

"A TECNICA DO EFEITO FOTOACUSTICO PARA O ESTUDO DE GASES E VAPORES DE ALCOOL E GASOLINA. USANDO COMO FONTE DE RADIAÇÃO EXCITADORA O LASER DE CO₂".

*6 de exemplar
entregado a rede cal
para o de base defendido
por Alvim Carlos Raimundo
Andrade Lima e aprovado pela
Comissão Julgadora.
Campinas 25 - novembro - 88
C. A. Ferrari*

CARLOS RAIMUNDO ANDRADE LIMA.

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Ferrari.

Campinas, agosto de 1988.



CLASSIF.

AUTOR

V. EX

TOMBO B 116222

I. FÍSICA - UNICAMP

n.º de UNICAMP/M

n.º de L628t

od. v. ex.

n.º tomo. IM 30

06/10/89

CM 000 299985

À mi nha mǎe

Agradecimentos

—Ao prof. Carlos A. Ferrari pela amizade, incentivo e orientação que tornou possível a conclusão deste trabalho.

—Ao técnico Antônio J. Polaquini pela colaboração na criação de elementos técnicos que fizeram parte das montagens experimentais.

—Aos colegas João, Lilian, Marcelo, Alfredo, Bento, Norberto e Júlio, pelas relações de amizade durante todo esse tempo.

—À colega Lilian pela colaboração nas correções de redação e datilografia do texto.

—Ao casal Luis e Verlaine pelo apoio e amizade.

—À minha mãe, irmãs e cunhados pelo apoio e incentivo.

—À minha namorada Lucia pelo ótimo relacionamento durante os últimos momentos deste trabalho.

—Ao meu cunhado "Wando" pelo auxílio na elaboração das figuras deste trabalho.

—Aos meus amigos Argentinos Sérgio e Flávio pelo bom relacionamento de amizade e convívio.

—À todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho fosse efetivado.

—Aos órgãos financiadores CNPq, CAPES, FINEP e UNICAMP pelo apoio financeiro.

Índice

Resumo.....	007
Introdução.....	009
Capítulo 1 Efeito Fotoacústico em Gases.....	011
1.1 Histórico.....	011
1.2 Esquema geral da técnica do efeito fotoacústico..	012
1.3 Processo do efeito fotoacústico num sistema quântico de 2 níveis.....	014
1.4 Tipos de transferência de energia física.....	022
1.5 Equação geral para o sinal acústico.....	025
1.6 Razão sinal/ruído no sistema fotoacústico.....	032
1.6.1 Introdução.....	032
1.6.2 Ruído acústico.....	032
1.6.3 Ruído eletrônico.....	033
1.6.4 Ruído de movimento Browniano.....	033
1.6.5 O microfone e a razão sinal/ruído.....	034
1.7 Perdas acústicas na célula.....	045
1.8 O detector e o sistema de amplificação acústico..	047
1.8.1 O microfone.....	047
1.8.2 O amplificador "lock-in".....	049
Capítulo 2 Fontes de Radiação. O laser de CO ₂	052
2.1 Introdução.....	052
2.2 Fontes incoerentes.....	054
2.2.1 Próximo ao ultravioleta.....	054
2.2.2 Infravermelho.....	057
2.3 Fontes coerentes.....	058
2.3.1 O laser.....	058
2.3.2 Infravermelho.....	059
2.4 O laser de CO ₂	061
2.4.1 Introdução.....	061
2.4.2 Eficiência.....	061
2.4.3 A molécula de CO ₂	061
2.4.4 Composição gasosa.....	063
2.4.5 Transições entre níveis de energia.....	063

2.4.6	Ganho energético nos lasers de baixa pressão.....	069
2.4.7	Lasers de alta pressão.....	073
2.4.8	O laser do laboratório.....	075
2.4.8.1	Descrição do sistema.....	075
2.4.8.2	O alinhamento do laser.....	076
2.4.8.3	A grade de difração.....	078
2.4.8.3.1	Introdução.....	078
2.4.8.3.2	Equação da grade.....	079
2.4.8.4	Detalhes do laser.....	081
2.4.8.4.1	Descrição técnica.....	081
2.4.8.4.2	A fonte de alimentação... ..	083
2.4.8.4.3	O alinhamento da grade de difração.....	084
2.4.9	Laser de CO ₂ pulsado.....	085
2.4.9.1	Introdução.....	085
2.4.9.2	O laser TEA.....	085
Capítulo 3	O Duplo Ressonador de Helmholtz.....	087
3.1	Introdução.....	087
3.2	O ressonador de Helmholtz e o ressonador de Helmholtz extendido.....	088
3.2.1	Definição.....	088
3.2.2	Frequência de ressonância e fator de qualidade.....	088
3.2.3	Sistema elétrico equivalente a uma célula simples, ao ressonador de Helmholtz e ao ressonador de Helmholtz extendido.....	088
3.2.4	Comparação de dados experimentais entre a célula simples e o ressonador de Helmholtz.....	089
3.2.5	O ressonador diferencial de Helmholtz.....	098
3.3	Técnica do duplo ressonador de Helmholtz. Aplicação ao vapor de metanol (CH ₃ OH).....	101
Capítulo 4	Aplicação da Técnica Fotoacústica aos Vapores de Alcool e gasolina.....	106
4.1	Introdução.....	106
4.2	A gasolina.....	106

4.3 A concentração de álcool na gasolina e a técnica fotoacústica.....	109
4.3.1 Introdução.....	109
4.3.2 Sinal fotoacústico na gasolina e as diversas linhas de emissão do laser de CO ₂	109
4.3.3 A mistura álcool-gasolina.....	113
Conclusão.....	117
Apêndice 1 A Onda Acústica.....	118
A1.1 Introdução.....	118
A1.2 Sistemas virantes e fontes acústicas.....	118
A1.3 Equação da onda acústica.....	121
A1.4 Ondas acústicas em gases.....	124
A1.5 Determinação do valor de γ pela teoria clássica do calor específico.....	131
Apêndice 2 O Laser (TEA) de CO ₂	133
A2.1 Circuito de carga dos capacitores.....	133
A2.2 Circuito de descarga dos capacitores com pré-ionização por fios.....	135
Referências.....	137

Neste trabalho apresentamos um método preciso para determinar a porcentagem de hidrocarbonetos em misturas usadas como combustíveis, aplicando a técnica do efeito fotoacústico.

Os avanços tecnológicos da indústria automobilística, tem exigido maiores conhecimentos sobre os combustíveis -incluindo os alternativos, como o álcool- e ao mesmo tempo trazido preocupações sobre a sua participação no aumento da poluição ambiental.

Economicamente é viável a mistura de álcool etanol à gasolina. Dependendo desta composição é possível minimizar os danos causados ao meio ambiente pela queima destes combustíveis sem trazer prejuízo ao rendimento do automóvel.

Estas preocupações nos motivaram a usar a técnica de espectroscopia fotoacústica para investigar a porcentagem de álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) que é misturado a uma amostra particular de gasolina. O laser de CO_2 "cw" convencional foi utilizado como fonte excitadora. Determinamos todas as linhas de emissão que são absorvidas pela gasolina e escolhemos àquela mais conveniente para as nossas medidas.

Abstract

This work presents a precise method for determining percentage of hydrocarbon components for fuel mixture, using the photoacoustic effect technique. Conventional CW CO_2 -laser was used as excitation source. We have obtained all ethyl alcohol and gasoline absorption lines and choised the most convenient to work.

The main motivation for this work, was the necessity of determining the precise percentage of components in fuel mixture, to improve the engine performance and to product less undesirable pollutants.

Introducao

Quando uma molécula de um gás absorve um fóton, ela sofre uma transição entre níveis de energia e então pode retornar ao seu estado fundamental, por exemplo, colidindo com outra molécula e transferindo toda ou parte de sua energia cinética para ela. As moléculas do gás sofrem então uma variação na energia cinética e, conseqüentemente, o gás sofre uma variação na sua energia calorífica ou temperatura. Se a radiação é modulada em intensidade, haverá uma modulação coerente na temperatura do gás. Das leis dos gases; "Em um volume fechado de uma célula fotoacústica, a modulação da temperatura do gás resulta em uma flutuação periódica da pressão com frequência igual à frequência da modulação óptica da radiação". Se a frequência da modulação óptica está na região das ondas acústicas, essa flutuação da pressão corresponde, naturalmente, a um som audível. Este sinal "fotoacústico" ou "optoacústico", pode ser detectado por um microfone comum e é característico de cada amostra particular usada.

A história do efeito fotoacústico remonta a mais de 100 anos atrás, quando em 1880 Alexandre Graham Bell publica um trabalho "*Photophone*"⁽¹⁹⁴⁾, para a "*American Association for the Advancement of Science*". Em seu trabalho, ele relata brevemente uma descoberta acidental do efeito fotoacústico em sólidos, usando o sol como fonte de radiação.

No capítulo 1 deste trabalho é mostrado um tratamento teórico do efeito fotoacústico em gases. Primeiramente, usando uma formulação matemática simplificada de um sistema de dois níveis quânticos, obtemos o sinal fotoacústico espúrio no gás gerado por uma radiação de intensidade I_0 , modulada a uma frequência ω . A seguir, através da solução da equação da onda acústica, levando-se em conta ruídos de movimento Browniano, obtemos a equação geral para a razão (sinal/ruído) no gás, gerada por uma dada radiação.

No capítulo 2 estudamos as fontes de radiação ultravioleta e infravermelha mais usadas nas investigações da técnica fotoacústica. Na última seção deste capítulo, fazemos um desenvolvimen-

trabalhado a respeito do laser de CO_2 , por ser esta a fonte de radiação usada em nossos trabalhos de laboratório.

No capítulo 3 estudamos a técnica do duplo ressonador de Helmholtz⁽¹⁰⁾, a qual torna possível a eliminação de ruídos provenientes das janelas das células fotoacústicas. A técnica se baseia no uso de dois ressonadores de Helmholtz idênticos onde, em um dos ressonadores é colocada a amostra que se deseja estudar e no outro um gás "transparente" à radiação usada para a excitação - radiação do laser de CO_2 . Quando a radiação do laser de CO_2 é aplicada com a mesma intensidade à ambos os ressonadores, no primeiro teremos o sinal da amostra mais o das janelas, e no segundo somente o sinal das janelas. Ao fazermos uma medida diferencial dos sinais fotoacústicos vindos de ambos os ressonadores, teremos o sinal fotoacústico da amostra de interesse.

No capítulo 4 é feita uma aplicação básica da técnica fotoacústica ao estudo dos combustíveis automobilísticos mais usados - gasolina e álcool etanol. Devido ao alto consumo de derivados de petróleo, principalmente da gasolina, tem surgido diversas formas de economia deste combustível. O aumento do volume do combustível, misturando à gasolina álcool etanol, é uma dessas tentativas. Essa mistura, se não for feita em uma proporção adequada, além de comprometer o meio ambiente pode trazer sérios danos ao motor de um automóvel. Estas preocupações nos motivaram a estudar, através da técnica fotoacústica, a mistura álcool-gasolina.

EFEITO FOTOACUSTICO EM GASES

1.1 Historico

O efeito fotoacústico foi primeiramente mencionado em 1880 por Graham Bell em sua publicação ("photophone")^[1] na "American Association for the Advancement of Science". Neste trabalho, ele relata brevemente a descoberta deste efeito em sólidos, como descrito abaixo:

Um feixe de luz solar, modulado em intensidade, foi focalizado em uma célula de selênio, a qual foi incorporada a um telefone elétrico convencional. Como a resistência do selênio varia com a intensidade da luz, o feixe é reproduzido eletricamente pelo telefone.

Em 1881^[2], Bell descreveu em detalhes suas novas investigações do efeito fotoacústico. Ele observou que se materiais sólidos fossem colocados em um tubo de vidro fechado, um sinal audível poderia ser detectado se esse material fosse iluminado com um feixe de luz solar modulada. Bell concluiu que o sinal acústico dependia da natureza da substância exposta ao feixe, e que o sinal sonoro surge devido aos raios do espectro que são absorvidos pelo corpo^[2].

Em adição ao estudo do efeito fotoacústico em sólidos, Bell e seu associado, Summer Tainter, também investigaram o efeito em líquidos e gases^[2]. A experiência fotoacústica em gases foi também observada por Tyndall^[3] e Roentger^[4] em 1881.

O efeito fotoacústico em gases ficou sem interesse durante

anos, até o advento do, microfone. Então, 1938, Viengerov⁽⁵⁾, trabalhando no "Optical Institute", Leningrado, usou o fenômeno para estudar a absorção de radiação infravermelha e calcular concentrações de espécies gasosas em mistura de gases. Ele usou um corpo negro como fonte de radiação infravermelha e um microfone eletrostático por meio do qual mediu a variação de voltagem entre seus diafragmas. Com esta técnica, Viengerov foi capaz de medir a concentração de CO₂ em N₂ abaixo de 0.2% em volume.

Um dos maiores avanços na análise da concentração gasosa ocorreu em 1943 quando Luft⁽⁶⁾ descreveu um registrador automático de gás com duas células fotoacústicas em diferentes planos. Uma célula continha a mistura gasosa a ser analisada, enquanto a outra continha a mistura sem a espécie particular de interesse. Neste instrumento, o sinal no microfone foi proporcional à diferença de pressão entre as duas células fotoacústicas. O instrumento de Luft tem sensibilidade que permite a medida de CO₂ em N₂ em partes por milhão (ppm), comparada ao instrumento de Viengerov que é em partes por mil (ppt).

Um dos fatos mais intrigantes é que nos anos seguintes a 1938, o efeito fotoacústico ficou integralmente limitado a amostras gasosas. Somente a partir de 1970, 90 anos depois da descoberta original de Bell, o efeito fotoacústico em amostras não-gasosas foi redescoberto.

1.2 Esquema geral da técnica do efeito fotoacustico em gases

Quando uma molécula de um gás absorve um fóton, ela passa do seu estado fundamental E_0 a um estado excitado E_1 de forma que

$$E_1 - E_0 = h\nu, \quad (1.1)$$

onde ν é a frequência do fóton absorvido e $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J s, é a constante de Planck. A molécula pode retornar ao seu estado fundamental, por um dos seguintes processos:

i- reemitindo um fóton (dexcitacao radiativa)

ii- iniciando um evento químico (fotoquímica)

iii- colidindo com outra molécula da mesma espécie no estado E_0 e excitando-a para o estado E_1 (transferência de energia no sistema)

iv- colidindo com qualquer outra molécula do gás e transferindo sua energia na forma de energia cinética (aquecimento).

Em relação ao processo iv, as moléculas do gás sofrem então uma variação na energia cinética e, conseqüentemente, uma variação na energia calorífica ou temperatura desse gás. Se a radiação é modulada em intensidade, haverá também uma modulação na temperatura da amostra gasosa. Das leis dos gases temos que, em um volume fechado de uma célula a modulação na temperatura do gás resulta em uma flutuação periódica na pressão com frequência igual a frequência da modulação óptica da radiação. Essa flutuação na pressão é, naturalmente, uma onda sonora que pode ser detectada por um microfone sensível.

A fig.1.1 mostra, esquematicamente como é originado o sinal fotoacústico.

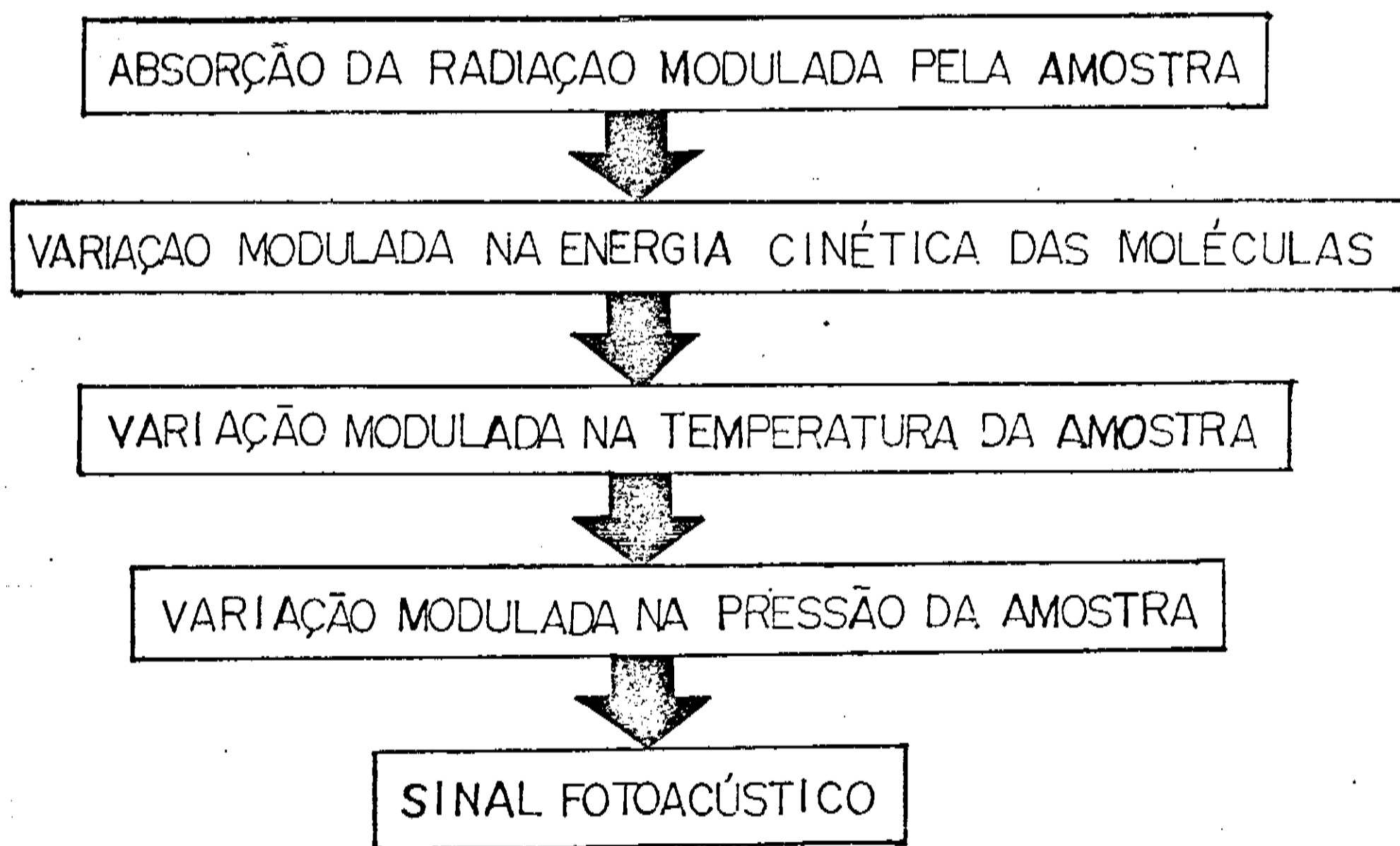


fig.1.1- Esquema mostrando a origem do sinal fotoacústico.

A fig.1.2, mostra um sistema experimental para a detecção de sinais fotoacústicos em amostras gasosas.

Antes da amostra gasosa ser colocada na célula fotoacústica a uma determinada pressão, todas as partículas devem ser retiradas usando-se, para isto, uma bomba de vácuo. A radiação do laser é modulada por um "chopper" a uma dada frequência. O sinal fotoacústico é detectado por um microfone comum de eletrêto, amplificado por um "lock-in" e observado na tela de um osciloscópio.

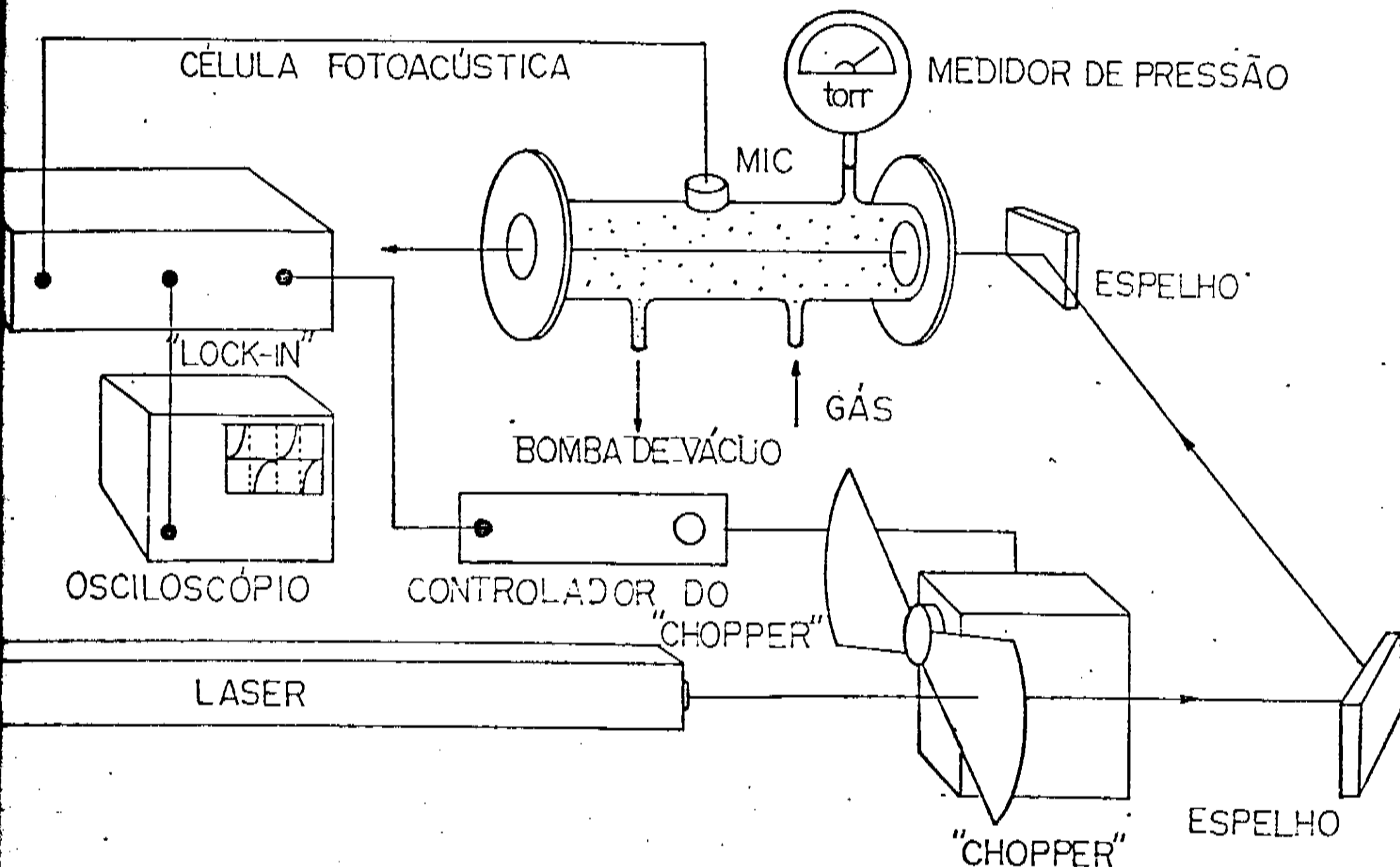


fig.1.2- Montagem experimental de um sistema fotoacústico para gases.

1.3 Processo do efeito fotoacustico num sistema quântico de dois níveis.

Vamos considerar uma formulação matemática simplificada de um sistema quântico de dois níveis (fig.1.3), para descrever o

processo de absorção óptica numa molécula.

Seja r_{ij} , a razão de transição radiativa do nível i para o nível j , e c_{ij} , a razão de transição não-radiativa, induzida por colisão, de E_i para E_j .

A razão de transição r_{ij} , é dada por,

$$r_{ij} = \rho_\nu B_{ij} + A_{ij}, \quad (1.2)$$

onde ρ_ν é a densidade de energia produzida por transição radiativa, B_{ij} representam os coeficientes de Einstein para emissão estimulada i para j , e A_{ij} representam os coeficientes de Einstein para emissão espontânea i para j .

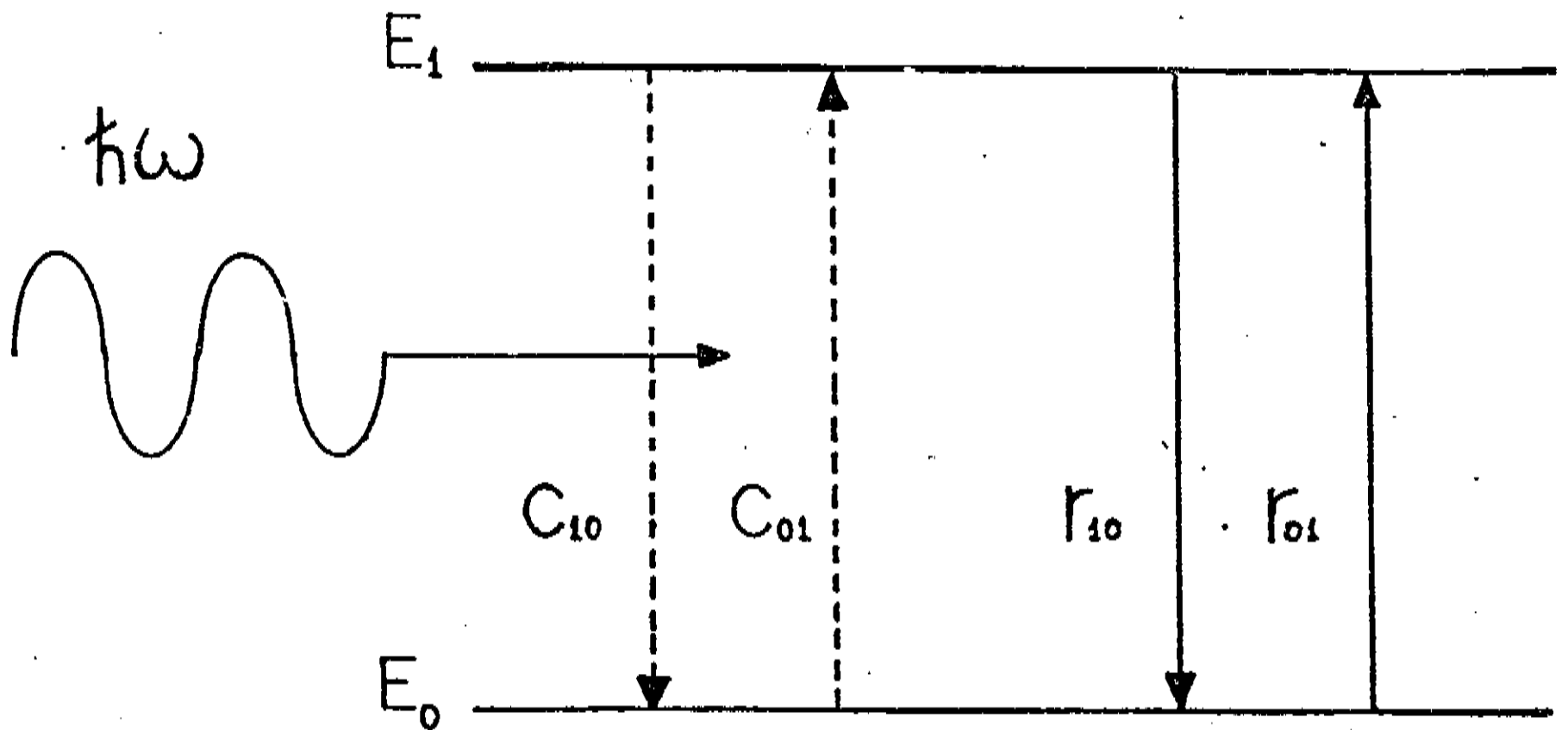


fig.1.3- Sistemas de dois níveis quânticos.

Seja N_1 o número de moléculas por unidade de volume no nível E_1 . Da fig.1.3, sua taxa de variação com o tempo, \dot{N}_1 , representa o número de moléculas excitadas para o nível 1 , subtraído do número de moléculas desexcitadas desse mesmo nível, por unidade de tempo. Assim,

$$\dot{N}_1 = (r_{01} + c_{01})N_0 - (r_{10} + c_{10})N_1.$$

ou, usando a fórmula (1.2), para $i=0$ e $j=1$, obtemos,

$$\dot{N}_1 = (\rho_\nu B_{01} + A_{01} + c_{01})N_0 - (\rho_\nu B_{10} + A_{10} + c_{10})N_1. \quad (1.3)$$

No nosso modelo, a probabilidade de ocorrer uma transição espontânea do nível E_0 para o nível E_1 , é muito pequena ($A_{01} \sim 0$), pois $E_1 > E_0$. Pelo mesmo motivo, é também pequena a probabilidade de ocorrer uma excitação por colisão do nível E_0 para o nível E_1 ($c_{01} \sim 0$). Além disso, $B_{01} = B_{10}$, logo,

$$\begin{aligned} \dot{N}_1 &= \rho_\nu B_{10} (N_0 - N_1) - (A_{10} + c_{10})N_1 \\ &= \rho_\nu B_{10} (N_0 - N_1) - (\tau_r^{-1} + \tau_c^{-1})N_1, \end{aligned} \quad (1.4)$$

onde $\tau_r = 1/A_{10}$ é o tempo de relaxação radiativa do nível 1 para o nível 0 e $\tau_c = 1/c_{10}$ é o tempo de relaxação para uma transição por colisão do nível 1 para o nível 0.

Definindo o tempo de relaxação total, τ , por,

$$\tau^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_c^{-1}, \quad (1.5)$$

obtemos da eq. (1.4),

$$\dot{N}_1 = \rho_\nu B_{10} (N_0 - N_1) - \tau^{-1} N_1. \quad (1.6)$$

Analogamente, para o número de moléculas por unidade de volume no nível 0, teremos,

$$\dot{N}_0 = -\rho_\nu B_{10} (N_0 - N_1) - \tau^{-1} N_1. \quad (1.7)$$

Pelas eqs. (1.6) e (1.7), encontramos,

$$\frac{d}{dt} (N_1 - N_0) = -2\rho_\nu B_{10} (N_1 - N_0) - 2\tau^{-1} N_1. \quad (1.8)$$

Se assumirmos que, $d(N_1 - N_0)/dt = 0$, teremos,

$$N_1 = \frac{\rho_\nu B_{10}}{2\rho_\nu B_{10} + \tau^{-1}} N,$$

onde $N = N_1 + N_0$ é o número total de moléculas por centímetro cúbico. Similarmente,

$$N_0 = \frac{(\rho_\nu B_{10} + \tau^{-1})}{2\rho_\nu B_{10} + \tau^{-1}} N.$$

Observando que,

$$\rho_\nu = \frac{I h \nu}{c}, \quad (1.9)$$

onde I e c são, respectivamente, a intensidade e a velocidade da radiação. Além disso, definindo,

$$B = B_{10} (h\nu/c), \quad (1.10)$$

encontramos,

$$N_1 = \frac{BIN}{2BI + \tau^{-1}} \quad e \quad N_0 = \frac{(BI + \tau^{-1})N}{2BI + \tau^{-1}} \quad (1.11)$$

Se a radiação incidente, I_0 , for modulada por uma frequência ω , teremos,

$$I = I_0 (1 + \delta e^{i\omega t}), \quad 0 \leq \delta \leq 1, \quad (1.12)$$

então,

$$N_1 = N \frac{BI_0 (1 + \delta e^{i\omega t})}{2BI_0 (1 + \delta e^{i\omega t}) + \tau^{-1}}, \quad (1.13)$$

e,

$$N_0 = N \frac{BI_0 (1 + \delta e^{i\omega t}) + \tau^{-1}}{2BI_0 (1 + \delta e^{i\omega t}) + \tau^{-1}}, \quad (1.14)$$

No mesmo instante em que a radiação incide sobre o gás, uma grande quantidade de moléculas é excitada do estado fundamental E_0 para o estado excitado E_1 . Quando as moléculas se desexcitam para o estado fundamental por meio de colisões, a energia $\Delta E = E_1 - E_0$ é convertida em energia cinética translacional. Se as energias cinéticas rotacional e vibracional forem ignoradas, a energia interna total por unidade de volume do gás, será dada por,

$$U = \sum_{i=1}^n (N_i E_i) + K, \quad (1.15)$$

onde K é a energia cinética translacional por unidade de volume e n é o número de níveis considerados. Para o modelo de dois níveis, teremos,

$$U = N_1 E_1 + K, \quad (1.16)$$

com N_1 dado na eq. (1.14). Diferenciando no tempo, encontramos,

$$\dot{U} = \dot{N}_1 E_1 + \dot{K}. \quad (1.17)$$

Pela conservação da energia, \dot{U} deve ser igual a diferença entre a energia absorvida e a energia reemitida,

$$\dot{U} = (r_{01} N_0 - r_{10} N_1) E_1, \quad (1.18)$$

e \dot{K} deve ser igual a energia gerada por colisão,

$$\dot{K} = c_{10} N_1 E_1. \quad (1.19)$$

Da teoria termodinâmica, temos,

$$dK = \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial K}{\partial V} \right)_T dV, \quad (1.20)$$

onde T e V representam, respectivamente, a temperatura e o volume do gás. Se o volume for constante, segue de (1.20),

$$dK = \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT, \quad (1.21)$$

onde C_V é o calor específico da amostra a volume constante. Assim,

$$K = C_V T + f(V), \quad (1.22)$$

onde $f(V)$ é uma função que depende somente do volume.

Para um gás ideal a pressão é dada por,

$$P = NkT, \quad (1.23)$$

onde k é a constante de Boltzmann e N é o número de moléculas por unidade de volume. Assim,

$$P = \frac{k}{C_V} N [K - f(V)] \quad (1.24)$$

A taxa de variação da pressão será dada por,

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k}{C_V} N \dot{K} = \frac{k}{C_V} N (c_{10} N_1 E_1) \quad (1.25)$$

onde usamos o resultado dado por (1.19). Usando ainda a expressão (1.14), encontramos,

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k}{C_V} \frac{N^2 E_1}{\tau_c} \frac{BI_0 (1 + \delta e^{i\omega t})}{2BI_0 (1 + \delta e^{i\omega t}) + \tau^{-1}} \quad (1.26)$$

Expandindo em potências de $(\delta e^{i\omega t})$, obteremos,

$$\frac{dP}{dt} = \frac{kE_1 N^2}{C_V} \left\{ \frac{2\tau_c^{-2} BI_0 \delta}{(2BI_0 + \tau^{-1}) [(2BI_0 + \tau^{-1})^2 + \omega^2]^{1/2}} \right\} e^{i(\omega t - \gamma)} \quad (1.27)$$

onde $\gamma = \omega\tau$. Integrando a expressão (1.27), para obter a pressão, encontramos,

$$P = \frac{kE_1 N^2}{C_V \omega} \left\{ \frac{2\tau_c^{-2} BI_0 \delta}{(2BI_0 + \tau^{-1}) [(2BI_0 + \tau^{-1})^2 + \omega^2]^{1/2}} \right\} e^{i(\omega t - \gamma - \pi/2)} \quad (1.28)$$

O sinal fotoacústico, Q , medido pelo microfone, será definido por,

Se a intensidade da radiação for muito baixa, isto é,

$$2BI_0 \ll \tau^{-1},$$

então,

$$Q \sim \frac{kE_1 N^2}{C_v \omega} \left[\frac{\tau}{\tau_c} \right]^2 \frac{2BI_0 \delta}{(1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}} e^{i(\omega t - \gamma + \pi/2)}. \quad (1.30)$$

Assim, o sinal fotoacústico é proporcional ao quadrado da densidade do gás, N^2 , e varia linearmente com a intensidade da radiação I_0 . Além disso, é também proporcional ao termo $(\tau/\tau_c)^2$, onde τ é o tempo de relaxação total e τ_c é o tempo de relaxação para uma transição por colisão. Como τ_c diminui com o aumento da temperatura, o sinal fotoacústico deve aumentar com o aumento da temperatura.

Por outro lado, se a intensidade da radiação for muito alta (da ordem de W/cm^2), isto é,

$$2BI_0 \gg \tau^{-1},$$

o sinal fotoacústico, para pequenos valores de ω , ficará,

$$Q \sim \frac{kE_1 N^2}{C_v} \tau_c^{-2} \frac{1}{BI_0} \delta e^{i(\omega t - \gamma + \pi/2)}, \quad (1.31)$$

e nesse caso, observamos que o sinal é inversamente proporcional a I_0 .

1.4 Tipos de transferência de energia física.

Consideremos uma colisão entre duas moléculas de um gás. Se ρ_{ij} a probabilidade de que uma transferência de energia ocorra de um estado E_i para um estado E_j . A relação entre a razão de excitação por colisão c_{ij} e ρ_{ij} é dada por,

$$c_{ij} = \bar{N}_{AB} \rho_{ij} \quad (1.32)$$

onde \bar{N}_{AB} é o número médio de colisões cinéticas por centímetro cúbico por segundo entre duas espécies moleculares A e B. A quantidade \bar{N}_{AB} é calculada considerando-se que somente colisões binárias são relevantes e que a população dos níveis de energia seguem uma distribuição de Boltzmann^(7,8). Através destas considerações encontramos que, para uma transferência de energia vibracional-translation, o valor de \bar{N}_{AB} é dado por,

$$\bar{N}_{AB} = \left[\frac{8\pi kT}{\mu_{AB}} \right]^{1/2} \sigma_{AB}^2 (1 - e^{-h\nu/kT}) \quad (1.33)$$

onde,

$$h\nu = E_i - E_j \quad (1.34)$$

k é a constante de Boltzmann, T a temperatura, μ_{AB} é a massa reduzida e σ_{AB} é definido por,

$$\sigma_{AB} = \sigma_A + \sigma_B$$

onde σ_A e σ_B são as seções de choque das moléculas A e B.

Analogamente, para transferência de energia vibracional-vibracional, o valor de \bar{N}_{AB} é dado por,

$$\bar{N}_{AB} = \left(\frac{8\pi kT}{\mu_{AB}} \right)^{1/2} \sigma_{AB}^2 \quad (1.35)$$

Assim, na eq. (1.32), o número ρ_{ij} depende tanto da quantidade de energia transferida quanto do processo de transferência.

Para termos uma idéia da ordem de grandeza das energias envolvidas, lembremos que a energia eletrônica é da ordem de,

$$E_{el} \sim \frac{\hbar^2}{ma^2} \quad (1.36)$$

onde m e a são a massa e o raio orbital do elétron excitado. Essa energia está nas regiões ultravioleta e visível do espectro eletromagnético. A energia vibracional molecular é da ordem de,

$$E_{vib} \sim \left(\frac{m}{M} \right)^{1/2} E_{el} \quad (1.37)$$

onde M é a massa molecular. Como $(m/M) \sim 10^{-4}$ para a maioria das moléculas, as energias vibracionais devem estar na região infra-vermelha do espectro eletromagnético. A energia rotacional molecular é da ordem de,

$$E_{rot} \sim \left(\frac{m}{M} \right) E_{el} \quad (1.38)$$

Esta energia está na região do infra-vermelho longínquo do espectro eletromagnético. A energia translacional para cada molécula é da ordem de,

$$E_{trans} \sim \frac{3}{2} kT \quad (1.39)$$

Para baixas frequências de vibração ou altas temperaturas, a ener-

energia translacional pode ser comparável à energia vibracional.

Os processos de transferência de energia molecular são não adiabáticos^(8,9). Neste caso, os números quânticos moleculares tomam valores diferentes durante um período vibracional. Isso significa que a transferência de energia durante a colisão deve ocorrer em um período menor que um período vibracional.

Se definirmos o tempo de colisão por τ_c , o período de vibração por t_v , e $l = u\tau_c$ como o comprimento característico da colisão por uma velocidade relativa u entre duas moléculas, então a probabilidade de transferência de energia por colisão varia com⁽⁹⁾,

$$P_{ij} \sim e^{-\omega l/u} \quad (1.40)$$

onde $\omega = 2\pi/t_v$ é a frequência angular vibracional. Se o gás estiver em equilíbrio a uma temperatura T , a velocidade média das moléculas será dada por,

$$u = \left(\frac{\omega l k T}{\mu} \right)^{1/3} \quad (1.41)$$

onde μ é a massa reduzida das moléculas. Assim, para processos de relaxação muito fortes (potenciais de curto alcance), a razão de transferência de energia deve variar com⁽¹⁰⁾,

$$P_{ij} \sim \exp \left\{ - \left[\frac{\mu (l \Delta E)^2}{h^2 k T} \right]^{1/3} \right\} \quad (1.42)$$

onde ΔE é a energia vibracional transferida para translacional (vibracional-translacional). A relação (1.42), formulada para transferência de energia vibracional-translacional, é válida também para processos eletrônico-vibracional, vibracional-vibracional, e rotacional. Observamos que, quanto menor o valor de ΔE maior será o valor de P_{ij} .

1.5 Equacao geral para o sinal acustico.

Um distúrbio acústico em um gás pode ser descrito por uma pressão acústica $P(r, t)$. Essa pressão acústica equivale à diferença entre a pressão total P e seu valor médio P_0 .

$$P = P - P_0 \quad (1.43)$$

Associada com a pressão acústica $P(r, t)$, existe uma velocidade de propagação acústica $u(r, t)$ e uma temperatura $\theta(r, t)$. A velocidade $u(r, t)$ está relacionada com a velocidade de fluxo do gás, enquanto que a temperatura acústica está relacionada com a variação de temperatura.

O calor $H(r, t)$ produzido pela absorção da radiação gera um sinal acústico⁽¹⁰⁾. Esse fato pode ser descrito através da seguinte equação.

$$\nabla^2 P - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = - \left[\frac{(\gamma - 1)}{c_0^2} \right] \frac{\partial H}{\partial t} \quad (1.44)$$

onde c_0 é a velocidade do som no vácuo e $\gamma = c_p / c_v$ é a razão entre os calores específicos a pressão constante c_p e a volume constante c_v , no gás. A eq. (1.44) não inclui explicitamente termos de perda devido à viscosidade e condução térmica. Esses termos serão incluídos mais tarde como perturbação.

A eq. (1.44) é uma equação de onda não homogênea que pode ser resolvida aplicando-se transformada de Fourier temporal a ambos os lados e expressando a solução P , por uma expansão em série infinita de soluções P_j da equação de onda homogênea.

Seja $P(r, \omega)$ a transformada de Fourier de $P(r, t)$ e $H(r, \omega)$ a transformada de Fourier de $H(r, t)$, isto é,

$$P(\vec{r}, \omega) = \mathfrak{F}\{P(\vec{r}, t)\} = \int_{-\infty}^{+\infty} P(\vec{r}, t) e^{i\omega t} dt \quad ,$$

$$H(\vec{r}, \omega) = \mathfrak{F}\{H(\vec{r}, t)\} = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\vec{r}, t) e^{i\omega t} dt \quad ,$$

ou, assumindo a inversa,

$$P(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad , \quad (1.45)$$

e,

$$H(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad , \quad (1.46)$$

Aplicando-se estas expressões na eq.(1.44), encontramos,

$$\left[\nabla^2 + \frac{\omega^2}{c_0^2} \right] P(\vec{r}, \omega) = \left[\frac{(\gamma-1)}{c_0^2} \right] i\omega H(\vec{r}, \omega) \quad , \quad (1.47)$$

As soluções da equação de onda homogênea são determinadas pelas condições de contorno. Como as paredes da célula fotoacústica são rígidas, as componentes da velocidade acústica perpendiculares à parede devem ser nulas nesta. A velocidade acústica e a pressão se relacionam de acordo com a seguinte expressão,

$$\vec{u}(\vec{r}, \omega) = \frac{1}{i\omega\rho} \vec{\nabla} \cdot P(\vec{r}, \omega) \quad , \quad (1.48)$$

onde ρ é a densidade média do gás.

Assim, $\vec{\nabla} \cdot P$ deve ser igual a zero nas paredes. Esta condição de contorno determina os modos normais P_j da equação homogênea,

$$(\nabla^2 + k_j^2) P_j(r) = 0 \quad , \quad (1.49)$$

onde,

$$k_j = \frac{\omega_j}{c_0} \quad (1.50)$$

com ω_j sendo a frequência ressonante dos modos normais $P_j(r)$.

Pela ortogonalidade dos modos normais, tem-se,

$$\frac{1}{V_c} \int P_i^* P_j dV = \delta_{ij} \quad (1.51)$$

onde V_c é o volume ocupado pelo gás.

Se a célula fotoacústica for um cilindro de raio a e comprimento l , a eq.(1.49) poderá ser escrita em coordenadas cilíndricas (r, θ, z) ,

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial P_j}{\partial r} \right] + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 P_j}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 P_j}{\partial z^2} + k_j^2 P_j = 0 \quad (1.52)$$

A solução dessa equação ⁽⁷⁾ é dada por,

$$P_j(r) = \frac{\cos(m\phi)}{\sin} \left[A J_m(k_r r) + B N_m(k_r r) \right] \left[C \sin(k_z z) + D \cos(k_z z) \right] \quad (1.53)$$

onde J_m e N_m são funções de Bessel de primeira e segunda espécie respectivamente e m -ésima ordem, definidas por,

$$J_m(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (x/2)^{m+2n}}{n! \Gamma(m+n+1)} \quad (1.54)$$

e,

$$N_m(x) = \lim_{n \rightarrow m} \frac{J_n(x) \cos n\pi - J_{-n}(x)}{\sin n\pi} \quad (1.55)$$

onde Γ é a função gama definida por,

$$\Gamma(x) = \begin{cases} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t} t^{x-1} dt & \text{(integral de Euler) } x > 0 \\ \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n! n^{x-1}}{x(x+1)(x+2)\dots(x+n-1)} & \text{para todo } x \end{cases}, \quad (1.56)$$

com,

$$\Gamma(n) = (n-1)! \quad (1.57)$$

para todo n inteiro positivo.

Para o cilindro, na eq.(1.53), $B=0$, pois $N_m(0)=\infty$.

Para que a condição de contorno seja satisfeita, o gradiente de P , normal à parede, deve ser igual a zero,

$$\left[\frac{\partial P_j}{\partial z} \right]_{z=0,l} = 0 \quad \text{e} \quad \left[\frac{\partial P_j}{\partial r} \right]_{r=a} = 0 \quad (1.58)$$

isso acontecerá se $C=0$, e ,

$$k_z = (\pi/l)n_z \quad (1.59)$$

$$n_z = 1, 2, 3, \dots$$

$$k_r = (\pi \alpha_{mn})/a \quad (1.60)$$

onde α_{mn} é a n -ésima raiz da equação envolvendo a função de Bessel de ordem m .

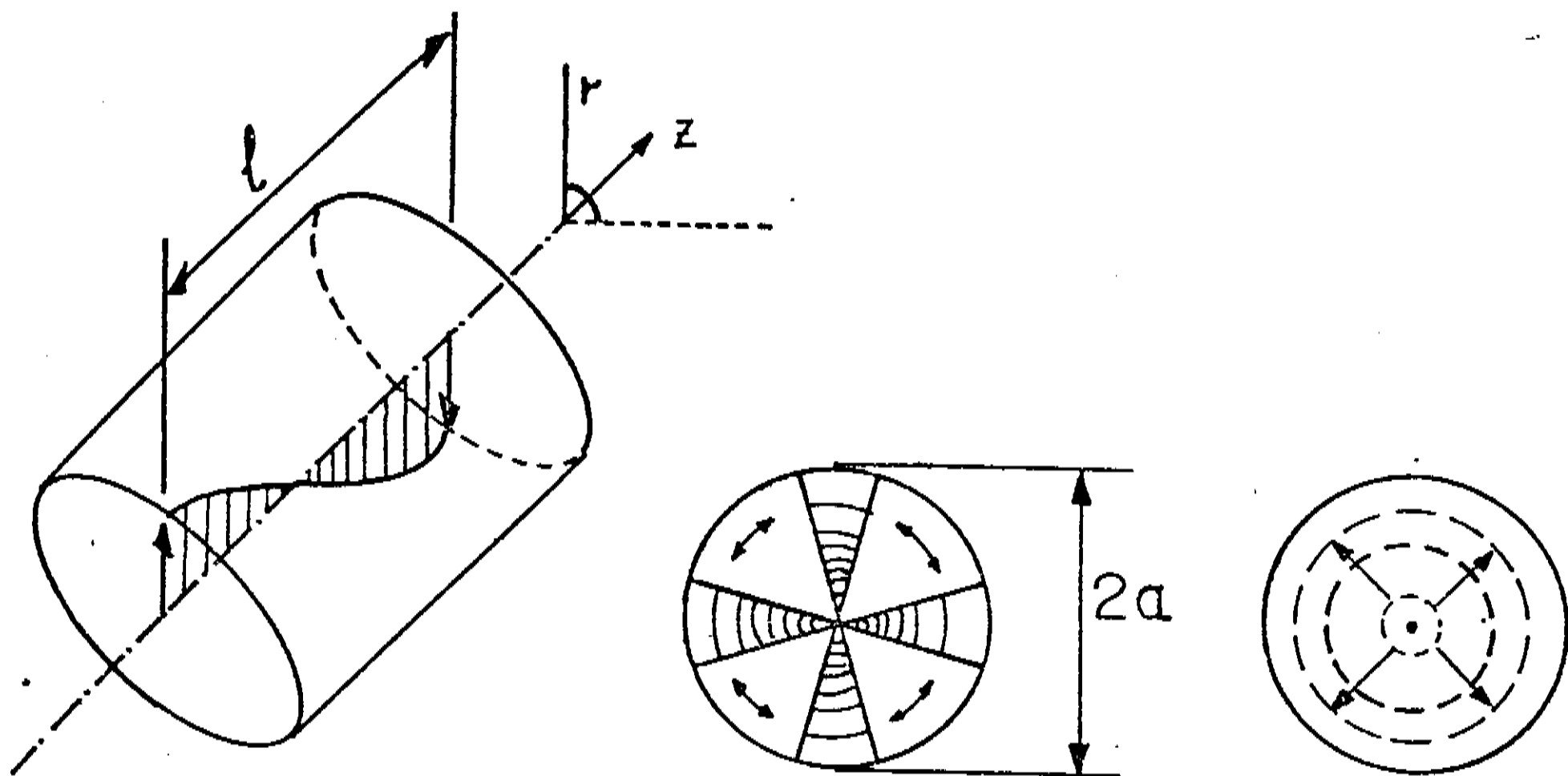
Aplicando esses resultados na eq.(1.53), encontramos,

$$P_j(r) = \frac{\cos(m\phi)}{\sin(m\phi)} \left[A J_m \left(\frac{\pi \alpha_{mn}}{a} r \right) \right] \left[D \cos \left(\frac{\pi}{l} n_z z \right) \right] \quad (1.61)$$

Substituindo esse resultado na eq.(1.52), e lembrando que $k_j = \omega_j / c_0$ obtemos o valor da frequência ressonante,

$$\omega_j = c_0 \left[\left(\frac{\pi}{l} n_z \right)^2 + \left(\frac{\pi \alpha_{mn}}{a} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1.62)$$

Nessas expressões, n_z , m e n definem os modos longitudinal, azimutal e radial do sistema. Esses modos podem ser observados na fig. 1.4.



LONGITUDINAL

AZIMUTAL

RADIAL

$$n_z = 0, 1, 2 \dots$$

$$m = 0, 1, 2 \dots$$

$$n = 0, 1, 2 \dots$$

fig.1.4- Modos acústicos ressonantes em uma célula fotoacústica cilíndrica.

Para efeito de ilustração, consideremos uma célula fotoacústica com 9.2 cm de comprimento e 5.1 cm de raio. Se o volume da célula é ocupado com ar ambiente, pela eq.(1.62), podemos observar as seguintes frequências típicas:

	n_z	m	n	$\omega(\text{Hz})$
frequências fundamentais	1	0	0	1820
	0	1	0	1934
	0	0	1	4025
modos de ordem alta	0	2	0	3208
	0	0	2	7380
	1	2	0	3808

tab.1.1-frequências para valores de n_z , m e n .

A pressão acústica P dentro da célula é dada simplesmente pela soma sobre todos os modos normais,

$$P(\vec{r}, \omega) = \sum_j A_j(\omega) P_j(\vec{r}) \quad (1.63)$$

Substituindo a solução dada pela eq.(1.63) na eq.(1.44), e usando as eqs. de (1.44) a (1.52), encontramos a seguinte expressão para a amplitude do modo j , A_j ,

$$A_j(\omega) = - \frac{i\omega}{\omega_j^2} \frac{\left(\frac{\gamma-1}{V_c}\right) \int P_j^* H dV}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_j}\right)^2}, \quad (1.64)$$

o numerador dessa equação representa o acoplamento entre a fonte de calor e o modo normal P_j . O denominador dá a condição de ressonância para o modo P_j .

Até agora ainda não foram incluídos termos que representam perdas por viscosidade do fluido e por condução de calor pelas paredes da célula. Podemos modificar a expressão dada pela eq.(1.64), acrescentando o fator de qualidade Q_j , para descrever essas perdas:

$$A_j(\omega) = - \frac{i\omega}{\omega_j^2} \frac{\left(\frac{\gamma-1}{V_c}\right) \int P_j^* H dV}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_j}\right)^2 - i \left(\frac{\omega}{\omega_j Q_j}\right)} \quad (1.65)$$

Se assumirmos que o feixe óptico sofre somente uma pequena atenuação ao atravessar a célula cilíndrica, então, $H = \beta I(\vec{r}, \omega)$, onde β é o coeficiente de absorção (cm^{-1}) e $I(\vec{r}, \omega)$ representa a intensidade do feixe óptico ($\text{erg}/\text{cm}^2 \text{seg}$). Nessas condições, podemos escrever a eq.(1.65) como,

$$A_j(\omega) = - \frac{i\omega}{\omega_j^2} \frac{\beta \left(\frac{\gamma-1}{V_c} \right) \int P_j^* l dV}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_j} \right)^2 - i \left(\frac{\omega}{\omega_j Q_j} \right)} \quad (1.66)$$

Para $j=0$, a pressão é P_0 com $\omega_0 \sim 0$, teremos,

$$A_0(\omega) = \frac{i\beta(\gamma-1)I}{\omega \left(1 - \frac{i}{\omega\tau_0} \right)} \quad (1.67)$$

onde $\tau_0 = Q_0/\omega_0$, é o tempo médio para a troca de calor entre o gás e as paredes da célula.

De forma similar, podemos mostrar que,

$$A_1(\omega) = - \frac{i\omega}{\omega_1^2} \frac{\beta(\gamma-1)I}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_1} \right)^2 - i \left(\frac{\omega}{\omega_1 Q_1} \right)} \quad (1.68)$$

Escrevendo a potência do feixe em (Watts/cm²), então,

$$I = \frac{Wl}{V_c} \quad (1.69)$$

onde l e V_c são o comprimento e o volume da célula cilíndrica.

Assim as eqs. (1.67) e (1.68) podem ser reescritas como:

$$A_0(\omega) = \frac{i\beta(\gamma-1)Wl}{\omega \left(1 - \frac{i}{\omega\tau_0} \right) V_c} \quad (1.70)$$

$$A_1(\omega) = - \frac{i\omega}{\omega_1^2} \frac{\beta(\gamma-1)Wl}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_1} \right)^2 - i \left(\frac{\omega}{\omega_1 Q_1} \right) \right] V_c} \quad (1.71)$$

Comparando-se os primeiros sinais de ressonância ($\omega=0$ e $\omega=\omega_1$):

$$\frac{A_1(\omega_1)}{A_0(0)} = \frac{Q_1}{\omega_1 \tau_0} \quad (1.72)$$

Para baixas frequências, nota-se que $A_0(\omega) > A_1(\omega)$. Em altas frequências $A_0(\omega)$ é proporcional ao termo $(1/\omega)$, enquanto $A_1(\omega)$ possui um máximo em $\omega=\omega_1$. Nota-se também que $A_1(\omega_1)$ é proporcional à $(1/\omega_1)$ e como ω_1 varia com $(1/\alpha)$, é claro que para células cilíndricas de pequeno diâmetro obtemos valores altos de ω_1 e, portanto, temos um pequeno valor para a amplitude $A_1(\omega_1)$, então o modo $A_0(\omega)$ é predominante. Para baixas frequências, observamos que,

$$A_0(\omega) \approx \tau_0 \beta (\gamma - 1) \left(\frac{Wl}{V_c} \right)$$

e portanto $A_0(\omega)$ é independente da frequência, sendo também o modo que predomina.

1.6 Razao SINAL/RUIDO no sistema fotoacustico

1.6.1 Introducao

Quando o sinal fotoacústico de uma amostra particular é medido, junto com esse sinal aparecem diversos tipos de ruídos, tais como: ruídos acústicos, ruídos eletrônicos e ruídos de movimento Browniano. Nesta seção, obteremos uma expressão que descreve o sinal fotoacústico quando ruídos de movimento Browniano são levados em consideração.

1.6.2 Ruído acústico

Dentre os problemas mais sérios que aparecem no estudo dos

gases pela técnica fotoacústica, destaca-se o sinal fotoacústico gerado pelas janelas da célula, bem como o sinal fotoacústico gerado pela absorção da radiação, espalhada em suas paredes. Em princípio, o ruído acústico gerado pelas janelas podem ser evitados usando-se janelas que sejam transparentes à radiação aplicada, por exemplo, podemos usar janelas de (NaCl, KCl e KBr) quando a radiação aplicada for um laser de CO_2 , que é de nosso interesse particular.

Existem ainda os ruídos externos que podem ser adicionados ao sinal fotoacústico, tais como: *acústica do laboratório e vibrações mecânicas do "chopper", das bombas de vácuo e da fonte de alimentação do laser.* Entretanto tais problemas podem ser contornados na construção da célula fotoacústica e montagem do sistema.

1.6.3 Ruído eletrônico

Os ruídos eletrônicos no sistema fotoacústico surgem devido as fontes dos amplificadores conectados ao microfone^[11]. Existem três tipos de ruídos de amplificadores: *ruídos de tensão, ruídos de corrente de "shunt" e ruídos de resistores Johnson*^[14]. Os ruídos de tensão independem da frequência do feixe óptico enquanto os ruídos de corrente e de resistores Johnson aumentam com a redução das mesmas.

1.6.4 Ruído de movimento Browniano

O movimento Browniano, ou flutuações térmicas do gás na célula fotoacústica, pode excitar modos normais acústicos dentro dessa célula e assim, fundamentalmente, limitar a sensibilidade do efeito fotoacústico. Em 1958, Kittel^[12] mostrou que o j -ésimo modo normal excitado pelo movimento Browniano tem uma amplitude dada por,

$$|A_j(\omega)|^2 = \frac{\rho c_0^2 kT}{V_c \omega_j Q_j \left[\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_j^2}\right)^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_j Q_j}\right)^2 \right]} \quad (1.73)$$

onde ρ é a concentração gasosa e c_0 é a velocidade do sinal acústico.

1.6.5 O microfone e a razão SINAL/RUIDO

Um microfone é constituído por um diafragma que deve ser submetido a uma razoável tensão radial. Uma pressão acústica agindo em um dos lados do diafragma faz com que este entre em movimento harmónico. Então deve haver uma variação na capacitância entre o diafragma e base metálica do microfone. O movimento harmónico do diafragma pode ser descrito em termos dos modos normais de vibração de uma fina placa que contorna seu perímetro. Apenas os modos de vibração de mais baixa ordem podem causar uma razoável variação na capacitância do microfone^[7]. O movimento harmónico do diafragma pode ser descrito pela seguinte equação diferencial,

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + b \frac{dz}{dt} + \kappa z = F \quad (1.74)$$

onde z é o deslocamento médio do diafragma, m é a massa do diafragma, b é uma constante positiva, κ é a constante elástica e F é a força causada pela onda sonora, cujo valor é dado em termos da pressão acústica P e do raio do diafragma r_0 :

$$F = P \pi r_0^2 \quad (1.75)$$

Quando o microfone é conectado a um amplificador, a voltagem de saída deverá ser dada por^[19],

$$V_e = P \frac{V_B \pi r_o^2}{\kappa d} \left[1 - \frac{\omega^2}{\omega_m^2} - i \frac{\omega}{\omega_m Q_m} \right]^{-1}, \quad (1.76)$$

onde V_B é a voltagem de "bias" do microfone, d é a distância entre as placas capacitivas, ω_m e Q_m são, respectivamente, a frequência de ressonância e o fator de qualidade do microfone, os quais são dados por,

$$\omega_m = \left(\frac{\kappa}{m} \right)^{1/2}, \quad (1.77)$$

$$Q_m = \left(\frac{m\kappa}{b} \right)^{1/2}, \quad (1.78)$$

Definimos o volume equivalente V_m para o microfone como,

$$V_m = \frac{\gamma P_o \left(\pi r_o^2 \right)^2}{\kappa}, \quad (1.79)$$

onde γ é a razão entre os calores específicos a pressão constante e a volume constante e P_o é a pressão associada ao modo de vibração de ordem zero.

Para baixas frequências, ($\omega \ll \omega_m$), a sensibilidade, S , do microfone é definida por,

$$S = \frac{V_e}{P}, \quad (1.80)$$

A sensibilidade máxima, S_{max} , observada para $\omega \rightarrow 0$, pode ser calculada usando-se as eqs. (1.76), (1.79) e (1.80):

$$S_{\max} = \frac{V_e(\omega + 0)}{P} = \frac{V_B V_m}{\gamma d P_0 \pi r_0^2} \quad (1.81)$$

Se a cavidade fotoacústica é pequena o suficiente e a frequência da radiação modulada for muito menor que as primeiras frequências de ressonância da célula e do microfone, então a pressão será constante em todos os pontos dentro da célula, e o microfone representará um volume adicional V_m ao volume da mesma V_c . Então, o volume V_c da eq. (1.70) deve ser substituído pelo volume $(V_c + V_m)$ e o modo de ordem zero terá uma amplitude dada por,

$$A_0(\omega) = \frac{i\beta(\gamma-1)Wl}{\omega \left(1 + \frac{i}{\omega\tau_0}\right) (V_c + V_m)} \quad (1.82)$$

A voltagem de saída no microfone, devida à absorção da radiação é dada pela eq. (1.81):

$$V_e(\omega) = P S_{\max} = A_0(\omega) S_{\max}$$

Para $\omega\tau_0 \gg 1$ e, de acordo com a eq. (1.82), essa voltagem será dada por,

$$V_e(\omega) = \frac{i(\gamma-1)V_B}{\omega\gamma P_0 \pi r_0^2 d} \left(\frac{V_m}{V_c + V_m}\right) \beta W l \quad (1.83)$$

Em adição ao sinal gerado, existe o sinal fotoacústico devido ao movimento Browniano (ruído), que é dado por ,

$$|V_{en}(\omega)|^2 = P_n^2 S_{\max}^2, \text{ ou, } |V_{en}(\omega)|^2 = |A_n(\omega)|^2 S_{\max}^2, \quad (1.84)$$

onde $|A_n(\omega)|^2$ é a amplitude do ruído, que de acordo com a eq. (1.73), é dada por

$$|A_n(\omega)|^2 = \frac{4\rho c_o^2 kT}{V_c \omega_m Q_m \left[\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_m^2}\right)^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_m Q_m}\right)^2 \right]} \quad , (1.85)$$

onde, trocamos ω_j por ω_m já que, a frequência de ressonância do microfone deve ser equivalente à frequência do modo j . De forma análoga trocamos Q_j por Q_m .

Se a célula fotoacústica for suficientemente pequena, o volume da célula V_c e a frequência de ressonância do microfone ω_m , devem também ser trocados por,

$$V_c + V_c + V_m \quad e \quad \omega_m + \omega_m \left(1 + \frac{V_m}{V_c}\right)^{1/2}$$

Fazendo-se estas substituições na eq.(1.85) e considerando-se frequências menores que a frequência de ressonância do microfone ($\omega \ll \omega_m$), encontramos,

$$|A_n(\omega)|^2 = \frac{4\rho c_o^2 kT}{\omega_m Q_m V_m \left(1 + \frac{V_m}{V_c}\right)^2}$$

que substituindo na eq.(1.84), obtemos:

$$|V_{en}(\omega)|^2 = \frac{4\rho c_o^2 kT}{\omega_m Q_m V_m \left(1 + \frac{V_m}{V_c}\right)^2} S_{max}^2$$

ou, pela eq.(1.81),

$$|V_{en}(\omega)|^2 = \frac{4\rho c_o^2 kT}{\omega_m Q_m \left(1 + \frac{V_m}{V_c}\right)^2} \left(\frac{V_B}{\gamma d P_o \pi r_o}\right)^2 V_m$$

A razão sinal/ruído é definida como,

$$\left(\frac{s}{n}\right)^2 = \frac{|V_o(\omega)|^2}{|V_{sn}(\omega)|^2}$$

e assim,

$$\left(\frac{s}{n}\right)^2 = \frac{(\gamma-1)^2}{4kT\omega^2 \rho c_o^2} \left(\frac{l}{V_c}\right)^2 V_m \omega_m Q_m \beta^2 W^2$$

ou,

$$\left(\frac{s}{n}\right) = \left[\frac{(\gamma-1)\beta W}{2c_o} \left(\frac{l}{V_c}\right) \sqrt{\frac{V_m Q_m \omega_m}{kT}} \right] \frac{1}{\omega} \frac{1}{\rho^{1/2}} \quad (1.86a)$$

ou ainda, usando a eq.(1.79) e escrevendo $\rho c_o^2 = \gamma P_o$ (apendice 1), teremos,

$$\left(\frac{s}{n}\right) = \left[\frac{(\gamma-1)\beta W}{2} \left(\frac{l\pi r_o^2}{V_c}\right) \sqrt{\frac{Q_m \omega_m}{kT\kappa}} \right] \frac{1}{\omega} \quad (1.86b)$$

O sinal (s/n) pode ser melhorado à baixas temperaturas. O fator $(l\pi r_o^2/V_c)$, na eq.(1.86b), pode ser considerado como um coeficiente de acoplamento entre o microfone e a cavidade fotoacústica. Observamos que, esse acoplamento aumenta com o raio r_o do microfone e diminui com o volume V_c da célula. Portanto, para se obter um sinal adequado, deve-se construir a célula com seção reta aproximadamente igual à do feixe de radiação incidente.

Fazendo-se o deslocamento da origem,

$$\omega \rightarrow \omega - \omega_o \quad e \quad \rho \rightarrow \rho - \rho_o$$

a eq.(1.86a) poderá ser reescrita como,

$$\left(\frac{s}{n}\right) = F(\omega) \frac{1}{(\rho - \rho_0)^{1/2}} \quad (1.86c)$$

ou,

$$\left(\frac{s}{n}\right) = G(\rho) \frac{1}{(\omega - \omega_0)} \quad (1.86d)$$

onde,

$$F(\omega) = \left[\frac{(\gamma-1)\beta W}{2c_0} \left(\frac{l}{V_c}\right) \sqrt{\frac{V_m Q_m \omega_m}{kT}} \right] \frac{1}{(\omega - \omega_0)}$$

e,

$$G(\rho) = \left[\frac{(\gamma-1)\beta W}{2c_0} \left(\frac{l}{V_c}\right) \sqrt{\frac{V_m Q_m \omega_m}{kT}} \right] \frac{1}{(\rho - \rho_0)^{1/2}}$$

Pela eq.(1.86c), observamos que o sinal (s/n) diminui com ρ , para valores de $\rho > \rho_0$ na forma de uma hipérbole do tipo $(y=1/x^{1/2})$. O sinal (s/n) diverge quando $\rho \rightarrow \rho_0$. Todavia, devemos considerar que nenhum sinal pode ser observado quando a concentração gasosa é nula. Assim, o sinal (s/n) deverá aumentar com ρ para valores $\rho < \rho_0$. Concluimos então, que o ponto $\rho = \rho_0$ representa o valor da concentração correspondente à um máximo do sinal fotoacústico $(s/n)_{\max}$. A fig.1.5a, mostra então o comportamento esperado do sinal (s/n) como função da concentração gasosa ρ .

Pela eq.(1.86d), observamos que o sinal (s/n) diminui com ω , para valores $\omega > \omega_0$ na forma de uma hipérbole do tipo $(y=1/x)$. Ou seja, a curva se aproxima do eixo horizontal mais rapidamente do que a curva correspondente à concentração ρ . De forma equivalente ao caso anterior, o sinal (s/n) diverge quando $\omega \rightarrow \omega_0$. Todavia, se a frequência diminui muito, ruídos Johnson passam a ser

significativos⁽¹¹⁾, então a razão (sinal/ruído) terá menores valores. Assim, o sinal (s/n) deverá aumentar com ω , para valores $\omega < \omega_0$. O ponto $\omega = \omega_0$ representa o valor da frequência correspondente à um máximo do sinal fotoacústico $(s/n)_{\max}$. A fig.1.5b mostra, então, o comportamento esperado do sinal (s/n) como função da frequência ω .

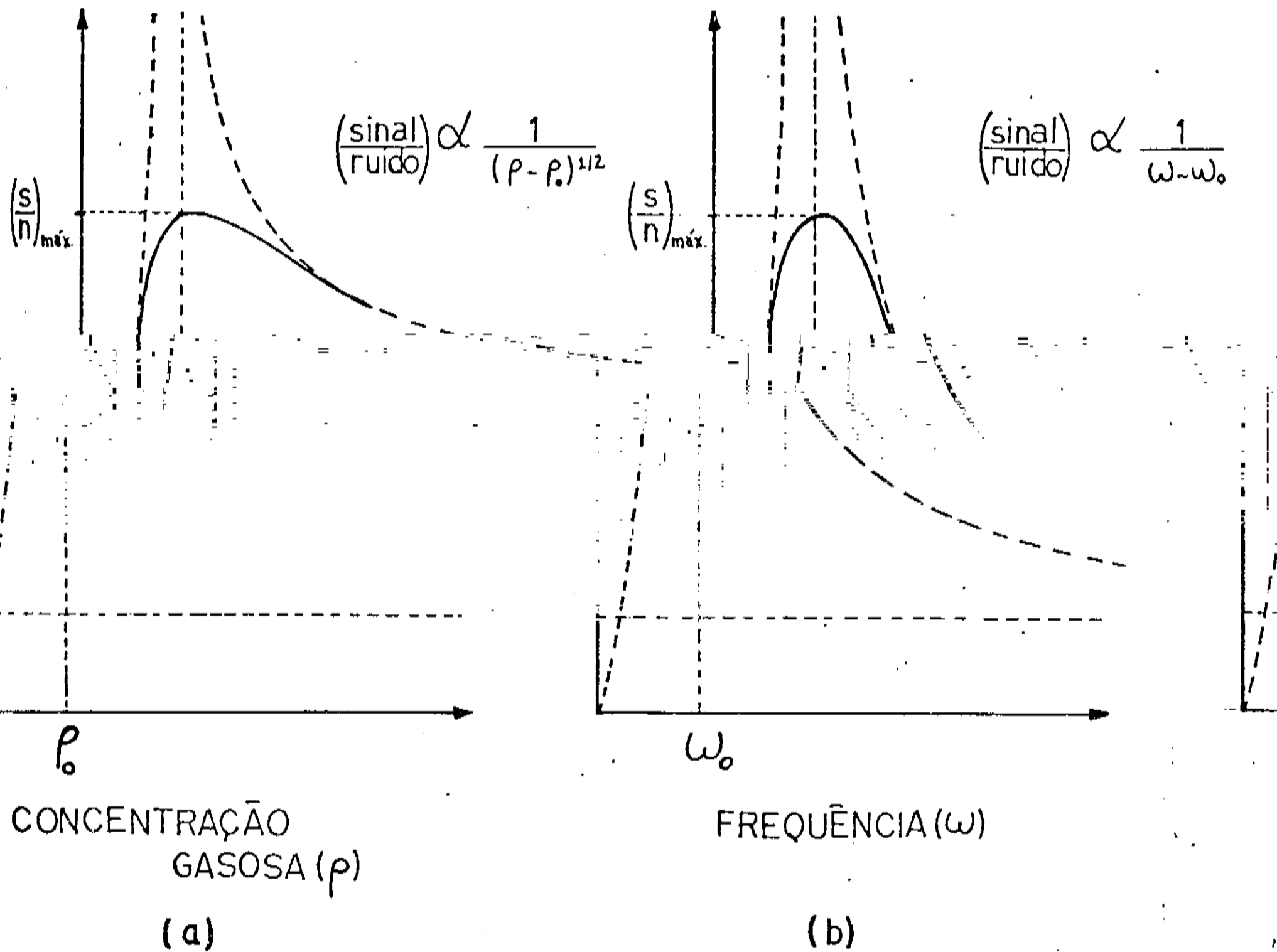


Fig. 1.5 Resultados esperados do sinal fotoacústico como função da concentração gasosa e da frequência.

Cálculos feitos por Kreuzer⁽¹⁴⁾ mostram que, para uma célula de 30 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro, a potência equivalente de ruído (NEP), a qual ocorre quando $(s/n)^2 = 1$, no ar e à

temperatura ambiente é dada por,

$$NEP \sim 10^{-11} \frac{W}{(Hz)^{1/2}} \quad (1.87)$$

A potência absorvida, Wl , nos leva à uma absorção mínima detectável, B_{\min} , dada por,

$$B_{\min} \sim 10^{-12} \frac{W}{cm (Hz)^{1/2}} \quad (1.88)$$

As figs. 1.7, 1.8 e 1.9 mostram, experimentalmente, como o sinal fotoacústico deve variar com a frequência e com a concentração de CO_2 , He e N_2 . A fig. 1.10 mostra a montagem experimental que foi usada para essas medidas. A célula fotoacústica possui 105 mm de comprimento e 20 mm de diâmetro. A linha 9R(24) do laser de CO_2 com potência aproximada de 20 Watts é usada para a excitação das moléculas. Observe que, no caso do CO_2 , o resultado obtido está em boa concordância com os resultados esperados.

A energia da radiação de CO_2 é ineficiente para excitar as moléculas de N_2 e He. Portanto, o sinal fotoacústico observado para esses gases, pode ser considerado aproximadamente, como vindo da janela usada na célula fotoacústica.

A janela usada é de NaCl. A fig. 1.6 mostra como o sinal fotoacústico é observado em sólidos. As altas e baixas pressões na atmosfera próxima à janela, surgem devido às variações térmicas na superfície do sólido.

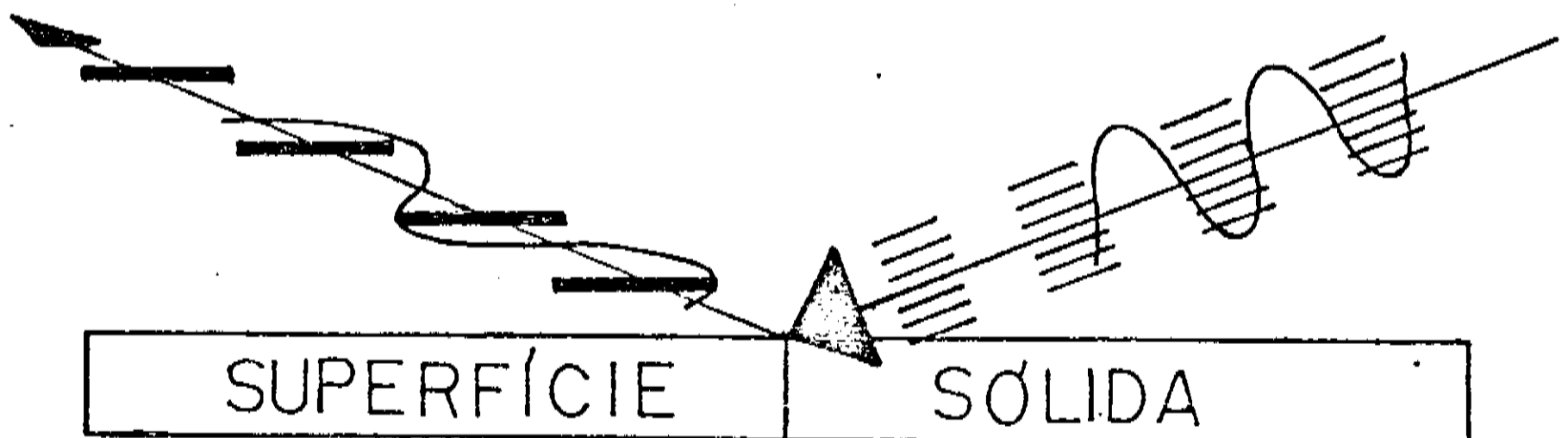
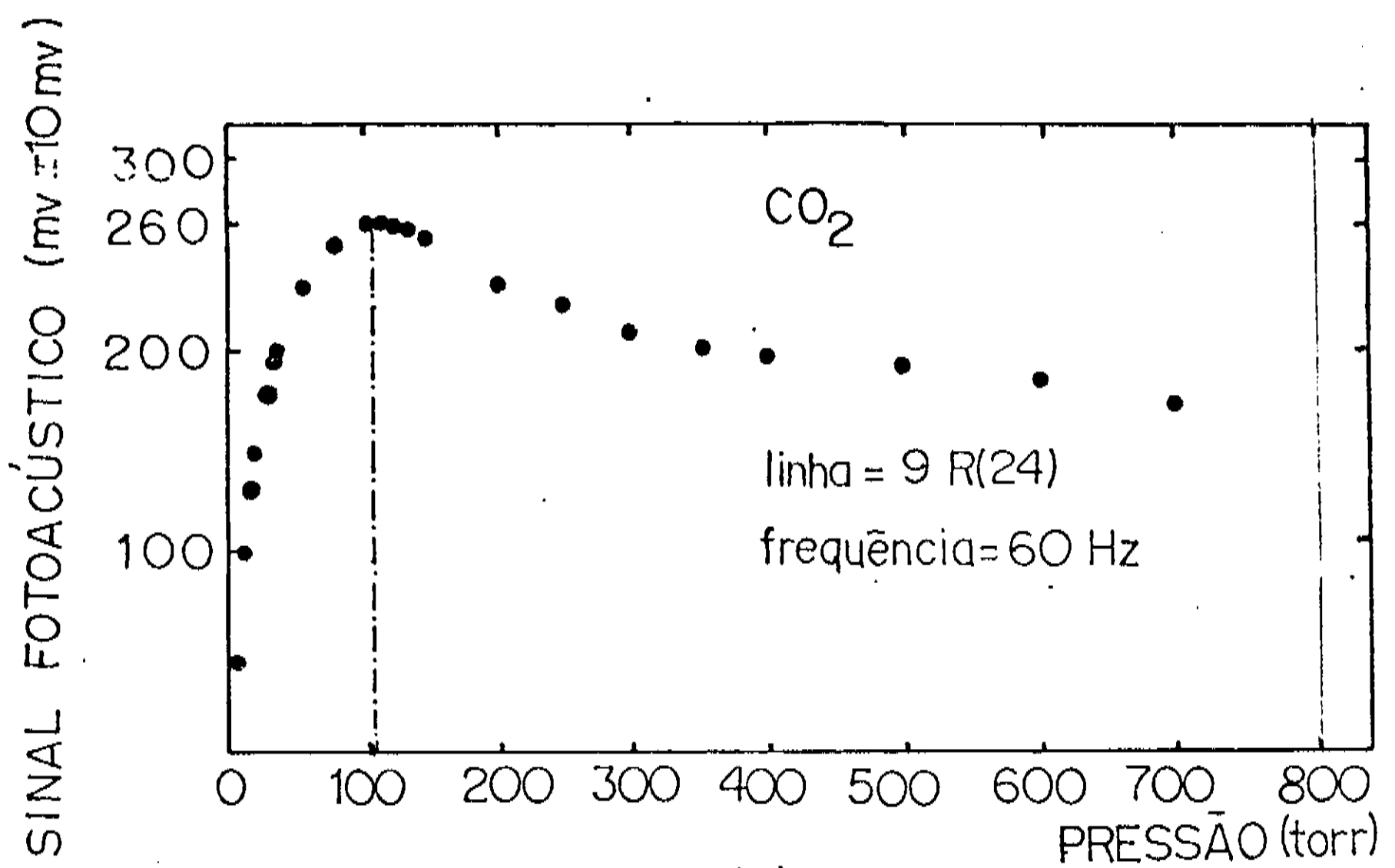
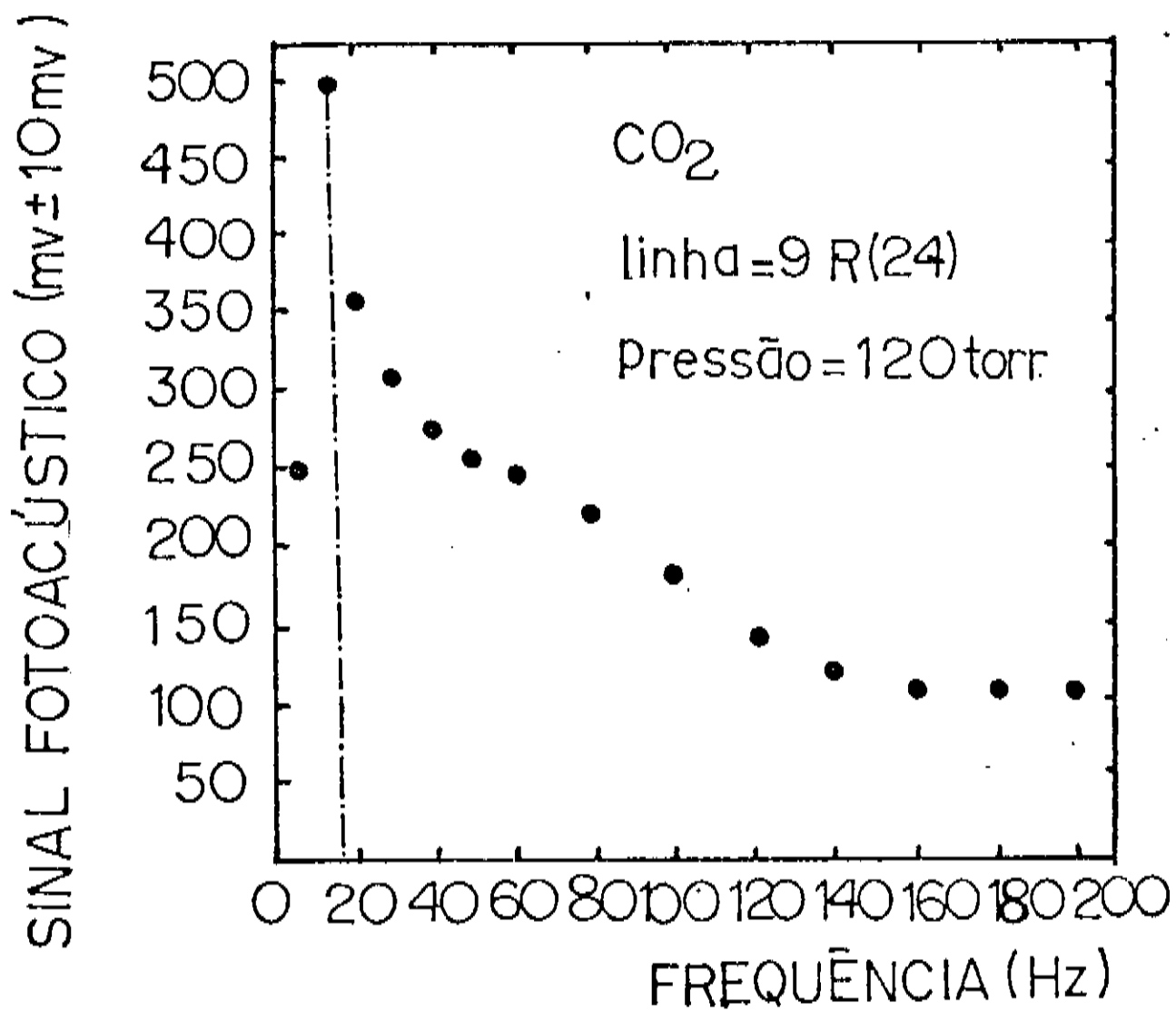


fig. 1.6 Efeito fotoacústico observado em sólidos.

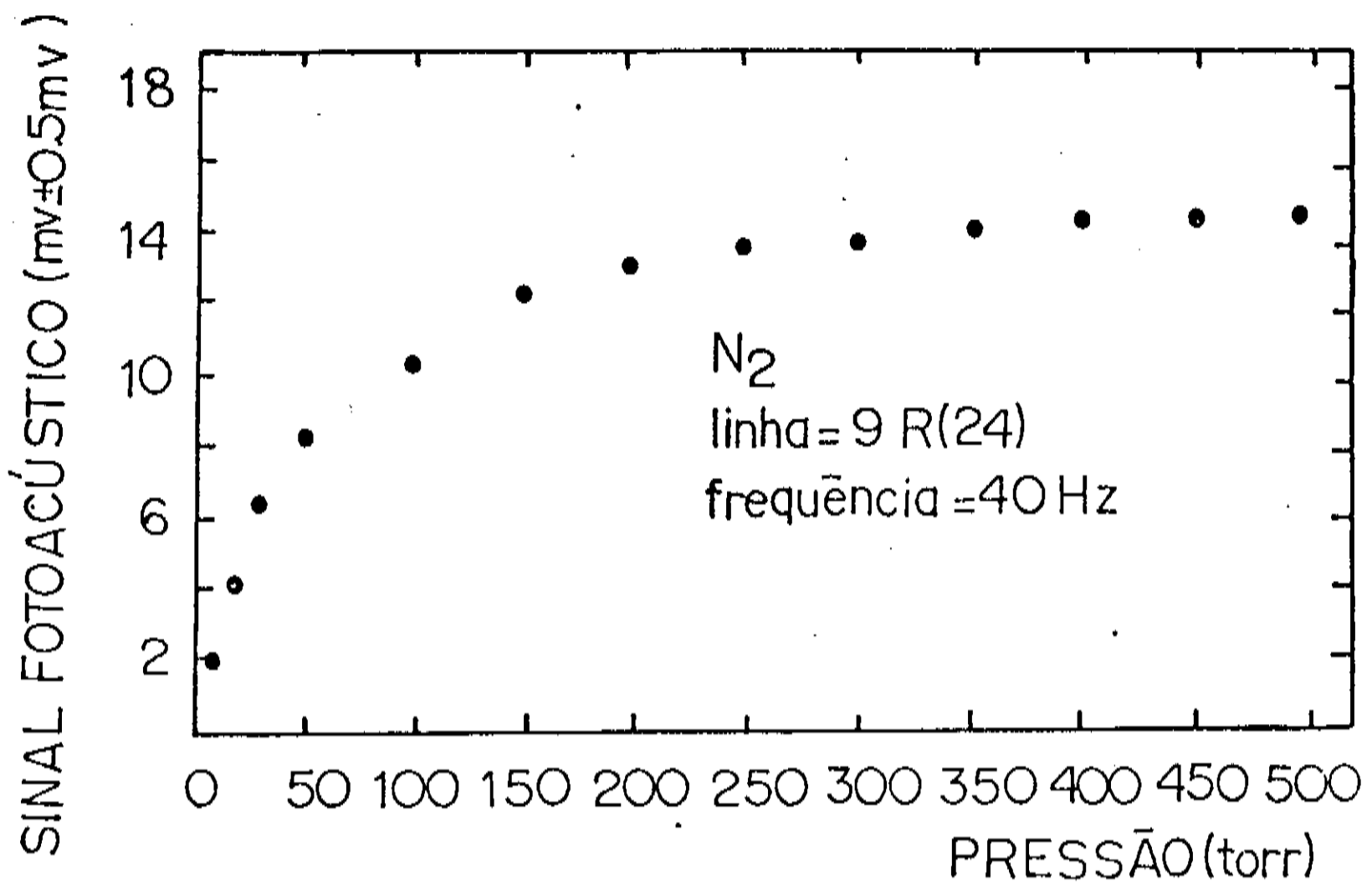


(a)

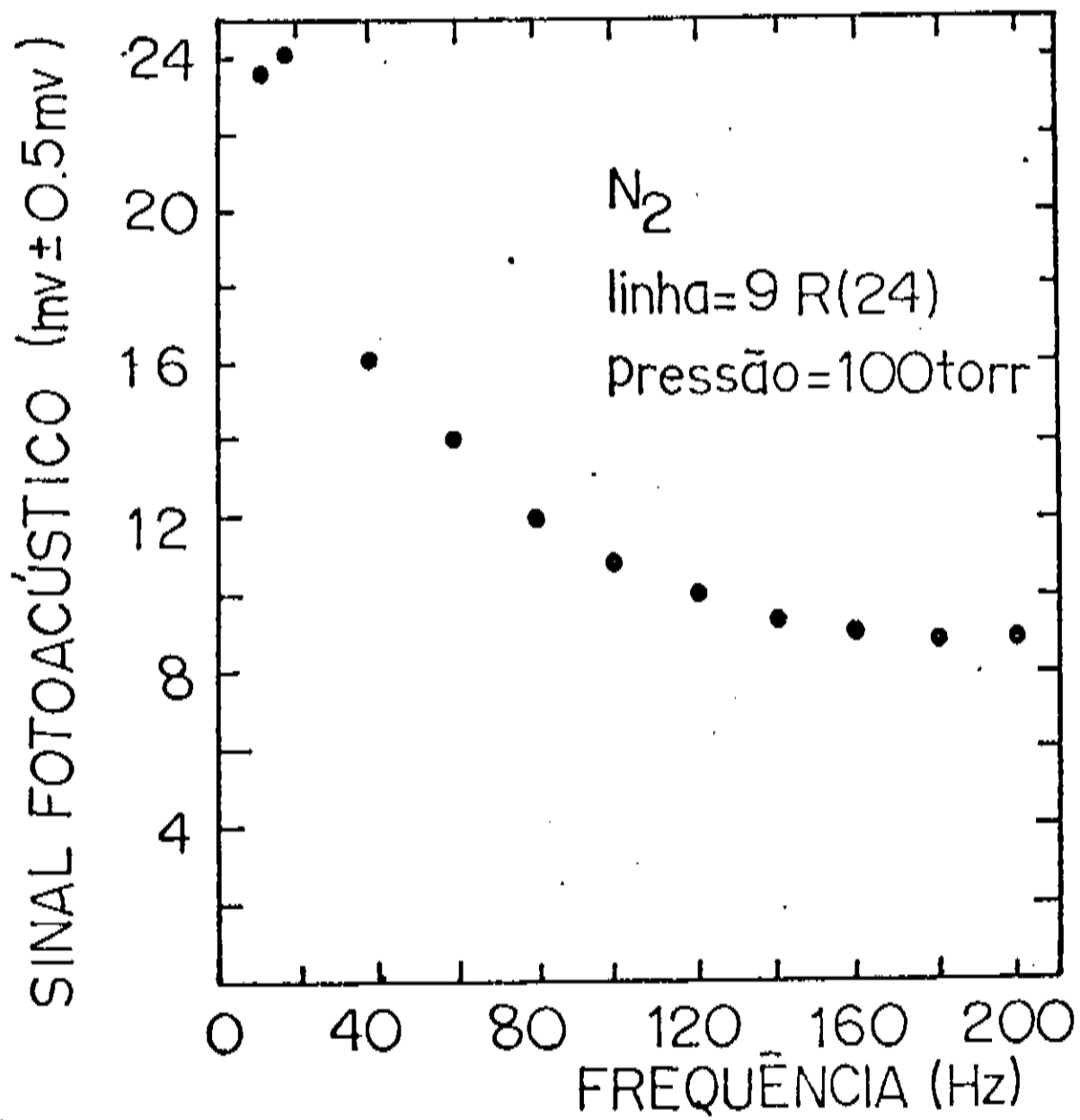


(b)

fig.1.7 Variação do sinal fotoacústico (a) com a pressão, (b) com a frequência para o dióxido de carbono (CO₂).



(a)



(b)

fig.1.8 Variação do sinal fotoacústico (a) com a pressão, (b) com a frequência usando o gás nitrogênio (N_2).

SINAL FOTOACÚSTICO (mv±0.5)

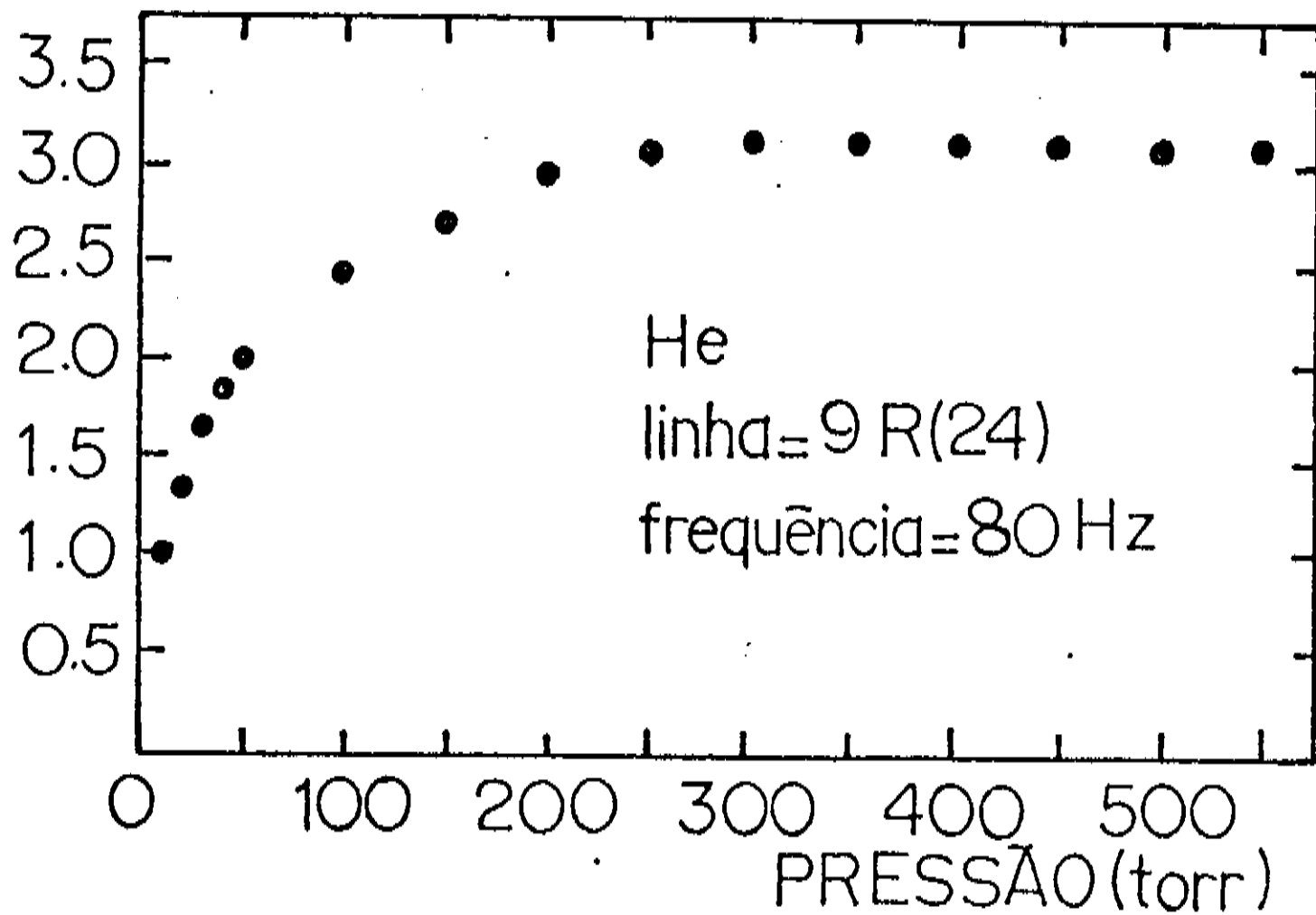
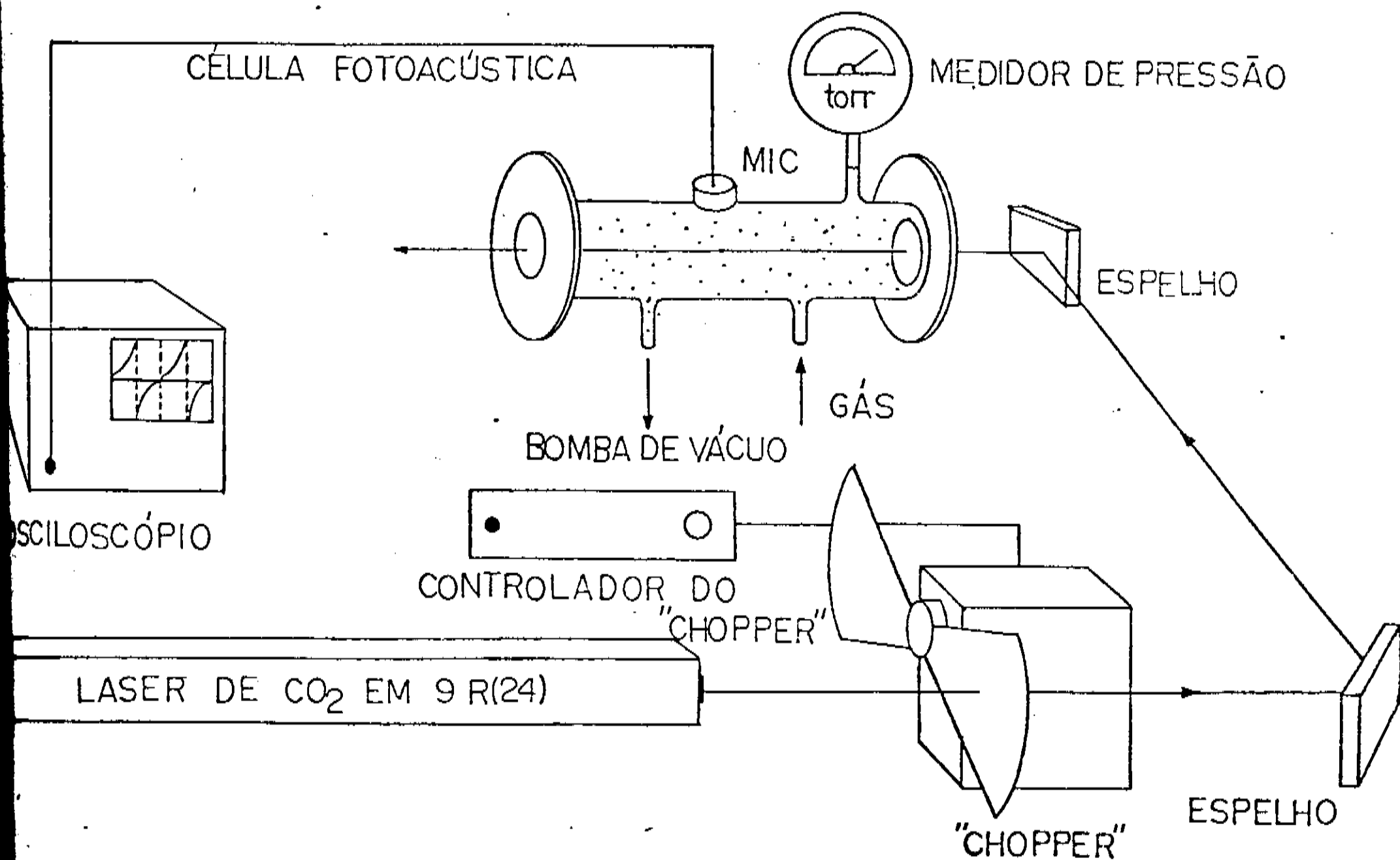


fig.1.9 Variação do sinal fotoacústico com a pressão usando o gás Hélio (He).



1.7 Perdas acústicas na célula.

As principais perdas acústicas que ocorrem em uma célula fotoacústica contendo uma amostra gasosa, são por condução térmica e viscosidade. Essas perdas podem ser separadas em perda superficial e volumétrica^[10]. A perda superficial ocorre na região próxima às paredes da célula. Essa região pode ser considerada como tendo duas camadas, uma de espessura l_v , associada ao efeito de viscosidade, e uma de espessura l_h , associada ao efeito de condução térmica, sendo que,

$$l_v = \left(\frac{2\eta}{\omega\rho_0} \right)^{1/2}, \quad (1.89)$$

e,

$$l_h = \left(\frac{2k}{\rho_0\omega c_p} \right)^{1/2}, \quad (1.90)$$

onde η é a viscosidade, k é a condutividade térmica, ρ_0 é a densidade, c_p é o calor específico à pressão constante e ω é a frequência acústica.

A natureza física dessas duas perdas pode ser entendida pelas condições de contorno sobre as paredes da célula. Como a condutividade térmica da parede é maior do que a do gás, próximo às paredes a temperatura do gás é constante e, portanto, expansões e contrações associadas com a onda acústica ocorrem em condições isotérmicas. Por outro lado, contrações e expansões longe das paredes são adiabáticas. Perdas acústicas de conduções térmicas ocorrem na região onde o gás é parcialmente adiabático e parcialmente isotérmico.

A componente tangencial da velocidade acústica, nas superfícies das paredes é zero por causa da viscosidade, enquanto que, longe das paredes é proporcional ao gradiente da pressão acústica. A perda superficial total, L_s , é dada por,

$$L_{aj} = |A_j|^2 \int \left(\frac{1}{2} R_v |v_{tj}|^2 + \frac{1}{2} R_h |P_j|^2 \right) ds \quad (1.91)$$

onde,

$$R_v = \left(\frac{1}{2} \eta \omega \rho_0 \right)^{1/2} \quad e \quad R_h = \frac{\gamma-1}{\rho_0 c_0^2} \left(\frac{k\omega}{2\rho_0 c_v} \right)^{1/2} \quad (1.92)$$

e, v_t é a velocidade tangencial longe das paredes.

A perda volumétrica é devida, simplesmente, à energia térmica que surge quando a onda acústica atravessa o meio, que é caracterizado por um valor de viscosidade e condução térmica, e é dada por,

$$L_{vj} = |A_j|^2 \left(\frac{\omega_j}{\rho_0 c_0^2} \right)^2 \left[(\gamma-1) \frac{k}{2c_p} + \frac{2\eta}{3} \right] V_c \quad (1.93)$$

O fator de qualidade Q , do modo j , é definido por,

$$Q_j = \omega_j \frac{\text{energia armazenada no modo } j}{\text{razão de perda de energia no modo } j}$$

ou,

$$Q_j = \omega_j \frac{E_j}{L_{aj} + L_{vj}} \quad (1.94)$$

onde a energia acústica armazenada no modo j , E_j , é definida por,

$$E_j = \frac{V_c |A|^2}{\rho_0 c_0} \quad (1.95)$$

A viscosidade e a condução térmica não são as únicas perdas que ocorrem numa célula fotoacústica. Outras perdas ocorrem através da reflexão da onda, perdas resultante da própria superfície das paredes e perdas resultante do material do diafragma do microfone. Essas perdas podem ser reduzidas na escolha do material que será usado na construção da célula fotoacústica.

1.8 O detector e o sistema de amplificação acústico

1.8.1 O microfone

O detector usado nos trabalhos com o efeito fotoacústico em gases é, como já vimos, um microfone condensador que pode ser, por exemplo, do tipo eletrôto. Microfones são dispositivos bastante sensíveis à variação de temperatura, volume e pressão dentro da célula fotoacústica. Microfones condensadores são constituídos de um diafragma muito fino de metal ou de plástico dielétrico metalizado e de uma rígida placa condutora.

Se uma carga é aplicada a um microfone por uma fonte externa dc, a modulação capacitiva causada por uma pressão sonora induz uma carga nas placas, produzindo um fluxo de corrente entre elas. O sinal no microfone depende, portanto, de sua capacitância, da pressão sonora induzida e da magnitude da voltagem aplicada. O sinal é, também, inversamente proporcional a capacitância total do circuito. Isto significa que a capacitância, do microfone, do amplificador ou, qualquer outra, devem ser de menores valores possíveis.

Na fig.1.11, observamos um circuito de um microfone condensador⁽¹⁵⁾. A voltagem de saída, $V_o(t)$, é definida como,

$$V_o(t) = \frac{\Delta C(t)}{C_m} = V_B \frac{i\omega RC}{1 + i\omega RC} \quad (1.96)$$

onde γ_B é a voltagem de "bias", $C(t)$ é a variação na capacitância devido à flutuações na pressão sonora, C_m é a capacitância do microfone e, C e R são, respectivamente, a capacitância e a impedância total do circuito, dadas por,

$$C = C_m + C_i + C_a \quad (1.97)$$

e,

$$R = \frac{R_i R_c}{R_i + R_c} \quad (1.98)$$

onde, C_i e R_i são, respectivamente, a capacitância e a impedância do pré-amplificador, C_a representa outras possíveis capacitâncias no circuito e R_c é a impedância de carga.

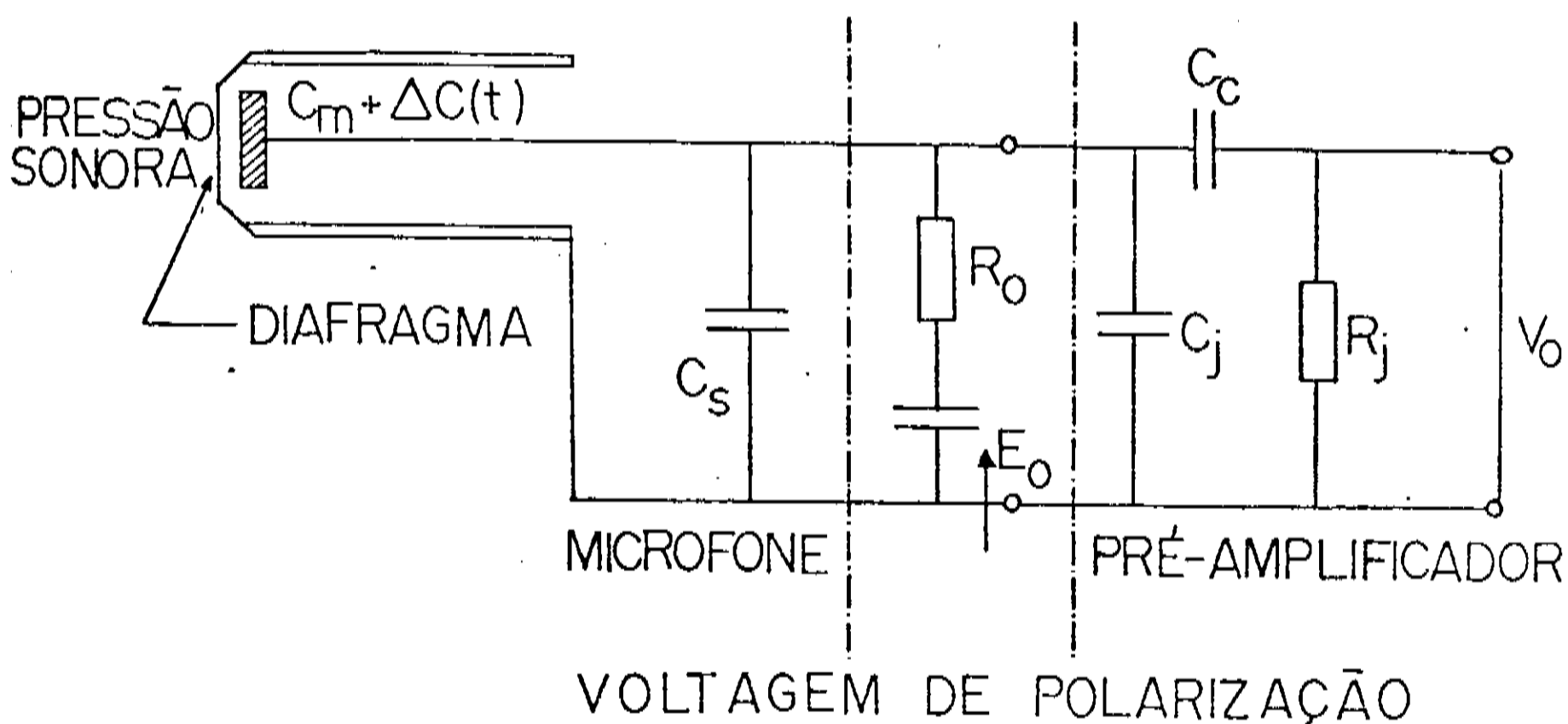


fig.1.11 Esquema eletrônico de um microfone condensador.

A sensibilidade do microfone é definida por,

$$S = \frac{\gamma_o(t)}{\Delta P(t)} \quad (1.99)$$

onde, $\Delta P(t)$ é a variação na pressão sonora com o tempo.

Podemos considerar dois diferentes casos:

i- $\omega RC \gg 1$.

Neste caso, observando a eq.(1.96), a sensibilidade S do microfone, deverá ser reescrita como,

$$S \approx S_0 \gamma_B \left(\frac{C_m}{C} \right) \quad (1.100)$$

onde,

$$S_0 = \frac{\Delta C(l)}{C_m \Delta P(l)}$$

é a sensibilidade do circuito aberto. Assim, à altas frequências, a sensibilidade diminui com a capacitância total do sistema. Para se conseguir uma boa sensibilidade, o sistema (pré-amplificador + microfone) deve ser o menor possível, pois assim haverá uma considerável redução no valor de C .

ii- $\omega RC \ll 1$.

Neste caso, teremos,

$$S \approx S_0 \gamma_B i\omega RC_m \quad (1.101)$$

Então, à baixas frequências, a sensibilidade é proporcional à frequência e a impedância do sistema. Para se conseguir uma boa sensibilidade, a impedância do pré-amplificador deve ser a maior possível ($>10^8$). Sensibilidades típicas, consideradas boas, são da ordem de 1.0 a 5.0 mv/ μ bar à pressão de 1.0 dyna/cm².

1.8.2 O amplificador "lock-in"

Basicamente, um "lock-in" é um voltímetro ac de fase sensi-

vel que compara um sinal de entrada com uma referência para produzir um sinal de saída dc, cujo nível é proporcional ao sinal de entrada com mesma frequência e em fase com a referência. O "lock-in" pode medir a amplitude de um sinal de nível baixo encoberto por um ruído de fundo. A capacidade de um "lock-in" de revelar sinais encobertos por ruídos depende de diversos fatores, um "lock-in" simples pode medir sinais encobertos por ruídos 20000 vezes maiores do que a amplitude desse sinal.

A parte mais importante de um amplificador "lock-in" é o detector de fase sensível, o qual pode ser representado por uma chave eletrônica inversora como é mostrado na fig.1.12.

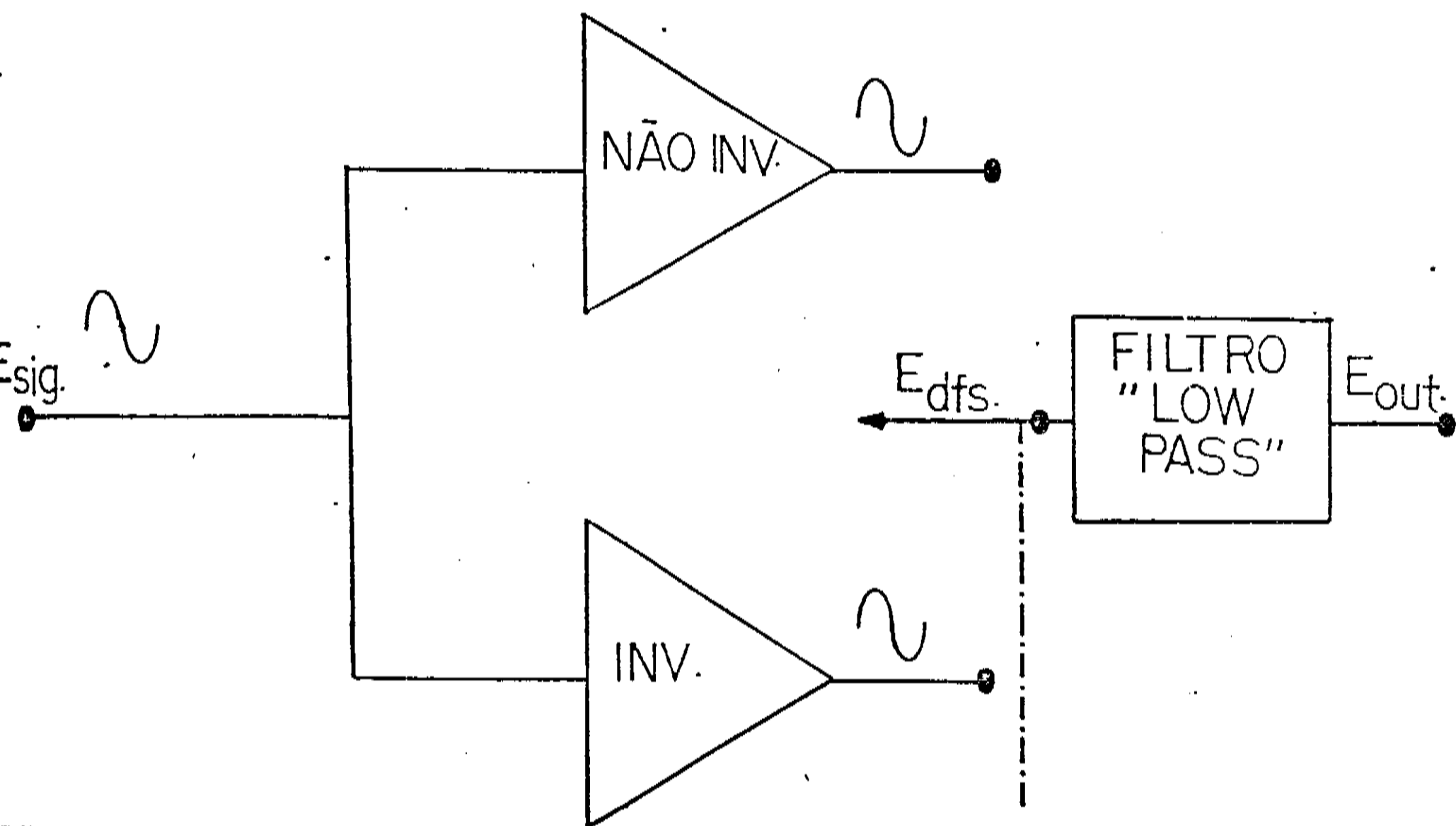


fig.1.12 Detector de fase sensível de um "lock-in".

O sinal a ser medido E_{sig} , que inclui o sinal de interesse e o ruído de fundo associado, é ampliado nos terminais de entrada da chave eletrônica. A operação da chave é sincronizada por um sinal de referência E_{ref} , o qual tem a forma de uma onda quadrada ocorrendo exatamente na mesma frequência do sinal de interesse.

Na fig.1.13 observamos as formas de onda dos sinais, de interesse, de referência e de saída.

SINAL MEDIDO E_{sig}

SINAL DE REFERÊNCIA E_{ref}

SAÍDA DE FASE SENSÍVEL E_{dfs}

SINAL DE SAÍDA E_{out}

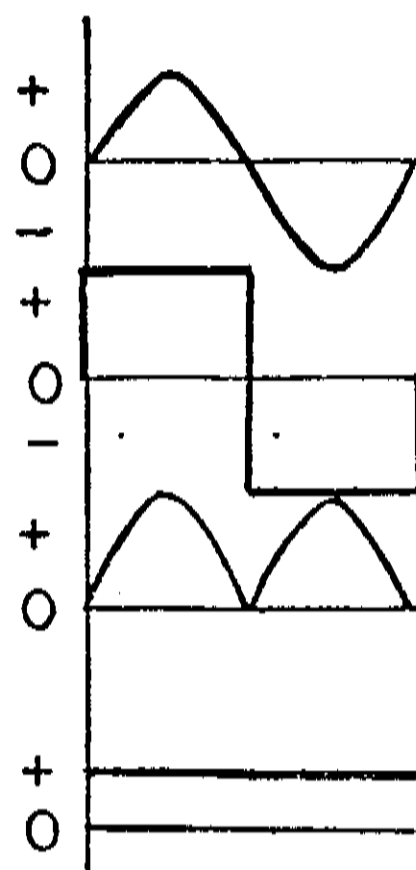


fig.1.13 relação entre os sinais E_{sig} , E_{ref} , E_{dfs} e E_{out} .

Durante o primeiro semi-ciclo, o sinal de referência é de polaridade positiva, o qual conduz a chave eletrônica para sua posição normal. Durante o segundo semi-ciclo, o sinal de referência é de polaridade negativa, o qual conduz a chave eletrônica para sua posição inversa. Durante este período, o sinal de interesse é também de polaridade negativa. A chave eletrônica em sua posição inversa, inverte a polaridade dos sinais. O sinal aparece na saída da chave também com polaridade positiva. Com o decorrer desse processo o "lock-in" produz uma saída de não filtrada que representa o sinal de entrada retificado em onda completa. Esse sinal retificado tem um valor médio que pode ser obtido fazendo-se com que ele passe através de um filtro "low-pass". Como esse valor médio é diretamente proporcional ao sinal de entrada, ele pode ser usado para calibrar qualquer instrumento de leitura.

FONTES DE RADIACAO. O LASER DE CO₂

2.1 Introducao

As radiações são de natureza eletromagnética e todas elas têm a mesma velocidade c_0 no vácuo. Diferem entre si apenas pelo comprimento de onda e, portanto, pela frequência, o que significa serem diferentes as fontes que lhes dão origem e os instrumentos de medida mais apropriados para identifica-las. O espectro eletromagnético não têm limites, superior e inferior, definidos. As regiões indicadas na fig. 2.1, representam intervalos de frequência, dentro dos quais existe um conjunto comum de técnicas experimentais, usando fontes e detectores idênticos.

As fontes de radiação podem ser *coerentes* e *incoerentes*. As fontes *coerentes* são caracterizadas por valores altos de radiancia espectral (potência por unidade de área por ângulo sólido e por unidade de largura de linha óptica):

$$\sim 10^{10} \text{ mw/mm srnm}$$

As fontes *incoerentes* possuem valores pequenos de radiancia espectral:

$$\sim 10^{-9} \text{ a } 10 \text{ mw/mm}^2 \text{ srnm}$$

Em fotoacústica é a absorção da radiação eletromagnética que dá origem ao sinal acústico. Todavia, é importante ressaltar que o sinal fotoacústico poderia ser gerado através da absorção de outras energias, tais como a absorção de partículas (elétrons ou íons). Ignoraremos qualquer fonte de energia exceto a eletromagnética e restringiremos nossas discussões somente à fontes de excitação óptica compreendida na região (UV a IV).

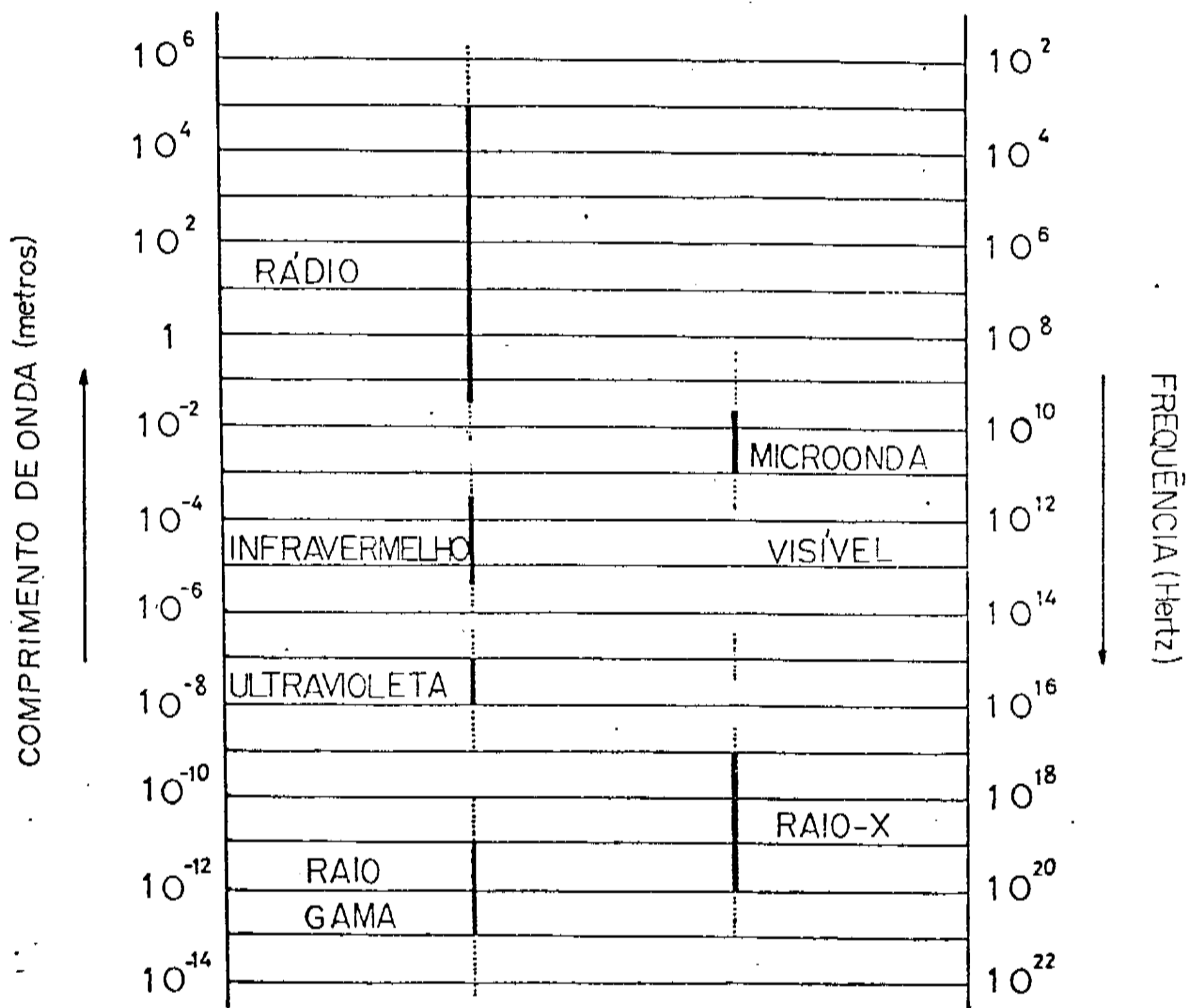


fig.2.1 Espéctro eletromagnético.

As fontes de radiação descritas neste capítulo são aquelas de interesse primário dos investigadores que estudam a técnica fotoacústica em gases. Todavia, a maioria dessas fontes são igualmente aceitáveis no estudo de líquidos e sólidos.

2.2 Fontes incoerentes

2.2.1 Proximo ao ultravioleta

Nessa seção estaremos concentrados nas fontes incoerentes convencionais de radiação óptica na região espectral de 0.1 a 1.0 μm ^(16,17,18,19).

As fontes incoerentes se subdividem em duas categorias: Fontes incandescentes e fontes arco.

A emissão de uma fonte incandescente é equivalente a uma radiação emitida por um corpo negro a uma dada temperatura. De acordo com a lei de Stefan-Boltzmann ⁽²⁰⁾, a energia total emitida por unidade de área de uma fonte de corpo negro é proporcional à quarta potência de sua temperatura. A distribuição espectral da radiação de um corpo negro, dada pela conhecida fórmula de Planck:

$$f(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \left[\frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \right]$$

onde h é a constante de Planck, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, c e ν são, respectivamente, a velocidade e a frequência da radiação, é mostrada na fig.2.2.

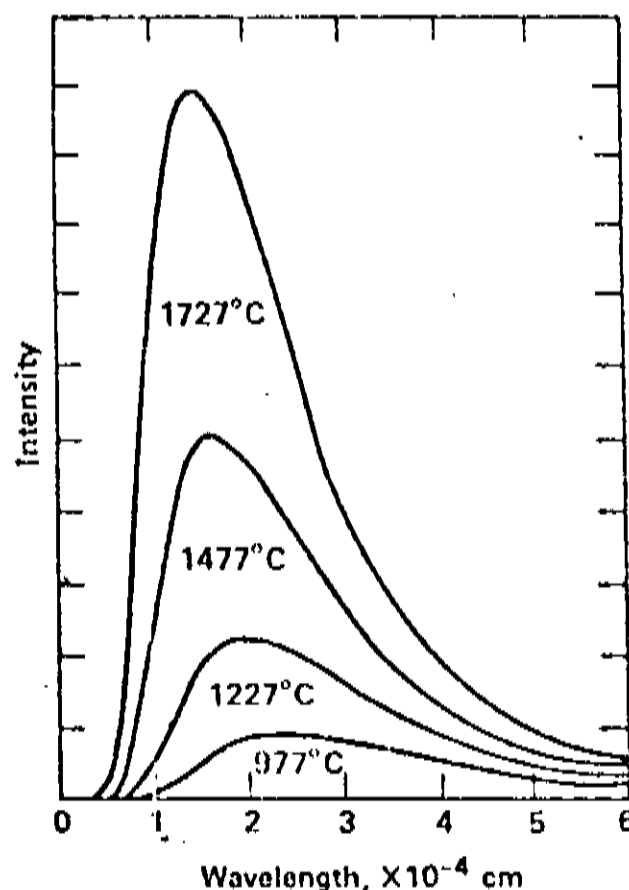


fig.2.2 Distribuição espectral da radiação do corpo negro à várias temperaturas.

O primeiro experimento fotoacústico, realizado por Bell em 1880 e 1881, utilizava o sol, que é uma fonte incandescente. O sol emite sobre a terra uma radiação espectral contínua no intervalo de 300 nm a $1.0\mu\text{m}$ ⁽²⁴⁾.

Dentre as fontes fabricadas pelo homem, a lâmpada de tungstênio é uma das mais simples, econômica e, além disso, é uma fonte de radiação que opera nas regiões do visível e infravermelho. O filamento de tungstênio padrão está guardado em uma envoltória de quartz e opera à temperatura de 300K. A adição de um gás halogênio reduz a taxa de vaporização do tungstênio e prolonga a vida da lâmpada a 1000 horas ou mais sem alterar as características espectrais.

Radiações ópticas podem também ser obtidas de um arco que aparece quando uma corrente elétrica passa através de um gás ou vapor. Os gases são colocados em uma envoltória de vidro ou quartz à pressões que variam de poucos militorr até centenas de atmosferas. Nos arcos à baixa pressão domina a característica discreta da radiação. Uma banda contínua do espéetro é possível com certos gases sob alta pressão. Operações em altas pressões podem resultar altas eficiências luminosas. A emissão das fontes de arco à altas e baixas pressões apresentam uma desuniformidade na seção reta do arco, com máxima intensidade perto do catodo e ao longo do seu eixo.

Uma das mais antigas fontes de radiação óptica é o arco de uma lâmpada de carbono. Esse arco é criado quando uma descarga elétrica aberta ocorre entre dois eletrodos de carbono no ar. Comparada às modernas lâmpadas de arco, a lâmpada de carbono é menos eficiente e têm uma vida de poucas horas. Seu espectro é contínuo com uma banda de emissão perto de 388nm.

Uma lâmpada de mercúrio a alta pressão é uma fonte intensa de radiação com multilinhas entre 230 e 650 nm. Essa fonte não é muito usada por ser seu espectro de emissão dominado por linhas e não por um contínuo.

A mais popular fonte incoerente na espectroscopia fotoacústica é a lâmpada de xenônio à alta pressão. Essa lâmpada opera a uma pressão de 50 a 70 atm e emite eficientemente intensas radiações na região de 230 a 2000 nm. O espectro de emissão é funda-

mentalmente um contínuo, com somente poucas linhas intensas entre 800 e 1000nm. A fig. 2.3⁽²²⁾ mostra o espectro de emissão típico para uma lâmpada de xenônio à alta pressão.

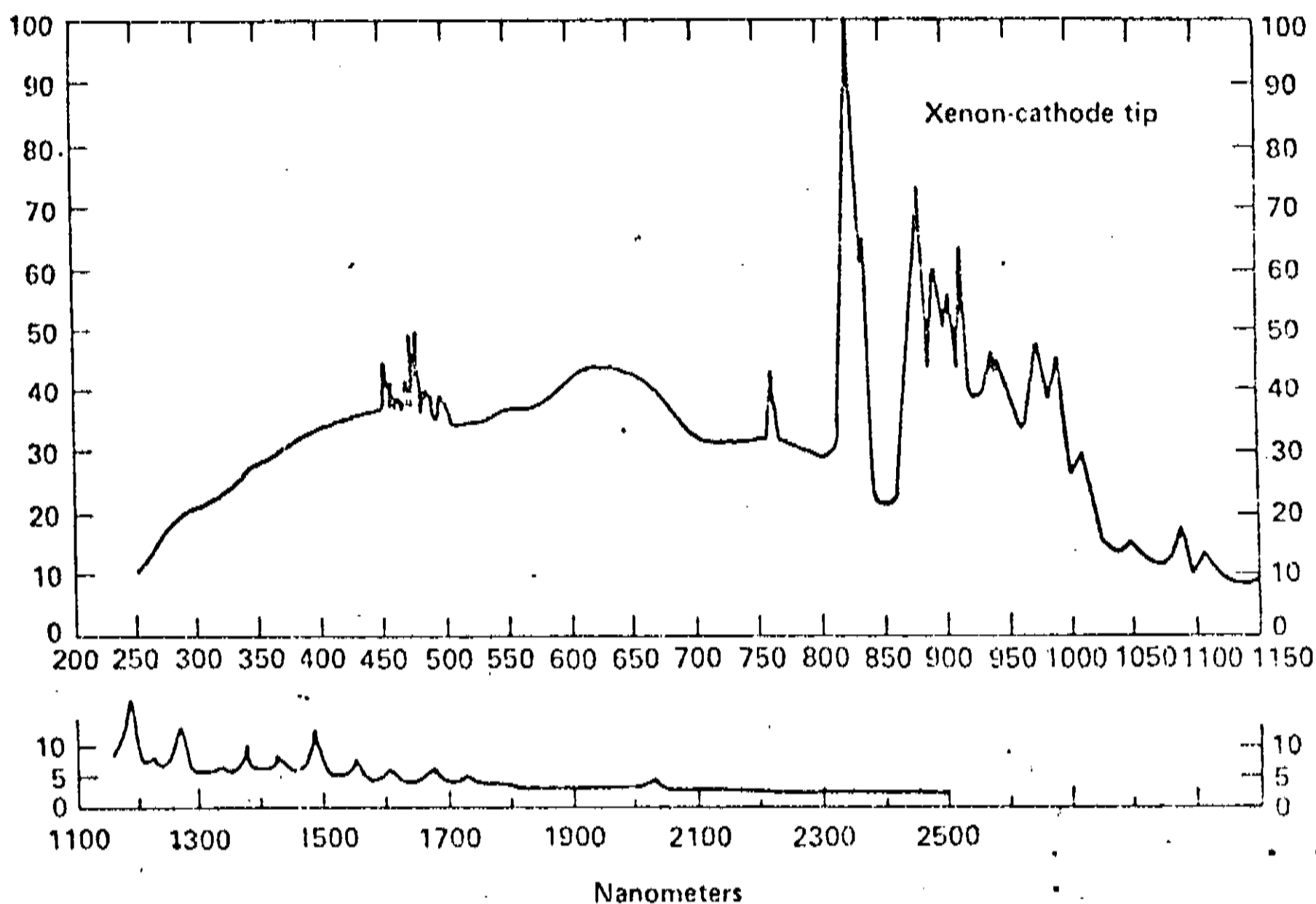


fig. 2.3 Espectro de emissão do arco da lâmpada de xenônio à alta pressão⁽²²⁾.

É muito difícil encontrar uma fonte intensa de radiação abaixo de 230 nm, e aquelas que existem cobrem somente um pequeno intervalo espectral. As lâmpadas de arco de hidrogênio e deutério mostram um contínuo razoavelmente intenso entre 165 e 250 nm. Lâmpadas capilares com gases nobres⁽²³⁾, e lâmpadas de microondas que operam à 2.45 GHz também mostram intensidades moderadas abaixo de 200 nm.

Assim, em geral, existem várias fontes boas de radiação incoerente no intervalo de 230 a 1000 nm. Essas fontes são compactas, confiáveis e relativamente baratas. Emissões de comprimentos de onda menores do que 230 nm é menos intensas e requer o uso de vá-

2.2.2 Infravermelho

A maioria das fontes incoerentes que operam na região do infravermelho do espectro óptico, são incandescentes. Uma exceção é o arco da lâmpada de carbono, onde é observado também a região do próximo ao ultravioleta.

Para o arco da lâmpada de carbono, a distribuição espectral da radiação emitida depende da região do arco, da potência de dissipação, e da natureza do carbono⁽¹⁷⁾. Tipicamente, o espectro do arco da lâmpada de carbono é equivalente a de um corpo negro operando no intervalo de temperatura entre 4000 e 5000K. O arco dessa lâmpada pode fornecer uma intensa radiação infravermelha abaixo de 20 μm .

A dificuldade com as lâmpadas de carbono na espectroscopia é no seu curto tempo de vida e nas frequentes flutuações na intensidade do arco.

Uma fonte infravermelha muito comum e barata é a lâmpada de tungstênio. Essa lâmpada opera como um corpo negro com temperatura próxima aos 3000K. Ela não é tão brilhante quanto a lâmpada de carbono, mas pode ser construída em configurações mais convenientes para ser usada como fonte espectroscópica.

Uma fonte com boa estabilidade usada na região do infravermelho em comprimentos de onda acima de 30 μm , é o global. Essa fonte é formada por uma barra de silício aquecida eletricamente. Tipicamente essas fontes são operadas à temperaturas relativamente baixas (\sim 1200K). Por causa de sua baixa temperatura, a fonte global possui geralmente uma área relativamente grande para garantir suficiente intensidade. O global pode ser usado no infravermelho com comprimentos de onda acima de 30 μm .

Uma fonte mais eficiente para as regiões do infravermelho próximo e intermediário é o "Nerst Glower"⁽²⁴⁾. Ela é formada por um tubo cilíndrico de óxido refratário constituído por uma mistura de zircônio, ítrio e tório. Como o refratário é um não condutor à temperatura ambiente, o tubo deve ser primeiramente aqueci-

do por uma fonte auxiliar antes de ser operado. As fontes "Nernst Glower" operam numa temperatura aproximada de 1700K sendo, portanto, mais intensas do que os globars em comprimentos de onda abaixo dos 14 μm . Acima de 14 μm , os globars são mais intensos e ambos à 1200K fornecem mesma intensidade em comprimentos de onda acima dos 10 μm .

2.3 Fontes coerentes

2.3.1 O laser

Vimos que as fontes coerentes possuem valores grandes para a radiância espectral ($\sim 10^{10} \text{ mw/mm}^2 \text{srnm}$). Este tipo de comportamento é caracterizado, fundamentalmente, por radiações lasers. Nessas radiações observamos uma largura de linha extremamente estreita e um feixe bastante colimado.

De uma forma simples, um laser é um oscilador óptico, e como qualquer oscilador eletrônico, mostra um ganho característico. O ganho em frequências ópticas no meio ativo do laser, ocorre se o laser possuir dois estados entre os quais as transições ópticas são permitidas, e se o estado superior tem um população momentaneamente maior do que o estado inferior (inversão de população). Os dois estados envolvidos podem ser eletrônico, vibracional ou rotacional. Emissões lasers tem sido observadas em sólidos, líquidos e gases, nas regiões ultravioleta, infravermelha e visível.

Para criar a inversão de população, o meio ativo do laser deve ser bombeado de várias formas diferentes, tais como descarga elétrica, excitação óptica com lâmpadas ou outros lasers, processos de colisões com moléculas excitadas, reações químicas exotérmicas e excitação por feixes eletrônicos.

Em geral, o ganho de um laser cobre somente um pequeno intervalo espectral. Dentro desse intervalo pode ser encontrado diversas oscilações lasers. Essas oscilações possuem ganhos bastante elevados pois sofrem interferências do tipo construtivo dentro da cavidade laser, satisfazendo a relação ($l = m\lambda/2$), onde l é o

comprimento da cavidade, m é um número inteiro e λ é o comprimento de onda do laser. A frequência ressonante é, assim, dada por $(\nu = mc/2l)$, onde c é a velocidade da luz.

Os lasers de gás ou vapores à baixa pressão, mostram poucos modos de radiação por causa de suas estreitas largura de linha. Por outro lado, lasers de corantes ou sólidos, possuem uma largura de linha bastante extensa e, portanto podem mostrar uma grande quantidade de modos.

Além da alta pureza espectral, o feixe laser possui também alta coerência espacial (alto grau de focalização e colimação). A coerência espacial existe pelo fato dos modos serem quantizados, na cavidade do laser, tanto nas direções longitudinais quanto transversais.

Pela alta pureza espectral e excelente coerência espacial, era de se esperar que os lasers fossem fontes ideais de radiação em experiências fotoacústicas. Entretanto, os lasers operam somente com poucos comprimentos de onda discretos ou, se possuem um contínuo, são extremamente caros. Os lasers mais populares que operam na região óptica do visível são: laser de He-Ne, laser de ruby, laser de Nd:YAG e laser de argônio.

Uma fonte promissora com radiação coerente sintonizável em uma extensa região do espectro eletromagnético, é o laser de corante ("dye laser"). Esses lasers podem ser continuamente sintonizáveis numa região entre 340 e 1200 μm com uma largura de linha menor que 1.0 nm⁽²⁵⁾. Neles podem ainda ser usados elementos ópticos como, por exemplo, uma grade de difração para aumentar o seu grau de resolução⁽²⁶⁾. O intervalo de sintonia, a pureza espectral e a coerência espacial do laser de corante faz dele uma excelente fonte para espectroscopia fotoacústica de alta resolução.

2.3.2 Lasers que operam na região infravermelha

A maioria das moléculas mais importantes tem banda vibracional na região entre 1.0 e 30 μm do infravermelho. Nessa região existem os lasers sintonizáveis e de frequências fixas. Um laser sintonizável continuamente pode variar de 1.0 cm^{-1} por vez e pos-

suir um intervalo de sintonia total de várias centenas de cm^{-1} . Um laser de frequência fixa pode ser sintonizado linha a linha através de um intervalo de 100 cm^{-1} , mas é sintonizável continuamente somente em uma única linha permitida (normalmente menor que 0.01 cm^{-1}) por vez. Por essa razão, lasers de frequências fixas tem uso limitado em espectroscopia fotoacústica, pois suas linhas raras vezes estão dentro da banda de absorção da molécula usada como amostra.

Lasers de frequências fixas normalmente possuem mais potência do que os lasers sintonizáveis e assim, produzem sinais fotoacústicos de maiores intensidades em amostras gasosas.

A tab.2.1 mostra alguns parâmetros dos mais importantes lasers infravermelhos sintonizáveis⁽²⁷⁾.

fontes sintonizáveis	intervalos de comprimentos de onda (μm)	potências (Watts)	
		CW	pulsado
geradores de frequência	1.0 a 30	10^{-6}	10^5
osciladores de parâmetros ópticos	1.0 a 3.5 (LiNbO_3) 1.2 a 8.5 (Ag_3AsS_3) 8.0 a 12 (CdSe)		10^5
lasers de diodos semicondutores	1.0 a 30	10^{-9}	10
lasers raman "spin-flip"	3.0 (HF bombeado) 5.0 a 6.0 (CO_2 bombeado) 9.0 a 14 (CO_2 bombeado) 9.0 a 11 (CO_2)	1.0 (5.0 μm)	10^9
lasers de gases à alta pressão	9.0 a 11 (CO_2)		10^5

tab.2.1 Alguns lasers infravermelhos sintonizáveis.

Na seção seguinte, estudaremos detalhadamente o laser de CO_2 . Este estudo será interessante no momento, por este laser ter

sido usado em nossos trabalhos como fonte excitadora das amostras gasosas.

2.4 O laser de CO_2

2.4.1 Introducao

O laser de CO_2 é um típico exemplo dos chamados lasers moleculares, nos quais os níveis de energia de importância se relacionam com as vibrações interna das moléculas, isto é, com o movimento relativo dos átomos constituintes. Os elétrons atômicos permanecem nos seus estados energéticos mais baixos e seus níveis de excitação não são afetados.

O laser de CO_2 opera na região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho. Levando-se em conta níveis rotacionais da molécula, diversos comprimentos de onda da radiação laser poderão ser obtidos em torno de $\lambda=9.6 \mu\text{m}$ e $\lambda=10.6 \mu\text{m}$.^[28]

2.4.2 Eficiencia

O laser de CO_2 possui eficiência de trabalho em torno de 30% considerada boa. Além de eficiente, esse laser pode emitir grande potência. A razão disso, vem do fato da molécula de CO_2 estimulada, desexcitar-se por emissão e choque e retornar rapidamente ao seu estado fundamental, possibilitando a repetição do processo de transição entre níveis mais baixos de energia.

2.4.3 A molecula de CO_2

Antes de tratarmos a molécula de CO_2 , faremos algumas considerações a respeito do nitrogênio (N_2), que é uma molécula mais simples.

Na molécula de N_2 , as vibrações internas estão associadas com o movimento relativo entre os dois átomos. Essas vibrações resultam em uma frequência característica de $\nu_0 = 2326 \text{ cm}^{-1}$, a qual depende da massa molecular e da força elástica restauradora entre os átomos. Quanticamente, os graus de excitação de vibração são discretos e a energia da molécula pode assumir somente um dos seguintes valores:

$$E_n = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad , \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad , \quad (2.1)$$

portanto, o diagrama de níveis para o N_2 poderia ser considerado como um conjunto de níveis igualmente espaçados de $h\nu_0$.

A molécula de CO_2 é apresentada em um contexto um pouco mais complicado. Como ela é constituída de três átomos, ela pode executar três tipos de vibrações internas, isto é, deve possuir três modos normais de vibração. Esses modos de vibração podem ser observados na fig. 2.3.

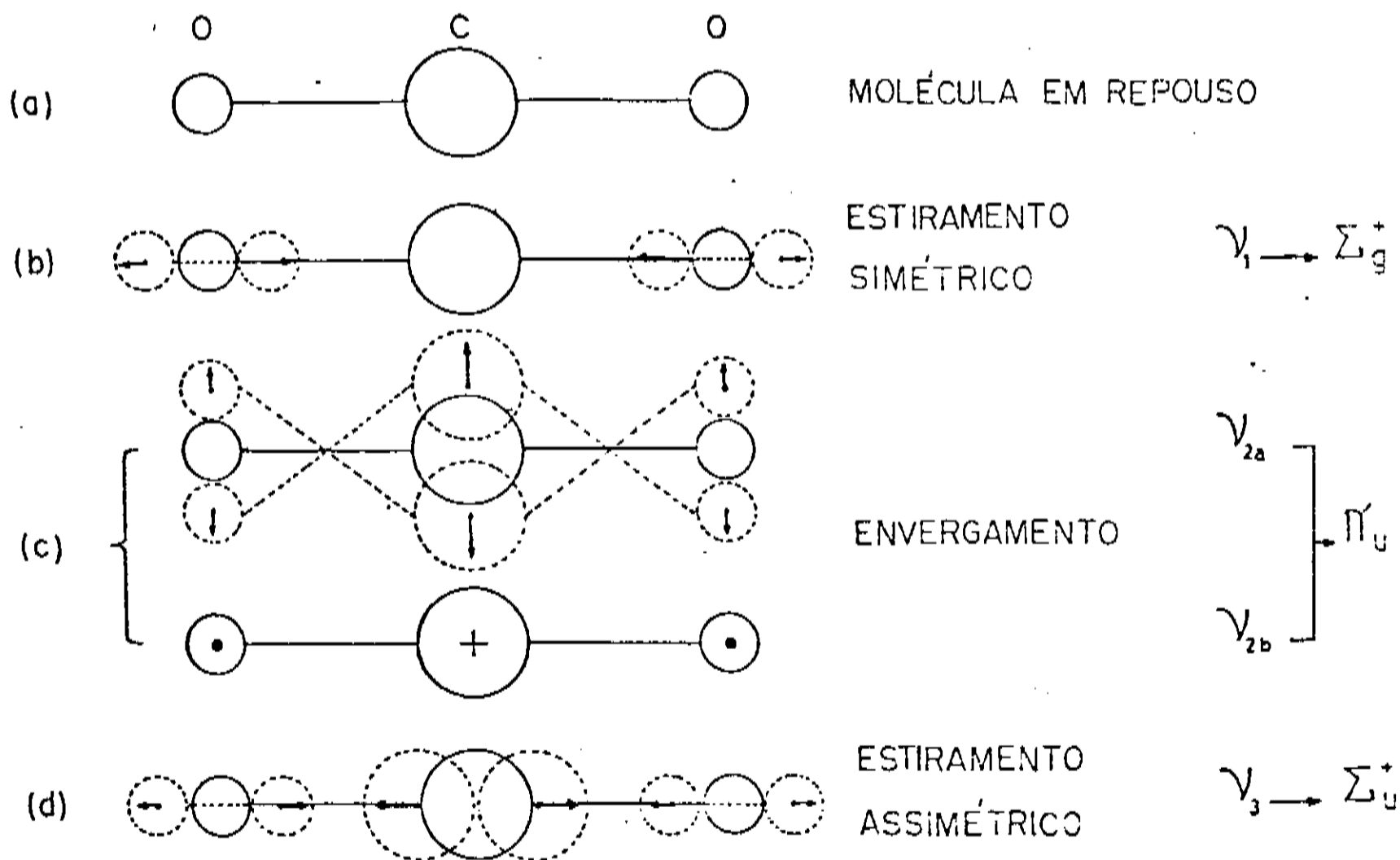


fig. 2.4 modos normais de vibração da molécula de CO_2 .

Em (a), observamos a molécula em repouso. Em (b), os átomos vibram simetricamente ao longo do eixo intermolecular (modo de estiramento simétrico). Em (c), os átomos vibram simetricamente ao longo de um eixo perpendicular ao eixo intermolecular (modo de envergamento). Em (d), os átomos vibram assimetricamente ao longo do eixo intermolecular (modo de estiramento assimétrico).

Em primeira aproximação podemos assumir que os três modos normais são independentes um do outro, de tal forma que possamos associar à molécula de CO_2 três números quânticos (n_1, n_2, n_3) :

$$(n_1, n_2, n_3) \rightarrow (\text{est. simétrico, envergamento, est. assimet.}) \quad (2.2)$$

A energia total da molécula poderá então, ser escrita como:

$$E(n_1, n_2, n_3) = h\nu_1(n_1 + 1/2) + h\nu_2(n_2 + 1/2) + h\nu_3(n_3 + 1/2) ,$$

onde ν_1, ν_2, ν_3 são as respectivas frequências de vibração dos três modos normais.

2.4.4 Composicao gasosa

Misturas de CO_2 com diversos tipos de gases foram investigadas num sistema laser de CO_2 convencional, mas uma ótima potência de saída foi obtida com uma dada mistura de CO_2, N_2 e He. A taxa na qual essa mistura é realizada, representa um fator decisivo na obtenção de uma potência ideal, e será discutida posteriormente. Outros fatores devem também ser observados para a obtenção de uma potência ideal, tais como: diâmetro do tubo do laser e a taxa na qual a mistura gasosa flui através desse tubo.

2.4.5 Transicoes entre niveis de energia

Como o CO_2 é uma molécula poliátômica relativamente simples, seu espectro é bem conhecido, particularmente na região do infravermelho⁽⁹⁰⁾. Níveis vibracionais na região do infravermelho aparecem por causa dos três modos fundamentais mostrados na fig. 2.4.

O estado vibracional da molécula de CO_2 é definido pela notação $|n_1, n_2^l, n_3\rangle$. Observe que essa notação é uma generalização da representação (2.2). O índice l sobre o número quântico n_2 , descreve vibrações degeneradas do modo de envergamento, assumindo os seguintes valores:

$$l = n_2, n_2 - 2, \dots, 1, 0$$

Quando $n_2=1$, o valor único de l será $l=1$. Quando $n_2=2$, $l=2, 0$. Se desprezarmos perturbações de outras energias vibracionais, esse estado poderá ser escrito como:

$$|0 1^1 0\rangle \text{ e } |0 2^2 0\rangle, |0 2^0 0\rangle$$

respectivamente.

Para cada nível vibracional deve-se ainda considerar os níveis rotacionais. O número quântico para esses níveis será representado por J .

Para representar os níveis eletrônicos e simetrias da molécula de CO_2 , usamos ainda a notação Σ_g^+ , Σ_u^+ , π_u , especificando:

- i- O estado eletrônico (Σ , π , ...).
- ii- A simetria sobre um plano que contém o eixo molecular
+ (simétrico) , - (anti-simétrico).
- iii- A simetria de inversão em relação ao centro de massa
g (par) , u (ímpar).

As regras de seleção para transições entre vários estados vibracionais e rotacionais são as seguintes:

transições vibracionais:

$$\Delta n=1, \quad \Delta l=0, \pm 1, \quad g \rightarrow u, \quad u \rightarrow g$$

Transições rotacionais:

$$\Delta J=0, \pm 1, \quad + \rightarrow -, \quad s \rightarrow a, \quad a \rightarrow s,$$

onde s e a se referem aos termos simétrico e anti-simétrico, respectivamente. Essa representação dá a simetria da função de onda rotacional.

Na molécula de CO_2 pode ser observado transições vibracionais para dois diferentes níveis com valores próximos de energia. Ocorre então entre esses níveis a ressonância de Fermi. A ressonância de Fermi representa uma mistura de autofunções de níveis de energia diferentes^[91]. Esse tipo de ressonância ocorre, por exemplo, entre as energias dos estados vibracionais $|1\ 0^0 0\rangle$ e $|0\ 2^0 0\rangle$ (fig. 2.5).

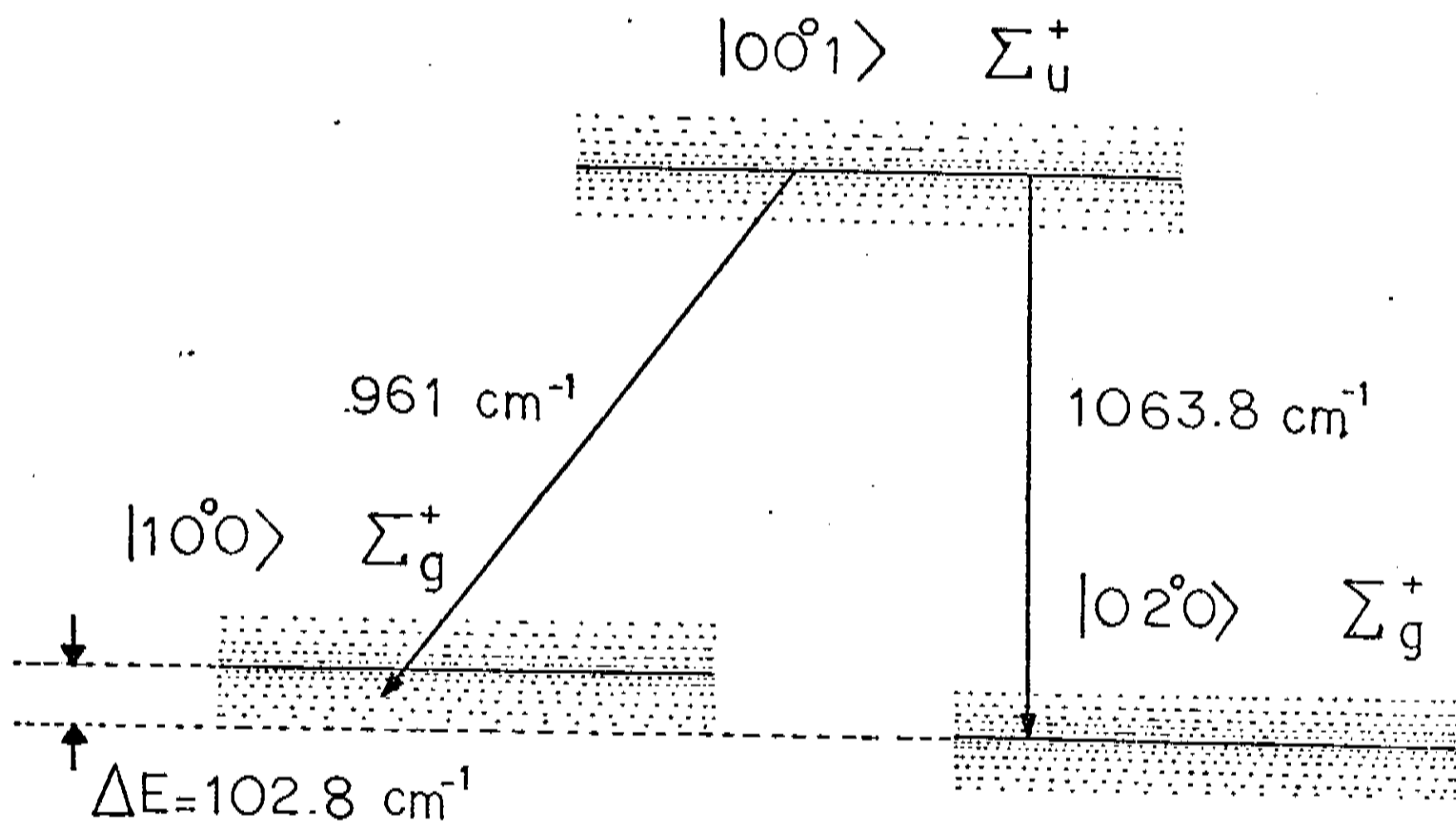


fig. 2.5 Transições entre níveis vibracionais na molécula de CO_2 . A ressonância de Fermi ocorre entre as energias dos estados $|1\ 0^0 0\rangle$ e $|0\ 2^0 0\rangle$.

Esses estados não devem, então, ser definidos simplesmente como mostra a fig. 2.5. Cada um deles deve ser substituído por um dos seguintes estados:

$$|1\ 0^{\circ}0, 0\ 2^{\circ}0\rangle_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|1\ 0^{\circ}0\rangle + |0\ 2^{\circ}0\rangle \right]$$

ou,

$$|1\ 0^{\circ}0, 0\ 2^{\circ}0\rangle_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|1\ 0^{\circ}0\rangle - |0\ 2^{\circ}0\rangle \right]$$

A fig.2.6 mostra algumas transições entre níveis vibracionais para as moléculas de N_2 e $CO_2^{(20)}$. Além disso, mostra algumas transições entre os níveis vibracionais:

$$|0\ 0^{\circ}1\rangle \text{ e } |1\ 0^{\circ}0, 0\ 2^{\circ}0\rangle_+$$

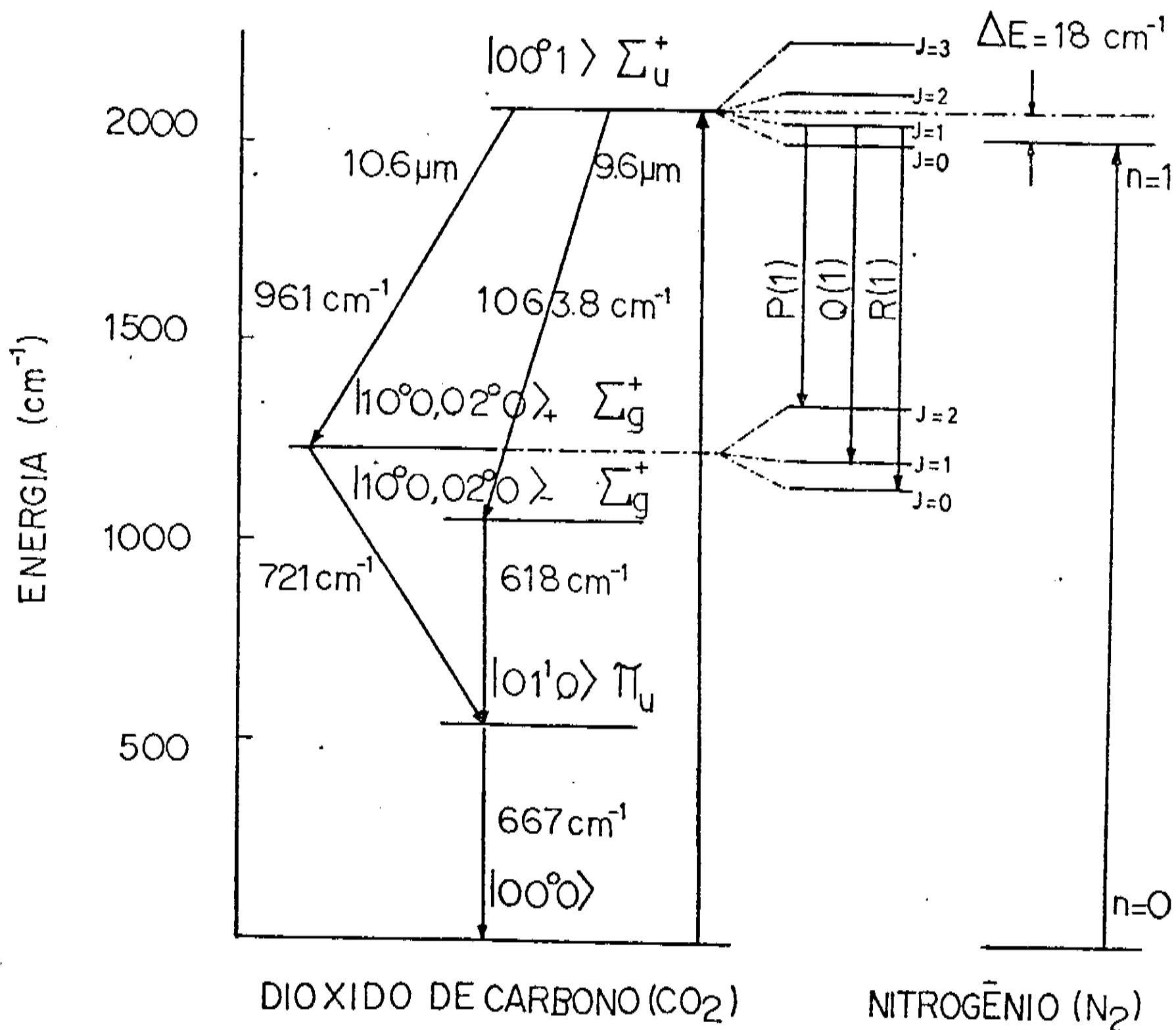


fig.2.6 Transições entre níveis vibracionais nas moléculas de CO_2 e N_2 , e transições entre níveis rotacionais no $CO_2^{(20)}$.

As transições $J \rightarrow J-1$ são simbolizadas por $P(J)$, as transições $J \rightarrow J$ são simbolizadas por $Q(J)$ e as transições $J \rightarrow J+1$ são simbolizadas por $R(J)$:

$$P \equiv \Delta J = -1, \quad Q \equiv \Delta J = 0, \quad R \equiv \Delta J = +1.$$

O processo de excitação no laser de CO_2 ocorre por uma descarga elétrica em uma mistura onde, em adição ao CO_2 , tem-se então hélio (He) e nitrogênio (N_2). Observe na fig. 2.6 que os níveis de energia $|n\rangle = |1\rangle$ do N_2 e $|n_1 n_2 n_3\rangle = |0 0^0 1\rangle$ do CO_2 tem valores muito próximos, diferindo apenas por um valor $\Delta E = 18 \text{ cm}^{-1}$. Isto significa que as moléculas de CO_2 podem ser excitadas tanto pela descarga elétrica quanto pelos choques com moléculas excitadas de N_2 . Então, na presença de N_2 , observa-se uma maior eficiência do laser de CO_2 , pois uma quantidade maior de dessas moléculas podem ser excitadas.

A função do hélio (He) no laser de CO_2 é resfriar a molécula de CO_2 por condução térmica através das paredes da cavidade ressonante. Esse processo é possível porque o hélio possui alta condutividade térmica. Uma redução na temperatura translacional da molécula de CO_2 é necessária para despopular os níveis laser mais baixos, excitados termicamente.

A condução térmica através das paredes da cavidade ressonante, dá ao hélio outra interessante função no laser de CO_2 , ele ajuda a água na refrigeração do sistema.

As linhas de emissão mais comuns geradas pelo laser de CO_2 são:

$$|0 0^0 1\rangle + |1 0^0 0, 0 2^0 0\rangle_+ \quad \text{e} \quad |0 0^0 1\rangle + |1 0^0 0, 0 2^0 0\rangle_- .$$

com valores de comprimento de onda em torno $10.4 \mu\text{m}$ e $9.4 \mu\text{m}$, respectivamente. Na banda $10.4 \mu\text{m}$ ocorre basicamente linhas $P(18)$, $P(20)$ e $P(22)$ com valores de comprimentos de onda próxi-

nos a $10.6 \mu\text{m}$ (fig.2.7). Observe que essas linhas são as mais intensas.

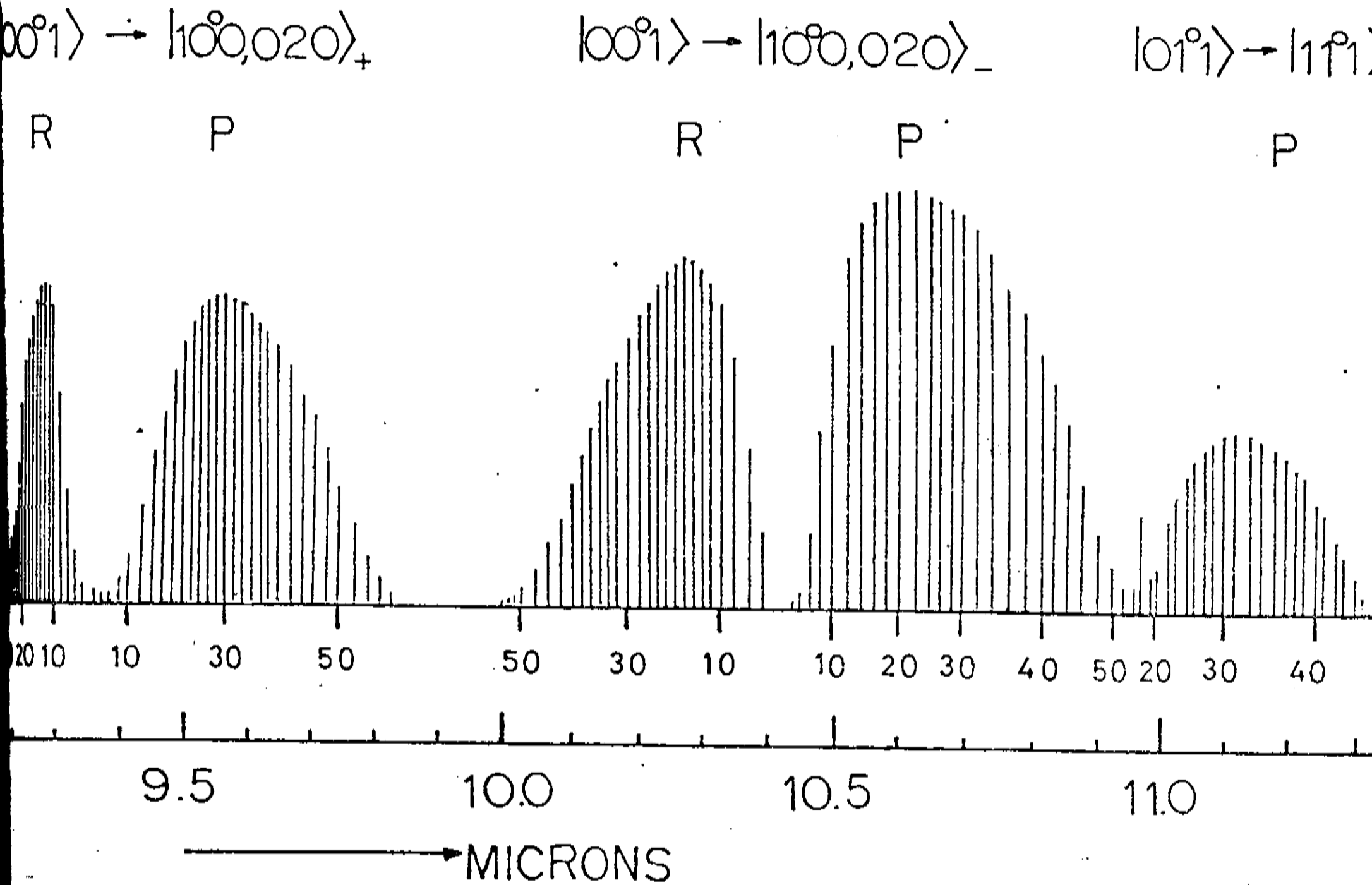


fig.2.7 Espectro de emissão do laser de $\text{CO}_2^{(95)}$.

Outras transições em diferentes bandas tem sido observadas num intervalo de comprimento de onda de $11 \mu\text{m}$ a $18 \mu\text{m}^{(92,99,94)}$, mas elas são muito fracas e algumas são observadas somente através de uma operação pulsada.

2.4.6 Ganho energético nos lasers de baixa pressão

A mistura gasosa no tubo do laser de CO_2 pode estar em regime de alta ou baixa pressão. Em regime de baixa pressão, a mistura deve se comportar de forma semelhante aos gases ideais.

Vamos fazer uma discussão teórica qualitativa a respeito do ganho energético proporcionado por um laser de CO_2 num regime de baixa pressão.

O ganho de um laser é dado pela seguinte equação:

$$\gamma(\nu) = \frac{\left[N_2 - N_1 \left(\frac{g_1}{g_2} \right) \right] \lambda^2}{8\pi n^2 t_{\text{esp}}} g(\nu) \quad , \quad (2.3)$$

onde,

$$g(\nu) = \frac{2(\ln 2)}{\pi^{1/2} \Delta\nu_D} \exp \left[\frac{-4(\ln 2)(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu_D^2} \right] \quad , \quad (2.4)$$

N_1 e N_2 são, respectivamente as densidades molecular nos níveis 1 e 2, n é o número de modos de excitação ($n=3$ para a molécula de CO_2), t_{esp} é o tempo médio espontâneo de vida da molécula no nível excitado, g_1 e g_2 indicam as degenerescências dos estados 1 e 2, respectivamente e:

$$\Delta\nu_D = 2\nu_0 \sqrt{\frac{2kT}{Mc^2} (\ln 2)} \quad , \quad (2.5)$$

é a largura de linha Doppler na frequência da radiação emitida. Nessa equação, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, M é a massa molecular e c é a velocidade da radiação.

Através das eqs. (2.3) e (2.4), podemos encontrar o pico do ganho devido as transições do nível $(2, J)$ para o nível $(1, J \pm 1)$ na molécula de CO_2 como:

$$\nu_{(2,J) \rightarrow (1,J \pm 1)} = \left[N_{2J} - N_{1J \pm 1} \left(\frac{g_J}{g_{J \pm 1}} \right) \right] \frac{\lambda^2}{4\pi t_{\text{esp}(2,J) \rightarrow (1,J \pm 1)}} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \times \left(\frac{1}{\Delta\nu_D} \right) \quad (2.6)$$

onde, λ é o comprimento de onda da transição e $t_{\text{esp}(2,J) \rightarrow (1,J \pm 1)}$ representa o tempo médio espontâneo de vida para a transição $(2,J) \rightarrow (1,J \pm 1)$. O fator de degenerescência g_J é dado por⁽³⁶⁾

$$g_J = 2J + 1 \quad (2.7)$$

e a densidade populacional no nível rotacional, N_{IJ} ($i=1,2$) é dada por:

$$N_{IJ} = \frac{N_i g_J \exp(-E_{IJ}/kT_{\text{rot}})}{\sum_J g_J \exp(-E_{IJ}/kT_{\text{rot}})} \quad (2.8)$$

onde N_i é a densidade populacional no i -ésimo estado vibracional, E_{IJ} é a energia originada na transição rotacional $i \rightarrow j$ e T_{rot} é a temperatura absoluta associada a essas transições.

O tempo necessário para atingir o equilíbrio térmico rotacional, proporcionado pelas colisões entre as moléculas, é extremamente curto, de modo que a ocupação dos níveis rotacionais pode ser caracterizada pela distribuição de Boltzmann com temperatura $T_{\text{rot}} > 0$.

Se houvesse inversão na densidade populacional do estado vibracional ($N_2 > N_1$), uma temperatura vibracional negativa ($T_{\text{vib}} > 0$) seria observada⁽²⁹⁾.

A energia cinética translacional das moléculas pode também ser caracterizada por uma temperatura (T_{trans}). Em geral, essas temperaturas não possuem, necessariamente, o mesmo valor⁽²⁹⁾.

Substituindo a eq.(2.3) no denominador da eq.(2.8), encontramos:

$$\sum_J g_J \exp(-E_{IJ}/kT_{rot}) = \sum_J g_J \exp\left\{-hc \frac{[B_I J(J+1) - DJ^2(J+1)^2]}{kT_{rot}}\right\}, \quad (2.9)$$

onde B_I e D são parâmetros associados com a estrutura da molécula. Para grandes valores de T_{rot} e pequenos de B_I , o somatório na eq.(2.9) pode ser aproximado por uma integral, cuja solução é dada por:

$$\sum_J g_J \exp(-E_{IJ}/kT_{rot}) \sim \frac{kT_{rot}}{hcB_I} \quad (2.10)$$

A razão de transição espontânea é dada por⁽²⁰⁾:

$$\left(\frac{1}{t_{esp}}\right)_{(2,J) \rightarrow (1,J \pm 1)} = \left[\frac{G_{12}}{\lambda^3}\right] \frac{1}{g_J} \left[J + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\right], \quad (2.11)$$

onde G_{12} é uma constante que depende somente dos números quânticos vibracionais. O sinal superior deve ser usado no caso de transições $P(J \rightarrow J+1)$ e o sinal inferior deve ser usado no caso de transições $R(J \rightarrow J-1)$.

Substituindo as eqs.(2.5), (2.8), e (2.11) na eq.(2.6), obtemos:

$$\gamma_{(2,J) \rightarrow (1,J \pm 1)} = \left[\frac{G_{12} hc}{8\pi kT_{rot} (2\pi kT_{trans}/M)}\right] \left[J + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\right] \times$$

$$\left[N_2 B_2 \exp(-E_{2,J}/kT_{rot}) - N_1 B_1 \exp(-E_{1,J \pm 1}/kT_{rot})\right]. \quad (2.12)$$

A fig.2.8 mostra como o ganho, representado pela eq.(2.12), varia com o valor do subnível J para vários valores da razão N_2/N_1 . Observe que:

i- Quando $N_2 > N_1$ (inversão completa), todo o ganho obtido tem

sua origem na transição $P(J \rightarrow J+1)$. A transição $R(J \rightarrow J-1)$ fornece ganho considerável somente para alguns J_{\max} .

ii- Quando $N_2 < N_1$ (inversão parcial), ocorre ganho em transições $P(J \rightarrow J+1)$ acima de algum J_{\min} , enquanto não existe nenhum ganho em transições $R(J \rightarrow J-1)$.

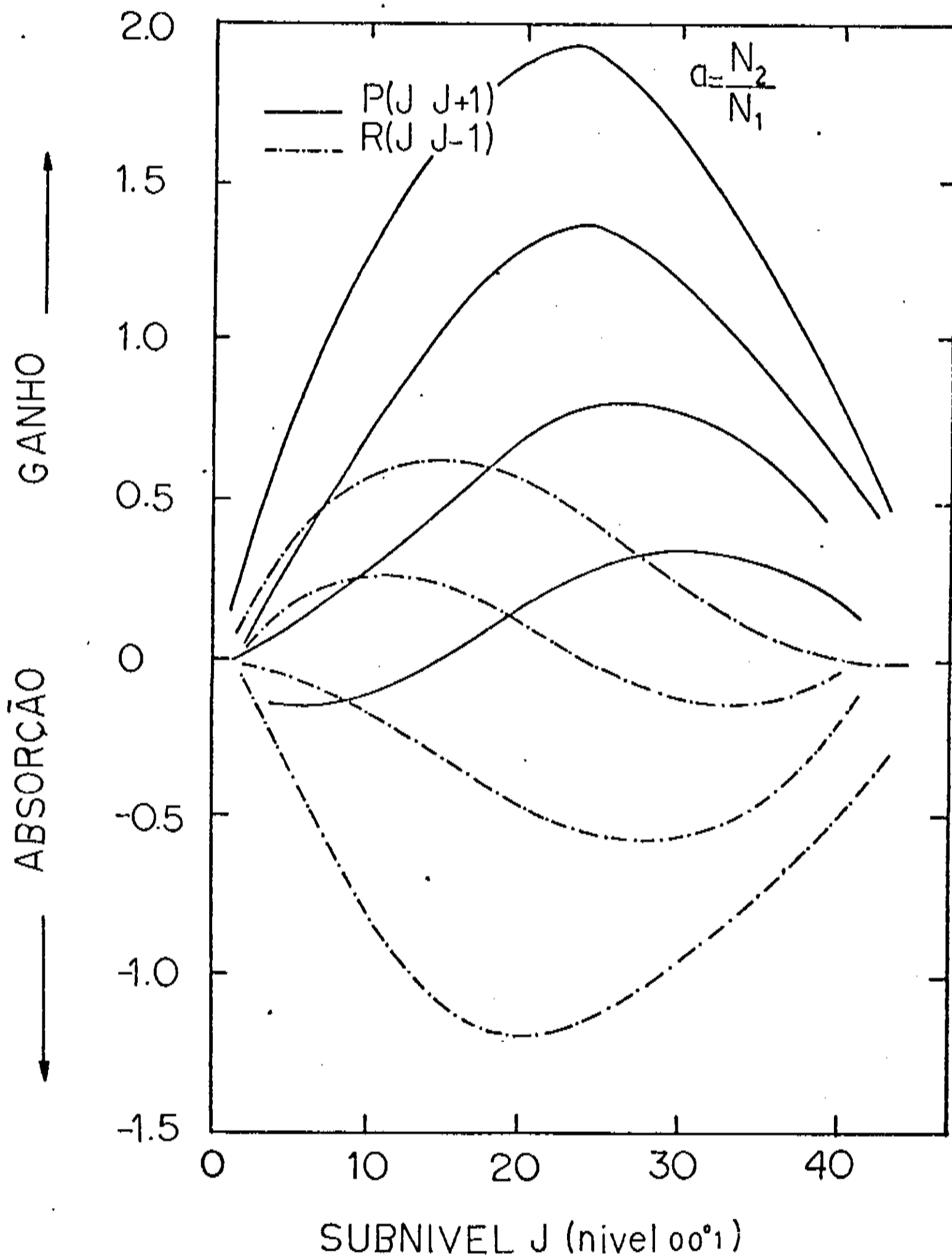


fig. 2.8 ganho do laser de CO_2 como função do nível $|0\ 0^0\ 1\rangle$ e sub-nível J para vários valores da razão N_2/N_1 ⁽³⁷⁾.

2.4.7 Lasers de alta pressão

Os lasers de CO_2 podem também operar em regime de alta pressão. Nesse caso, a largura de linha da transição deve ser modificada para,

$$\Delta\nu = \Delta\nu_D + \sum_I \left(\frac{1}{\pi\tau_I} \right) \quad (2.13)$$

ou seja, a largura deve ser ampliada por um fator $\sum_I (1/\pi\tau_I)$, onde τ_I é o tempo médio entre colisões de uma molécula de CO_2 com uma i -ésima. Para grandes pressões, a seção reta de colisão deve ser uma constante e, nesse caso, τ_I^{-1} e $\Delta\nu$ são ambos proporcionais à pressão⁽³⁸⁾ (fig. 2.9).

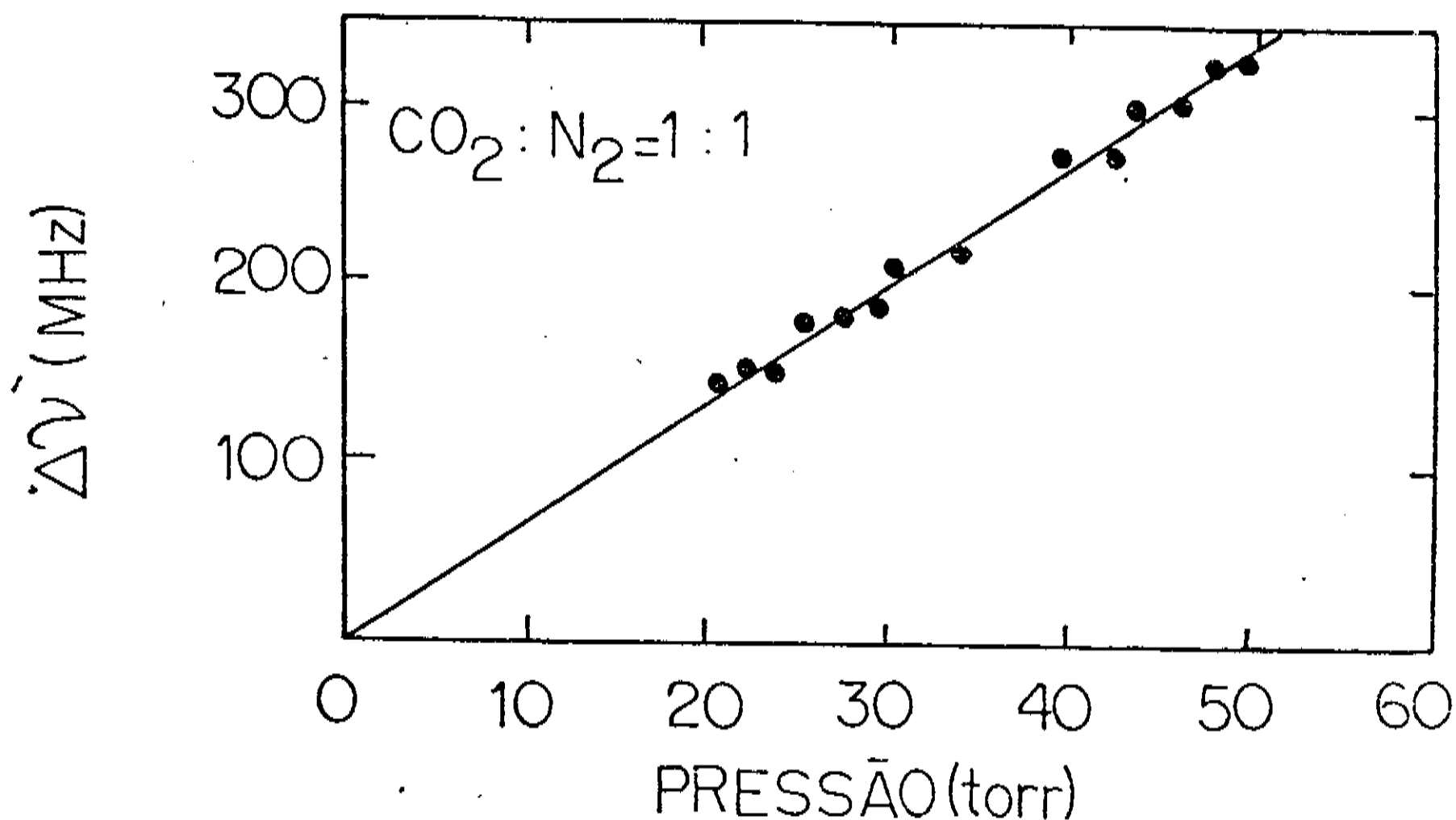


fig. 2.9 comportamento da largura de linha $\Delta\nu$ à alta pressão⁽³⁸⁾.

Na eq. (2.3), observamos que para se conseguir um determinado ganho é necessário aumentar a densidade de inversão por uma quantidade proporcional à pressão P , de maneira à compensar o aumento de $\Delta\nu$. Como o tempo de vida médio varia com P^{-1} , a potência por

molécula deve aumentar com a pressão P . Concluímos então, que a potência do laser, para um dado ganho, aumenta com P^2 .

Na fig.2.10 observamos como a potência do laser de CO_2 varia com a pressão da mistura gasosa⁽³⁹⁾.

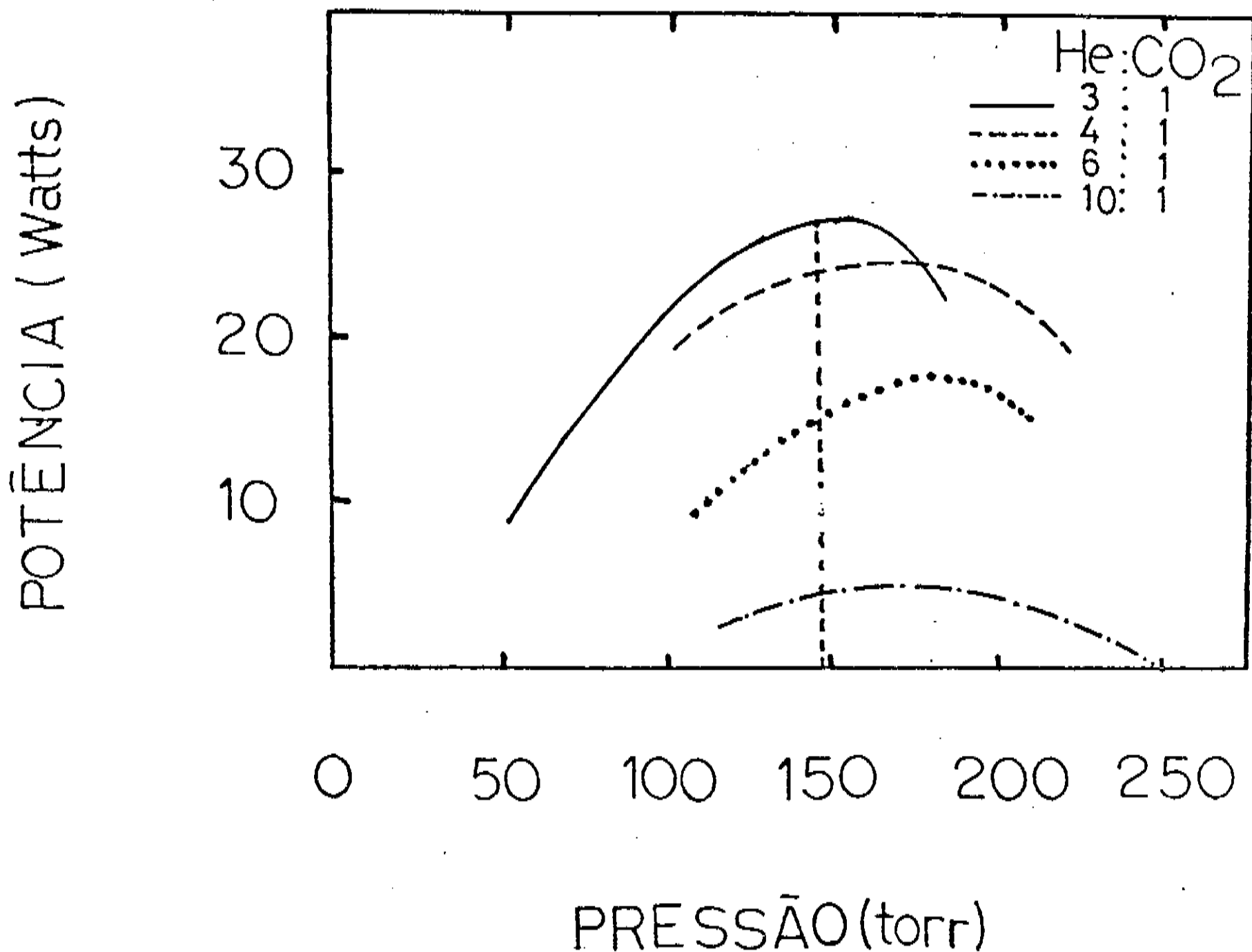


fig.2.10 Comportamento da potência de saída com a pressão total de uma mistura He:CO₂⁽³⁹⁾.

Observamos então que, a uma determinada pressão (\approx 150 torr), o ganho energético passa a decrescer com a pressão, e que a melhor proporção na mistura de Hélio e dióxido de carbono é de 3:1.

2.4.8 O laser de CO₂ do laboratório

2.4.8.1 Descrição do sistema

O laser de CO₂ representa um sistema eficiente de alta potência que pode emitir diversas linhas de radiação na região infravermelha do espectro eletromagnético. Por causa disso, torna cada vez mais importante sua aplicação na indústria, na medicina e na pesquisa científica. Ele é particularmente utilizado por nós em trabalhos com o efeito fotoacústico. Com a radiação infravermelha do laser de CO₂, é possível obter intensos sinais fotoacústico em amostras gasosas.

Na fig.2.11 observamos um esquema completo do sistema laser de CO₂ equivalente ao usado em nossos laboratórios.

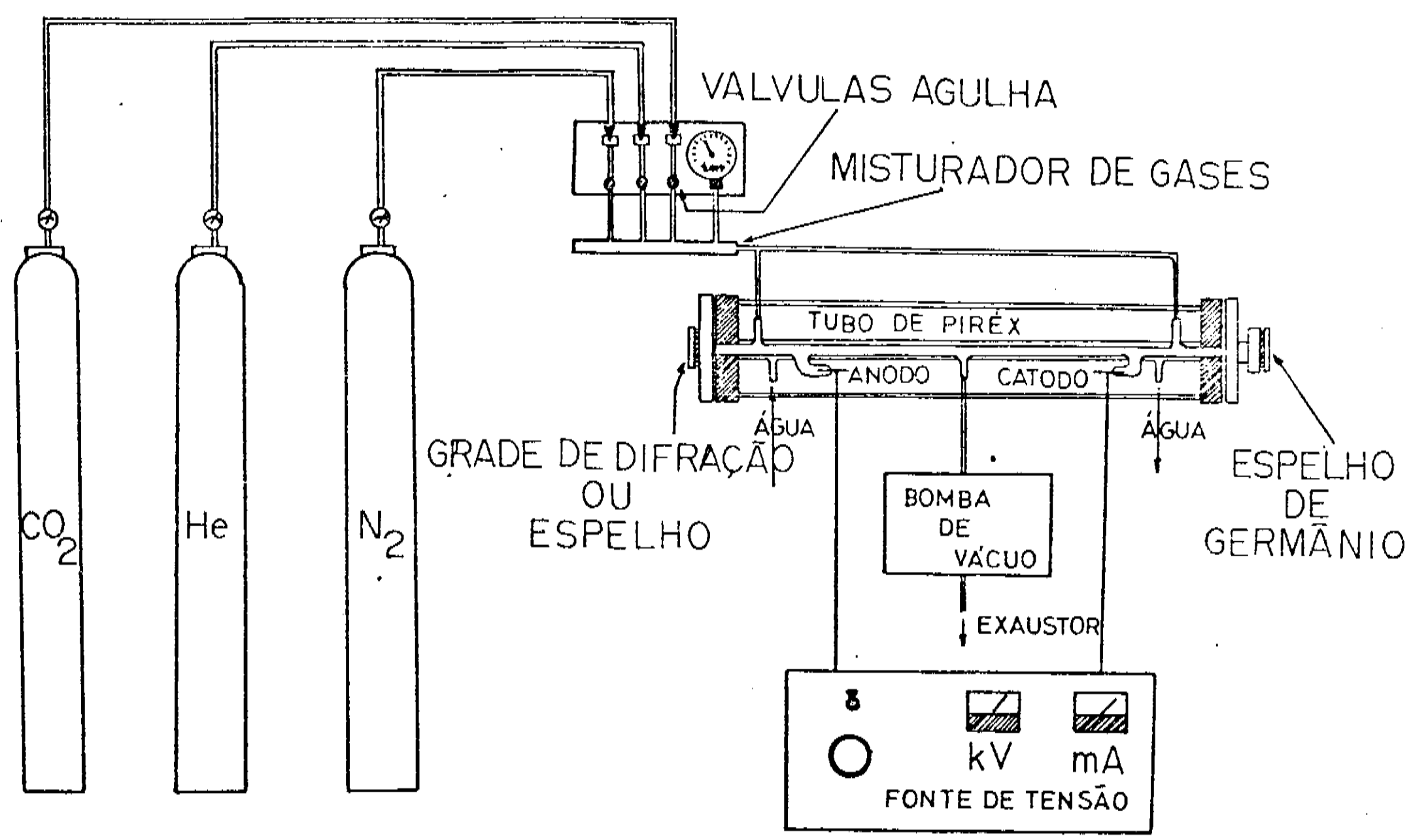
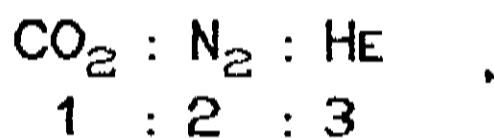


fig.2.11 Esquema de um sistema laser de CO₂.

O laser de CO_2 produz grande quantidade de calor necessitando, portanto, de um eficiente sistema de refrigeração. A maioria dos lasers de CO_2 utiliza a água para refrigerar seus componentes constituintes. Em alguns lasers, principalmente os de grande porte, é necessário até mesmo que haja refrigeração dos espelhos ou grade de difração.

A pressão dos gases no interior do tubo de piróx é controlada por uma bomba de vácuo e por válvulas agulha de alta precisão. A proporção ideal na mistura dos gases, depende muito da qualidade desses. Normalmente, a proporção que conduz a um rendimento ideal é, aproximadamente, dada por:



a uma pressão total aproximadamente de 150 torr. Observe a equivalência da proporção $\text{CO}_2:\text{He}$ com os dados da fig.2.10.

2.4.8.2 O alinhamento do laser

Normalmente o alinhamento dos lasers de CO_2 é crítico e delicado. Pelo fato desses lasers operarem na região do infravermelho, o seu alinhamento deve ser feito com um outro laser que opere na região do visível. Normalmente o laser de He-Ne é usado para esse fim.

Inicialmente devemos fazer com que o feixe He-Ne passe através do tubo do laser de CO_2 . Para facilitar a tarefa, usamos dois espelhos auxiliares com ajustes finos, dispostos como mostra a fig.2.12. Esses espelhos permitirão o alinhamento do tubo sem precisar movimentar o laser de He-Ne. Os espelhos devem ser movimentados simultaneamente até que se consiga fazer com que o feixe atravesse o tubo.

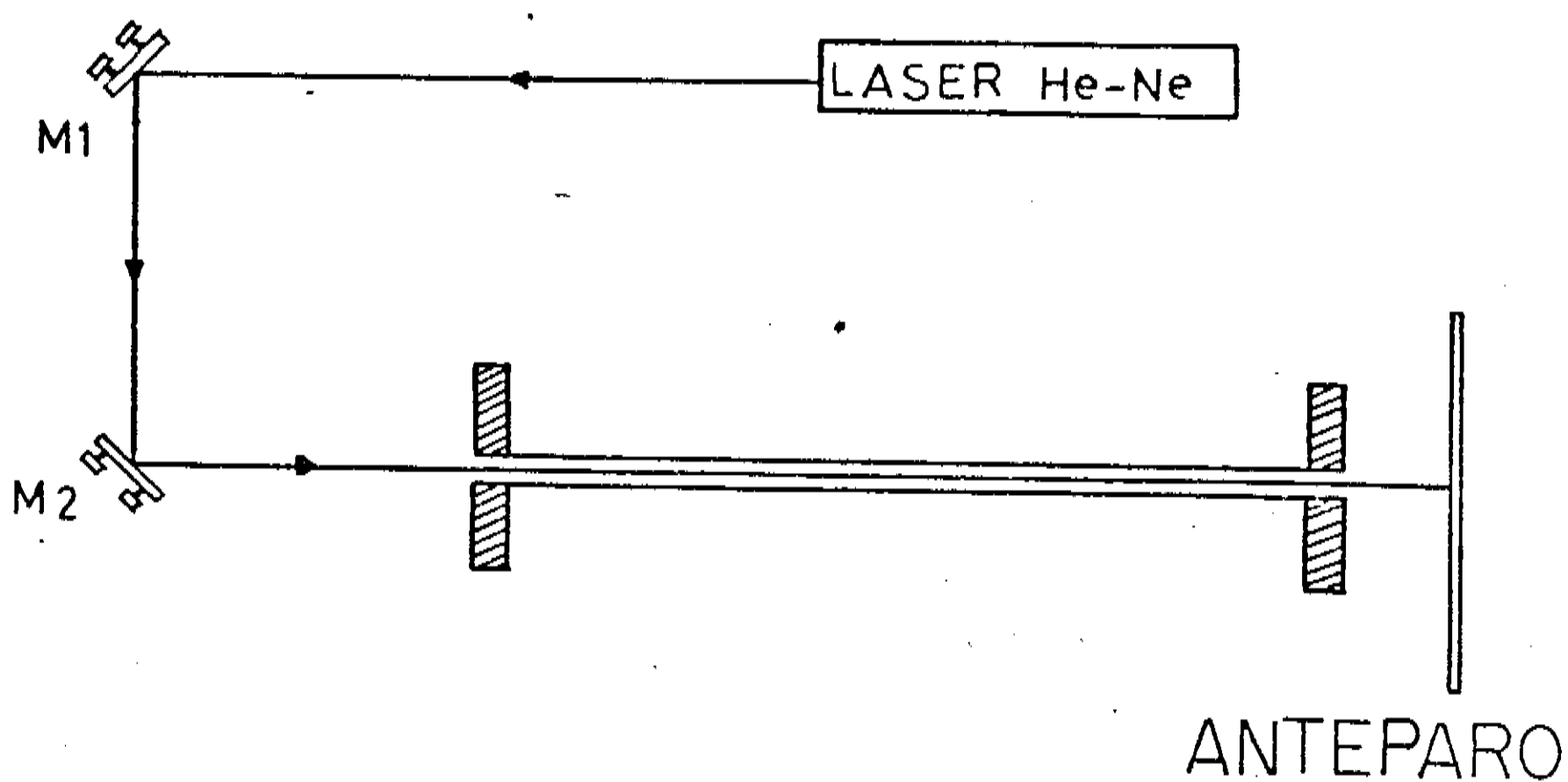


fig. 2.12 Alinhamento do tubo do laser de CO_2 .

O passo seguinte, é o alinhamento do espelho traseiro. O cabeçote deve ser colocado juntamente com seu espelho. O feixe do laser He-Ne deve refletir nesse espelho retornando à origem do mesmo, movimentando apenas, os parafusos do cabeçote. Os espelhos auxiliares não devem ser tocados. Uma configuração dessa etapa é mostrada na fig. 2.13.

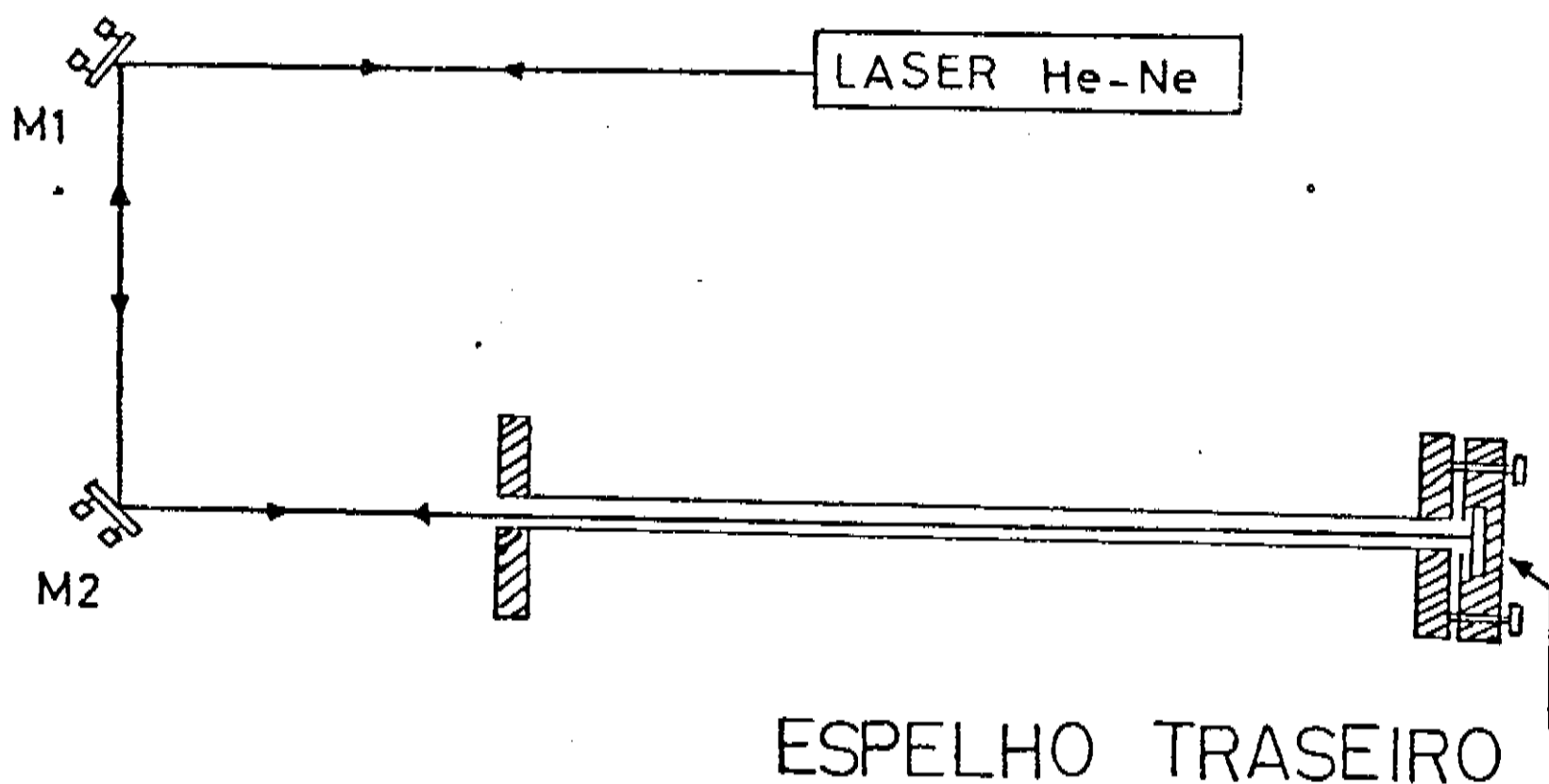


fig. 2.13 Alinhamento do espelho traseiro.

A etapa final é o alinhamento do espelho dianteiro. Essa etapa é totalmente semelhante a etapa anterior. O feixe do laser He-Ne deve refletir no espelho e retornar ao seu ponto de partida. A fig. 2.14 mostra como isso deve ser feito.

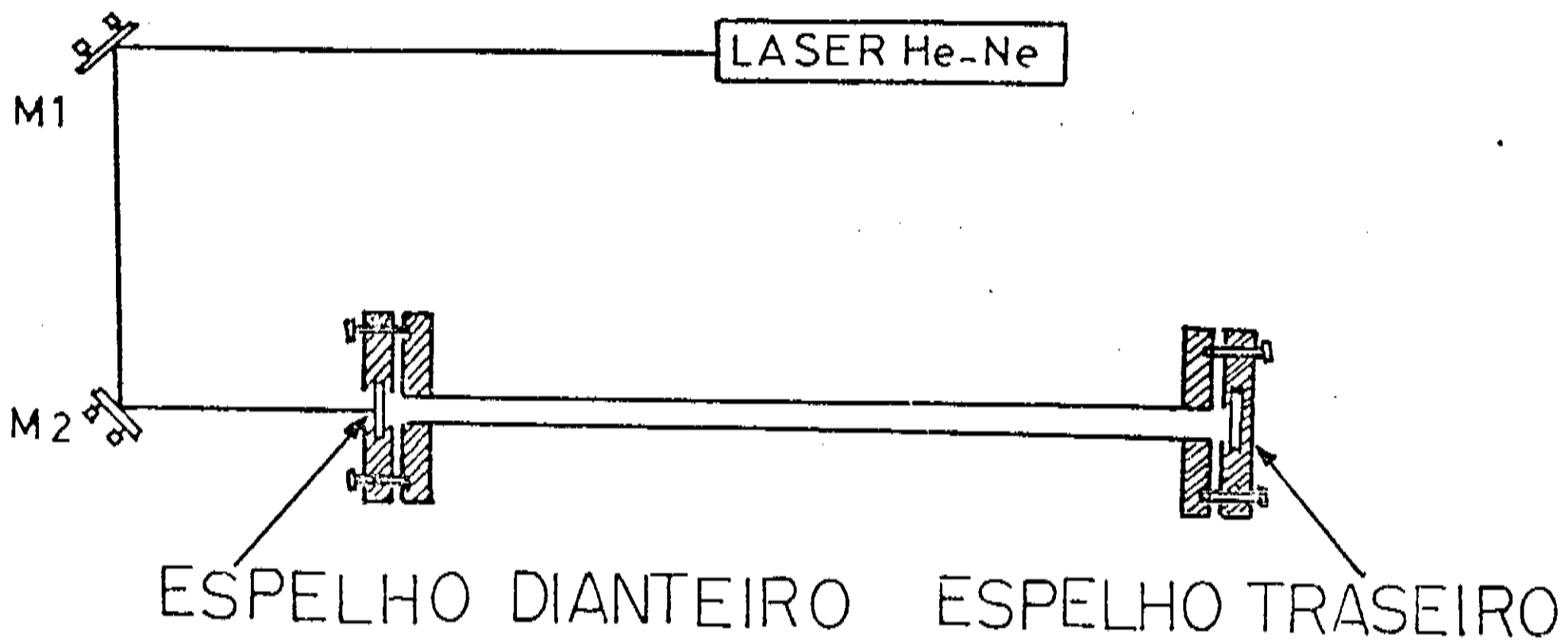


fig. 2.14 Alinhamento do espelho dianteiro.

Agora, na frente do laser de CO_2 deve ser colocado um medidor de potência ou uma placa de fósforo sensível à radiação infravermelha iluminada por uma lâmpada ultravioleta. O laser de CO_2 deve ser ligado e a seguir movimentar-se o espelho traseiro com o máximo de cuidado, até que se consiga um feixe adequado.

2.4.8.3 A grade de difração

2.4.8.3.1 Introdução

A grade de difração é composta de uma superfície metálica sobre a qual é depositada uma fina camada de uma determinada substância (geralmente ouro). Sobre essa camada são feitos diversos sulcos para possibilitar a decomposição da radiação nos seus

diversos modos característicos.

A primeira grade de difração foi feita pelo astrônomo americano David Rittenhouse em 1785, construindo uma grade de meia polegada com 53 sulcos. Não existe nenhuma evidência que seu protótipo tenha sido usado em sérias experiências científicas. Somente em 1821 que um outro americano, Joseph Fraunhofer, começou a fazer pesquisas na área de espectroscopia usando uma grade de difração.

As primeiras grades de alta qualidade foram construídas em 1950, pelo Dr. George R. Harrison do M.I.T, David Richardson e Robert Wiley. A máquina utilizada por eles teve sua origem nos laboratórios de Michelson na universidade de Chicago.

2.4.8.3.2 Equacao da grade

Quando a luz incide sobre a superfície da grade, ela é difratada pelos sulcos da mesma. Observa-se então que parte do feixe é refletido e parte é transmitido através da superfície da grade. A vantagem do uso de uma grade está no fato de que existe uma única série de ângulos onde, para um dado sulco e um dado comprimento de onda, a luz é mantida em fase. Isso pode ser visualizado na fig.2.15, que mostra uma frente de onda plana, com ângulo α de incidência em relação à normal da grade e com ângulo β de difração.

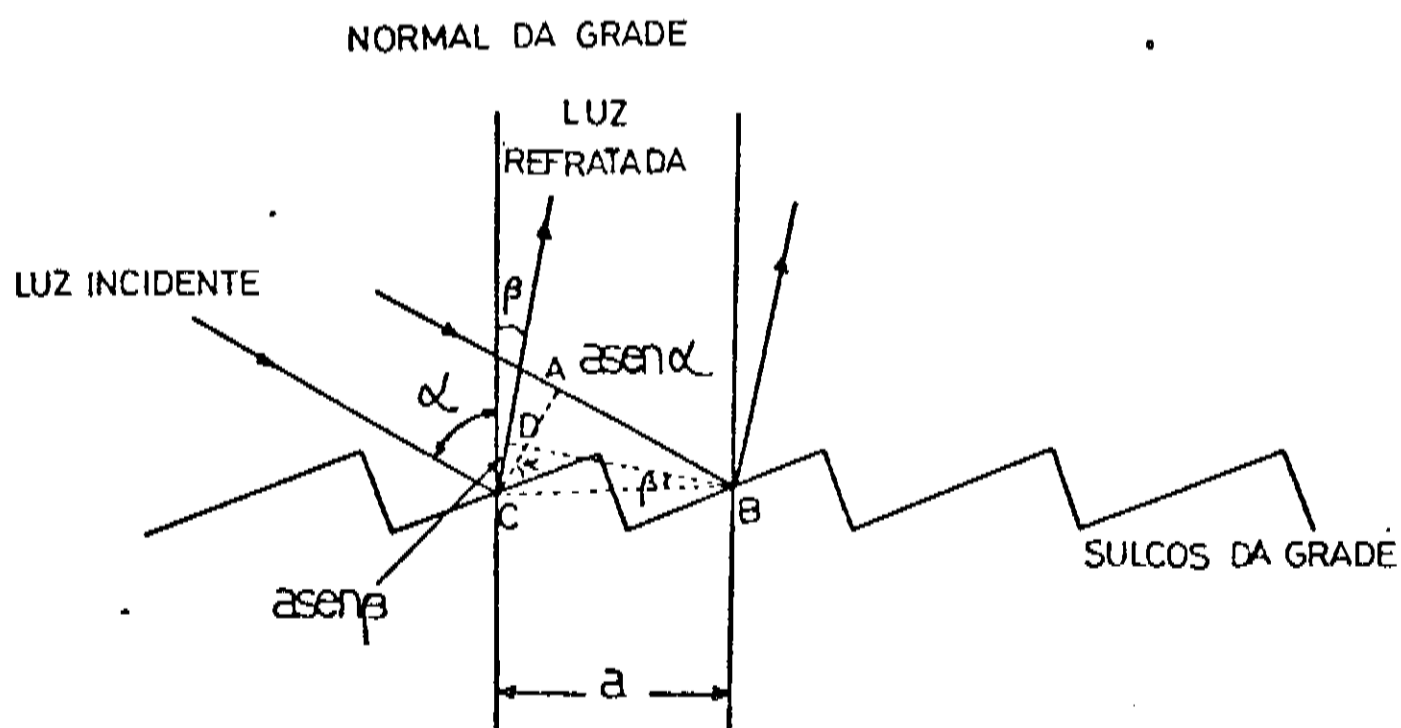


fig.2.15 Diagrama mostrando as relações entre as fases dos raios difratados de dois sulcos adjacentes da grade.

É fácil observar que a diferença entre os caminhos percorridos pela luz entre sucessivos sulcos é dado por:

$$a \operatorname{sen} \alpha - a \operatorname{sen} \beta \quad , \quad (2.14)$$

onde a representa o espaçamento entre eles. O princípio da interferência decreta que, somente quando essa diferença for igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda da luz é que então, as luzes proveniente de sulcos sucessivos estarão em fase. Todos os outros ângulos provocarão interferência destrutiva. A eq.(2.15) descreve esse fato e é conhecida como equação da grade de difração.

$$m\lambda = a(\operatorname{sen} \alpha \pm \operatorname{sen} \beta) \quad , \quad (2.15)$$

onde:

α = ângulo do raio incidente em relação a normal da grade.

β = ângulo de difração em relação a normal. O sinal (+) deve ser usado nos casos em que α e β estiverem do mesmo lado relativo a normal.

a = constante da grade ou, distância entre sulcos sucessivos.

m = ordem de difração (normalmente um número inteiro pequeno).

λ = comprimento de onda da luz difratada.

Dessa equação é evidente que, para uma dada ordem e uma constante de grade, existe uma relação puramente matemática entre o comprimento de onda e os ângulos incidente e refratado. Assumimos que ambos os feixes estão num mesmo plano. Quando $m=0$, o comportamento da grade é semelhante a de um espelho, e nesse caso, todos os comprimentos de onda ficam superpostos.

Um caso especial, muito comum, ocorre quando $\alpha=\beta$ (configuração de Littrow). Nesse caso particular, a equação da grade fica

em uma forma mais simplificada:

$$m\lambda = 2a \sin \beta$$

(2.16)

2.4.8.4 Detalhes do laser

2.4.8.4.1 Descrição técnica

Nessa seção, tentaremos descrever, de uma forma bastante simplificada, o laser de CO_2 que foi usado em nossos trabalhos.

O esquema geral do laser pode ser observado na fig. 2.16. O tubo de piróx interno mede 15 mm de diâmetro e o externo 31 mm, ambos com 2.0 m de comprimento.

Nas extremidades do tubo existem dois blocos de alumínio sustentados por três barras de invar. Nos blocos existem orifícios laterais para entrada do gás. A leitura da pressão dos gases pode ser feita através de um medidor conectado nesses mesmos orifícios.

A cavidade óptica é formada por um espelho de ZnSe (selênio de zinco) com 85% de reflectividade e uma grade de difração de ouro com 100 linhas por milímetro. A grade possibilita estudar as diversas linhas de emissão da radiação laser de CO_2 .

A grade de difração é colocada no interior de uma cavidade cilíndrica de cobre, móvel por meio de um micrômetro. Esse cilindro contém canais internos para circulação de água o que possibilita a refrigeração da grade.

Por causa do grande tamanho da laser, o tubo de piróx é formado por dois pares anodo-catodo. Cada par experimenta uma diferença de potencial de 5.0 kV. O sistema consome uma corrente elétrica total média de 40 mA. Os cabeçotes terminais contém suportes sustentados por dois parafusos móveis e um fixo (pião) para facilitar o alinhamento do laser.

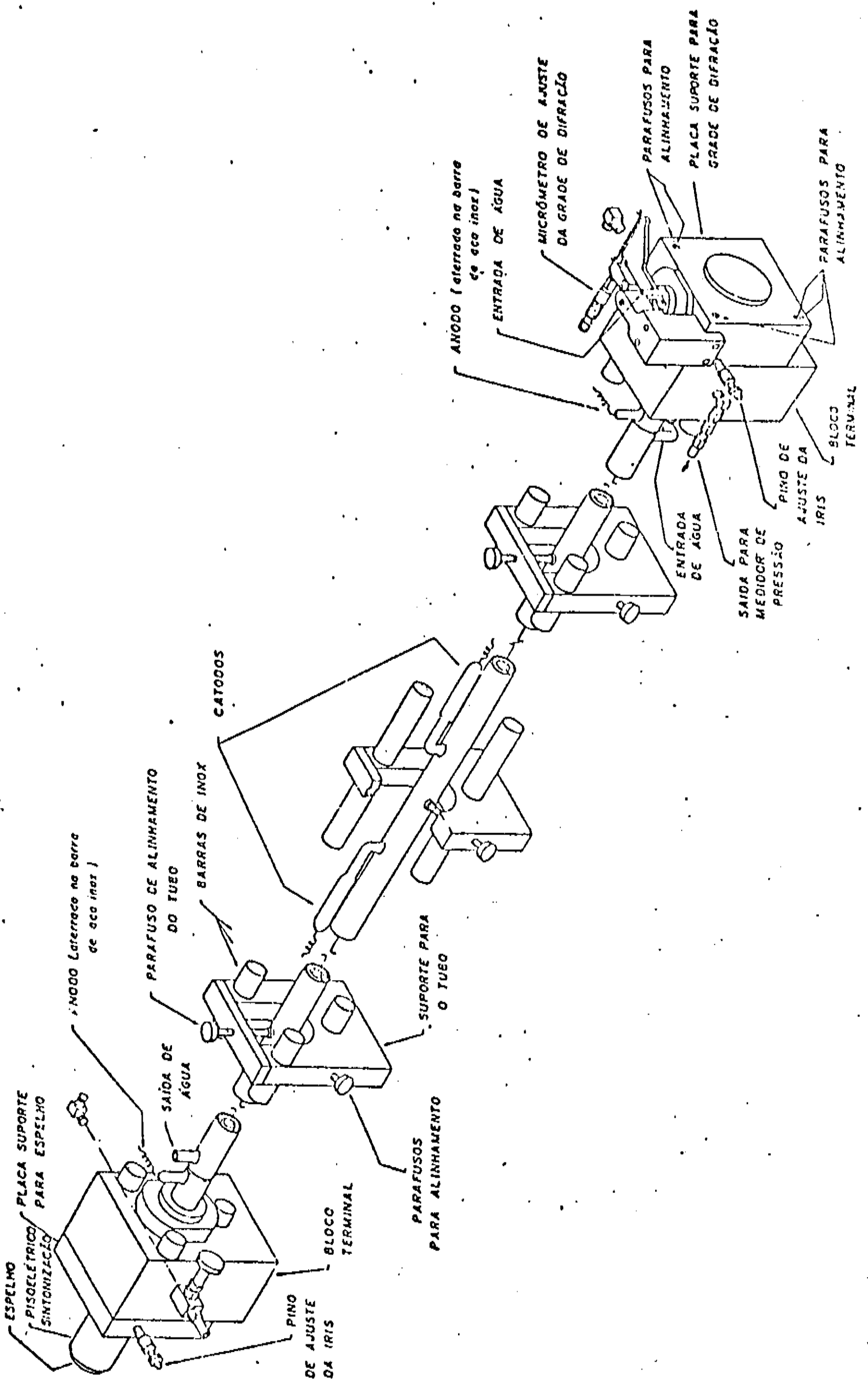


fig. 2.16 Esquema geral do laser de CO₂.

2.4.8.4.2 A fonte de alimentacao

Na fig.2.17 é mostrado o esquema da fonte de alimentação usada pelo laser de CO_2 . Esta fonte é caracterizada pela alta tensão e baixa corrente. O "variac" regula a tensão de entrada do transformador. A tensão máxima no primário é de 110 V, equivalendo no secundário uma tensão máxima de 15 kV. A ponte de diodos faz a retificação de onda completa. O capacitor de $0,5 \mu\text{F}$ faz com que o "ripple" na tensão de saída seja reduzido. O "shunt", ligado em série com o voltímetro, subdivide a tensão a uma escala pré-determinada para tornar possível a sua medida pelo voltímetro.

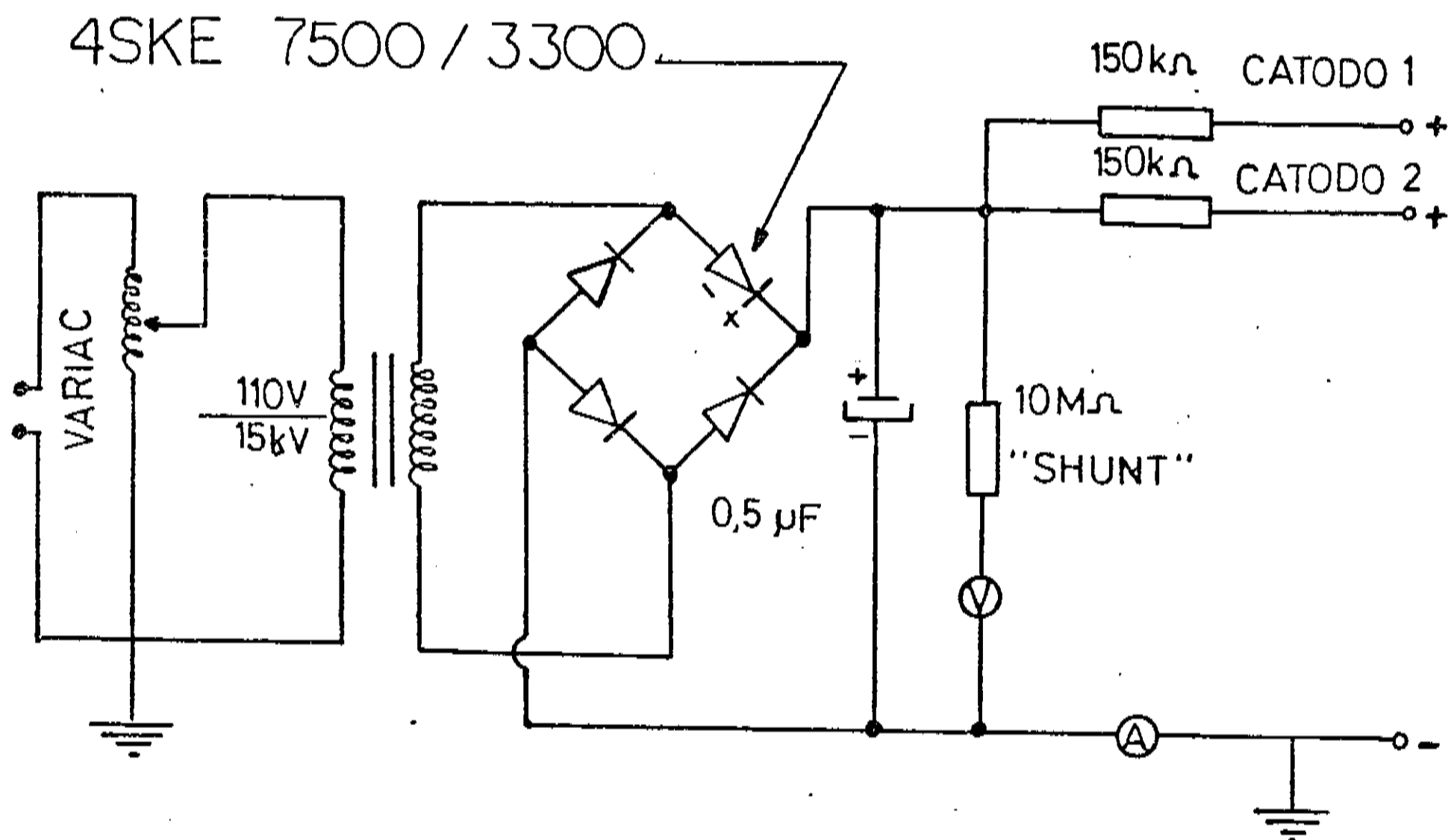


fig.2.17 Esquema da fonte de tensão do laser de CO_2 .

2.4.8.4.3 O alinhamento da grade de difracão

Quando existe uma grade de difracão, antes de qualquer passo no alinhamento de um laser de CO_2 , devemos fazer, primeiramente o alinhamento desse dispositivo óptico no interior do cabeçote. Na fig. 2.18 observamos um feixe de laser He-Ne incidindo sobre a grade de difracão. O feixe é refletido com os diversos modos que compõe essa radiação. Esses modos podem ser observados em um anteparo colocado na frente do laser. A grade de difracão deve estar em uma posição tal que, a linha que passa por todos os modos no anteparo fique paralela à mesa onde está montado o sistema. Esse alinhamento deve ser o mais perfeito possível para garantir a obtenção de todas as linhas de emissão do laser de CO_2 .

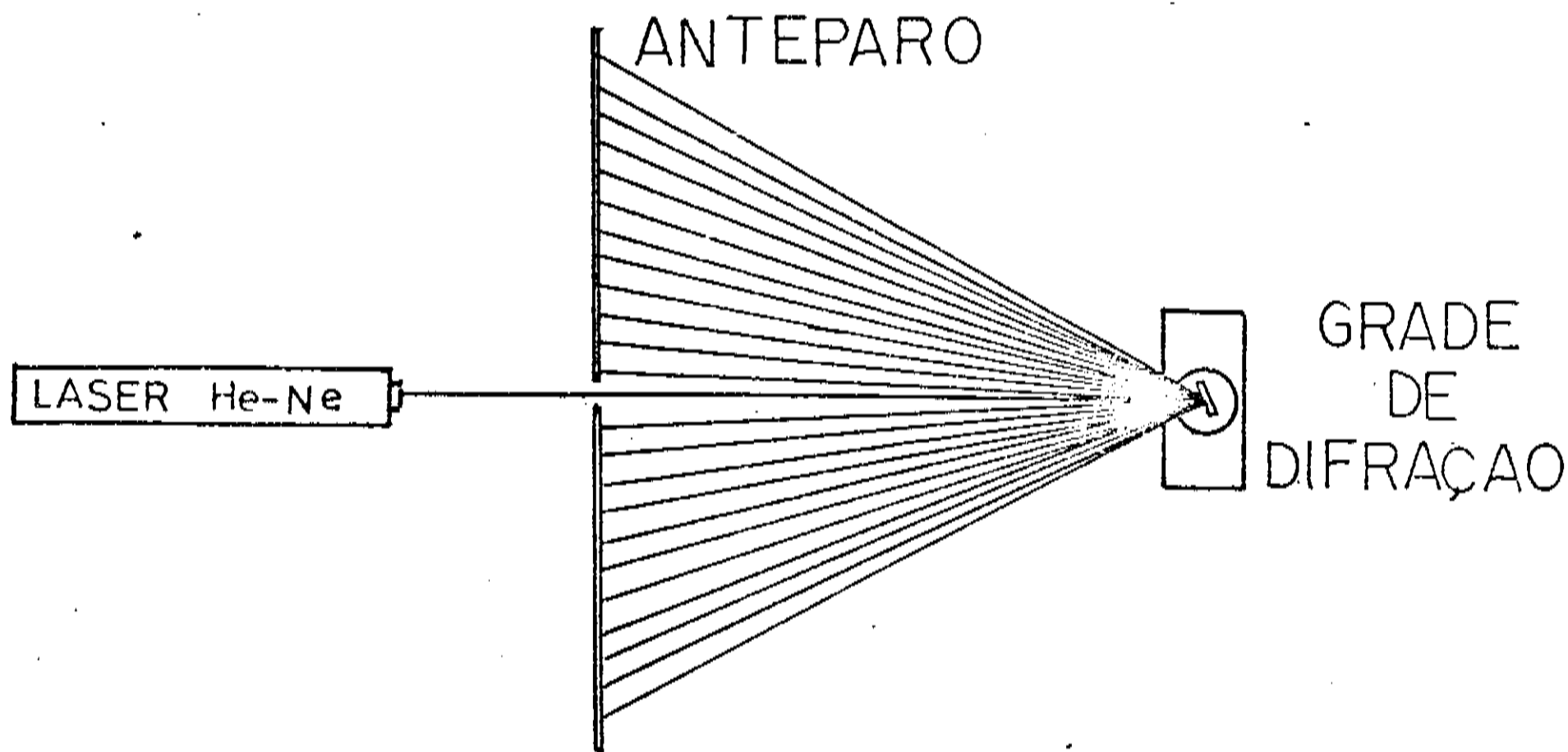


fig. 2.18 Alinhamento da grade de difracão.

Para facilitar a obtenção da radiação do laser de CO_2 , é comum fixar a grade de difracão em uma posição que, ao refletir a radiação CO_2 , o modo central seja a linha de emissão mais forte possível. Para que isso ocorra, com o uso do laser He-Ne, devemos descobrir que modo da radiação He-Ne corresponde ao modo mais in-

tenso da radiação CO_2 . Como estamos nos referindo a uma mesma grade, o termo $2d \sin \beta$, na eq. (2.16), deve ser uma constante para ambas as radiações incidentes, ou seja,

$$m_{\text{He-Ne}} \lambda_{\text{He-Ne}} = m_{\text{CO}_2} \lambda_{\text{CO}_2} \quad (2.17)$$

Para a radiação He-Ne, $\lambda_{\text{He-Ne}} = 0.6 \mu\text{m}$. Para o modo $m_{\text{CO}_2} = 1$ (mais intenso) da radiação CO_2 , $\lambda_{\text{CO}_2} = 10.6 \mu\text{m}$. Então,

$$m_{\text{He-Ne}} \times 0.6 = 1 \times 10.6, \quad \text{ou,} \quad m_{\text{He-Ne}} = 17. \quad (2.18)$$

Assim, é conveniente fixar o 17^{o} modo da radiação do laser He-Ne no centro do anteparo. Feito isso, a grade de difração estará preparada para então, dá prosseguimento aos passos seguintes no alinhamento do laser de CO_2 (seção 2.4.8.2).

2.4.9 O laser de CO_2 pulsado. O laser TEA

2.4.9.1 Introdução

Nas seções anteriores, estudamos apenas o laser de CO_2 de onda contínua (laser "CW"), isto é, o laser que utiliza uma fonte de tensão contínua para excitar o seu meio ativo. Existe ainda os lasers de CO_2 que utiliza fontes de tensão pulsada. O laser TEA ("Transversely Excited Atmospheric-pressure"), representa o exemplo mais interessante desses tipos de lasers.

2.4.9.1 O laser TEA

É fácil imaginar que a energia do pulso de saída de um laser é proporcional ao número de moléculas excitadas e, portanto, à pressão do gás. No entanto, lasers com meio ativo à alta pressão

apresentam sérias dificuldades para a uniformização da descarga elétrica ou "glow", usada na sua excitação. Em vez de uma descarga "glow" uniforme, o que se tem é a formação de arcos. Por causa desses arcos, o aumento exagerado na pressão acaba reduzindo a potência total de saída do laser.

Uma solução para evitar a formação de arcos seria usar pulsos rápidos numa mesma descarga. Usando essa idéia, Hill em 1968, obteve pulsos de 5.0 J com 200 kW a uma pressão de 60 torr, aplicando uma descarga da ordem de 10^6 volts em um tubo de comprimento da ordem de metros^[40].

Foi para evitar essas altíssimas tensões e, ao mesmo tempo, obter uma descarga rápida é que em 1970 foram introduzidos os lasers TEA. O funcionamento desse laser se baseia no uso de uma excitação por uma descarga transversal, de modo que o comprimento da descarga, ao longo do campo elétrico aplicado ficasse reduzido a alguns centímetros. Nessas condições, a alta pressão (~ 1 atm) deixa de ser inconveniente. Detalhes a respeito da construção de lasers TEA de CO_2 é encontrado no (apendice 2).

O DUPLO RESSONADOR DE HELMHOLTZ

3.1 Introducao

No emprego da técnica do efeito fotoacústica no estudo de gases e vapores, muitas vezes ocorrem sinais muito fracos, menores que o ruído. Surge então, a necessidade de se desenvolver células fotoacústicas que proporcionem sinais fotoacústicos mais fortes. Os ressonadores de Helmholtz são montagens usadas para esse objetivo.

Na seção 3.2, estudaremos detalhadamente o sistema formado por um ressonador de Helmholtz.

Um outro problema que aparece nos trabalhos com a técnica fotoacústica, é a presença dos ruídos, já estudados no capítulo 1.

Nesse capítulo estudaremos uma técnica que torna possível a eliminação de ruídos provenientes das janelas de uma célula fotoacústica. A idéia se baseia no uso de dois ressonadores de Helmholtz idênticos, onde um deles contém a amostra que se deseja estudar e no outro um gás transparente à radiação usada para a excitação da amostra. A seguir faz-se uma medida diferencial entre o sinal fotoacústico da janela e da janela + amostra. Essa montagem é chamada por nós de duplo ressonador de Helmholtz. O duplo ressonador de Helmholtz será tratado com detalhes na seção 3.3.

3.2 O ressonador de Helmholtz e o ressonador de Helmholtz extendido

3.2.1 Definição

O ressonador de Helmholtz consiste de duas células fotoacústicas interligadas por um tubo de comprimento definido, em que a dimensão do sistema acústico é desprezível quando comparado ao comprimento de onda do sinal sonoro (fig.3.1).

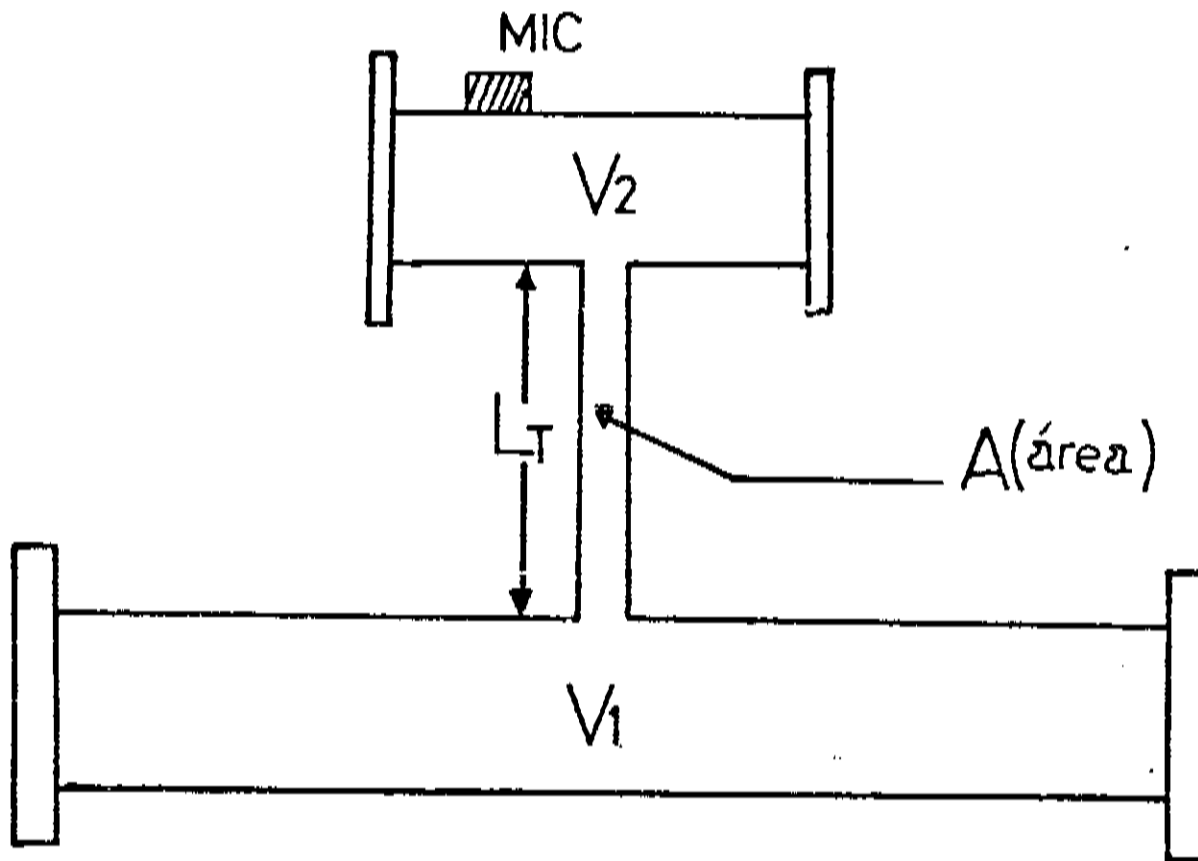


fig.3.1 diagrama esquemático de um ressonador de Helmholtz.

Quando o sistema acústico não é desprezível comparado ao comprimento de onda do sinal sonoro, o sistema passa a ser chamado de ressonador de Helmholtz extendido^[41].

3.2.2 Frequência de ressonância e fator de qualidade

No modelo de Rosencwaig-Gersho^[42], considera-se a varia-

ção de pressão no gás gerada pelo movimento de um "pistão de gás" no interior do tubo. Se o pistão se move, por exemplo, em direção ao volume V_1 , então ele deve comprimir o gás em V_1 e rarefazer em V_2 , experimentando uma força restauradora proporcional ao seu deslocamento ao longo do tubo. Usando essas considerações obtemos uma expressão para a frequência de ressonância de Helmholtz, dada por:

$$\omega_H = c_o \left[\frac{A}{L_t V_r} \right]^{1/2} \quad (3.1)$$

onde,

$$V_r = \frac{V_1 V_2}{(V_1 + V_2)} \quad (3.2)$$

A é a área da seção reta do tubo de comprimento L_t . O fator de qualidade, Q , definido pela razão entre a energia entregue ao ressonador e a energia armazenada, é dado pela seguinte expressão:

$$Q_H = \frac{\rho_o A}{8\pi\eta} \left[\omega_H^2 - \left(\frac{4\pi\eta}{\rho_o A} \right)^2 \right] \quad (3.3)$$

Da eq.(3.1), observamos que, no ressonador de Helmholtz, a frequência ressonante, ω_H , pode ser alterada consideravelmente com os valores de A e L_t .

3.2.3 Sistema elétrico equivalente a uma célula simples, ao ressonador de Helmholtz e ao ressonador de Helmholtz estendido

É interessante fazer uma comparação do efeito fotoacústico gerado pelo ressonador de Helmholtz com o oscilador harmônico forçado dos sistemas elétricos.

A resposta de um ressonador acústico à perturbação externa

periódica no tempo pode ser descrita por equações diferenciais semelhantes àsquelas usadas nos sistemas de ressonância elétrica. Por essa razão, circuitos elétricos tem sugerido um excelente método para o tratamento qualitativo de ressonadores acústicos.

O circuito elétrico análogo ao ressonador de Helmholtz (HR) é o circuito (RLC). As propriedades do sistema são representadas por elementos elétricos tais como: resistências, indutores e capacitores. A restrição de comprimentos de ondas grandes comparados às dimensões espaciais do sistema acústico também se aplica aos circuitos elétricos. Na fig.3.2 observamos a representação esquemática de um ressonador de Helmholtz junto com o seu circuito elétrico equivalente.

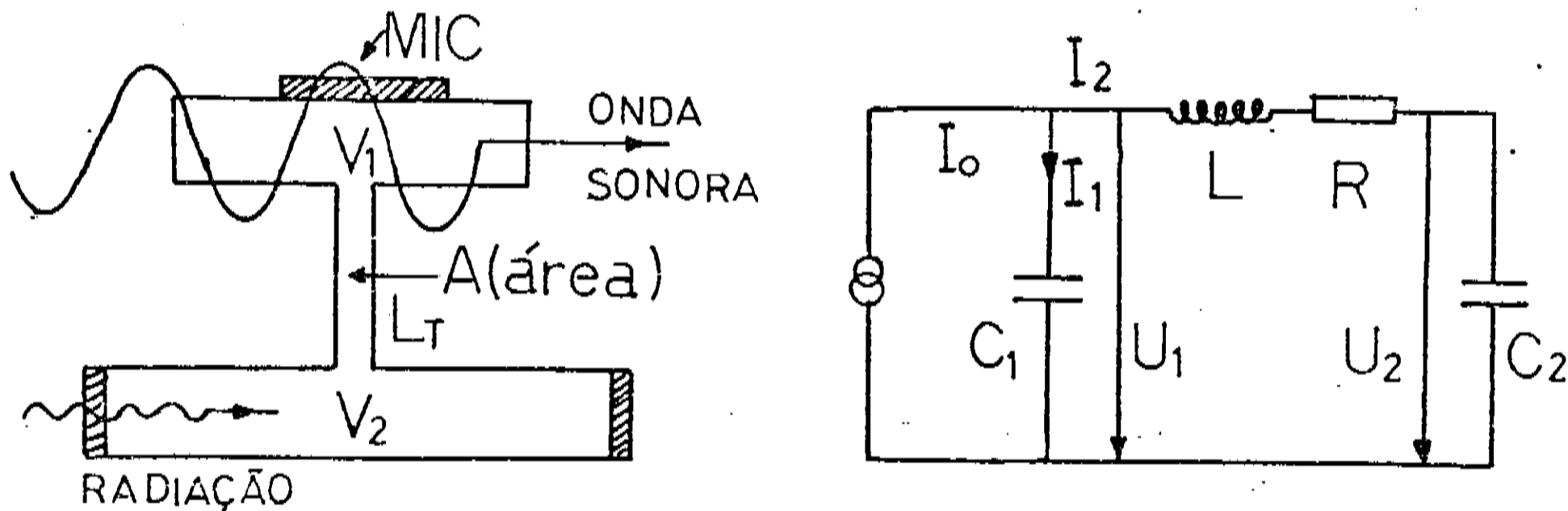


fig.3.2 Representação esquemática do sistema (HR) e do circuito (RLC) equivalente.

Os elementos discretos do circuito elétrico equivalente, são: a resistência R , a indutância L e a capacitância C . Na analogia eles ficam relacionados com os elementos acústicos através das seguintes equações⁽⁴⁹⁾:

$$R = \frac{8\pi\eta}{A^2} \quad , \quad L = \frac{\rho L_t}{A} \quad , \quad C_i = \frac{V_i}{v^2 \rho} \quad , \quad (3.4)$$

onde, ρ é a densidade do gás, η a viscosidade e v_a é a velocidade do sinal acústico no gás.

O equivalente acústico da voltagem U nos capacitores e da corrente I são, respectivamente, a pressão nas duas células e a velocidade de fluxo. O mecanismo referente ao modelo de Rosencwaig-Gersho sobre o "pistão de gás", no equivalente elétrico, pode ser representado pela fonte de corrente.

No ressonador de Helmholtz, o sinal fotoacústico deve ser normalizado por uma amplitude A_0 e um ângulo de fase ϕ_0 referente a uma célula simples de volume V_1 . Na fig. 3.3, é mostrado o esquema da célula simples junto com seu circuito elétrico equivalente.

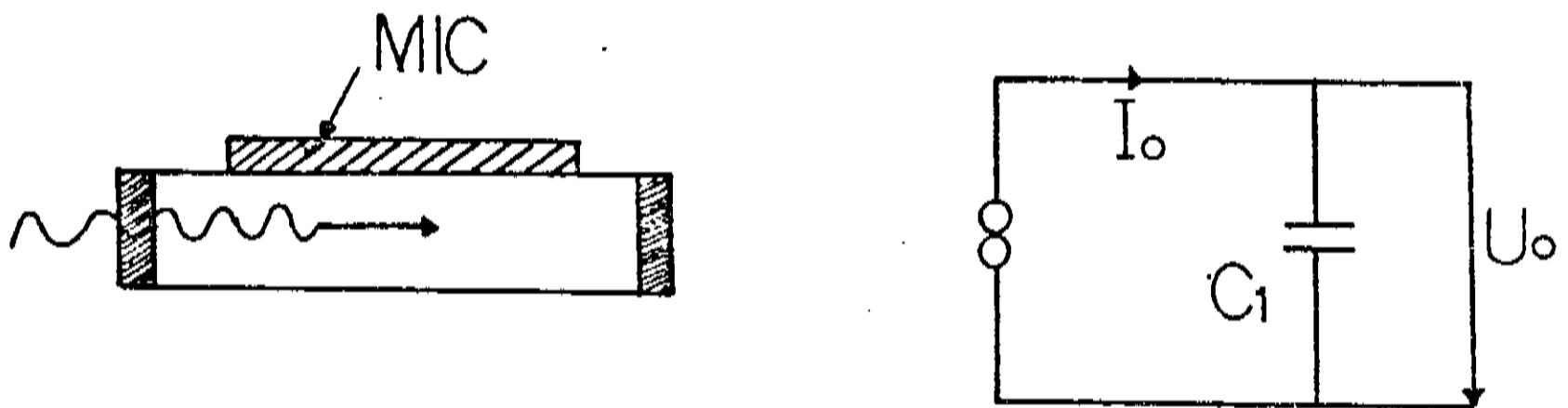


fig. 3.3 Circuito elétrico equivalente a uma célula fotoacústica simples.

Quando os tamanhos dos elementos acústicos não são desprezíveis quando comparados ao comprimento de onda do sinal acústico (ressonador de Helmholtz estendido), a equivalência entre sistemas acústicos e elétricos também pode ser aplicada. Nesse caso, o tubo que liga as duas células age como uma linha de transmissão acústica, enquanto que V_1 e V_2 agem como capacitores acústicos discretos. O circuito elétrico equivalente ao ressonador de Helmholtz estendido é mostrado na fig. 3.4. A resistência é trocada por uma impedância do tipo,

$$Z = R + i\omega L$$

(3.5)

e por uma admitância "shunt" do tipo,

$$Y = G + i\omega C$$

(3.6)

por unidade de comprimento do tubo^[44].

$$Z_2 = Z_w \operatorname{tgh} \gamma_w \frac{L_T}{2} \quad Z_4 = Z_w \operatorname{tgh} \gamma_w \frac{L_T}{2}$$

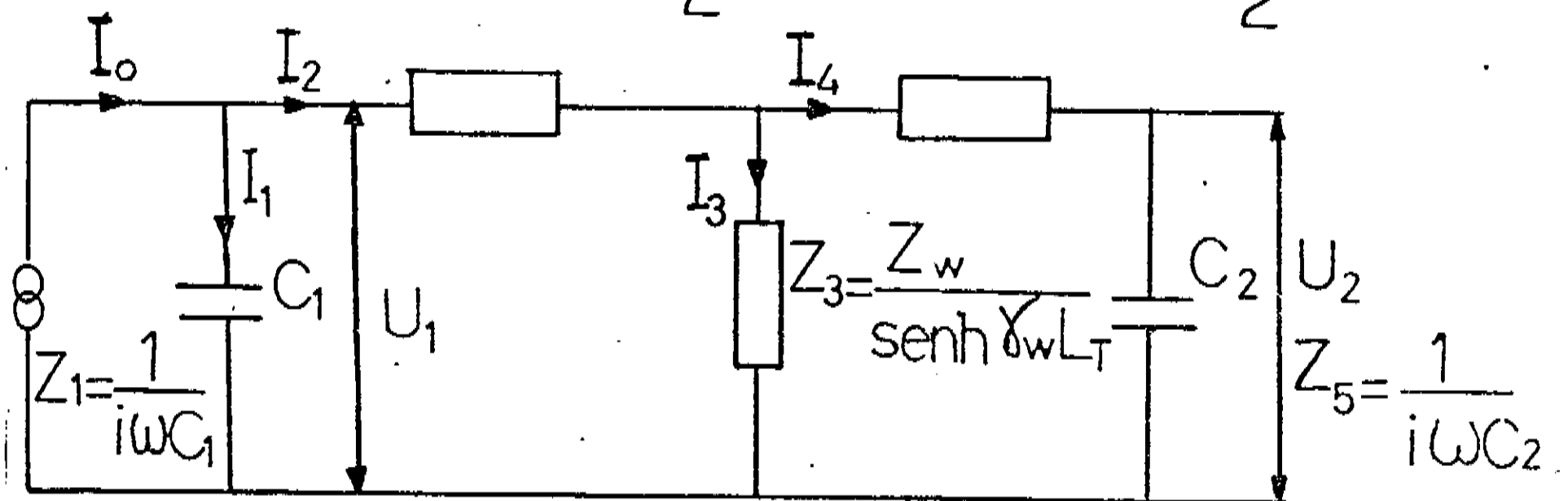


fig. 3.4 Circuito elétrico equivalente a um ressonador de Helmholtz extendido.

Uma diferença fundamental em relação ao ressonador de Helmholtz, aparece na quantidade adicional G , que é a parte real da admitância "shunt". Essa quantidade pode ser associada às perdas de calor devido à expansão não adiabática do gás no interior do tubo. No limite de tubos muito longos, a impedância característica Z_w e a constante de propagação γ_w são comumente usadas

como parâmetros de linha. Elas são dadas de acordo com as seguintes equações⁽⁴⁴⁾:

$$Z_v = Z_0 + iZ_1 = \left(\frac{R + i\omega L}{G + i\omega C} \right)^{1/2} \quad (3.7)$$

e,

$$\gamma_v = \alpha + i\beta = \left[(R + i\omega L)(G + i\omega C) \right]^{1/2} \quad (3.8)$$

Os valores de Z_v e γ_v podem ser obtidos experimentalmente através dos chamados "circuitos abertos" e "circuitos fechados"⁽⁴⁵⁾. Esses resultados experimentais utilizam equações complicadas que fogem ao objetivo desse trabalho. Maiores detalhes a respeito dessa experiência pode ser encontrado no trabalho de Küpfmüller ("Einführung in die Theoretische Elektrotechnik")⁽⁴⁵⁾.

3.2.4 Comparação de dados experimentais entre a célula simples e o ressonador de Helmholtz

É importante para nós saber o quanto um ressonador de Helmholtz pode ampliar um sinal fotoacústico em relação a uma célula fotoacústica simples. Nessa seção faremos uma comparação desses dois dispositivos usando dados obtidos em laboratório. Além disso, estudaremos a influência do comprimento L_1 , do tubo que liga as duas células do ressonador de Helmholtz, nos resultados finais da experiência fotoacústica.

A fig. 3.5 mostra a montagem experimental que foi usada para a obtenção dos nossos dados. A fonte de radiação usada para excitar as moléculas da amostra (dióxido de carbono), foi um laser de CO_2 sintonizado numa linha 9P(32), com potência aproximada de 15 Watts. Essa linha foi escolhida porque oferece um sinal bastante intenso para a amostra considerada. As dimensões de cada célula

fotoacústica é de 60 mm de comprimento por 10 mm de diâmetro. O gás é mantido a uma pressão constante de 100 torr no interior das células.

O sinal fotoacústico é detectado por um microfone de eletreto do tipo comercial. A seguir, é ampliado por um "lock-in" ("model 5101 princeton applied reseach"), numa sensibilidade de $250 \mu\text{V}$ e constante de tempo de 10 ms. Através de um osciloscópio observamos a forma e a intensidade do sinal.

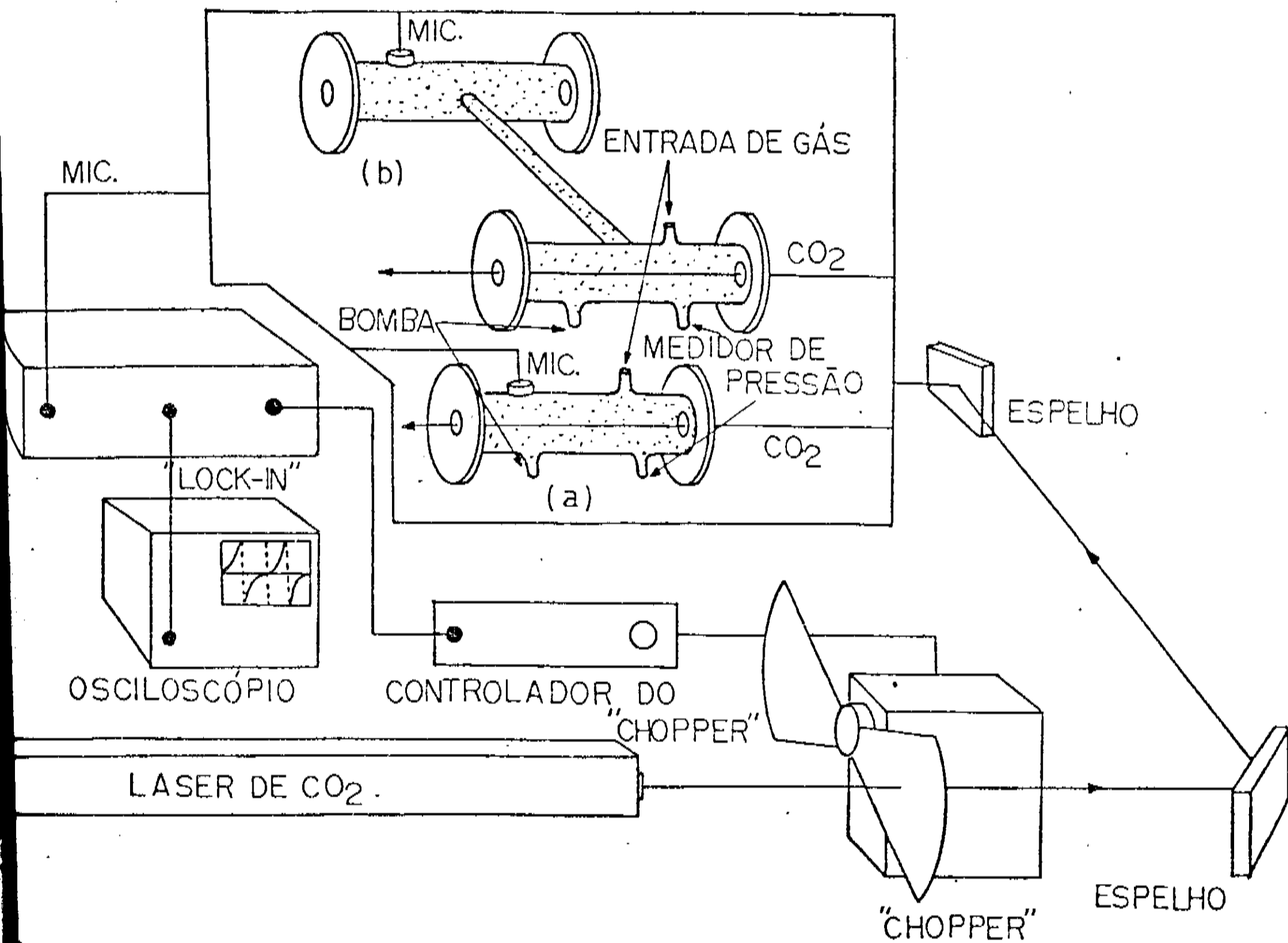
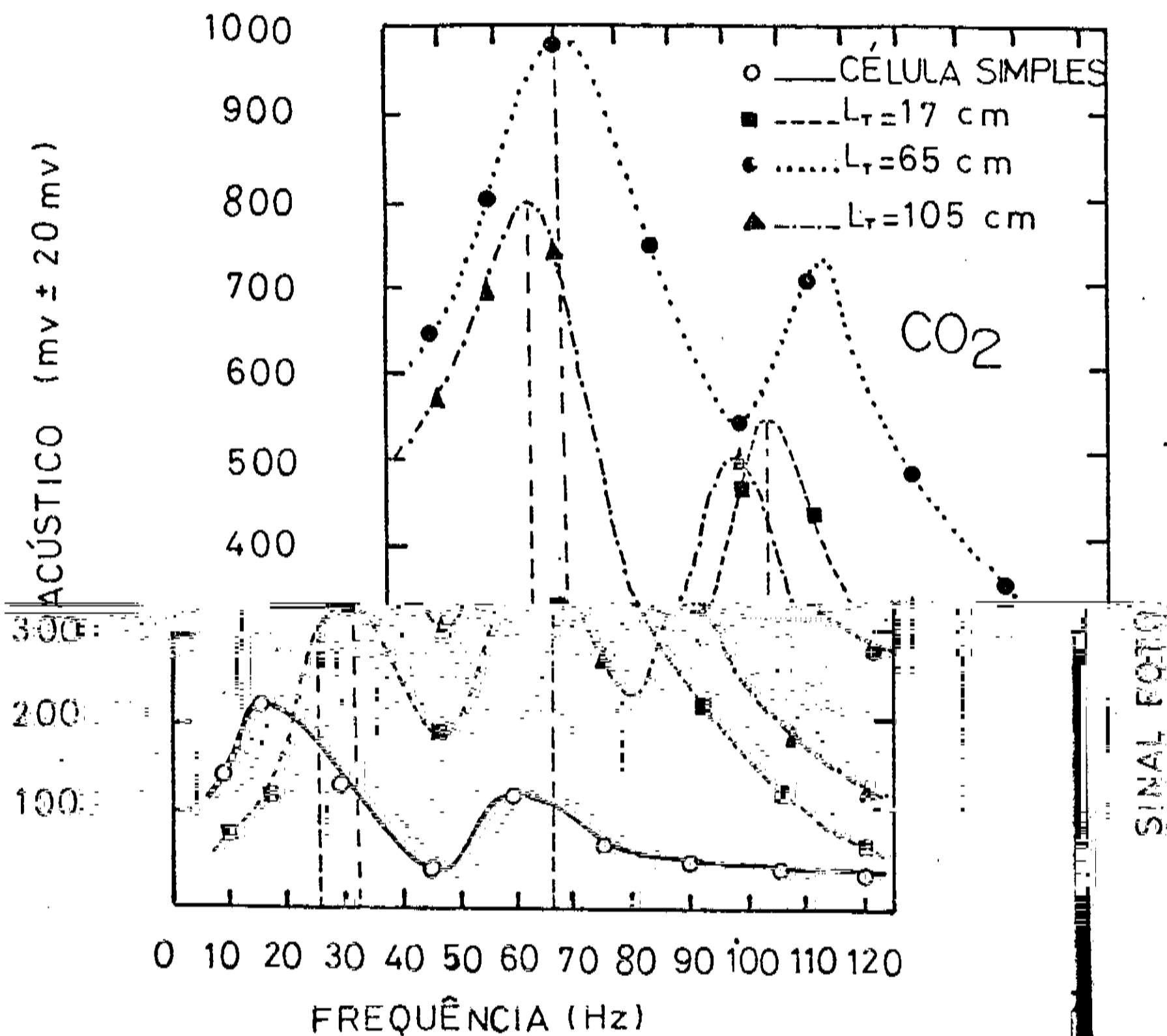


fig.3.5 montagem experimental para obtenção do sinal fotoacústico:
(a) célula simples e, (b) ressonador de Helmholtz.

A fig. 3.6 mostra o resultado obtido para uma célula simples e um ressonador de Helmholtz com três diferentes valores do comprimento do tubo, L_T , os quais foram tomados de acordo com outras experiências feitas em nossos laboratórios⁽⁴⁶⁾. O sinal é medido para diversas frequências de pulso da radiação produzidos por um "chopper".



Sinal fotoacústico como função da frequência do "chopper" medido de carbono à pressão de 100 torr.

fig. 3.6 Sinal fotoacústico para o dióxido de carbono.

Como primeira tentativa, vamos calcular as frequências de ressonância do sistema usando a eq.(3.1):

Como primeira tentativa, vamos calcular as frequências de ressonância do sistema usando a eq.(3.1):

$$\omega_H = \left(\frac{A}{L_t V_r} \right)^{1/2} \quad , \quad \text{ou,} \quad \nu_H = \frac{c_0}{2\pi} \left(\frac{A}{L_t V_r} \right)^{1/2} \quad (3.9)$$

onde, c_0 é a velocidade do sinal acústico no meio (CO_2), A é a área da seção reta do tubo de comprimento L_t e,

$$V_r = \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} \quad , \quad (3.10)$$

sendo, V_1 e V_2 são os volumes das células fotoacústicas que compõe o ressonador.

Sejam α_1 e l_1 o raio e o comprimento da célula de volume V_1 . Para o nosso caso: $\alpha_1 \approx 1.3 \times 10^{-2} \text{ m}$ e $l_1 \approx 8.0 \times 10^{-2} \text{ m}$. Então,

$$V_1 \approx \pi \alpha_1^2 l_1 \approx 42.45 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \quad . \quad (3.11)$$

Ao volume da segunda célula deve ser acrescentado o volume dos ductos usados na produção do vácuo e na condução do gás, cujo valor é dado por: $V_{d\sim} \approx 84.78 \times 10^{-6} \text{ m}^3$. O volume V_2 será então, dado por:

$$V_2 = V_1 + V_{d\sim} \approx 127.23 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \quad . \quad (3.12)$$

A área do tubo que liga as duas células é dada por:

$$A \approx 12.56 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \quad . \quad (3.13)$$

A velocidade do sinal acústico no gás pode ser calculada usando a eq. (A1.25) (apendice 1):

$$c_0 = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} \quad , \quad (3.14)$$

onde, γ é a razão entre os calores específicos à pressão e volume constantes, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta e M é a massa molecular do gás cujo valor é dado por:

$$M = M_{\text{carbono}} + 2M_{\text{oxigenio}} = 44 \text{ u. m. a} \quad (3.15)$$

A temperatura no interior da célula é da ordem de: $T \approx 300\text{K}$. O valor de γ para o CO_2 é: $\gamma = 1.29$ (apendice 1). Substituindo esses valores na eq.(3.14) e lembrando que $R = 8.3 \times 10^7$ ergs/mol.g, obtemos:

$$c_{\text{O}} \approx 270 \text{ m/s} \quad (3.16)$$

Substituindo os resultados obtidos acima nas eqs.(3.9) e (3.10), teremos:

$$V_{\text{r}} \approx 31.90 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \quad \text{e,} \quad \nu_{\text{H}} \approx 27 \left[L_t \right]^{-1/2} \quad (3.17)$$

Escolhendo os valores 0.17 m, 0.65 m e 1.05 m para L_t , encontramos:

$$\text{Para } L_t = 0.17 \text{ m} \Rightarrow \nu_{\text{H}} \approx 65.4 \text{ Hz} \quad (3.18)$$

$$\text{Para } L_t = 0.65 \text{ m} \Rightarrow \nu_{\text{H}} \approx 33.7 \text{ Hz} \quad (3.19)$$

$$\text{Para } L_t = 1.05 \text{ m} \Rightarrow \nu_{\text{H}} \approx 26.32 \text{ Hz} \quad (3.20)$$

Observe que esses resultados obtidos teoricamente, estão em boa concordância com os resultados experimentais apresentados na fig. 3.9. A teoria usada prevê somente uma única frequência de ressonância para cada comprimento L_t do tubo. Nossos dados experimentais estão exigindo um tratamento teórico mais sofisticado, para o ajuste de todos os picos encontrados. Ainda na fig. 3.6, vemos que, para ressonadores de Helmholtz o sinal fotoacústico depende do comprimento L_t do tubo, de uma forma relativamente harmônica.

O sinal aumenta a partir de um valor $L_t = 17$ cm, atingindo um pico quando $L_t = 65$ cm e a partir daí começa a diminuir como mostra o resultado para $L_t = 105$ cm.

É interessante lembrar que o sinal fotoacústico é inversamente proporcional ao volume ocupado pelo gás. Portanto, um aumento no comprimento do tubo corresponde a um crescimento no volume total ocupado pelo gás.

Quanto à intensificação do sinal obtido pelo ressonador de Helmholtz em relação à uma célula simples, observamos que para $L_t = 65$ cm, o sinal de pico (± 1000 mV) é aproximadamente 4 vezes maior que o sinal de pico (± 250 mV) da célula simples. Essa proporção de aumento mostra o quanto é importante o uso de ressonadores de Helmholtz no trabalho com amostras que exibem sinais fotoacústicos muito fracos.

3.2.5 O ressonador diferencial de Helmholtz

Em 1979 Busse e Herboeck sugeriram uma configuração para o sistema fotoacústico que aliava dois fatores principais para a maximização da razão (s/n): aumento do sinal fotoacústico e eliminação dos ruídos de fundo (janela). Essa configuração consiste em usar duas células idênticas conectadas por um tubo formando um ressonador de Helmholtz, pela operação do sistema em uma determinada frequência de ressonância, teríamos um aumento do sinal fotoacústico. Por outro lado, se colocássemos outro microfone na célula por onde passa o feixe e fizéssemos então, uma medida diferencial, dobraríamos o sinal fotoacústico enquanto os ruídos acústicos comuns às duas células seriam cancelados.

Para fazermos uma análise experimental do ressonador diferencial de Helmholtz, vamos usar o mesmo ressonador disposto na montagem experimental da fig. 3.5, agora com um microfone acoplado a cada célula para possibilitar a medida diferencial. Existindo agora dois microfones, devemos usar um "lock-in" com dois canais de entrada, um para cada microfone. Nesse "lock-in", teremos a possibilidade de analisar três sinais diferentes: dois sinais provenientes de cada microfone e um sinal que representa a diferença

entre eles. As nossas medidas serão baseadas nesse último sinal.

A fig.3.7 mostra a montagem experimental que será usada nas nossas medidas.

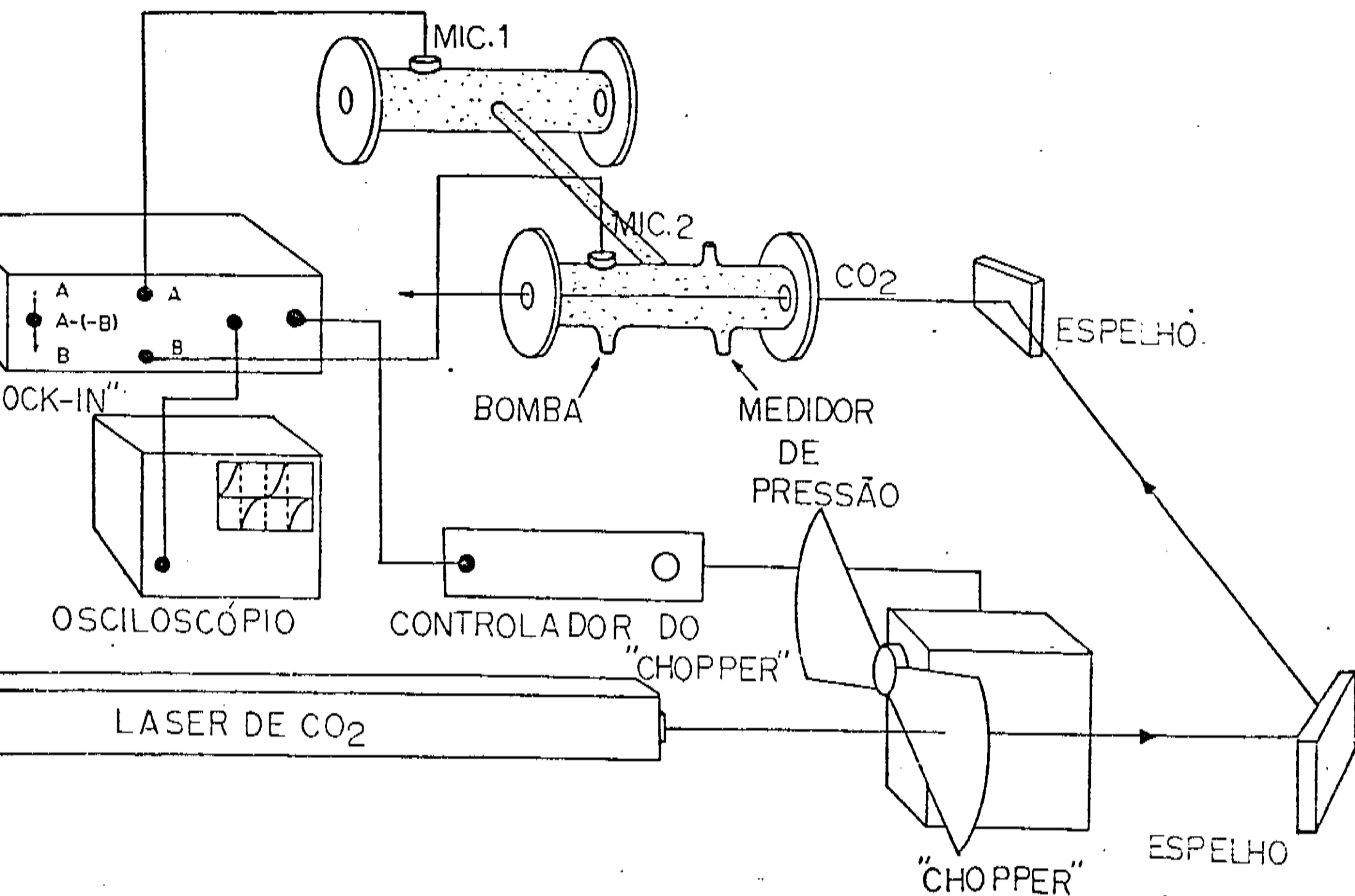


fig.3.7 Montagem experimental para o ressonador diferencial de Helmholtz.

O comprimento do tubo que liga as duas células foi de 65cm. O dióxido de carbono à uma pressão de 100 Torr foi também usado como amostra. A linha 9P(32) do laser de CO_2 com uma potência de 15 Watts foi a escolhida para a excitação das moléculas. O "lock-in" (mod.Princeton Applied Research 124), foi mantido com sensibilidade de $250 \mu\text{V}$ e constante de tempo de 10 ms para possibilitar uma comparação com os resultados obtidos na seção anterior.

A fig.3.8 mostra a variação do sinal fotoacústico com a frequência de acordo com a montagem experimental discutida acima.

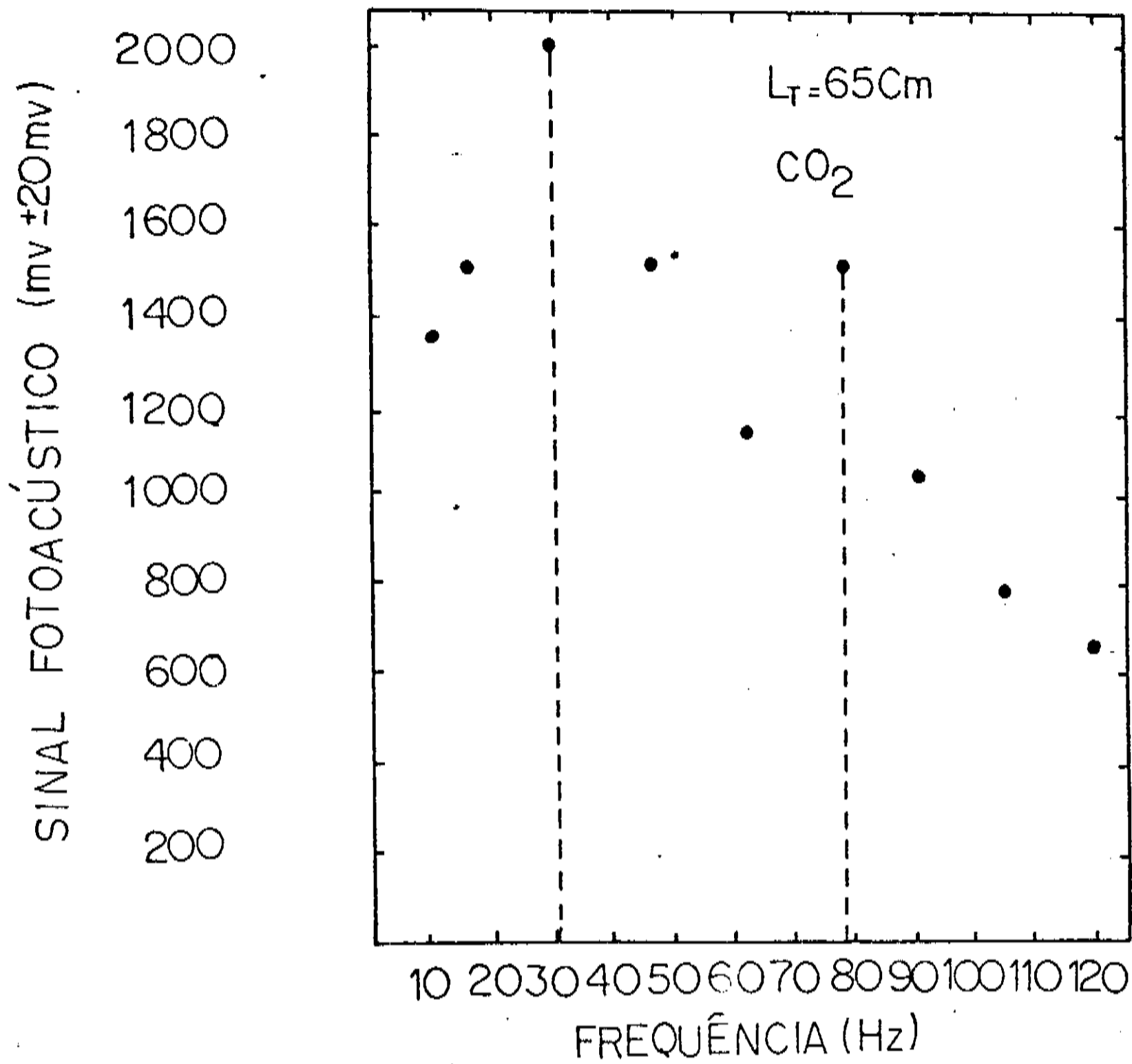


fig. 3.8 Dependência do sinal fotoacústico com a frequência do "chopper" para o dióxido de carbono a 100 Torr de pressão.

Comparando-se então as figs. 3.6 e 3.8, observamos a comprovação dos resultados previstos, ou seja, uma duplicação aproximada do sinal fotoacústico quando se faz uma medida diferencial.

É importante mencionarmos aqui que, nas experiências descritas anteriormente, os ruídos, principalmente os das janelas das células fotoacústicas, estão presentes. Na seção seguinte, observaremos como o sinal fotoacústico medido pode ser influenciado por esse ruído.

3.3 Técnica do duplo ressonador de Helmholtz⁽¹⁰⁾. Aplicação ao vapor do metanol (CH₃OH)

Um dos mais sérios problemas encontrados no estudo do efeito fotoacústico, é o ruído proveniente das janelas das células fotoacústicas.

A técnica para resolver este problema consiste em usar dois ressonadores de Helmholtz (duplo ressonador de Helmholtz) idênticos ao mesmo tempo⁽⁴⁶⁾. Em um dos ressonadores é colocado o gás que se deseja estudar e no outro um gás "transparente" à radiação usada para a excitação. O feixe da radiação com potência I_0 , deve ser dividido em dois outros com potência $I_0/2$, para que ambos os ressonadores sejam atingidos por uma mesma quantidade de radiação. Para o ressonador contendo o gás absorvedor, o sinal obtido será a soma do sinal fotoacústico proveniente da absorção das janelas mais aquele provocado pela absorção da amostra, multiplicado ainda pelo fator de qualidade do ressonador:

$$(gás + janela)Q$$

Para o ressonador contendo o gás não absorvedor, o sinal obtido será o proveniente da absorção somente das janelas, multiplicado pelo fator de qualidade do ressonador:

$$(janela)Q$$

Se existem dois ressonadores idênticos, ambos com janelas de mesmo material e se a medida diferencial for feita para os sinais obtidos de cada um, o sinal fotoacústico resultante será o proveniente da absorção pelo gás, multiplicado pelo fator de qualidade do ressonador:

$$(gás + janela)Q - (janela)Q = (gás)Q$$

Para testarmos essa técnica, vamos considerar a montagem experimental esquematizada na fig. 3.9. A divisão do feixe da radiação do laser de CO_2 com potência de 20 Watts, é feita com um espelho de germânio com 50% de absorção, 25% de transmissão e 25% de reflexão. Isto significa que cada feixe terá uma potência de 5 Watts.

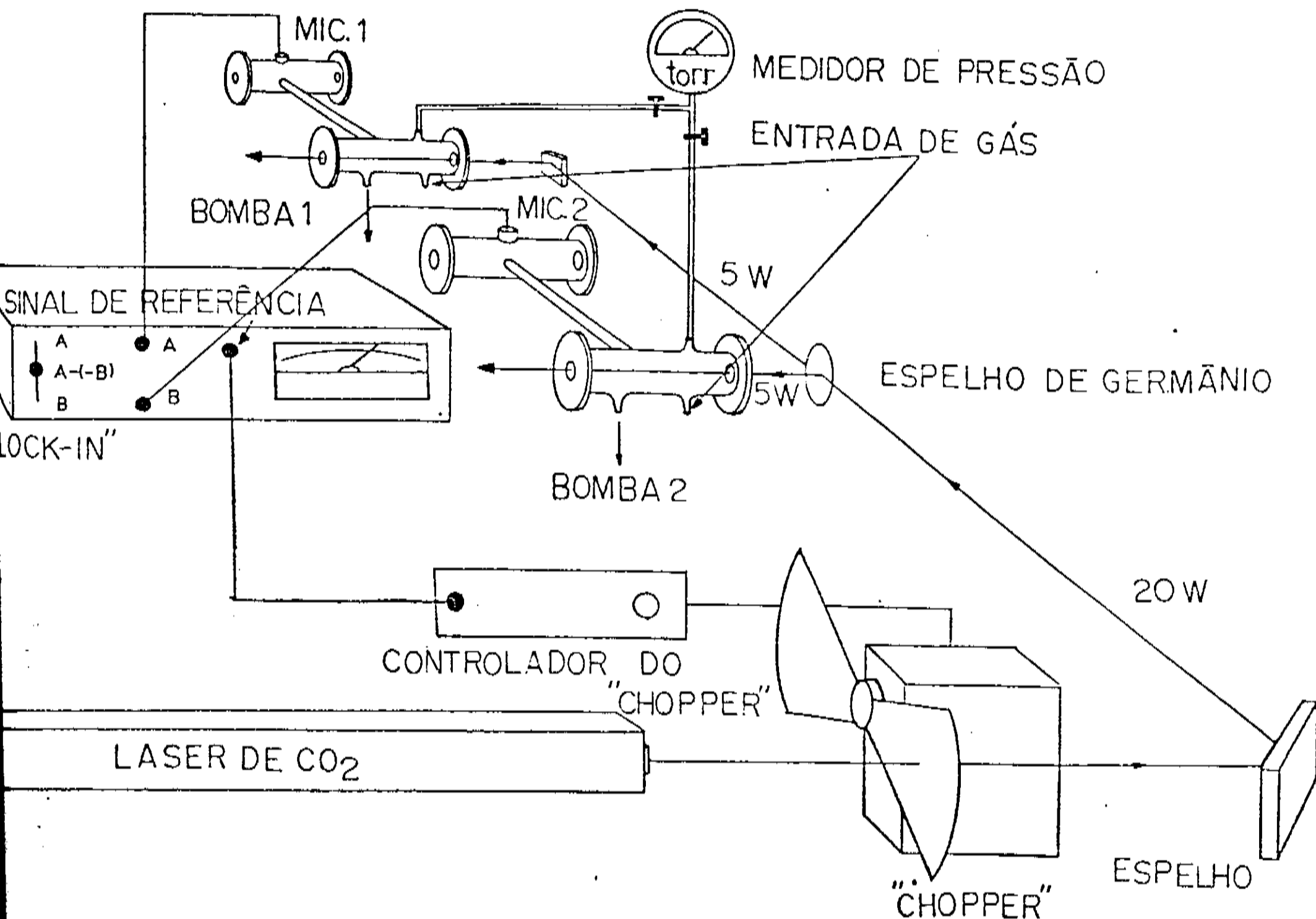


fig. 3.9 Montagem experimental do duplo ressonador de Helmholtz.

Como amostra foi usado o vapor do álcool metanol (CH_3OH), que absorve bem a linha 9P(36) do laser de CO_2 . Por causa disso, essa linha foi mantida nas nossas medidas.

Pelo fato do metanol produzir um sinal fotoacústico muito intenso, não foi necessário o uso de um osciloscópio para ampliação do sinal. A leitura do sinal foi feita diretamente no "lock-

in" (mod. Princeton Applied Research 124), cuja entrada possui dois canais para possibilitar a medida diferencial dos sinais provenientes de ambos os microfones.

Como o sinal fotoacústico depende do volume das células fotoacústicas, usamos células de mesmas dimensões. Para o nosso caso, todas possuíam 60 mm de comprimento por 10 mm de diâmetro. As janelas eram de materiais idênticos, brometo de potássio (KBr), para possibilitar o mesmo coeficiente de absorção. Ambos os ressonadores eram formados por um tubo de 65 cm de comprimento. Em um dos ressonadores é colocado metanol e no outro é colocado Hélio (He), que é usado como o meio de propagação do sinal fotoacústico proveniente das janelas de KBr.

As figs. 3.10 e 3.11 mostram o resultado obtido. A fig. 3.10 dá a variação do sinal fotoacústico com a frequência do "chopper" e a fig. 3.11 a variação do sinal fotoacústico com a pressão do vapor do metanol no interior da célula. Na primeira experiência, a pressão da amostra foi mantida a 50 Torr e na segunda a frequência do "chopper" foi mantida em 90 Hz.

Observamos que o sinal fotoacústico da amostra é ampliado por um sinal ruído relativo às janelas da célula. Além disso, os resultados mostram ainda, que esses sinais devem, realmente, se somar.

O duplo ressonador de Helmholtz mostra ser um método eficaz na determinação de sinais fotoacústicos em gases que possibilita a eliminação de ruídos das janelas das células. Entretanto, esse método possui vários pontos críticos na sua montagem experimental. Dentre os parâmetros que devem ser rigorosamente controlados citamos:

i- Os feixes do laser devem possuir as mesmas intensidades.

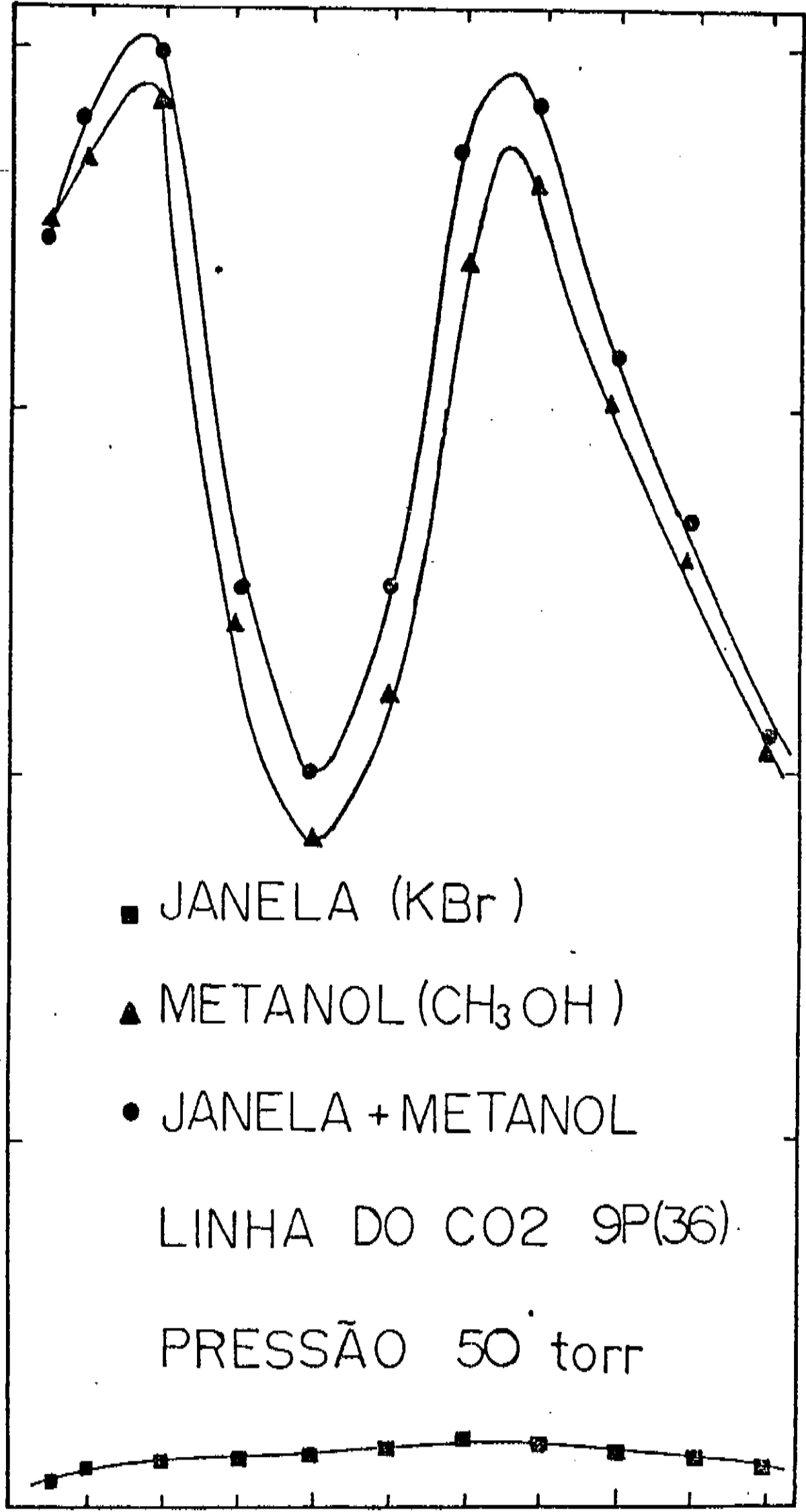
ii- As janelas devem ser de mesmo material e cuidadosamente polidas.

iii- Os microfones devem ser idênticos.

iv- Em caso de se medir frequências, as pressões das amostras devem possuir o mesmo valor em ambos os ressonadores.

SINAL FOTOACÚSTICO MEDIO (mv ± 5mv / 4w)

200
150
100
50



0 15 30 45 60 75 90 105 120 135 150
FREQUÊNCIA DO CHOPPER (Hz)

fig. 3.10 Sinal fotoacústico médio como função da frequência do "chopper" para a janela de KBr, metanol e metanol + janela.

SINAL FOTOACUSTICO MEDIO (mv/4w) ± 5mv

200

150

100

50

0 10 20 30 40 50 100 200
PRESSÃO DO METANOL (torr)

■ JANELA (KBr)

▲ METANOL (CH₃OH)

● JANELA+METANOL

LINHA DO CO₂ 9P(36)

FREQUENCIA 90 Hz

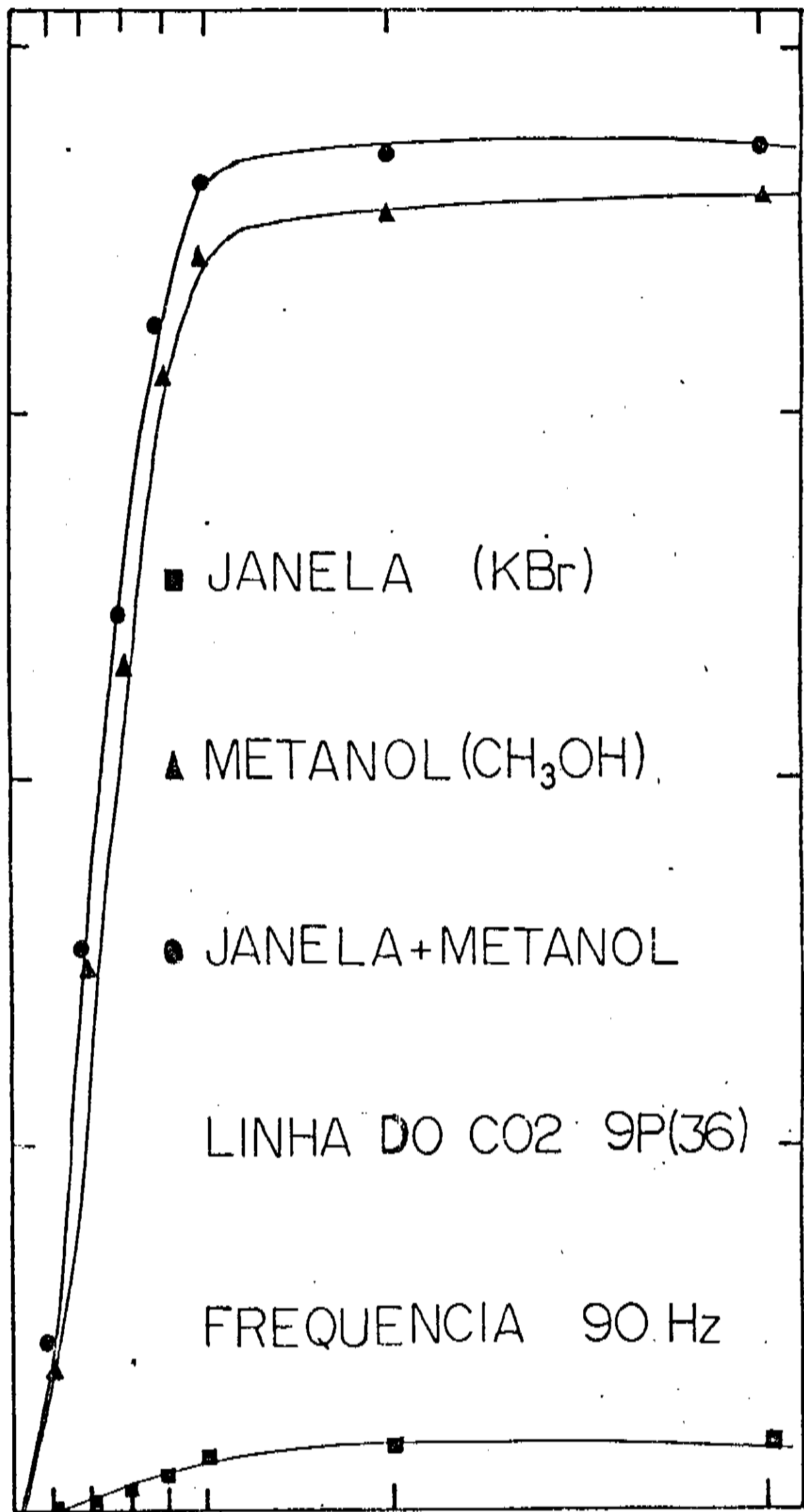


fig. 3.11 Sinal fotoacústico médio como função da pressão do vapor de metanol para a janela de KBr, metanol e metanol + janela.

APLICACAO DA TECNICA FOTOACUSTICA AOS VAPORES DE

ALCOOL ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) E GASOLINA

4.1 Introducao

Dentre as técnicas existentes para a determinação da composição ou misturas na gasolina, a espectroscopia se destaca como uma das mais importantes. Através da espectroscopia podemos saber, por exemplo, o índice de octanagem de uma amostra de gasolina, ou a quantidade de anti-detonantes presentes.

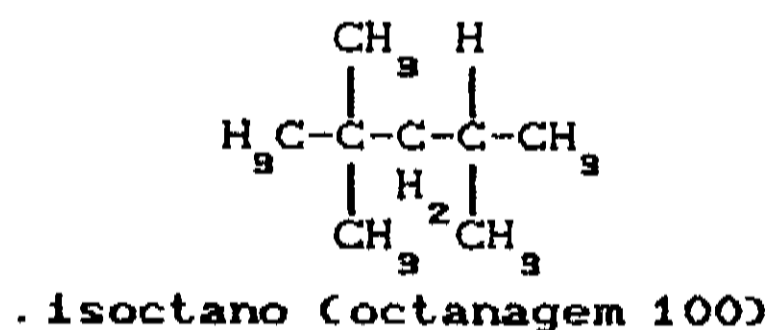
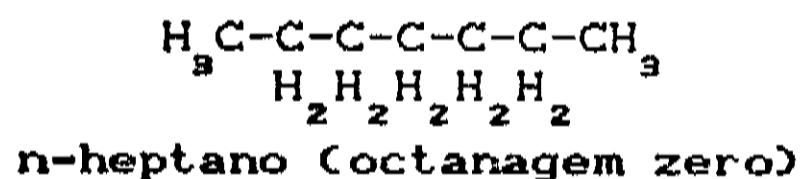
Nesse capítulo, usando a técnica de espectroscopia fotoacústica, estudaremos um método de determinar a porcentagem de mistura de álcool ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) na gasolina.

4.2 A gasolina

Dentre os diversos derivados do petróleo bruto, a gasolina é o de maior consumo, pela sua aplicação como combustível nos motores à explosão. Nesses motores, a mistura de gasolina e ar (combustível e comburente) é submetida à compressão, que quanto maior, maior será a potência do motor. A simples compressão da mistura pode produzir sua detonação. Esta detonação prematura, isto é, por compressão e não pela faísca produzida pela vela, deve ser evitada,

pois diminui a potência do motor. Este fenômeno de detonação prematura da mistura de gasolina e ar é conhecido com o nome de "Knocking". A qualidade de uma gasolina depende de sua maior ou menor resistência à compressão sem detonação, quando em mistura com o ar. Evidentemente, quanto maior a sua resistência à compressão, melhor a sua qualidade.

Entre os constituintes da gasolina, o normal-heptano (n-heptano) oferece baixíssima resistência à compressão, por outro lado, o isoctano (2,2,4-trimetil pentano) oferece grande resistência à compressão. Esses dois hidrocarbonetos foram tomados como padrões para a determinação da resistência da gasolina à compressão sem detonação, quando em mistura com o ar. Foi então, estabelecido o índice de octanagem. Ao n-heptano foi arbitrariamente dado o valor zero e ao isoctano o valor 100. Quando se diz que uma gasolina tem X octanos (octanagem X, números de octanos X, ou índice de octanos X), significa que no motor ela se comporta como uma mistura contendo X% de isoctano e (100-X)% de n-heptano. Abaixo observamos as fórmulas químicas do n-heptano e isoctano:



Evidentemente, quanto maior o índice de octanagem, melhor a qualidade da gasolina, pois resiste à maiores compressões sem detonação prematura ("knocking" ou "batida de pino").

Os antidetonantes ou "anti-knocking", são substâncias adicionadas à gasolina para elevar a sua octanagem, isto é, aumentar a sua à compressão.

Os antidetonantes mais empregados são: chumbo tetra etila ou tetra etilchumbo, $Pb(C_2H_5)_4$, e cloreto de etileno, $Cl-CH_2-CH_2-Cl$.

Adicionando um antidetonante à uma gasolina de octanagem 100, teremos uma gasolina de octanagem acima de 100, o que significa que ela resiste à compressão acima do isoctano.

A porcentagem de gasolina presente no petróleo, varia com a procedência do mesmo, mas em média é de 10%. Pode-se porém, obter maior rendimento em gasolina do petróleo. Isso é feito pelo processo do "cracking" do petróleo, que consiste no aquecimento entre $450^{\circ}C$ a $700^{\circ}C$ dos derivados menos voláteis que a gasolina. Esses derivados contêm hidrocarbonetos com maior cadeia carbônica, e durante o processo dá-se a pirólise dos mesmos (decomposição térmica), formando-se hidrocarbonetos com menos cadeias carbônicas, constituintes da gasolina. No "cracking", empregam-se catalisadores especiais que aumentam o rendimento da gasolina.

Simultaneamente com o "cracking", faz-se a hidrogenação catalítica para transformar os alquenos formados, em alcanos.

O processo de "cracking" é bastante complexo podendo originar uma mistura muito grande de produtos diferentes.

Nessa seção, fizemos então, um estudo da composição da gasolina bem como das substâncias que são, comumente adicionadas a ela para melhorar sua qualidade.

Através da técnica de espectroscopia fotoacústica é possível desenvolver um método para determinar a composição de uma gasolina. Para isso é necessário conhecer a radiação que excita a molécula em estudo na composição (produz um sinal fotoacústico mais intenso possível). Dessa forma estaremos capacitados para determinar, por exemplo:

i- proporção de n-heptano e isoctano na gasolina.

ii- proporção em antidetonantes.

iii- proporção em catalisadores especiais.

iv- proporção na mistura com outra substância qualquer, por exemplo álcool metanol.

Na seção seguinte, usaremos a técnica fotoacústica para investigar a proporção de álcool etanol misturado a uma amostra particular de gasolina.

4.3 A concentração de álcool na gasolina e a técnica fotoacústica

4.3.1 Introdução

Com a escassez do petróleo, tem surgido diversas opções para a economia da gasolina. Uma delas tem como base o aumento do volume do combustível através da mistura de álcool etanol (C_2H_5OH) à gasolina. Essa mistura, se não for feita em uma proporção adequada, pode trazer sérios prejuízos a um motor.

4.3.2 Sinal fotoacústico na gasolina e as diversas linhas de emissão do laser de CO_2

Antes de estudar a mistura etanol-gasolina, vamos procurar saber qual é, dentre as várias linhas de emissão do laser de CO_2 , aquela que a gasolina mais absorve. Em outras palavras, vamos procurar a linha que proporciona um sinal fotoacústico mais intenso em uma amostra particular de gasolina pura.

Para a determinação dos sinais, usamos o ressonador de Helmholtz com $L_t = 65$ cm. A montagem experimental está esquematizada na fig. 4.1. Nessa experiência a frequência do "chopper" foi mantida em 60 Hz, a pressão do vapor da gasolina à 50 torr e o "lockin" (mod. 5101 Princeton Applied Research) com sensibilidade de $250 \mu V$ e constante de tempo de 10 ms. Usamos gasolina totalmente pura, isto é, livre de qualquer antidetonante, catalisadores especiais ou qualquer outra substância.

Os resultados obtidos na experiência estão mostrados nas figs. 4.2 e 4.3. A fig. 4.2, mostra o sinal fotoacústico obtido para cada linha de emissão do laser de CO_2 com suas respectivas intensidades. A fig. 4.3, mostra a razão do sinal fotoacústico pela intensidade para cada uma das linhas.

Pela fig.4.3, observamos que a gasolina sofre maior absorção com a linha de emissão 9P(42) do laser de CO_2 .

O mesmo estudo já foi feito para o álcool etanol. Observou-se que ele sofre maior absorção com a linha de emissão 9P(32) do laser de CO_2 .

Ainda pela fig.4.3, observamos que a linha de maior absorção do etanol 9P(32), absorve a gasolina em proporções relativamente menor que a linha 9P(42). Por causa dessa característica, usamos a linha 9P(42) para estudar a concentração de etanol em uma mistura com gasolina.

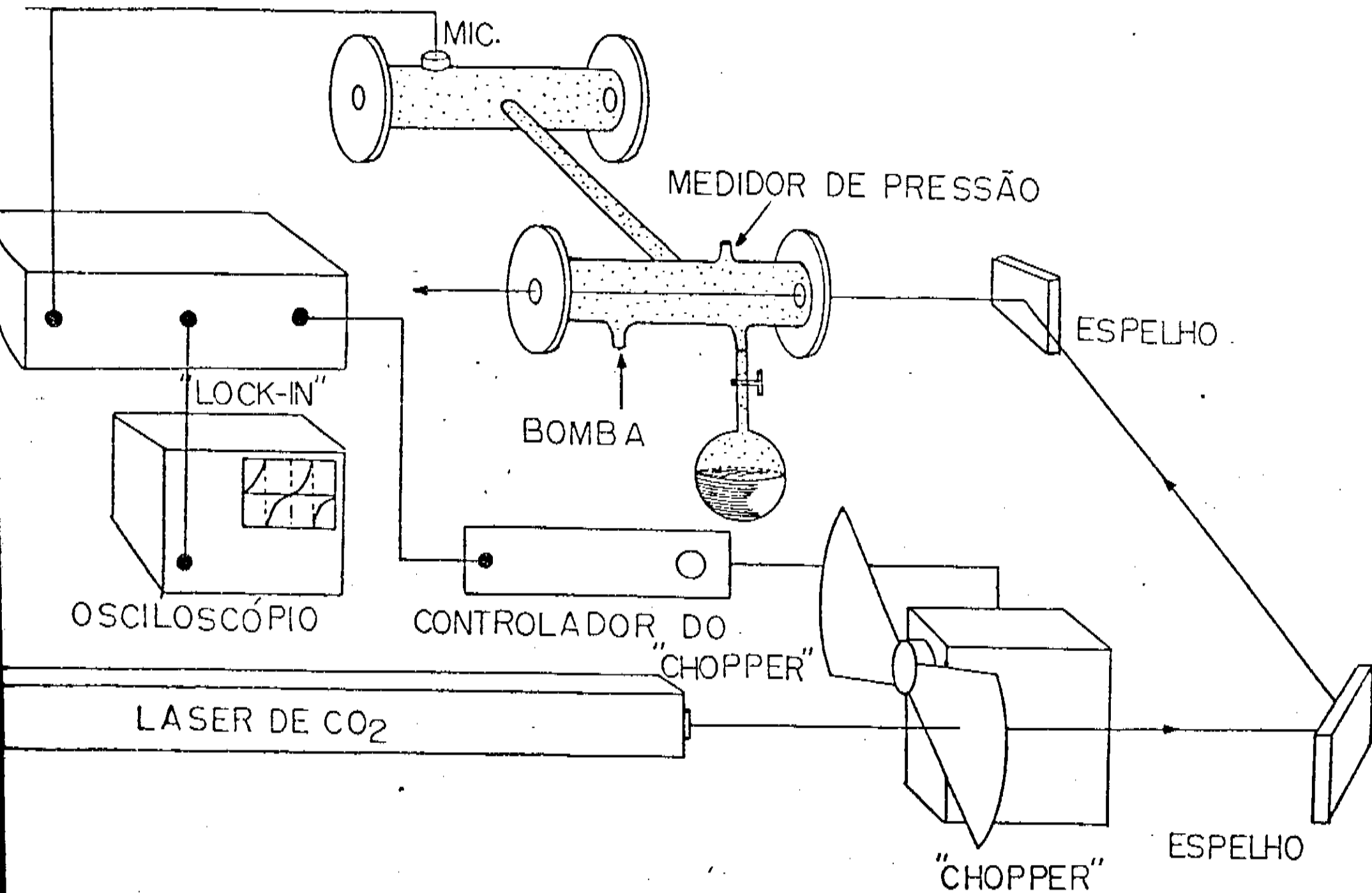


fig.4.1 Montagem experimental para o estudo de sinais fotoacústicos produzidos por vapores de gasolina.

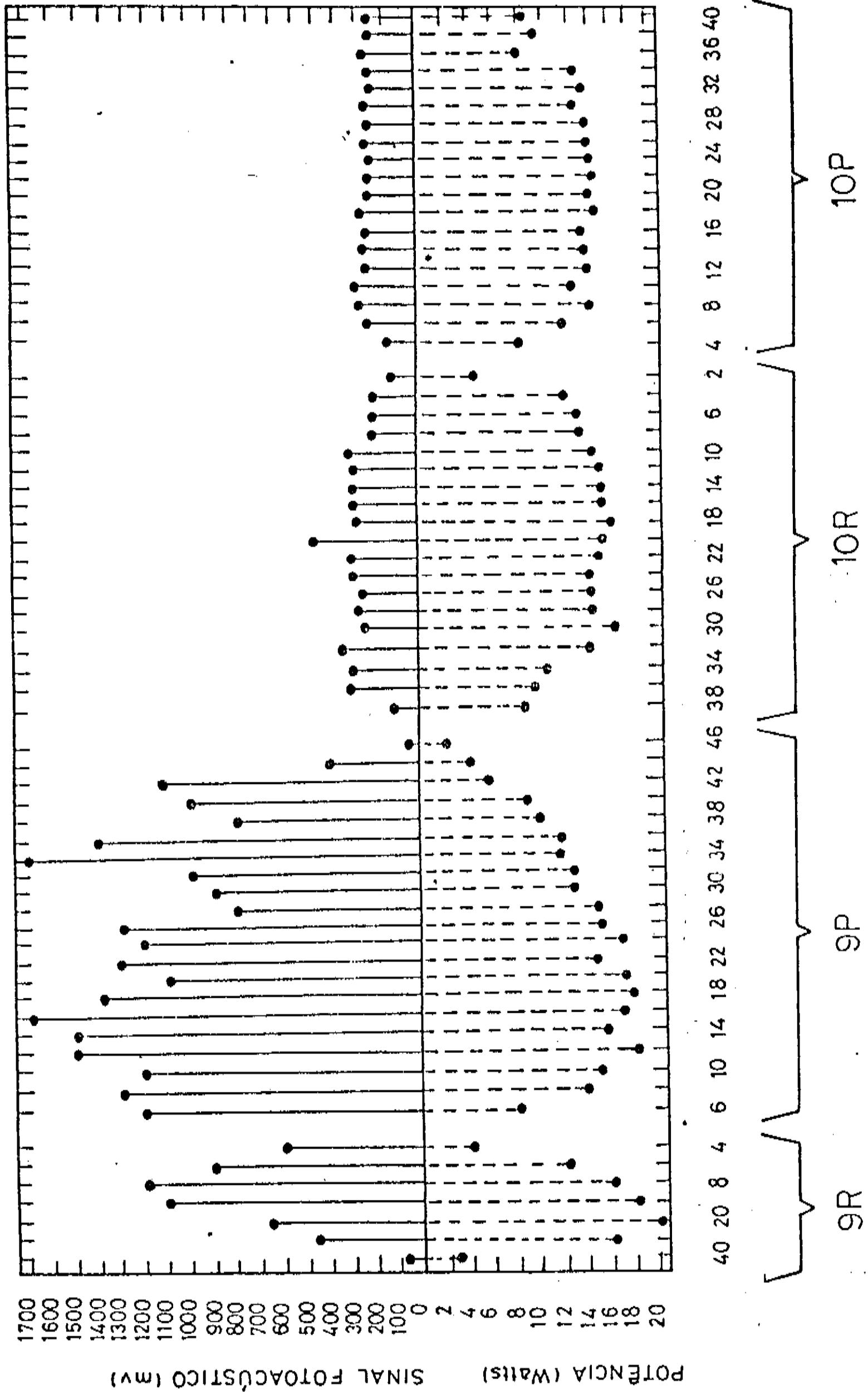


fig.4.2 Sinal fotoacústico para cada linha de emissão do laser de CO₂ com suas respectivas intensidades.

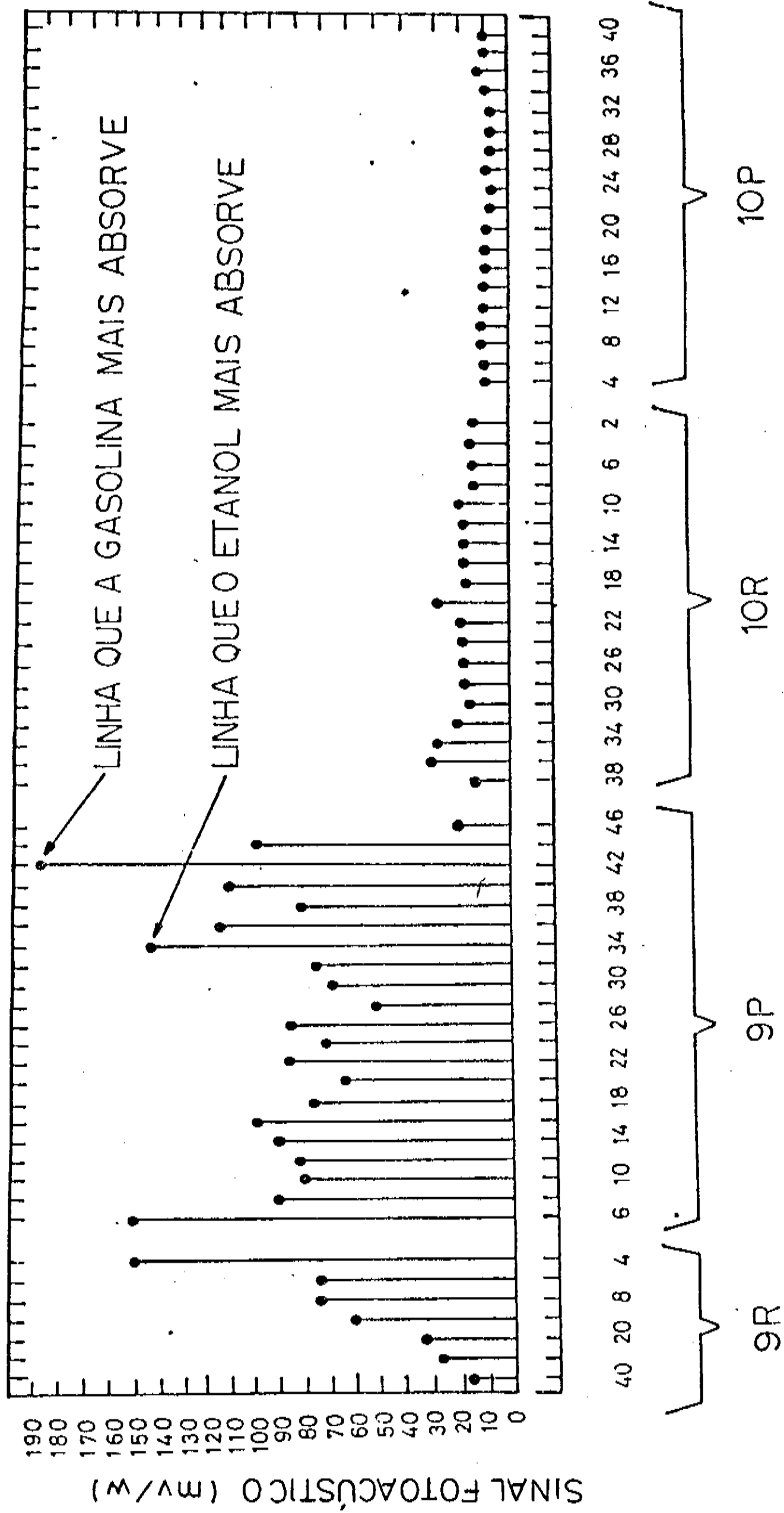


fig.4.3 Razão do sinal fotoacústico pela intensidade para cada linha.

4.3.3 A mistura álcool-gasolina

Vamos agora aplicar a técnica de espectroscopia fotoacústica e desenvolver um método para monitorar as proporções de álcool presente em uma amostra particular de gasolina.

Nas medidas usamos gasolina e álcool puros.

A montagem experimental é equivalente àquela mostrada na fig.4.1.

O laser de CO_2 ficou sintonizado na linha 9P(42), com uma intensidade de 8.0 Watts.

As medidas foram feitas em 11 amostras diferentes:

- amostra 1 : 0% de álcool e 100% de gasolina .
- amostra 2 : mistura com 10% de álcool e 90% de gasolina.
- amostra 3 : mistura com 20% de álcool e 80% de gasolina.
- amostra 4 : mistura com 30% de álcool e 70% de gasolina.
- amostra 5 : mistura com 40% de álcool e 60% de gasolina.
- amostra 6 : mistura com 50% de álcool e 50% de gasolina.
- amostra 7 : mistura com 60% de álcool e 40% de gasolina.
- amostra 8 : mistura com 70% de álcool e 30% de gasolina.
- amostra 9 : mistura com 80% de álcool e 20% de gasolina.
- amostra 10: mistura com 90% de álcool e 10% de gasolina.
- amostra 11: 100% de álcool e 0% de gasolina.

As figs.4.4 e 4.5 mostram os resultados obtidos para cada uma das amostras especificadas acima. A fig.4.4 mostra o sinal fotoacústico como função da frequência do "chopper". A amostra é mantida à uma pressão de 50 torr. A fig.4.5 mostra o sinal fotoacústico como função da pressão. A frequência é mantida em 15 Hz.

Fazendo uma análise dos resultados obtidos acima podemos construir um gráfico mostrando o sinal fotoacústico como função da concentração de álcool na gasolina. Esse resultado é sugerido na fig.4.6. Observamos que, quando a linha de emissão 9P(42) do laser de CO_2 é usada, o sinal fotoacústico diminui de forma linear com o aumento de quantidade de álcool na gasolina.

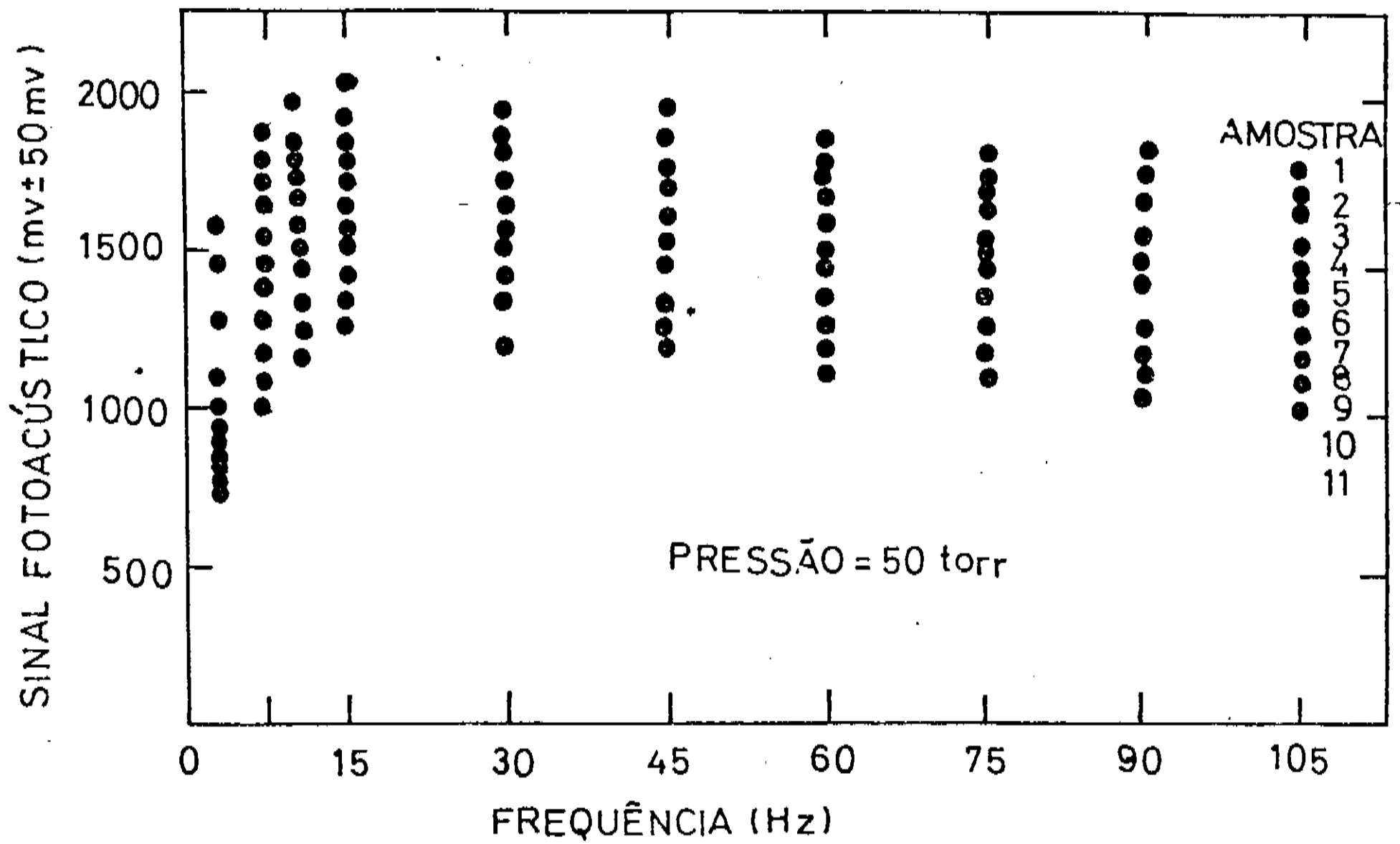


fig.4.4 Sinal fotoacústico como função da frequência em diversas proporções de álcool na gasolina à uma pressão de 50 torr.

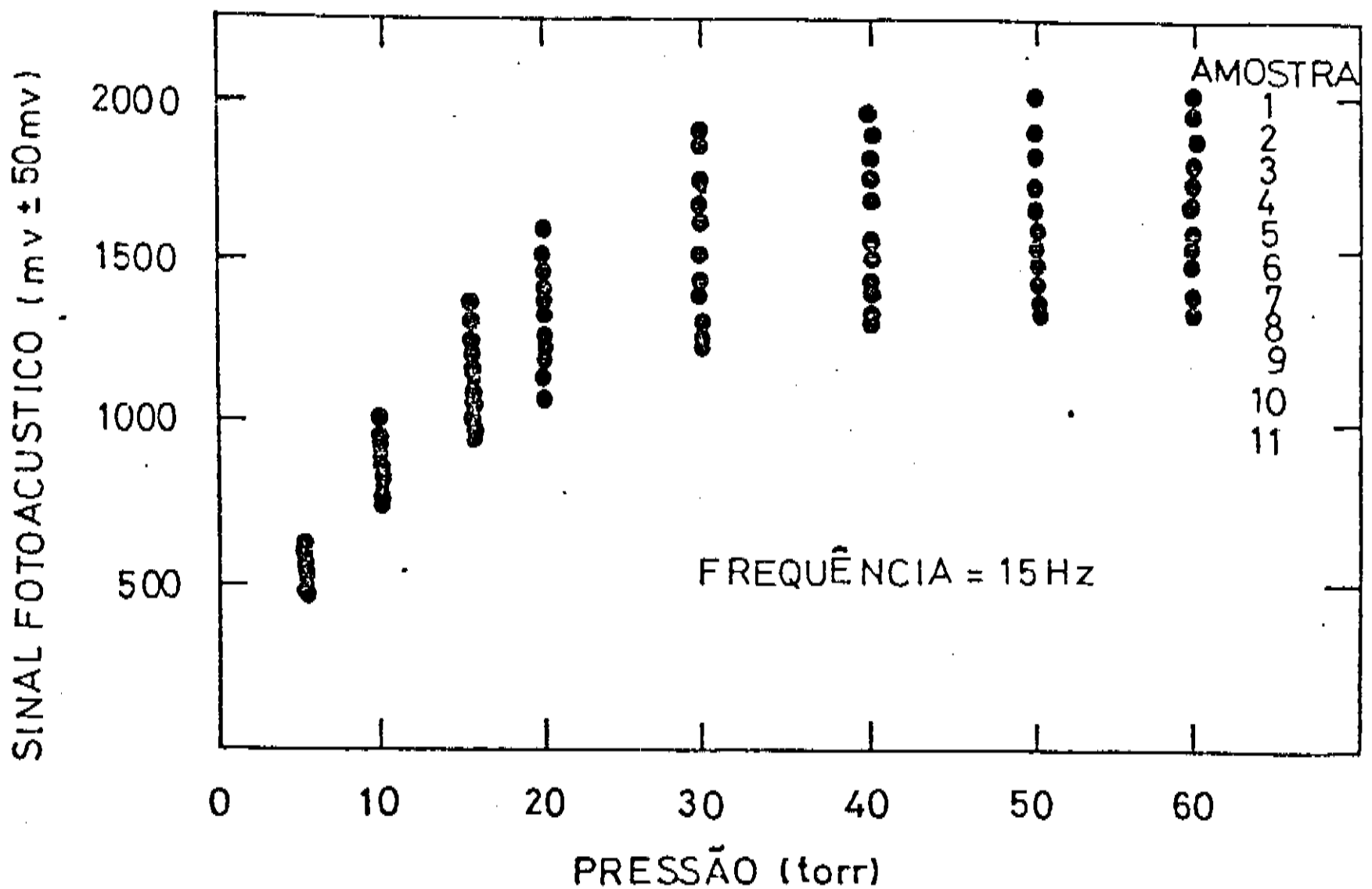


fig.4.5 Sinal fotoacústico como função da pressão à uma frequência de "chopper" de 15 Hz.

Conseguimos então, através da técnica de espectroscopia fotoacústica, um método para monitorar a quantidade de álcool em uma amostra particular de gasolina. O método pode ser ampliado para monitorar outras substâncias que são adicionadas à gasolina como aquelas que comentamos na seção 4.2 (antidetonantes ou catalisadores especiais), ou ainda para monitorar a quantidade de isocetano e n-heptano por ela formada, e assim, possibilitar a determinação do seu índice de octanagem.

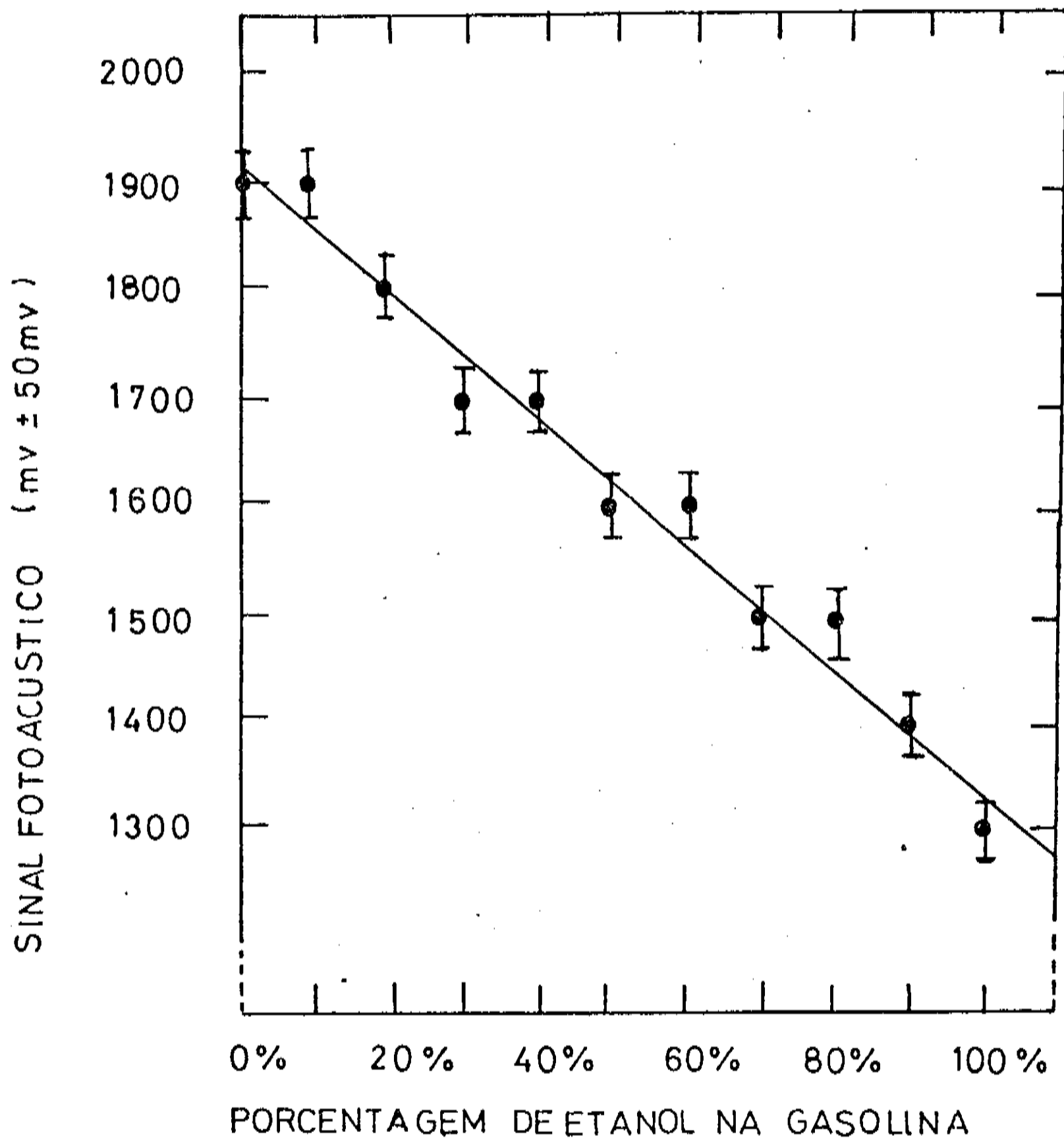


fig. 4.6 Sinal fotoacústico como função da concentração de álcool (etanol) na gasolina usando a linha de emissão 9P(42) do laser de CO_2 .

Uma preocupação que poderíamos ter, é se à temperatura ambiente, a pressão usada para vaporizar a mistura álcool-gasolina é pequena o suficiente para vaporizar tanto o álcool quanto a gasolina. Os dados abaixo mostram os pontos de vaporização do isoctano, n-heptano e etanol à temperatura ambiente (300K):

isooctano + ~ 52 torr
n-heptano + ~ 54 torr
etanol + ~ 80 torr

Ou seja, o etanol é mais volátil do que a gasolina (isooctano-n-heptano). Entretanto, observamos que ambos se evaporam à uma pressão menor ou igual a 52 torr. O gráfico que mostra a variação do sinal fotoacústico com a frequência (fig.4.4) foi obtido considerando-se a amostra estabilizada em uma pressão de 50 torr. Durante todo o processo de aumento de pressão de (0-50 torr), houve vaporização tanto do álcool etanol quanto da gasolina, refletindo em uma confiabilidade dos nossos resultados finais.

Conclusao

Os avanços tecnológicos da indústria automobilística têm exigido maior conhecimento sobre os combustíveis - inclusive os alternativos, como o álcool - e ao mesmo tempo trazido preocupações sobre a sua participação no aumento da poluição ambiental.

Por motivos econômicos, o álcool tem sido misturado à gasolina. Essa composição deve minimizar os danos causados ao meio ambiente pela queima destes combustíveis sem provocar prejuízo ao rendimento do automóvel.

Estas preocupações nos levaram a usar a técnica de espectroscopia fotoacústica para investigar a porcentagem de álcool etanol que é misturado à uma amostra particular de gasolina. Observamos que, quando se usa a linha de emissão 9P(42)-linha de maior absorção para a gasolina - do laser de CO_2 , o sinal fotoacústico deve diminuir de forma linear com o aumento da quantidade de álcool etanol na gasolina. O método pode ainda ser usado para monitorar outras substâncias que são comumente adicionadas à gasolina (antidetonantes e catalisadores especiais), e até mesmo para analisar a sua qualidade, através do controle da octanagem.

A ONDA ACUSTICA

A1.1 Introducao

O sinal gerado pela técnica fotoacústica é um sinal que leva a uma variação periódica na pressão do meio em que se propaga, isto é, esse sinal tem um comportamento similar ao de uma onda acústica. Nesse apêndice faremos um estudo sintético das ondas acústicas. Estudaremos algumas grandezas que descreve o comportamento físico desses tipos de ondas, tais como, comprimento de onda e velocidade de propagação. Através dessas análises esperamos obter uma maior segurança no entendimento de um sinal fotoacústico que, por ventura, venhamos a estudar.

A1.2 Sistemas vibrantes e fontes acusticas

Considere uma corda que tenha fíxas ambas as extremidades, nela podem ser produzidas oscilações ou ondas estacionárias. As extremidades da corda são nodos de vibração. Entre eles pode haver qualquer número de nodos intermediários, zero inclusive, possibilitando diversos valores de comprimentos de onda da onda estacionária. A distância entre nodos adjacentes é $\lambda/2$, portanto, em uma corda de comprimento l haverá exatamente um número inteiro n de meios comprimentos de onda, $\lambda/2$. Isto é,

$$\frac{n\lambda}{2} = l$$

ou, seja,

$$\lambda = \frac{2l}{n} \quad , \quad n=1,2,3,\dots \quad (A1.1)$$

como,

$$v = \lambda \nu \quad , \quad (A1.2)$$

onde v é a velocidade de propagação e ν é a frequência de oscilação, então,

$$\nu_n = \frac{n}{2l} v \quad , \quad n=1,2,3,\dots \quad (A1.3)$$

A fig. A1.1 mostra os primeiros três modos de vibração de uma corda fixa em ambas as extremidades.

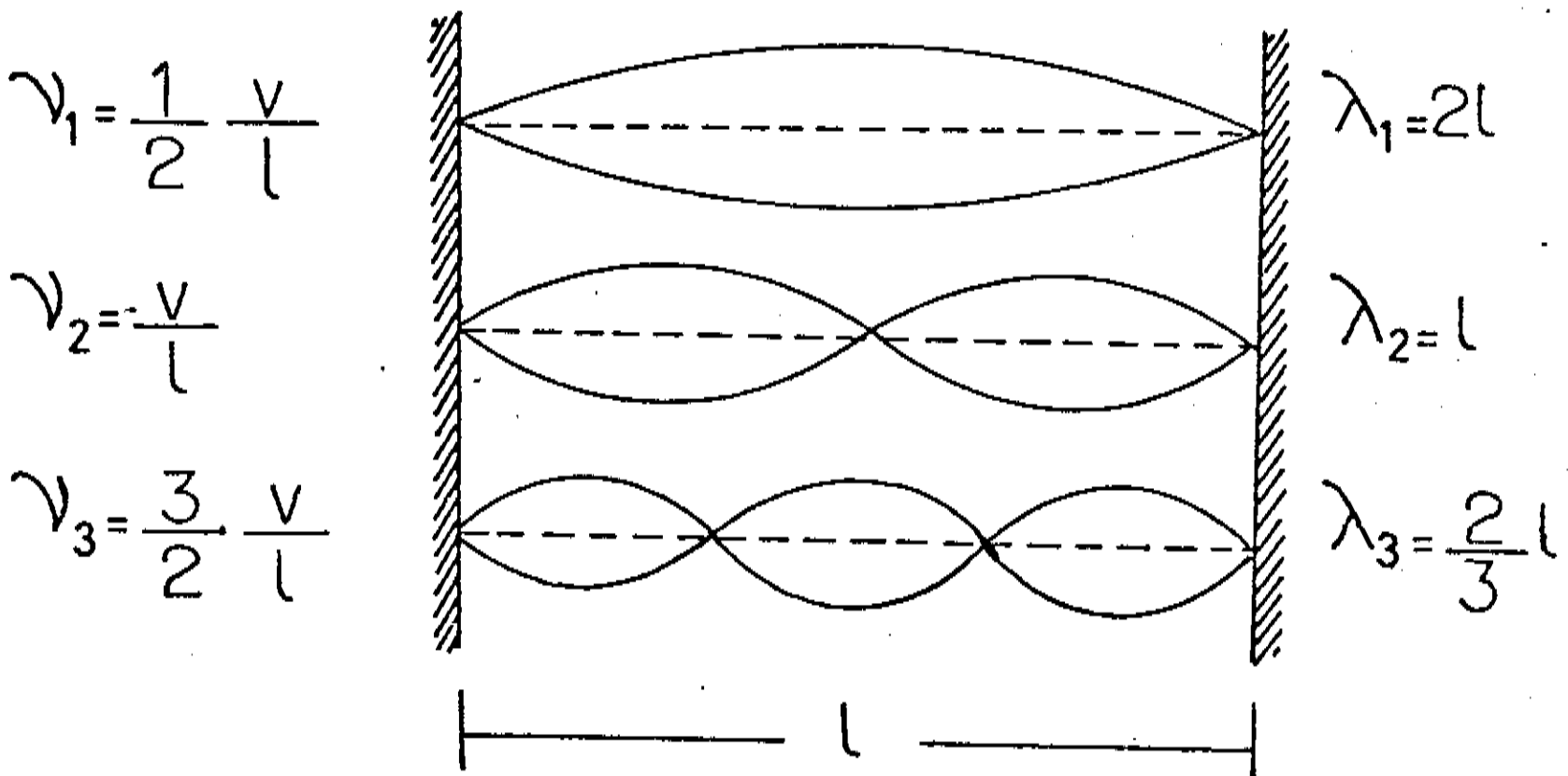


fig. A1.1 Três primeiros modos de vibração de uma corda fixa em ambas as extremidades.

Um tubo de órgão é um exemplo simples em que o som originado por uma coluna de ar em vibração, se comporta como uma onda estacionária semelhante ao observado em uma corda. Se ambas as extremidades do tubo são abertas e se uma corrente de ar for dirigida contra uma das extremidades, poderão ser estabelecidas ondas longitudinais estacionárias no tubo. A coluna de ar ressoará, então, com suas frequências naturais de vibração, dadas pela eq. A1.3). Nessa equação, v é a velocidade das ondas longitudinais na coluna, cuja superposição pode ser considerada a causa das vibrações, e n é o número de meios comprimentos de onda contidos no comprimento l da coluna.

Em um tubo aberto, a frequência fundamental correspondente (aproximadamente) a um antinodo de deslocamento no centro, como pode ser observado na fig. A1.2a. Portanto, em um tubo aberto, a frequência fundamental vale $v/2l$.

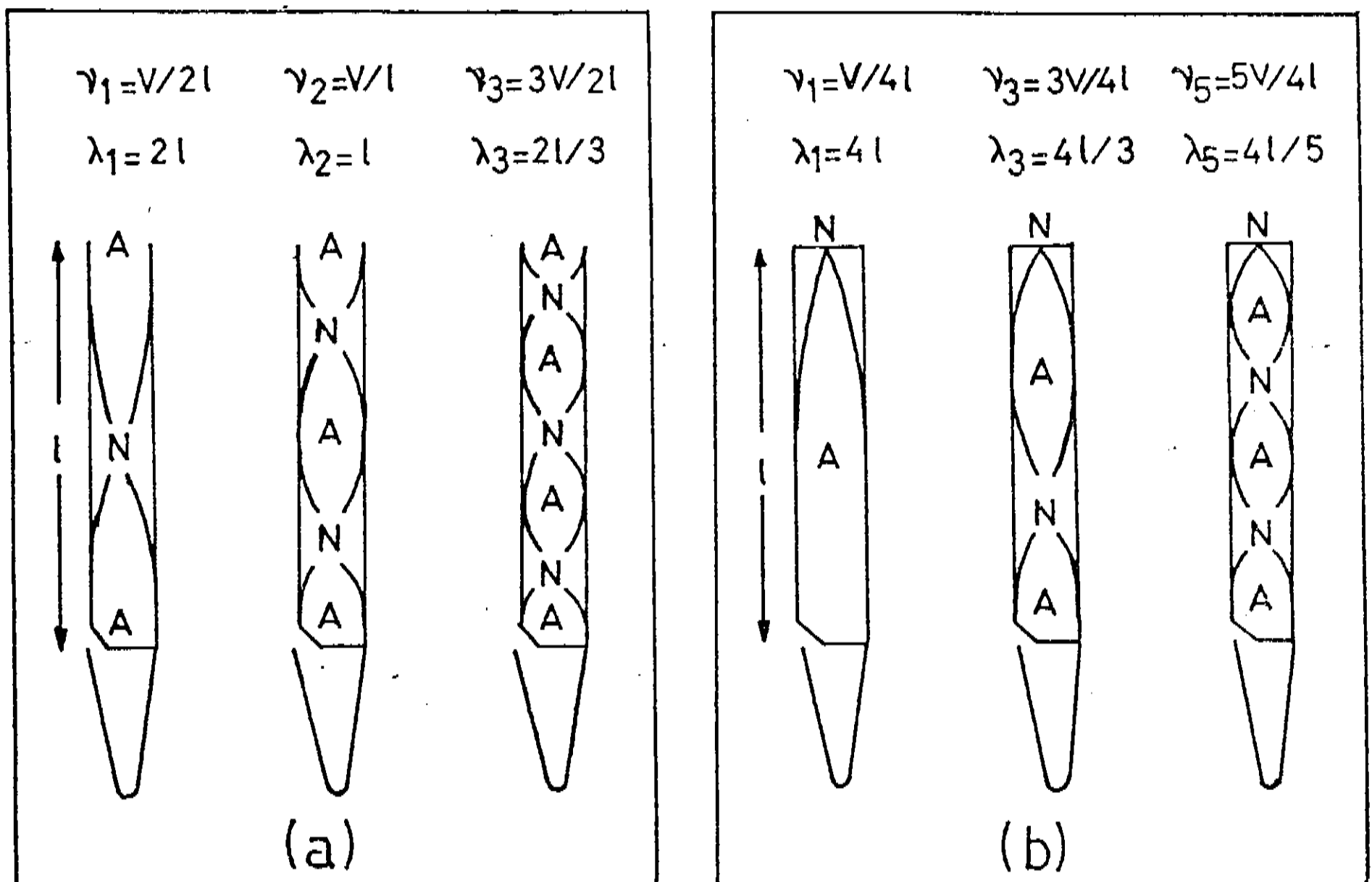


fig. A1.2 três primeiros modos de um tubo de órgão aberto (a) e fechado (b).

Em um tubo fechado, a extremidade fechada é um nodo de deslocamento, como pode ser observado na fig. A1.2b. A frequência fundamental vale, aproximadamente, $v/4l$, que é a metade da frequência fundamental de um tubo aberto de igual comprimento.

A1.3 Equacao da onda acustica

Já observamos que as ondas que se propagam em uma corda são semelhantes às ondas acústicas. Nessa seção vamos determinar a equação da ondas acústicas tomando como base a corda como sistema vibrante (fig. A1.3).

Seja Δs um elemento de comprimento. Decompondo a tração, em cada extremidade, em suas componentes segundo os eixos X e Y, obtemos:

$$\Sigma X = T \cos \theta_2 - T \cos \theta_1, \quad \text{e,} \quad \Sigma Y = T \sin \theta_2 - T \sin \theta_1. \quad (\text{A1.4})$$

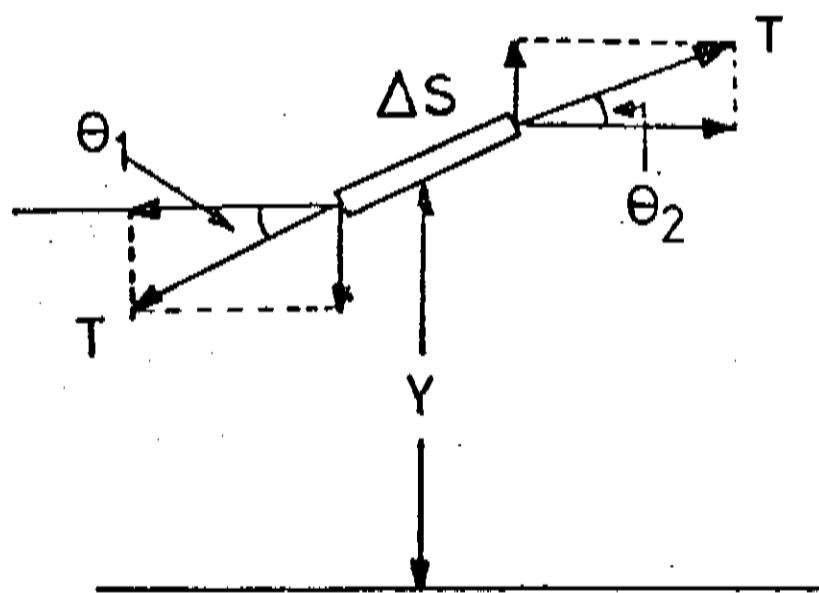
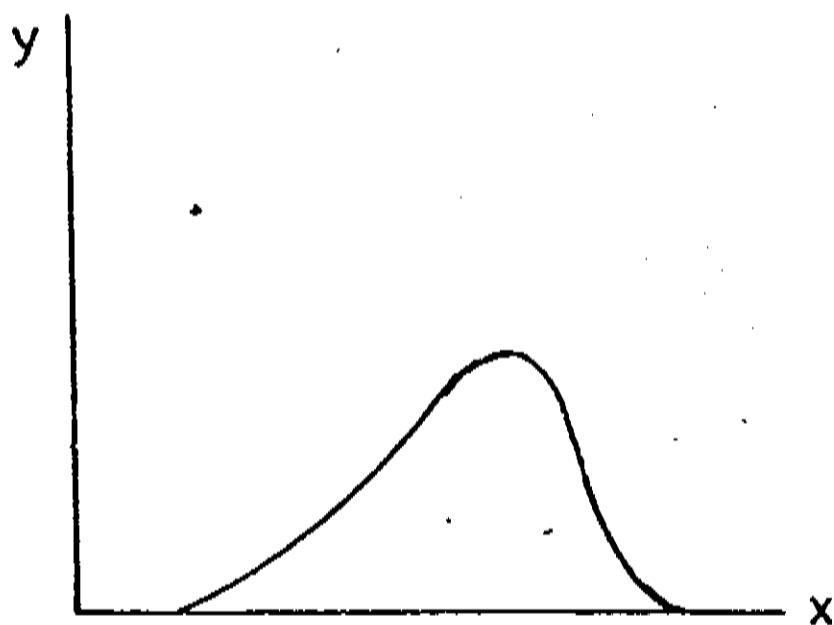


fig. A1.3 Fôrças sobre um elemento de corda, onde se propaga uma pulsação ondulatória transversal.

O desenvolvimento em série do coseno é dado por:

$$\cos\theta = 1 - \frac{\theta^2}{2!} + \frac{\theta^4}{4!} \dots \quad (A1.5)$$

Considerando-se os ângulos θ_1 e θ_2 muito pequenos, os termos θ^2 , θ^4 , etc... serão desprezíveis. Então,

$$\cos\theta_2 - \cos\theta_1 = 1 - 1 = 0$$

e, ΣX será nulo.

O termo ΣY pode ainda ser escrito como,

$$\Sigma Y = T(\text{sen}\theta_2 - \text{sen}\theta_1) = T\Delta(\text{sen}\theta) = T\Delta(\text{tg}\theta)$$

já que θ é muito pequeno.

Observamos que $\text{tg}\theta = dy/dx$, logo,

$$\Sigma Y = T\Delta\left(\frac{dy}{dx}\right) \quad (A1.6)$$

onde $\Delta(dy/dx)$ representa a diferença entre os coeficientes angulares das tangentes aos extremos do elemento.

Se μ for a massa reduzida por unidade de comprimento, e admitindo que o comprimento real Δs seja representado por sua componente Δx , segundo o eixo X, então, pela 2^a lei de Newton,

$$F = ma \quad \rightarrow \quad T\Delta\left(\frac{dy}{dx}\right) = \mu\Delta x \frac{d^2 y}{dt^2}$$

ou ainda,

$$T \frac{\Delta}{\Delta x} \left(\frac{dy}{dx} \right) = \mu \frac{d^2 y}{dx^2}$$

No limite quando $\Delta x \rightarrow 0$, as aproximações tornam-se exatas, e,

$$T \frac{d}{dx} \left(\frac{dy}{dx} \right) = \mu \frac{d^2 y}{dt^2} \quad (A1.7)$$

ou ainda,

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = \frac{T}{\mu} \frac{d^2 y}{dx^2} \quad (A1.8)$$

A eq. (A1.8) é a equação diferencial do movimento ondulatório, para o caso particular de ondas unidimensionais. A ondulação superficial em um líquido ou as ondas em uma membrana distendida são ondas bidimensionais. As ondas sonoras ou as ondas luminosas que se propagam em todas as direções, são ondas tridimensionais.

Seja $u = (x \pm vt)$ e $f(u) = f$, onde v é a velocidade das ondas transversais. Então,

$$\frac{dy}{dx} = \frac{df}{dx} = \frac{df}{du} \frac{du}{dx}$$

e como,

$$\frac{du}{dx} = \frac{d}{dx} (x \pm vt) = 1 \quad \text{e} \quad \frac{dy}{dx} = \frac{df}{du}$$

uma derivada segunda conduz à:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{d^2 f}{du^2} \frac{du}{dx} = \frac{d^2 f}{du^2}$$

Da mesma forma encontramos,

$$\frac{dy}{dt} = \frac{df}{du} \frac{du}{dt} = \pm v \frac{df}{du}$$

e,

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = v^2 \frac{d^2 f}{du^2} \quad (\text{A1.9})$$

Comparando as eqs. (A1.8) e (A1.9), concluímos que

$$v = \sqrt{\frac{T}{\mu}} \quad (\text{A1.10})$$

A1.4 Ondas acusticas em gases

Consideremos o problema das ondas acústicas no ar. Essas ondas diferem das ondas transversais em uma corda pelo fato que, as oscilações das partículas do ar são na direção da reta, segundo a direção da propagação. Dizemos que a onda é longitudinal. Caso não haja obstáculos, as ondas acústicas de uma fonte irão se propagar em todas as direções e o problema deverá ser tratado em um contexto tridimensional. Evitaremos a complexidade do problema tridimensional considerando as ondas em um tubo.

A fig. A1.4, mostra a extremidade de um tubo longo, dotado de um êmbulo (efeitos de reflexão nas extremidades não serão considerados). As linhas verticais representam as camadas de moléculas de ar, igualmente espaçadas no primeiro diagrama, onde o ar está em repouso. O movimento térmico das moléculas não é considerado. Se empurrarmos o êmbulo subitamente, as camadas de ar à sua frente, são comprimidas. Essas, por sua vez, comprimem as camadas seguintes e uma pulsação de compressão ou condensação, percorre o tubo.

Se puxarmos o êmbulo rapidamente à posição inicial, uma pulsação de rarefação ou dilatação, percorre o tubo. Essas pulsações são análogas, sob todos os aspectos, às pulsações transversais que se propagam ao longo de uma corda, exceto que o deslocamento das partículas é longitudinal em vez de transversal. Se fizermos com que o êmbulo oscile para frente e para trás, um trem contínuo de compressão e rarefação percorrerá o tubo.

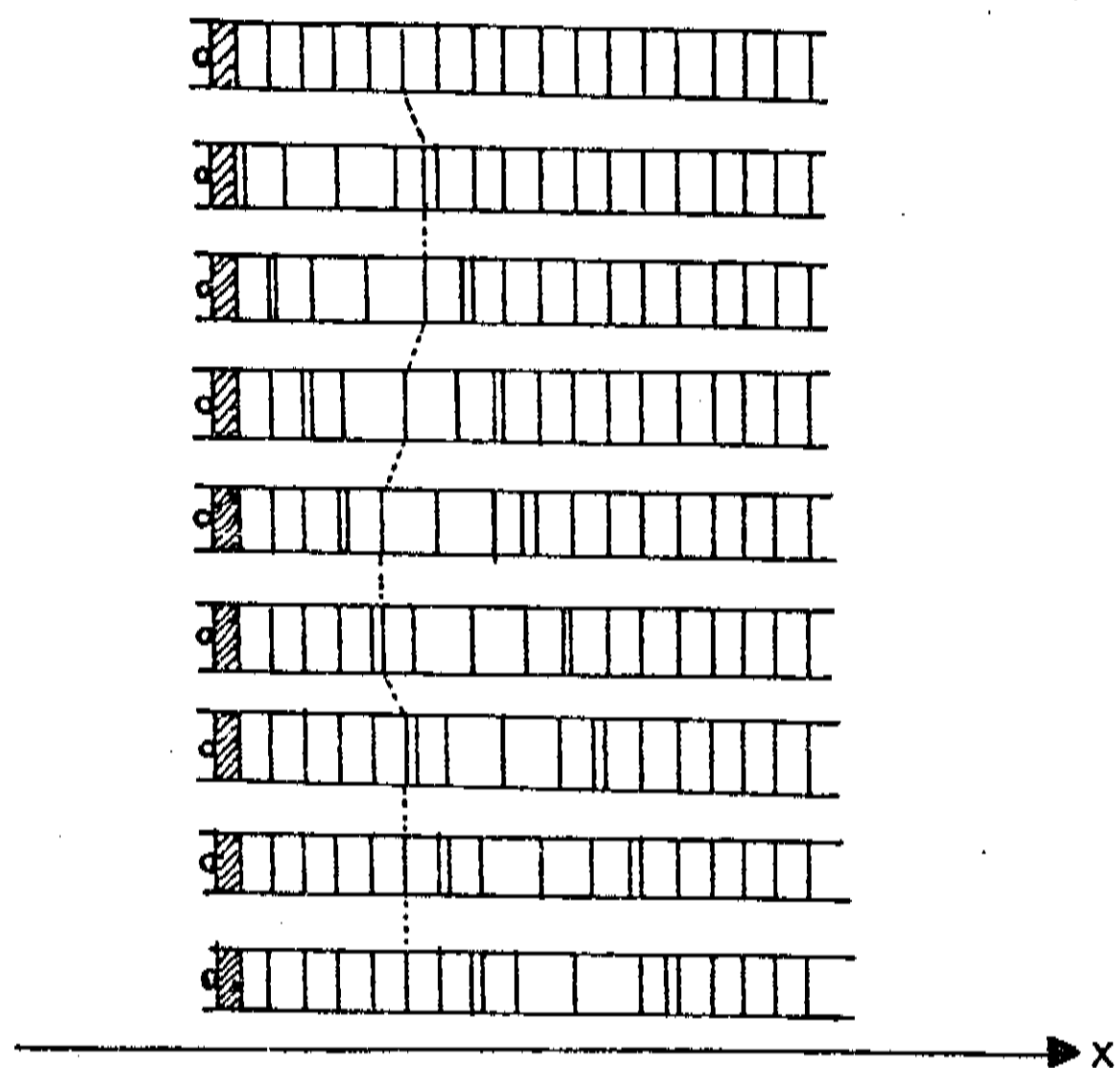


fig. A1.4 Diagrama esquemático de uma pulsação compressiva em um gás.

Tomemos o eixo X ao longo da direção do tubo. Consideremos uma quantidade de gás ocupando um comprimento elementar do tubo, limitado por planos cujas abscissas são x e $x+\Delta x$, quando o gás está em equilíbrio (fig. A1.5). Usaremos a letra y para representar o deslocamento de qualquer plano de sua posição de equilíbrio. Em geral, os planos de um elemento irão se deslocar de quantidades diferentes. Assim, o volume do elemento varia e a pressão varia de ponto a ponto.

Representaremos o deslocamento da face esquerda do elemento por y e da face direita por $y+\Delta y$, a pressão manométrica na face esquerda por P e na face direita por $P+\Delta P$.

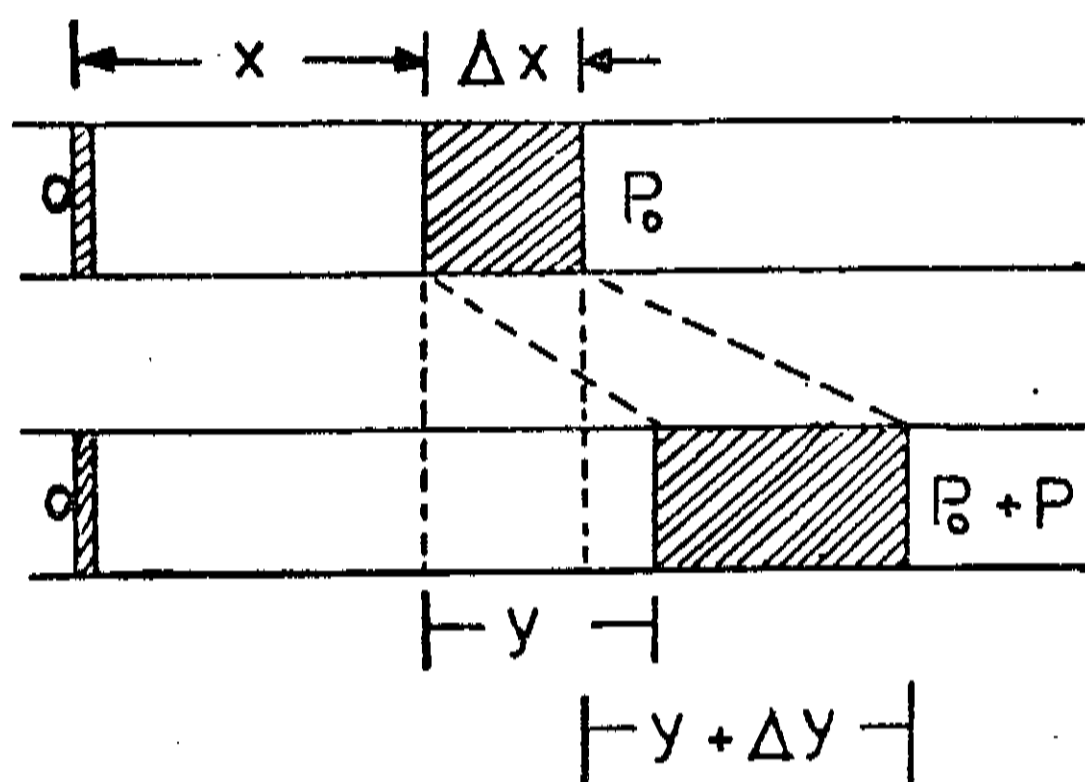


fig. A1.5 Elemento de gás em um tubo onde existe uma onda longitudinal.

Se o elemento é muito pequeno, ΔP é também pequeno e podemos considerar P para todo o elemento. A pressão absoluta sobre o elemento é $P_0 + P$, onde P_0 é a pressão atmosférica. A pressão absoluta sobre as faces é $P_0 + P$ e, $P_0 + P + \Delta P$.

Se A é a área da seção transversal do tubo, a força que atua sobre a face à esquerda do elemento é $(P_0 + P)A$ e sobre a face direita é $-(P_0 + P + \Delta P)A$. A força restauradora será então, $-\Delta P A$. Seja ρ_0 a massa específica do gás à pressão de equilíbrio P_0 . A massa do elemento do gás será então, $\rho_0 A \Delta x$. Da 2ª lei de Newton:

$$-\Delta P A = \rho_0 A \Delta x \frac{d^2 x}{dt^2}$$

ou ainda,

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = - \frac{1}{\rho_0} \frac{\Delta P}{\Delta x}$$

e, no limite quando Δx é extremamente pequeno,

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = - \frac{1}{\rho_0} \frac{dP}{dx} \quad (A1.11)$$

O volume do elemento, em sua posição de equilíbrio é $A\Delta x$. Após o deslocamento a abscissa da face da direita será $x+\Delta x+y+\Delta y$ e a da face esquerda será $x+y$. O comprimento do elemento deslocado será $(x+\Delta x+y+\Delta y)-(x+y) = \Delta x+\Delta y$, e seu volume será então, $A(\Delta x+\Delta y)$. A variação de volume será, $A(\Delta x+\Delta y)-A\Delta x = A\Delta y$.

A compressibilidade K é definida por,

$$K = - \frac{1}{\text{volume inicial}} \times \frac{\text{variação do volume}}{\text{variação da pressão}}$$

Assim,

$$K = - \frac{1}{A\Delta x} \frac{A\Delta y}{(P_0 + P) - P} = - \frac{\Delta y}{P\Delta x}$$

ou,

$$P = - \frac{1}{K} \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

e, no limite,

$$P = - \frac{1}{K} \frac{dy}{dx} \quad (A1.12)$$

Derivando essa equação em relação a x , encontramos,

$$\frac{dP}{dx} = - \frac{1}{K} \frac{d^2 y}{dx^2} \quad (A1.13)$$

Substituindo a eq.(A1.13) na eq.(A1.11), teremos,

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = \frac{1}{K\rho_0} \frac{d^2 y}{dx^2} \quad (A1.14)$$

Observamos que, com exceção do termo constante, essa equação tem exatamente a mesma forma que a eq.(A1.9) para ondas transversais em uma corda. Concluimos então, que as ondas de compressão em um gás deslocam-se com uma velocidade de propagação dada por:

$$v = \sqrt{\frac{1}{K\rho_0}} \quad (A1.15)$$

Como o módulo de elasticidade volumétrica κ , é igual ao inverso da compressibilidade, podemos escrever:

$$v = \sqrt{\frac{\kappa}{\rho_0}} \quad (A1.16)$$

Embora deduzidas para ondas em gases, as equações acima são válidas também para ondas de compressão nos líquidos. Um estudo semelhante mostra que as ondas de compressão em uma barra sólida se propagam com uma velocidade,

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho_0}} \quad (A1.17)$$

onde E é o módulo de elasticidade da barra.

Quando um gás é comprimido aparece um aumento em sua tempe-

ratura (e vice versa), a menos que o calor resultante da compressão seja, de alguma forma, retirado. A proporção que uma onda de compressão se desloca através de um gás, as regiões que estão sendo comprimidas, num dado instante, se aquecem ligeiramente, enquanto que nas regiões onde existem rarefações se resfriam. Há assim, um fluxo de calor das regiões comprimidas às regiões rarefeitas. Entretanto, as distâncias entre as compressões e rarefações são tão grandes e as oscilações da temperatura ocorrem tão rapidamente que, de fato, não há praticamente trocas de calor entre as porções aquecidas e resfriadas da onda. As compressões são assim, adiabáticas em vez de isotérmicas.

A compressibilidade de uma substância é definida como sendo o decréscimo relativo de volume, por unidade de aumento de pressão:

$$K = - \frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \quad (\text{A1.18})$$

Se temos uma transformação adiabática, então,

$$PV^\gamma = C \quad (\text{A1.19})$$

onde P é a pressão, $\gamma (=C_p/C_v)$ é a razão entre o calor específico à pressão constante e o calor específico à volume constante e C é uma constante. Explicitando V , encontramos,

$$V = \left(\frac{C}{P} \right)^\gamma \quad (\text{A1.20})$$

Calculando a derivada de V em relação a P :

$$\frac{dV}{dP} = - \left[\frac{C^{1/\gamma} P^{-\left(\frac{\gamma+1}{\gamma}\right)}}{\gamma} \right] \quad (\text{A1.21})$$

Substituindo as eqs. (A1.20) e (A1.21) na eq. (A1.18), teremos para a compressibilidade adiabática:

$$K_{ad} = \frac{1}{\gamma P} \quad (A1.22)$$

Portanto, podemos escrever a eq. (A1.15) como,

$$v = \sqrt{\frac{\gamma P_0}{\rho_0}} \quad (A1.23)$$

onde P_0 é a pressão absoluta de equilíbrio.

Lembrando a equação dos gases ideais:

$$\frac{P_0}{\rho_0} = \frac{RT}{M} \quad (A1.24)$$

onde M é a massa molecular. Assim, a eq. (A1.23) será escrita como,

$$v = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} \quad (A1.25)$$

e, já que, para um dado gás, γ , R e M são constantes, vemos que a velocidade de propagação é diretamente proporcional à raiz quadrada da temperatura absoluta.

A1.5 Determinação do valor de γ pela teoria clássica do calor específico

Em termodinâmica, a variação na energia interna U de um sistema, entre dois estados de equilíbrio, é definida por :

$$U_a - U_b = W_{ab} \quad (A1.26)$$

onde W_{ab} é o trabalho em qualquer processo adiabático entre os estados.

A energia interna U , é dada por⁽⁴⁷⁾:

$$U = \frac{f}{2} NkT^* = \frac{f}{2} nRT \quad . \quad (A1.27)$$

onde f é o número de graus de liberdade de cada uma das N moléculas do gás.

A energia interna específica por mol é,

$$u = \frac{U}{n} = \frac{f}{2} RT \quad . \quad (A1.28)$$

O calor específico molar a volume constante é,

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{d}{dT} \left(\frac{f}{2} RT \right) = \frac{f}{2} R \quad , \quad (A1.29)$$

é, portanto,

$$c_p = c_v + R = \frac{f}{2} R + R = \frac{f+2}{2} R \quad . \quad (A1.30)$$

Assim,

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{(f+2)/2}{f/2} = \frac{f+2}{f} \quad . \quad (A1.31)$$

Suponhamos, por exemplo, um gás de moléculas monoatômicas, onde a energia é exclusivamente cinética translacional. Como existem três graus de liberdade translacionais ($f=3$), teremos,

$$c_v = 1.5R$$

$$c_p = 2.5R$$

e

$$\gamma = 1.67$$

Esse é um método teórico para determinar o valor de γ . A tab. A1.1, mostra valores de γ obtidos experimentalmente para diversos tipos de gases⁽⁴⁶⁾. As grandezas medidas experimentalmente são γ e c_p . A primeira foi determinada usando um calorímetro de fluxo contínuo e γ foi obtido de medidas da velocidade do som no gás.

Gás	γ	c_p/R	c_v/R	$\frac{c_p - c_v}{R}$
He	1.66	2.50	1.506	0.991
Ne	1.64	2.50	1.52	0.975
A	1.67	2.51	1.507	1.005
Kr	1.69	2.49	1.48	1.01
Xe	1.67	2.50	1.50	1.00
H ₂	1.40	3.47	2.47	1.00
O ₂	1.40	3.53	2.52	1.01
N ₂	1.40	3.50	2.51	1.00
CO	1.42	3.50	2.50	1.00
NO	1.43	3.59	2.52	1.07
Cl ₂	1.36	4.07	3.00	1.07
CO ₂	1.29	4.47	3.47	1.00
NH ₃	1.33	4.41	3.32	1.10
CH ₄	1.30	4.30	3.30	1.00
Ar	1.40	3.50	2.50	1.00

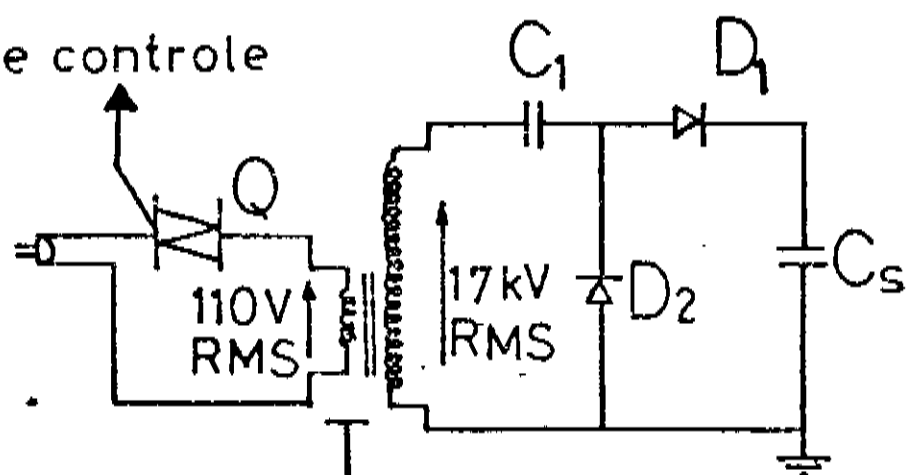
tab. A1.1 Valores de γ obtidos experimentalmente em diversos gases.

O LASER T.E.A DE CO₂

A2.1 Circuito de carga dos capacitores

A carga dos capacitores é feita por um circuito duplicador de tensão do tipo "Cockroft-Walton"⁽⁴⁹⁾ (fig. A2.1). O primeiro capacitor é usado para limitar a corrente de carga, e o outro para armazenar a carga^(50,51). Assim, temos ao mesmo tempo, proteção dos diodos e um aumento de tensão no capacitor de armazenamento sem usar uma fonte dc de alta tensão, permitindo fazer controles através de sistemas eletrônicos de baixa tensão (TTL).

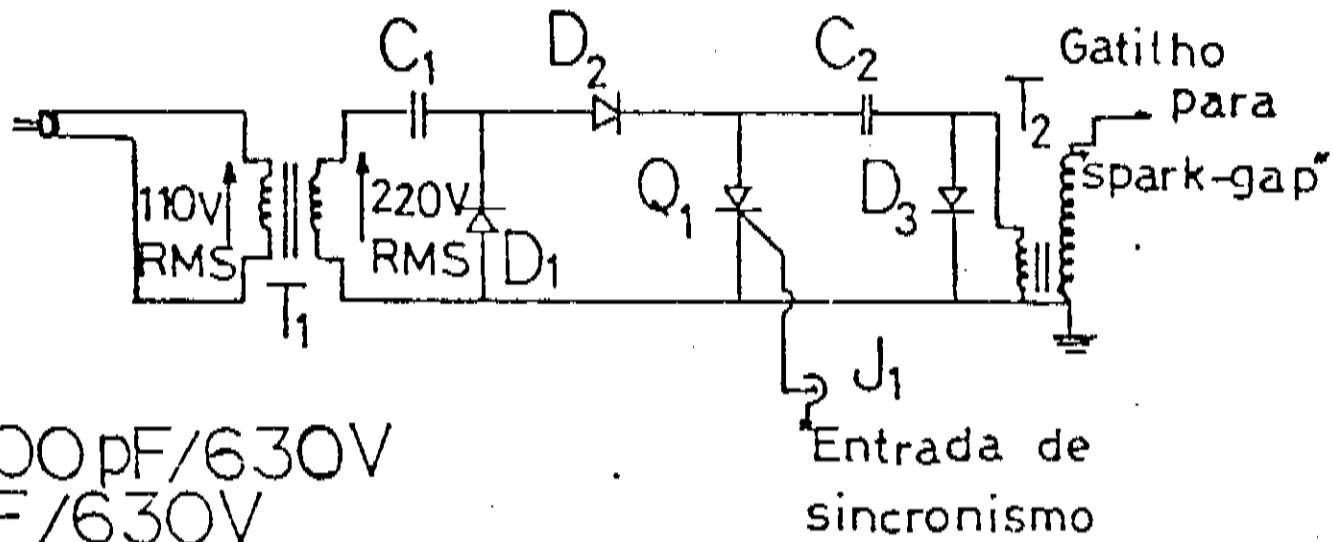
Circuito de controle



$C_1 = 2\text{nF} / 10\text{kV}$
 $C_s = 20\text{nF} / 50\text{kV}$
 $D_1 \text{ e } D_2 = \text{SKX } 75 \text{ (SEMICRON)}$
 $Q_1 = \text{TIC } 226 \text{ B}$
 $T = \text{Trans. de potência ativa:}$
 Ent. = 110V / 220V RMS
 Sai. = 34.5 kV RMS

fig. A2.1 Circuito de carga do capacitor C_s ⁽⁴⁸⁾.

O circuito gerador de pulso do tipo "spark gap" (ou circuito de ignição) é mostrado na fig. A2.2a e o circuito pulsador com o sincronismo da descarga (controle TRIAC) na fig. A2.2.b. O circuito "spark gap" é equivalente a um duplicador que carrega um capacitor de $1\mu\text{F}$ a 600V e, por meio de um SCR, descarrega-o no primário de uma bobina de ignição, o que gera o pico de 30kV.



$$C_1 = 4700 \text{ pF} / 630 \text{ V}$$

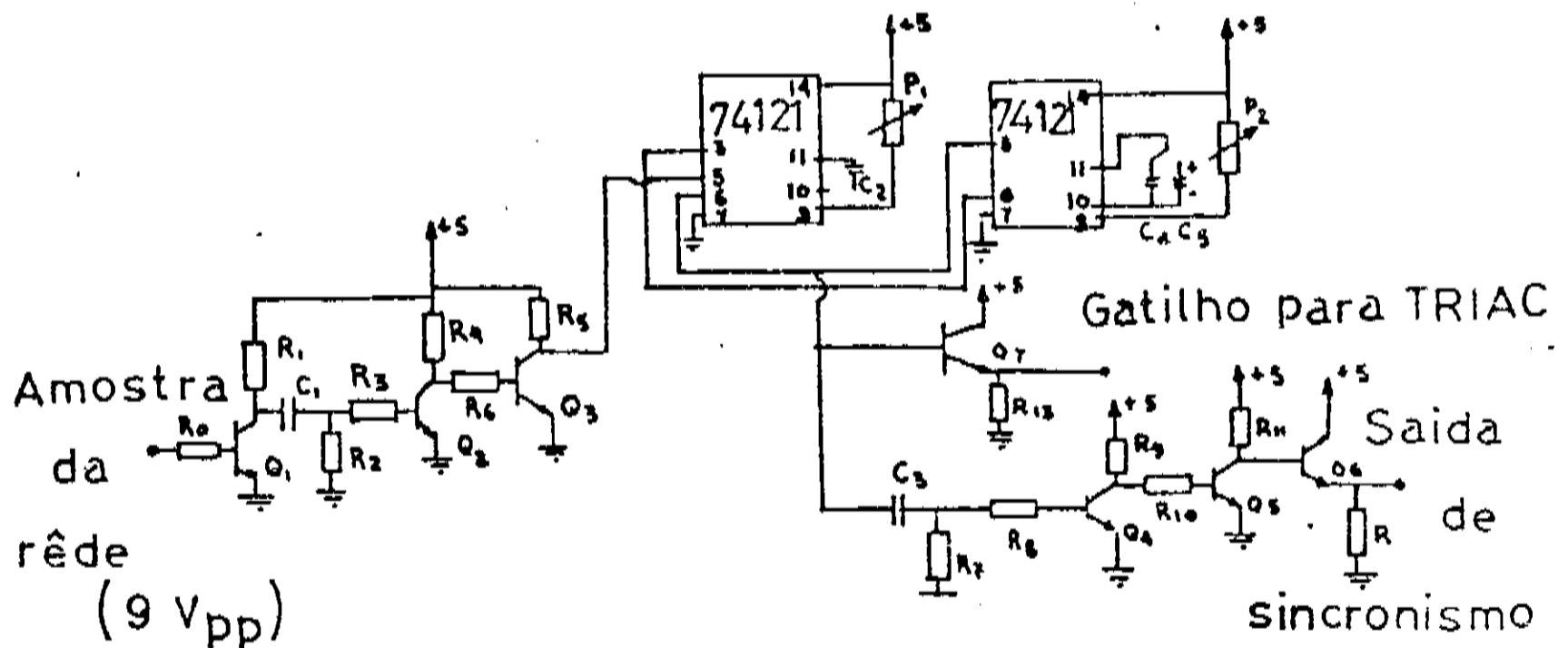
$$C_2 = 1 \mu\text{F} / 630 \text{ V}$$

$$D_1, D_2, D_3 = 1\text{N}4007$$

$$Q_1 = 2\text{N}4444$$

$$T_1 = 110\text{V} / 220\text{V}, \quad T_2 = \text{Bobina de ignição de alta potência}$$

(a)



$$Q_1 = \text{AC}187$$

$$Q_2 = Q_7 = \text{BC}237$$

$$R_1 = 22\text{k}$$

$$R_2 = 2\text{k}7$$

$$R_3, R_6, R_8, R_{11} = 1\text{k}$$

$$R_4, R_5, R_7 = 10\text{k}$$

$$R_0 = 27\text{k}$$

$$R_{10} = 330$$

$$R_{13} = 33\text{k}$$

$$P_1 \text{ e } P_2 = \text{pot.} 47\text{k}$$

$$C_1 = 0.047 \mu\text{F}$$

$$C_2 \text{ e } C_4 = 10 \mu\text{F}$$

$$C_3 = 1\text{kPF}$$

$$C_5 = 100 \mu\text{F}$$

(b)

fig. A2.2 Circuito gerador de pulso ("spark gap") (a), e pulsador com o sincronismo da descarga (controle TRIAC) (b).

A2.2 Circuito de descarga do capacitor com pré-ionização por fios

Esse circuito é construído de modo a minimizar a indutância em série com a descarga. Um esquema da montagem do laser é mostrado na fig. A2.3 e o circuito equivalente na fig. A2.4. O acoplamento dos fios de pré-ionização ao anodo é feito por capacitores "doorknob" externos à caixa do laser podendo ser substituídos para otimizar a descarga, uma vez que eles determinam a quantidade de energia fornecida à pré-ionização. O melhor valor encontrado foi de $250 \mu F^{[48]}$. Os capacitores da descarga principal são dois do tipo Maxwell de $10 nF/50 kV$ em paralelo. Com esse circuito a máxima tensão de carga fica em torno de $30 kV$, limitada pelos capacitores de pré-ionização, resultando em uma energia máxima de 0 Joules lançada na descarga.

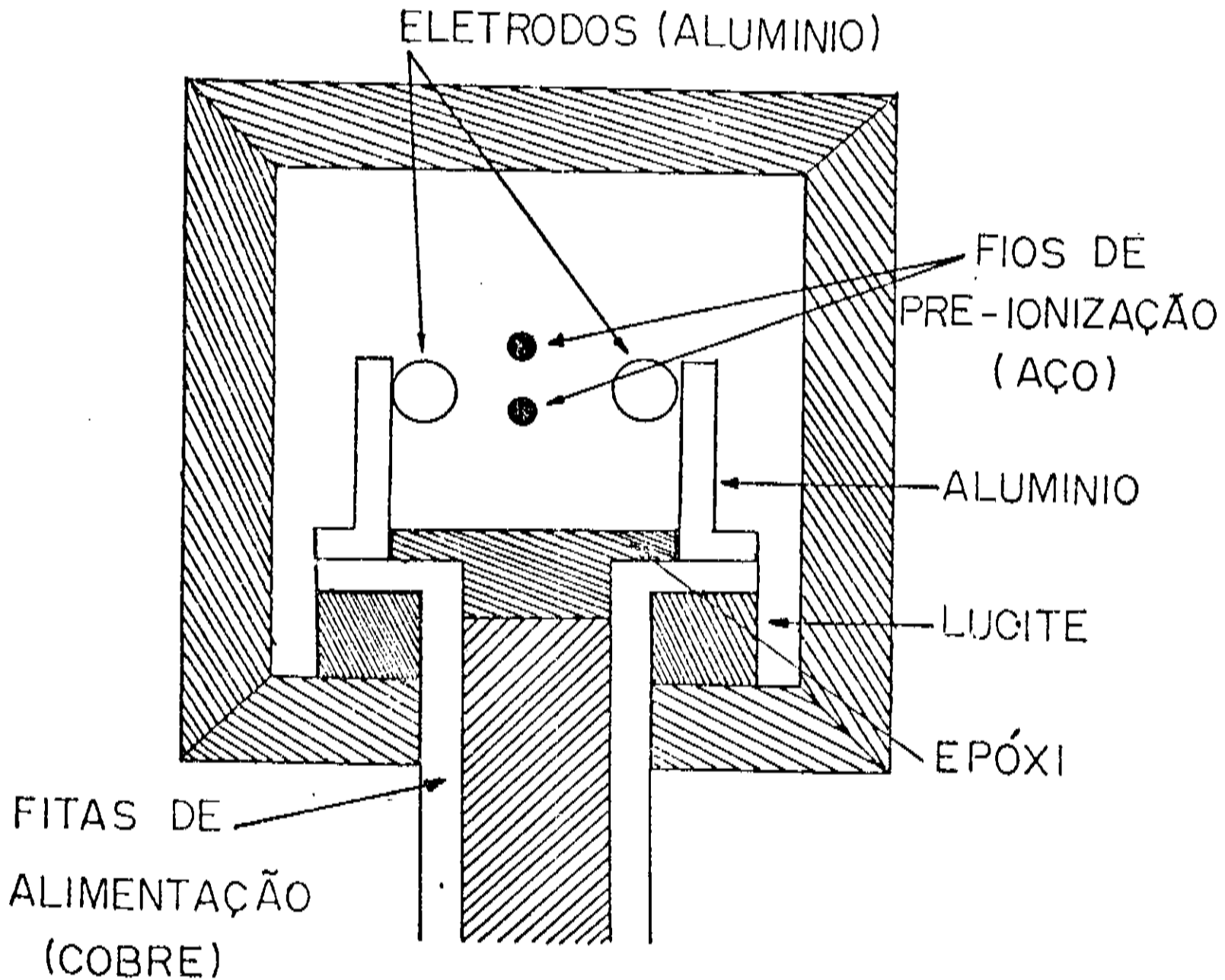
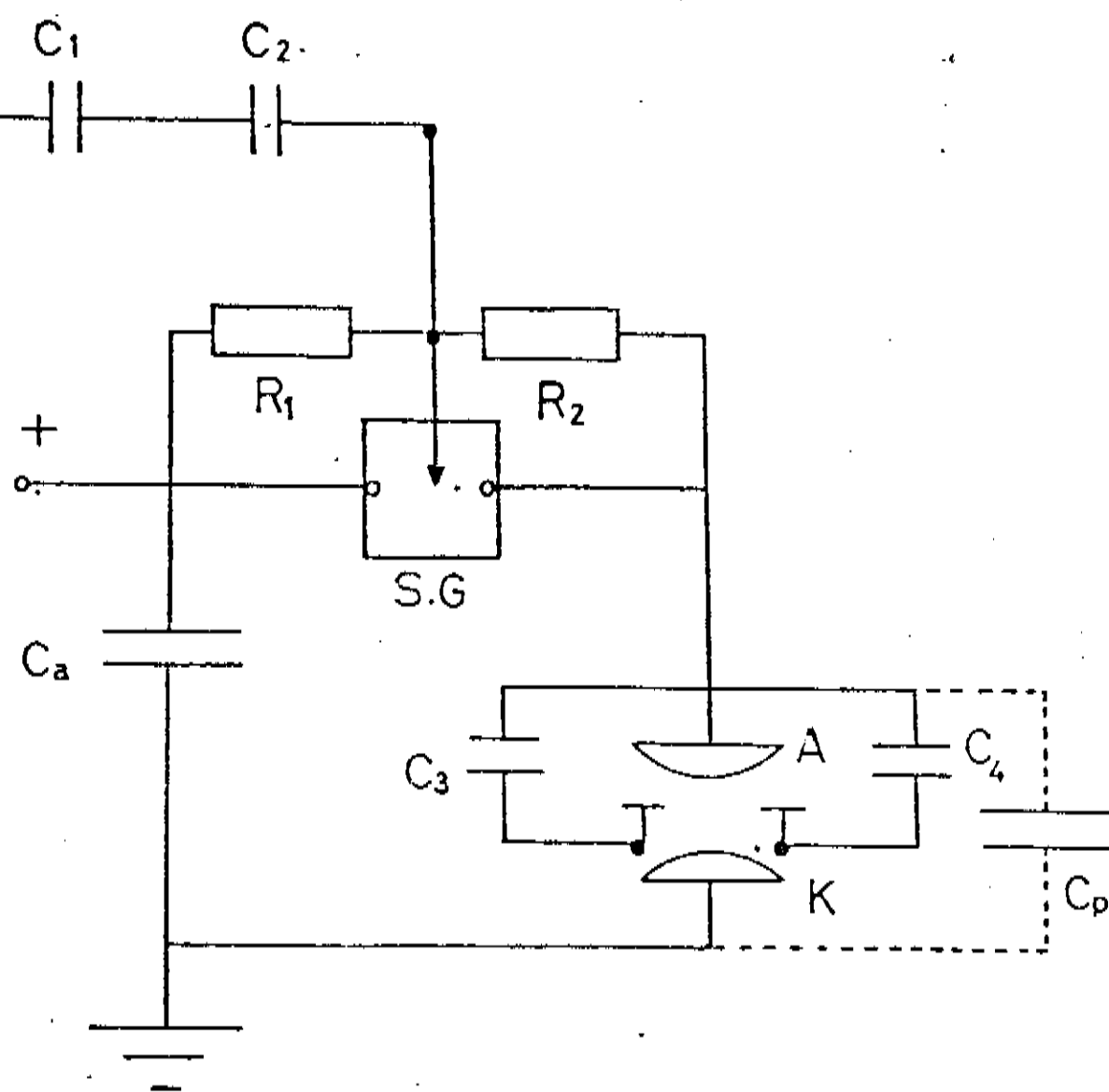


fig. A2.3 Esquema do laser pré-ionizado por fios.



$$C_1 = C_2 = 0.5 \text{ nF} / 20 \text{ kV}$$

$$C_a = 20 \text{ nF} / 50 \text{ kV}$$

$$C_3 = C_4 = 0.5 \text{ nF} / 30 \text{ kV}$$

C_p = Capacitância parasita

$$R_1 = 100 \text{ M} \Omega$$

$$R_2 = 50 \text{ M} \Omega$$

S.G. = "Spark Gap"

Maxwell = 50 kV

fig. A2.4 Circuito de descarga.

Nossas discussões neste apêndice se limitaram apenas, ao estudo de alguns tipos de circuitos que envolvem o laser TEA de CO_2 . Maiores detalhes de outros tipos de circuito e de sua construção, pode ser encontrado na Referência [48].

- [1] Bell, A. G. (1880). Am. J. Sci. 120, 305.
- [2] Bell, A. G. (1881). Philos. Mag. 11, (5) 510.
- [3] Tyndall, J. (1881). Proc. R. Soc. Lond. 31, 307.
- [4] Roentgen, W. C. (1881). Philos. Mag. 11, (5) 308.
- [5] Viengerov, M. L. (1938). Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 19, 687.
- [6] Luft, K. F. (1943). Z. Tech. Phys. 24, 97.
- [7] Taylor, R. L. , and Bitterman, S. (1969). Rev. Mod. Phys. 41, 26.
- [8] Herzfeld, K. F., and Litovitz, T.A. (1959). Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves, pp. 260-348, Academic press, New York.
- [9] Landau L., and Teller E. (1936). Phys. Z. Sowjetunion 10. 34.
- [10] Morse P. M., and Ingard K. V. (1961). In Encyclopedia of Physics Vol. XI/1, (S. Flugge , Ed.), Springer-Verlag, Berlin and New York.
- [11] Kreuzer L. B. (1971). J. Appl. Phys. 42, 2934.
- [12] Kittel C. (1958). Elementary Statistical Physics, Part 2, Wiley, New York.
- [13] Olson H. F. (1947). Elements of Acoustical Engineering, pp. 220-224, Van Nostrand-Reinhold, Princeton.
- [14] Kreuzer L.B. (1977). In Optoacoustic Spectroscopy and Detection (Y. H. Pao, Ed.), pp. 1-25, Academic Press, New York.
- [15] Microphones and Microphone Preamplifiers (1975). Bruel and Kjaer, Dk-2850, Naerum, Denmark.
- [16] Cann M.W.P. (1969). Appl. Opt. 8, 1645.
- [17] Koller L. R. (1965). Ultraviolet Radiation, 2nd Ed., Wiley, New York.
- [18] Sanson J. A. R. (1967). Techniques for vacuum Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, New York.
- [19] McNesby J. R. , Braun, W., and Ball, J. (1971). In Creation and Detection of the Excited State Vol.1, Part B. (A. A. Lamola , Ed.) pp. 503-582, Dekker, New York.

- [20] Kasper J. (1972). In American Institute of Physics Handbook, 3rd Ed. p.6-198 McGraw-Hill, New York.
- [21] Billings B. H. (1972). In American Institute of Physics Handbook, 3rd Ed., pp. 6-216-6-217. McGraw-Hill, New York.
- [22] Rosencwaig A., Photoacoustics and Photoacoustics Spectroscopy, 1980.
- [23] Tanaka Y. (1955). J. Opt. Soc. Am. 45. 710.
- [24] Hackforth N. L. (1960). Infrared Radiation, McGraw-Hill, New York.
- [25] Deutsch T. F. (1971). In Handbook of Lasers (R. J. Pressley, Ed.), pp. 350-354, Chemical Rubber CO., Cleveland, Ohio.
- [26] Wu F. Y., Grove, R. E., and Ezekiel, S. (1974). Appl. Phys. Lett. 25, 73.
- [27] Kelley P. L. (1977). In Optoacoustic Spectroscopy and Detection (Y. H. Pao, Ed.), p. 122, Academic Press, New York.
- [28] Freed C., Ross, A. H. M., and O'Donnell, R.G. (1974). J. Mol. Spectrosc. 49, 439.
- [29] Yariv A. Quantum Electronics, 2nd Ed. California Institute of Technology.
- [30] Herzberg G. (1967). "Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol.2, Infrared and Raman Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules. Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New Jersey.
- [31] Fermi E. (1931). Z. Phys. 71, 250.
- [32] Frapard C., Laures P., Roulet M., Ziegler, X., and Legay-Sommaire N. (1966). C. R. Acad. Sci. 262 B, 1389.
- [33] Have J. A., and McFarlane R. A. (1966). J. Mol. Spectrosc. 19, 224.
- [34] Hartman B., and Kleman B. (1966). Can. J. Phys. 44, 1609.
- [35] Patel C. K. N., 1964, continuous-wave laser action on vibrational-rotational Transitions of CO₂, Phy. Rev., Vol ,136, N^o5A.
- [36] Herzberg G. H., Spectra of Diatomic Molecules, (Van Nostrand, Princeton N. J., 1963).
- [37] Patel C.K.N., "Interpretation of CO₂ optical maser experiments", Phys. Rev. Letters, 12, 588 (1964), also, " Continuous-Wave Laser Action on Vibrational Rotational Transitions of CO₂",

- Phys. Rev., 136, A1187 (1964). Also F. LeGay and N. LeGay-Sommaire, Compt. Rendu., 260, 3339(1964).
- [38] Taylor R. L. and S. Bitterman, "Survey of Vibrational and Relaxation data for processes important in the $\text{CO}_2\text{-N}_2$ Laser System", Rev. Mod. Phys., 41, 26 (1969).
- [39] Abrams, R. L. and W. B. Bridges, "Characteristics of Scaled-off Waveguide CO_2 Lasers", IEEE J. Quant. Elect., QE-9, 940 (1973).
- [40] A. E. Hill, Appl. Phys. Lett. 12 (5), 324 (1968).
- [41] Frequency Dependence of Resonator Photoacoustic Cells: The Extended Helmholtz Resonator, O. Nordhaus and J. Pelze, Appl. Phys. 25, 221-229 (1981).
- [42] A. Rosecwaig A. Gersho, J. Appl. Phys. 47, 64 (1976).
- [43] J. Blitz, Elements of Acoustic (Buntterwarths, London (1964)).
- [44] A. H. Benade: J Acoust. Soc. Am. 44, 616 (1968).
- [45] Küpfmüller, Einführung in die Theoretische Elektrotechnik (Springer, Berlin, Heidelberg, New York) (1968).
- [46] D. Pereira, "Espectroscopia Fotoacústica em Gases na Região dos $10 \mu\text{m}$ ", Tese de Mestrado. IFGW-UNICAMP.
- [47] Sears-Salinger, Termodinâmica, Teoria Cinética e Termodinâmica Estatística (1975).
- [48] C. H. B. Cruz, Tese de Mestrado, "Desenvolvimento e caracterização de lasers TEA de CO_2 ", IFGW-UNICAMP.
- [49] E. Verhart e P. Lorrain, Rev. Sci. Instr., 40 (3), 330 (1969).
- [50] D. M. Soares e C. H. B. Cruz, submetido à Rev. Sci. Instr.
- [51] D. M. Soares, Tese de Mestrado, FEC-UNICAMP (1979).