n) + \tau^{-1} N_n \quad (2.62)$$

Comparando-se as eq. (2.61) e eq. (2.62), pode-se obter:

$$\frac{d}{dt} (N_n - N_m) = - 2 \rho B_{mn} (N_n - N_m) - 2 \tau^{-1} N_n \quad (2.63)$$

No estado estacionário tem-se que:

$$\frac{d}{dt} (N_n - N_m) = 0 \quad (2.64)$$

Substituindo-se a eq. (2.63) na eq. (2.64), obtém-se:

$$N_n = \frac{\rho B_{mn} N}{2 \rho B_{mn} + \tau^{-1}} \quad (2.65)$$

$N = N_n + N_m$ = número total de partículas por unidade de volume.

Analogamente, pode-se deduzir que:

$$N_m = \frac{(\rho B_{mn} + \tau^{-1}) N}{2 \rho B_{mn} + \tau^{-1}} \quad (2.66)$$

A densidade de radiação é dada por:

$$\rho = \frac{I h \nu}{c} \quad (2.67)$$

Por definição:

$$B = B_{mn} (h \nu / c) \quad (2.68)$$

Substituindo-se as eq. (2.67) e eq. (2.68) nas eq. (2.67) e eq. (2.66), obtém-se, respectivamente:

$$N_n = \frac{B I N}{2 B I + \tau^{-1}} \quad (2.69)$$

$$N_m = \frac{(B I + \tau^{-1}) N}{2 B I + \tau^{-1}} \quad (2.70)$$

No caso em que a radiação incidente é modulada numa frequência ω , pode-se obter:

$$I = I_0 [1 + \delta \exp(i \omega t)] \quad (2.71)$$

Substituindo-se a eq. (2.71) na eq. (2.69), obtém-se:

$$N_n = N \frac{B I_0 [1 + \delta \exp(i \omega t)]}{2 B I_0 [1 + \delta \exp(i \omega t)] + \tau^{-1}} \quad (2.72)$$

A radiação incidente I pode levar um número significativo de moléculas do estado fundamental, com energia E_m , para o estado excitado, com energia E_n .

Quando as moléculas excitadas decaem para o estado fundamental por meio de colisões, a diferença de energia, $\Delta E = (E_n - E_m)$, converte-se em energia translacional, isto é, aumento de velocidade de colisão entre as moléculas.

Desse modo, pode-se afirmar que a taxa média de desexcitação é proporcional ao número de moléculas existentes no nível de energia n e, portanto, da radiação incidente **I**.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – INTRODUÇÃO

Este capítulo tem a finalidade de descrever detalhadamente a construção de um espectrômetro de fotoacústica. Para tanto, descreve-se o projeto e construção de uma câmara fotoacústica para amostras sólidas, considerada como a parte central do referido espectrômetro. Uma vez construído e testado o instrumento, sugere-se uma aplicação imediata para a determinação da energia de feixes de laser pulsados ou modulados mecanicamente. Aqui também são encontrados resultados relativos aos testes de comissionamento do instrumento desenvolvido, seguido de discussões gerais.

3.2 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O PROJETO DE CÉLULA FOTOACÚSTICA PARA AMOSTRAS SÓLIDAS CONSTRUÍDA PARA MONTAGEM DO ESPECTRÔMETRO.

A construção de um espectrômetro de fotoacústica envolve, necessariamente, o projeto e construção de uma célula para acondicionamento da amostra,

que deve estar desenhada de acordo com as características necessárias aos fins propostos. A amostra deve ser hermeticamente encerrada no interior da célula fotoacústica que, ao absorver a energia modulada da fonte de excitação, ficará aquecida, resultando numa flutuação periódica da pressão igual à da modulação óptica. O gradiente de pressão comporta-se como uma onda sonora que pode ser detectada diretamente com auxílio de um transdutor capacitivo ou piezoelétrico. O diagrama ilustrado na figura (3.1) mostra os vários estágios para a geração do sinal fotoacústico.

Uma grande quantidade de conceitos para células fotoacústicas são reportados na literatura especializada, cada qual com sua especificidade. Para este trabalho construiu-se um modelo de célula específico a partir de uma parametrização básica, levando-se em conta o modelo de uma célula fotoacústica do tipo não ressonante. Isso se deve ao fato de se optar por construir um espectrômetro para operar em baixas frequências. O elemento sensor escolhido foi um microfone comercial de eletreto, com polarização externa que, além de estar facilmente disponível no mercado nacional, tem baixíssimo custo em relação às cerâmicas piezoelétricas, mais dispendiosas e menos disponíveis.

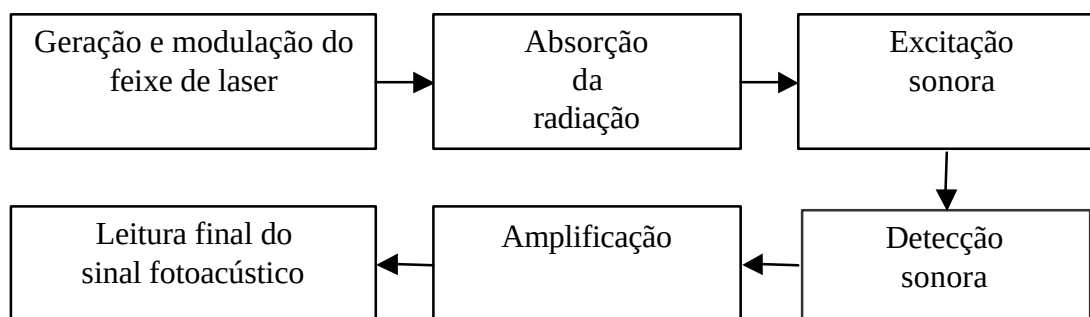


Figura 3.1: Várias etapas para a geração do sinal fotoacústico

3.3 PROJETO E CONSTRUÇÃO DA CÉLULA FOTOACÚSTICA: CRITÉRIOS PARA ESCOLHA DO ELEMENTO SENSOR

3.3.1 MICROFONE DE ELETRETO COMO ELEMENTO SENSOR

Vários tipos de detectores podem ser empregados na espectroscopia fotoacústica, dentre os quais, os mais utilizados são os microfones. Esses dispositivos

bastante sensíveis são ideais para medidas de variações de pressão induzidas por variações de temperatura. Como são elementos capacitivos podem ser, por exemplo, do tipo de eletretos polarizados externamente. Nesse caso, o diafragma é um filme de material dielétrico previamente carregado estaticamente. Geralmente são constituídos de um fino filme de polímero (membrana sensora) com metalização em uma das faces, fixada sobre um aro de metal, separado a uma pequena distância de um disco metálico de mesma área, de modo a formar um capacitor de placas paralelas. Uma vez em funcionamento, a modulação da capacitância devida a uma onda sonora induz variações na separação entre as placas, fazendo fluir uma corrente elétrica através de um resistor ligado ao disco metálico. O sinal de saída depende, basicamente, da voltagem de polarização aplicada, da capacitância total do microfone e da pressão mecânica induzida pela onda sonora sobre a membrana sensora.

Um circuito equivalente de um microfone com fonte de polarização externa idêntico ao modelo utilizado neste trabalho está ilustrado na figura (3.2).

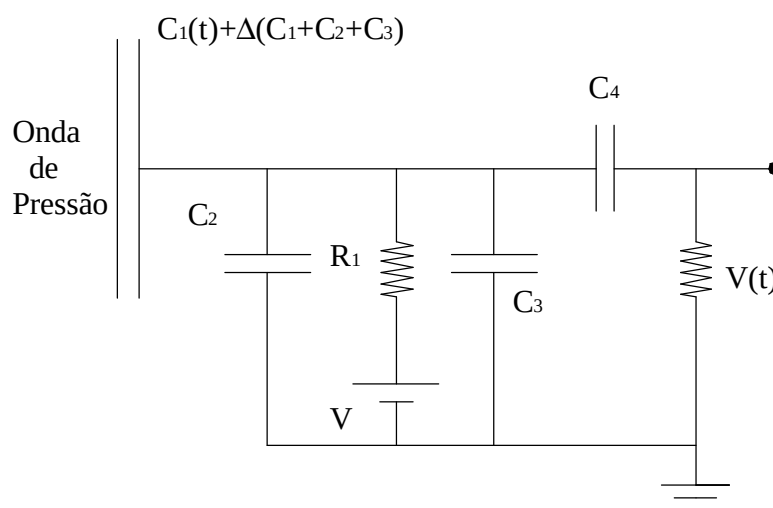


Figura 3.2: Circuito equivalente para microfone com polarização externa

A variação da capacitância devida à flutuação da pressão causada pela onda sonora que induz uma tensão elétrica no circuito é dada por:

$$V(t) = V \frac{\Delta(C_1 + C_2 + C_3)}{C_1} \frac{i \omega R_1 R_2 C_1 / (R_2 + R_1)}{1 + [i \omega R_1 R_2 (C_1 + C_2 + C_3) / (R_1 + R_2)]} \quad (3.1)$$

onde:

C_1 = capacitância do microfone

C_2 = capacitância parasítica do circuito

C_3 = capacitância de entrada do amplificador

C_4 = capacitor destinado a bloquear nível DC

R_1 = resistência de carga do microfone

R_2 = resistência de entrada do amplificador

ω = frequência

V = tensão de polarização

O microfone tem uma sensibilidade definida por:

$$\beta = \frac{V(t)}{\Delta p(t)} \quad (3.2)$$

onde $\Delta p(t)$ é a variação da pressão com o tempo provocada pela onda sonora.

Fazendo-se:

$$C_{eq} = C_1 + C_2 + C_3 \quad (3.3)$$

e

$$R_{eq} = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (3.4)$$

e substituindo-se na eq. (3.1), tem-se:

$$V(t) = \frac{\Delta V C_{eq}(t)}{\Delta C_1} \frac{i \omega R_{eq} C_1}{1 + i \omega R_{eq} C_{eq}} \quad (3.5)$$

Observando-se as expressões da tensão de saída $V(t)$ e a sensibilidade do microfone, duas situações podem ser consideradas em termos de respostas em frequência:

$$\omega R_{eq} C_{eq} \gg 1 \quad (3.6)$$

Neste caso, tem-se:

$$\beta = \beta_0 V \frac{C_1}{C_{eq}} \quad (3.7)$$

onde:

$$\beta_0 = \frac{\Delta C_{eq}(t)}{C_1 \Delta p(t)} \quad (3.8)$$

β_0 é a sensibilidade do microfone em circuito aberto. A redução da sensibilidade fica acentuada à medida que a capacitância dos cabos e a de entrada do amplificador não podem ser desprezadas.

Para:

$$\omega R_{eq} C_{eq} \ll 1 \quad (3.9)$$

tem-se que:

$$\beta = \beta_0 V i \omega R_{eq} C_1 \quad (3.10)$$

Esse resultado mostra que, para baixas frequências, a sensibilidade diminui com o decréscimo da frequência. Para compensar essa barreira, os microfones são

conectados a transistores de efeito de campo (FET), os quais têm resistências da ordem de 10^{11} a $10^{12} \Omega$. Com esse recurso, a sensibilidade típica dos microfones situa-se na faixa de 1 a 5 mV por μ bar de pressão.

3.3.2 ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE AS CERÂMICAS PIEZOELÉTRICAS.

Dentre os tipos de detectores utilizados em espectroscopia fotoacústica salienta-se a aplicação das cerâmicas piezoelétricas, materiais que, submetidos a deformações mecânicas respondem com polarização elétrica variável entre seus terminais (ddp) proporcionalmente à deformação aplicada. Uma câmara fotoacústica, tendo como detector uma cerâmica piezoelétrica, pode ser construída se a amostra a ser estudada puder ser rigidamente fixada ao material piezoelétrico. Uma vez excitada com luz, sua conseqüente desativação por processo não-radiativo modulará no transdutor uma deformação mecânica que pode ser analisada com o auxílio de um voltímetro. Inicialmente, alguns testes com utilização de cerâmicas PZT foram efetuados, mas, no caso das câmaras fotoacústicas desenvolvidas neste trabalho, dificuldades operacionais e econômicas para se conseguirem pastilhas piezoelétricas com características técnicas específicas impediram a realização de testes com esse tipo de sensor.

3.3.3 CRITÉRIOS ADOTADOS PARA CONSTRUÇÃO DA CÂMARA FOTOACÚSTICA PARA AMOSTRAS SÓLIDAS.

Um número considerável de desenhos de câmaras fotoacústicas tem sido reportados na literatura por diversos autores, cada qual com indicação para determinadas aplicações específicas. Dentre os modelos comuns destacam-se as câmaras não ressonantes e as ressonantes de única ou múltipla passagem. Após criteriosa análise de cada modelo mencionado, desenvolveu-se uma câmara que pode ser considerada uma combinação final de algumas das câmaras acima reportadas, sem perda de simplicidade, desempenho e facilidade de construção. Alguns critérios levados em consideração no projeto da câmara fotoacústica desenvolvida para este espectrômetro estão listados conforme segue:

1. Isolação acústica total da amostra em relação ao meio ambiente circundante do laboratório;

2. Escolha de um microfone comercial de bom rendimento com baixo custo;
3. Escolha de uma janela óptica com alta transparência para os vários comprimentos de onda de excitação;
4. Maximização da relação sinal/ruído acústico no interior da célula;
5. Maximização da relação sinal/ruído para circuitos eletrônicos destinado ao processamento do sinal fotoacústico.

3.4 DETALHES DA CONSTRUÇÃO DA CÉLULA FOTOACÚSTICA

A figura (3.3) ilustra o desenho esquemático da câmara fotoacústica desenvolvida e construída para este trabalho. Trata-se de uma peça maciça usinada em náilon com 1,5 cm de diâmetro por 3,0 cm de comprimento, onde foi escavado, em um dos lados, um recipiente para acomodar as amostras sólidas de aproximadamente $0,3 \text{ cm}^3$ e, do outro, uma cavidade destinada a abrigar um microfone sensor. A escolha do náilon deve-se à condutividade térmica intermediária entre os bons e maus condutores de calor. Dessa forma, o calor não se dissipa rapidamente, como ocorre com materiais metálicos, nem há muita demora para retorno à temperatura original, como acontece com um refratário; além disso, o preço é baixo e o produto está disponível no mercado. As cavidades relativas ao porta-amostras e ao microfone foram interligadas por um canal cilíndrico de dimensões bastante reduzidas, detalhe de importância crucial e que a torna sensivelmente diferente das outras câmaras fotoacústicas desenvolvidas e reportadas por outros autores. Naqueles modelos não se dá grande importância às dimensões do canal de comunicação da pressão entre a amostra e o elemento sensor. Em nosso caso, com a significativa redução do volume do canal entre a amostra e o microfone, o **incremento** do sinal de saída tornou-se suficientemente forte para dispensar a utilização dos dispendiosos amplificadores do tipo **lock-in**, fundamentais para as outras câmaras. Uma consequência imediata dessa providência foi o barateamento final do espectrômetro, uma vez que a amplificação do sinal fotoacústico pode ser feita por componentes eletrônicos convencionais de baixíssimo custo, sem qualquer prejuízo adicional relevante para a qualidade do sinal.

Entre a amostra e o microfone, uma janela de quartzo de 1 mm de espessura foi ajustada com auxílio de um fino anel de borracha, objetivando o isolamento acústico da amostra do ambiente do laboratório. O microfone foi inserido na cavidade a ele destinada e, a seguir, cimentado externamente com borracha de silicone. A seguir, conjunto de circuitos eletrônicos (descritos posteriormente) destinados ao processamento do fraco sinal fotoacústico foi construído e interligado ao microfone sensor.

O teste da câmara assim montada revelou completo isolamento acústico do meio circundante, fato de extrema importância em experimentos que envolvem a detecção de sinais fotoacústicos. O conjunto composto pela célula fotoacústica juntamente com os circuitos eletrônicos auxiliares de processamento do sinal, foi revestido externamente por um cilindro metálico de alumínio, de tal maneira que os circuitos destinados ao processamento do sinal fotoacústico (casador de impedância e estágio amplificador) ficassem próximos ao microfone. Esse fato possibilita efetiva blindagem contra interferência de ruídos eletromagnéticos espúrios. O microfone de eletreto escolhido e utilizado como sensor no desenho desta câmara apresenta taxa de sensibilidade de aproximadamente $1\text{mV}/\mu\text{bar}$ e resposta em frequências entre 20 Hz e 15kHz. As fotografias (3.1), (3.2), e (3.3), ilustram detalhes da célula fotoacústica já preparada para uso.

A fotografia (3.1) ilustra a parte frontal da célula já preparada para uso. As fotografias (3.2) e (3.3) mostram vistas panorâmicas da célula fotoacústica.

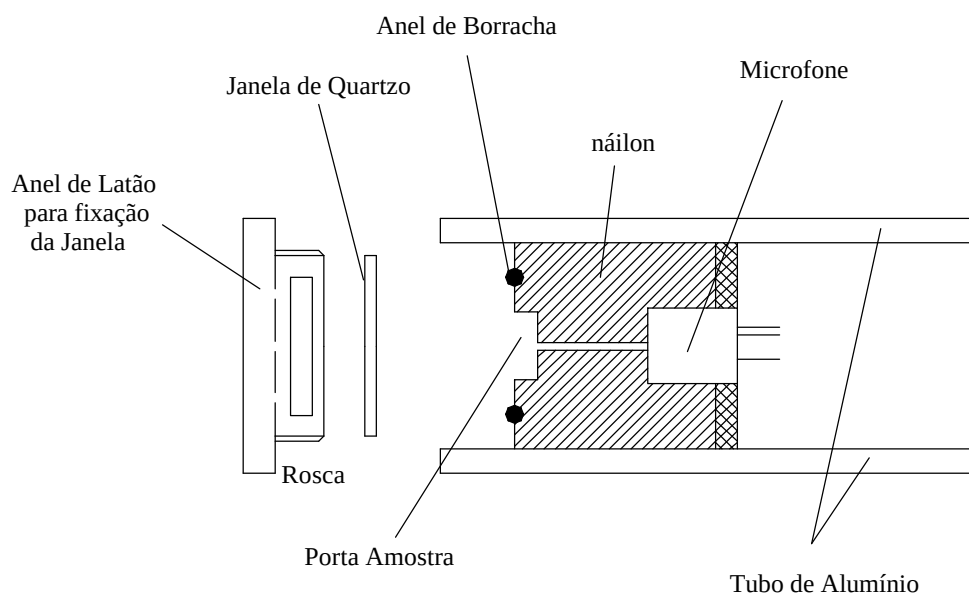
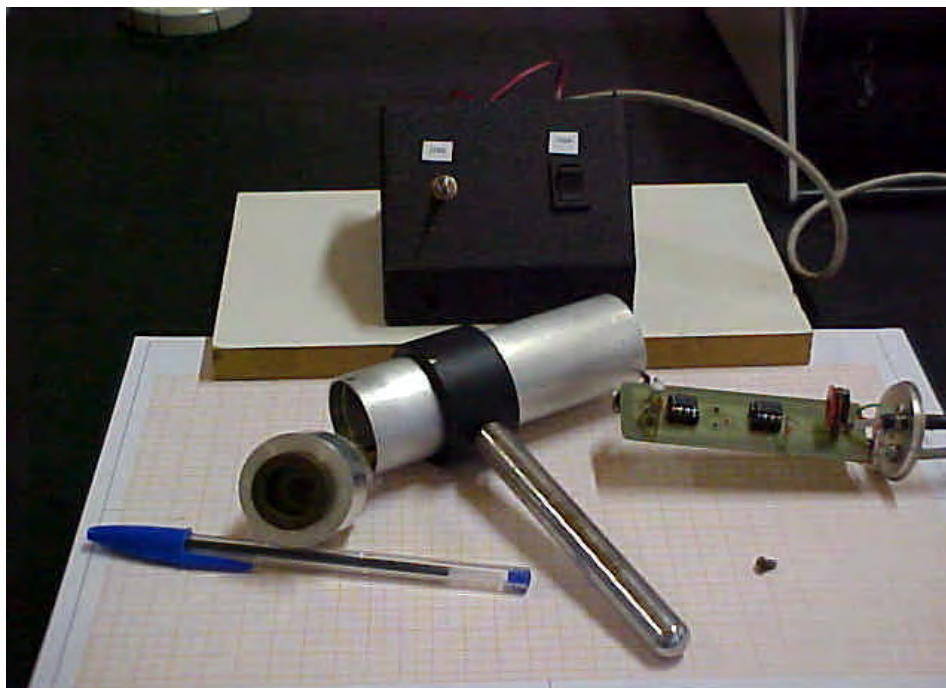


Figura 3.3: Desenho esquemático da célula fotoacústica



Fotografia 3.1: Vista frontal da célula fotoacústica evidenciando-se a janela de quartzo, anel de fixação da janela e amostra absorvedora.



Fotografia 3.2: Vista panorâmica da célula fotoacústica. Nesta foto podem ser observadas as partes relativas à amostra e circuitos eletrônicos destinados à amplificação do sinal gerado.

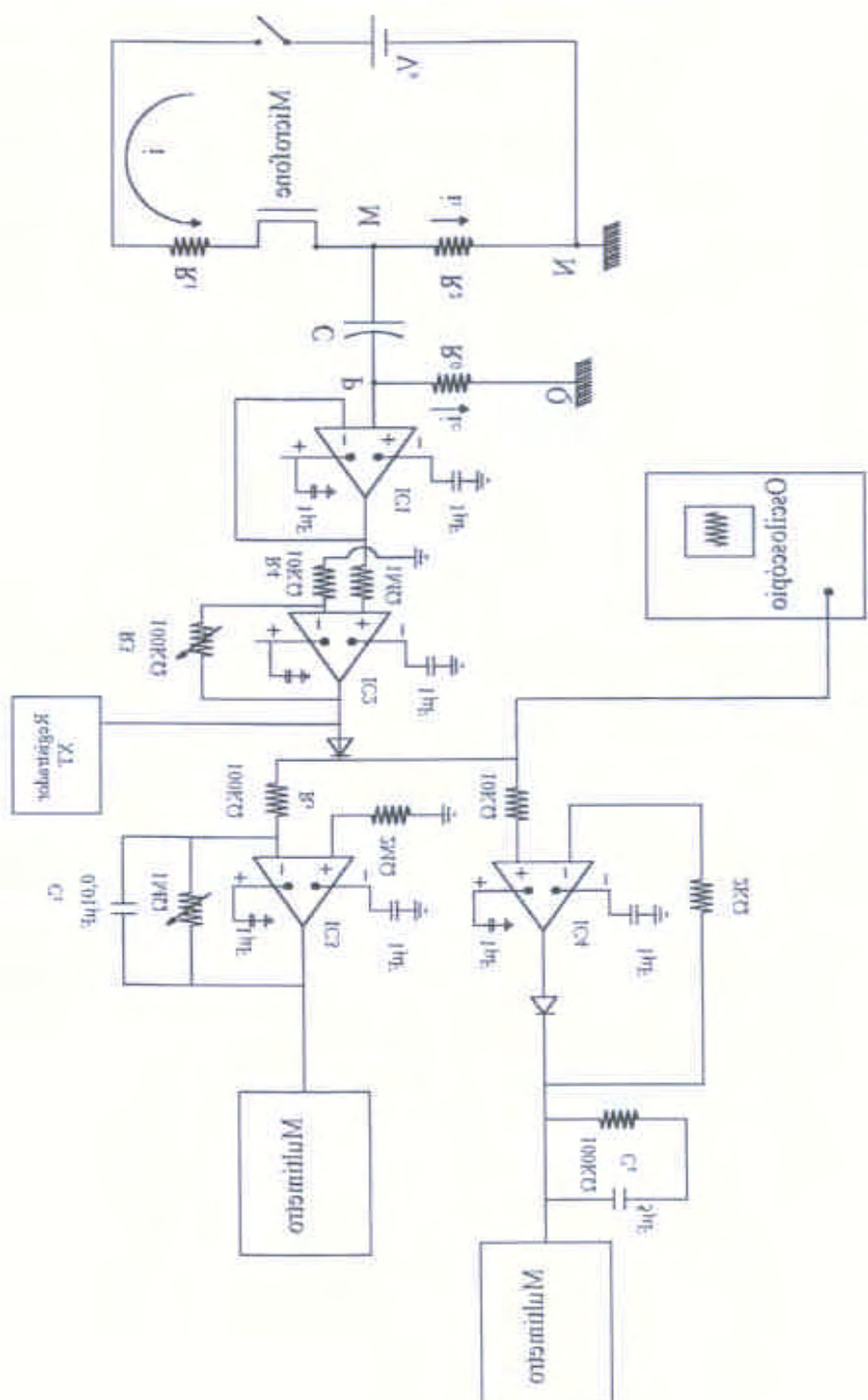


Fotografia 3.3: Vista panorâmica da célula fotoacústica montada com suporte base.

3.4.1 CIRCUITO ELETRÔNICO PARA PROCESSAMENTO DO SINAL FOTOACÚSTICO

O circuito eletrônico construído, destinado ao processamento do sinal fotoacústico, está ilustrado na figura (3.4). Uma vez excitada pelo pulso de laser, a conseqüente desativação da amostra por decaimentos não radiativos gera um pulso de pressão que, por sua vez, determina uma diferença de potencial através de R_2 , que tem nível DC bloqueado pelo capacitor C ; esse resistor está conectado à entrada do circuito seguidor-emissor (ganho 1) denominado por circuito IC_1 . A tensão assim desacoplada é amplificada pelo circuito IC_2 em configuração não inversora, com ganho determinado pela relação R_3/R_4 . O sinal assim amplificado pode ser endereçado a um osciloscópio ou registrador para análise. Outra possibilidade para o tratamento do sinal fotoacústico refere-se à sua integração, procedimento obtido através do circuito IC_3 com constante de tempo determinada pelos valores de R_5 e C_1 . Por último, o circuito IC_4 permite que somente a tensão máxima de saída referente ao sinal fotoacústico fique armazenada no capacitor C_2 por período de tempo suficiente para a leitura. Embora as frequências de operação da célula sejam baixas, foram usados amplificadores operacionais do tipo CA 3140 que, além de boa resposta nesta faixa de frequências, ainda podem responder de maneira apreciável às altas frequências.

Figura 3.4: Circuito eletrônico destinado ao processamento do sinal fotoacústico



3.5 MONTAGEM DO ESPECTRÔMETRO DE FOTOACÚSTICA

Após a construção da célula fotoacústica, uma folha de papel foi enegrecida por fuligem, depositada no porta-amostras da célula para atuar como superfície absorvedora e, posteriormente, selada através da janela de quartzo. Essa célula foi disposta sobre uma base (fotografia 3.3), de modo a poder se deslocar e permitir a montagem do espectrômetro fotoacústico, conforme ilustrado esquematicamente na figura (3.5).

Inicialmente, um feixe laser CW de argônio mod. ILA 120 Jena Carl Zeiss, com emissão no modo multilinhas, foi direcionado sobre um espelho semi-prateado. Parte do feixe laser emergente do modulador eletromecânico, (frequência ajustável), foi feita incidir, através de uma janela opticamente transparente, diretamente sobre a amostra, já está acondicionada no interior da célula fotoacústica. A outra parte do feixe, oriunda do mesmo espelho, foi desviada para um medidor Mod. LM 2 Jena Carl Zeiss, cuja função é a de monitorar a potência óptica do feixe de bombeio. Esse procedimento é importante para a normalização das variações da intensidade da radiação incidente, ocasionada por flutuações de tensão na fonte de alimentação do laser. Um segundo espelho com 4% de refletividade é posicionado em frente à célula fotoacústica, de forma que parte da radiação já modulada seja incida em um fotodiodo de estado sólido. O procedimento tem a finalidade de monitorar a largura temporal do pulso de excitação, bem como de determinar a taxa de repetição entre os pulsos incidentes na amostra.

O sinal fotoacústico gerado pelo microfone (depois de processado pelos circuitos eletrônicos descritos) já com uma tensão de saída elevada (mV) pode ser diretamente conectado a um registrador XT ou osciloscópio para interpretação.

Uma outra possibilidade para o funcionamento do referido espectrômetro refere-se à substituição do laser de argônio por uma fonte de luz monocromática não coerente, bastando que, para isso, seja colocado, em seu lugar, um conjunto contendo uma lâmpada com espectro de emissão contínuo e um monocromador. Dessa maneira, espectros de amostras de interesse podem ser obtidos diretamente, em função da variação do comprimento de onda de excitação. As fotografias (3.4) e (3.5) mostram uma visão

panorâmica do arranjo experimental relativo ao espectrômetro fotoacústico montado tendo como fonte de excitação o de laser de argônio CW.

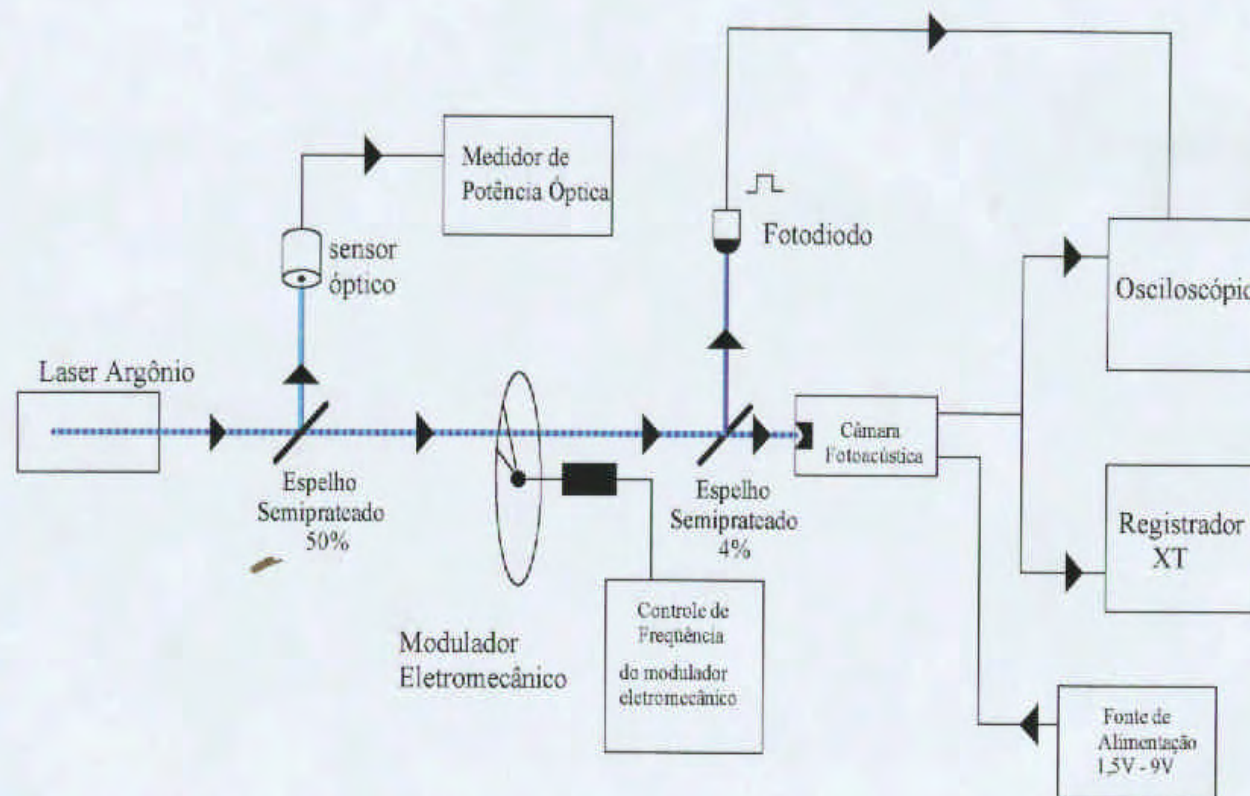
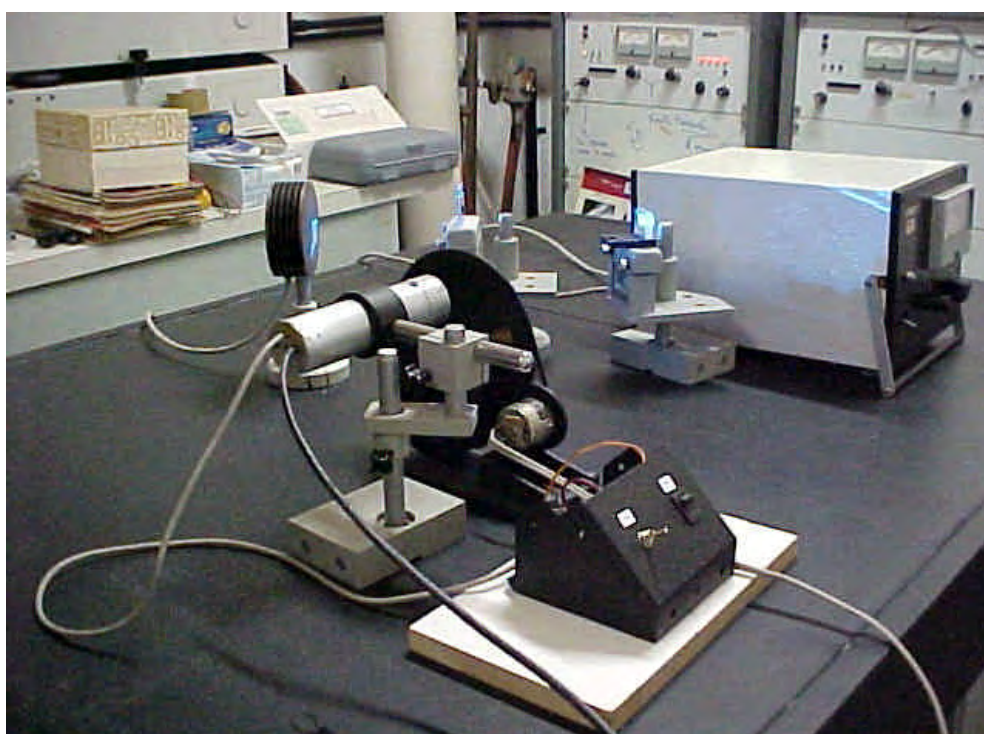


Figura 3.5: Diagrama Esquemático para espectômetro fotoacústico constituído



Fotografia 3.4: Vista panorâmica do espectrômetro montado.



Fotografia 3.5: Vista panorâmica do espectrômetro de fotoacústica montado. Ao fundo vê-se o laser de argônio ILA120 Carl Zeiss.

3.6 FORMA DE ONDA GERADA PELO SINAL FOTOACÚSTICO OBSERVADO EXPERIMENTALMENTE.

Uma vez em funcionamento o espectrômetro, a forma de onda do pulso fotoacústico pode ser gravada no registrador XT, conforme ilustra a figura (3.6). Esta figura mostra claramente dois importantes aspectos. O primeiro relacionado especificamente à forma de onda do pulso fotoacústico e o segundo quanto excelente reprodutibilidade deste sinal.

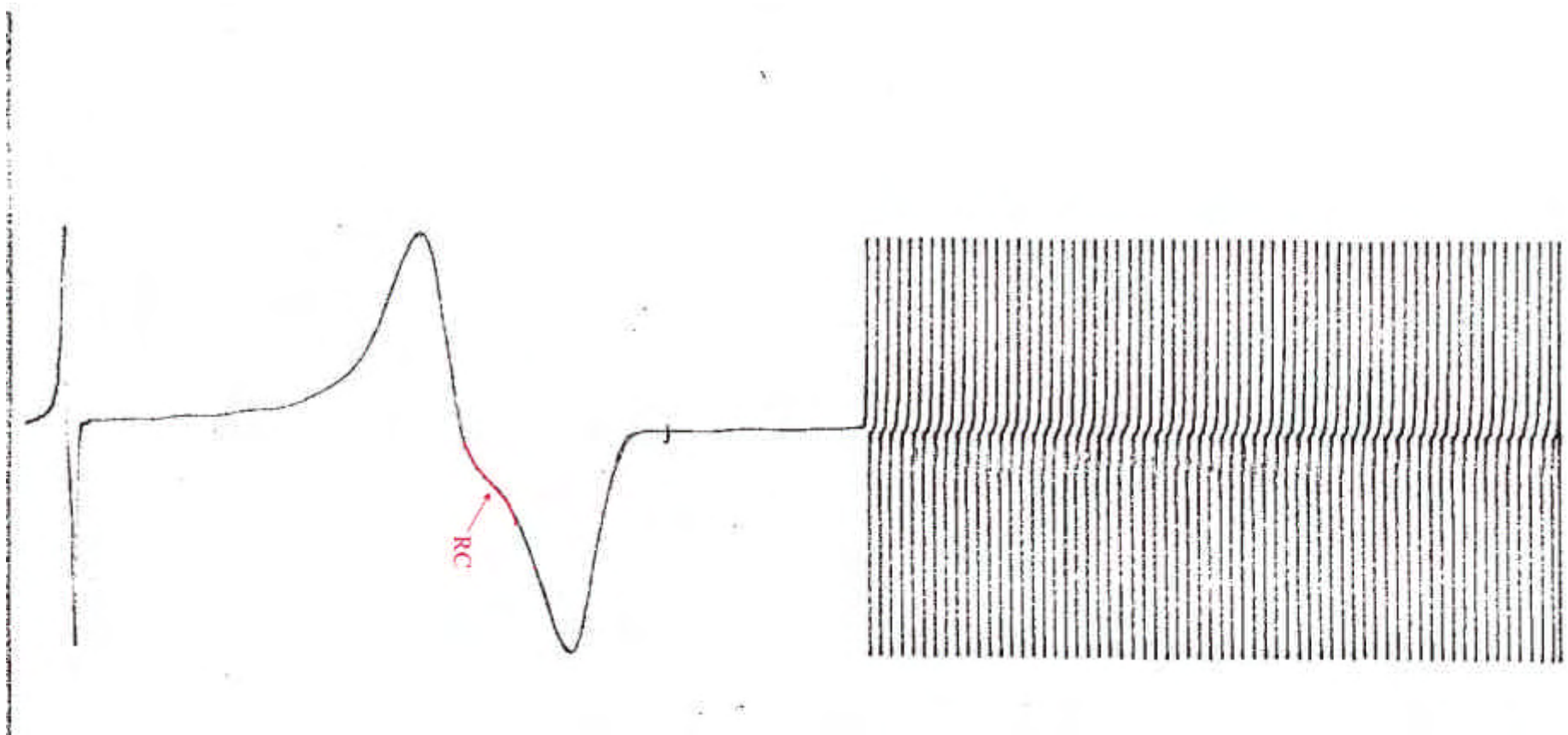


Figura 3.6 Forma de onda do sinal fotoacústico obtido experimentalmente a partir da célula construída. A superfície absorvedora é um substrato de papel enegrecida com fuligem

3.7 MODELO TEÓRICO PARA FORMA DE ONDA DO PULSO FOTOACÚSTICO GERADO EXPERIMENTALMENTE PELA CÉLULA CONSTRUÍDA.

Um modelo teórico para o pulso fotoacústico foi elaborado a partir da forma de onda detectada experimentalmente, ilustrado na figura (3.6). Este modelo é essencial para a compreensão da dinâmica do sistema. Considerar-se-á, assim, o circuito eletrônico equivalente, constituído por apenas um microfone, uma fonte de polarização externa e uma resistência de carga, conforme ilustração na figura (3.7). A simplificação permite a modelagem da forma de onda do pulso sem nenhum problema, uma vez que o pulso mantém a forma original, exceto o fator ganho gerado pelos circuitos eletrônicos adicionais.

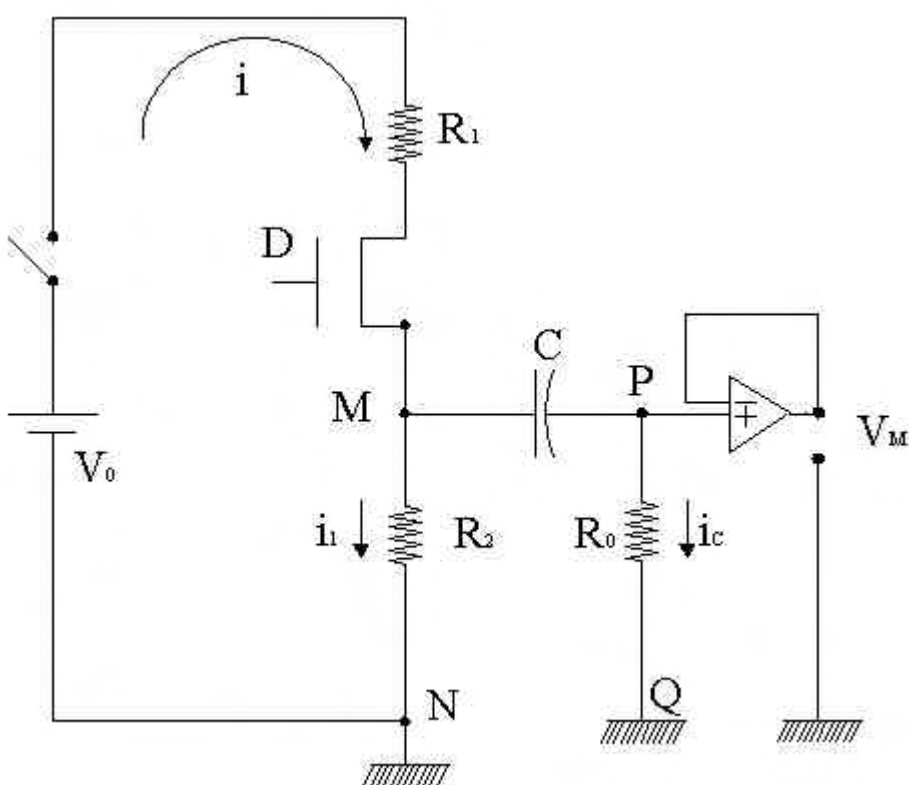


Figura 3.7: Circuito equivalente para a detecção do sinal fotoacústico

Seja:

V_0 = tensão aplicada

R_1 = resistência limitante de corrente

R_2 = resistência de carga

D = microfone

C = capacitor

V_M = diferença de potencial a ser medida (sinal fotoacústico)

Neste caso a resistência equivalente (R_{eq}) entre R_2 e R_0 é dada por:

$$R_{eq} = \frac{R_0 R_2}{R_0 + R_2} \quad (3.11)$$

1º) Na ausência do capacitor C :

A análise do circuito mostra as relações:

$$i_{C0} = \frac{V_{R0}}{R_0} \quad (3.12)$$

i_{C0} é a corrente elétrica entre os pontos $\underline{P}$ e $\underline{Q}$

As diferenças de potenciais entre os pontos $\underline{M}$ e $\underline{N}$ e entre os pontos $\underline{P}$ e $\underline{Q}$ são iguais:

Assim,

$$V_{MN} = V_{PQ} = V_{R0} \quad (3.13)$$

e

$$i = i_1 + i_{C0} \quad (3.14)$$

i_{C0} = corrente i_C no tempo $t = 0$

$$i_1 = \frac{V_{R0}}{R_2} \quad (3.15)$$

$$V_0 = i R_1 + i_1 R_2 \quad (3.16)$$

Combinando-se as equações (3.12), (3.14), (3.15) e (3.16), chega-se à seguinte equação:

$$V_{R0} = \frac{V_0}{\left[\left(\frac{R_2 R_0}{R_2 + R_0} \right) + R_1 \right]} \frac{R_2 R_0}{(R_2 + R_0)} \quad (3.17)$$

A corrente elétrica inicial em R_0 é:

$$i_{R0} = i_{C0} = \frac{V_{R0}}{R_0} \quad (3.18)$$

Substituindo a eq. (3.17) na eq. (3.18), tem-se:

$$i_{C0} = \frac{V_0}{R_0 + R_1 + \left(\frac{R_1 R_0}{R_2} \right)} \quad (3.19)$$

Pela análise do circuito, a diferença de potencial medida, V_M , é dada por:

$$V_M = R_0 i_{C0} = \frac{V_0 R_0}{R_0 + R_1 + \left(\frac{R_1 R_0}{R_2} \right)} \quad (3.20)$$

$$V_M = \frac{V_0}{1 + \frac{R_1}{R_0} + \frac{R_1}{R_2}} = C^{TE} \quad (3.21)$$

Se $R_0 \gg R_2$, tem-se:

$$V_M = \frac{V_0}{1 + (R_1/R_2)} \quad (3.22)$$

2º) Presença do capacitor:

A corrente elétrica na resistência R_0 é dada pela equação de descarga do capacitor ou seja;

$$i_C = i_{C0} \exp(-t/RC) \quad (3.23)$$

R = resistência

C = capacitância

Como R_1 e R_2 estão em paralelo, a resistência equivalente é:

$$\frac{1}{R'_{eq}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (3.24)$$

A resistência total é dada por:

$$R = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} + R_0 \quad (3.25)$$

Substituindo a eq. (3.25) na eq. (3.23), tem-se:

$$i_C = i_{C0} \exp \left\{ - \frac{t}{\left[R_0 + \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)} \right] C} \right\} \quad (3.26)$$

Mas,

$$V_M = R_0 i_C \quad (3.27)$$

Substituindo a eq. (3.26) na eq. (3.27), tem-se:

$$V_M = \frac{V_0}{\left(1 + \frac{R_1}{R_0} + \frac{R_1}{R_2}\right)} \exp \left\{ - \frac{t}{R_0 \left[1 + \frac{R_1}{R_0} \frac{R_2}{(R_1 + R_2)} \right] C} \right\} \quad (3.28)$$

Se $R_0 \gg R_1$ e $R_0 \gg R_2$, tem-se:

$$V_M = \frac{V_0}{1 + R_1/R_2} \exp(-t/R_0 C) \quad (3.29)$$

Para se descrever matematicamente a forma de onda experimental do pulso fotoacústico é necessário supor as seguintes condições de contorno:

Aplicação de diferença de potencial V_0 :

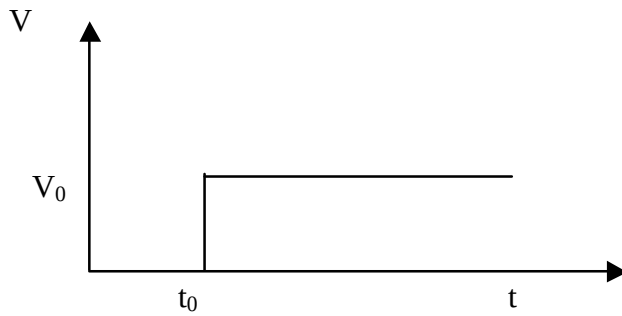


Figura 3.8: Gráfico da tensão de entrada do microfone

Desta forma o sinal fotoacústico apresentará o seguinte comportamento:

1º) ausência do capacitor: equação (3.22)

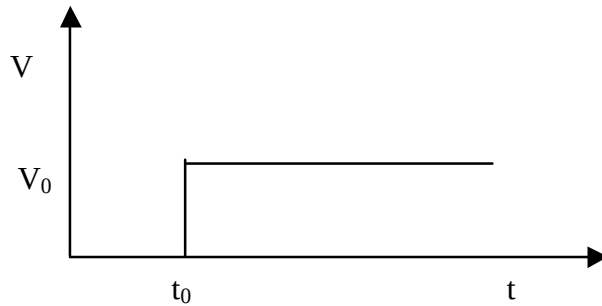


Figura 3.9: Gráfico da tensão de saída do microfone na ausência do capacitor

2º) com capacitor: equação (3.29)

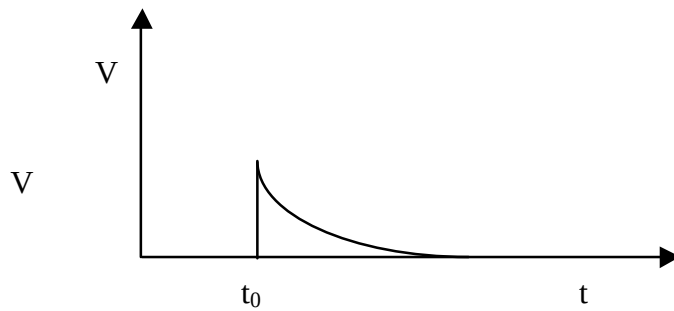


Figura 3.10: Tensão de saída do microfone na presença do capacitor

Da eq (3.29) pode-se obter:

$$V_M = \left(\frac{V_0 R_2}{R_2 + R_1} \right) \exp(-t / R_0 C) \quad (3.30)$$

Fazendo:

$$V_R = \frac{V_0 R_2}{R_2 + R_1} \quad (3.31)$$

$$\tau = R_0 C \quad (3.32)$$

Por substituições das eq. (3.31) e eq. (3.32) na eq. (3.30), obtém-se:

$$V_M = V_R \exp(-t/\tau) \quad (3.33)$$

O pulso de excitação pode ser representado graficamente supondo a seguinte composição :

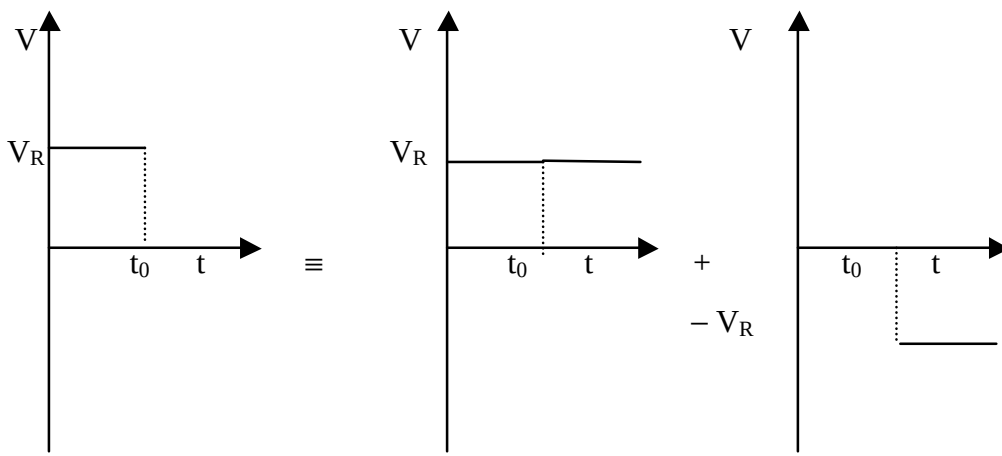


Figura 3.11: Composição do pulso de excitação

Para $t > t_0$, tem-se:

$$V_M = V_R \exp(-t/\tau) - V_R \exp(-(t - t_0)/\tau) \quad (3.34)$$

Rearranjando a eq. (3.34), obtém-se:

$$V_M = V_R \exp(-t/\tau) [1 - \exp(t_0/\tau)] \quad (3.35)$$

Quando $\tau \gg t_0$, a expressão $V_M = [1 - \exp(t_0/\tau)]$ pode ser expandida em série de Taylor, obtendo-se:

$$V_M \approx -V_R \frac{t_0}{\tau} \exp(-t/\tau) \quad (3.36)$$

A expressão da eq. (3.36) representa a forma de onda teórica para o sinal fotoacústico determinado em R_0 , após a excitação, $t > t_0$.

Para $t < t_0$, tem-se:

$$V_M = V_R \exp(-t/\tau) \quad (3.37)$$

3.8 DESEMPENHO DO ESPECTRÔMETRO DESENVOLVIDO

Após detectar experimentalmente no osciloscópio ou registrador o sinal fotoacústico gerado pela amostra, uma grande quantidade de experimentos foram necessários para se caracterizar a resposta da célula construída. A seguir destacam-se os mais importantes:

3.8.1 TESTES DE LINEARIDADE DO CIRCUITO ELETRÔNICO

Para se verificar o comportamento da parte eletrônica destinada ao processamento do sinal fotoacústico, testes de linearidade foram efetuados inicialmente somente com os circuitos em funcionamento. Este experimento consistiu em se injetar tensões conhecidas no nó de circuito equivalente à saída do microfone, medindo-se as tensões correspondentes já processadas na saída de cada módulo dos circuitos. Os resultados mostram uma excelente linearidade conforme ilustra o gráfico da figura (3.12).

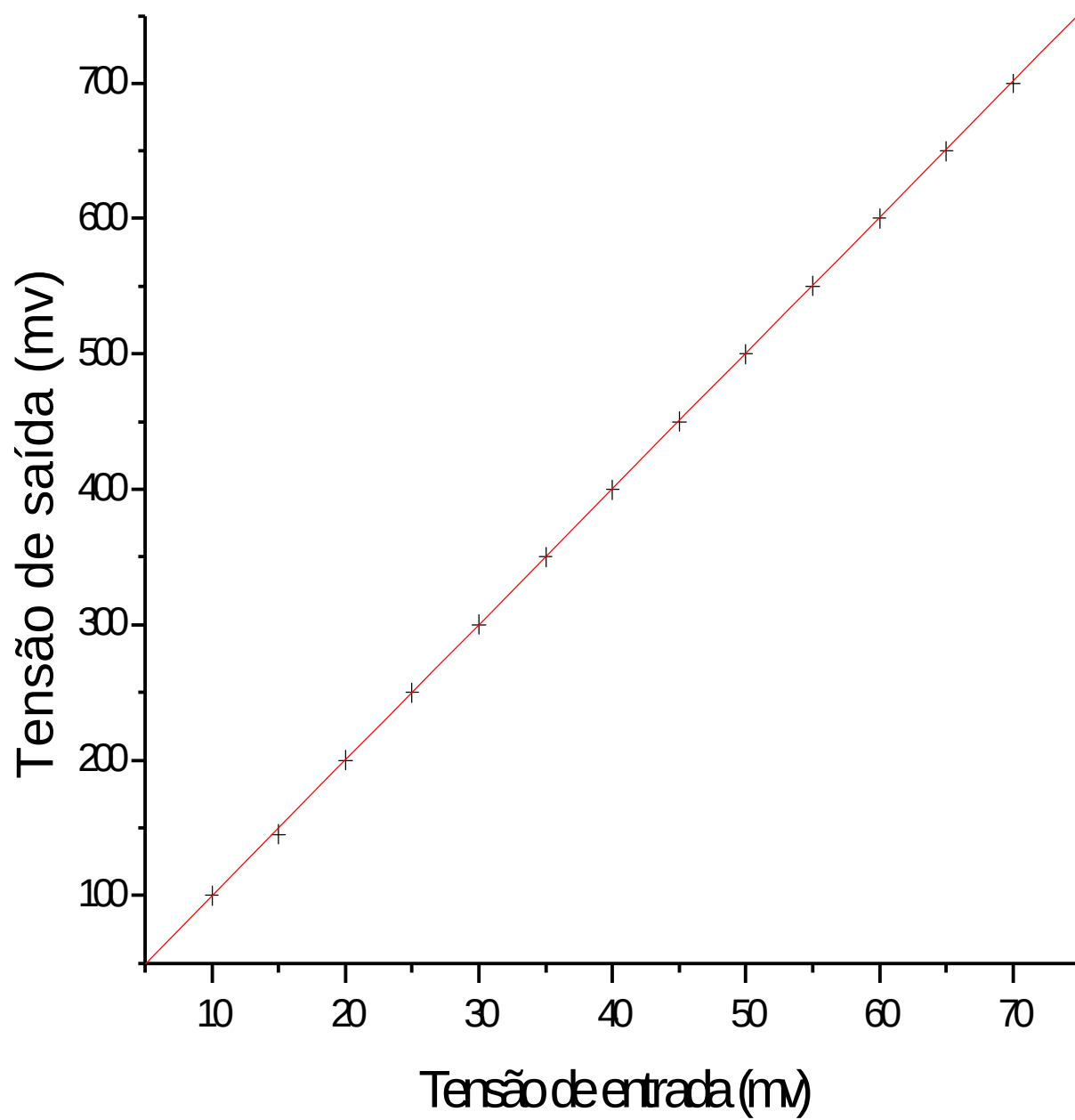
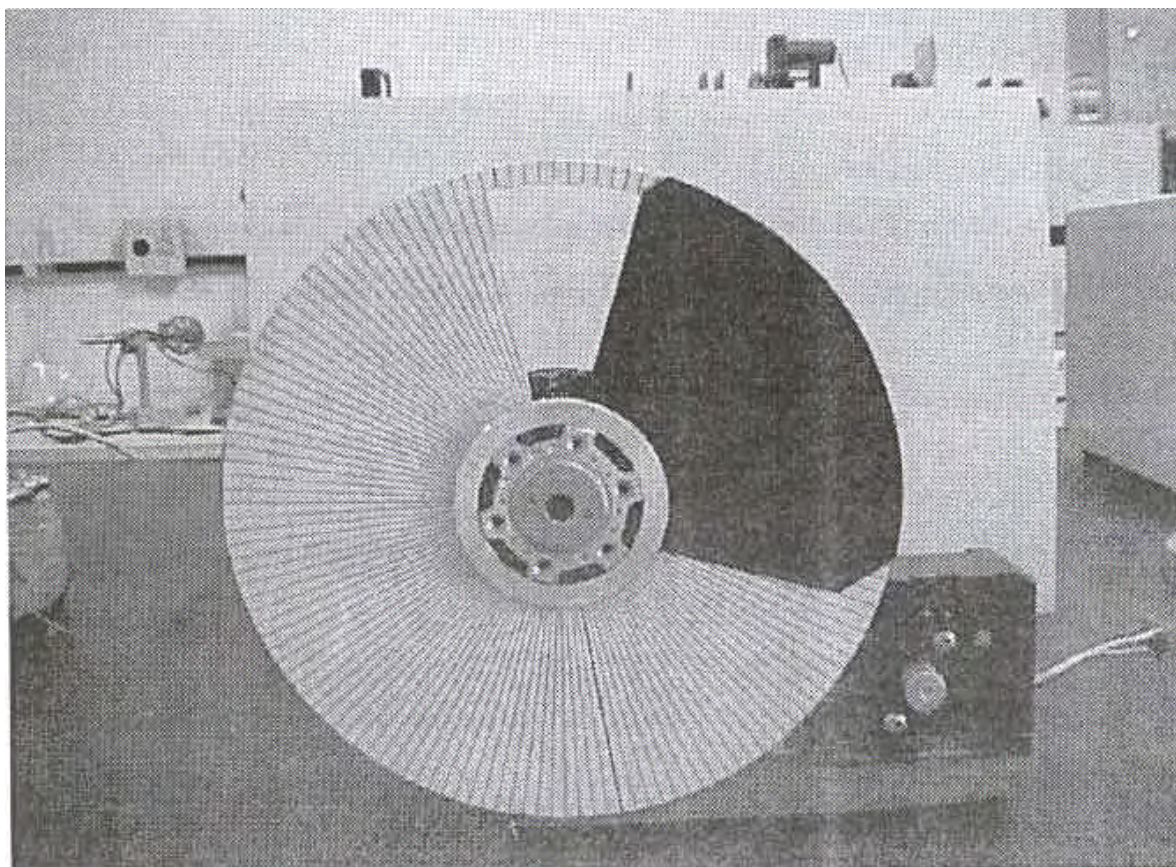


Figura 3.12: Gráfico do teste da linearidade do circuito eletrônico.

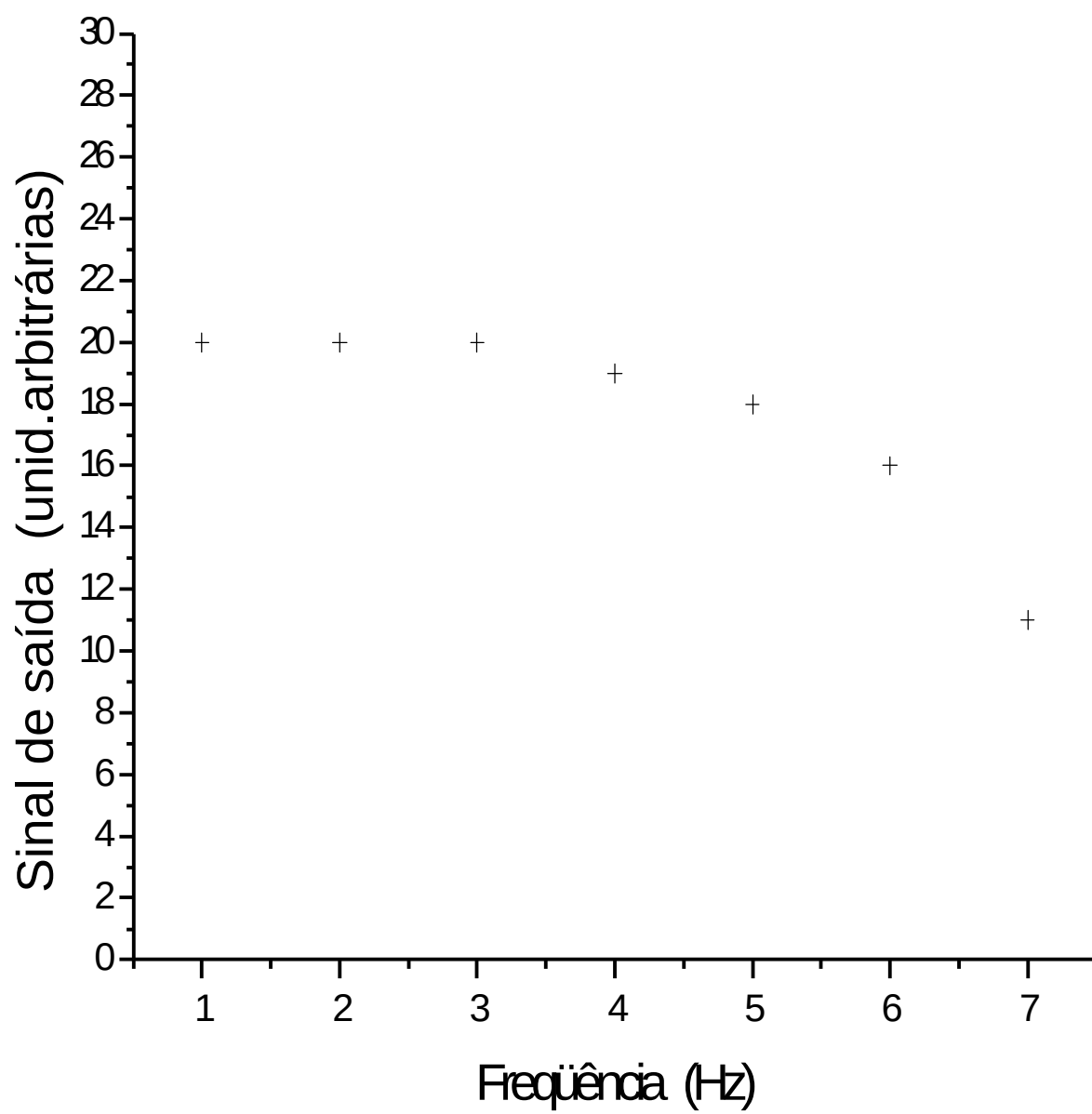
3.8.2 RESPOSTA EM FREQUÊNCIAS E SATURAÇÃO ÓPTICA

Um importante teste para se estabelecer o regime de operação do espectrômetro desenvolvido está relacionado ao comportamento frente à saturação térmica da câmara fotoacústica. Em outras palavras deseja se saber qual deve ser a frequência ideal entre os pulsos de excitação que possibilita uma completa relaxação térmica do sistema. Para esta série de experiências foi necessário construir um modulador eletromecânico com fenda e frequência variáveis conforme ilustrado na fotografia (3.6).



Fotografia 3.6: Modulador de frequências para laser

A idéia fundamental nesta prática consiste em se excitar a amostra com idêntica quantidade de energia do laser mas a intervalos de tempos entre os pulsos cada vez menores. Para tanto depois de se fixar uma determinada potência óptica como referência, ajustou-se a abertura do modulador em correlação com sua frequência angular de tal modo que, os pulsos de excitação **sempre** apresentassem a **mesma quantidade de energia** incidente sobre a amostra mas com espaçamento temporal cada vez menor. Os resultados relacionados ao comportamento da célula podem ser vistos na figura (3.13). Observa-se uma saturação térmica acentuada, com decréscimo da eficiência da câmara para frequências acima de 9Hz. Desta maneira fica evidente que a faixa ideal para operação da câmara construída deve se situar entre 0,5 a 3Hz.



3.8.3 TESTES DE REPRODUTIBILIDADE DO SINAL FOTOACÚSTICO

Após exaustivos testes para retirada e colocação da amostra com conseqüente equalização de pressões do ambiente do laboratório/interior da câmara, a reprodutibilidade do sinal gerado pela célula fotoacústica foi considerada altamente satisfatória, conforme atestam os resultados da figura (3.7). Pode-se observar que para uma determinada potência óptica incidente, o sinal fotoacústico gerado pela amostra mantém suas características originais praticamente inalteradas.

3.9 PROPOSTA PARA DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE LASER PULSADO OU MODULADO MECANICAMENTE

Uma vez ajustado o regime de operação da câmara fotoacústica uma proposta para determinação da energia para feixe de laser pulsado pode ser implementada a partir da montagem do espectrômetro descrita no texto, cujo diagrama esquemático está indicada na figura (3.5). Para se conseguir uma curva de calibração para a câmara o procedimento utilizado consistiu em se variar de modo crescente a partir de um mínimo, a potência óptica do laser incidente na amostra, monitorada em um medidor comercial mod.LM 2 Carl Zeiss, com a largura dos pulsos do laser de aproximadamente 20 ms, determinada através do fotodiodo de estado sólido TIL 81 - National Semiconductors. Os resultados que correlacionam a variação da potência luminosa incidente com as correspondentes variações da amplitude do sinal fotoacústico gerado podem ser vistos na figura (3.14). Estes resultados mostraram-se bastante satisfatórios para os vários comprimentos de onda na região visível do laser de argônio. O desvio da linearidade foi estimado em 5%.

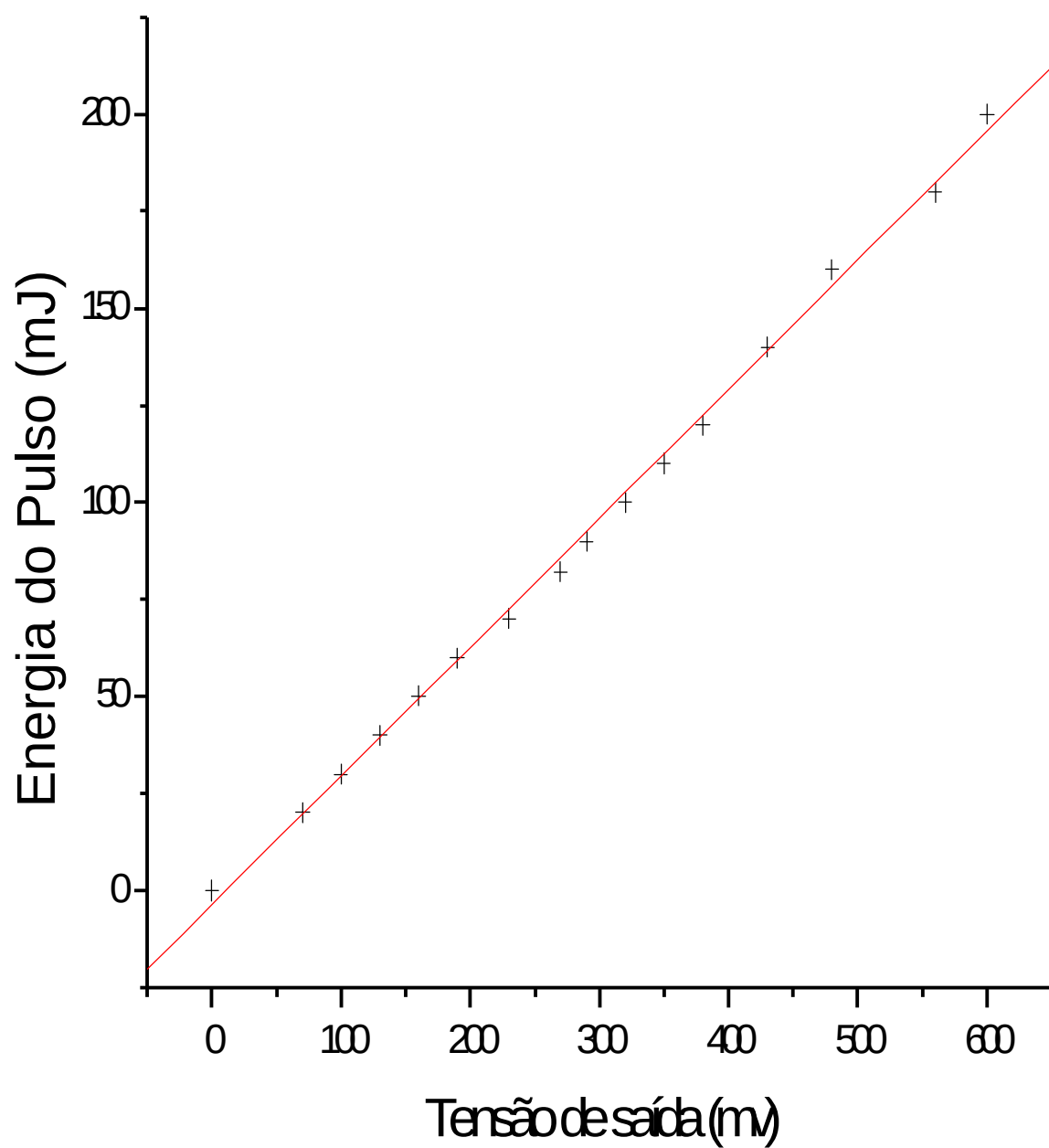


Figura 3.14: Gráfico da energia da medida do pulso de laser.

3.10 ALGUMAS CONSIDERAÇÕES ACERCA DAS FONTES DE RUÍDOS EM SISTEMAS QUE ENVOLVEM ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

As sérias limitações para uma alta sensibilidade na espectroscopia fotoacústica devem ser atribuídas a dois principais tipos de ruídos.

O primeiro caso a ser considerado está relacionado ao ruído acústico ambiental circundante ao laboratório. Vibrações mecânicas causadas pelo modulador eletromecânico da fonte de excitação ou ainda ruídos acústicos espúrios são fatores altamente indesejáveis. Para contornar este inconveniente aconselha-se a utilizar-se de uma janela óptica de maior espessura além de um melhor balanceamento dinâmico do modulador eletromecânico.

Uma outra fonte de ruído que pode acabar comprometendo a qualidade do sinal fotoacústico relaciona-se ao ruído Johnson gerado pelos resistores, e alguns componentes eletrônicos conectados ao microfone, empregados para processamento do sinal. Neste sentido alguns cuidados no projeto dos circuitos eletrônicos e na escolha dos principais componentes eletrônicos são necessários para se minimizar estes efeitos.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

Este trabalho aborda a tecnologia de construção de um espectrômetro de fotoacústica tendo por princípio a utilização de materiais de fácil acesso e baixo custo. A confecção do referido instrumento, a partir do projeto de desenvolvimento de uma célula fotoacústica específica destinada ao estudo de propriedades térmicas dos sólidos, possibilitou a realização de uma pesquisa sistêmica e ordenada sobre o tema originalmente proposto.

Em relação ao desempenho apresentado pelo sistema construído, este se revelou bastante satisfatório, conforme atestam discussões e resultados contidos no texto. Quanto a aplicação imediata do espectrômetro construído, ele foi utilizado para a determinação da energia de laser pulsado ou modulado mecanicamente, com resultados altamente compensatórios.

Merece destaque, no texto, o dimensionamento da célula fotoacústica, que levou a importante conclusão observada no aumento significativo do sinal fotoacústico quando a célula a ser utilizada é cuidadosamente desenhada. Nesse contexto, duas situações ficaram bem evidentes – o volume total do porta-amostras da célula, juntamente com o canal

de comunicação entre este e o microfone, reduzido ao mínimo possível, com preferência para o desenho da célula com características não ressonantes.

Levando-se em conta as condições acima mencionadas, a célula construída foi otimizada de tal forma que a relação sinal/ruído tornou-se suficientemente alta para se dispensar a utilização dos dispendiosos amplificadores comerciais do tipo **lock-in**, sempre reportados na literatura como condição fundamental e necessária para operação desse tipo célula. Para substituí-lo, circuitos eletrônicos construídos com relativa simplicidade, a partir de componentes facilmente encontrados no mercado nacional, foram conectados à saída do microfone. O comportamento da forma de onda do sinal fotoacústico processado através de tais circuitos apresentou-se de forma clara e precisa, conforme previsto e esperado. O fato provocou uma significativa redução do custo final do projeto, sem necessidade, portanto, da aquisição dos mencionados amplificadores.

Outro fator de destaque está relacionado à boa concordância entre o modelo teórico desenvolvido para o sinal fotoacústico e a forma de onda detectada experimentalmente.

Assim sendo, esse espectrômetro está disponível para um grande número de aplicações e, numa próxima etapa de pesquisa, sugere-se a possibilidade de se determinarem algumas propriedades termodinâmicas para amostras biológicas como, por exemplo, calor específico.

Ainda que não tenha sido mencionado no texto, algumas tentativas de produzir células fotoacústicas para materiais em suspensão, na fase líquida, foram realizadas. Os resultados, que inicialmente pareciam promissores, não revelaram tão bons quanto os obtidos para a célula desenvolvida com amostras sólidas. Em relação ao comportamento dessa célula, os principais obstáculos estiveram relacionados à interface líquido/detector, bem como uma pequena relação sinal/ruído, fazendo-se com que os resultados finais fossem considerados com reservas.

O desenvolvimento deste trabalho, que implicou leitura, levantamento bibliográfico, experimentação e análise relativa a componentes eletrônicos, permitiu uma visão mais aprofundada sobre o aparato tecnológico amplamente difundido na sociedade, mas,

dos quais tem-se compreensão superficial. Os mecanismos de funcionamento dos produtos sofisticados da tecnologia são acessíveis apenas aos pesquisadores, pois o funcionamento deles ainda é um mistério para a esmagadora maioria das populações, ainda mais num país como o Brasil, onde o ensino público tem carências profundas.

Na medida em que os professores do Ensino Médio e Superior têm oportunidade de, ao lado da tarefa docente, dedicar-se ao estudo de temas tão relevantes para a ampliação do conhecimento, é indiscutível o ganho dos estudantes, porque o professor, estimulado pelo desejo de conhecer readquirido no ambiente da pesquisa, só poderá exercitar a virtude inerente ao homem que, segundo Aristóteles, em “Metafísica”, tem, por natureza, o desejo de conhecer.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para trabalhos futuros podem ser vislumbradas:

Determinação de propriedades termodinâmicas como, por exemplo, calor específico para materiais biológicos.

A substituição do laser por uma fonte de luz monocromática contínua abre uma possibilidade para levantamento de mapas de transição de fase para materiais em função da variação da temperatura do conjunto amostra e detector fotoacústico.

Automação do sistema desenvolvido para aquisição de dados em microcontroladores ou microprocessadores.

CAPÍTULO 5

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, P. W. **Físico-química**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. 1999. v. 2

BARBIERI, S. et al. Gas detection with quantum cascade lasers: na adapted photoacoustic sensor based on Helmholtz resonance. **Review of Scientific Instruments**, Rochester, v. 73, p. 2458-2461, 2002.

BELL, A.G. On the production and reproduction of sound by light. **American Journal of Science**, New Haven, v. 20, n. 118, p. 805-824, 1880.

BERNSTEIN, R. W. et al. Development of a miniature silicon photoacoustic gas sensor. **Opto-eletronics**, London, v. 96, p. 01-06, 1999.

BROPHY, J.J. **Eletrônica básica**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. 413 p.

CAMPOS, J. S. C.; SANTARINE, G. A. Medidor de Energia para Laser Pulsado. **Eclética Química**, São Paulo, v. 22, p. 93-100, 1997.

CASTELLAN, G.W. **Físico-química**. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico. 1973. v.2.

DÓKA, O. et al. Direct measurement of carbonate content in soil samples by means of CO laser infrared photoacoustic spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, Baltimore, v. 52, p. 1526-1529, 1998.

EISBERG, R. M. **Fundamentos da física moderna**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979. 643 p.

FEITELSON, J.; MAUZERALL, D. Photoacoustic evaluation of volume and entropy changes in energy and electron transfer: triplet state porphyrin with oxygen and naphthoquinone-2-sulfonate. **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, v. 100, p. 7698-7703, 1996.

FLOYD, J. S. et al. Time-resolved spectroscopic studies of radiationless decay processes in photoexcited hemocynins. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 105, 1478-1483, 2001.

FOSTER-MILLS, N.S. et al. **Laser photoacoustic spectroscopy: basic applied research**. Disponível em http://lancair.emsl.pnl.gov:2080/docs/eds/annual_report1999/1627b-4a.html. Acesso em 11/10/2002.

HOFSTETTER, D.; BECK, M.; FAIST, J. Photoacoustic spectroscopy with quantum cascade distributed-feedback lasers. **Optics Letters**, New York, v. 26, n.12, p. 887-889, 2001.

GASIOROWICZ, S. **Física quântica**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979. 480 p.

HUNG, R. R.; GRABOWSKI, J. J. Listening to reactive intermediates: application of photoacoustic calorimetry to vitamin B₁₂ compounds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p. 1359-1364, 1999.

IHA, K. et al. Aplicação de metodologias FTIR de transmissão e fotoacústica à caracterização de materiais altamente energéticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 722-728, 2002.

IIDA, Y. et al. Determination of neodymium in bastnaesite concentrates by photoacoustic spectrometry. **Analytical Sciences**, Tokio, v. 3, 145-150, 1987.

JACKSON, J.D. **Eletrodinâmica clássica**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1975. 643 p.

KAPRINIDIS, N. A. et al. Determination of the energies and lifetimes of triplet 1,4-biradicals involved in (2 + 2) photocycloaddition reactions of enones with alkenes using photoacoustic calorimetry. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 115, p. 3324-3325, 1993.

LAARHOVEN, L. J. J.; MULDER, P. α -C-H Bond strengths in tetralin and THF: Application of competition experiments in photoacoustic calorimetry. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 73-77, 1997.

LEVINE, I. N. **Physical chemistry**. New York: McGraw-Hill International, 1979. 847 p.

MOORE, W. J. **Físico-Química**. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher. 1976. v. 2.

PAULING, L.; WILSON, E. B. **Introduction to quantum mechanics**. New York: McGraw-Hill Book. 1935. 468 p.

RAMAN, S. S. et al. Photoacoustic study of the effect of hydroxyl ion thermal diffusivity of γ alumina. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 85, n. 3, p. 1987-1988, 1999.

ROSENCWAIG, A. **Chemical analysis**: v. 57: Photoacoustic and photoacoustic spectroscopy. New York: John Wiley & Sons, 1980. 309 p.

_____. Photoacoustic spectroscopy: a new tool for investigation of solids. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 47, n. 6, p.592A-604A, 1975.

_____; GERSHO, A. Theory of the photoacoustic effect with solids. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 47, n.1, p. 64-69, 1976.

SHIDA, J.; MASUDA, I. Photoacoustic spectrometric determination of trace iron (II) after preconcentration on a membrane filter with a finely pulverized anion-exchange resin. **Analytical Sciences**, Tokio, v. 14, p. 333-336, 1998.

TODOROVIC, D. M. et al. Investigation of ion-modificated silicon by photoacoustic frequency transmission technique. **Analytical Sciences**, Tokio, v. 17, p. 295-298, 2001.

TURRO, N. J. **Modern molecular photochemistry**. California: University Science Books, 1991. 628 p.

VELEVA, L. et al. On the use of the photoacoustic technique for corrosion monitoring of metals: Cu and Zn oxides formed in tropical environments. **Corrosion Science**, London, v. 39, n. 9, p. 1641-1655, 1997.

WATANABE, T. et al. Determination of melanin in human hair by photoacoustic spectroscopy. **Analytical Biochemistry**, New York, v. 254, p. 267-271, 1997.

WESTPHAL, J. W. et al. Calorimetric and photoacoustic investigation of KNO₃ phase transitions. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 73, n. 11, p. 7302-7310, 1993.

ZILLO, S.C.; ESCOBEDO, J. F. Medidores de potência para lasers. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, Rio de Janeiro, v. 6, n. 4, p. 4-13, 1991.

Anexo: O Microfone

A palavra “microfone” é originária das palavras gregas “micro”, que significa “pequeno” e “fone” que significa “voz”. Microfone é um instrumento capaz de intensificar sons baixos.

Um transdutor eletroacústico é um dispositivo qualquer capaz de transformar energia elétrica em acústica e vice-versa, sem alteração da frequência.

Os transdutores podem ser classificados em:

1º) Reversíveis: quando funcionam em ambos os sentidos, ou seja, podem transformar energia elétrica em sonora e vice-versa. Cristais de quartzo, zirconato de chumbo e bário, cerâmicas ferroelétricas como o titanato de bário, microfones eletrodinâmicos são exemplos de transdutores reversíveis.

2º) Irreversíveis: são emissores **ou** receptores, que não funcionam em ambos os sentidos. Exemplos, como receptores, são os microfones a carvão e a condensador (capacitivo) e emissores, sireias, apitos e alto-falantes.

A finalidade de um microfone é converter sons (sinais acústicos) em sinais elétricos para serem utilizados em circuitos eletrônicos (convertem ondas sonoras em tensões elétricas). O microfone é um dos mais antigos transdutores criados pelo homem e muito utilizado atualmente.

As ondas sonoras são as vibrações mecânicas de um meio natural, que se propagam com velocidade que depende de diversos fatores, entre os quais, a natureza do meio. No ar, por exemplo, as ondas de compressão e descompressão se propagam, em condições normais, à velocidade de 340 m/s. Por serem ondas mecânicas, evidentemente, não podem excitar, diretamente, os circuitos eletrônicos. É preciso haver um dispositivo intermediário que faça sua conversão em eletricidade. Esse dispositivo é o **microfone**.

Um microfone deve apresentar algumas características próprias e bem definidas, como:

1º) Fidelidade: capacidade de produzir um sinal elétrico que tenha as mesmas características dos sons originais, ou seja, a mesma intensidade, frequência e forma de onda.

2º) Sensibilidade: está relacionada com a capacidade de o microfone trabalhar com sons muito fracos. Há microfones mais sensíveis ou menos sensíveis.

3º) Diretividade: relaciona-se com a construção do microfone, que pode captar com mais facilidade sons oriundos de certas direções.

O sinal elétrico deve corresponder, exatamente, ao sinal sonoro transformado pelo microfone.

Tipos de microfone

1º) Microfone a carvão: é o mais antigo, sendo ainda muito utilizado. Consiste de uma caixa fechada contendo finos grãos de antracito (carvão), tratado térmica e eletricamente. O diâmetro dos grãos oscila entre 0,1 e 0,5 mm. O carvão apresenta diversas vantagens como: o baixo custo, densidade relativamente baixa, boa elasticidade, bastante resistência à corrosão, insensibilidade aos pequenos arcos elétricos que, porventura, venham a se formar entre os grânulos. A caixa é fechada com uma membrana metálica ou plástica (material flexível) em contato direto com os grãos de carvão.

Normalmente há uma grande resistência elétrica entre os grãos e, conseqüentemente, entre os terminais do microfone. Quando a membrana oscila devido à variação de pressão do som incidente, os grãos se deformam e varia a resistência elétrica entre os terminais. Desse modo, devido à existência de uma fonte de tensão no circuito, há uma passagem de corrente elétrica pelo carvão, que acompanha as oscilações da membrana e, conseqüentemente, as variações de pressão do som incidente.

Num microfone a carvão, o som atua num diafragma condutor de eletricidade, que desenvolve uma pressão sobre os grãos de carvão compactados. A resistência de contato entre os grãos depende da pressão. Quando uma tensão DC é aplicada através da compactação, a variação da resistência produz uma variação na tensão AC, que é proporcional à intensidade do som.

2º) Microfone térmico ou termofone

Esse tipo de microfone funciona pela variação da densidade do meio, mantendo tanto a superfície quanto a velocidade constante. O princípio de funcionamento é simples, baseado no aquecimento de um fio de material de baixo calor específico. Se uma corrente elétrica for aplicada, o fio se aquecerá. As variações de temperatura do fio são transmitidas ao ar, onde se convertem em variações de densidade e conseqüentemente, em variações de pressão que acompanham o sinal elétrico.

3º) Pistãofone

Esse tipo de microfone consiste de um pistão contido no interior de um cilindro e acionado por um sistema biela-manivela. A velocidade do motor que aciona o sistema é variável, sendo possível, então, alterar não só a frequência como as intensidades das pressões alternativas, geradas pelo pistão, e que se transmitem ao ar sob forma de som.

4º) Microfone capacitivo

O detector utilizado no espectrômetro de fotoacústica elaborado no laboratório do Departamento de Física é do tipo capacitivo.

Microfones capacitivos consistem de um diafragma metálico muito fino (ou um dielétrico plástico metalizado) na parte anterior e, atrás, um disco rígido condutor. Se uma carga é aplicada neste capacitor por uma fonte externa de corrente contínua, a modulação da capacitância causada por pressão sonora induzida muda na placa de separação e produz um fluxo de corrente entre as placas.

O sinal de saída do microfone, então, depende da sua capacitância, das variações de pressão induzidas e do valor de tensão aplicada.