

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CURSO DE FÍSICA BACHARELADO

BRENNO GREATTI SILVA

**ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA RESOLVIDA NA FREQUÊNCIA:
INVESTIGAÇÃO DE ESPESSURAS EM MATERIAIS
MULTICAMADAS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MARINGÁ
2023

BRENNO GREATTI SILVA

**ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA RESOLVIDA NA FREQUÊNCIA:
INVESTIGAÇÃO DE ESPESSURAS EM MATERIAIS
MULTICAMADAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Física Bacharelado da Universidade Estadual de Maringá - UEM Campus Sede, como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Linha de pesquisa: Prop. Óticas e Espectrosc. da Mat. Condensada

Orientador: Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto

Universidade Estadual de Maringá

MARINGÁ
2023

Dedico este trabalho à minha querida mãe, Ligia Greatti, que me inspira como profissional. Ao meu pai, que me ensinou os caminhos lógicos da vida. À minha irmã que me ensinou a explicar conceitos abstratos da forma mais simples possível e à minha namorada, Graziella Dias, que com muito amor, carinho e paciência me ajudou a manter a sanidade e convicção desde o primeiro *dt* de segundo e durante todos os *ds* da trajetória a partir do momento que a conheci até aqui. Sem o apoio de vocês este trabalho nunca teria sido concluído, obrigado por acreditarem em mim.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso por ter me estimulado a seguir com a transferência externa e vir à Universidade Estadual de Maringá, sem a sua ajuda este trabalho não teria sido nem mesmo iniciado.

Agradeço ao Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto por ter sido a minha luz no laboratório e ensinado tudo que sei sobre o método científico, se desenvolvi minhas habilidades em equipe e pesquisa foi, principalmente, por conta de sua preocupação.

Ao Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz que, mesmo de longe, me orientou em minha primeira oportunidade de Iniciação Científica e me iniciou neste meio.

Ao Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire, coordenador de curso, que em todos os momentos de conversa me aliviava e me despertava interesse em diversas aplicações da física no laboratório. Sem o Sr. parte da minha motivação diária não teria existido.

Aos meus queridos amigos que fiz em tão pouco tempo durante a graduação: Jhonatan Berrar (Jhones), Matheus Travain (Travas), João Vitor Honório (Jão), Lucas Granatto (Luxcax), Gabriel Marino (Boas Ideias), Gabriel Bandeira (Flag), Marcos William (Cromossomo), Victoria Gonzaga (Vic), Mateus Piza e Ian Capél. Muito obrigado pelas xícaras de café, pelas risadas e diversas discussões, sem vocês não seria possível tamanha evolução nos estudos. Desejo que alcancem absolutamente todos os objetivos de suas carreiras e possamos compartilhar ainda diversos momentos destes. Obrigado.

Agradeço também à Universidade Estadual de Maringá (UEM) pela oportunidade de estudar em tão excelente instituição e que se provou, novamente, um local de altíssimo nível para se desenvolver profissionalmente. Da mesma forma, um obrigado especial a todos os professores que, de alguma forma, trilharam meu caminho nestes anos até o presente momento.

Por fim, meus agradecimentos ao CNPq e à CAPES pelo financiamento que tornou possível o desenvolvimento desta pesquisa.

*“A centipede was happy quite,
until a toad in fun said:
'Pray, which leg comes after
which?'
This raised his doubts to such a
pitch
He fell distracted in the ditch
Not knowing how to run.”*

*Katherine Craster, *The Centipede's
Dilemma.**

*Assim que puxei os papéis e
comecei a falar, algo me aconteceu
que desde então sempre aconteceu
e é maravilhoso. Quando falo de
Física, adoro isso, só penso na
Física, não me preocupo com o
lugar onde estou; não me preocupo
com nada.*

*Os Melhores Textos, Richard. P.
Feynman.*

RESUMO

Neste trabalho, visamos focar o estudo na investigação da espessura de materiais multicamadas utilizando dois sistemas-teste com corantes convencionais (azul, vermelho e preto). Para tal, primeiramente, uma nova montagem experimental de Espectroscopia Fotoacústica foi feita, desde os princípios programacionais de aquisição de dados até a visualização dos mesmos, buscando torná-la uma técnica cujo controle fosse automático, isto é, sem a necessidade de interferir durante o processo. Ainda, se tornou necessário criar duas possibilidades de varredura: uma no controle da frequência, outra no controle do comprimento de onda. Ao final, obtivemos uma montagem que permite realizar um mapa de absorção conforme atinge-se novas profundidades da amostra analisada. As amostras foram preparadas de forma que as condições durante a preparação fossem as mesmas, garantindo, assim, a criação sob a mesma temperatura, pressão, umidade e concentrações. Com tais amostras, sistemas transparente/transparente e opaco/transparente foram montados a fim de se analisar a transição entre cada um destes regimes. Um estudo dos modelos recentes para materiais de camada dupla foi feito e, tomando como base os perfis obtidos via simulação, foi possível realizar uma comparação entre os dados coletados durante o trabalho e o esperado pelo modelo. Verificou-se então que as medidas da fase fotoacústica em função da frequência de modulação da excitação pode possuir clara dependência com as diferentes camadas presentes no material. Tanto no sistema Transparente/Transparente, quanto no sistema Opaco/Transparente.

Palavras-chave: Espectroscopia Fotoacústica Resolvida na Frequência. Espessura de Materiais Multicamadas. Efeito Fotoacústico. Filmes Finos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Efeitos fototérmicos devido a absorção de radiação modulada.	4
Figura 2	– Definições ópticas da amostra de acordo com o comprimento de penetração da radiação: (a) opticamente opaca com $l_\beta \ll l_s$; (b) opticamente absorvedora com $l_\beta \approx l_s$; (c) opticamente transparente com $l_\beta \gg l_s$	6
Figura 3	– Ilustração do Fotofone demonstrando o esquema desenvolvido por Alexander Graham Bell (HUTT et al., 1993).	11
Figura 4	– Esquema de processos induzidos por radiação devido à geração de calor. . .	13
Figura 5	– Ilustração de uma célula fotoacústica convencional com acoplamento de microfone para o modelo RG em sólidos.	15
Figura 6	– Esquema de célula cilíndrica do modelo RG.	17
Figura 7	– Simulação da variação de temperatura no gás em contato com a superfície da amostra para diferentes ωt . Na simulação, foi considerado que apenas uma camada de espessura $2\pi\mu'$ possui uma variação significativa. Ainda, considerou-se por simplicidade que a espessura total do gás $l' \ll 1$ e que a temperatura na extremidade é unitária.	22
Figura 8	– Diagrama dos possíveis casos para uma amostra cujo comprimento de absorção é maior do que seu próprio comprimento. a) $\mu > l_\beta$, b) $l < \mu < l_\beta$, c) $\mu < l$	24
Figura 9	– Diagrama dos possíveis casos para uma amostra cujo comprimento de absorção é menor do que seu próprio comprimento. a) $\mu > l_\beta$, b) $l > \mu > l_\beta$, c) $\mu > l_\beta$	24
Figura 10	– Dependência do sinal fotoacústico com a frequência para casos opticamente diferentes. Na simulação, a linha pontilhada define a frequência de corte, onde é transitado do regime termicamente fino (TF) para o termicamente grosso (TG).	25
Figura 11	– Variação do comprimento de difusão térmica de acordo com a frequência de modulação da radiação incidente.	26
Figura 12	– Geometria da célula fotoacústica unidimensional para camada dupla.	27
Figura 13	– Simulação para o sinal gerado num sistema opticamente transparente/transparente. Reprodução de (OLENKA, 2003).	29
Figura 14	– Simulação para o sinal gerado num sistema opticamente opaco/transparente. Reprodução de (OLENKA, 2003).	30
Figura 15	– Simulação para a fase observada num sistema opticamente opaco/transparente. Reproduzido de (OLENKA, 2003).	31
Figura 16	– Simulação para a fase observada num sistema opticamente transparente/transparente. Reprodução de (OLENKA, 2003).	31

Figura 17 – Fotografias do procedimento de controle da espessura (a), e das amostras obtidas (b).	32
Figura 18 – Fotografias da série de amostras no sistema O/T, com espessura total de 0,38 mm.	33
Figura 19 – Espectros de transmitância para amostras de única camada (a), dupla camada (b) e tripla camada (c).	34
Figura 20 – Montagem experimental da Espectroscopia Fotoacústica no comprimento de onda e frequência (Adaptado de (BERRAR, 2021))	35
Figura 21 – Sinal e Fase do carvão ultrapuro excitado na região do visível com modulação em 21Hz.	37
Figura 22 – Sinal e Fase das amostras de corante excitadas na região do visível com modulação em 21Hz. Na figura, as curvas azuis são aquelas cuja primeira camada é do corante Índigo e as vermelhas são aquelas cuja primeira camada é do corante Ponceau. Para amostras com mais de uma camada, padrões de linha iguais referem-se à incidência frontal e traseira.	38
Figura 23 – Sinal e Fase das amostras num sistema T/T mantendo a espessura total da amostra L constante e variando a espessura das camadas com os dois corantes.	39
Figura 24 – Sinal e Fase das amostras num sistema opaco/transparente mantendo o tamanho de amostra total constante em 0.38mm e variando a espessura do corante Índigo (inferior). O número de camadas acompanha o respectivo corante na legenda do espectro.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros utilizados no desenvolvimento do modelo R-G para o Efeito Fotoacústico.	9
Tabela 2 – Parâmetros utilizados na simplificação do modelo R-G para o Efeito Fotoacústico.	19

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	FENÔMENOS FOTOTÉRMICOS	3
2.1	Propriedades Fototérmicas	5
3	ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA	10
3.1	INTRODUÇÃO HISTÓRICA	10
3.2	INTRODUÇÃO TEÓRICA	13
3.3	O MODELO RG	14
3.3.1	Modelo R-G para Difusão Térmica	16
3.3.2	Determinação do Sinal Fotoacústico	23
3.3.3	Varredura na Frequência (Mapa de Profundidade)	25
3.3.4	Sinal Fotoacústico para amostras multicamadas	27
3.3.5	Fase Fotoacústica para amostras multicamadas	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1	Preparação das Amostras	32
4.2	Montagem Experimental da PAS	34
5	ANÁLISE DE RESULTADOS	37
5.1	Varredura de frequência - Sistema T/T	38
5.2	Varredura de frequência - Sistema O/T	40
6	CONCLUSÃO	43
6.1	TRABALHOS FUTUROS	43
	Referências	44

1 INTRODUÇÃO

No cenário da Física contemporânea, a área de interação luz-matéria tem alcançado patamar de destaque, seja por suas grandes previsões, seja pelas suas possíveis aplicações tecnológicas. Dentre estas, encontra-se a Física da Matéria Condensada que, durante seu desenvolvimento, possibilitou o estudo de fenômenos internos à matéria, a interação com partículas, a resposta fornecida por estímulos externos dos mais diferentes tipos e o desenvolvimento de equipamentos para todas essas diversas análises. Na área de Fenômenos Fototérmicos é estudado, principalmente, as respostas físicas de certas propriedades de determinado material após a geração de calor e as possíveis implicações, possibilitando caracterizações de materiais e, por consequência, criação e generalização de modelos teóricos.

Existem diversas técnicas para se detectar a propagação do calor gerado, cada uma delas com suas vantagens e desvantagens, teóricas e experimentais, de acordo com determinadas situações. Atualmente, o estudo desses experimentos vêm sendo fortemente realizado devido à possibilidade do fornecimento de imagens que, se alcançado a eficácia necessária, poderá vir a complementar em diversos campos, como o farmacêutico, médico e a própria física. Sobretudo, Algumas das publicações mais estimulantes para a área surgiram em 1975, por Allan Rosencwaig, intitulada "*Photoacoustics Spectroscopy of Solids*" e outra em 1976 pelo mesmo autor e Allen Gersho, intitulada "*Theory of the Photoacoustic Effect with Solids*" (ROSENCWAIG; GERSHO, 1976), artigos estes que abriram portas e estimularam diversos pesquisadores a entrar no campo em questão. Desde então, o assunto é amplamente discutido em conferências e simpósios, em especial, na Conferência Internacional de Efeitos Fotoacústicos e Fototérmicos (ICPPP) que ocorre desde 1979 até os dias de hoje, lançando grandes descobertas, discussões e inovações. Após mais de 4 décadas, é nítido que ainda há muito a ser aprimorado, porém também fica claro que a área já obteve destaques essenciais para o desenvolvimento de novas tecnologias.

Desde a criação do Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF) da Universidade Estadual de Maringá, diversos trabalhos foram desenvolvidos nos mais amplos aspectos da área de fototérmica, sendo agraciados com, até o presente momento, dois Prêmios Júnior e um Prêmio Sênior IPPA (*International Association of Photoacoustic and Photothermal Phenomena*) recebidos pelos professores pesquisadores Nelson Astrath, Gustavo Lukasiewicz e Mauro Luciano Baesso. A Espectroscopia Fotoacústica em especial, tema deste trabalho, é uma técnica já bem estabelecida para o estudo óptico e térmico dos materiais em geral, pois, em particular, sua utilização possui caráter não destrutivo, é aplicável para qualquer estado físico da matéria, e ainda pode ser utilizada de forma remota, isto é, sem a necessidade de um contato direto entre o sensor de detecção e a amostra.

Durante este particular trabalho, será apresentada uma montagem automatizada para a Espectroscopia Fotoacústica, a fim de realizar medidas em função tanto do comprimento de onda da luz modulada, quanto em função da frequência de modulação utilizada. Ainda, haverá uma

revisão de modelo para espessuras em materiais multicamadas a partir da fase utilizando amostras adesivas à base de PVA (Acetato de Polivinila) dopadas com corante vermelho ponceau e índigo carmin, caracterizando um sistema transparente/transparente, e outra grade de amostras-base utilizando camadas de toner preto e corante índigo, caracterizando um sistema opaco/transparente. Pelo fato de haver apenas um trabalho na literatura (OLENKA, 2003) cujo objetivo é parcialmente semelhante ao do estudo apresentado aqui, visamos notar similaridades com os resultados investigados, buscando entender a forma com que o número de camadas e a diferença entre as propriedades influenciam no perfil do sinal e fase observadas no experimento em função da frequência, podendo assim, estabelecer um padrão nas expressões analíticas. No processo, conceitos do modelo RG (Rosencwaig & Gersho) com suas implicações serão também tratados e discutidos a fim de fornecer uma base fundamentada para o entendimento deste Trabalho de Conclusão de Curso.

No Capítulo 2, os contextos históricos do desenvolvimento das técnicas fototérmicas são introduzidos, dando foco especial para a espectroscopia fotoacústica. Neste capítulo são apresentados alguns dos parâmetros de caracterização que podem ser investigados via diferentes formas de observação do fenômeno fotoacústico, além de apresentar conceitos que são utilizados posteriormente, no Capítulo 3, ao demonstrar o modelo matemático que descreve o efeito.

Neste segundo capítulo, são expostas as diversas aplicações científicas que justificam o uso dessa técnica, abordando o seu uso em múltiplas áreas, com os mais diferentes tipos de amostras. Além disso, é apresentado a forma com que a investigação evoluiu ao passar dos anos, desde sua primeira descrição em 1880 até ideias mais recentes. Mais ao final do capítulo, o modelo de Rosencwaig e Gersho é apresentado, a fim de, nas Seções 3.3.4 e 3.3.5, apresentar o modelo estendido para $n = 2$ camadas resolvido tanto para o sinal, quanto para a fase. Nestas seções do trabalho, o intuito foi de dar ênfase ao perfil obtido para diferentes configurações do sistema considerando propriedades tanto da primeira, quanto da segunda camada.

O procedimento de montagem do experimento e a preparação das amostras está exposto no Capítulo 4, juntamente às dificuldades encontradas durante os processos, análises primárias dos sistemas e detalhes sobre a forma com que o projeto foi iniciado e pensado desde o seu princípio.

Os resultados de relevância são apresentados no Capítulo 5 em conjunto com análises dos dados obtidos, verificação do modelo e posterior discussão à respeito da possibilidade de extensão da teoria a fim de generalizá-la para amostras com maior número de camadas.

Por fim, são apresentadas as conclusões a respeito de todas as análises feitas sobre o estudo de materiais multicamadas e as possibilidades de se extrair a espessura de camadas tanto pelo sinal, quanto pela fase.

2 FENÔMENOS FOTOTÉRMICOS

A Espectroscopia Fototérmica engloba uma variedade de técnicas sensíveis à medição de absorção óptica e características térmicas de amostras (MANDELIS; HESS, 1991; BIALKOWSKI et al., 2019; ALMOND; PATEL, 1996). A base desses tipos de espectroscopias é observar e analisar não diretamente a absorção de radiação resultante, mas sim os efeitos gerados subsequentes à absorção, isto é, a mudança no estado termodinâmico da amostra ao ganhar energia proveniente da radiação. Tais medidas podem ser feitas, por exemplo, ao monitorar a pressão, temperatura, índice de refração, densidade, entre outros. Mesmo utilizando-se de medidas indiretas, a espectroscopia fototérmica fornece precisão, sensibilidade, robustez, versatilidade e confiabilidade, uma vez que as técnicas são desenvolvidas de tal forma a otimizar a detecção do fenômeno de interesse. Esse fato proporciona todas essas qualidades sobre a possível medida direta de absorção de materiais.

Quando algum tipo de radiação incide sob um material, uma porção da energia pode ser absorvida por espécies ativas do material que, por consequência, deverão realizar um processo de decaimento devido ao excesso de energia. Ao absorver estes fótons, os níveis de energia excitados são automaticamente populados e posteriormente desocupados, via desexcitação radiativa ou não radiativa, isto é, emitindo fótons ou dissipando sua energia para o meio, consequentemente aumentando a energia interna do sistema e induzindo mudanças em propriedades termodinâmicas tais como a temperatura e pressão. Além da preocupação com a magnitude do processo em questão, segundo Bialkowski, é importante também analisar a taxa de perda dessa energia e atraso na detecção do calor produzido ao longo da interação (BAESSO et al., 1989; DU et al., 1995; BENTO et al., 2002).

Em suma, a Ciência Fototérmica engloba um amplo conjunto de técnicas utilizadas para se determinar características ópticas e térmicas dos materiais, sendo uma mais apropriada do que outra a depender da propriedade que é desejada e da especificidade do material de interesse. Mesmo assim, todas elas utilizam como princípio básico a geração calor. Vários processos de decaimento podem ocorrer após a absorção, podendo eles serem não térmicos, como é o caso da fluorescência e fosforescência, ou processos térmicos (BAESSO et al., 1998; LIMA et al., 2001). Ao final, ambos tipos se somam a fim de gerar perturbações em propriedades do material. Tais perturbações podem, finalmente, serem individualmente detectadas via diversos mecanismos específicos, abrangendo tanto técnicas de contato direto (*Open Photoacoustic Cell*, Transdutor Piezoelétrico) (MARQUEZINI et al., 1991), quanto remotas (Espectroscopia Fotoacústica, Lente Térmica) (ANJOS et al., 2005). Alguns efeitos podem ser observados na Figura 1.

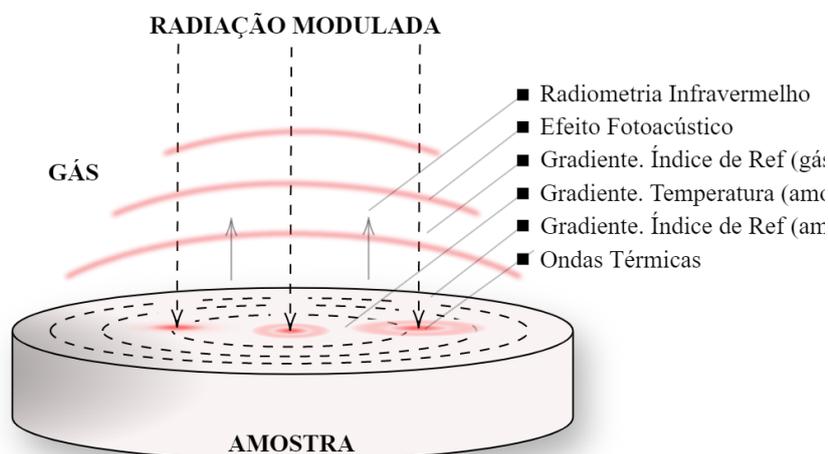


Figura 1 – Efeitos fototérmicos devido a absorção de radiação modulada.

Os sinais gerados por tais técnicas dependem tanto da termodinâmica do sistema quanto das propriedades de transferência de energia da amostra. Mudanças de temperatura, por exemplo, são resultados da absorção óptica e estão diretamente ligadas ao calor específico e à condutividade térmica do material. É possível, por exemplo, se houver prévio conhecimento das propriedades ópticas e térmicas do material, obter com bastante precisão o coeficiente de absorção óptica deste material. Por outro lado, também, se o experimento possuir precisão e estiver com boa calibração, é possível obter o espectro de absorção e, conseqüentemente, extrair tais propriedades. No geral, essas espectroscopias são usualmente realizadas via fonte de laser, principalmente por dois motivos segundo Stephen E. Bialkowski *et al*: Ao excitar uma amostra com determinado coeficiente de absorção, o aumento de temperatura será proporcional ao poder óptico/energia fornecido, portanto, teremos maior pureza espectral ao utilizar fontes potentes e localizadas tais como o laser (pulsado ou contínuo) uma vez que o sinal será melhor resolvido e com menos ruído. O segundo motivo é a coerência espacial deste tipo de fonte. Por ser bem localizado, o aquecimento gerado em consequência da sua absorção em determinado sítio será também bem localizado e, portanto, as variações de temperatura não ocuparão, inicialmente, grandes volumes da amostra. Devido a isso, se torna possível a análise de amostras com pequenos volumes e, mesmo assim, extrair valores precisos de suas propriedades termo-ópticas sem grandes dificuldades, como em casos do estudo de filmes finos de espessura nanométrica (RIECH *et al.*, 2021), fibras (DAVIDSON *et al.*, 1983) e afins.

Dito isso, fica claro que as Espectroscopias Fototérmicas são ferramentas de muito

valor, usadas para resolver por completo a caracterização de uma variedade de materiais em quaisquer estados da matéria e em diferentes condições termodinâmicas. Em suma: a eficiência na determinação de propriedades relacionadas à absorção é mais adequada quando comparada à espectrofotometria convencional; o sinal obtido contém informações tanto a respeito da magnitude quanto a respeito da dinâmica dos processos (fase); o sinal resultante é inversamente proporcional ao volume excitado da amostra, possibilitando microanálises (BIALKOWSKI et al., 2019).

O intuito do presente capítulo, em convergência com o tema em questão, é realizar os primeiros passos em direção ao tratamento da forma com que o calor se propaga dentro de um sólido quando gerado a partir de uma espécie absorvedora e, conseqüentemente, a maneira com que a diferença de tempo entre a geração e a detecção se relaciona com a frequência de modulação da luz incidente no objeto de estudo. Ademais, são introduzidas as teorias matemáticas por trás do desenvolvimento dos modelos vigentes de difusão que guiam a Espectroscopia Fotoacústica, bem como as propriedades que podem ser obtidas por esta via.

2.1 PROPRIEDADES FOTOTÉRMICAS

Para que ocorra a resposta fototérmica de um material é imprescindível que ele absorva pelo menos uma porção da energia do feixe de luz incidente e isso é o que caracteriza seu coeficiente de absorção. Para facilitar a visualização de como se dá a diminuição da energia do feixe de luz ao passar por um material absorvedor, podemos dividir esse material em múltiplas camadas microscópicas. Ao incidir o feixe na interface do material, temos que a energia do feixe é entregue em sua totalidade na superfície. Caso parte dessa energia seja absorvida nessa primeira camada microscópica, a energia que interagirá com a segunda é diminuída, e o mesmo ocorrerá com as camadas superficiais. Essa relação entre absorção e penetração do feixe luminoso é exponencial e é descrita pela Lei de Beer. Através dessa Lei, definimos que a distância de penetração característica de determinado feixe é tal que sua intensidade se reduz a 1/e do valor inicial, chamada portanto de comprimento de absorção óptica (l_β), que caracteriza por consequência a absorção óptica do material pela lei inversa: $\beta = 1/l_\beta$, sendo β o coeficiente de absorção óptica linear. A Figura 2 ilustra as três possibilidades de definição óptica de acordo com a profundidade de penetração e o comprimento da amostra (I).

Para chegar a tal comportamento da radiação no interior do material invocamos a máxima do Eletromagnetismo: Equações de Maxwell.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (a)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (b)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (c)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu_0 \vec{J}, \quad (d)$$

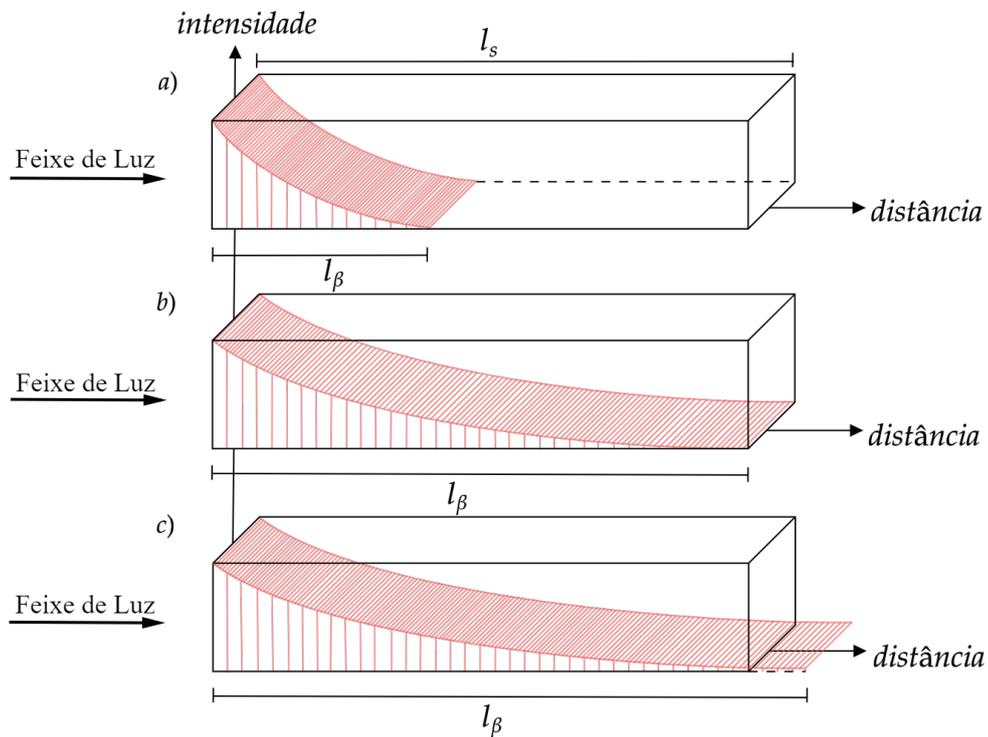


Figura 2 – Definições ópticas da amostra de acordo com o comprimento de penetração da radiação: (a) opticamente opaca com $l_\beta \ll l_s$; (b) opticamente absorvedora com $l_\beta \approx l_s$; (c) opticamente transparente com $l_\beta \gg l_s$

Da propriedade $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{A} = -\vec{\nabla}^2 \vec{A} + \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A})$ e utilizando as Equações (c) e (d) pode ser extraída a equação de onda do campo elétrico¹,

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{\vec{\nabla} \rho}{\epsilon_0} + \mu_0 \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} \quad (1)$$

Já era sabido nesse ponto, pelos experimentos de Young, que a luz sofria fenômenos ondulatórios e, logo, só poderia ser uma onda, mas ainda não era de conhecimento a composição da luz. A partir do tratado de Maxwell em 1873 (MAXWELL, 1873), é proposto que se a luz é um distúrbio eletromagnético, então a quantidade c relacionada às constantes do meio em questão deve ser obrigatoriamente a velocidade dessa onda, quantidade essa que já havia sido estimada via diversos métodos.

A partir desse ponto, é razoável começarmos a tratar a radiação incidente no material como a união de dois campos oscilantes no tempo e espaço interagindo com as cargas e momentos da amostra. Feito isso, solucionamos a Equação de Onda 1 para ambos campos, obtendo de forma geral²,

¹As constantes ϵ_0 e μ_0 são, respectivamente, a permissividade elétrica e permeabilidade magnética do vácuo. A primeira possui valor numérico de $\approx 8.854 \times 10^{-12} F/m$ e a segunda $4\pi \times 10^{-7} N/A^2$. Ambas estão relacionadas entre si através da velocidade da luz: $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}$.

² $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ mede a distância em que a onda se repete espacialmente e $\omega = \frac{2\pi}{T}$ mede a velocidade de oscilação da onda.

$$\vec{E}_{x,t} = \vec{E}_m \sin(kx - \omega t), \quad (2)$$

$$\vec{B}_{y,t} = \vec{B}_m \sin(kx - \omega t). \quad (3)$$

Em que \vec{E}_m e \vec{B}_m são as magnitudes dos campos na direção de oscilação e são relacionadas por ω e k por $\frac{\omega}{k} = c = \frac{|\vec{E}_m|}{|\vec{B}_m|}$. Ou seja, na prática a interação predominante sempre será do campo elétrico com a carga do material, uma vez que sua amplitude é sempre muito maior do que a amplitude do campo magnético (GRIFFITHS et al., 1999). Isso dito, tratamos a interação radiação/matéria de forma mais simples, pensando que a luz é o próprio campo elétrico e a matéria é o conjunto das cargas. Uma vez que o campo é oscilante, as cargas terão uma resposta também oscilatória, como se estivessem ligadas por uma constante do tipo elástica k . Portanto, podemos supor que o elétron está ligado ao núcleo por um potencial da forma de um Oscilador Harmônico Amortecido,

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega_0^2(x - x_0)^2 + m\gamma(x - x_0).$$

Tal que γ representa o parâmetro de amortecimento, $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ é a frequência natural e m é a massa do elétron (GRIFFITHS et al., 1999). Dessa forma, a descrição do nosso elétron oscilante será a mesma para um oscilador amortecido no sistema campo/partícula:

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2x = \frac{-e}{m}E_0e^{-i\omega t}. \quad (4)$$

Em que e é a carga elétrica elementar. Dessa forma, no regime estacionário a partícula oscilará ao redor de $\tilde{x}(t) = \tilde{x}_0e^{-i\omega t}$, portanto, podemos definir as derivadas e obter a solução da Equação (4).

$$\tilde{x}_0 = \frac{qE_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}. \quad (5)$$

Sabendo que para um sistema com N átomos a polarização gerada pelo campo é dada por $\vec{P} = -Ne\vec{x}$, então a polarização total pode ser aproximada por $\vec{P} \approx \frac{-Ne^2}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}\vec{E}$ de forma que, voltando à equação de onda de Maxwell precisamos adicionar um termo referente à polarização,

$$\vec{\nabla}^2 E = \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P}{\partial t^2}. \quad (6)$$

Mas como já escrevemos a Polarização em termo do Campo Elétrico temos,

$$\vec{\nabla}^2 E = -\frac{1}{c^2} \left[1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} \right] \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}. \quad (7)$$

Como já esperado, o número de onda nessa equação será complexo, pois o campo elétrico e a polarização também são. Tal equação pode ser reduzida, de forma que fica claro que admitirá soluções de onda plana complexas,

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} = \tilde{\epsilon}\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad , \text{ com soluções do tipo, } \vec{E}_{(x,t)} = \tilde{E}_0 e^{i(\tilde{k}x - \omega t)} .$$

Se $k = \kappa + i\alpha$ podemos separar o nosso campo elétrico em componentes reais e imaginárias,

$$\vec{E} = E_0 e^{-\alpha x} e^{i(\kappa x - \omega t)} . \quad (8)$$

Isto é, a amplitude do campo elétrico dentro do material decai com $e^{-\alpha x}$. Finalmente, como a Intensidade do feixe I é proporcional ao módulo do campo elétrico ao quadrado, podemos chegar na forma da Lei de Beer a partir de um modelo simples, oscilatório, e semi-clássico,

$$I = |E|^2 \rightarrow I = I_0 e^{-(2\alpha)x} \quad , \text{ ou em termos do coeficiente de absorção óptica,}$$

$$I(x) = I_0 e^{-\beta x} \quad (9)$$

De forma que se expandirmos k em suas formas real e imaginária, podemos separar a parte imaginária α e, portanto, extrair uma ideia de como seria sua forma em termos da frequência de oscilação do campo. Ao final, obtemos uma curva do tipo Lorentziana, com picos que se formam ao redor das frequências naturais ω_0 .

Além das propriedades ópticas, as técnicas fototérmicas se relacionam às propriedades térmicas. Com elas, é possível obter parâmetros tais como sua difusividade (α), que descreve processos de transmissão de calor. Relacionado à difusividade térmica temos ainda a condutividade térmica, que descreve processos a partir do fluxo de calor em função do gradiente de temperatura no material. Para isso, define-se um análogo ao comprimento de absorção óptica (l_β), o comprimento de difusão térmica do material (μ) como a profundidade da amostra cuja magnitude da propagação de calor de fato contribui para os efeitos observados na Espectroscopia.

Uma determinada amostra de espessura l pode ser classificada termicamente a partir dessas duas grandezas:

- $l_s \gg \mu_s$: Amostra Termicamente Grossa;
- $l_s \ll \mu_s$: Amostra Termicamente Fina.

Porém, diferente do comprimento anteriormente definido, é importante salientar que este tipo de comprimento de difusão possui uma forte dependência com a frequência de modulação da luz incidente e, portanto, não é algo intrínseco. Esse parâmetro pode ser obtido diretamente por:

$$\mu = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}} , \quad (10)$$

Sendo α a difusividade térmica da amostra. Ou seja, é de extrema importância escolher a frequência conveniente pois esta governará, basicamente, a região de espessura térmica que

irá gerar o sinal fototérmico. Percebe-se, também, que ao variar a modulação do experimento, podemos facilmente transitar entre as regiões de Amostra Termicamente Grossa e Fina simplesmente sabendo a espessura e a constante de difusão térmica. Tal frequência de transição é mais conhecida, na literatura, por frequência de corte (f_c) (ROUSSET et al., 1983) e é dada por,

$$\mu = l \rightarrow f_c = \frac{\alpha}{\pi l^2}. \quad (11)$$

Devido a isso, é totalmente viável selecionar o sinal de camadas cada vez mais superficiais e, assim, efetuar um perfil de profundidade do material por completo desde que haja a região de frequência necessária para isso. Se a amostra for uma combinação de duas camadas com espectros distintos, por exemplo, é possível acessar separadamente o calor gerado por cada uma das duas de forma experimentalmente caso tenham espectros distintos (OLENKA, 2003).

Futuramente, neste trabalho, é apresentado um modelo mais adequado para o tratamento do sinal gerado devido ao calor produzido no interior de amostras em resposta ao Efeito Fotoacústico. Para tal, é necessário apresentar alguns parâmetros e postulados que são de suma importância. Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros mais utilizados, sendo eles, futuramente, acompanhados de um único *prime* se referente ao gás (por exemplo: l' , σ' ...), dois *primes* se referente ao suporte traseiro (por exemplo: l'' , σ'' ...) e nenhum se referente à amostra.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados no desenvolvimento do modelo R-G para o Efeito Fotoacústico.

Lista de Parâmetros		
Parâmetro	Simbolo	Unidade [S.I]
$\omega = 2\pi f$	Frequência de Modulação	Hz
ρ	Densidade de Massa	g/cm^3
c	Calor Específico	$J/g K$
l	Espessura	cm
l_β	Comprimento de Absorção Óptica	cm
β	Coefficiente de Absorção Óptica	cm^{-1}
κ	Condutividade Térmica	$W/cm K$
$\alpha = \frac{\kappa}{c\rho}$	Difusividade Térmica	cm^2/s
$a = (\omega/2\alpha)^{1/2}$	Coefficiente de Difusão Térmica	cm^{-1}
$\mu = 1/a$	Comprimento de Difusão Térmica	cm
$\sigma = (1 + j)a$	Coefficiente Complexo de Difusão Térmica	cm^{-1}
η	Eficiência de conversão de radiação em calor	adimensional

3 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

A respeito da absorção de radiação eletromagnética por uma amostra, ao menos uma fração da energia incidente será convertida em calor. Recentemente, esse mecanismo de decaimento não radiativo permitiu estudos físicos para gerar a base de diversos tipos de técnicas, como a Espectroscopia Fotoacústica (PAS). Em suma, quando um objeto é iluminado por radiação monocromática de forma periódica, é induzido um aquecimento e resfriamento local relacionado ao coeficiente de absorção β do material estudado, usualmente medido ao detectar, ou a variação de pressão no sistema, ou vibrações induzidas (BADOZ; FOURNIER, 1983). Devido a isso, a PAS permite a obtenção do espectro de absorção de praticamente qualquer tipo de estrutura, uma vez que apenas a porção geradora de calor irá influenciar no sinal captado, algo incapaz de ser observado por outras técnicas convencionais.

D. Fournier e A.C. Boccara indicam, em uma série de artigos a respeito do fenômeno, um resumo para alguns tipos de materiais, certas análises que podem ser realizadas a partir de variações nos dados obtidos via tal experimento (BADOZ; FOURNIER, 1983):

- Amostras Opacas: A PAS é particularmente adequada para este tipo de objeto, pois outras espectroscopias mais clássicas são inviáveis devido à dependência quanto à detecção de fótons transmitidos/refletidos.
 - Ao aumentar a frequência de modulação;
 - Ao analisar a fase do sinal fotoacústico (POULET et al., 1980).
- Amostras de alta transparência: Como o sinal é proporcional à intensidade incidente, então, se a potência utilizada for alta o suficiente, como ao utilizar um laser, é possível de se detectar absorções da ordem de 10^{-5} cm^{-1} .
- Amostras não-homogêneas: A detecção fotoacústica oferece uma característica única de distinguir cromóforos em função da distância à superfície usando a diferença de fase associada à onda térmica gerada em cada profundidade.

Nas próximas seções, será apresentado um breve histórico do desenvolvimento da técnica e a jornada científico-teórica até o ponto atual, onde pode-se empregar a espectroscopia fotoacústica para uma vasta gama de caracterizações e análises.

3.1 INTRODUÇÃO HISTÓRICA

Tal efeito surge quando a luz aquece algum meio material e, em decorrência da luz ser modulada, haverá também um processo de difusão de calor periódica desde o interior do material até a vizinhança. Dentre as possibilidades, a mais comum envolve um gás como meio de acoplamento e, a partir da detecção de ondas de pressão geradas pelo gás por meio do aquecimento, o fenômeno ficou conhecido como Efeito Fotoacústico. A primeira observação, e especulação, a respeito do seu acontecimento em meios sólidos e não-sólidos é mérito do físico

britânico Alexander Graham Bell em 1880, quando este trabalhava em seu protótipo do Fotofone, que pode ser assimilado aos nossos, quase já dispensados, telefones de fio. Em seus estudos ele acidentalmente percebeu que a incidência de luz solar modulada em um sólido isolado gerava no ar a sua volta pequenas vibrações, que podiam ser "escutadas" a partir de um tubo ligado à célula de isolamento (BELL, 1880). Ainda, constatou que se uma amostra sólida fosse alocada dentro de um recipiente de vidro fechado com um tubo auditivo acoplado, um sinal audível poderia ser ouvido caso o feixe de luz incidente fosse brevemente interrompido. Nas palavras do próprio Bell:

When a beam of sunlight falls upon the mass, the particles of lampblack are heated, and consequently expand, causing a contraction of the air-spaces or pores among them. Under these circumstances a pulse of air should be expelled(...). I imagine that in some such manner as this a wave of condensation is started in the atmosphere each time a beam of sunlight falls upon the lampblack, and a wave of rarefaction is originated when the light is cut off.

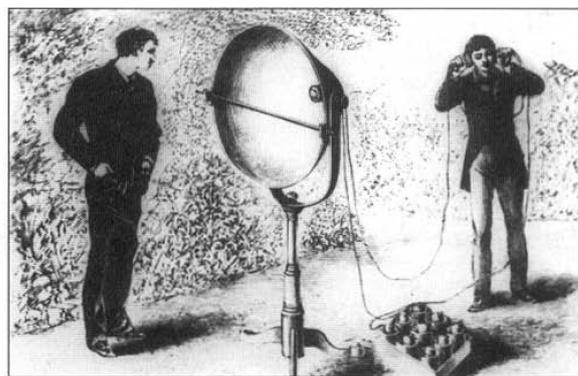
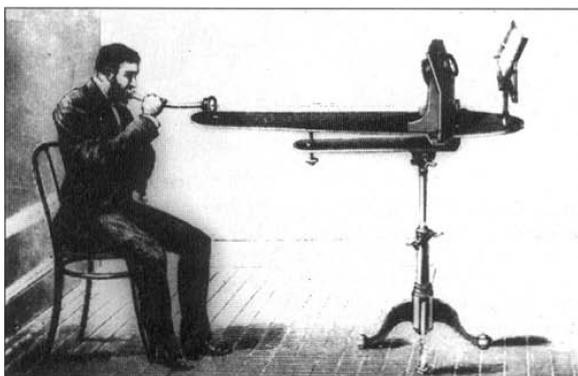


Figura 3 – Ilustração do Fotofone demonstrando o esquema desenvolvido por Alexander Graham Bell (HUTT et al., 1993).

Na época, foi um fenômeno apenas curioso, mas, posteriormente, em 1881, surgia a hipótese de Lord Rayleigh que concluía que a fonte primária para o sinal fotoacústico eram as vibrações mecânicas do material ao ser atingido por um feixe de luz (RAYLEIGH, 1881). No mesmo ano, Mercadier e Preece chegaram a uma hipótese mais próxima da explicação moderna do efeito, sugerindo que as ondas sonoras surgem devido ao movimento vibracional determinado pelo aquecimento e resfriamento alternado principalmente na camada de gás na interface da amostra (MERCADIER, 1881), (PREECE, 1881). As pesquisas foram parcialmente deixadas de lado por aproximadamente meio século, com poucas pesquisas utilizando o fenômeno para investigar absorção no infravermelho por gases, avaliar concentrações pequenas de misturas gasosas (VIENGEROV, 1938), (PFUND, 1939) e brevemente entender processos não radiativos, também em gases. Gorelik, em 1946, propôs a medida da fase do sinal fotoacústico a fim de investigar a taxa de transferência de energia entre as moléculas de gás devido às colisões interatômicas (GORELIK, 1946).

Duas décadas depois, após anos de desenvolvimento da técnica em gases, a teoria voltou a ser explorada para sólidos por parte de Allan Rosecwaig, Allen Gersho (ROSENCWAIG;

GERSHO, 1976) e Parker (PARKER, 1973) que desenvolveram a base que viria a descrever os mecanismos de geração do Sinal Fotoacústico. Atualmente, diversos outros experimentos consistem da detecção do sinal gerado pela conversão de energia luminosa em calor e, cada uma separadamente, possui sua respectiva sensibilidade para determinação de algum parâmetro particular.

No geral, a espectroscopia pode ser definida como o estudo da interação entre o espectro de radiação e a matéria. Em níveis extremos, por exemplo, a energia é suficientemente grande para de fato perturbar a matéria, e até mesmo transformar o objeto com o qual existe a interação. No caso da espectroscopia óptica, por outro lado, a energia é usualmente muito pequena para perturbar e alterar a matéria de forma notável, visto que os comprimentos de onda vão desde pouco menos de $0.1nm$, na região de Raio X, até cerca de $10^{-5}nm$ no infravermelho longínquo. Dentre as técnicas convencionais, uma parte se concentra no estudo dos fótons que não interagem com o material, ou seja, são transmitidos, e outras focam nos fótons que passaram por algum tipo de interação, como reflexão ou espalhamento. Espectroscopias convencionais, no entanto, se tornam inutilizáveis quando se trata de um material que possui pouquíssima absorção. Nesse sentido, diversos métodos foram derivados para tentar contornar tal problema, como a Espectroscopia Derivativa introduzida em 1950, que considera expansões de segunda e terceira ordem no cálculo da absorbância, no entanto, se mostrou muito inadequada em termos de precisão e velocidade (DUBROVKIN, 2021).

Em outros casos, podemos ter amostras orgânicas, pós, sólidos amorfos, gels e suspensões, em que o sinal óptico obtido é uma combinação complexa de difícil interpretação. Para cada classe de materiais, algumas outras técnicas surgiram ao longo dos anos tais como ATR (*Attenuated Total Reflection*), IRS (*Internal Reflection Scattering*) e Espalhamento Raman. Todas estas se mostraram muito úteis, porém limitadas quando se trata da região que pode ser utilizada, da classe específica de amostras entre outros fatores. A partir de meados de 1973, no entanto, Allan Rosencwaig publicou uma série de artigos que trouxeram à tona a técnica fotoacústica (PAS), em que descrevia um tipo de espectroscopia cuja interação dos fótons com a matéria resulta em geração de calor devido à absorção. Em suma, estabeleceu-se a teoria RG que derivava expressões analíticas para previsão da mudança de temperatura na interface amostra/gás, tratando do transporte de calor no gás durante o caminho até o microfone capacitivo.

Nos anos posteriores, a teoria foi sofrendo complementos por parte de diversos pesquisadores. Bennett e Forman estudaram com maior precisão a obtenção do coeficientes de absorção de materiais sólidos com alta transparência (BENNET; FORMAN,) e Wetsel e McDonald estudaram os efeitos da vibração mecânica nas amostras e a maneira que agem, podendo ser o principal mecanismo de geração de sinal em alguns casos. De qualquer forma, tais refinamentos não alteraram drasticamente os resultados previstos pelo modelo RG no geral, mas, foi possível de melhorar a análise para baixas frequências e próximas da frequência de ressonância da célula fotoacústica.

3.2 INTRODUÇÃO TEÓRICA

Em geral, uma variedade de processos podem ser induzidos em superfícies e filmes finos. A absorção de um ou mais fótons leva diretamente a efeitos quânticos, por exemplo, a dissociação da molécula absorvedora, dessorção, entre outros. Alguns desses processos podem ser visualizados na Fig. 4

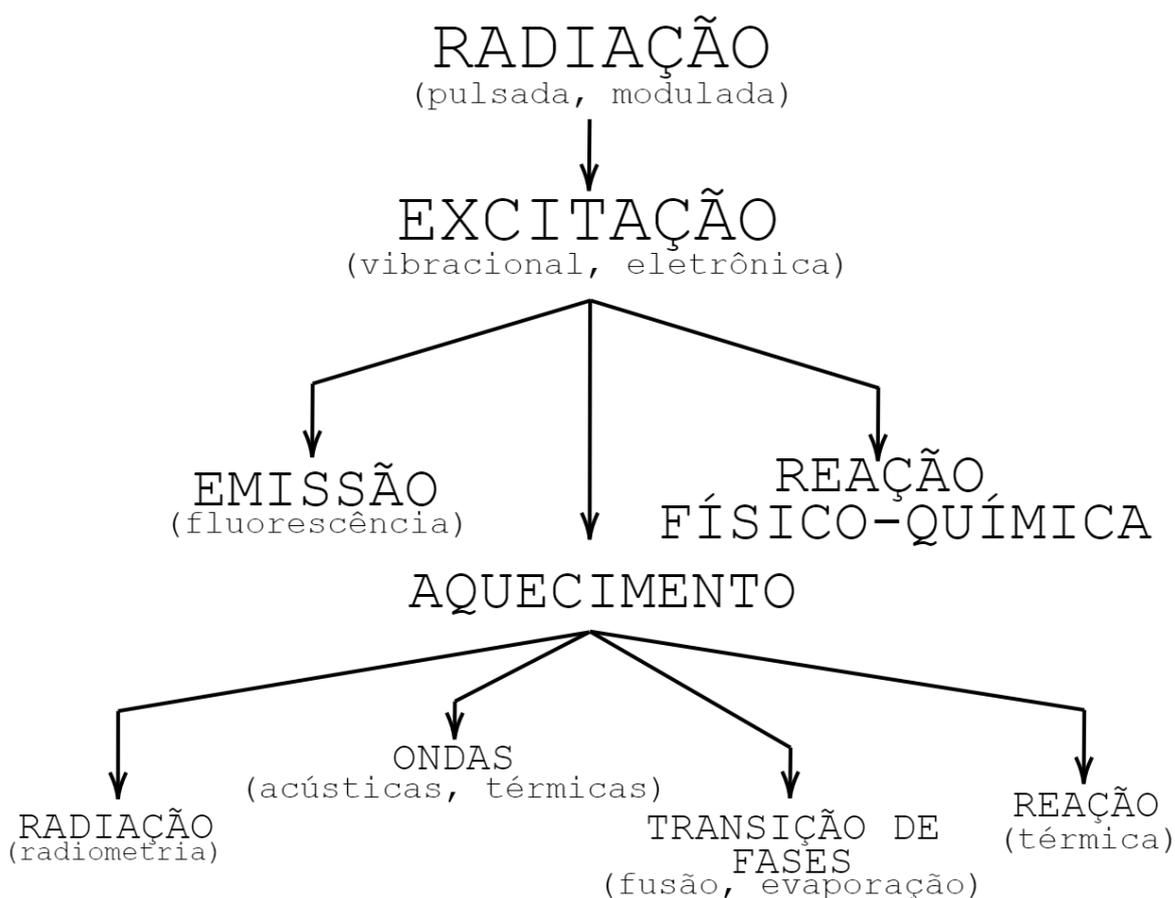


Figura 4 – Esquema de processos induzidos por radiação devido à geração de calor.

Todos esses processos são gerados por uma geração de calor no local irradiado, e, no caso deste trabalho, tratamos da indução de ondas térmicas/acústicas. Entretanto, ondas térmicas possuem atenuação muito eficiente e, então, possíveis detectores precisariam ser capazes de medir a temperatura da amostra na distância de aproximadamente um comprimento de difusão térmica. Por conta disso, é viável e muito mais vantajoso não detectar diretamente o calor, mas sim, ondas acústicas induzidas pela variação de temperatura, pois esta causa expansão térmica do objeto de estudo e cria um perfil de deformação correspondente a um *stress*, então, gerando a variação de pressão dentro da câmara vedada. Tais variações de pressão são criadas e possuem a característica de se propagarem por distâncias muito mais longas que o comprimento de difusão térmica. Existem diversos tipos de ondas acústicas que podem ser estudadas, cada tipo com suas propriedades. As SAW's (*Surface Acoustic Waves*), por exemplo, são uma classe de ondas que se propagam pela extensão da superfície entre interfaces de dois meios elásticos, onde um

deles deve ser sólido. Sua amplitude decai rapidamente, na escala de um comprimento de onda, conforme se afasta da superfície de contorno (OLINER, 1978). Por sua vez, essa classe pode ser ainda separada em diversos outros tipos de onda a depender do sistema, como Rayleigh SAW's para superfícies planas em um meio isotrópico (RAYLEIGH, 1885), as Love SAWs para camadas finas em um substrato (GOLDSTEIN et al., 2014), Stoneley Waves para interface entre dois meios sólidos (STONELEY, 1924), Lamb Waves para discos finos (LAMB, 1917), entre outros.

Na espectroscopia fotoacústica, a amostra estudada é alocada em uma célula/câmara hermeticamente fechada no caso de sólidos, onde ficará em contato com uma fina camada de gás não absorvedor que preencha totalmente o resto do volume. O objeto de estudo é então iluminado com radiação monocromática modulada por algum tipo de modulador mecânico controlável. Caso alguma parte dos fótons seja absorvida, níveis de energia do material serão excitados e, ao decair, parte dessa energia é transformada em calor. No interior do material, esse calor gera energia vibracional da estrutura, que será transmitida radialmente e periodicamente devido à natureza da radiação incidente. Como a base da técnica envolve calor, poderia ser utilizado como um detector algo da classe de um calorímetro convencional, porém, neste caso, não haveria sensibilidade suficiente para captar a variação de temperatura gerada. Com a criação de microfones capacitivos e detectores piezoelétricos cada vez mais sensíveis, seu uso nesse tipo de experimento se torna extremamente crucial, uma vez que os modelos mais recentes são capazes de detectar gradientes de temperatura da ordem de $10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$. Entretanto, quando se trata de amostras em *bulk*, se torna mais interessante medir a produção de calor via detector piezoelétrico, pois este poderá captar sinais devido à variação tanto de pressão quanto de *stress* mecânico por estar diretamente em contato. Já no caso de pós ou géis, é muito mais interessante utilizar o microfone pois, diferentemente do caso anterior, o gás na interface é utilizado como meio transmissor das variações na amostra.

Fica claro, portanto, que a PAS é uma combinação da Espectroscopia Fotoacústica e calorimétrica e, portanto, alguns autores se referem à mesma como uma técnica de Fotocalorimetria (CHANCE; SHAND, 1980; SIMOES; PIEDADE, 2008). Por possuir essas características, existem diversas vantagens ao realizar tal experimento, uma vez que a luz transmitida ou espalhada pela amostra não será interpretada como sinal pelo detector, pois este tipo de radiação não gerará calor e, portanto, não influenciará na pressão da célula. Ainda, o espectro de absorção óptica pode ser obtido para praticamente qualquer tipo de material desde opacos a transparentes, orgânicos a inorgânicos, de sólidos até gasosos. Por último, seu caráter não destrutivo e remoto permite que realizemos perfis de profundidade ao variar a frequência de modulação e, portanto, realizar uma análise da absorção em função da profundidade.

3.3 O MODELO RG

A presente seção apresenta o modelo de difusão térmica especificamente para o efeito fotoacústico em uma célula convencional. Utiliza-se das ideias e propriedades apresentadas no

Capítulo 2 para desenvolver a forma específica com que o gradiente de temperatura na superfície de um material gera ondas acústicas e, então, é possível escrever uma expressão que relaciona ambas grandezas com clareza. Partimos, portanto, da equação de difusão com termo de fonte e dependência radial para escrevê-la, sem maiores alterações, da seguinte forma:

$$\vec{\nabla}^2 T(\vec{r}, t) - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{k} f(\vec{r}, t). \quad (12)$$

Para tal equação teremos um Coeficiente Complexo de Difusão σ definido por,

$$\sigma = (1 + i) \left[\frac{\omega \rho c}{2k} \right]^{1/2}. \quad (13)$$

Percebe-se que a Equação (12) possui exatamente a mesma descrição para o movimento ondulatório das equações de Helmholtz ($\vec{\nabla}^2 \psi(\vec{r}) + k^2 \psi = 0$) e, portanto, deve possuir soluções semelhantes, também do tipo também oscilatórias e planas (GUMEROV; DURAI SWAMI, 2004). Para o caso em que a equação de onda térmica não possui termo de fonte de aquecimento ($f(\vec{r}, t) = 0$) e estamos no estado estacionário, a expressão reduz-se à equação de Laplace, enquanto que, com a presença de uma fonte, obtemos a equação de Poisson. Em situações reais, conforme a disposição das fontes de calor em uma amostra, a equação de difusão possui uma solução muito complexa. No entanto, para obtenção de um modelo teórico, é comum considerarmos as fontes como simétricas e distribuídas uniformemente, sendo portanto harmônicas, cujas soluções são conhecidas. Para a geometria de uma Célula Fotoacústica, conforme a Figura 5, a solução segue o modelo proposto por A. Rosencwaig.

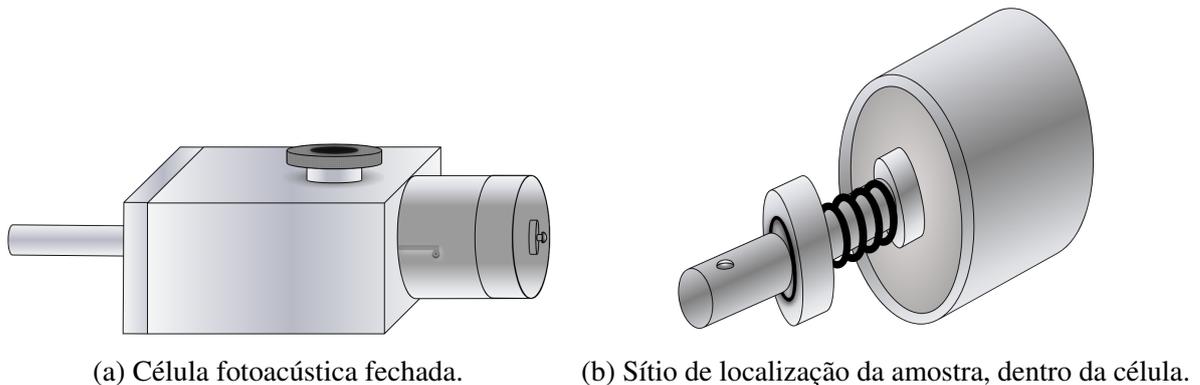


Figura 5 – Ilustração de uma célula fotoacústica convencional com acoplamento de microfone para o modelo RG em sólidos.

De todos os mecanismos possíveis para geração de sinal fotoacústico, pode-se citar o Pistão Térmico, em que os pesquisadores notaram que o gás no interior da célula não apresenta influência significativa no espectro do sinal acústico, mostrando que a expansão do sólido e a vibração térmica induzida são efeitos pequenos, num geral, para contribuir com o sinal resultante. Sendo assim, a fonte primária de sinal na célula surge do aquecimento periódico do gás que circunda a amostra de forma periódica, sendo esse calor proveniente da própria amostra. Para tal, considera-se que apenas uma fina camada de gás adjacente à superfície responderá ao

aquecimento, funcionando como um pistão oscilante cuja magnitude das flutuações de pressão é proporcional ao calor que emana da amostra. Já a Expansão Térmica (MCDONALD, 1980) conduz a uma forma mais geral da expressão obtida por Rosencwaig que reduz-se ao modelo de Pistão para certos limites. Alan McDonald ainda mostra que o termo de expansão é negligenciável para sólidos, devido à pequena magnitude do coeficiente de expansão térmica. Portanto, para a maioria dos experimentos, não haverá conflito de modelos.

Outro efeito que pode ser considerado é o Efeito Membrana (CHARPENTIER et al., 1982; ROUSSET et al., 1983) (chamado pelos pesquisadores de *drum effect*), que surge devido à expansão térmica transversal e ao gradiente de temperatura através da espessura da amostra, fazendo surgir uma deflexão do centro em relação às bordas do sólido. Segundo P. Charpentier et al., para uma variação de temperatura da ordem de $10^{-2}K$ surge uma deflexão transversal à superfície da ordem de $10^{-6}m$, isto é, tamanha deformação, a depender da amostra, não é grande o suficiente para induzir uma deformação considerável a ponto de gerar uma pressão adicional que vá acrescentar muito ao sinal.

Por último, o Efeito Fotobárico (KORPIUN; BUCHNER, 1983) foi abordado por Korpiun e Buchner a fim de descrever o Efeito Fotoacústico para frequências de modulação arbitrariamente pequenas e colunas de gás também pequenas, uma vez que o limite para o modelo R-G exige um espectro de frequências onde o comprimento de difusão do gás seja muito menor do que o comprimento total do gás, fazendo com que sua frequência limite seja próxima à frequência de ressonância da célula, onde o comprimento de onda do som se aproxima da ordem do comprimento do gás ($\Lambda_s = 2\pi \frac{c}{\omega}$). Em contraponto ao modelo mais utilizado, considera-se um processo isocórico (com o volume do gás na célula sendo uma constante) ao invés de um processo isobárico-adiabático.

Neste trabalho, o modelo de pistão térmico será utilizado a fim de analisar os materiais multicamadas, pois se mostra suficientemente eficiente e de maior facilidade no entendimento e interpretação dos dados.

3.3.1 MODELO R-G PARA DIFUSÃO TÉRMICA

Para desenvolver a teoria da difusão térmica para o efeito fotoacústico, o sinal é analisado considerando-se uma célula cilíndrica, como na Fig. 5a, de diâmetro D e comprimento total L assumindo que $L \ll \Lambda_s$, isto é, o comprimento da célula é muito menor do que o comprimento da onda acústica. A amostra, por sua vez, é considerada como um disco de diâmetro também D e comprimento l . A preparação experimental é feita de forma que sua superfície contrária à incidência do feixe esteja em contato direto o suporte, sendo feito com um material com baixa condutividade térmica e com propriedades conhecidas possuindo um comprimento l'' . A coluna de gás fica disposta do lado oposto ao suporte e possui comprimento $l' = L - (l + l'')$. A Fig. 6 ilustra um esquema com tais características.

É importante, a partir de agora, ter em mente os parâmetros da Tabela 1 com a lembrança de que aqueles acompanhados com um único *prime* são referentes ao gás, e aqueles com duplo

prime são referentes ao suporte.

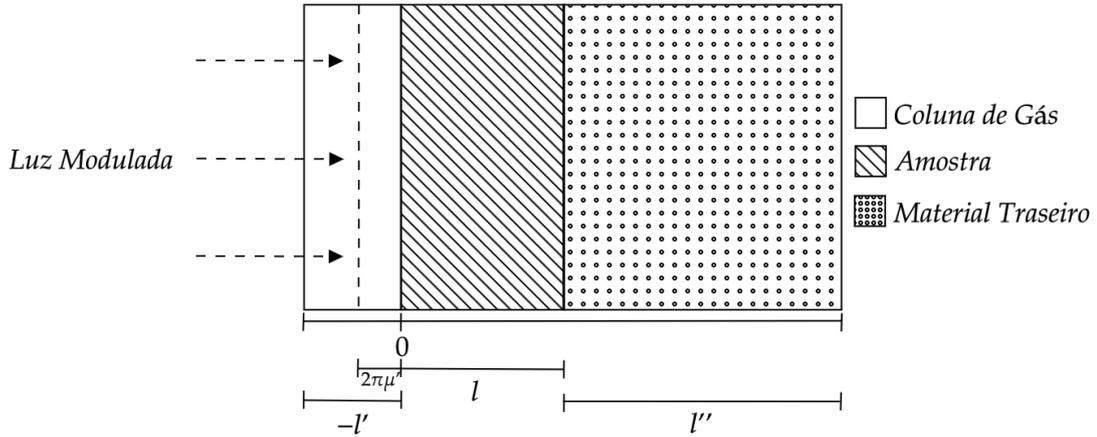


Figura 6 – Esquema de célula cilíndrica do modelo RG.

A partir da Lei de Beer (Equação (9)) que a intensidade complexa possui a forma,

$$I(x,t) = \frac{I_0}{2} e^{-\beta x} (1 + e^{i\omega t}). \quad (14)$$

Sendo I_0 a intensidade da luz incidente dada em W/cm^2 e $\omega = 2\pi f$ a frequência angular de modulação. Se β é o coeficiente de absorção óptica da amostra para o respectivo λ , então o termo de fonte em qualquer ponto devido à absorção nesse ponto de incidência é dado por,

$$Q_\lambda(x,t) = \frac{\partial I(x,t)}{\partial x} = -\frac{\beta I_0}{2} e^{-\beta x} (1 + e^{i\omega t}) \quad (15)$$

Isto é, existe no termo de fonte uma parte que varia apenas com a distância e outra que oscila temporalmente. Como apenas nos interessa a parte periódica, então podemos escrever,

$$Q_\lambda(x,t) = -\frac{\beta I_0}{2} e^{-\beta x} e^{i\omega t} = F(x) e^{i\omega t}. \quad (16)$$

De forma que a radiação, de acordo com a Fig. 6, incide em $x = 0$ onde $0 \leq x \leq l$. Nesse caso, portanto, a equação de difusão que precisamos resolver possui a forma geral já introduzida (Equação 12), porém, nesse caso, o termo de fonte será devido à Equação 16 e, portanto, se torna

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} \right] T(x,t) = -\frac{\eta Q_\lambda(x,t)}{k}$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} \right] T(x,t) = \frac{-F(x)\eta}{k} e^{i\omega t} \quad (17)$$

Em que o termo η foi introduzido como uma eficiência na conversão de energia luminosa absorvida em calor efetivo em um comprimento de onda específico por desexcitação não radiativa. Assume-se entretanto $\eta = 1$ de forma razoável para a maioria dos sólidos não emissores a temperatura ambiente. Para o suporte e o gás a equação é ligeiramente mais simples, uma vez

que é assumido, como já dito, que não há absorção de calor e, portanto, também não haverá termo de fonte. Ficamos, dessa forma, com

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 T''}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha''} \frac{\partial T''}{\partial t}, & \text{para } l \leq x \leq (l + l'') \text{ (suporte)} \\ \frac{\partial^2 T'}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha'} \frac{\partial T'}{\partial t}, & \text{para } -l' \leq x \leq 0 \text{ (gás)} \end{cases} \quad (18)$$

O interesse das soluções das Equações (17) e (18) estão, na verdade, em suas partes reais, pois representam a temperatura na célula relativa à temperatura ambiente em função da posição e do tempo, isto é, $T(x,t) = \text{Re}[T(x,t)] + \phi_0$. Podemos resolvê-las a partir das soluções de contorno nas interfaces, sendo elas em $x = 0$ e $x = -l'$ e partindo da suposição de que a temperatura nas paredes da célula ($x = -l'$ e $x = (l + l'')$) é a própria ambiente. Por último, é importante que as dimensões da célula sejam consideravelmente pequenas, assim, é possível de se ignorar transferência de calor por convecção. Para solucionar as equações diferenciais assumimos que se o termo de fonte possui uma forma periódica, portanto a solução da Eq. 17 também será uma $T(x,t) = T(x)e^{i\omega t}$,

$$\begin{cases} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{dT}{dx} e^{i\omega t}, \\ \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{d^2 T}{dx^2} e^{i\omega t}, \\ \frac{\partial T}{\partial t} = i\omega T(x) e^{i\omega t}. \end{cases} \quad (19)$$

De forma que as equações de difusão na amostra, no suporte e no gás são,

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{i\omega}{\alpha} T(x) - \frac{F(x)}{k}, & \text{(Amostra)} \\ \frac{\partial^2 T''}{\partial x^2} = \frac{i\omega}{\alpha''} T''(x), & \text{(Suporte)} \\ \frac{\partial^2 T'}{\partial x^2} = \frac{i\omega}{\alpha'} T'(x). & \text{(Gás)} \end{cases} \quad (20)$$

O modelo proposto por Rosencwaig e Gersho propõe as seguintes condições de contorno:

•

$$\text{As temperaturas em dois meios devem ser contínuas : } \begin{cases} T(0) = T'(0), \\ T(l) = T''(l). \end{cases}$$

•

$$\text{O fluxo de calor deve ser contínuo nas interfaces : } \begin{cases} k \frac{dT}{dx} \Big|_0 = k' \frac{dT'}{dx} \Big|_0 \\ k \frac{dT}{dx} \Big|_L = k'' \frac{dT''}{dx} \Big|_L \end{cases}$$

Ao resolver para a amostra obtemos,

$$T(x) = C_1 \exp\left[-\frac{(1+i)x\sqrt{\omega}}{\sqrt{2\alpha}}\right] + C_2 \exp\left[\frac{(1+i)x\sqrt{\omega}}{\sqrt{2\alpha}}\right] + \frac{I_0 \beta \alpha \exp[-\beta x]}{2(\alpha \beta^2 - i\omega)k}. \quad (21)$$

Para simplificar, definimos alguns parâmetros, dispostos na Tabela 2 abaixo, Dessa forma, a solução obtida se reduz a,

Tabela 2 – Parâmetros utilizados na simplificação do modelo R-G para o Efeito Fotoacústico.

Lista de Parâmetros			
Parâmetro	Amostra	Gás	Suporte
Coeficiente Complexo de Difusão Térmica	$\sigma = (1 + i)\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}$	$\sigma' = (1 + i)\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha'}}$	$\sigma'' = (1 + i)\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha''}}$
Coeficiente de Difusão Térmica	$a = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}$	$a' = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha'}}$	$a'' = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha''}}$
Comprimento de Difusão Térmica	$\mu = \frac{1}{a}$	$\mu' = \frac{1}{a'}$	$\mu'' = \frac{1}{a''}$

$$\begin{cases} T(x) = \mathbb{C}_1 \exp[-\sigma x] + \mathbb{C}_2 \exp[\sigma x] + H \exp[-\beta x] \text{ (Amostra)} \\ H = \frac{I_0 \beta \alpha}{2k(\sigma^2 - \beta^2)} = \frac{I_0 \beta \alpha}{2k(\alpha \beta^2 - i\omega)} \end{cases} \quad (22)$$

Para trabalharmos com a interface, é necessário também encontrar a solução para o gás. Utilizando-se dos mesmos parâmetros, a solução é dada por,

$$T'(x) = \mathbb{C}_3 \exp\left[-\frac{(-1)^{1/4} x \sqrt{\omega}}{\sqrt{\alpha'}}\right] + \mathbb{C}_4 \exp\left[\frac{(-1)^{1/4} x \sqrt{\omega}}{\sqrt{\alpha'}}\right]$$

$$T'(x) = \mathbb{C}_3 \exp[-\sigma' x] + \mathbb{C}_4 \exp[\sigma' x] \quad (23)$$

Utilizando a condição de que nas paredes a temperatura $T'(-l') = T_0$ chegamos que,

$$\mathbb{C}_4 = T_0 \exp[\sigma' l'] - \mathbb{C}_3 \exp[-2\sigma' l']$$

Dessa forma, ficamos com,

$$T'(x) = \mathbb{C}_3 [\exp[-\sigma' x] - \exp[\sigma'(2l' + x)]] + T_0 \exp[\sigma'(l' + x)]$$

E então, utilizando a condição de que $T'(-\infty) = 0$, teremos que $\mathbb{C}_3 = 0$. Por fim, utilizando a condição de que no extremo do gás ($x = -l'$) a temperatura é ambiente (T_0), obtemos que $\mathbb{C}_4 = T_0 \exp[\sigma' l']$. Portanto, finalmente chegamos na solução para o gás,

$$T'(x) = \mathbb{C}_4 \exp[\sigma' x] = T_0 \exp[\sigma'(x + l')] \text{ (Gás)} \quad (24)$$

A partir das Eqs. (22) e (24), utiliza-se a condição de continuidade do fluxo de calor e continuidade de temperatura através da interface amostra/gás ($x = 0$),

$$k(-H\beta - \mathbb{C}_1\sigma + \mathbb{C}_2\sigma) = k'\mathbb{C}_4\sigma', \quad (25)$$

$$\mathbb{C}_1 + \mathbb{C}_2 + H = \mathbb{C}_4. \quad (26)$$

Por último, utilizamos do mesmo mecanismo para resolver a equação de difusão de calor para o suporte, sendo esta praticamente idêntica ao gás, a não ser pelos parâmetros. Teremos ao final que

$$T''(x) = \mathbb{C}_5 \exp[-\sigma''x]. \text{ (Suporte)} \quad (27)$$

Da mesma forma, aplicamos a continuidade de fluxo e de temperatura na interface ($x = l$), obtendo as relações,

$$k(-H\beta \exp[-\beta L] - \mathbb{C}_1\sigma \exp[-\sigma L] + \mathbb{C}_2\sigma \exp[\sigma L]) = -k''(\mathbb{C}_5\sigma'' \exp[-\sigma''L]), \quad (28)$$

$$\mathbb{C}_1 \exp[-\sigma L] + \mathbb{C}_2 \exp[\sigma L] + H \exp[-\beta L] = \mathbb{C}_5 \exp[-\sigma''L]. \quad (29)$$

A partir do Sistema de Equações (25,26,28,29) podemos encontrar as constantes do problema e definir novos parâmetros que dependem dos parâmetros anteriores (Tabela 2) respectivos ao gás, suporte e amostra. Se definirmos que

$$\begin{cases} b = \frac{k''\sigma''}{k\sigma}, \\ g = \frac{k'\sigma'}{k\sigma}. \end{cases}$$

Então chegamos que,

$$\mathbb{C}_1 = \frac{\exp[L(\sigma - \beta)]H[(1 - g)(\beta - b\sigma) - (1 + b)(\beta + g\sigma)\exp[L(\beta + \sigma)]]}{\sigma[b - bg + g - 1 + \exp[2L\sigma](1 + b)(1 + g)]},$$

$$\mathbb{C}_2 = \frac{\exp[-\beta L][\exp[L\sigma](1 + g)H(\beta - b\sigma) + \exp[\beta L]H(b - 1)(\beta + g\sigma)]}{\sigma[b - bg + g - 1 + \exp[2L\sigma](1 + b)(1 + g)]},$$

$$\mathbb{C}_4 = \frac{\exp[-\beta L]H\beta[\exp[\beta L](b - 1) - 2b \exp[L\sigma] + \exp[L(\beta + 2\sigma)(1 + b)]]}{\sigma[b - bg + g - 1 + \exp[2L\sigma](1 + b)(1 + g)]} + \frac{\exp[-\beta L]H[\exp[\beta L](b - 1) - 2b \exp[L\sigma] + \exp[L(\beta + 2\sigma)(1 + b)]]\sigma}{\sigma[b - bg + g - 1 + \exp[2L\sigma](1 + b)(1 + g)]}.$$

Dessa forma, voltamos à equação da temperatura na amostra $T(x) = \mathbb{C}_1 \exp[-\sigma x] + \mathbb{C}_2 \exp[\sigma x] + H \exp[-\beta x]$ de forma que, na superfície da amostra $T_0 = \mathbb{C}_1 + \mathbb{C}_2 + H$. Portanto, definindo a constante $r = \frac{\beta}{\sigma}$ e utilizando os resultados obtidos para \mathbb{C}_1 e \mathbb{C}_2 obtemos,

$$T_0 = \frac{-H[(r-1)(b+1)\exp[L\sigma] - (r+1)(b-1)\exp[-L\sigma] + 2(b-r)\exp[-L\beta]]}{(g+1)(b+1)\exp[L\sigma] - (g-1)(b-1)\exp[-L\sigma]} \quad (30)$$

No gás, por outro lado, tínhamos que $T'(x) = \mathbb{C}_4 \exp[\sigma'x]$. Portanto, podemos retomar sua parte temporal, isto é, $T'(x,t) = T'(x)\exp[i\omega t]$, ficando com,

$$T'(x,t) = \mathbb{C}_4 \exp[\sigma'x] \exp[i\omega t] \quad (31)$$

Usando ainda a definição matemática do coeficiente complexo de difusão térmica ($\sigma' = (1+i)a'$), a relação $\mathbb{C}_4 = T_0 \exp[\sigma'l']$ obtida e expandindo via relação de Euler, obtemos que,

$$T'(x,t) = T_0 \exp[a'(x+l')] \exp[i(a'l' + a'x + \omega t)]. \quad (32)$$

$$T'(x,t) = T_0 \exp[a'(x+l')] (\cos(a'l' + a'x + \omega t) + i \sin(a'l' + a'x + \omega t)). \quad (33)$$

Cuja parte real pode ser escrita,

$$\text{Re}[T'(x,t)] = T_0 \exp[a'(x+l')] \cos(a'(x+l') + \omega t). \quad (34)$$

Por fim, é possível utilizar a definição do comprimento de difusão térmica da Tabela 2 para reescrever a expressão,

$$\text{Re}[T'(x,t)] = T_0 \exp\left[\frac{1}{\mu'}(x+l')\right] \cos\left(\frac{1}{\mu'}(x+l') + \omega t\right). \quad (35)$$

A Fig. (7) apresenta simulações da solução para a variação de temperatura no gás para diferentes valores de ωt , sendo eles $\omega t = 0, \pi/4, \pi/2, 3\pi/4$. Nas simulações temos a coordenada x normalizada pelo comprimento de difusão térmico, sendo assim essa coordenada se torna adimensional. Além disso, a fim de simplificar a visualização, foi considerada a observação feita por Allan Rosencwaig em seu modelo de que apenas uma camada de gás cuja espessura é $2\pi\mu'$ efetivamente contribui para a variação de pressão na célula, relativa a aproximadamente 0.1 cm quando o objeto é modulado a uma frequência de 100 Hz. Observou-se que tal aproximação se mantém boa para outras frequências e, portanto, têm-se por definição que esta é a responsável pelo sinal observado, em sua maioria.

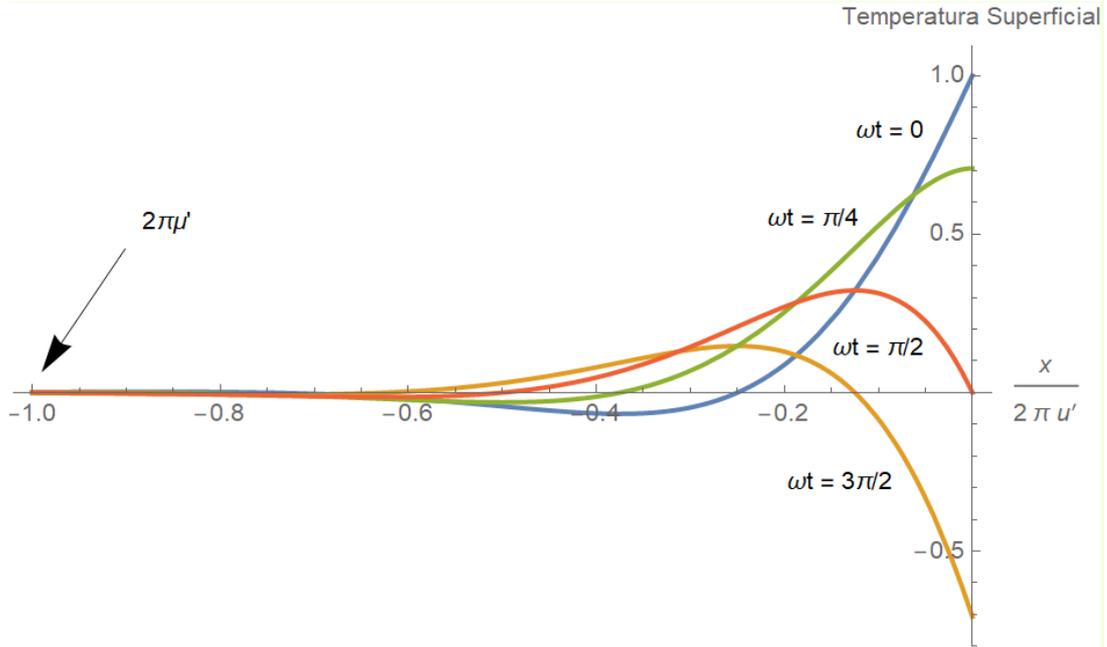


Figura 7 – Simulação da variação de temperatura no gás em contato com a superfície da amostra para diferentes ωt . Na simulação, foi considerado que apenas uma camada de espessura $2\pi\mu'$ possui uma variação significativa. Ainda, considerou-se por simplicidade que a espessura total do gás $l' \ll 1$ e que a temperatura na extremidade é unitária.

Nota-se facilmente que a temperatura atenuada se difunde até o comprimento de difusão térmico pré-estabelecido. A partir da Equação (35) podemos obter a temperatura média das oscilações no gás,

$$\begin{aligned}
 T_{\text{médio}} &= -\frac{1}{2\pi\mu'} \int_0^{-2\pi\mu'} T'(x,t) dx \\
 &= -\frac{1}{2\pi\mu'} \int_0^{-2\pi\mu'} \exp\left[(1+i)\frac{x}{\mu'}\right] \exp[i\omega t] dx \\
 &= -\frac{\exp[i\omega t]}{2\pi\mu'} \left[\frac{\mu'}{1+i} \exp\left[(1+i)\frac{x}{\mu'}\right] \right]_0^{-2\pi\mu'} \\
 &= -\frac{\exp[i\omega t]}{2\pi(1+i)} (\exp[-2\pi(1+i)] - \exp[0])
 \end{aligned}$$

Como $\exp[-2\pi(1+i)] = \exp[-2\pi] \exp[-2\pi i]$

$$\begin{aligned}
 T_{\text{médio}} &= -\frac{\exp[-i\omega t]}{2\pi(1+i)} (\exp[-2\pi] \exp[-2\pi i] - \exp[0]) \\
 &= \frac{(\frac{1}{4} - \frac{i}{4}) \exp[i\omega t - 2\pi] (\exp[2\pi] - 1)}{\pi} \approx \frac{(i+1)}{4} \exp[i\omega t] \\
 T_{\text{médio}} &= \frac{1}{2\pi\sqrt{2}} \exp\left[i\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)\right].
 \end{aligned}$$

Cuja parte não-temporal pode ser extraída obtendo finalmente,

$$T_{\text{médio}} = \frac{1}{2\pi\sqrt{2}} T_0 \exp\left[-i\frac{\pi}{4}\right]. \quad (36)$$

Com a variação periódica de temperatura podemos estimar a expansão periódica da camada de gás, esta atuará como um pistão acústico no restante da coluna e este será o gerador do sinal medido.

3.3.2 DETERMINAÇÃO DO SINAL FOTOACÚSTICO

No modelo de Rosencwaig e Gersho, o $T_{\text{médio}}$ nos permite determinar a expansão da camada de gás ao considerá-lo ideal e a expansão como adiabática. Nesse caso, sabemos da termodinâmica que $PV^\gamma = \text{cte}$ e, portanto, $\partial[PV^\gamma] = 0$ (FERMI, 1959). Expandindo tal relação, ficamos com

$$\begin{aligned} \partial PV^\gamma + \gamma PV^{\gamma-1} \partial V &= 0 \\ \partial P &= \frac{\gamma P}{V} [-\partial V]. \end{aligned}$$

Porém, ao mesmo tempo, se o gás é ideal, então $\frac{\partial V}{V} = \frac{\partial x}{l'}$. Sendo assim,

$$\partial P(t) = \frac{\gamma P}{l'} \partial x(t), \quad \text{tal que} \quad \partial x(t) = 2\pi\mu' \frac{T_{\text{médio}}}{T_{\text{amb}}}.$$

E, portanto, como o sinal fotoacústico é a própria variação da pressão na célula, então

$$\partial P(t) = \frac{\gamma P}{l'} \frac{\mu'}{T_{\text{amb}}\sqrt{2}} [T_0 \exp[i(\omega t - \frac{\pi}{4})]]. \quad (37)$$

Que ainda pode ser acrescido da temperatura na superfície da amostra, encontrada a partir da Equação (30), ficando simplesmente em termos das propriedades do gás, da amostra, do suporte, do próprio ambiente e da intensidade inicial da radiação utilizada,

$$\begin{aligned} S_F &= -\frac{\eta\gamma P_0 I_0 \beta \exp[i(\omega t - \pi/4)]}{2\sqrt{2}l'a'T_{\text{amb}}k(\sigma^2 - \beta^2)} \times \\ &\left[\frac{(r-1)(b+1)\exp[l\sigma] - (r+1)(b-1)\exp[-l\sigma] + 2(b-r)\exp[-l\beta]}{(g+1)(b+1)\exp[l\sigma] - (g-1)(b-1)\exp[-l\sigma]} \right]. \quad (38) \end{aligned}$$

Tal expressão representa, portanto, o sinal gerado a partir de uma resposta térmica do tipo pistão por parte de uma fina camada de gás de espessura $2\pi\mu'$ (7.615mm em 4Hz, 1.523mm em 100Hz e 1.076mm em 200Hz ao considerar a atmosfera da célula como ar puro). A depender das propriedades ópticas e térmicas do material, se torna mais simples analisar a equação de Rosencwaig separadamente, totalizando 6 casos especiais que abrangem todas as possibilidades. A obtenção da dependência do Sinal Fotoacústico com a frequência de modulação basicamente

define em qual caso estamos com a devida amostra e, por isso, se mostra um estudo indispensável a fim de se certificar de que os dados convergem para o modelo teórico.

Para Amostras Opticamente Transparentes, temos que o comprimento de absorção é maior do que a própria espessura da amostra e, portanto, a radiação incidente irá atravessá-la sem ser absorvida por completo ($l_{\beta} = 1/\beta > l$). Mesmo assim, o Comprimento de Difusão Térmico pode gerar 3 casos:

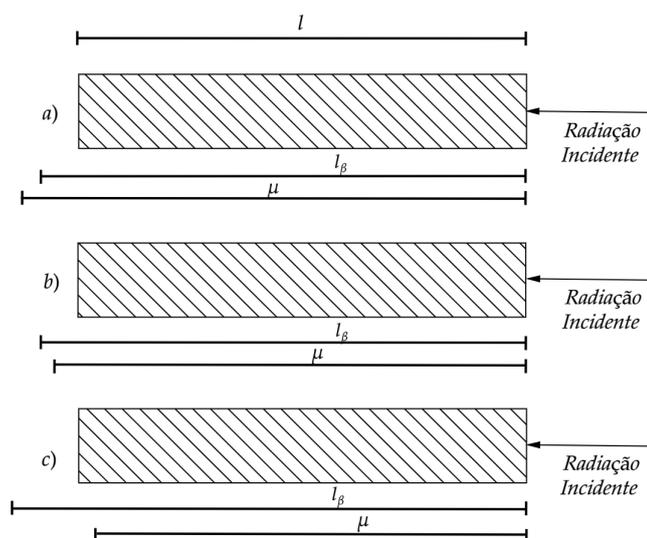


Figura 8 – Diagrama dos possíveis casos para uma amostra cujo comprimento de absorção é maior do que seu próprio comprimento. a) $\mu > l_{\beta}$, b) $l < \mu < l_{\beta}$, c) $\mu < l$.

Da mesma forma, a luz pode ser absorvida antes que atravesse a amostra em sua totalidade, Opticamente Opacas. Semelhantemente aos casos anteriores, temos mais 3 casos:

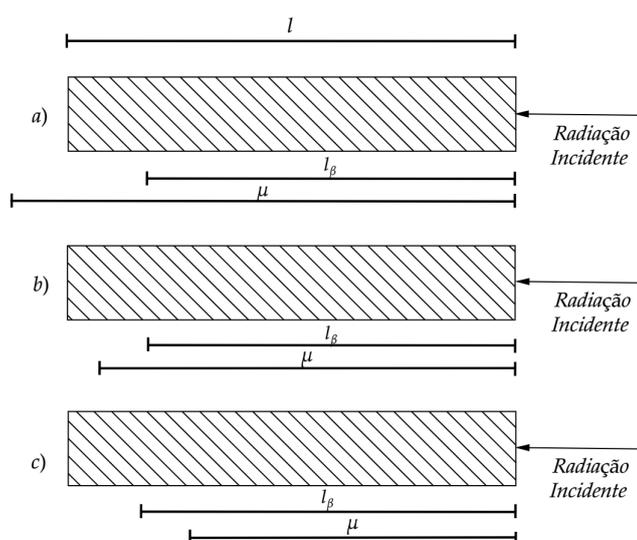


Figura 9 – Diagrama dos possíveis casos para uma amostra cujo comprimento de absorção é menor do que seu próprio comprimento. a) $\mu > l_{\beta}$, b) $l > \mu > l_{\beta}$, c) $\mu > l$.

Para estas duas classes de amostras, obtêm-se perfis diferentes do sinal em função da frequência de modulação. De forma geral, o sinal obtido pode depender de f^{-1} ou $f^{-3/2}$, porém, a diferença ocorre na largura da região de frequência em que tal dependência acontece, assim como na posição da frequência de corte, ponto em que o material passa de um regime térmico para outro. A Figura 10 apresenta tais características de maneira simulada.

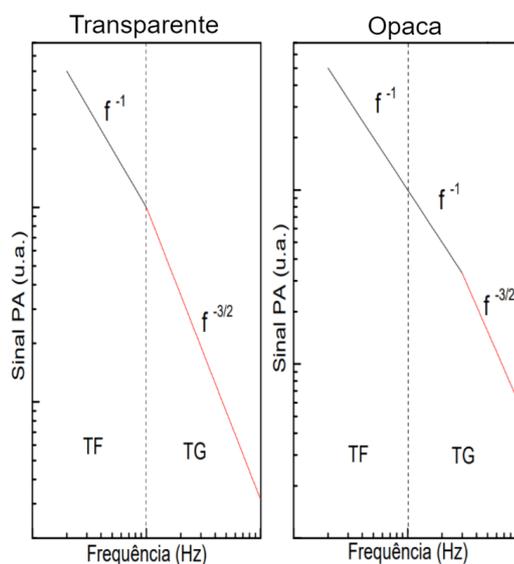


Figura 10 – Dependência do sinal fotoacústico com a frequência para casos opticamente diferentes. Na simulação, a linha pontilhada define a frequência de corte, onde é transitado do regime termicamente fino (TF) para o termicamente grosso (TG).

O ponto de transição de uma região para outra, em linha tracejada na Figura (10), pode ser calculada a partir da espessura da amostra e , portanto, é possível escolher a região térmica onde se deseja trabalhar a partir do controle da espessura: $f_0 \approx \frac{\alpha}{2l^2}$.

3.3.3 VARREDURA NA FREQUÊNCIA (MAPA DE PROFUNDIDADE)

Devido à característica especial do Efeito Fotoacústico, sabe-se que o calor gerado devido às relaxações térmicas ocorrem de maneira periódica no interior do material e se difunde em todas as direções. Por conta da forma com que o experimento é realizado, somente os pontos dentro de uma camada específica de espessura l_β do material contribuem para o sinal que será detectado. Da mesma forma, define-se o comprimento de difusão térmica como sendo a profundidade da amostra onde a magnitude da oscilação térmica se atenua em $1/e$. A partir das relações de espessura é possível classificar as amostras nas duas categorias já expostas anteriormente. Como consequência disso, mesmo uma amostra completamente opaca pode ter seu espectro de absorção resolvido desde que $\mu_s < l_\beta$, caso contrário o sinal se apresenta saturado, isto é, toda a radiação absorvida gerará sinal. Para contornar isso, é possível diminuir as dimensões da amostra e/ou trabalhar em outro regime de frequência. É possível, portanto, efetuar um perfil de profundidade independentemente do tipo de material desde que a região

seja escolhida com cautela, selecionando o sinal de camadas cada vez mais superficiais com o aumento de ω .

Para baixas frequências, vide relação já apresentada ($\sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}}$), o comprimento de difusão se torna maior e, então, é possível de se obter o sinal gerado por camadas inferiores. Ao realizar o experimento inverso, para altas frequências, reduzimos a penetração e detectamos apenas o sinal gerado por camadas mais superiores. Dessa forma, ao realizar uma varredura fotoacústica é possível extrair, como resultado, um espectro composto e um espectro isolado da camada mais superficial. Como segunda consequência, um espectro isolado da camada inferior não é possível nessas condições¹.

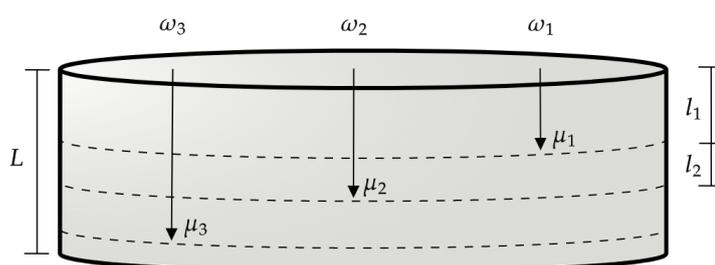


Figura 11 – Variação do comprimento de difusão térmica de acordo com a frequência de modulação da radiação incidente.

Sendo assim, por meio do perfil de profundidade é possível distinguir sinais gerados em diferentes camadas. Diversos trabalhos já foram realizados na área da fotoacústica relacionadas a materiais multicamadas, visto que tal resultado pode implicar em incontáveis aplicações técnico-científicas. Como exemplo, placas solares são desenvolvidas utilizando deposição de filmes de materiais no superior de placas de silício e, como forma de se obter a eficiência de conversão da energia solar em elétrica, ficamos a mercê da espessura dos filmes depositados (BENTO *et al.*, 2022). Outra relevância se encontra no estudo biológico de dermes na área farmacêutica quando nos deparamos com a problemática de entender a profundidade que um fármaco pôde penetrar em determinado tecido (NUGLISCH *et al.*, 2005). Dentre outros casos, entender e buscar um modelo que prevê a espessura de materiais multicamadas se mostrou, nas últimas décadas, um passo relativamente importante na ciência. Ainda sobre a questão da profundidade, se destaca o trabalho de Morita (MORITA, 1981) que, baseado no modelo RG, formulou uma expressão geral para a oscilação da temperatura na interface amostra-gás observando a influência de duas ou mais camadas a partir da variação da espessura do suporte. Tominaga *et al.* (TOMINAGA; ITO, 1988) fizeram uso de relações entre espessuras de camadas para obter a difusividade térmica total, observando que quando a espessura de uma camada é maior do que as demais, somente a espessura da camada termicamente grossa pode ser obtida, porém, quando as camadas possuem o mesmo comprimento térmico, ambas difusividades podem ser estimadas. Helander *et al.* (HELANDER *et al.*, 1981) formularam uma nova teoria para o sinal fotoacústico em materiais

¹O espectro pode ser obtido a partir de outra configuração, ao realizar o mesmo procedimento porém com o material invertido. Sendo assim, a primeira camada se tornará a última e vice-versa.

multicamadas em termos do comprimento de difusão. Olenka (OLENKA, 2003), em sua tese de doutorado, desenvolveu um modelo para amostras de dupla camada baseado na teoria RG quando ambas camadas possuem propriedades bem distinguíveis.

3.3.4 SINAL FOTOACÚSTICO PARA AMOSTRAS MULTICAMADAS

No presente trabalho, focamos em levar o último estudo um passo a frente, revisitando a teoria para camada dupla, desenvolvendo a teoria para amostras de até 3 camadas e, por associação de semelhança, projetar uma expressão analítica aproximada para um número K de camadas. A Figura 12 apresenta a representação considerando uma célula unidimensional com a disposição geométrica do modelo.

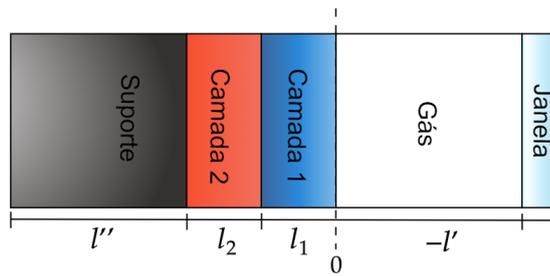


Figura 12 – Geometria da célula fotoacústica unidimensional para camada dupla.

A teoria é resolvida normalmente, seguindo exatamente os mesmos passos da teoria RG. Considera-se uma incidência de onda plana modulada com frequência ω e intensidade $I_0(t)$. Novamente, como a amostra absorve radiação seguindo a Lei de Beer-Lambert, obtemos normalmente a Equação 9. Se toda a radiação absorvida é convertida em calor devido às relaxações não radiativas, então teremos que o calor gerado em uma profundidade x é, nessa configuração, dada pela variação da intensidade: $Q_\lambda = -\frac{\partial I}{\partial x} = \frac{I_0}{2}\beta(1 + e^{i\omega t})e^{-\beta x}$. O termo de fonte das equações diferenciais será, justamente, $F(x,t) = \frac{\eta_j Q_\lambda(x,t)}{k_j}$, tal que j indica o número da camada. Sendo assim, as mesmas equações diferenciais de difusão são resolvidas, porém, agora considerando ainda a interface da segunda camada.

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \frac{\partial T_1}{\partial t} + \frac{\beta_1}{2k_1} I_0 \eta_1 e^{-\beta_1 x} (1 + e^{i\omega t}) = 0, & \text{para } 0 \leq x \leq (l_1) \text{ (Primeira Camada)} \\ \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \frac{\partial T_2}{\partial t} + \frac{\beta_2}{2k_2} I_0 \eta_2 e^{-\beta_2 x} (1 + e^{i\omega t}) e^{-\beta_1 l_1} = 0, & \text{para } l_1 \leq x \leq (l_1 + l_2) \text{ (Segunda Camada)} \\ \frac{\partial^2 T'}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha'} \frac{\partial T'}{\partial t} = 0, & \text{para } -l' \leq x \leq 0 \text{ (gás)} \\ \frac{\partial^2 T''}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha''} \frac{\partial T''}{\partial t} = 0, & \text{para } (l_1 + l_2) \leq x \leq (l_1 + l_2 + l'') \text{ (suporte)} \end{array} \right.$$

Que podem ser solucionadas ao considerar condições de continuidade da temperatura e fluxo de calor na interface de dois meios adjacentes. É possível extrair, assim como no modelo original, a expressão para as flutuações de temperatura na superfície da amostra ($x=0$),

$$T(0) = \frac{C_1 \chi_1 + C_2 \chi_2}{\chi_3} \quad (39)$$

Sendo,

$$\begin{aligned} \chi_1 = & [-2(r-s)(s+b)^2 \exp[l_1(\sigma_1 - \beta_1) + 2\sigma_2 l_2] - (r-1)(s-1)(s-b) \exp[2\sigma_1 l_1] \\ & -(1+r)(s-1)(s+b) \exp[2\sigma_2 l_2] + (r-1)(s+1)(s+b) \exp[2\sigma_1 l_1 + 2\sigma_2 l_2] + (1+r)(s+1)(s-b) \\ & - 2(r+s)(s-b) \exp[l_1(\sigma_1 - \beta_1)]] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi_2 = & [-4s(r_2 - b) \exp[l_2(\sigma_2 - \beta_2) + l_1 \sigma_1] + (s - r_2)(s + b) \exp[\sigma_2 l_2 + \sigma_1 l_1] \\ & - (r_2 + s)(s - b) \exp[\sigma_1 l_1]] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi_3 = & [(g+1)(s-1)(b-s) \exp[2\sigma_1 l_1] \\ & - (g-1)(s-1)(b+s) \exp[2\sigma_2 l_2] - (g-1)(s+1)(b-s) + (g+1)(s+1)(b+s) \exp[-2\sigma_1 l_1 + 2\sigma_2 l_2]] \end{aligned}$$

Com os parâmetros de vínculo entre camadas do problema,

$$\begin{cases} b = \frac{k'' \sqrt{\alpha_1}}{k_1 \sqrt{\alpha''}} \\ g = \frac{k' \sqrt{\alpha_1}}{k_1 \sqrt{\alpha'}} \\ s = \frac{k_2 \sqrt{\alpha_1}}{k_1 \sqrt{\alpha_2}} \\ r = \frac{\beta_1}{\sigma_1} \\ r_2 = \frac{k_2 \beta_2}{k_1 \sigma_1} \end{cases}$$

De forma que o sinal PA dependerá da variação de pressão gerada na coluna de gás não absorvedora, e este, por sua vez, dependerá das oscilações de temperatura na interface amostra-gás, em específico da parte real da expressão, isto é,

$$S_F \sim \sqrt{T(0)T^*(0)} \quad (40)$$

E a equação (40) pode ser aplicada à temperatura obtida (Equação (39)) para obter o resultado das oscilações na superfície. Vale ressaltar que caso façamos uma das espessuras igual a zero ou façamos as propriedades de ambas camadas serem iguais, retomamos a solução do modelo teórico original, Equação (30). Como resalta Laudileni Olenka sobre suas simulações com diversos materiais opacos e/ou transparentes (OLENKA, 2003):

Algumas curvas apresentam uma frequência de mínimo, isto acontece quando o sistema analisado é composto por uma camada opticamente transparente e outra opaca, sendo que a luz incide na face transparente (...). Pode-se observar que para altas frequências todas têm a mesma dependência quando a primeira camada é do mesmo material, no entanto, se a segunda camada tiver alta condutividade e difusividade, ela parece continuar a contribuir para o sinal ainda que não haja evidentemente uma frequência de mínimo. Ainda, se a difusividade e condutividade térmica da primeira camada forem altos, a contribuição térmica para o sinal parece ser maior que a contribuição óptica, não havendo também um mínimo. Para os casos opaco/transparente e opaco/opaco, o que pode se

observar é que o sinal é praticamente da primeira camada, pois toda a radiação é atenuada nela, não havendo contribuição da segunda e portanto não evidenciando, também, um mínimo. No caso do conjunto transparente/transparente também não há mínimos, uma considerável mudança na inclinação do sinal acontece apenas quando a condutividade e a difusividade das camadas diferem consideravelmente (...). Uma última observação é que para uma simulação onde as duas camadas são do mesmo material, são obtidas as curvas previstas pelo próprio modelo RG.

As amostras utilizadas nesse estudo estão na última classe descrita no parágrafo anterior, isto é, todas as camadas transparentes possuindo supostamente o mesmo valor de difusividade térmica. Isso significa que nas curvas do sinal não haverá um ponto de mínimo que seja capaz de marcar uma mudança de camada, no entanto, deve ser possível observar uma mudança na inclinação. A Figura 13 apresenta algumas simulações realizadas por Olenka para o sinal em sistemas opticamente transparente/transparente.

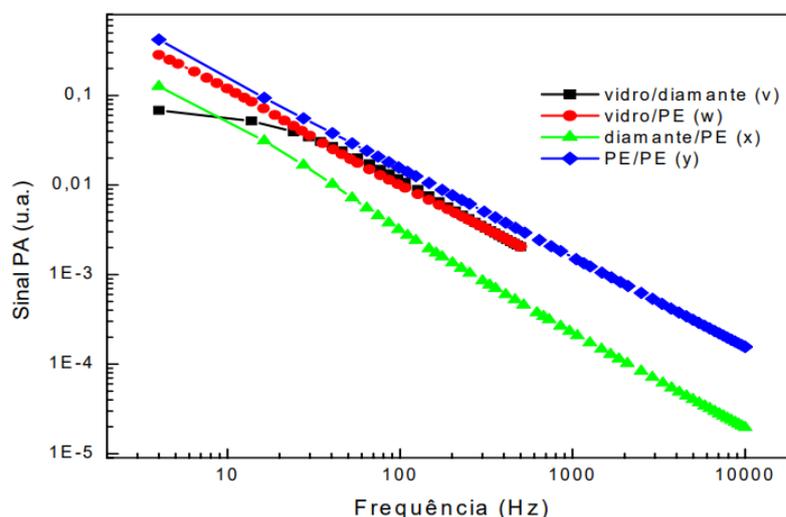


Figura 13 – Simulação para o sinal gerado num sistema opticamente transparente/transparente. Reprodução de (OLENKA, 2003).

Ainda, a fim de observar a frequência de mínimo, outra classe de amostras será estudada em um sistema opaco/transparente. Para estas, também não é esperado que seja possível observar frequência de corte no sinal fotoacústico, uma vez que a primeira camada domina o fenômeno, com a radiação sendo atenuada toda nesta camada, geralmente não havendo contribuição das posteriores e, portanto, não evidenciando o mínimo do sinal PA. Isso se encontra de acordo na Figura 14.

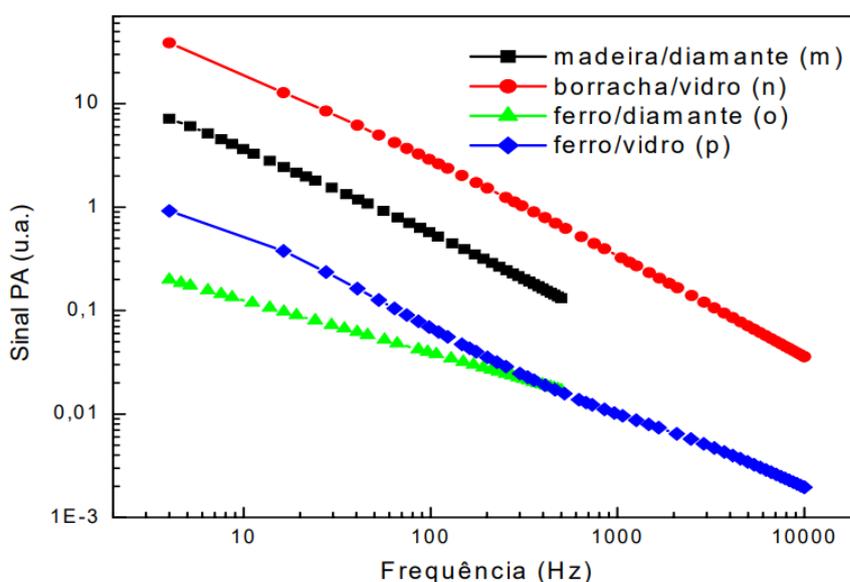


Figura 14 – Simulação para o sinal gerado num sistema opticamente opaco/transparente. Reprodução de (OLENKA, 2003).

3.3.5 FASE FOTOACÚSTICA PARA AMOSTRAS MULTICAMADAS

Além da expressão para o Sinal já obtido na Seção 3.3.4, é possível ainda obter informações por meio da Fase, objetivo específico deste trabalho. Para isso, determinamos o ângulo ϕ da expressão da temperatura superficial (Equação (40)),

$$\phi = \arctan \left[\frac{\text{Re}[T(0)]}{\text{Im}[T(0)]} \right] \quad (41)$$

Da mesma forma que, para um sistema opaco/transparente, observava-se uma frequência de mínimo na interface para o sinal, na fase também espera-se observar uma diminuição na fase até uma frequência de mínimo que pode ou não ser distinta da frequência de mínimo do sinal. Para maiores frequências, é esperado que a fase volte a subir até atingir o valor esperado caso estivéssemos fazendo o experimento para apenas a camada transparente, uma vez que maiores frequências atingem somente uma fina camada superficial. Tal comportamento apenas ocorre caso os valores da difusividade térmica e condutividade dos materiais possuam uma diferença considerável. Caso contrário, seria observado que a fase apresenta um perfil exponencial comum. A Figura 15 apresenta simulações da fase para sistemas opticamente opaco/transparente. Nelas podemos observar o comportamento de diminuição exponencial com o aumento da frequência. A diferença está na curva do sistema ferro/vidro, pois existe uma discrepância entre os valores da difusividade e condutividade térmicas entre os materiais.

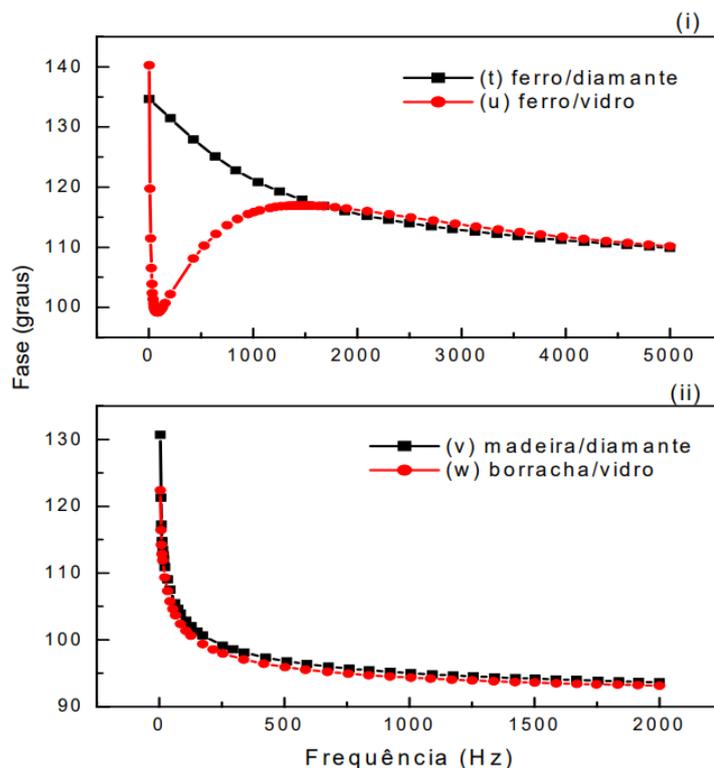


Figura 15 – Simulação para a fase observada num sistema opticamente opaco/transparente. Reproduzido de (OLENKA, 2003).

Já para o caso transparente/transparente, também deve ser possível observar uma frequência de mínimo, que deve ocorrer sempre praticamente no mesmo valor devido ao suporte uma vez que ambas camadas estão no mesmo regime óptico. A simulação para este caso se dá na Figura 16.

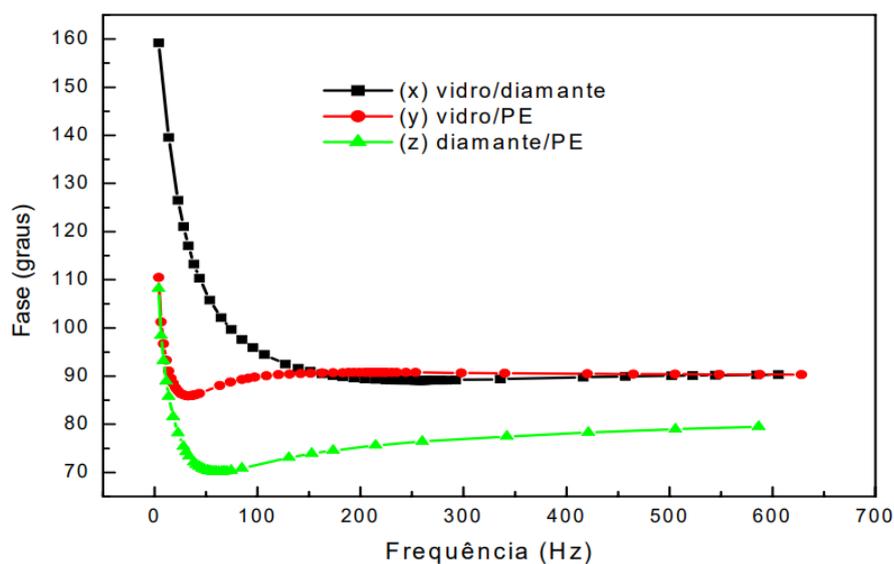
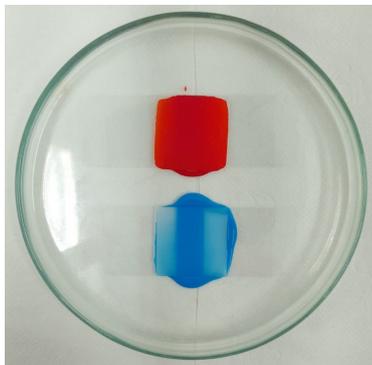


Figura 16 – Simulação para a fase observada num sistema opticamente transparente/transparente. Reprodução de (OLENKA, 2003).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Sendo a ideia do projeto estudar a fase obtida para materiais multicamadas a fim de relacioná-la com a espessura e natureza das respectivas camadas, foi produzido um total de 11 amostras para o sistema Transparente/Transparente (T/T) utilizando apenas 2 corantes com absorções distintas, no entanto, com valores de difusividade térmica praticamente idênticos: Vermelho Ponceau e Índigo Carmin. Durante o trabalho, as camadas vermelhas serão indicadas com a sigla *V* enquanto que as camadas azuis serão indicadas com a sigla *A*. Sendo assim, ficamos com as seguintes amostras: A, V, AA, VV, AV, AAA, AAV, AVA, AVV, VAV, VVV. Isto é, mantivemos para a primeira sequência de amostras a mesma espessura para as camadas e variamos apenas o ordenamento nas combinações. As amostras foram produzidas pela homogeneização de cola comum (cola adesiva PVA) com o respectivo corante e, posteriormente, a mistura era despejada em suportes de vidro com 0.15mm de espessura, tornando possível obter, depois da secagem, amostras em forma de fita com aproximadamente 0.11mm por camada. Após tal procedimento, as fitas foram todas recortadas em formato circular para, então, ser possível realizar as medidas de Espectroscopia de Transmitância e Espectroscopia Fotoacústica. A Fig. 17 mostra fotografias do procedimento de controle da espessura (a), e das amostras obtidas (b).



(a) Método de obtenção das amostras em formato de fita utilizando suporte vítreo com 1.5mm de espessura. Na figura, observa-se apenas duas das onze amostras totais.



(b) Amostras já cortadas após retirada do molde. As de camada única com 0.11mm, as de dupla camada com 0.20mm e, por último, as de tripla camada com 0.28mm de espessura.

Figura 17 – Fotografias do procedimento de controle da espessura (a), e das amostras obtidas (b).

Além dessas, foram preparadas amostras com o sistema opaco/transparente (O/T), seguindo o mesmo procedimento de criação já explicitado para o sistema T/T. Mantivemos, entretanto, apenas o corante Índigo (que será referenciado pela letra A) e adicionamos camadas de tonner da cor preta (referenciado pela letra P), mantendo sempre a espessura total das amostras constantes. O intuito da análise deste sistema foi observar o perfil exposto anteriormente na Figura 15, isto é, notar uma queda e uma posterior subida, com estabilização em um valor fixo visto que seus parâmetros ópticos possuem uma diferença considerável. As amostras utilizadas para este experimento são expostas abaixo:



Figura 18 – Fotografias da série de amostras no sistema O/T, com espessura total de 0,38 mm.

O estudo primário feito foi em relação à localização das bandas de absorção utilizando um Espectrofotômetro da *PerkinElmer UV-Vis-NIR, modelo UV-3600i*. Notou-se, entretanto, como já esperado, que o espectro de absorção resultante via transmitância não é condizente com a real absorção das amostras e, portanto, seria necessário um estudo mais avançado desses espectros. Foi importante, mesmo assim, já possuir uma primeira noção da região de maior absorção dos corantes utilizados. A Figura 19 é o resultado de tais experimentos.

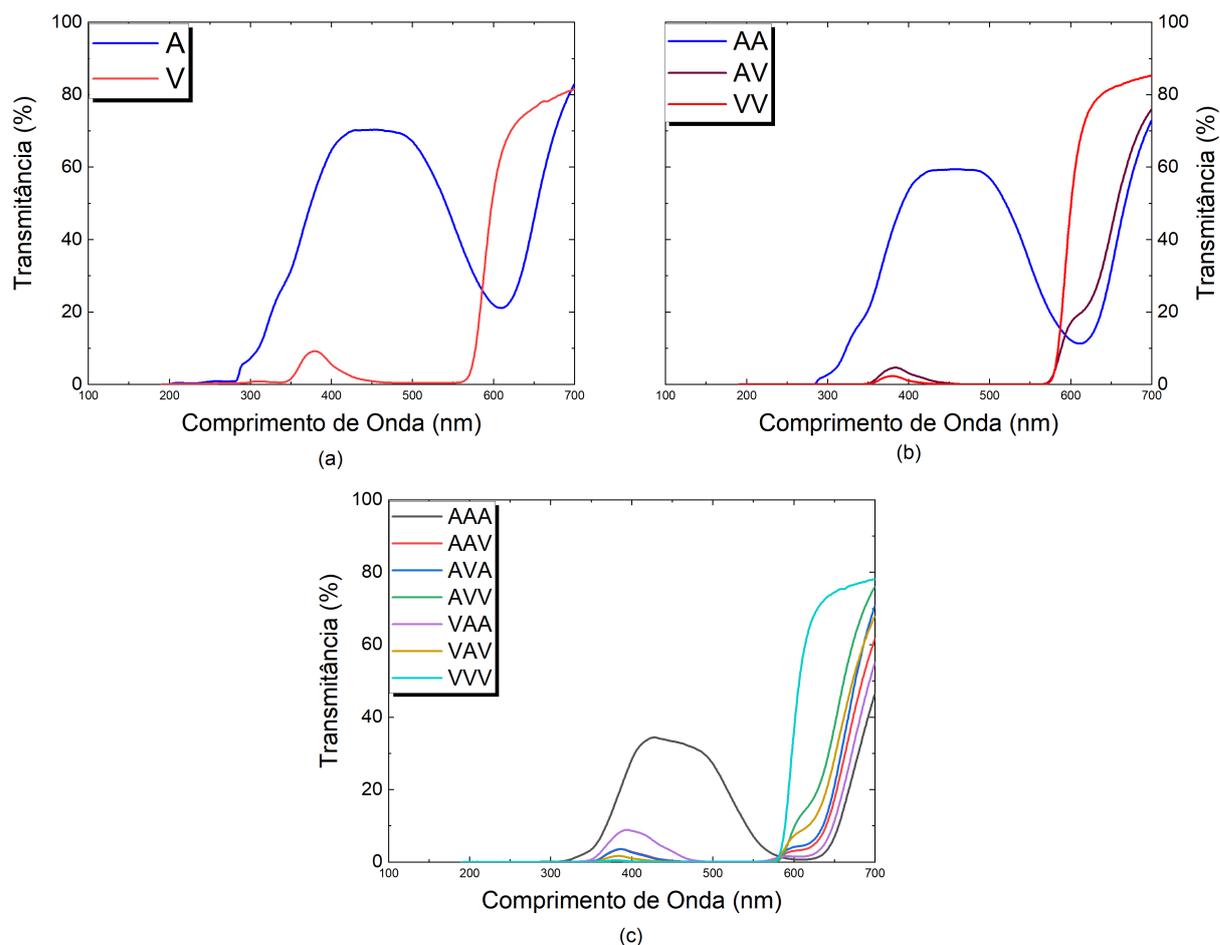


Figura 19 – Espectros de transmitância para amostras de única camada (a), dupla camada (b) e tripla camada (c).

Com tais espectros é minimamente possível notar que a maior banda de absorção das amostras Carmin (Azuis) está entre 500 e 700nm, enquanto que a da amostra Ponceau (Vermelha) se encontra entre 400 e 550nm. Tais espectros demonstram que para certa região do comprimento de onda as amostras se tornam praticamente opacas e, portanto, a absorção dessa região seria de 100%, no entanto, sabemos que isso não é exatamente o que ocorre. Devido a isso, foi optado pela Espectroscopia Fotoacústica para se obter o espectro real de absorção. Já as amostras no sistema O/T não apresentariam transmitância alguma, portanto não foram medidas no espectrofotômetro.

4.2 MONTAGEM EXPERIMENTAL DA PAS

Para a realização do trabalho, foi automatizada uma nova montagem da Espectroscopia Fotoacústica. A montagem experimental consta de, basicamente, uma lâmpada de Xenônio de 1000W de potência máxima como fonte de excitação, que foi operada a 850W. A luz proveniente da lâmpada é difratada por grades de difração selecionáveis que atuam no interior de um monocromador, modelo *Oriel Cornerstone CS130B 1/8m* da marca *Newport* com duas grades opcionais de alta resolução na região UV-Vis (200 a 1200nm). Para os experimentos, foi utilizada apenas a segunda grade de difração com maior sensibilidade entre 300 e 900nm, enquanto que a

primeira (mais eficiente entre 200 a 300nm) não foi utilizada. Acoplado ao monocromador, um trocador de filtros automático *Oriel Universal Filter Wheel* da *Newport* com 6 casas foi utilizado, pois se comunica com o monocromador e possui troca rápida e automatizada. Acoplado a este, uma fenda vertical foi alocada a fim de limitar de forma mais eficaz um menor intervalo espectral. Por fim, uma lente de quartzo e um espelho de prata de primeira superfície foram posicionados para focalizar o feixe no interior da célula fotoacústica (Fig. 5a) onde eram posicionadas as amostras de geometria em disco. Para a modulação do feixe incidente foi utilizado um Chopper de 02 pás do modelo MC1F2 controlado via MC2000B da THORLabs, capaz de selecionar frequências desde 4 até 200 Hz. Por fim, um Lock-in 7265 DSP Amplifier da marca Signal Recovery é acoplado ao sistema para a aquisição e leitura dos dados obtidos da fase e sinal captados via um microfone sensível com range de 316mV/Pa a 3.16V/Pa de sensibilidade da marca *Brüel Kjaer* localizado na traseira da célula fotoacústica. A Fig. 20 resume a disposição dos equipamentos.

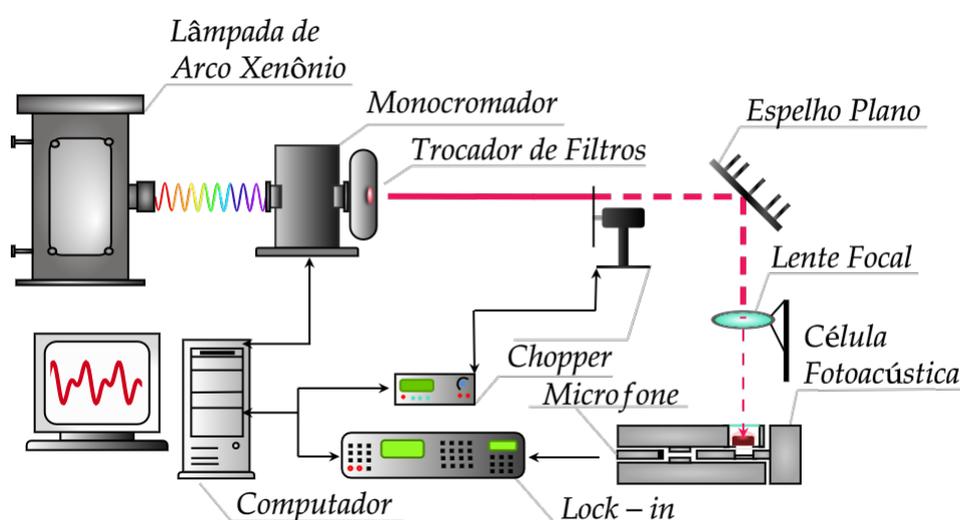


Figura 20 – Montagem experimental da Espectroscopia Fotoacústica no comprimento de onda e frequência (Adaptado de (BERRAR, 2021))

Os experimentos foram realizados tanto em função do comprimento de onda, quanto em função da frequência de modulação do feixe de excitação. Ambos experimentos foram controlados via uma rotina programada pelo *Software LabVIEW* e realizados em comprimentos de onda entre 300 e 900nm, frequências entre 5 e 200Hz, com uma potência de 850W da lâmpada, sensibilidade do microfone em 100mV/Pa e sensibilidade do Lock-in em 30dB.

Para a realização dos experimentos, foi necessário testar os respectivos filtros utilizados em comprimentos de onda onde haveria contribuição de segundos e terceiros harmônicos, provenientes da grade de difração a fim de eliminar possíveis contribuições indesejadas no sinal. Além disso, as grades de difração foram testadas na região de interesse e, devido a isso, foi concluído que apenas a segunda grade do sistema seria utilizado, visto que sua eficiência nessa região era significativamente maior. Para uma obtenção correta dos dados, ainda foi necessário realizar uma normalização dos espectros obtidos das amostras por uma "curva de base". Essa

curva de base consiste do espectro de um carvão ultrapuro, tal que representa um caso de 100% de absorção. Além disso, dessa forma se torna possível eliminar ruídos do ambiente assim como influências das próprias respostas da montagem experimental. Para o caso da varredura na frequência, os dados do carvão tiveram de ser obtidos em comprimentos de onda específicos, escolhidos como sendo os pontos dos picos das bandas de absorção da respectiva amostra. No caso da varredura no comprimento de onda, da mesma forma, é necessário fixar uma frequência específica.

Inicialmente foram realizadas medidas em função da frequência utilizando a própria lâmpada como fonte de excitação. Foi observado no entanto, com essa fonte, que o sinal obtido seguia o perfil exponencial esperado pelos modelos, no entanto, com uma baixíssima amplitude máxima (na ordem de 1mV) e, além disso, o excesso de ruído na captação da fase fotoacústica tornou o espectro praticamente inconclusivo. Para ultrapassar esta dificuldade foi necessário utilizar uma fonte com melhor definição espacial, e com maior potência incidente sobre a amostra. Optamos, portanto, em substituir a lâmpada Arco Xenônio por um Laser 635nm da marca *Coherent Radius* utilizando 16mW de potência cuja excitação era próxima do ideal onde a análise se mostrou mais eficaz para distinguir entre as diferentes camadas do material. Para essa mudança foi necessário apenas acoplar ao sistema um espelho refletor de forma que o feixe incidisse diretamente no centro da célula fotoacústica. Obteve-se com essa alteração uma resolução melhorada principalmente nas regiões de baixas frequências e/ou de pouco sinal.

5 ANÁLISE DE RESULTADOS

A Espectroscopia Fotoacústica foi primeiramente utilizada para confirmar as bandas de absorção dos corantes e verificar se havia coincidência com o que fora observado ao utilizar o Espectrofotômetro. Inicialmente, foi extraído o espectro do carvão ultrapuro, amostra base do experimento, que serviria como linha de base para 100% de absorção. Das frequências testadas, ficou nítido que aquela cuja relação sinal/ruído se mantinha melhor foi a de 21Hz e, portanto, para esta primeira análise, foi decidido trabalhar apenas com ela. A Figura 21 apresenta os dados extraídos de sinal e fase enquanto que a Figura 22 mostra o espectro de absorção de todas as amostras na frequência escolhida e a respectiva fase.

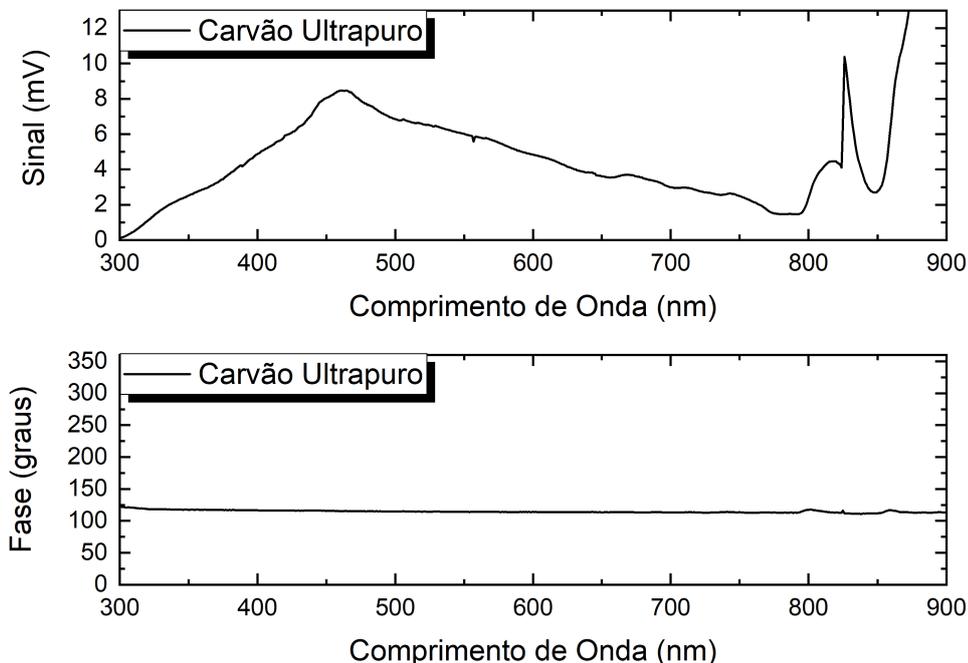


Figura 21 – Sinal e Fase do carvão ultrapuro excitado na região do visível com modulação em 21Hz.

Com este espectro, foi possível perceber que no novo sistema experimental a fase referente à geração de calor do carvão se manteve praticamente constante durante todo o procedimento. É importante que isso ocorra pois, uma vez que o carvão representa o máximo de sinal e a geração de sinal se dá praticamente nas camadas mais superficiais do carvão, independente do comprimento de onda, isso é confirmado com essa constância na fase. Com isso, podemos garantir a estabilidade do experimento.

A Figura 22 apresenta os espectros de absorção, e as respectivas fases, obtidas para as 11 amostras no sistema T/T. Lembrando que a primeira letra do nome indica qual é a superfície por onde incide o feixe de excitação. Tomando como base os picos de sinal fotoacústico, foi possível determinar a região onde seria de maior interesse realizar a varredura na frequência. Foi escolhido, portanto, efetuar os mapas de profundidade utilizando um laser na região do vermelho.

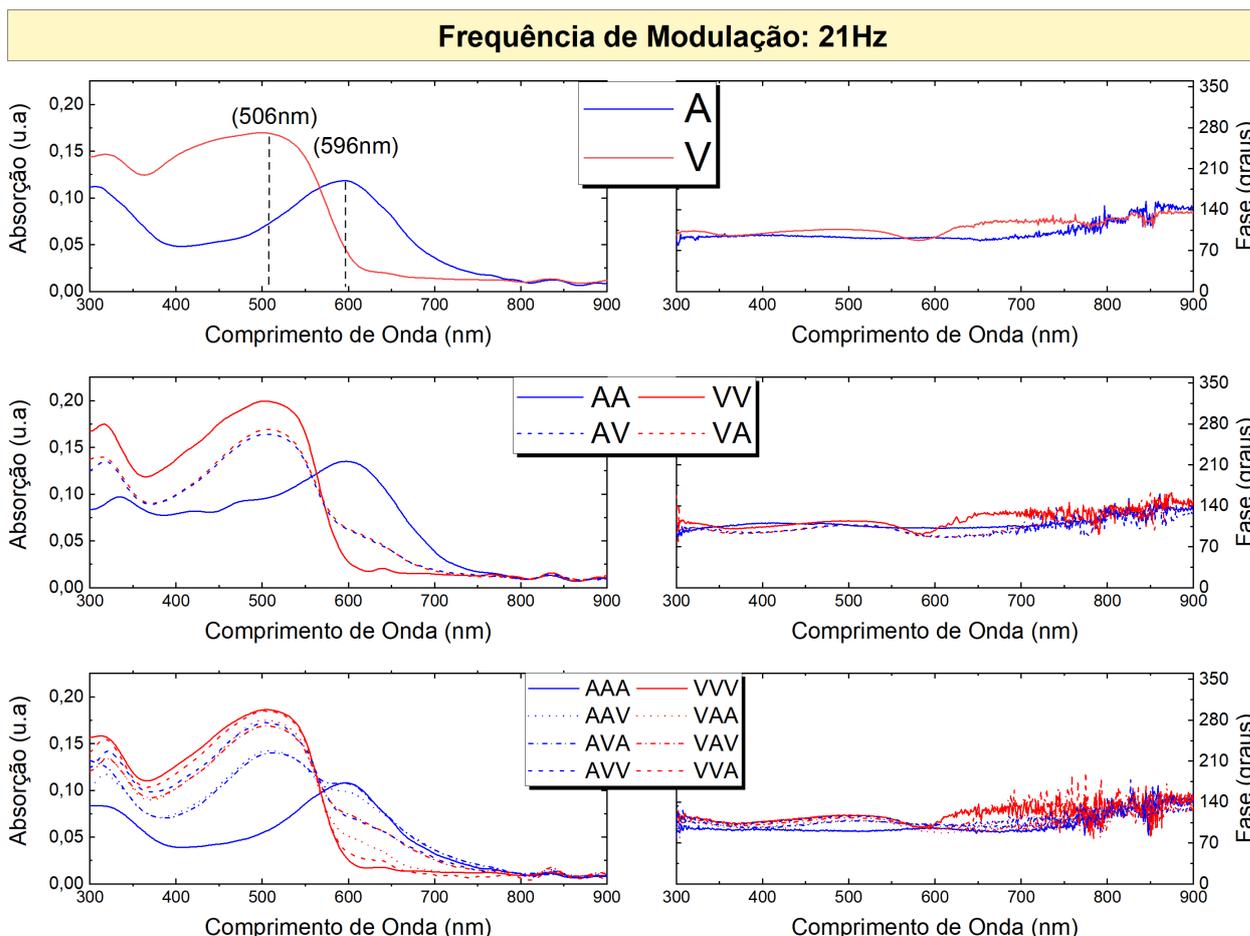


Figura 22 – Sinal e Fase das amostras de corante excitadas na região do visível com modulação em 21Hz. Na figura, as curvas azuis são aquelas cuja primeira camada é do corante Índigo e as vermelhas são aquelas cuja primeira camada é do corante Ponceau. Para amostras com mais de uma camada, padrões de linha iguais referem-se à incidência frontal e traseira.

Em nossos laboratórios possuímos um laser em 637nm. Nesse comprimento de onda, o sinal gerado pelo corante azul é aproximadamente 4,5 vezes maior do que o sinal gerado pelo corante vermelho. Além disso, notou-se que aos redores deste valor foi onde obtivemos uma melhor relação sinal/ruído na fase, contribuindo assim para a resolução dos espectros.

5.1 VARREDURA DE FREQUÊNCIA - SISTEMA T/T

Para o sistema cujo ambas camadas eram transparentes de corantes distintos, realmente não foi possível observar bicos ou quebras no sinal, pois se manteve com coeficiente angular bem definido, como mostra as Figuras 23 (a) e (c). Tal resultado já era esperado, uma vez que uma mudança considerável na inclinação seria observada apenas quando a condutividade e a difusividade térmica diferissem significativamente, que não é o caso das amostras utilizadas no trabalho. Esses fatos estão expostos na Figura (23).

Na Figura 23 (a), percebe-se que no caso em que a espessura da camada com o corante

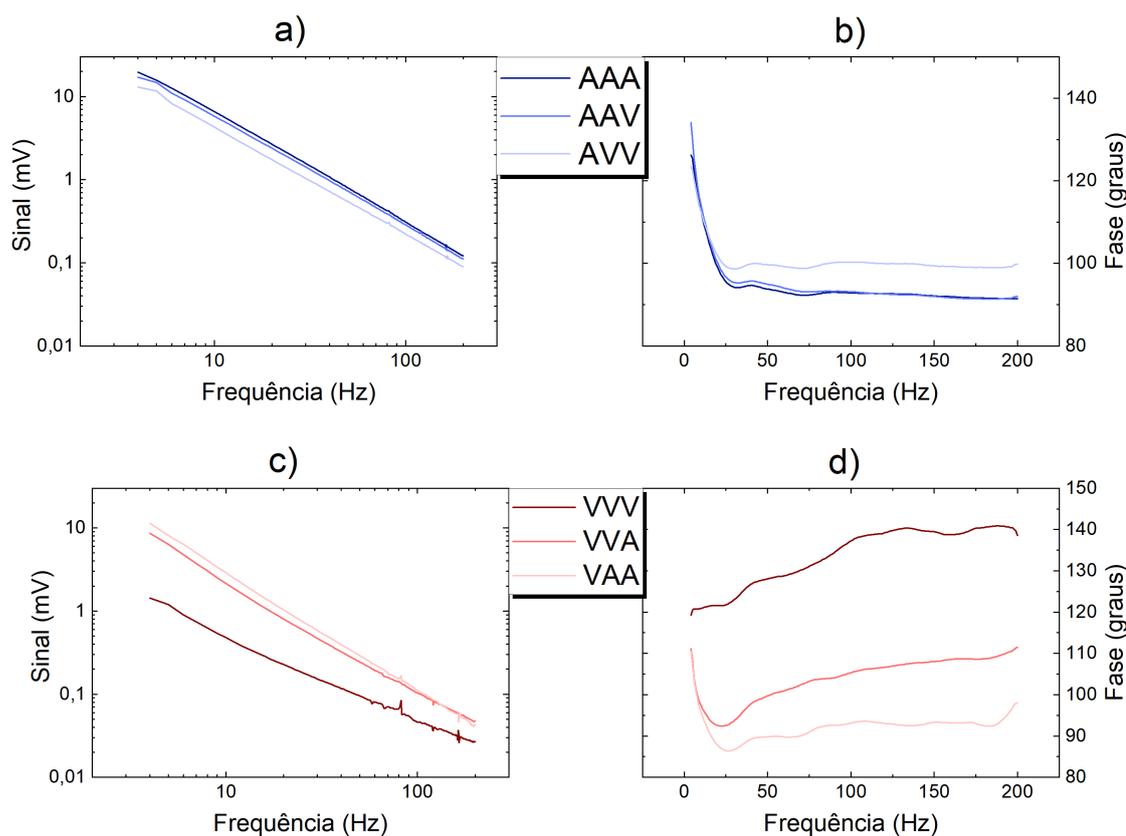


Figura 23 – Sinal e Fase das amostras num sistema T/T mantendo a espessura total da amostra L constante e variando a espessura das camadas com os dois corantes.

Carmin (Azul) foi diminuindo, e a espessura da camada com corante Ponceau (Vermelho) foi aumentando, praticamente não houve mudança na inclinação das retas do sinal. Isso ocorre principalmente devido à alta absorção da camada Carmin nesse comprimento de onda, fazendo com que esta domine o fenômeno tanto em baixas frequências (contribuição de ambas camadas, pois o sistema é transparente), quanto em altas frequências (contribuição apenas da primeira camada, pois a camada mais superficial é azul). Mas mesmo assim, é perceptível a mudança de espessura de camadas nessa amostra, pois existe uma diminuição da intensidade de sinal conforme foi diminuída a espessura da camada com o corante Carmin.

Por outro lado, quando variamos a espessura do corante Ponceau, Figura 23 (c), verificamos que no sinal é possível notar uma alta variação do coeficiente angular. Dessas curvas podemos perceber que a absorção do corante Ponceau é significativamente menor que o corante Carmin, demonstrada pela curva VVV. Com a substituição da última camada de Ponceau por uma camada de corante Carmin (VVA), já podemos observar um aumento muito significativo do sinal de uma maneira geral. Ou seja, mesmo estando em uma profundidade maior, essa camada consegue absorver energia e gerar calor até a superfície. Isso ainda é ligeiramente amplificado com a substituição da camada intermediária (VVA). Mesmo assim, temos para essas duas amostras que, conforme a frequência de modulação é aumentada passamos a ter mais ou menos contribuições da camada azul e, finalmente, quando atinge-se a marca dos 100Hz, vemos que essas retas começam a se aproximar uma vez que em todas as três amostras temos que a

primeira camada é de corante Ponceau.

Para a fase, Figura 23 (b) e (d), de fato foi observado a característica já esperada via simulações apresentadas previamente na Seção 3.3.5. Por ser um sistema T/T, não devemos observar uma frequência de mínimo, como já comentado. Pela Figura 23, observamos que há uma diminuição significativa nos valores da fase com o aumento da frequência na região entre 4 a 20 Hz, uma vez que são frequências que permitem que o calor gerado pelo suporte gere sinal. Por conta do suporte ser o mesmo em todos os experimentos, essa descida e posterior estabilização deveria de fato sempre ocorrer na mesma região e, como pode ser confirmado, realmente aparece independentemente do sistema, desde que sejam todas as camadas transparentes. Tal comportamento de descida, posterior subida e estabilização seria mais evidente para maiores frequências, porém, já é de se esperar que para estas modulações a fase apenas tenderia a se aproximar de um valor fixo maior do que àquela mínima observada. Como segunda análise, verifica-se que ao possuir como primeira camada o corante azul (b), sua fase mal apresenta a frequência de mínimo uma vez que no comprimento de onda de excitação utilizada (637 nm) as amostras possuem uma alta absorção, mesmo que transparente, assim, sempre haverá um grande aquecimento já na superfície do material quase que instantaneamente. Portanto a fase chega a ser muito sutilmente afetada. Para o outro caso (d) já é possível identificar a influência do suporte de forma bem nítida, fato que ocorre pois desta vez as primeiras camadas são mais transparentes no comprimento de onda utilizado.

Com tais experimentos, podemos comprovar que o modelo esperado para duas camadas desenvolvido em trabalhos anteriores, cujas simulações estão apresentadas na Figura 13, segue um padrão para este sistema e pode, portanto, ser estendido para amostras com mais camadas sem maiores dificuldades, uma vez que teremos basicamente a influência do suporte em todas elas e o aparecimento de uma quebra no sinal dependerá apenas da diferença entre as propriedades térmicas, ópticas e espectroscópicas das camadas. Para este caso, enfim, observamos que para sistemas T/T, mesmo quando não há variações significativas no sinal variando a frequência de modulação, a fase pode ser sensível e pequenas distinções entre as propriedades de materiais, uma vez que foi possível observar quebras na dependência da fase com a frequência de modulação do feixe de excitação.

5.2 VARREDURA DE FREQUÊNCIA - SISTEMA O/T

Para este segundo sistema, utilizamos as amostras preparadas com o corante Índigo Carmin (A) e o toner preto (P) para fazer as análises da espessura com diferentes absorções. A Figura 24 (a) apresenta as curvas de sinal em função da frequência de modulação da excitação, por onde podemos observar o comportamento de diminuição do sinal com o aumento da frequência, assim como observado nas amostras de sistemas T/T. Aqui pode ser observado que o espectro obtido condiz basicamente com uma resposta da camada superior praticamente opaca, uma vez que uma mudança de inclinação da curva é muito pouco perceptível. Nota-se por exemplo que não houveram alterações drásticas ao utilizar uma, duas ou três camadas pretas em termos de

intensidade de sinal, porém, aquela que possui apenas uma camada azul se apresenta levemente mais inclinada, enquanto que a de três camadas azuis possui menor inclinação.

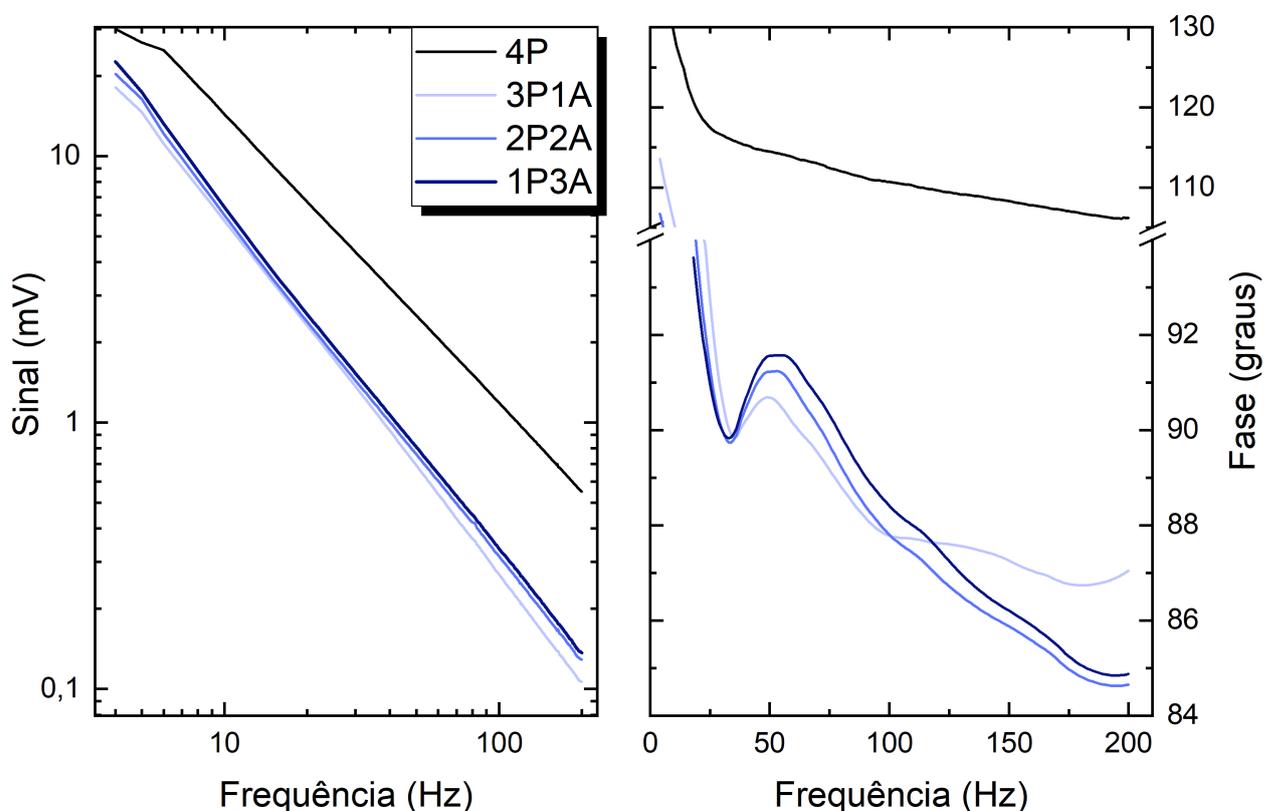


Figura 24 – Sinal e Fase das amostras num sistema opaco/transparente mantendo o tamanho de amostra total constante em 0.38mm e variando a espessura do corante Índigo (inferior). O número de camadas acompanha o respectivo corante na legenda do espectro.

Para a fase, Figura 24, foi possível notar que existe de forma bem evidente uma queda e posterior subida já esperadas ao variar as espessuras individuais de cada camada, comportamento este que não era evidenciado quando o corante Índigo foi tratado em um sistema T/T. Ainda

mais, percebe-se que o vale que aparece em baixas frequências ocorre sempre na mesma região, fato que nos levou a concluir novamente que esta característica ocorre devido à transição entre um regime que possui interferência do suporte e um regime onde a radiação não mais chega ao suporte de forma efetiva. Ademais, o pico posterior se mostrou cada vez mais evidente e se deslocou para maiores frequências conforme a espessura da camada inferior foi aumentada, situação que pode ser explicada ao lembrar que quanto maior a espessura da segunda camada, maior é o tempo que o calor leva para se propagar até a superfície da amostra e gerar sinal e, da mesma forma, quanto maior a espessura da camada inferior, maior é a frequência para atingir a camada superior.

6 CONCLUSÃO

Ao final deste trabalho, foi possível realizarmos tanto a parte programacional quanto a montagem física da Espectroscopia Fotoacústica automatizada de forma otimizada, capaz de funcionar com duas fontes distintas (Lâmpada e Laser) e capaz de atuar duas análises distintas de varredura, uma na frequência e outra no comprimento de onda, sendo possível realizar portanto um mapa de absorção em função da profundidade no material caso realizemos uma varredura dupla. Ainda, diversos testes foram realizados a fim de melhorar a sensibilidade dos seus componentes isoladamente, evitando erros e grande parte dos ruídos experimentais em regiões de dificuldade. Além disso, o modelo desenvolvido por pesquisadores anteriores nessa área para amostras de duas camadas foram revisitados a fim de verificar se seria razoável utilizá-la para $K \geq 2$ camadas. Com os dados obtidos, foi perceptível que o perfil da fase para sistemas TT e OT seguem o mesmo padrão esperado pelas simulações e experimentos anteriores e, portanto, deve ser possível realizar uma expansão do modelo a fim de abranger amostras de camadas com espessuras e propriedades variadas. Com isso, confirma-se a importância de haver uma teoria bem consolidada a respeito da PAS resolvida na fase pois, em alguns sistemas, esta análise pode se mostrar mais eficaz quando queremos obter parâmetros tais como as espessuras isoladas quando já possuímos previamente as condutividades e difusividades térmicas dos materiais realizando simplesmente um ajuste com o modelo utilizado neste trabalho, uma vez que, a partir do sinal, esta informação pode ser de difícil aquisição a depender do casamento de cada camada.

6.1 TRABALHOS FUTUROS

Uma das formas de dar sequência ao trabalho seria tratar os dados obtidos a partir do modelo de dupla e tripla camada e verificar de fato, a partir de ajustes, se os resultados obtidos durante este Trabalho de Conclusão de Curso podem nos fornecer realmente as espessuras com precisão partindo do princípio que as propriedades são bem conhecidas via outros métodos. Possuindo esta informação consolidada para amostras "teste", o modelo pode ser uma boa técnica para definir tamanhos de amostras multicamadas de diversas naturezas uma vez que, como já explicado, tal espectroscopia pode ser utilizada para caracterizar materiais de diferentes características tanto óticas quanto térmicas.

REFERÊNCIAS

- HUTT, D. L. et al. Alexander graham bell's photophone. **Opt. Photon. News**, Optica Publishing Group, v. 4, n. 6, p. 20–25, 1993. Citado 2 vezes nas páginas e 11.
- OLENKA, L. **Utilização de Técnicas Fototérmicas na Determinação de Propriedades Ópticas e Térmicas de Polímeros Impregnados**. Dezembro, 2003. 164 p. Tese (Doutorado em Física) — Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2003. Citado 8 vezes nas páginas , 2, 9, 27, 28, 29, 30 e 31.
- BERRAR, J. W. **Descasamento Espectral e a Eficiência Fotovoltaica da Célula Solar de Silício: Princípios Fundamentais e a Medida da Espessura de Filmes Finos de Fotoconversores Espectrais**. Maio, 2021. 62 p. Tese (Graduação em Física) — Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2021. Citado 2 vezes nas páginas e 35.
- ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of the photoacoustic effect with solids. **Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 1, p. 64–69, 1976. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.322296>>. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 12.
- MANDELIS, A.; HESS, P. **Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology**. [S.l.]: Elsevier, 1991. ISBN 9780819435064. Citado na página 3.
- BIALKOWSKI, S. E. et al. **Photothermal Spectroscopy Methods**. [S.l.]: Wiley, 2019. ISBN 978-1119279075. Citado 2 vezes nas páginas 3 e 5.
- ALMOND, D.; PATEL, P. **Photothermal Science and Techniques**. [S.l.]: Springer Dordrecht, 1996. ISBN 978-0-412-57880-9. Citado na página 3.
- BAESSO, M. et al. Phase-resolved photoacoustic spectroscopy and epr investigation of mno²- and coo-doped soda-lime glasses. *Phys Rev B Condens Matter*, 1989. Citado na página 3.
- DU, H. et al. Photoacoustic phase spectrum of a layered sample. *Applied Physics A*, 1995. Citado na página 3.
- BENTO, A. C. et al. On the application of the photoacoustic methods for the determination of thermo-optical properties of polymers. **Brazilian Journal of Physics**, scielo, v. 32, p. 483 – 494, 06 2002. ISSN 0103-9733. Disponível em: <http://old.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-97332002000300006&nrm=iso>. Citado na página 3.
- BAESSO, M. L. et al. Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 57, p. 10545–10549, May 1998. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.10545>>. Citado na página 3.
- LIMA, S. M. et al. Multiwavelength thermal lens determination of fluorescence quantum efficiency of solids: Application to nd³⁺-doped fluoride glass. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 21, p. 3220–3222, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1375000>>. Citado na página 3.
- MARQUEZINI, M. V. et al. Open photoacoustic cell spectroscopy. **Measurement Science and Technology**, v. 2, n. 4, p. 396, apr 1991. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0957-0233/2/4/020>>. Citado na página 3.

ANJOS, V. et al. Thermal-lens and photo-acoustic methods for the determination of sic thermal properties. **Microelectronics Journal**, v. 36, n. 11, p. 977–980, 2005. ISSN 0026-2692. 4th Workshop of Semiconductor Nanodevices and Nanostructured Materials. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026269205001436>>. Citado na página 3.

RIECH, I. et al. Evaluation of thin films intermixing by photoacoustic spectroscopy. **Thin Solid Films**, v. 735, p. 138871, 2021. ISSN 0040-6090. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609021003540>>. Citado na página 4.

DAVIDSON, R. S. et al. Photoacoustic spectroscopy for the study of the adsorption of dyes on wool fabrics. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, Wiley Online Library, v. 99, n. 4, p. 123–126, 1983. Citado na página 4.

MAXWELL, J. A treatise on electricity and magnetism. **Nature**, v. 7, p. 500, 1873. Citado na página 6.

GRIFFITHS, D. et al. **Introduction to Electrodynamics**. Prentice Hall, 1999. ISBN 9780138053260. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=M8XvAAAAMAAJ>>. Citado na página 7.

ROUSSET, G. et al. Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals. **Journal of Applied Physics**, v. 54, n. 5, p. 2383–2391, 1983. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.332352>>. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 16.

BADOZ, J.; FOURNIER, D. **Photoacoustic and Photothermal Spectroscopy**. Editions de physique, 1983. (Colloque). ISBN 9782902731640. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=eDudugEACAAJ>>. Citado na página 10.

POULET, P. et al. Quantitative photoacoustic spectroscopy applied to thermally thick samples. **Journal of Applied Physics**, v. 51, p. 1738 – 1742, 04 1980. Citado na página 10.

BELL, A. G. On the production and reproduction of sound by light. **American Journal of Science**, 1880. Citado na página 11.

RAYLEIGH, L. The photophone. **Nature**, v. 23, n. 586, p. 274–275, 1881. Citado na página 11.

MERCADIER, M. E. **C. R. Hebd. Serv. Acad. Sci.**, v. 91, p. 929, 1881. Citado na página 11.

PREECE, W. H. **Proc. R. Soc.**, v. 31, p. 516–520, 1881. Citado na página 11.

VIENGEROV, M. L. **Dokl. Akad. Nauk. SSSR**, v. 46, p. 687, 1938. Citado na página 11.

PFUND, A. H. **Science.**, v. 90, p. 97, 1939. Citado na página 11.

GORELIK, G. **Dokl. Akad. Nauk SSSR.**, v. 54, p. 779, 1946. Citado na página 11.

PARKER, J. G. Optical absorption in glass: Investigation using an acoustic technique. **Appl. Opt.**, Optica Publishing Group, v. 12, n. 12, p. 2974–2977, Dec 1973. Disponível em: <<https://opg.optica.org/ao/abstract.cfm?URI=ao-12-12-2974>>. Citado na página 12.

DUBROVKIN, J. **Derivative Spectroscopy**. [S.l.]: Cambridge Scholars Publishing, 2021. ISBN 1-5275-6348-0. Citado na página 12.

- BENNET, H. S.; FORMAN, R. A. Photoacoustic methods for measuring surface and bulk absorption coefficients in highly transparent materials: theory of a gas cell. **Appl Opt.** Citado na página 12.
- OLINER, A. A. Acoustic surface waves. In: **Topics in Applied Physics**. [S.l.]: Springer Berlin, Heidelberg, 1978. v. 47, n. 1, cap. 10, p. XI, 334. Citado na página 14.
- RAYLEIGH, L. On Waves Propagated along the Plane Surface of an Elastic Solid. **Proceedings of the London Mathematical Society**, s1-17, n. 1, p. 4–11, 11 1885. ISSN 0024-6115. Disponível em: <<https://doi.org/10.1112/plms/s1-17.1.4>>. Citado na página 14.
- GOLDSTEIN, R. V. et al. Rayleigh and love surface waves in isotropic media with negative poisson's ratio. *Mechanics of Solids*, 2014. Citado na página 14.
- STONELEY, R. Elastic waves at the surface of separation of two solids. Royal Society, 1924. Citado na página 14.
- LAMB, H. On waves in an elastic plate. Royal Society, 1917. Citado na página 14.
- CHANCE, R. R.; SHAND, M. L. Photoacoustic photocalorimetry of a solid state reaction. **The Journal of Chemical Physics**, v. 72, n. 2, p. 948–952, 1980. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.439212>>. Citado na página 14.
- SIMÕES, J. A. M.; PIEDADE, M. M. da. Photoacoustic Calorimetry. In: **Molecular Energetics: Consensed-Phase Thermochemical Techniques**. Oxford University Press, 2008. ISBN 9780195133196. Disponível em: <<https://doi.org/10.1093/oso/9780195133196.003.0017>>. Citado na página 14.
- GUMEROV, N. A.; DURAI SWAMI, R. Chapter 2 - elementary solutions. In: GUMEROV, N. A.; DURAI SWAMI, R. (Ed.). **Fast Multipole Methods for the Helmholtz Equation in Three Dimensions**. Amsterdam: Elsevier Science, 2004, (Elsevier Series in Electromagnetism). p. 39–87. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080443713500065>>. Citado na página 15.
- MCDONALD, F. A. Photoacoustic cell for liquids and solids: Generalization of one-dimensional models. **J. Opt. Soc. Am.**, Optica Publishing Group, v. 70, n. 5, p. 555–557, May 1980. Disponível em: <<https://opg.optica.org/abstract.cfm?URI=josa-70-5-555>>. Citado na página 16.
- CHARPENTIER, P. et al. Photoacoustic measurements of thermal diffusivity description of the "drum effect". **Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 1, p. 608–614, 1982. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.329966>>. Citado na página 16.
- KORPIUN, P.; BUCHNER, B. On the thermodynamics of the photoacoustic effect of condensed matter in gas cells. **Applied Physics B**, v. 30, 1983. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF00695466>>. Citado na página 16.
- FERMI, E. **Thermodynamics**. [S.l.]: Dover Publications, 1959. ISBN 9780486603612. Citado na página 23.
- BENTO, A. C. et al. Photoacoustic and photothermal and the photovoltaic efficiency of solar cells: A tutorial. **Journal of Applied Physics**, v. 131, n. 14, p. 141101, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/5.0088211>>. Citado na página 26.

NUGLISCH, L. et al. Photoacoustic spectroscopy to evaluate the penetration of two antifungal agents through the human nail. *Journal de Physique*, 2005. Citado na página 26.

MORITA, M. Theory and experiments on the photoacoustic effect in double-layer solids. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 20, n. 5, p. 835, may 1981. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1143/JJAP.20.835>>. Citado na página 26.

TOMINAGA, T.; ITO, K. Theory of photoacoustic measurements of the thermal diffusivity of two-layer samples. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 27, n. 12R, p. 2392, dec 1988. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1143/JJAP.27.2392>>. Citado na página 26.

HELANDER, P. et al. Photoacoustic study of layered samples. **Journal of Applied Physics**, v. 52, n. 3, p. 1146–1151, 1981. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.329729>>. Citado na página 26.