

**MONTAGEM DE UM OSCILADOR PARAMÉTRICO ÓPTICO E
DETECÇÃO DE AMÔNIA UTILIZANDO UM SENSOR
FOTOACÚSTICO COMPACTO**

GUILHERME RODRIGUES LIMA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MAIO – 2014

**MONTAGEM DE UM OSCILADOR PARAMÉTRICO ÓPTICO E
DETECÇÃO DE AMÔNIA UTILIZANDO UM SENSOR
FOTOACÚSTICO COMPACTO**

GUILHERME RODRIGUES LIMA

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, do Centro de Ciências e Tecnologias da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como exigência para obtenção do título de Doutor em Ciências Naturais, na área de química e física do meio ambiente.

Prof. Dr. Marcelo Silva Sthel
Orientador

Prof. Dr. Marcelo Gomes da Silva
Co-orientador

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MAIO – 2014

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

30/2014

Lima, Guilherme Rodrigues

Montagem de um oscilador paramétrico óptico e detecção de amônia utilizando um sensor fotoacústico compacto / Guilherme Rodrigues Lima. – Campos dos Goytacazes, 2014.

xviii, 92 f. : il.

Tese (Doutorado em Ciências Naturais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Físicas. Campos dos Goytacazes, 2014.

Orientador: Marcelo Siva Sthel.

Área de concentração: Física e química do meio ambiente.

Bibliografia: f. 89-92.

1. ESPECTROSCOPIA 2. FOTOACÚSTICA 3. CRISTAIS NÃO LINEARES
4. AMÔNIA 5. SENSORES I. Universidade Estadual do Norte Fluminense
Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Físicas
II. Título

CDD 681.414

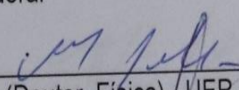
**MONTAGEM DE UM OSCILADOR PARAMÉTRICO ÓPTICO E
DETECÇÃO DE AMÔNIA UTILIZANDO UM SENSOR
FOTOACÚSTICO COMPACTO**

GUILHERME RODRIGUES LIMA

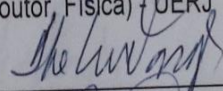
Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, do Centro de Ciências e Tecnologias da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como exigência para obtenção do título de Doutor em Ciências Naturais, na área de química e física do meio ambiente.

Aprovada em 08 de Maio de 2014

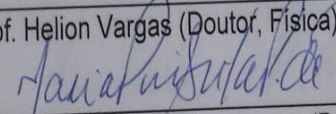
Comissão Examinadora:



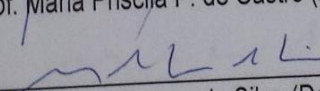
Prof. Norberto Cella (Doutor, Física) - UERJ



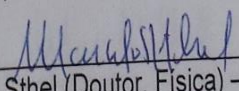
Prof. Helion Vargas (Doutor, Física) - UENF



Prof. Maria Priscila P. de Castro (Doutor, Física) - UENF



Prof. Marcelo Gomes da Silva (Doutor, Física) - UENF
(Co-orientador)



Prof. Marcelo Silva Sthel (Doutor, Física) - UENF
(Orientador)

Agradecimentos

Desafio tão grande quanto escrever a tese foi utilizar apenas duas páginas para agradecer a todas as pessoas que contribuíram para minha vida pessoal e acadêmica.

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me dado a oportunidade de estudar, que muitos gostariam de ter mas, infelizmente, por diversos motivos, não tiveram.

Agradeço à minha família, aos meus pais Joaquim dos Santos Lima e Elisabete Leopoldo Rodrigues Lima e a minha irmã Gisele Rodrigues Lima pela confiança e incentivo aos estudos durante toda a minha vida. Além do amor e carinho mesmo durante esses 10 anos de distância, sou eternamente grato a vocês!!

Agradeço às minhas avós América e Clarice por tudo o que fizeram para o meu bem estar, mesmo na ausência de meus avôs. A todos os meus familiares, sem exceção, obrigado pela ajuda e incentivo ao estudo.

Agradeço à minha namorada, Milena Filadelpho pelo amor, carinho, companheirismo e apoio incondicional em todas as minhas decisões ao longo de vários anos.

Manifesto aqui a minha sincera gratidão a todos os professores, técnicos e amigos e chefe do Laboratório de Ciências Físicas-LCFIS/UENF. Em especial, aos amigos Gustavo, Erick, Leonardo, Geórgia, Juliana, Mila, Wellington, Lúcio, Carla, Milton e Francisco, pelos inúmeros momentos de descontração.

Agradeço à funcionária Celi, pela educação, palavras de apoio e incentivo, ao longo desses anos.

Ao técnico de laboratório Luiz, pelo exemplo de profissionalismo, competência, paciência e boa vontade em ajudar na solução de diversos problemas que enfrentei ao longo dos anos no laboratório.

Agradeço ao engenheiro e técnico Israel pela amizade, competência e pelo desenvolvimento de todos os softwares em Labview que utilizei no LCFIS.

Ao Professor Marcelo Silva Sthel, meu orientador, pela competência científica e pela supervisão dos trabalhos que começaram na iniciação científica e terminam agora na tese de doutorado. Além da amizade ao longo desses vários e bem sucedidos anos de trabalho e também pelas críticas, correções e sugestões relevantes feitas durante a orientação.

Ao Professor Marcelo Gomes da Silva, meu co-orientador, pela competência científica e total disponibilidade para discussões teóricas e soluções experimentais. Além disso, pela confiança e oportunidade que me foi dada no estágio de doutorado sandwich de 6 meses no Fraunhofer-Institut für Bauphysik-IBP, Alemanha.

Ao pesquisador András Miklós e a Judit Angster do IBP, pela cooperação técnica e o total apoio durante a minha estadia na Alemanha.

Meus agradecimentos pela contribuição da banca de exame de qualificação, em especial a Prof^a. Maria Priscila, pelas diversas sugestões que contribuíram para a tese.

Agradeço às agências de fomento que financiaram toda a minha vida acadêmica através das bolsas de: Jovens talentos II, Apoio Acadêmico, Iniciação Científica, Mestrado e Doutorado, sem as quais não seria possível a concretização do trabalho de doutoramento:

Faperj – Fundação de Amparo à Pesquisa do estado do Rio de Janeiro

CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Capex – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

Mais uma vez, a todos, os meus sinceros agradecimentos.

Sumário

Lista de Figuras.....	iii
Lista de Abreviaturas e Siglas.....	viii
Lista de Símbolos.....	x
Resumo.....	xiv
Abstract.....	xv
CAPÍTULO 1	1
1.1 - Introdução	1
1.2 - A Espectroscopia Fotoacústica (EF) em Gases.....	3
1.3 - Células Fotoacústicas para Gases	7
1.4 - Fontes de Radiação Utilizadas na EF.....	12
CAPÍTULO 2	15
Montagem e Caracterização de um Sensor Fotoacústico Compacto para Detecção Sensível de Amônia	
2.1 - Introdução.....	15
2.2 - Objetivos.....	16
2.3 - Tipos de Modulação.....	16
2.3.1 - Modulação em Amplitude - (MA)	17
2.3.2 - Modulação em Comprimento de Onda - (MCO)	18
2.4 - Montagem Experimental	20
2.5 - Procedimento Experimental	23
2.6 - Resultados e Discussões.....	24
2.6.1 - Resultados com a MA.....	24
2.6.2 - Resultados com a MCO.....	30
2.6.3 - Tempo de Resposta	41
2.6.4 - Influência de H ₂ O e CO ₂ nas Medidas de NH ₃	43
2.7 - Conclusão	52

CAPÍTULO 3

Montagem e Utilização de um OPO como Fonte de Radiação para um Espectrômetro Fotoacústico

3.1 - Introdução	53
3.2 - Objetivos	53
3.3 - Óptica Não Linear	54
3.3.1 - Efeitos Não Lineares de Segunda Ordem	56
3.3.1.1 - Conversão Paramétrica Descendente - CPD	56
3.3.1.2 - Efeitos Subsequentes à CPD	57
3.3.2 - Influência da Dispersão nos Efeitos Não Lineares	59
3.4 - Quase Casamento de Fase (QCF)	61
3.5 - Amplificador Paramétrico Óptico (APO)	65
3.6 - Oscilador Paramétrico Óptico (OPO)	66
3.7 - Cavidades Ressonantes	67
3.8 - Cristais Não Lineares	69
3.9 - Vantagens do Oscilador Paramétrico Óptico (OPO)	72
3.10 - A Montagem do Oscilador Paramétrico Óptico (OPO)	73
3.10.1 - Montagem do Espectrômetro Fotoacústico	82
4 - Resultados e Discussões	83
5 - Conclusão	87
Publicações dos Resultados da Tese	898
Referências Bibliográficas	89

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Processos envolvidos na relaxação de moléculas excitadas (SIGRIST, 2003).....	4
Figura 1.2 - Esquema simplificado das etapas envolvidas na geração do sinal fotoacústico $S(\lambda)$	5
Figura 1.3 - Esquema interno de uma célula fotoacústica diferencial.	8
Figura 1.4 - (a) foto interna da célula fotoacústica diferencial e (b) sua respectiva curva de resposta em frequência.	9
Figura 1.5 - Fotos internas da miniatura da célula fotoacústica diferencial e a sua respectiva curva de resposta em frequência.	10
Figura 1.6 - Esquema interno da célula fotoacústica não diferencial.	11
Figura 1.7 - (a) foto da célula fotoacústica convencional e (b) a sua respectiva curva de resposta em frequência.	11
Figura 1.8 - (a) e (b) Absorbância de doze diferentes moléculas para o IV-médio.	14
Figura 1.9 - Principais fontes de radiação de estado sólido com as respectivas faixas espectrais e principais fornecedores (HODGKINSON e TATAM, 2013).	12
Figura 2.1 - (a) Exemplo de modulação em amplitude na frequência f_r de 6,49 kHz com limiar de emissão de radiação de 50 mA e máxima corrente de 350 mA, para o laser QW-DFB utilizado nos experimentos. (b) Espectro de absorção molecular arbitrário.	17
Figura 2.2 - (a) Exemplo de uma senóide de baixa amplitude, adicionada a um nível máximo DC de 350 mA, para o laser QW-DFB utilizado nos	

experimentos. (b) Influência da modulação num espectro de absorção molecular arbitrário.	19
Figura 2.3 - (a) laser QW-DFB acoplado à fibra óptica conectada diretamente à célula fotoacústica. (b) Foto do laser acoplado a montagem “ <i>butterfly</i> ”.	20
Figura 2.4 - Curva de potência por corrente de operação do laser QW-DFB para uma temperatura de 25°C.	21
Figura 2.5 - (a) Esquema interno da célula fotoacústica em configuração de dupla passagem (b) Foto da célula com o acoplador de espelhos.	22
Figura 2.6 - Arranjo experimental do espectrômetro fotoacústico utilizado.	22
Figura 2.7 - Montagem utilizada para a redução de pressão na célula fotoacústica.	24
Figura 2.8 - (a) Espectro normalizado de absorbância de NH ₃ 1ppmv obtido no PNNL. (b) Espectro do sinal fotoacústico normalizado para 1000 ppmv de NH ₃	25
Figura 2.9 - Espectros fotoacústicos de 1000 ppmv de NH ₃ sob diferentes condições de pressão.	26
Figura 2.10 - (a) Amplitude do sinal fotoacústico e (b) o parâmetro FWHM de largura com a variação de pressão.	27
Figura 2.11 - (a) Média e desvio padrão do Bg e (b) sinal do Bg em função do tempo.	28
Figura 2.12 - Valor do parâmetro R para diferentes pressões.	29
Figura 2.13 - (a) O espectro do sinal fotoacústico usando MCO-1f, U _{1f} , (b) a primeira derivada do espectro fotoacústico usando a MA, U' _{MA} , (c) o espectro usando MCO-2f, U _{2f} e (d) a segunda derivada do	

espectro usando a MA, U''_{MA} . As derivadas de primeira e segunda ordem foram normalizadas pela máxima intensidade.	30
Figura 2.14 - O amplitude do sinal fotoacústico em 1f e 2f de uma amostra de 1000 ppmv de NH_3 utilizando o espelho esférico e seis valores de β	31
Figura 2.15 - Médias e desvios padrão sobre 200 pontos dos backgrounds do sistema utilizando a MCO 1f e 2f.....	32
Figura 2.16 - (a) Espectros usando a MCO 1f para seis diferentes amplitudes de modulação, normalizados pela máxima intensidade e o espectro calculado U'_{AM} . (b) Espectros obtidos usando a MCO 2f normalizados pela máxima intensidade e o espectro calculado U''_{AM}	33
Figura 2.17 - O parâmetro FWHM obtido pelo ajuste da curva de Lorentz ao pico de maior absorção nos espectros 1f e 2f.....	34
Figura 2.18 - Alargamento dos espectros fotoacústicos devido ao aumento de β . Em cada espectro, o sinal fotoacústico foi normalizado pela respectiva máxima intensidade.	36
Figura 2.19 - Razão R para todas as configurações testadas nos experimentos. O eixo horizontal superior se aplica somente à MCO-1f e 2f, enquanto que o eixo horizontal inferior se aplica somente à MA.	37
Figura 2.20 - Cascata de diluição para diferentes concentrações de NH_3 . O gráfico interno mostra a região sub-ppmv ampliada.....	38
Figura 2.21 - (a) Média e desvio padrão do sinal fotoacústico em função da concentração de NH_3 de 124 ppbv a 12 ppmv com o ajuste utilizando a Eq. (10). (b) Ampliação da região sub-ppmv e comparação entre o ajuste linear e não linear para todas as concentrações.....	40

Figura 2.22 - Comparação do tempo de subida do sinal fotoacústico em função da vazão da amostra. O gráfico interno mostra uma região ampliada.....	42
Figura 2.23 - Sinal fotoacústico normalizado expresso em porcentagem. O gráfico interno mostra os valores calculados do tempo de subida.	42
Figura 2.24 - Espectros do sinal fotoacústico obtidos separadamente para amostras de (a) 500 ppmv de NH ₃ , (b) 50 % de CO ₂ e (c) N ₂ saturado de H ₂ O.....	44
Figura 2.25 - O espectro do sinal fotoacústico para uma amostra composta de 500 ppmv de NH ₃ e 50 % de CO ₂ em comparação com o espectro de 50 % de CO ₂	45
Figura 2.26 - A influência da pressão na resolução dos espectros de 1000 ppmv de NH ₃ para 101,3 e 21,3 kPa. Os termos P _p e P _s foram criados para indicar o pico principal e o secundário de absorção de NH ₃ , respectivamente.....	47
Figura 2.27 - A influência da pressão na intensidade do sinal fotoacústico para os espectros de 1000 ppmv de NH ₃ e 50% de CO ₂	48
Figura 2.28 - A influência da pressão no espectro do sinal fotoacústico para os espectros de 1000 ppmv de NH ₃ e 50% de CO ₂ comparado ao espectro de 50% de CO ₂ na pressão de (a) 101,3 kPa e (b) 21,3 kPa.	49
Figura 2.29 - Os espectros fotoacústicos normalizados da amostra de respiração, comparada aos espectros de CO ₂ , NH ₃ e H ₂ O à pressão atmosférica.	51
Figura 3.1 - Ilustração da CPD espontânea e estimulada.	56
Figura 3.2 - Ilustração do efeito de retificação óptica.	58

Figura 3.3 - (a) Foto do efeito de GSH do feixe de bombeio e do (b) feixe <i>Signal</i> , gerados no LCFIS.	59
Figura 3.4 - Ilustração do efeito de dispersão (equação de Sellmeier) e a consequente diferença de fase (ZHOU, HOU, et al., 1998).....	60
Figura 3.5 - Ilustração da eficiência do processo de QCF (NGAI, PERSIJN, et al., 2008).	62
Figura 3.6 - Ilustração da largura de bandas <i>Signal</i> e <i>Idler</i>	63
Figura 3.7- Ilustração do processo de QCF (THORLABS, 2013).....	64
Figura 3.8 - Ilustração do processo de fabricação de um cristal (PP) (THORLABS, 2013).....	64
Figura 3.9 - Ilustração do processo amplificação de ω_i via APO.....	65
Figura 3.10 - Ilustração do processo APO, adaptado de (SALEH e TEICH, 1991).	66
Figura 3.11- Cavity UR para as bandas (a) <i>Signal</i> e (b) <i>Idler</i>	68
Figura 3.12 - Cavity DR para as bandas (a) <i>Signal</i> e (b) <i>Idler</i>	68
Figura 3.13 - Cavity TR para ressonância simultânea do feixe de bombeio, banda <i>Signal</i> e <i>Idler</i>	69
Figura 3.14 - Gráfico de $ d_{ij} $ pela transmitância de 24 cristais não lineares (SVELTO, LONGHI, et al., 2007)	71
Figura 3.15 - Comparação de um (a) laser convencional de três níveis com o (b) OPO.....	72
Figura 3.16 – Arranjo experimental utilizado na montagem do OPO.	73

Figura 3.17 - (a) Diagrama esquemático do cristal, (b) as dimensões em perfil e (c) uma foto do PPLN utilizado (COVESION, 2013).....	75
Figura 3.18 - Forno PV-40 utilizado para aquecimento do cristal PPLN (COVESION, 2013).	76
Figura 3.19 - Curva de sintonização para banda <i>Signal</i> e bombeio de 1064 nm (COVESION, 2013).	76
Figura 3.20 - Curva de sintonização para banda <i>Idler</i> e bombeio de 1064 nm (COVESION, 2013).	77
Figura 3. 21 - Ilustração ampliada da cavidade oscilante do OPO no LCFIS....	738
Figura 3.22 - Foto da cavidade oscilante do OPO no LCFIS.	80
Figura 3.23 - (a) Espectro fotoacústico da amostra de CO ₂ . (b) O espectro de absorbância calculado de CO ₂ e de (c) H ₂ O, ambos obtidos da base de dados PNNL.....	841
Figura 3.24 - Ilustração do arranjo experimental do espectrômetro fotoacústico utilizado.....	83
Figura 3.25 - (a) Espectro fotoacústico da amostra de CO ₂ . (b) Espectro de CO ₂ e de (c) H ₂ O, ambos obtidos da base de dados PNNL	854
Figura 3.26 - (a) Espectro fotoacústico do ar do laboratório e a comparação com (b) o espectro de absorbância calculado da água, obtido da base de dados do Hitran.	865
Figura 3.27 - (a) Espectros fotoacústicos do ar do laboratório e da amostra de formaldeído e (b) espectro de absorbância do formaldeído, obtido da base de dados PNNL.	866

Lista de Abreviaturas e Siglas

A/D	Adsorção/Desorção
APO	Amplificador Paramétrico Óptico
AR	Anti-Reflexo
Bg	Background
BK7®	Borosilicato
CBF	Casamento de Fase por Birrefringência
GC-MS	Gas Chromatography - Mass Spectrometry
CPD	Conversão Paramétrica Descendente
C _R	Coeficiente de Reflexão
DFG	Difference Frequency Generation
DR	Duplamente Ressonante
EA	Espectroscopia de Absorção
EEO	Efeito Eletro-Óptico
EF	Espectroscopia Fotoacústica
FWHM	Full Width at Half Maximum
GDF	Geração de Diferença de Frequências
GI	Grazing Incidence
GPIB	General Purpose Interface Bus

GSF	Geração de Soma de Frequências
GSH	Geração de Segundo Harmônico
GTH	Geração de Terceiro Harmônico
HITRAN	High Resolution Transmission Database
IBP	Fraunhofer-Institut für Bauphysik
ICL	Interband Cascade Laser
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission Radiation
LCFIS	Laboratório de Ciências Físicas
MA	Modulação em amplitude
MCO	Modulação em comprimento de onda
N	Noise
OPO	Oscilador Paramétrico Óptico
PNNL	Pacific Northwest National Laboratory
PP	Periodicamente Polarizado
P_p	Pico primário
ppbv	Parte por bilhão em volume
PPLN	Periodically Poled Lithium Niobate
ppmv	Parte por milhão em volume
P_s	Pico secundário
QCF	Quase Casamento de Fase

QCL-DFB	Quantum Cascade Distributed Feedback Laser
QW-DFB	Quantum Well Distributed Feedback Laser
TPZ	Transdutor Piezo-Elétrico
TR	Triplamente Ressonante
UR	Unicamente Ressonante
VCSEL	Vertical Cavity Surface Emitting Laser
AM	Amplitude Modulation
WM	Wavelength Modulation
PA	Photoacoustic
IV	Infravermelho
PTFE	Politetrafluoretileno (Teflon®)
T	Trasmitância
AVOCS	Ambient Volatile Organic Collection System

Lista de Símbolos

a, b e d	Parâmetros de ajuste não linear do sinal fotoacústico resultante com a concentração do gás
C_{nr}	Constante da célula em regime não ressonante
C_r	Constante da célula em regime ressonante
C_{σ_m}	Média dos desvios padrão em unidades de concentração
E_b	Amplitude do campo elétrico da radiação de bombeio
E_s	Amplitude do campo elétrico da radiação <i>Signal</i>
f	Frequência de modulação do laser
f_r	Frequência de ressonância da célula fotoacústica
G	Fator geométrico adimensional relacionado ao perfil transversal do laser
$H(r,t)$	Densidade de calor por unidade de volume em função do espaço e do tempo
I_0	Intensidade de radiação em função da posição
K_b	Número de onda da radiação de bombeio
K_i	Número de onda da radiação <i>Idler</i>
K_s	Número de onda da radiação <i>Signal</i>
L	Comprimento do ressonador
L_c	Comprimento de coerência

L_d	Limiar de dano do cristal não linear
L_d	Limite de detecção do sistema
m	Ordem de difração
N_{tot}	Densidade volumétrica total de moléculas
$n(\lambda)$	Índice de refração em função do comprimento de onda
n_b	Índice de refração para a radiação de bombeio
n_f	Harmônico de ordem n
n_i	Índice de refração para a radiação <i>Idler</i>
n_s	Índice de refração para a radiação <i>Signal</i>
P	Densidade volumétrica de polarização total
P_l	Densidade volumétrica de polarização linear
P_{lo}	Potência Limiar de Oscilação
P_{nl}	Densidade volumétrica de polarização não linear
p	Pressão
$P(\lambda)$	Potência do laser em função do comprimento de onda
$p_0(r_{mic})$	Amplitude da onda acústica em modo não ressonante na posição do microfone
Q	Fator de qualidade do perfil de ressonância acústica
R	Parâmetro de sensibilidade do sistema
r^2	Coefficiente de determinação
t	Tempo

$U(\lambda)$	Sinal fotoacústico medido pelo Lock-in em função do comprimento de onda
U''_{MA}	Segunda derivada em função do comprimento de onda do sinal fotoacústico medido pelo Lock-in na modulação em amplitude
U'_{MA}	Primeira derivada em função do comprimento de onda do sinal fotoacústico medido pelo Lock-in na modulação em amplitude
U_{1f}	Sinal fotoacústico do primeiro harmônico, medido pelo Lock-in na modulação em comprimento de onda
U_{2f}	Sinal fotoacústico do segundo harmônico, medido pelo Lock-in na modulação em comprimento de onda
V	Volume do ressonador
V_1	Válvula para gás (Abre/Fecha)
V_2	Válvula de regulação de fluxo
V_b	Velocidade de fase da radiação de bombeio
V_i	Velocidade de fase da radiação <i>Idler</i>
V_s	Velocidade de fase da radiação <i>Signal</i>
α	Coefficiente angular da reta
β	Amplitude de modulação em unidade de corrente elétrica
γ	Coefficiente adiabático do gás
ω	Frequência angular de modulação do laser
v_s	Velocidade do som no gás
Δ_{ab}	Varição na intensidade de absorção molecular

θ_{Bg}	Diferença de fase entre o background e o sinal de referência do Lock-in
θ_s	Diferença de fase entre o sinal fotoacústico e o sinal de referência do Lock-in
Λ	Período do cristal em unidades de comprimento
λ_0	Amplitude de modulação em unidades de comprimento de onda
λ_c	Comprimento de onda central
ν	Frequência da radiação
σ_{Bg}	Desvio padrão do background
σ_m	Média dos desvios padrão do sinal fotoacústico
T_{nr}	Tempo de relaxação não radiativo
T_r	Tempo de relaxação radiativo
$\Phi_{(z)}$	Fluxo de fótons ao longo do comprimento do cristal
ω_b	Frequência angular da radiação de bombeio
ω_i	Frequência angular da radiação <i>Idler</i>
ω_s	Frequência angular da radiação <i>Signal</i>
$S(\lambda)$	Sinal fotoacústico como função do comprimento de onda
c	Concentração do gás
$\chi^{(n)}$	Susceptibilidade elétrica de ordem n
%	Percentual
$\lambda(t)$	Comprimento de onda do laser em função do tempo

Δf	Largura a meia altura da curva de resposta em frequência
ΔK	Diferença de número de onda ou de fase
$\Delta \lambda$	Variação de comprimento de onda
$\sigma (\lambda)$	Seção de choque de absorção em função do comprimento de onda
R_{mic}	Sensibilidade do microfone
ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo
$ d_{ij} $	Coefficiente de não linearidade absoluto
®	Marca registrada
1f	Primeiro harmônico
2f	Segundo harmônico

Resumo

Essa tese reporta, primeiramente, a montagem de um sensor compacto para a detecção sensível, em parte por bilhão em volume (ppbv), de amônia (NH_3) baseado na Espectroscopia Fotoacústica (EF). A segunda parte da tese descreve a montagem de um Oscilador Paramétrico Óptico (OPO) para ser utilizado como fonte de radiação eletromagnética com larga faixa de emissão em um espectrômetro fotoacústico.

O sistema de detecção de amônia consiste de um laser do tipo QW-DFB acoplado a uma fibra óptica com emissão em torno de 1531,7 nm e uma célula fotoacústica compacta na configuração de dupla passagem. Com o objetivo de otimizar a sensibilidade do sistema, dois tipos de modulação foram testados, a modulação em amplitude (MA) e a modulação em comprimento de onda (MCO) com a detecção harmônica em 1f e 2f. A melhor configuração do sistema permitiu obter um limite de detecção de 470 ppbv. Além disso, um estudo sobre o tempo de resposta e a acurácia do sistema foi realizado. O menor tempo de resposta encontrado foi de 10 s, o que possibilita a utilização do sensor na detecção de NH_3 em aplicações que requerem alta sensibilidade, acurácia e rápido tempo de resposta.

A segunda parte envolve a montagem de um OPO, utilizando um cristal de Niobato de Lítio (LiNbO_3) dopado com 5% MgO. O cristal é bombeado por um laser de Nd:Yag ($\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) pulsado, emitindo em 1064 nm com potência de 4W. Como resultado dos efeitos não lineares de segunda ordem, são geradas duas novas bandas de comprimentos de onda, denominadas *Signal* e *Idler*. Para a amplificação da radiação *Idler*, uma cavidade oscilante do tipo *Grazing Incidence* (GI) foi utilizada. Desta forma, uma fonte de radiação com sintonização contínua na faixa de 2100 a 3850 nm, com potência da ordem de mW, foi montada e empregada em um espectrômetro fotoacústico. Para verificar a performance do sistema, os espectros fotoacústicos das moléculas de Dióxido de Carbono (CO_2) e Formaldeído (CH_2O) foram obtidos e analisados, obtendo boa concordância com a base de dados *Pacific Northwest National Laboratory* (PNNL).

Abstract

This thesis reports the construction of a compact sensor for high sensitive ammonia (NH_3) detection, in part per billion volume (ppbv) levels, based on Photoacoustic Spectroscopy (PAS). The second part of this thesis describes the mounting of a Optical Parametric Oscillator (OPO) to be used as a broadly tunable radiation source in a photoacoustic spectrometer.

The ammonia detection system consists of a fiber coupled QW-DFB laser emitting near 1531.7 nm and a compact photoacoustic cell at double pass configuration. In order to optimize the detection sensitivity, two types of modulations were tested, amplitude modulation (AM) and wavelength modulation (WM) with harmonic detection at 1f and 2f. In the best setup a detection limit of 470 ppbv was achieved. Furthermore, the response time and accuracy of the system were studied. The lowest response time was 10 s, which enables the PA system to measure low concentrations of NH_3 in applications that requires high sensitivity, accuracy and fast response time.

The second part is related to a mounting of an OPO using a Lithium Niobate (LiNbO_3) crystal doped with 5% of MgO. The crystal was pumped by a pulsed Nd:Yag laser ($\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) at 1064 nm with 4 W of power. As a result of the second-order non linear effects, two new wavelength bands, denominated *Signal* and *Idler*, were generated. In order to amplify the *Idler* radiation, an Grazing Incidence oscillating cavity (GI) was used. Thereby, a broadly tunable radiation source with wavelength emission ranging from 2100 to 3850 nm and power in the range of mW, was assembled and used in an photoacoustic spectrometer. In order to verifying the system performance, the photoacoustic spectra of Carbon Dioxide (CO_2) and Formaldehyde (CH_2O) were performed and analyzed, obtaining a good agreement with the *Pacific Northwest National Laboratory* database (PNNL).

CAPÍTULO 1

1.1 - Introdução

A poluição atmosférica tem sido um tema exaustivamente estudado nas últimas décadas, sendo um dos principais problemas ambientais da atualidade, devido à preocupação mundial com as mudanças climáticas. Portanto, a detecção de gases em níveis de traços¹ tornou-se um método atrativo e promissor no estudo desta poluição, além de outras aplicações científicas e tecnológicas.

Em estudos ambientais, a identificação de gases poluentes como o monóxido (CO) e dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxidos de nitrogênio (NO_x) e de enxofre (SO_x), sobretudo, no setor de transporte, auxilia no controle e regulamentação de emissões veiculares por órgãos públicos e permite o monitoramento contínuo da qualidade do ar (LIMA, STHEL, *et al.*, 2011; STHEL, LIMA, *et al.*, 2013).

Na medicina, a análise de componentes gasosos presentes na respiração humana é um procedimento que tem atraído pesquisadores e médicos uma vez que envolve medidas não invasivas e em tempo real que auxiliam no diagnóstico e no tratamento de várias doenças. Diversas moléculas são consideradas biomarcadores, e estão relacionadas a determinados sintomas fisiológicos (WANG e SAHAY, 2009; STUTZ, GANGELL, *et al.*, 2011).

Além das áreas citadas acima, a detecção de moléculas gasosas é o tema de variados estudos na biologia. Na literatura, são encontrados trabalhos envolvendo o estudo de atividades bacterianas através da concentração de algumas espécies gasosas (CRITESCU, PERSIJN, *et al.*, 2008).

A detecção e o monitoramento dos gases que regulam o processo de amadurecimento de frutos são de grande interesse na agricultura, pois permitem uma identificação mais precisa do estado de maturação dos frutos

¹ São baixas concentrações em níveis de pptv, ppbv e ppmv, que significam parte por trilhão, bilhão e milhão em volume, respectivamente.

em comparação com as análises de coloração. Além disso, o estudo da respiração de frutos possibilita avaliar a dinâmica do processo de amadurecimento sob diferentes condições, com o objetivo, principalmente, de retardar o amadurecimento visando à exportação para regiões mais distantes (CORRÊA , MOTA, *et al.*, 2011).

Desta forma, um sistema de detecção de gases deve preencher uma série de requisitos que, geralmente, dependem do tipo de estudo ou aplicação. Entretanto, algumas características são fundamentais como a alta seletividade que é necessária para diferenciar a amostra de interesse dentre as espécies que compõem uma mistura gasosa multicomponente.

A alta sensibilidade é fundamental para a detecção em baixas concentrações, por exemplo: parte por bilhão em volume (ppbv). Uma boa resolução temporal habilita o sistema a monitorar as concentrações gasosas em aplicações que requerem medidas em tempo real. Uma larga faixa dinâmica de operação é importante para que com o mesmo equipamento seja possível monitoramento de altas e baixas concentrações. Por fim, um sensor compacto é indispensável para o monitoramento *in situ*.

Uma das técnicas mais utilizadas na detecção de gases é a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS). Entretanto, além de ser um método destrutivo, o sistema exige procedimentos complicados na coleta e injeção de amostra, tem elevado custo e é restrito à medidas em laboratório (BUSZEWSKI e KESY, 2007).

Em razão da alta sensibilidade, facilidade de operação e baixo custo, a espectroscopia a laser (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) tornou-se, ao longo dos anos, um método de grande importância e extensivamente utilizado. Nesse contexto, técnicas como a Espectroscopia de Absorção (EA), Espectroscopia Fotoacústica (EF), dentre outras, são frequentemente reportadas na literatura.

Em particular, a Espectroscopia Fotoacústica é uma técnica bem estabelecida e reconhecida na comunidade científica como um método de detecção de gases altamente sensível e seletivo que, dependendo das

configurações, preenche todos os requisitos fundamentais que um detector de gases deve possuir (SIGRIST, 1994).

O desenvolvimento tecnológico, sobretudo na fabricação de lasers tem disponibilizado, ao longo dos anos, novas e promissoras fontes de radiação sintonizáveis com características atrativas como a alta resolução e larga faixa espectral de emissão.

1.2 - A Espectroscopia Fotoacústica (EF) em Gases

O efeito fotoacústico tem como princípio a geração de ondas acústicas em resposta à incidência de radiação modulada ou pulsada em uma amostra. A absorção periódica de fótons pelas moléculas de um gás resulta na excitação periódica de seus níveis vibracionais, rotacionais e/ou eletrônicos. Se a energia do fóton for suficientemente alta, na faixa do ultravioleta-visível, processos fotoquímicos como fotodecomposição, fotoionização e reações químicas entre as moléculas podem ocorrer (SIGRIST, 1994).

Na EF aplicada a detecção de gases, as fontes de radiação mais utilizadas são os lasers com emissão na faixa espectral do infravermelho (IV), devido aos elevados coeficientes de absorção óptica de diversas moléculas nessa região espectral. Desta forma, a excitação dos níveis vibracionais e rotacionais é predominante. A molécula no estado excitado pode perder energia através de dois processos: radiativo e não radiativo. Na faixa espectral do IV e pressão de 1 atm, o processo de relaxação radiativo possui tempo de decaimento τ_r da ordem de 10^{-1} a 10^{-3} s enquanto que o processo não radiativo é mais rápido, τ_{nr} é da ordem de 10^{-6} a 10^{-9} s (HESS, 1983). Nesse último processo, a perda da energia dos estados excitados se dá, por colisões entre as moléculas, gerando calor na amostra. A Figura 1.1 mostra um esquema simplificado dos principais processos envolvidos na relaxação de moléculas excitadas.

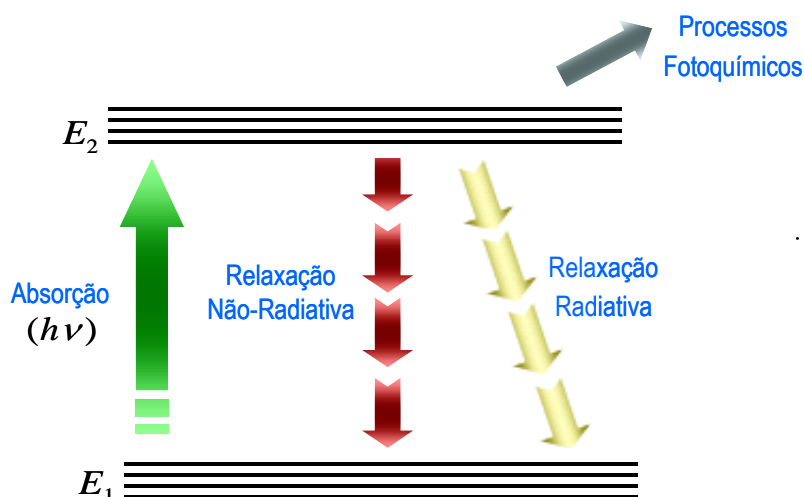


Figura 1.1 - Processos envolvidos na relaxação de moléculas excitadas (SIGRIST, 2003).

Quando uma radiação modulada incide em uma amostra, a densidade de calor por unidade de volume gerado pode ser obtida por meio da relação:

$$H(r,t) = N_{tot} \sigma(\lambda) I_0(r) e^{i\omega t} \quad (1)$$

onde N_{tot} é a densidade volumétrica total de moléculas, $\sigma(\lambda)$ é a seção de choque de absorção das moléculas gasosas, que depende do comprimento de onda, $I_0(r)$ é a intensidade da radiação em função da posição e ω é a frequência angular de modulação da radiação incidente (SIGRIST, 1994).

As ondas de pressão geradas são relacionadas ao aquecimento da amostra através da relação:

$$\nabla^2 p - \frac{1}{v_s^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = -\frac{\gamma - 1}{v_s^2} \frac{\partial H}{\partial t} \quad (2)$$

onde v_s representa a velocidade do som no gás, γ é o coeficiente adiabático do gás e H , a densidade de calor por unidade de volume gerada na amostra pela absorção da radiação. As oscilações de pressão são captadas por microfones e transformadas em um sinal elétrico denominado sinal fotoacústico, $S(\lambda)$. De

forma simplificada, as cinco etapas principais envolvidas no processo de geração e detecção do sinal fotoacústico são mostradas na Figura 1.2.

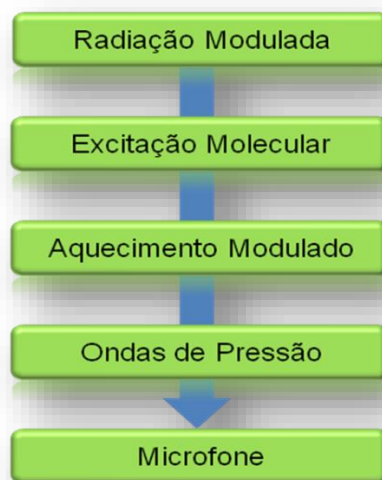


Figura 1.2 - Esquema simplificado das etapas na geração do sinal fotoacústico $S(\lambda)$.

O perfil da solução da onda acústica gerado é fracamente amortecido ao passo que a onda térmica é fortemente amortecida. Portanto, as ondas térmicas podem ser observadas somente próximas ao local onde ocorre a absorção do feixe de luz. Já as ondas acústicas propagam-se por distâncias maiores (MIKLÓS, HESS e BOZÓKI, 2001). Desta forma, ondas térmicas e ondas acústicas são separadas no espaço e podem ser investigadas separadamente com o objetivo de estimar a concentração do gás absorvedor. A EF é baseada na detecção das ondas acústicas produzidas pela absorção de radiação modulada ou pulsada acompanhada de um processo de relaxação não radiativo, gerando calor. Uma vez que a amplitude das ondas acústicas produzidas depende tanto da natureza dos gases absorvedores quanto de suas concentrações, a detecção fotoacústica permite análises qualitativas como a identificação molecular e quantitativas de misturas gasosas.

O sinal fotoacústico $S(\lambda)$ produzido por uma única espécie gasosa absorvedora diluída num gás não absorvedor pode ser escrito como:

$$S(\lambda) = C_{nr,r} P(\lambda) N_{tot} c \sigma(\lambda) \quad (3)$$

onde $C_{nr,r}$ representa a constante da célula fotoacústica em regime não ressonante ou ressonante, (V.cm/W), $P(\lambda)$ é a potência do laser no comprimento de onda λ (W), N_{tot} é a densidade total de moléculas ($\approx 10^{19}$ moléculas/cm³, à pressão atmosférica e 20°C), c e $\sigma(\lambda)$ são respectivamente a concentração e a secção de choque de absorção da molécula absorvedora (cm²) (SIGRIST, 1994).

A constante da célula fotoacústica é um fator associado à sensibilidade do ressonador em uma determinada frequência de ressonância (MIKLÓS, HESS e BOZÓKI, 2001). Para um ressonador cilíndrico a constante envolve alguns parâmetros como, geometria da célula, a resposta do microfone e frequência de modulação da radiação. A constante C_{nr} , em regime não ressonante, pode ser expressa como :

$$C_{nr} = \frac{(\gamma-1)GL}{\omega V} R_{mic} p_0(r_{mic}) \quad (4)$$

onde γ é o coeficiente adiabático do gás, L e V são respectivamente o comprimento (cm) e o volume (cm³) do ressonador cilíndrico, G é um fator geométrico adimensional relacionado ao perfil transversal do feixe do laser, $p_0(r_{mic})$ é a amplitude da onda acústica em modo não ressonante na posição do microfone (Pa.cm³/W.s) e R_{mic} é a sensibilidade do microfone, tipicamente 10-100 mV/Pa (SIGRIST, 1994).

Em regime ressonante, a constante C_{nr} é amplificada por um fator de qualidade Q da ressonância acústica gerada. Desta forma, C_r , no modo de ressonância $n = 1, 2, 3, \dots$, é representada por:

$$C_r = \frac{(\gamma-1)GLQ_n}{\omega_n V} R_{mic} p_n(r_{mic}) \quad (5)$$

O fator de qualidade da ressonância, Q_n , pode ser calculado por:

$$Q_n = \frac{f_r}{\Delta f} \quad (6)$$

onde f_r e Δf , são respectivamente, a frequência de ressonância no modo n e a largura a meia altura FWHM² do perfil da curva de resposta em frequência da célula fotoacústica (SIGRIST, 1994).

1.3 - Células Fotoacústicas para Gases

A célula fotoacústica é um dispositivo onde ocorrem todos os processos físicos que por fim geram o sinal fotoacústico. A geometria interna da célula é fabricada com o objetivo de gerar o efeito de ressonância acústica longitudinal, azimutal ou radial, em uma determinada frequência, denominada frequência de ressonância da célula f_r , que permite a amplificação do sinal fotoacústico.

Existem diversos tipos de células, dentre as mais comuns, destacam-se as diferenciais e convencionais. Além dessas, são encontrados na literatura outros modelos como a de dupla passagem, de múltiplas reflexões, sem janelas, entre outras (MIKLÓS e LORINEZ, 1989; GONDAL, DASTAGEER e SHWEHDI, 2004). Basicamente, são compostas por janelas ópticas, um reservatório de volume definido, tubos ressonantes e microfones.

No sentido de descrever com mais detalhes as configurações de diferentes células fotoacústicas, três células são apresentadas, duas do tipo diferencial e a uma convencional.

A célula fotoacústica diferencial possui uma configuração altamente simétrica com suporte para duas janelas ópticas, dispostas paralelamente. Uma janela óptica tem como única exigência, ser altamente transparente à radiação incidente. Desta forma, a composição da janela depende do comprimento de onda utilizado.

² Do inglês *Full Width at Half Maximum*

No Laboratório de Ciências Físicas (LCFIS) da UENF, há disponibilidade de janelas de seleneto de zinco (ZnSe) com e sem deposição de um filme anti-reflexo (AR) para radiação com comprimento de onda $10\ \mu\text{m}$ e, recentemente foram adquiridas duas janelas de Fluoreto de Cálcio (CaF_2) sem filme AR.

A célula é composta por dois tubos ressonantes cilíndricos. Cada ressonador é equipado com um microfone posicionado no centro do cilindro e em posições simétricas. Estes microfones são criteriosamente selecionados de modo a terem respostas similares na frequência de modulação. Um esquema interno da célula fotoacústica diferencial é mostrado na Figura 1.3.

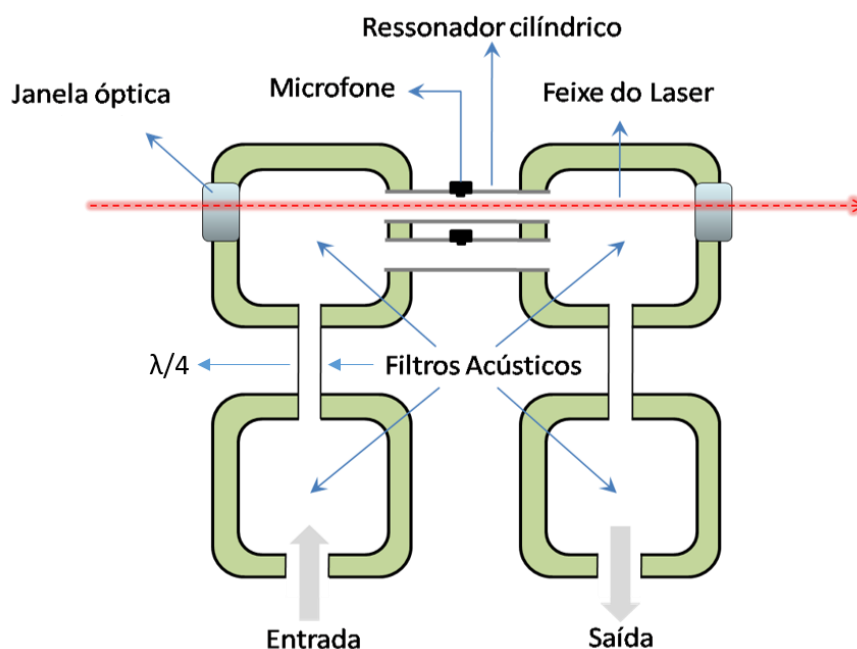


Figura 1.3 - Esquema interno de uma célula fotoacústica diferencial.

O fluxo de gás passa pelos dois tubos ressonantes. No entanto, apenas um deles é atravessado pelo feixe do laser de excitação. Embora os ruídos³ e o *background*⁴ (Bg), sejam detectados por ambos os microfones, somente um

³ O ruído é definido como um sinal sem frequência definida e aleatório, gerados por vibrações mecânicas, eletrônica, fluxo de gás, etc.

⁴ *Background* é um sinal fotoacústico devido à absorção de radiação nas janelas ópticas e paredes da célula fotoacústica, gerando um sinal coerente, isto é, com a mesma frequência do processo de absorção molecular.

deles detecta o sinal fotoacústico em maior intensidade. Desta forma, por meio da diferença entre os sinais provenientes de cada um dos dois microfones, uma redução significativa dos níveis de ruído pode ser obtida, conferindo a esse tipo de célula, maior sensibilidade.

Os filtros acústicos são volumes definidos que atuam na atenuação de ruídos originados por fluxos turbulentos de gás, além de contribuir na redução do sinal fotoacústico provocado pelo aquecimento das janelas ópticas. O duto de comprimento $\lambda/4$, atua como um filtro rejeita banda, centrado na frequência f_r (MIKLÓS, HESS e BOZÓKI, 2001). Sua função é gerar interferências destrutivas entre as ondas acústicas fora do tubo ressonante e, por conservação de energia, intensificar o efeito de ressonância dentro do ressonador.

A Figura 1.4 (a) mostra a foto do interior de uma das células diferenciais. Os tubos ressonantes são de 5.5 mm diâmetro e 40 mm de comprimento. Uma curva de resposta em frequência é mostrada na Figura 1.4 (b), onde o pico corresponde à ressonância associada ao primeiro modo longitudinal que ocorre em torno de 3,86 kHz.

Para essa célula, em experimentos anteriores, foi obtido um fator $Q \approx 21,2$ para uma amostra de 1 ppmv de Etileno (C_2H_4) à pressão atmosférica e temperatura ambiente.

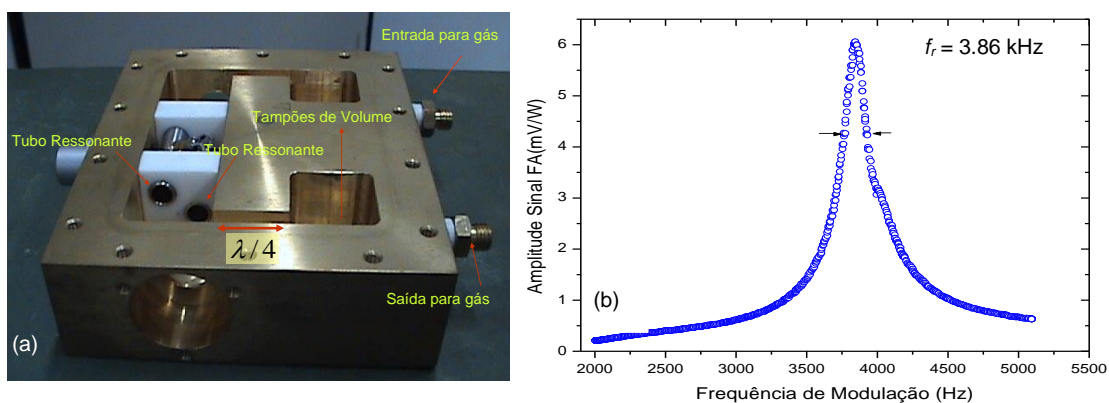


Figura 1.4- (a) foto interna da célula fotoacústica diferencial e (b) sua respectiva curva de resposta em frequência.

A Figura 1.5 (a) mostra uma versão da célula fotoacústica diferencial com dimensões reduzidas, composta por dois ressonadores de 3,8 mm diâmetro e 23,2 mm de comprimento.

A Figura 1.5 (b) apresenta a curva de frequência da célula, onde a ressonância associada ao primeiro modo longitudinal ocorre em 6,49 kHz. Para essa célula, utilizando uma amostra de 1000 ppmv de Amônia (NH_3), à pressão atmosférica e temperatura ambiente, obtemos um fator $Q \approx 10$.

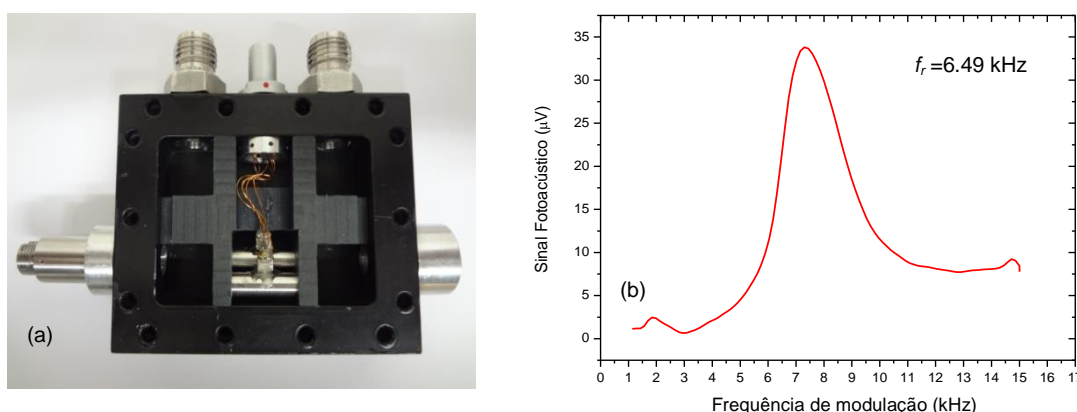


Figura 1.5 – Foto interna da miniatura da célula fotoacústica diferencial e a sua respectiva curva de resposta em frequência.

A superfície interna possui uma cobertura de Politetrafluoretileno (PTFE - Teflon®) para reduzir o efeito de adsorção/desorção (A/D) de moléculas polares nas paredes da célula.

Já a célula fotoacústica convencional é mais simples, composta por somente um tubo cilíndrico ressonante de 18 mm de diâmetro e 68 mm de comprimento. A ressonância acústica mais intensa é o primeiro modo longitudinal que ocorre em 2,44 kHz. Um fator $Q \approx 24$ foi obtido para uma mostra de 1 ppmv de C_2H_4 à pressão atmosférica e temperatura ambiente.

Na célula fotoacústica convencional, 8 microfones dispostos radialmente no centro do tubo ressonante são responsáveis pelo sistema de detecção do sinal fotoacústico. Além disso, possui duas janelas ópticas de ZnSe, sem filme AR,

mas dispostas em ângulo de *Brewster*⁵. Um vez que a radiação do laser é linearmente polarizada no plano de incidência do feixe não ocorre reflexão, maximizando a transmitância. Dois filtros acústicos são responsáveis pela atenuação de ruído e Bg gerados pela absorção nas janelas. O esquema interno da célula fotoacústica convencional, uma foto e a curva de ressonância são mostrados, respectivamente, nas Figuras 1.6, 1.7 (a) e (b).

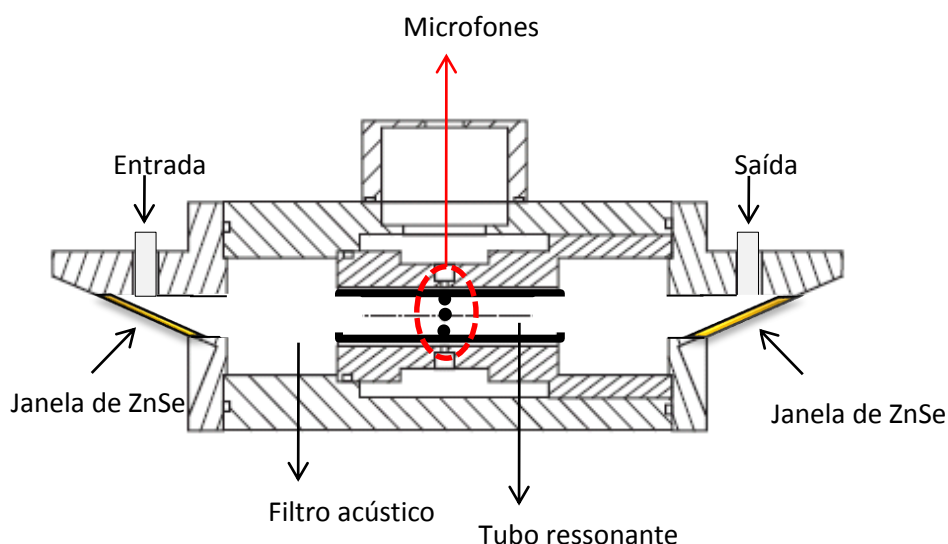


Figura 1.6 - Esquema interno da célula fotoacústica não diferencial.

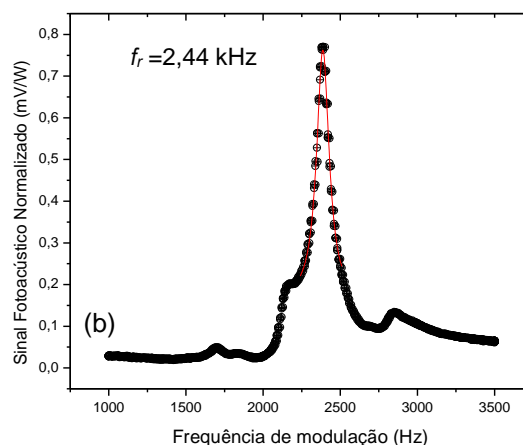
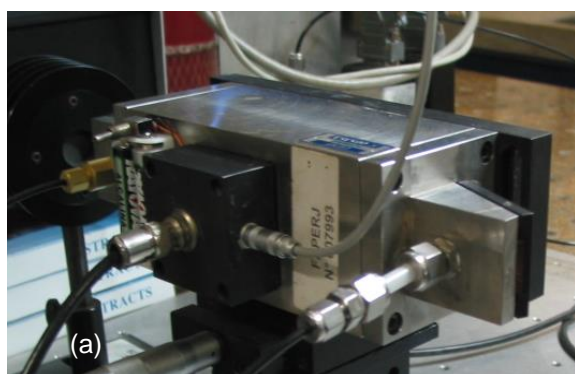


Figura 1.7- (a) foto da célula fotoacústica convencional e (b) a sua respectiva curva de resposta em frequência.

⁵ É um determinado ângulo de incidência θ em que apenas a componente de polarização perpendicular ao plano de incidência é refletida e a componente ortogonal da polarização é transmitida.

1.4 - Fontes de Radiação Utilizadas na EF

As fontes de radiação sintonizáveis na faixa espectral do IV são as de maior interesse na espectroscopia fotoacústica para detecção de gases. Esse interesse é devido ao elevado coeficiente de absorção óptica de diversas moléculas gasosas nessa região.

A absorção molecular associada à excitação de níveis vibracionais na região do IV-próximo⁶ é tipicamente 100 vezes menor do que no IV-médio⁷ (SIGRIST, BARTLOME, *et al.*, 2008). Desta forma, geralmente, fontes de radiação com emissão na faixa do IV-médio, principalmente na região de 3-4 μm , são geralmente utilizadas em aplicações que requerem alta sensibilidade.

As Figuras 1.8 (a) e (b) mostram os espectros de absorbância para doze diferentes moléculas na região do IV-médio. Os dados foram obtidos da base de dados *Pacific Northwest National Laboratory (PNNL)* (SHARPE, JHONSON, *et al.*, 2004).

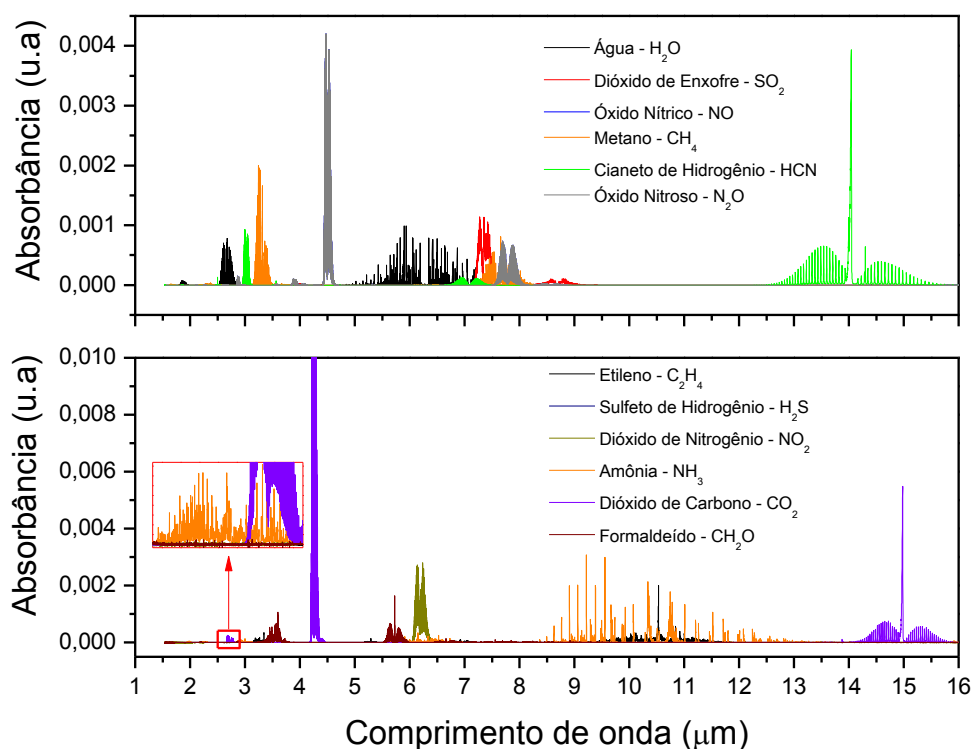


Figura 1.8 - (a) e (b) Absorbância de doze diferentes moléculas para o IV-médio.

⁶ Faixa espectral compreendida entre 0,75 e 3 μm .

⁷ Faixa espectral compreendida entre 3 e 15 μm .

O laser de CO₂ emite radiação em modo discreto, exibindo linhas de emissão na região de 9 - 11 μm com potências elevadas, dezenas de Watts. Além disso, há a possibilidade de geração de segundo harmônico, usando um cristal de arseneto de gálio (GaAs), gerando comprimentos de onda na faixa de 4,6 - 5,4 μm (ROMANN e SIGRIST, 2002).

Os lasers semicondutores do tipo *Quantum Well Distributed Feedback* (QW-DFB), acoplados à fibras ópticas são utilizados como fonte de radiação na faixa do IV-próximo. Possuem características como facilidade de operação e alinhamento, fácil sintonização, boa resolução espectral, não necessitam de refrigeração, além de serem leves e compactos (HODGKINSON e TATAM, 2013).

Outro tipo de laser é o *Vertical Cavity Surface Emitting Laser* (VCSEL), possui cavidade vertical e a sintonização do comprimento de onda de emissão pode ser feita variando a temperatura da cavidade ou pela corrente de injeção, similar ao DFB (LACKNER, TOTSCHNIG, *et al.*, 2003).

O *Quantum Cascade Laser* (QCL-DFB) foi introduzido em 1994 (JEROME, CAPASSO, *et al.*, 1994) é um laser do tipo semicondutor e atualmente disponível em regime contínuo (CW-QCL-DFB) ou pulsado (*Pulsed* - QCL - DFB). O sistema de resfriamento pode ser termoelétrico (*TE-Cooled*), criogênico ou à temperatura ambiente. Existe uma variedade de lasers QCL que, em conjunto, cobrem uma faixa espectral de 3,5 até 19 μm com potência da ordem de mW (ROBERT, CAPASSO, *et al.*, 2010; HODGKINSON e TATAM, 2013).

Entretanto, a capacidade de cobertura espectral e sintonização, de um QCL-DFB, ainda são limitadas, principalmente, na região de 3 a 4 μm (SIGRIST, BARTLOME, *et al.*, 2008; ROBERT, CAPASSO, *et al.*, 2010; HODGKINSON e TATAM, 2013).

O laser do tipo *Interband Cascade Laser* (ICL) cobre uma faixa espectral de interesse para espectroscopia 2,5 a 4,4 μm . Contudo, como é relativamente novo, poucos sistemas de detecção empregam esse tipo de laser. O princípio de operação do ICL pode ser considerado um híbrido do laser de diodo

convencional com o QCL e a potência é da ordem de dezenas de mW (HODGKINSON e TATAM, 2013).

Outra opção de fonte de radiação sintonizável na região do IV-médio é o Oscilador Paramétrico Óptico (OPO). Com princípio de funcionamento baseado em efeitos não lineares em cristais, dentre eles o *Difference Frequency Generation* (DFG) é uma promissora fonte de luz, pois possui uma característica muito importante que difere de todos os lasers citados, a larga faixa espectral em um único sistema. Dependendo do tipo do cristal, radiações com comprimento de onda na faixa de 1,2 a 20 μm podem ser alcançadas (PETROV, 2012).

A Figura 1.9 mostra uma relação das principais fontes de radiação com coberturas espectrais no IV ($> 1\mu\text{m}$) que podem ser empregadas na detecção das moléculas apresentadas na Figura 1.8. Além disso, são relacionados os principais fornecedores. As setas indicam as atividades de pesquisa no sentido de ampliação da faixa espectral (HODGKINSON e TATAM, 2013).

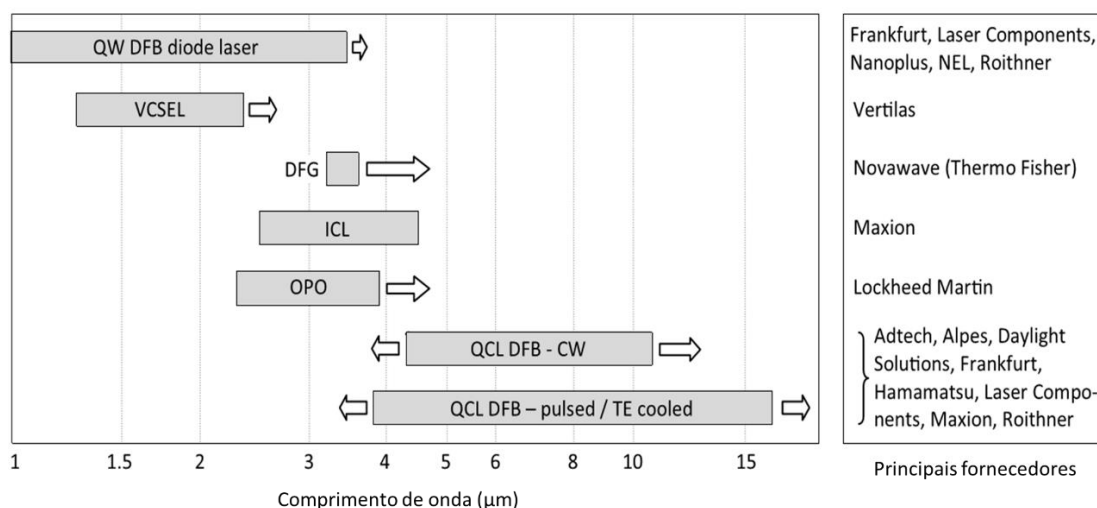


Figura 1.9 – Principais fontes de radiação de estado sólido com as respectivas faixas espectrais e principais fornecedores (HODGKINSON e TATAM, 2013).

CAPÍTULO 2

Montagem e Caracterização de um Sensor Fotoacústico Compacto para Detecção Sensível de Amônia

2.1 - Introdução

A detecção de NH_3 em baixas concentrações é fundamental em diversos setores. Na indústria de semicondutores, por exemplo, a presença de NH_3 em níveis de traços é suficiente para reduzir o desempenho de processos litográficos (MACDONALD, CLECAK, *et al.*, 1991).

Na medicina, o NH_3 é um biomarcador e sua concentração na respiração humana (0,25 e 2,9 ppmv) está relacionada a doenças renais e asma. Estudos sugerem que o monitoramento dessas concentrações em tempo real deve ser utilizado como diagnóstico médico para determinar a eficácia do tratamento de hemodiálise (NARASIMHAN e GORDON, 2001).

Um sensor para essa finalidade deve atender alguns requisitos como alta sensibilidade, seletividade, rápido tempo de resposta e ser compacto. Essa última característica possibilita a realização de medidas fora do ambiente de laboratório.

Devido à natureza polar da molécula de NH_3 , os processos de adsorção/desorção (A/D) podem ser um fator limitante para o sistema de detecção. A EF pode ser empregada nesses estudos. Contudo, alguns procedimentos devem ser realizados como a utilização de materiais não adsorventes como o Teflon® para as paredes da célula fotoacústica, tubos e conexões. Além disso, o aquecimento da célula fotoacústica e o aumento do fluxo de amostra auxiliam na redução do processo de A/D, diminuindo o tempo de resposta do na detecção (SCHMOHL, MIKLÓS e HESS, 2002).

2.2 - Objetivos

Neste capítulo, será apresentada e discutida a montagem e caracterização de um espectrômetro fotoacústico compacto para detecção NH_3 em ppbv. Essa montagem foi realizada no *Fraunhofer-Institut für Bauphysik – IBP*, em Stuttgart, na Alemanha durante um período de 6 meses de estágio de doutoramento sanduíche.

O sistema consiste, basicamente, de uma célula fotoacústica diferencial compacta e um laser QW-DFB, e foi testado nas configurações de única e dupla passagem de radiação, utilizando dois tipos de modulação, em amplitude (MA) e em comprimento de onda (MCO).

Com o objetivo de otimizar a sensibilidade na detecção de NH_3 , escolhemos a melhor configuração para obter o valor da concentração mínima detectável, ou seja, o limite de detecção do sistema.

Avaliamos o efeito de A/D nas superfícies internas da célula fotoacústica pela análise do tempo de resposta do sistema para diferentes fluxos de injeção de amostra.

Além disso, estudamos a seletividade do sistema sob diferentes condições de pressão através da análise de resolução espectral e as possíveis interferências de moléculas de CO_2 e H_2O na detecção de NH_3 .

2.3 - Tipos de Modulação

A modulação da radiação incidente em uma determinada frequência f é necessária, pois os efeitos de absorção molecular e a posterior geração de ondas acústicas ocorrerão na mesma frequência f que coincide com um dos modos de ressonância da célula.

O sinal fotoacústico é gerado pela variação periódica na intensidade de absorção molecular que pode ser obtida através de diferentes tipos de modulação da radiação incidente, dentre eles, a modulação em amplitude (MA), em comprimento de onda (MCO) (SIGRIST, 1994).

2.3.1 – Modulação em Amplitude – (MA)

A MA consiste na variação periódica da potência do laser. O procedimento para obter essa modulação depende do tipo de fonte de radiação utilizada. No caso do laser QW-DFB, a variação de potência é obtida por meio da modulação da corrente de injeção. Produzindo, desta forma, oscilações na potência entre o nível zero e máximo, como se o laser fosse ligado e desligado periodicamente. Para obter um espectro fotoacústico, uma variação contínua de temperatura é realizada simultaneamente.

Uma representação esquemática desse tipo de modulação pode ser observada nas Figuras 2.1 (a) e (b).

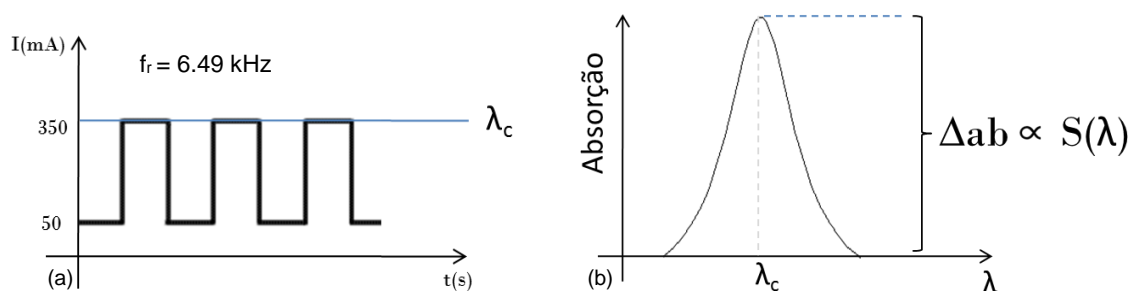


Figura 2.1 - (a) Exemplo de modulação em amplitude na frequência f_r de 6.49 kHz com limiar de emissão de radiação de 50 mA e máxima corrente de 350 mA, para o laser QW-DFB utilizado nos experimentos. (b) Espectro de absorção molecular arbitrário.

No exemplo acima, o comprimento de onda central (λ_c) é obtido pela temperatura média de funcionamento do laser. O Δ_{ab} indicado na Figura 2.1 (b) representa a variação na absorção molecular que é proporcional a intensidade do sinal fotoacústico gerado.

A MA utiliza a maior variação de potência fornecida pelo laser gerando um sinal $S(\lambda)$ mais intenso quando comparado com a MCO. Entretanto, o aumento do Bg devido à absorção de radiação pelas paredes e janelas da célula pode representar um fator limitante à sensibilidade do sistema, visto que este é sensível à variação de potência.

2.3.2 – Modulação em Comprimento de Onda - (MCO)

A MCO combinada à detecção harmônica é um dos métodos mais efetivos na redução do Bg do sistema fotoacústico, uma vez que as paredes e janelas da célula possuem bandas largas de absorção, isto é, são pouco seletivas ao comprimento de onda e mais sensíveis à variação de potência (MIKLÓS, BOZÓKI, *et al.*, 1994; SHILT e THÉVENAZ, 2006).

Alguns lasers como o QW-DFB permitem a variação do comprimento de onda pela injeção de uma corrente modulada de baixa amplitude, sendo a forma de onda senoidal, a mais utilizada. Com o objetivo de aumentar a sensibilidade do sistema, outras formas de onda são reportadas na literatura como quadrada, triangular, quadrada modificada e composição de funções (PILGRIM e BOMSE, 2003). Contudo, a melhor forma de onda para se modular um sistema depende do perfil do espectro de absorção (J.P.BESSON, 2005).

A descrição do modelo teórico da MCO foi primeiramente discutida na literatura, em 1965 (ARNDT, 1965). Posteriormente, em 1993, foram estudados modelos mais complexos, considerando a influência da MA na MCO (PHILIPPE e HANSON, 1993).

Para o caso de uma forma de onda senoidal, o comprimento de onda instantâneo $\lambda(t)$ do laser pode ser representado por:

$$\lambda(t) = \lambda_c + \lambda_0 \cos(2\pi f t) \quad (7)$$

onde λ_0 representa a amplitude de modulação, em unidades de comprimento de onda e f a frequência de oscilação. Um diagrama esquemático do processo de MCO é mostrado na Figura 2.2.

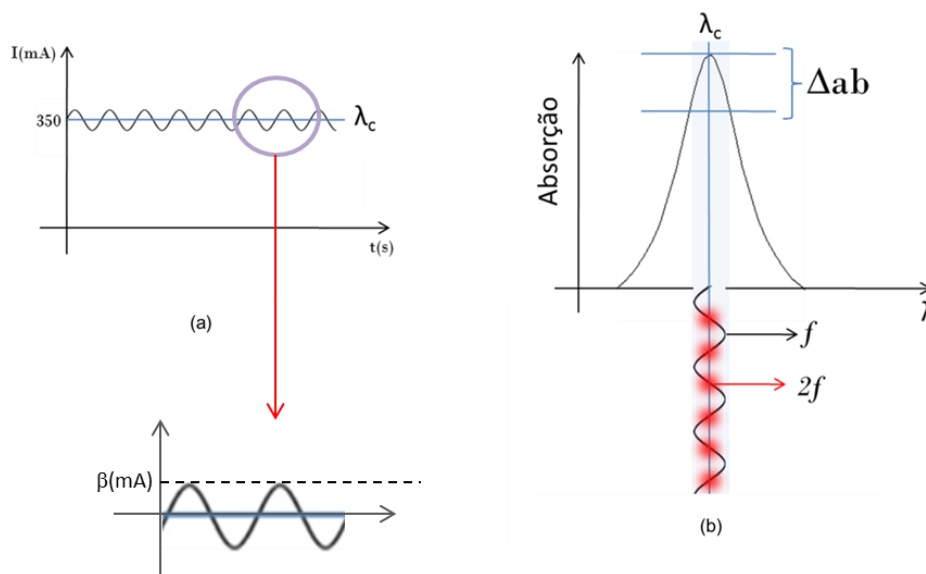


Figura 2.2 - (a) Exemplo de uma senóide de baixa amplitude, adicionada a um nível máximo DC de 350 mA, para o laser QW-DFB utilizado nos experimentos. (b) Influência da modulação num espectro de absorção molecular arbitrário.

Na Figura 2.2 (a) observamos que na MCO há sempre radiação incidente na célula fotoacústica e o comprimento de onda é quem oscila no tempo. A variável β é chamada de amplitude de modulação da corrente. Em comparação com a MA, vemos que o valor de Δ_{ab} é menor assim como o sinal fotoacústico.

Devido a não linearidade do perfil de absorção molecular, esse tipo de modulação gera uma absorção síncrona produzindo ondas de pressão na frequência f e nos seus harmônicos nf ($n = 1, 2, 3$, etc.). O sinal resultante pode ser demodulado por um detector sensível a fase (Lock-in) na frequência f ou em seus harmônicos (PENG, ZHANG, *et al.*, 2009).

A Figura 2.2 (b) mostra o caso em que o comprimento de onda médio da modulação coincide com o λ_c . Nesse instante, a cada ciclo completo de oscilação na frequência f , a radiação passa pelo máximo de absorção duas vezes, fazendo com que a componente $2f$ seja dominante (PILGRIM e BOMSE, 2003). Portanto, para otimizar a detecção harmônica, a frequência de modulação é ajustada para $f = f_r/n$.

A modulação da corrente e a conseqüente variação na potência ocorrem na frequência f . Uma vez que o Bg possui banda larga de absorção, isto é, ele é mais sensível à potência do que ao comprimento de onda, este é gerado na

mesma frequência f . Pela demodulação do sinal a partir de $2f$, o B_g pode ser efetivamente reduzido, aumentando a sensibilidade do sistema (PENG, ZHANG, *et al.*, 2009).

Na literatura, os harmônicos mais utilizados são $1f$ e $2f$ e para baixas amplitudes de modulação, a forma do espectro fotoacústico gerado por esses harmônicos são proporcionais a primeira e segunda derivada do perfil de absorção molecular, respectivamente (FEHÉR e MARTIN, 1995).

2.4 – Montagem Experimental

Um diodo laser QW-DFB (EM4 E0038143) com faixa de temperatura de 20 a 40°C, corrente de operação de 50 a 500 mA e potência máxima de 100 mW, centrada no comprimento de onda de 1532,68 nm foi utilizado nesse experimento. O laser é montado em um suporte *butterfly* (Thorlabs, LM 1452) e é diretamente acoplado a uma fibra óptica (PM 250) de diâmetro interno 8 μm que pode ser conectada diretamente na célula fotoacústica, eliminando assim, o processo de alinhamento do feixe. Com o auxílio de um controlador (Melles Griot, 06 DLD 103) é possível ajustar a corrente e a temperatura do laser QW-DFB. As Figuras 2.3 (a) e (b) mostram o compacto laser QW-DFB utilizado e na Figura 2.4 a curva de potência do laser para uma temperatura de 25°C.

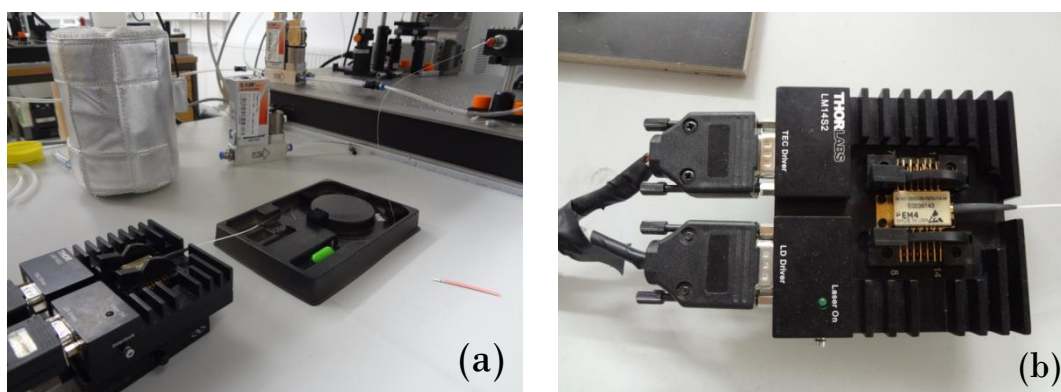


Figura 2.3 - (a) laser QW-DFB acoplado à fibra óptica conectada diretamente à célula fotoacústica. (b) Foto do laser acoplado a montagem “*butterfly*”.

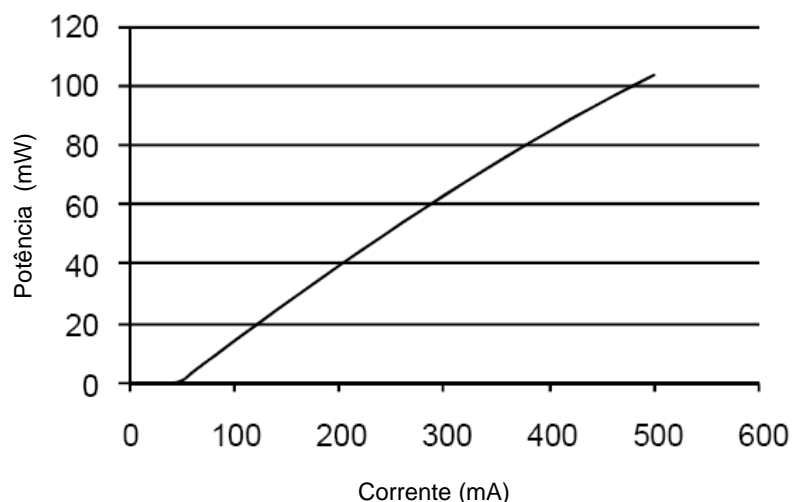


Figura 2.4 - Curva de potência por corrente de operação do laser QW-DFB para uma temperatura de 25°C.

Pela curva de potência do laser, observamos que 50 mA é a corrente mínima, o limiar para emissão de radiação. Por segurança, a corrente máxima utilizada nos experimentos foi de 350 mA.

Utilizamos a célula fotoacústica compacta (6,6 cm x 5,4 cm x 3,0 cm), mostrada na Figura 1.3, cuja descrição foi apresentada na seção 1.3. As janelas ópticas são de CaF_2 e cada ressonador possui um microfone (Knowles Electronics, TM 24547-C36) localizado exatamente na metade do comprimento. Além de possibilitar o acoplamento direto do colimador⁸, a célula possui um suporte para o acoplamento de espelhos que permitem a dupla passagem de radiação pela célula. Dois tipos de espelhos foram utilizados, um plano e outro esférico côncavo de distância focal 4 cm.

A Figura 2.5 (a) ilustra o sistema interno da célula em configuração de dupla passagem e o posicionamento do colimador e a Figura 2.5 (b) uma foto mostrando o suporte para o espelho.

⁸ Dispositivo óptico utilizado para diminuir a divergência do feixe de laser.

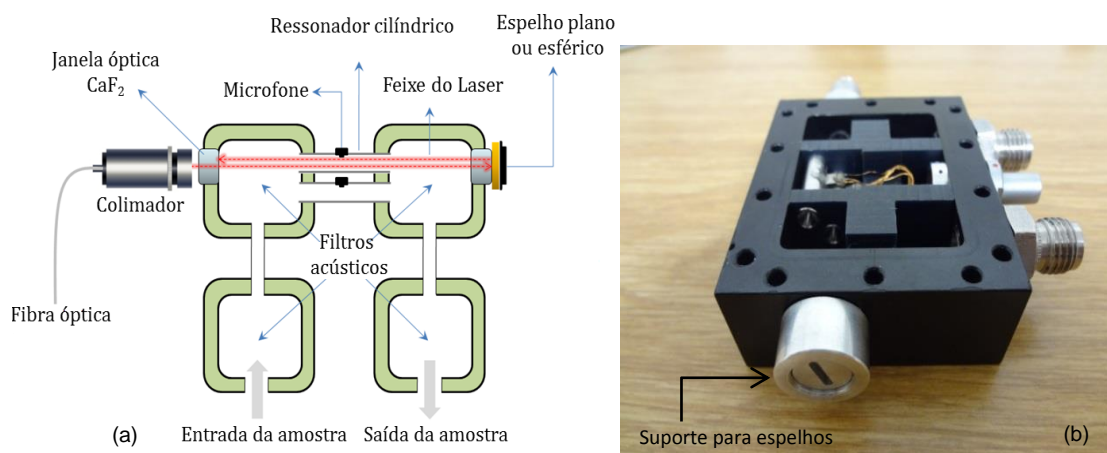


Figura 2.5 - (a) Esquema interno da célula fotoacústica em configuração de dupla passagem (b) Foto da célula com o acoplador de espelhos.

Utilizamos um amplificador Lock-in (Stanford Research Systems, SR850) em modo de entrada diferencial para análise do sinal fotoacústico usando detecção sensível à fase com constante de tempo de 300 ms. O Lock-in foi conectado ao controlador do laser e a um computador por meio de uma conexão GPIB (General Purpose Interface Bus). Os dados experimentais foram coletados usando o software LabVIEW 8.6. O arranjo experimental do espectrômetro fotoacústico utilizado é mostrado na Figura 2.6.

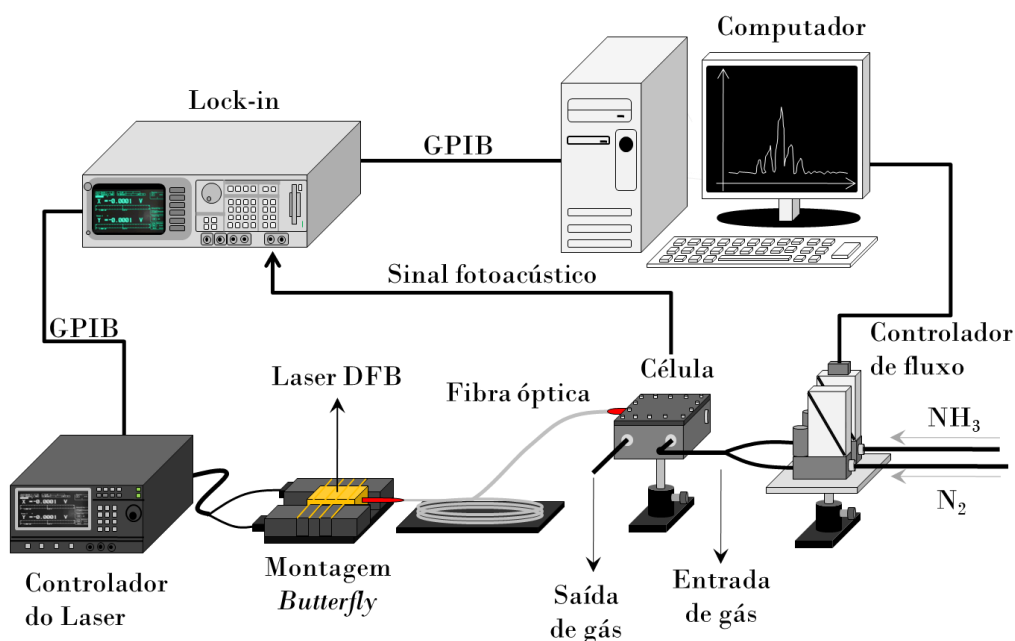


Figura 2.6 - Arranjo experimental do espectrômetro fotoacústico utilizado.

As amostras foram preparadas e injetadas no sistema, usando controladores de fluxo (EL-Flow Bronkhorst, F201CV-200 and F201CV-050) com fluxo máximo de 200 e 50 sccm (centímetro cúbico por minuto), respectivamente.

2.5 – Procedimento Experimental

Dois métodos de modulação foram empregados para otimizar a detecção de NH_3 em níveis de ppbv, a MA e MCO.

Para a MA, usamos o modo interno do controlador do laser e a intensidade da radiação foi modulada pela variação periódica da corrente entre dois níveis 50 mV e 350 mV, que corresponde a uma potência média de 70 mW para única passagem de radiação e, aproximadamente, 140 mW, na configuração de dupla passagem, para ambos os espelhos testados.

A MCO foi obtida variando periodicamente a corrente de injeção com uma onda senoidal. Como a amplitude de modulação da forma de onda, β , pode ser alterada, seis níveis foram testados (1,67; 3,33; 4,97; 6,59; 8,20 e 9,79 mA). Desta forma, com o auxílio do Lock-in, análises harmônicas do sinal em 1f e 2f foram realizadas.

Uma análise sobre a forma dos espectros fotoacústicos em pressões abaixo da atmosférica foi realizada. Para a redução de pressão, foram utilizados um manômetro metálico para medir pressões negativas, uma válvula do tipo abre/fecha (V_1), uma válvula de regulação de fluxo (V_2), uma bomba mecânica e um recipiente que serviu de reservatório de ar, amortecendo as oscilações de pressão geradas pela sucção alternada da bomba mecânica. O sistema é mostrado na Figura 2.7.

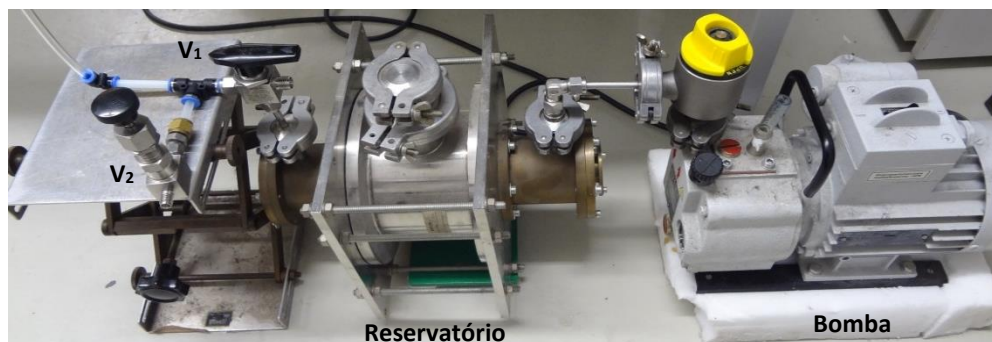


Figura 2.7 - Montagem utilizada para a redução de pressão na célula fotoacústica.

Para a realização dos experimentos, amostras de gases certificados foram adquiridas do grupo Linde Gas. Foram utilizados dois cilindros contendo 50 ppmv e 1000 ppmv de NH_3 diluído em N_2 , e outros dois de N_2 e CO_2 puros.

2.6 – Resultados e Discussões

2.6.1 – Resultados com a MA

A performance do espectrômetro fotoacústico na detecção de NH_3 foi avaliada utilizando, primeiramente, a MA. Para isso, obtivemos um espectro do sinal fotoacústico de uma amostra de 1000 ppmv de NH_3 com fluxo de 200 sccm, utilizando a dupla passagem com o espelho esférico e a modulação em amplitude na região espectral de 1531,0 nm a 1532,8 nm. Comparamos o resultado obtido com o espectro de absorvância de 1 ppmv de NH_3 a 25°C, da base de dados PNNL. Os espectros normalizados pelas respectivas máximas intensidades são mostrados nas Figuras 2.8 (a) e (b).

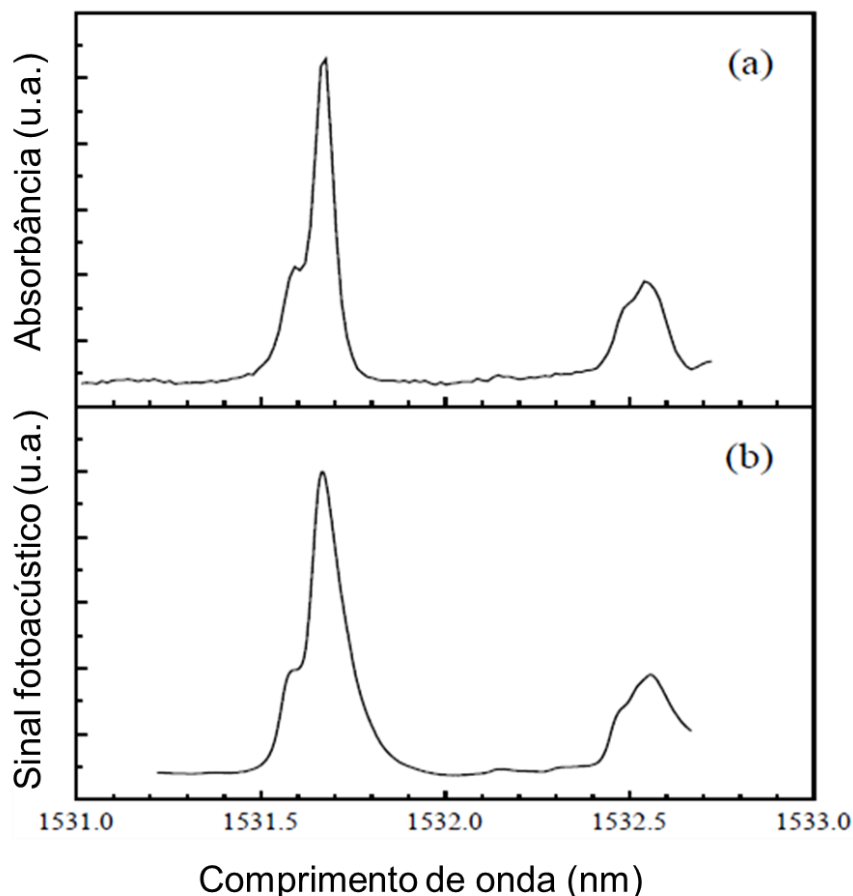


Figura 2.8 - (a) Espectro normalizado de absorvância de NH_3 1ppmv obtido no PNNL. (b) Espectro do sinal fotoacústico normalizado para 1000 ppmv de NH_3 .

A boa correlação entre o espectro fotoacústico obtido em função da temperatura do laser com o espectro da base de dados PNNL, possibilitou a identificação das estruturas e a conversão de temperatura para comprimento de onda.

O alargamento observado no espectro fotoacústico em comparação com o da absorvância é devido, principalmente, à diferente condição de pressão da amostra. A base de dados PNNL obtém o espectro final através de uma composição de 12 espectros em diferentes condições de pressão, abaixo da atmosférica, variando entre 0,11 e 7,37 kPa (SHARPE, JHONSON, *et al.*, 2004).

Com o objetivo de estudar a influência da pressão, nove espectros fotoacústicos obtidos com pressões variando entre 21,3 e 101,3 KPa, foram

coletados para uma amostra de 1000 ppmv de NH_3 , utilizando a MA e o espelho esférico. Os resultados são mostrados na Figura 2.9.

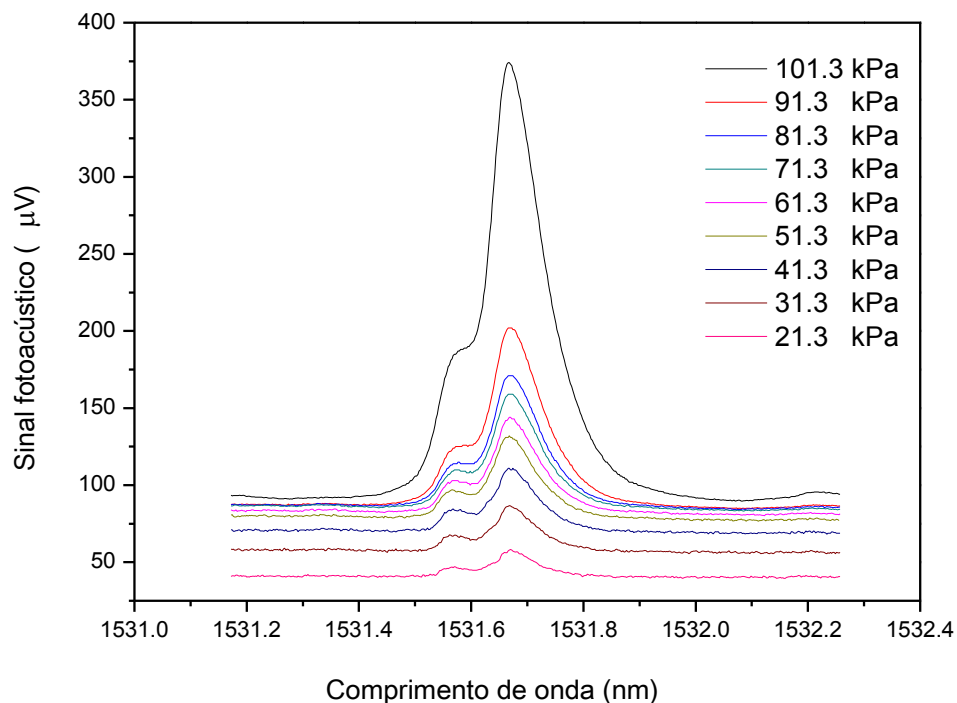


Figura 2.9 - Espectros fotoacústicos de 1000 ppmv de NH_3 sob diferentes condições de pressão.

Observamos, na Figura 2.9 que o sinal fotoacústico diminui e as duas estruturas de absorção ficam mais definidas à medida que a pressão é reduzida, indicando maior resolução espectral.

Para uma análise mais detalhada, as Figuras 2.10 (a), (b) e 2.11 (a) e (b) mostram, respectivamente, o comportamento do sinal fotoacústico, a largura à meia altura, utilizando o perfil de Lorentz como ajuste, e o Bg.

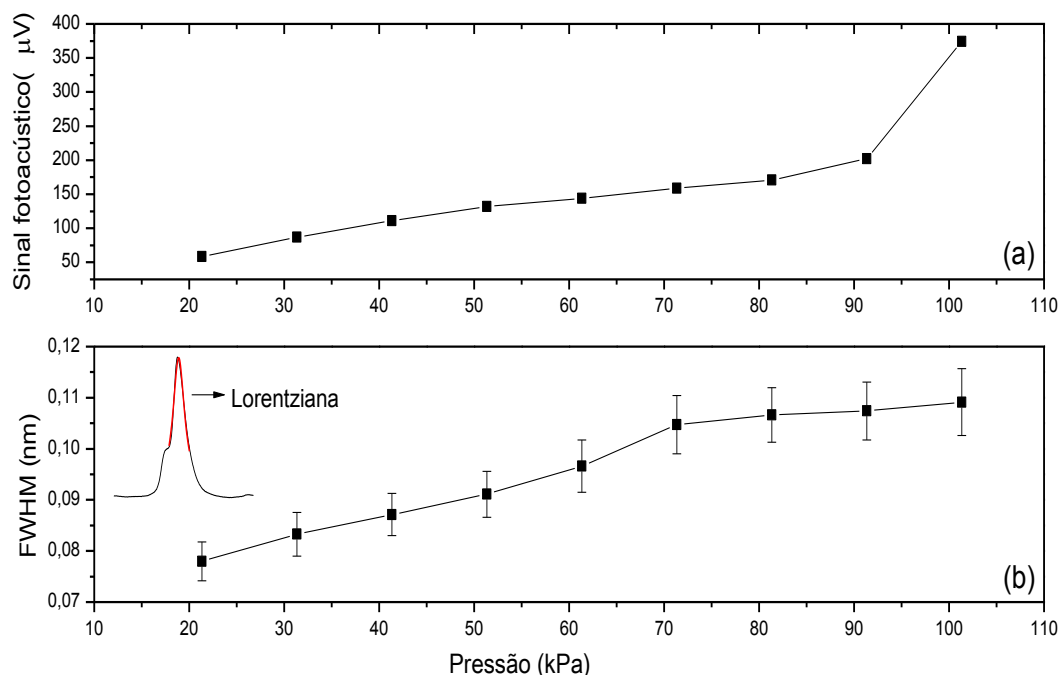


Figura 2.10 - (a) Amplitude do sinal fotoacústico e (b) o parâmetro FWHM de largura com a variação de pressão.

O espectro em 101,3 kPa foi obtido com o sistema de redução de pressão, desconectado. Os demais espectros foram obtidos, reduzindo a pressão em passos de 10 kPa. A diminuição do sinal fotoacústico apresenta uma tendência aproximadamente linear na faixa de 21,3 a 91,3 kPa.

A redução anormal do sinal fotoacústico antes (101,3 kPa) e depois (91,3 kPa) de ligar a bomba, significa, possivelmente, que todas as pressões medidas, inferiores a atmosférica, eram ainda menores, acarretando em uma medida superestimada da pressão devido a um erro sistemático. Esse erro pode ser resolvido utilizando reguladores de pressão e manômetros digitais para uma aferição mais precisa.

Em relação largura de linha, observamos pela Figura 2.10 (b) que o parâmetro FWHM cresce à medida que a pressão aumenta. Esse efeito é conhecido na literatura como alargamento por pressão (MIKLÓS, HESS e BOZÓKI, 2001). A redução do parâmetro FWHM permite obter espectros com melhor resolução, conferindo melhor seletividade ao sistema.

Os espectros do Bg do sistema foram coletados utilizando um fluxo de 200 sccm de N₂ e o espelho esférico. Como o N₂ não absorve radiação no IV, o sinal obtido é devido, principalmente, ao aquecimento das janelas e paredes do tubo ressonante. Para essa medida, o comprimento de onda do laser foi mantido no máximo de absorção de NH₃ e as médias e os desvios padrão foram calculados sobre 400 pontos. Uma outra forma de obter o Bg do sistema seria a medida do espectro do Bg em função do comprimento de onda. Como esses dois métodos geram backgrounds similares, optamos por fixar o comprimento de onda no máximo central. Os resultados obtidos são mostrados nas Figura 2.11 (a) e (b).

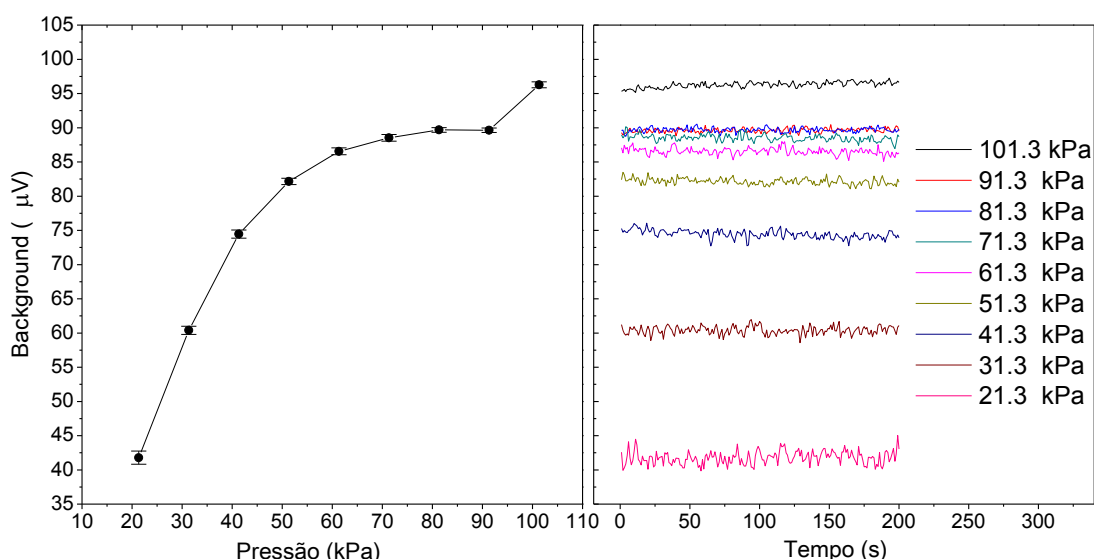


Figura 2.11 - (a) Média e desvio padrão do Bg e (b) sinal do Bg em função do tempo.

Observamos, nas Figuras 2.11 (a) e (b), que o Bg diminui com a redução da pressão na célula. O desvio padrão tem comportamento inverso, aumentando à medida que a pressão é reduzida. Como não foram utilizados reguladores de pressão, quanto menor a pressão, mais instável é o sistema, gerando uma oscilação aleatória, caracterizada pelo aumento do desvio padrão.

Em síntese, com a redução de pressão, o sinal fotoacústico, a largura de linha e o Bg diminuem, enquanto que o desvio padrão do Bg, σ_{Bg} , aumenta.

No intuito de descobrir a melhor configuração que permita maior sensibilidade na detecção, utilizamos o parâmetro R, definido pela Eq. (8):

$$R = \frac{(U(\lambda) - Bg)}{\sigma_{Bg}} \quad (8)$$

onde $U(\lambda)$ é o sinal medido pelo Lock-in, contendo Bg e ruídos. Como o ruído é pequeno, comparado ao Bg, o numerador da razão, R, é o sinal fotoacústico devido somente a absorção molecular, ou seja $S(\lambda) \approx (U(\lambda) - Bg)$. Desta forma, a melhor configuração, isto é, que permite maior sensibilidade na detecção é a que maximiza a razão R e pode ser vista na Figura 2.12.

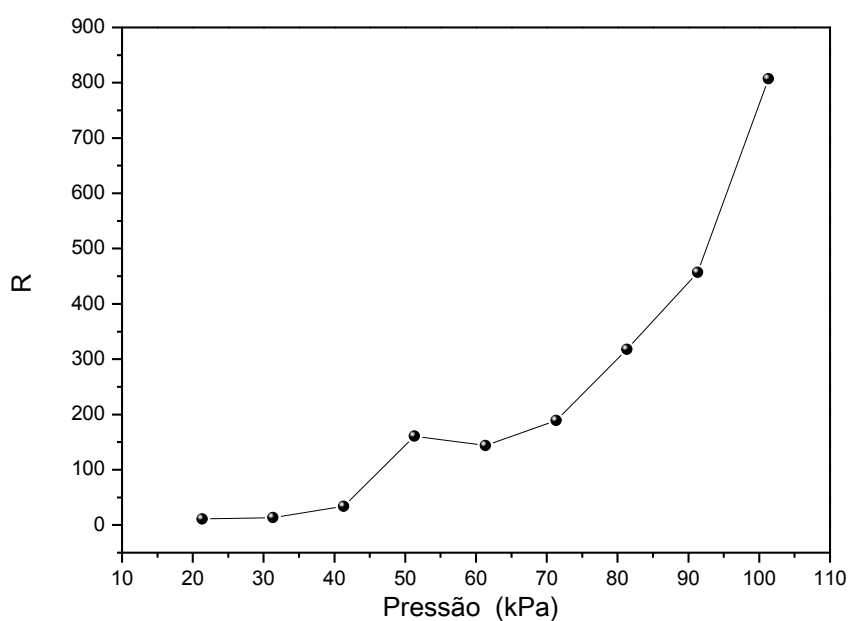


Figura 2.12 - Valor do parâmetro R para diferentes pressões.

Observamos, na Figura 2.12, que a pressão na célula que possibilita maior sensibilidade na detecção é 101,3 kPa. O aumento discreto de R na pressão de 51,3 kPa foi devido a uma pequena redução no valor de σ_{Bg} .

2.6.2 – Resultados com a MCO

O desempenho do espectrômetro fotoacústico na detecção de NH_3 , utilizando a MCO e detecção harmônica em 1f e 2f, foi avaliado. Sendo assim, o comportamento do sinal fotoacústico, a resolução espectral, o Bg e a razão R foram estudados.

Inicialmente, dois espectros de 1000 ppmv de NH_3 à pressão atmosférica, usando a dupla passagem com o espelho esférico e a amplitude de modulação $\beta = 6,59$ mA, foram obtidos. Com o objetivo de estudar as diferenças entre os espectros usando a MCO-1f e 2f, a Figura 2.13 mostra os módulos dos sinais fotoacústicos demodulados em 1f e 2f, em comparação com as derivadas de primeira (U'_{MA}) e segunda (U''_{MA}) ordem do espectro obtido com a MA em função do comprimento de onda.

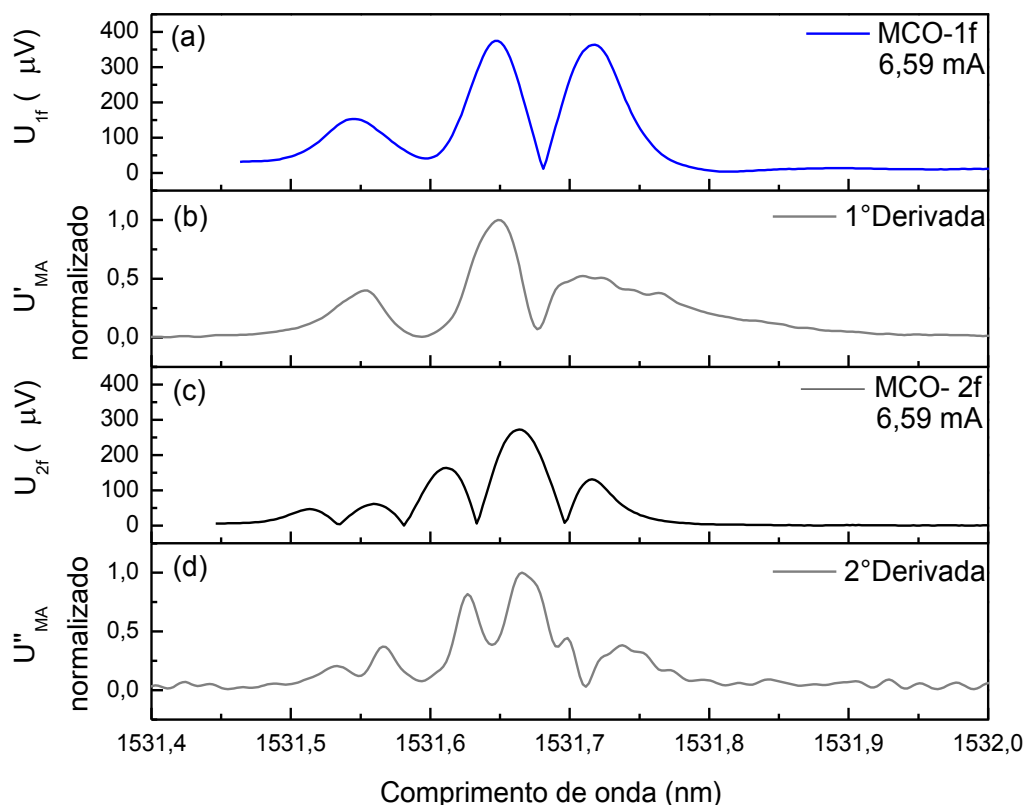


Figura 2.13 (a) O espectro do sinal fotoacústico usando MCO-1f, U_{1f} , (b) a primeira derivada do espectro fotoacústico usando a MA, U'_{MA} , (c) o espectro usando MCO-2f, U_{2f} e (d) a segunda

derivada do espectro usando a MA, U''_{MA} . As derivadas de primeira e segunda ordem foram normalizadas pela máxima intensidade.

Observamos, na Figura 2.13, que os espectros MCO 1f e 2f são, como previsto, proporcionais a primeira e a segunda derivada do perfil original de absorção, como reportado na literatura (FEHÉR e MARTIN, 1995). Além disso, os espectros (a) e (b) da Figura 2.13 mostram que a intensidade do sinal fotoacústico na MCO depende do harmônico utilizado. O sinal fotoacústico diminui para harmônicos maiores.

Para avaliar a influência de β nos espectros fotoacústicos usando a MCO 1f e 2f, seis níveis de modulação (1,67; 3,33; 4,97; 6,59; 8,20 e 9,79 mA) foram utilizados para a coleta de espectros de 1000 ppmv de NH_3 usando o espelho esférico. O módulo do sinal fotoacústico, correspondente ao máximo de cada espectro U_{1f} e U_{2f} , são mostrados na Figura 2.14.

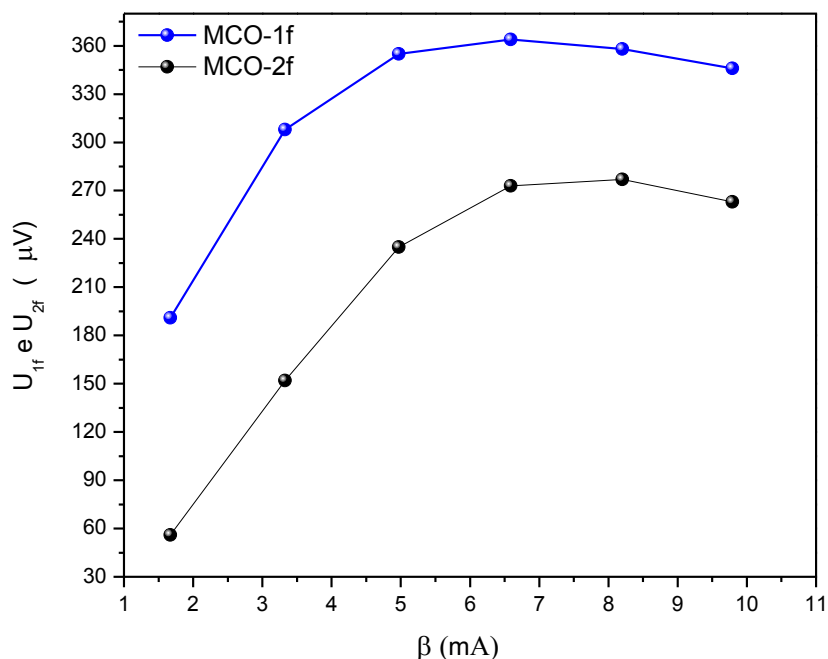


Figura 2.14 - O amplitude do sinal fotoacústico em 1f e 2f de uma amostra de 1000 ppmv de NH_3 utilizando o espelho esférico e seis valores de β .

Utilizando um fluxo de 200 sccm de N_2 , o Bg do sistema foi obtido para os harmônicos 1f e 2f nos seis níveis de modulação β e podem ser vistos na Figura 2.15.

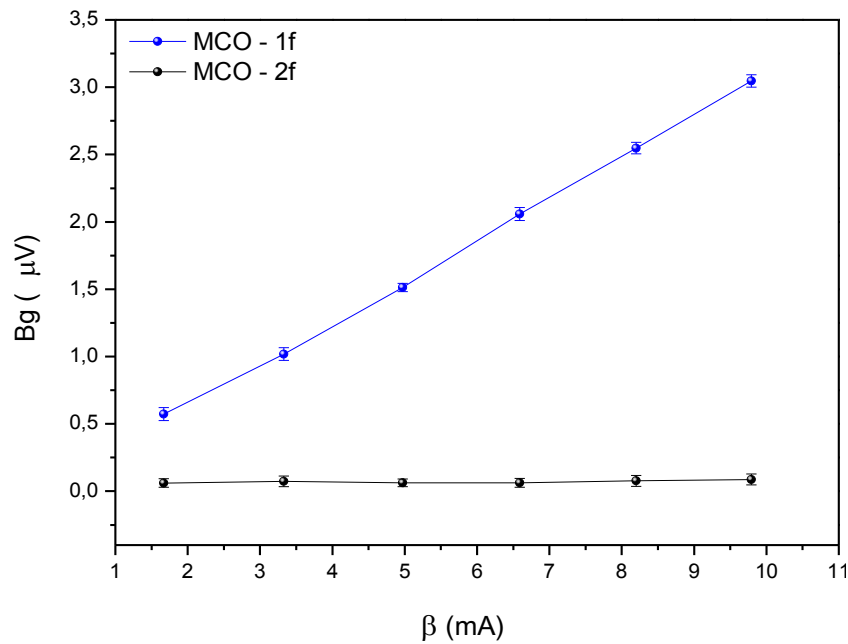


Figura 2.15 - Médias e desvios padrão sobre 200 pontos dos backgrounds do sistema utilizando a MCO 1f e 2f.

Como discutido na seção 2.3.2, a oscilação de potência originada pela contribuição residual da MA na MCO, ocorre na frequência f . Uma vez que o sinal é analisado em $2f$, o Bg do sistema pode ser efetivamente reduzido e pode ser observado Figura 2.15.

Com o objetivo de estudar a influência de β na resolução espectral do sistema, os espectros, U_{1f} e U_{2f} , foram obtidos e comparados com os espectros calculados U'_{MA} e U''_{MA} . Os resultados podem ser vistos nas Figura 2.16 (a) e (b).

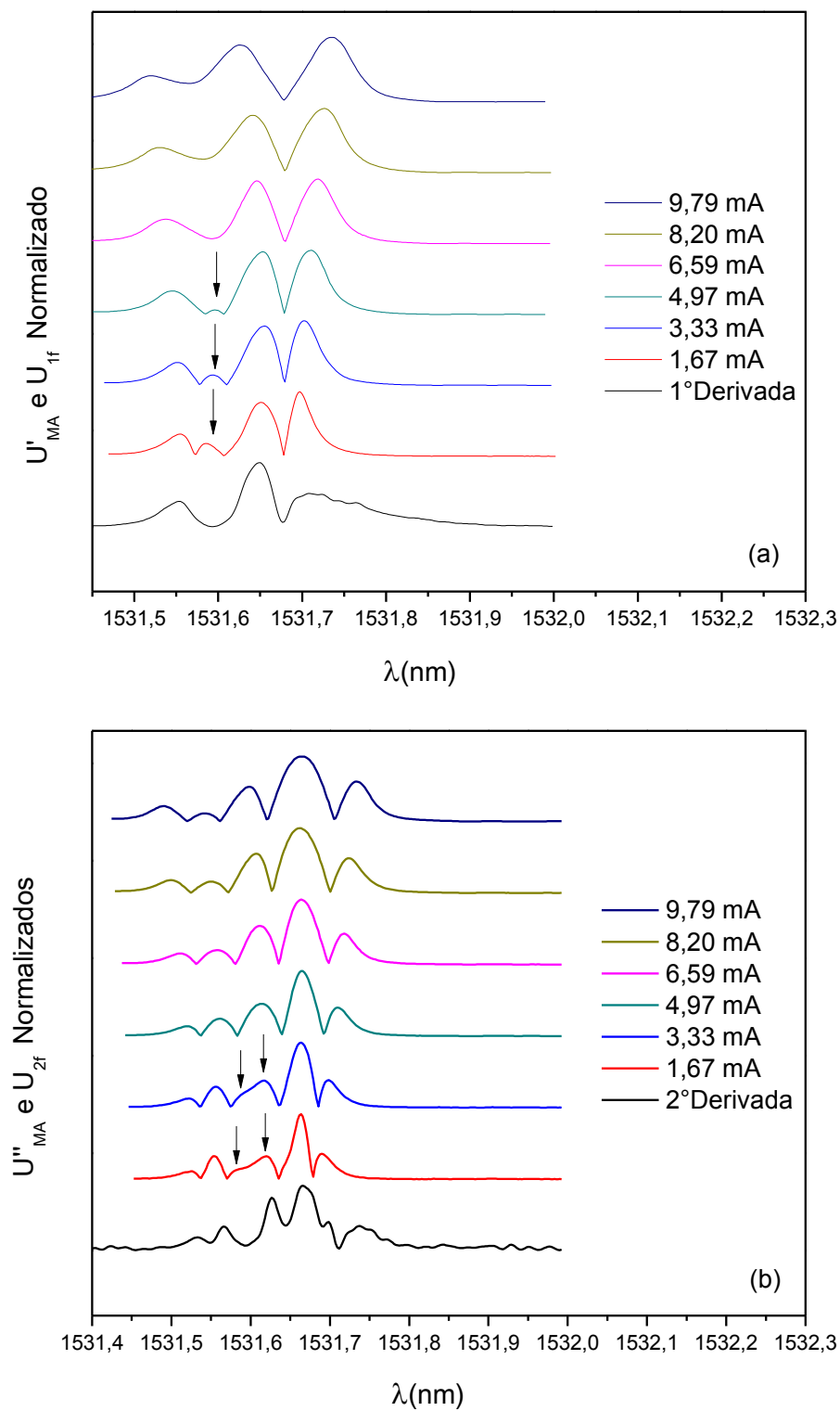


Figura 2.16 - (a) Espectros usando a MCO 1f para seis diferentes amplitudes de modulação, normalizados pela máxima intensidade e o espectro calculado U'_{MA} . (b) Espectros obtidos usando a MCO 2f normalizados pela máxima intensidade e o espectro calculado U''_{MA} .

Uma análise qualitativa das Figuras 2.16 (a) e (b), nos permite afirmar que existe um alargamento espectral que depende de β . Quanto maior a amplitude de modulação, maior é o alargamento observado.

Para ilustrar esse fato, na Figura 2.16 (a), três estruturas indicadas por setas são destacadas. Essas estruturas, obtidas em 1f e utilizando $\beta = 1,67, 3,33$ e $4,97$ mA, não são observadas no espectro U'_{MA} , e também nos espectros com $\beta > 4,97$ mA.

Na Figura 2.16 (b) destacamos nos espectros 2f, obtidos com $\beta = 1,67$ e $3,33$ mA, duas estruturas indicadas por setas que não aparecem no espectro U''_{MA} e também nos espectros com $\beta > 3,33$ mA. Portanto, o aumento de β , gera um alargamento que diminui a resolução espectral do sistema. Uma análise quantitativa do parâmetro FWHM, utilizando a curva de Lorentz, para o pico de máxima absorção dos espectros 1f e 2f, pode ser vista na Figura 2.17.

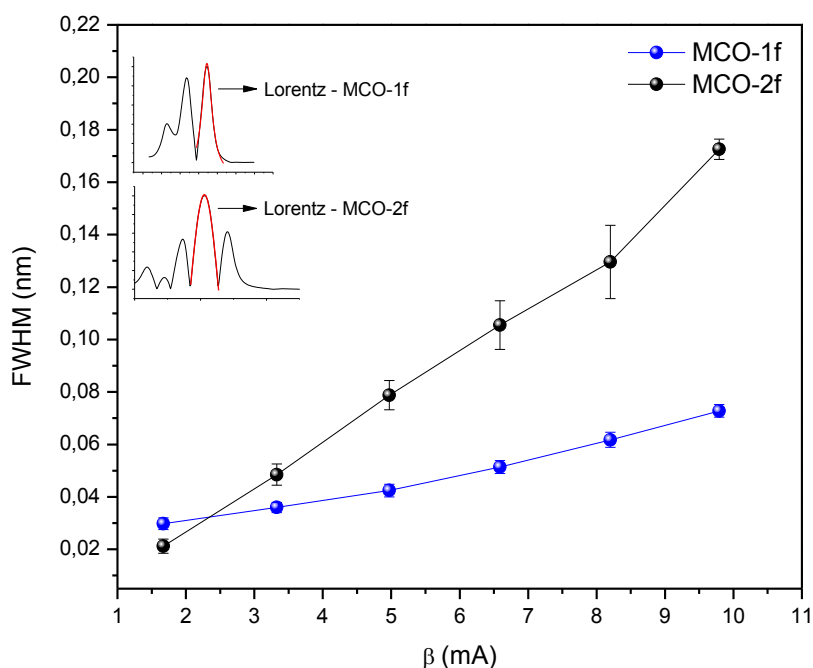


Figura 2.17 - O parâmetro FWHM obtido pelo ajuste da curva de Lorentz ao pico de maior absorção nos espectros 1f e 2f.

O cálculo do parâmetro FWHM para as curvas das derivadas U'_{MA} e U''_{MA} , seria importante, pois permitiria relacionar a resolução espectral nos dois tipos

de modulação. Entretanto, os picos de absorção que serviram como referência para o ajuste da curva de Lorentz em $1f$ e $2f$, não ficaram bem definidos no gráfico das derivadas, U'_{MA} e U''_{MA} , obtendo assim, valores não confiáveis.

Observamos na Figura 2.17, que o parâmetro FWHM tem um comportamento aproximadamente linear com β . Além disso, existe uma notável diferença nos coeficientes angulares. Utilizando um ajuste linear não mostrado no gráfico, obtemos para o gráfico de $1f$, o coeficiente de determinação $r^2_{1f} = 0,980$ e o coeficiente angular $\alpha_{1f} = 0,00185 \pm 0,00056$ nm/mA. Já para o gráfico $2f$, $r^2_{2f} = 0,998$ e $\alpha_{2f} = 0,00529 \pm 0,00034$ nm/mA. Pela análise do coeficiente angular observamos que para no segundo harmônico a resolução espectral torna-se mais sensível à variação de β .

Como discutido na seção 2.3.2, na MCO, ao modularmos a corrente do laser a uma frequência f e amplitude β , não só o comprimento de onda mas também a potência da radiação oscila na mesma frequência f . Essa variação de potência, tem o mesmo efeito da MA. Desta forma, na MCO, existe uma contribuição residual da MA proporcional ao valor de β . À medida que β aumenta, o alargamento torna-se dominante e o perfil do espectro fotoacústico na MCO perde as características de derivada, e tende a se aproximar do espectro original de absorbância (J.P.BESSON, 2005).

Para observar a mudança no perfil do espectro fotoacústico, utilizamos a MCO- $2f$ para uma amostra de 1000 ppmv de NH_3 , usando o espelho esférico. Os valores de β utilizados foram 1,67, 9,79, 50 e 150 mA. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 2.18.

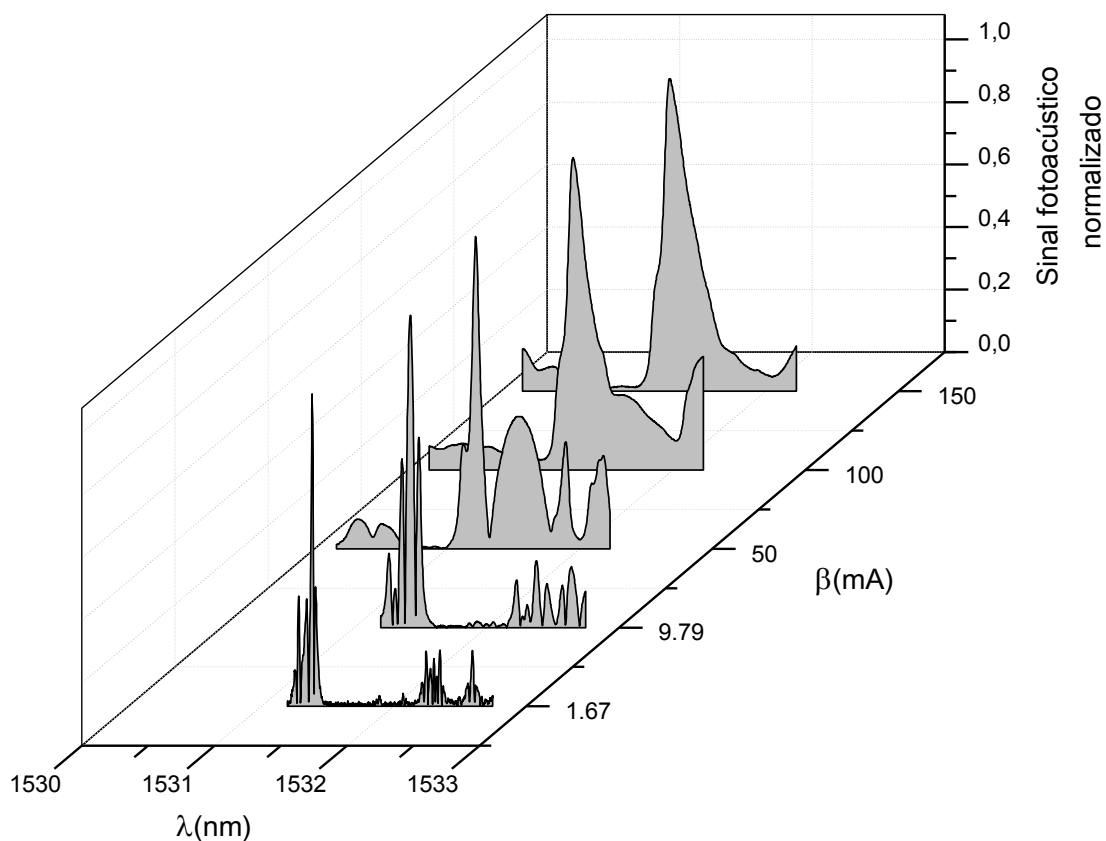


Figura 2.18 - Alargamento dos espectros fotoacústicos devido ao aumento de β . Em cada espectro, o sinal fotoacústico foi normalizado pela respectiva máxima intensidade.

Com o objetivo de otimizar a sensibilidade do espectrômetro fotoacústico na detecção de baixas concentrações de NH_3 . A razão R , que é proporcional a sensibilidade, foi calculada para diversas configurações incluindo a MA em diferentes pressões e a MCO-1f e 2f com diferentes valores de β . Para os dois tipos de modulação, foram testados os dois espelhos, esférico-côncavo e plano. Para obter o cálculo de R , foram obtidos 42 espectros de 1000 ppmv de NH_3 em fluxo de 200 sccm. O resultado pode ser visto na Figura 2.19.

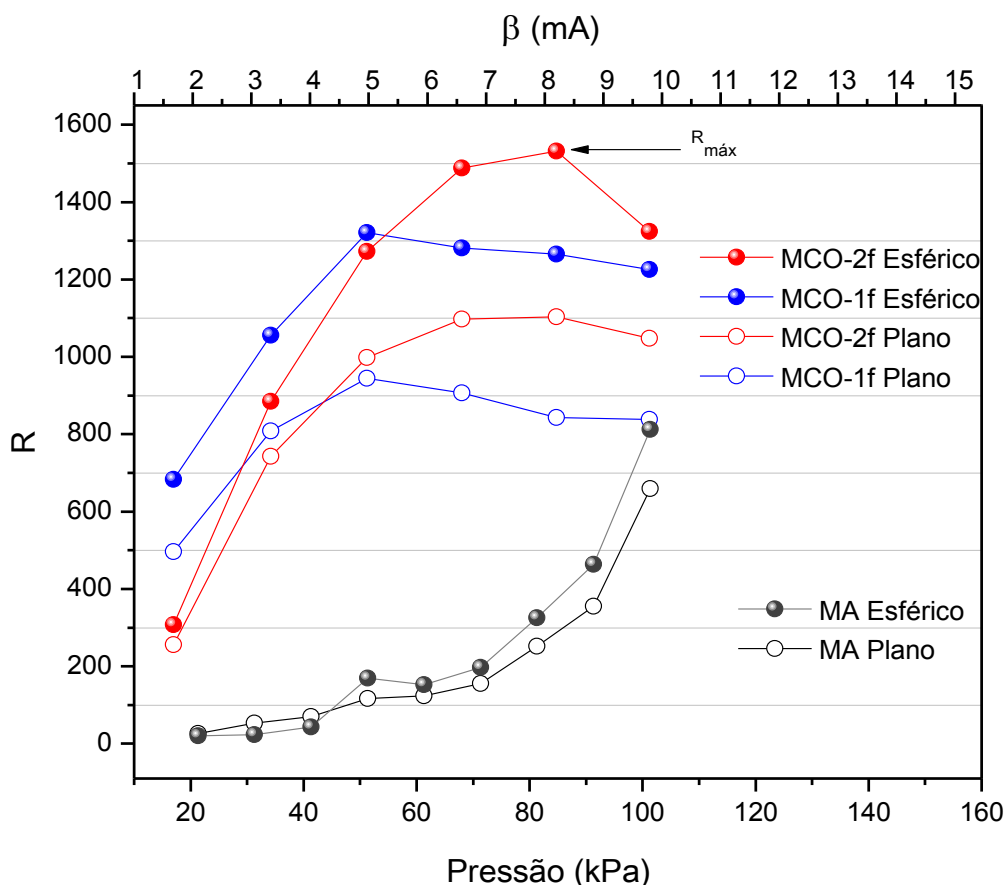


Figura 2.19 - Razão R para todas as configurações testadas nos experimentos. O eixo horizontal superior se aplica somente à MCO-1f e 2f, enquanto que o eixo horizontal inferior se aplica somente à MA.

Para melhorar a visualização, todas as configurações estão presentes no mesmo gráfico de R. Portanto, é necessário enfatizar que o eixo horizontal inferior que representa as variações de pressão, está relacionado somente a MA, enquanto que o eixo superior que representa o parâmetro β , está relacionado somente às medidas utilizando a MCO-1f e 2f.

Com base na Figura 2.19, observamos que a configuração que maximiza R é a utilizando a MCO-2f com $\beta = 8,20$ mA e o espelho esférico. Portanto, nessa configuração, o espectrômetro fotoacústico montado possui maior sensibilidade na detecção de NH_3 .

Uma vez obtida a configuração que otimiza a sensibilidade, um estudo quantitativo sobre o limite de detecção do sistema foi realizado.

Para isso, o sinal fotoacústico foi medido em diferentes concentrações de NH_3 entre 124 ppbv e 12 ppmv, obtendo desta forma, a curva de calibração do sistema. As diferentes concentrações de NH_3 foram obtidas pela diluição de 1000 ppmv de NH_3 em N_2 , com o auxílio de controladores de fluxo.

Com o objetivo de estabilizar o comprimento de onda do laser no máximo de absorção de NH_3 , 1531,66 nm, a temperatura do laser foi mantida constante em $21,98 \pm 0,02^\circ\text{C}$. A dependência do comprimento de onda com a temperatura do laser foi de $0,1 \text{ nm}/^\circ\text{C}$. Portanto, as oscilações no comprimento de onda foram $\pm 0,002 \text{ nm}$. Essa oscilação é bem pequena quando comparada a ao parâmetro FWHM ($\sim 0,130 \text{ nm}$) do pico de máxima absorção. Portanto, as oscilações do sinal fotoacústico causadas pelas flutuações do comprimento de onda foram pequenas. A Figura 2.20 mostra a cascata de diluição obtida.

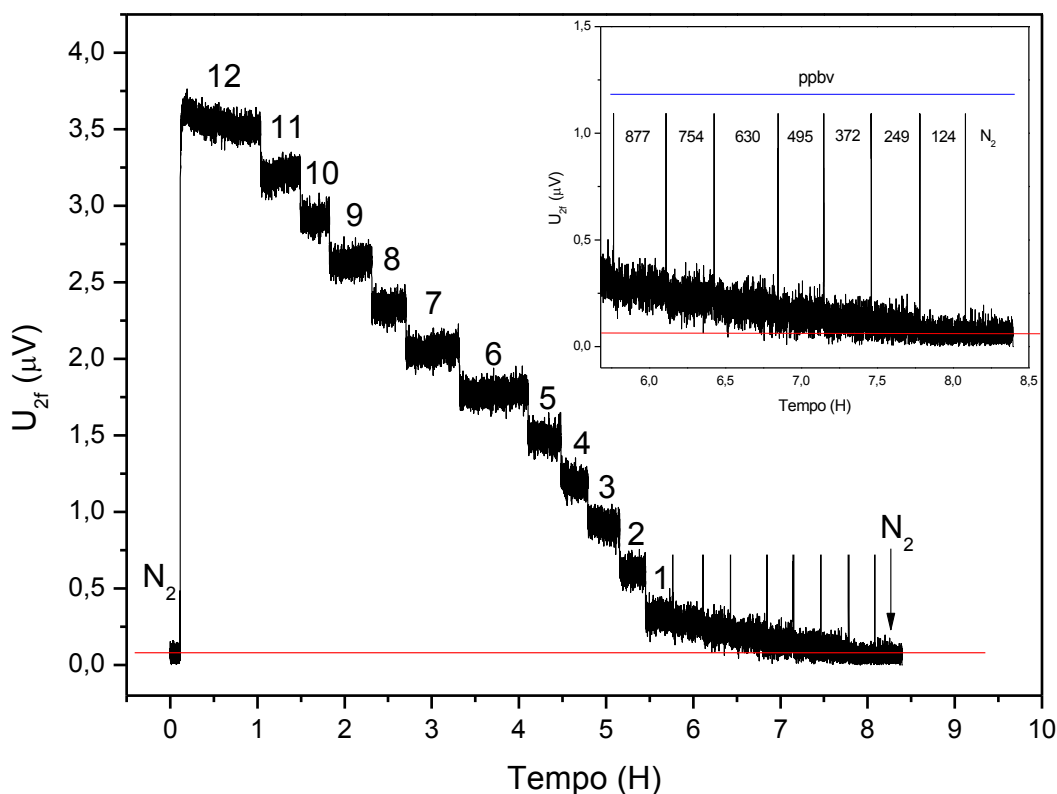


Figura 2.20 - Cascata de diluição para diferentes concentrações de NH_3 . O gráfico interno mostra a região sub-ppmv ampliada.

A polaridade da molécula de NH_3 intensifica o processo de adsorção nas superfícies internas dos tubos, conexões e da célula fotoacústica, aumentando, consideravelmente, o tempo de estabilização do sinal fotoacústico. Portanto, para garantir a esbabilidade das medidas, o tempo total do experimento foi de, aproximadamente, 8,5 horas.

O B_g é um sinal periódico que varia, geralmente, com a mesma frequência de oscilação da potência do laser. Tanto o B_g quanto o $S(\lambda)$ possuem uma diferença de fase constante θ_{B_g} e θ_S em relação ao sinal de referência do Lock-in. Desta forma, o sinal resultante U , obtido pelo Lock-in, pode ser representado por uma soma vetorial (SCHMOHL, MIKLÓS e HESS, 2002):

$$U = [S^2 + 2SB_g \cos(\theta_S - \theta_{B_g}) + B_g^2 + N^2]^{1/2} \quad (9)$$

Considerando a dependência linear do sinal fotoacústico S com a concentração da amostra c , mostrado na Eq. (3), o sinal resultante medido pelo Lock-in pode ser descrito por:

$$U = [(ac)^2 + bc + d^2]^{1/2} \quad (10)$$

onde o parâmetro a representa a sensibilidade do detector em $\mu\text{V/ppmv}$. Pela comparação das Eqs. (9) e (10), obtemos os parâmetros $b = 2aB_g \cos(\theta_S - \theta_{B_g})$ e $d^2 = (B_g^2 + N^2)$ (SCHMOHL, MIKLÓS e HESS, 2002).

Prosseguindo com a análise do limite de detecção do sistema, foram obtidas as médias e desvios padrão para cada patamar de concentração no gráfico da Figura 2.20. Um ajuste dos dados obtidos, utilizando a Eq. (10), foi realizado e o resultado é mostrado na Figura 2.21 (a). A Figura 2.21 (b) mostra a região sub-ppmv ampliada e compara os ajustes, sobre todos os pontos, usando a Eq. (10) e linear.

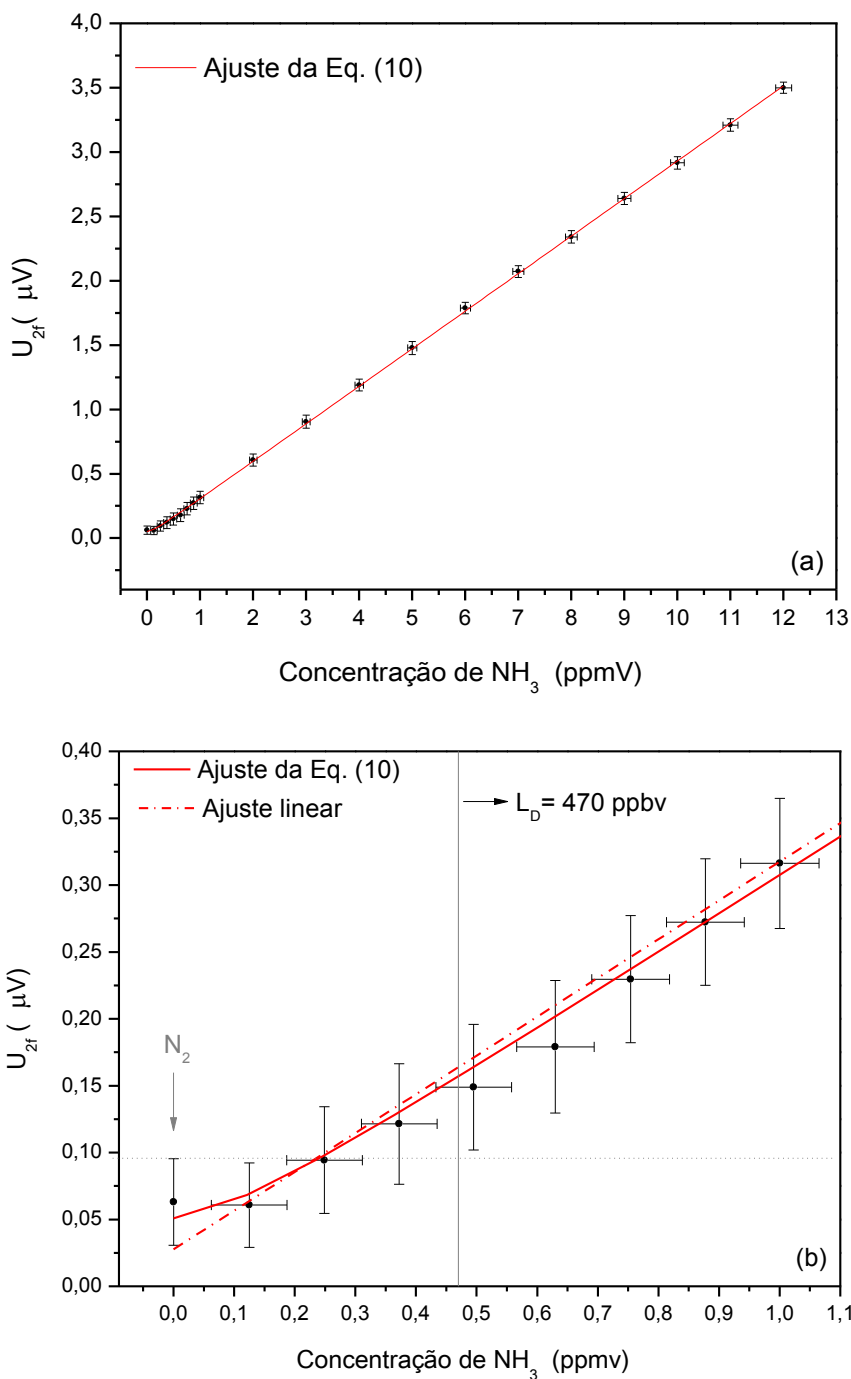


Figura 2.21 - (a) Média e desvio padrão do sinal fotoacústico em função da concentração de NH_3 de 124 ppbv a 12 ppmv com o ajuste utilizando a Eq. (10). (b) Ampliação da região sub-ppmv e comparação entre o ajuste linear e não linear para todas as concentrações.

No gráfico da Figura 2.21 (a) e (b), as barras de erro verticais correspondem a mais ou menos um desvio padrão ($\pm\sigma$) calculado sobre 500 pontos obtidos a uma taxa de 1 ponto por segundo usando o software labview. As barras de erro

horizontais estão associadas à acurácia do controlador de fluxo ($\pm 0,5\%$ da leitura somado a $\pm 0,1\%$ da escala total).

Os parâmetros do ajuste usando a Eq. (10) foram $r^2 = 0,99988$, $a = 0,29175 \pm 0,00091 \mu\text{V/ppmv}$, $b = 0,00689 \pm 0,00356 (\mu\text{V})^2/\text{ppmv}$ e $d = 0,05082 \pm 0,00807 \mu\text{V}$. Usando o ajuste linear o coeficiente de determinação $r^2 = 0,99981$, foi obtido. Com base no parâmetro r^2 , a utilização da Eq. (10) é a melhor escolha para ajustar a curva de dependência do sinal fotoacústico com concentração de NH_3 .

Algumas características da calibração devem ser destacadas, dentre elas, o pequeno desvio padrão da sensibilidade de detecção, σ_a , menor que $0,32\%$ do valor de a . Como, normalmente, $B_g \gg N$, obtemos o $d \approx B_g$. Desta forma, o parâmetro d deve ser similar ao B_g medido com N_2 . Obtivemos da Figura 2.21 (b), o valor de $0,06322 \pm 0,03238 \mu\text{V}$, que está de acordo, considerando o desvio padrão.

A média dos desvios padrão (barras verticais da Figura 2.21 (a), de todos os pontos, foi $\sigma_m = 0,04323 \pm 0,00696 \mu\text{V}$. Este valor corresponde a concentração, c_{σ_m} , de 148 ppbv, que pode ser tomada como a precisão do sistema de detecção.

O equivalente do parâmetro d , em concentração, c_d , foi 174 ppbv. Portanto, o limite de detecção do sistema, pode ser calculado por $L_D = c_d + 2c_{\sigma_m}$, obtendo o valor de 470 ppbv, que corresponde à linha vertical no gráfico da Figura 2.21 (b).

2.6.3 – Tempo de Resposta

Com a finalidade de estudar o processo de A/D de NH_3 , foi realizado um estudo do tempo de resposta do sistema. Foram analisados os tempos de subida (10% - 90%) do sinal fotoacústico para um degrau de concentração de NH_3 de 0 (N_2) a 50 ppmv, em diferentes vazões da amostra. Para essas medidas, utilizamos a mesma configuração que otimiza a sensibilidade de detecção. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 2.22 e 2.23.

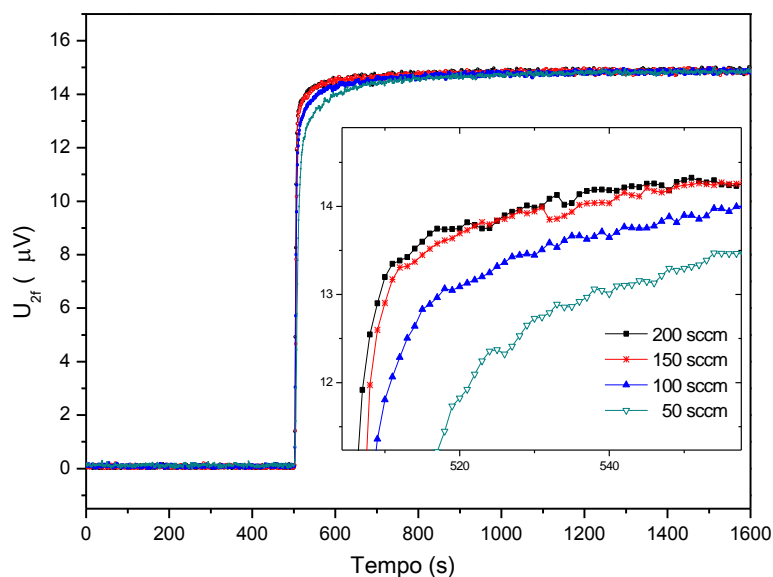


Figura 2.22 - Comparação do tempo de subida do sinal fotoacústico em função da vazão da amostra. O gráfico interno mostra uma região ampliada.

Podemos observar na Figura 2.22 que todas as quatro curvas tendem a um valor de, aproximadamente, 15 μV para 50 ppmv de NH_3 . Além disso, o tempo de subida é influenciado pelo fluxo de amostra. Quanto maior a vazão, menor é o tempo de subida e mais rápida é a resposta do sistema. Para uma análise quantitativa, utilizamos o valor de 15 μV para normalização dos espectros e o resultado em termos de porcentagem pode ser visto na Figura 2.23.

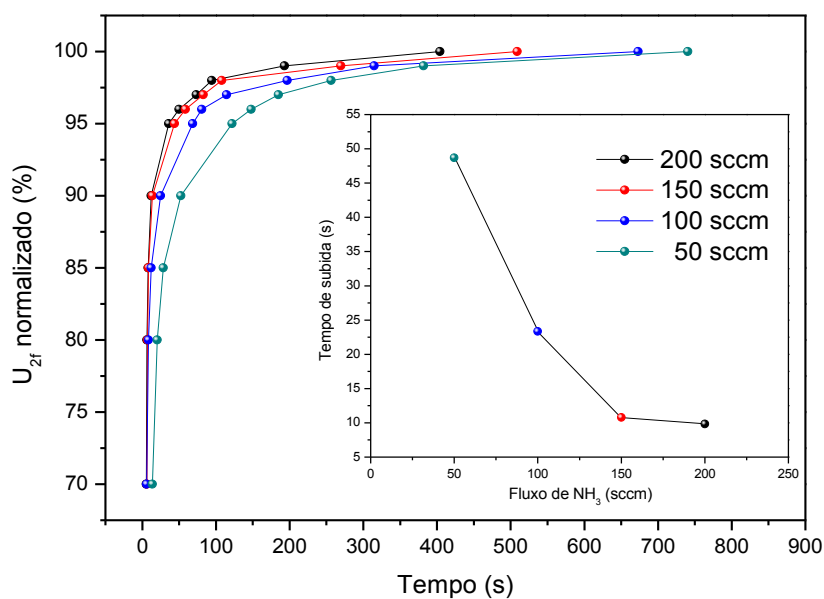


Figura 2.23 - Sinal fotoacústico normalizado expresso em porcentagem. O gráfico interno mostra os valores calculados do tempo de subida.

O gráfico da Figura 2.23, permite calcular a exatidão ou acurácia na detecção de NH_3 em função do tempo. Sendo assim, utilizando um fluxo de 200 sccm, para obter 10%, 5% e 3% de desvio em relação à concentração real, os tempos (0 - 90 %) de 12 s, 36 s e 73 s, foram necessários, respectivamente. Com o fluxo de amostra de 50 sccm, 53 s, 122 s e 185 s, seriam os tempos necessários para os mesmos valores de acurácia. Portanto, o sistema de detecção pode ser otimizado para medidas rápidas com baixa acurácia ou de alta exatidão com um longo tempo de medida.

O processo de A/D pode ser minimizado aumentando-se o fluxo de amostra. Entretanto, o uso de altas vazões pode induzir ruído adicional, reduzindo a sensibilidade na detecção. Estudos reportam, na literatura, que o efeito de A/D pode ser significativamente reduzido pelo aquecimento da célula fotoacústica entre 40 - 50 °C (SCHMOHL, MIKLÓS e HESS, 2002).

Cabe ressaltar que os cilindros ressonantes da célula fotoacústica não possuem cobertura de PTFE, o que intensifica processo de A/D. Contudo, foram obtidos os tempos de resposta (10% - 90%) de 10 s para 200 sccm e de 49 s para 50 sccm. Esses valores permitem a utilização do espectrômetro fotoacústico montado em aplicações que requerem medidas em tempo real.

2.6.4 – Influência de H_2O e CO_2 nas Medidas de NH_3

Em algumas aplicações como a detecção de NH_3 na respiração humana, além do efeito de A/D a presença de outras moléculas como H_2O e CO_2 , na amostra, pode representar um fator limitante para sistema de detecção, pois em muitos casos essas moléculas absorvem radiação na mesma faixa espectral que a molécula de interesse. Portanto, é de extrema importância obter o máximo de informações prévias sobre a amostra que se pretende analisar.

Com a finalidade de estudar a seletividade do espectrômetro fotoacústico, foi realizada uma análise qualitativa das possíveis interferências de CO_2 e H_2O na detecção de NH_3 , na faixa espectral de 1531,0 a 1533,1 nm. Para esse experimento, utilizamos a configuração MCO-2f, $\beta = 1,67$ mA e o espelho esférico. Visto que o objetivo do experimento foi estudar a seletividade,

escolhemos a menor amplitude de modulação, pois oferece melhor resolução espectral, como mostrado na Figura 2.17.

Inicialmente, foram coletados, separadamente, os espectros de 500 ppmv de NH_3 , 50 % de CO_2 e de H_2O . Na preparação das amostras, utilizamos N_2 e controladores de fluxo.

Uma amostra gasosa de H_2O , sem a presença de CO_2 , foi obtida por meio do aquecimento controlado de água a 100 °C com fluxo de N_2 como gás de arraste, obtendo desta forma, N_2 saturado com H_2O . Os espectros obtidos são mostrados na Figura 2.24.

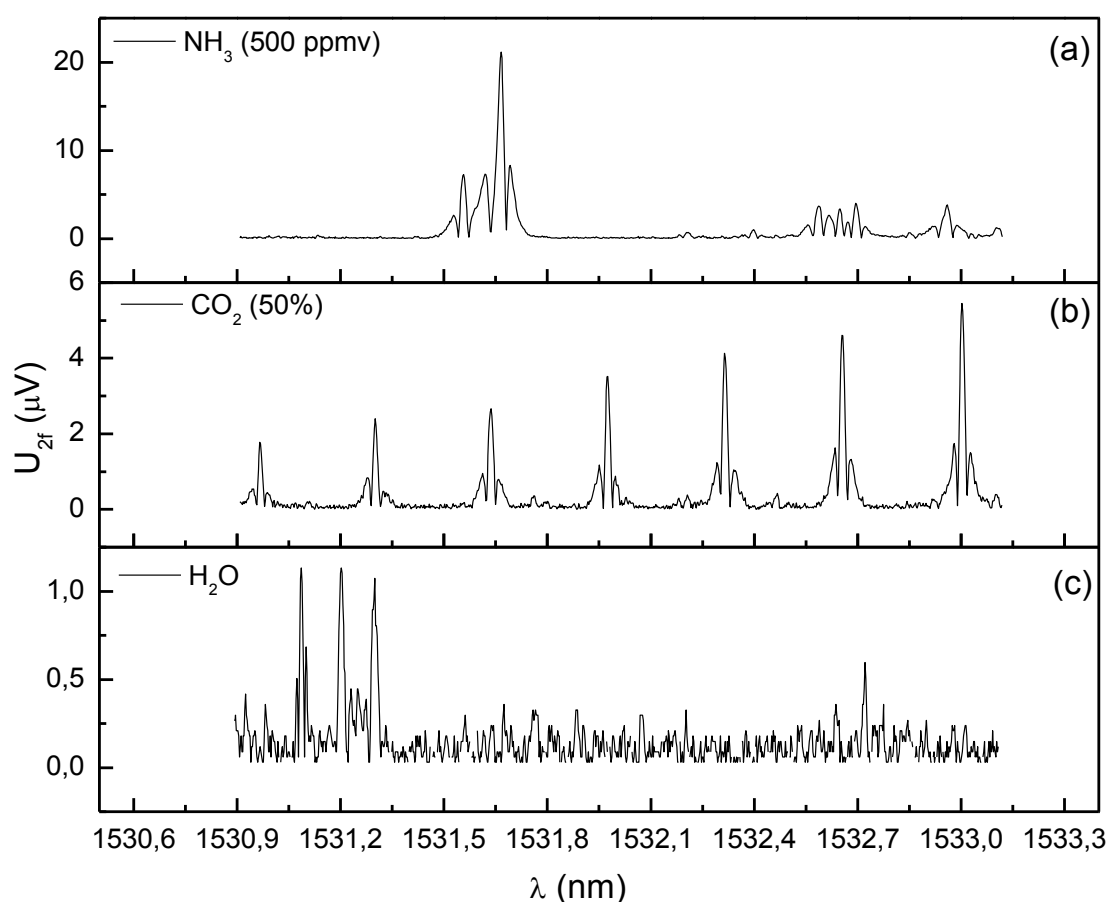


Figura 2.24 - Espectros do sinal fotoacústico obtidos separadamente para amostras de (a) 500 ppmv de NH_3 , (b) 50 % de CO_2 e (c) N_2 saturado com H_2O .

O espectro de CO_2 apresentou sete estruturas de absorção, que aumentam de intensidade de forma, aproximadamente, linear com o comprimento de onda.

Além disso, podemos observar que o CO_2 tem um grande potencial de interferência nas medidas de NH_3 , pois ambas moléculas absorvem radiação próximo de 1530,70 nm. Para o espectro de H_2O , vimos que não existe absorção intensa na faixa espectral de detecção de NH_3 .

Para analisar a influência de CO_2 na detecção de NH_3 , o espectro de uma amostra composta de uma mistura de 500 ppmv de NH_3 e 50 % de CO_2 foi obtido e comparado com o espectro de 50 % de CO_2 . Os resultados podem ser vistos na Figura 2.25.

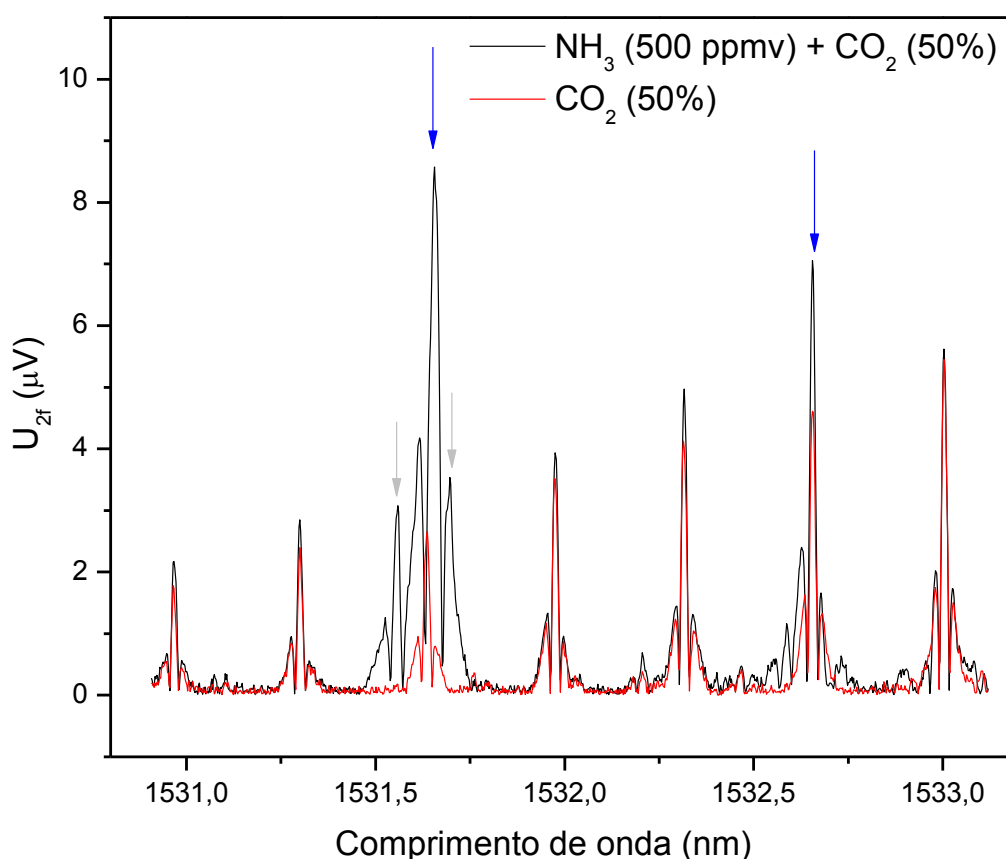


Figura 2.25 – O espectro do sinal fotoacústico para uma amostra composta de 500 ppmv de NH_3 e 50 % de CO_2 em comparação com o espectro de 50 % de CO_2 .

Os dois picos assinalados com setas azuis na Figura 2.25, corresponde à superposição da absorção de NH_3 e CO_2 que ocorrem em 1531,65 e 1532,65 nm, respectivamente. As setas cinzas indicam picos de absorção de NH_3 em 1531,56 e 1531,69 nm que poderiam ser utilizados para a detecção de NH_3 , já

que não sofrem a influência de CO_2 . Entretanto, como a intensidade desses picos correspondem, aproximadamente, à metade da intensidade máxima do espectro, a sensibilidade seria, da mesma forma, reduzida à metade.

Observamos que o sinal fotoacústico da mistura diminuiu em relação ao sinal da amostra de 500 ppmv de NH_3 , mostrado na Figura 2.24 (a). Esse efeito se deve à adição de 50 % de CO_2 , que provocou uma mudança significativa da velocidade do som no meio. Desta forma, a frequência de ressonância foi alterada e deveria ter sido corrigida para mantermos a alta sensibilidade do sistema. Entretanto, como objetivo foi analisar qualitativamente a influência de CO_2 e H_2O na detecção de NH_3 , os resultados são válidos.

Visto que o CO_2 exerce grande influência na detecção de NH_3 , algumas metodologias podem ser empregadas para a diminuir esse efeito. Para reduzir a concentração de CO_2 na amostra, filtros químicos podem ser utilizados, como as pastilhas de Hidróxido de Potássio (KOH). Todavia, um estudo sobre o efeito dessas pastilhas na retenção da própria molécula de interesse deve ser realizado.

Observamos na Figura 2.25, que o pico de máxima absorção de NH_3 e CO_2 não coincidem, exatamente. Sendo assim, um outro método de reduzir a influência de CO_2 seria melhorar a resolução espectral do sistema, reduzindo a amplitude de modulação e também a pressão no interior da célula (PUSHKARSKY, WEBBER, *et al.*, 2003).

Estudamos o efeito de pressões reduzidas na detecção de NH_3 e CO_2 utilizando a MCO-2f, $\beta = 1,67 \text{ mA}$ e o espelho esférico. A Figura 2. 26 mostra o efeito da pressão na resolução do espectro de 1000 ppmv de NH_3 .

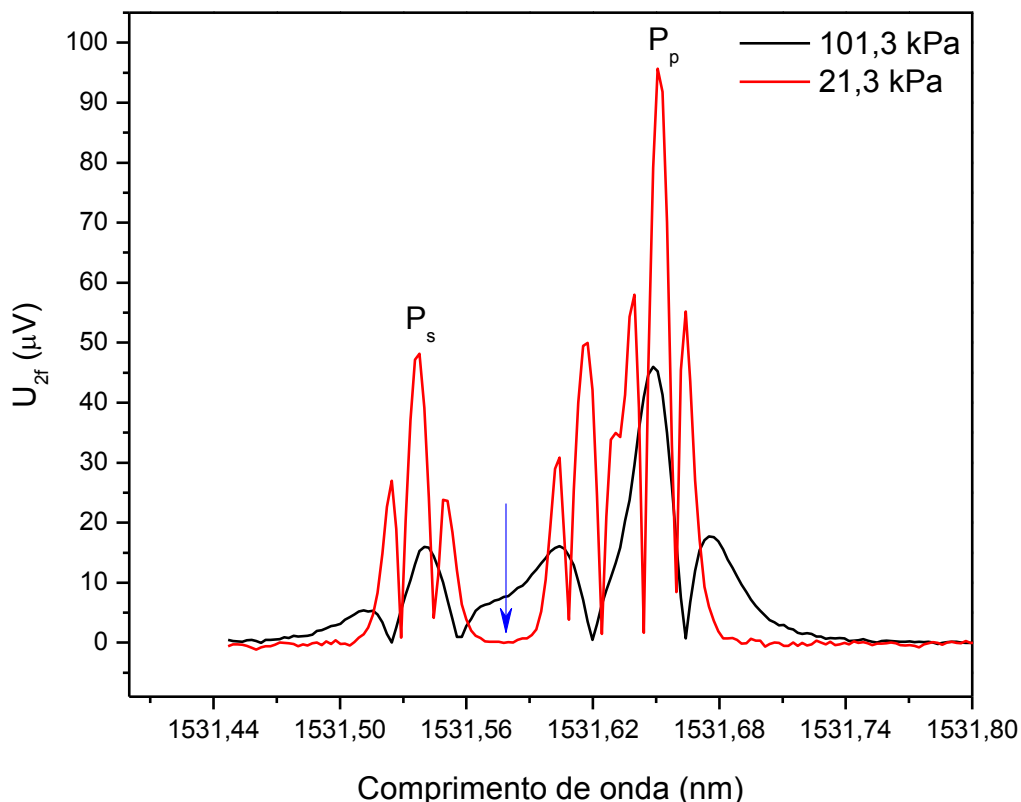


Figura 2. 26 - A influência da pressão na resolução dos espectros de 1000 ppmv de NH_3 para 101,3 e 21,3 kPa. Os termos P_p e P_s foram criados para indicar o pico principal e o secundário de absorção de NH_3 , respectivamente.

Com base na Figura 2. 26, é possível observar que a resolução do espectro fotoacústico aumenta em pressões reduzidas. Na região indicada pela seta azul, à pressão atmosférica, observamos duas bandas de absorção superpostas que se separam quando a pressão é reduzida para 21,3 kPa.

Além disso, observamos que o sinal fotoacústico aumentou consideravelmente com a redução de pressão. Esse comportamento anormal exibido pelo sinal fotoacústico, é justamente o oposto do resultado mostrado na Figura 2.9. Para entender as possíveis causas desse efeito, a Figura 2.7 mostra a intensidade máxima do sinal fotoacústico nos espectros de NH_3 (P_p e P_s) e CO_2 , submetidos à diferentes pressões.

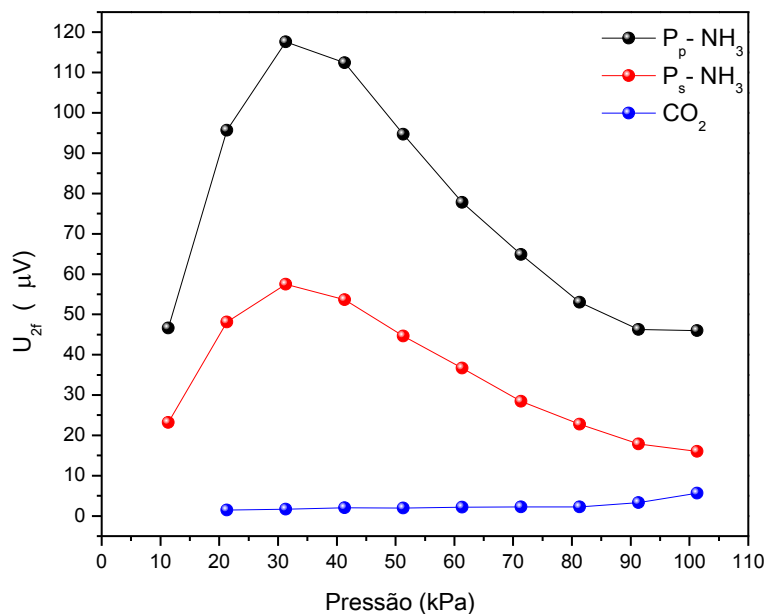


Figura 2.27 - A influência da pressão na intensidade do sinal fotoacústico para os espectros de 1000 ppmv de NH_3 e 50% de CO_2 .

Com base nos resultados mostrados na Figura 2.27, notamos que o sinal fotoacústico para o CO_2 diminuiu com a redução da pressão, na faixa de 21,3 a 101,3 kPa. Já para o NH_3 , os sinais, em ambos os picos (P_p e P_s), aumentaram até a pressão de 31,3 kPa, e em seguida foram reduzidos até 11,3 kPa. A pressão de 11,3 kPa foi a menor alcançada pelo sistema mas não apresentava boa estabilidade. Entretanto, devido ao comportamento anormal do sinal fotoacústico, esse dado foi inserido nos resultados para melhor avaliação.

Os resultados mostram que, possivelmente, a redução da pressão na célula interferiu significativamente no processo de A/D de NH_3 . Se as moléculas adsorvidas na superfície interna do ressonador desorvem, elas absorvem radiação e contribuem para o aumento do sinal fotoacústico. De forma inversa, se elas adsorvem na superfície, deixam de absorver radiação, diminuindo o sinal fotoacústico. Se mantermos constante a temperatura, pressão e o fluxo de amostra, o efeito de A/D alcança um estágio de equilíbrio onde o número de moléculas que adsorvem é o mesmo das que desorvem da superfície interna do ressonador.

Ao reduzir a pressão dentro da célula o equilíbrio é momentaneamente perturbado, sendo necessário um tempo de estabilização para restaurá-lo, caso contrário um comportamento anormal da amplitude do sinal fotoacústico pode ser observado. Nos experimentos realizados, o tempo para estabilização do sistema de pressão e conseqüentemente de equilíbrio do processo A/D não foi monitorado. Portanto, possivelmente, o tempo de equilíbrio não foi alcançado nos espectros de NH_3 cujas intensidades são mostrados na Figura 2.27.

A dependência da amplitude do sinal fotoacústico em função da pressão para NH_3 , mostrado na Figura 2.27 é semelhante ao obtido no trabalho de V. Horká, 2005. Entretanto, uma explicação para tal efeito não foi reportada (HORKÁ, CIVIS, *et al.*, 2005).

Utilizando controladores de fluxo, foram preparadas duas amostras, uma contendo 500 ppmv de NH_3 e 50% de CO_2 em N_2 , e outra composta de 50% de CO_2 em N_2 . Os espectros das duas amostras foram medidos e comparados em duas condições de pressão, 101,3 e 21,3 kPa. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 2.28 (a) e (b), respectivamente.

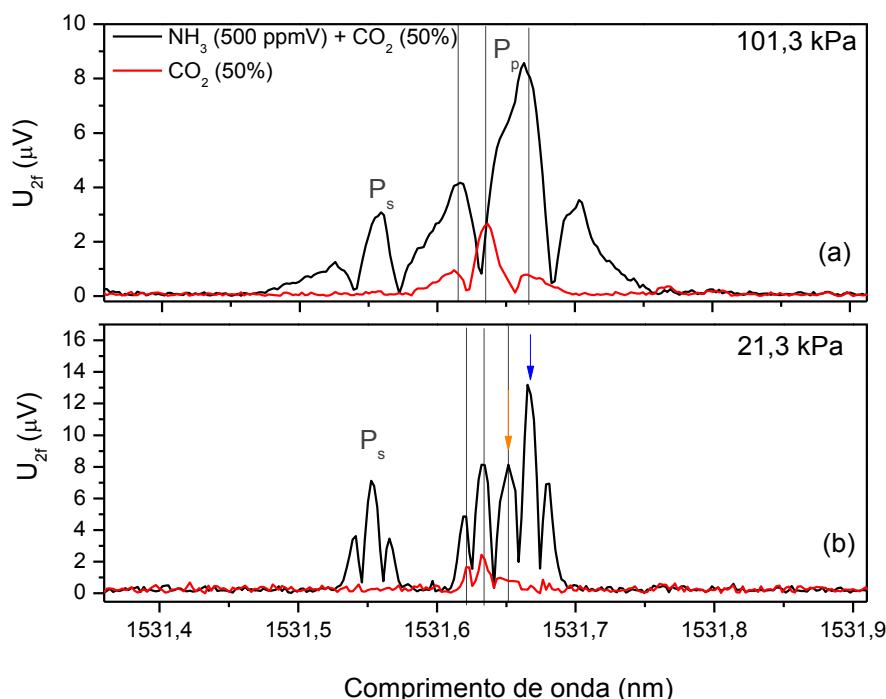


Figura 2.28 – A influência da pressão no espectro do sinal fotoacústico para os espectros de 1000 ppmv de NH_3 e 50% de CO_2 comparado ao espectro de 50% de CO_2 na pressão de (a) 101,3 kPa e (b) 21,3 kPa.

Analisando o gráfico das Figuras 2.28 (a) e (b), nota-se, novamente, que a redução de pressão, contribui para a seletividade do sistema, uma vez que a largura de linha diminui e os picos de absorção não são exatamente superpostos.

As três linhas cinzas, indicam os máximos de absorção do CO₂ e permitem visualizar a redução da largura espectral. Além disso, observamos o desdobramento do pico (P_p) em duas novas estruturas, separadas por 0,0134 nm, indicadas pelas setas laranja e azul.

O alinhamento da linha cinza com um desses picos gerados no desdobramento, indicado pela seta laranja, nos permite dizer que a segunda estrutura, indicada pela seta azul, é devido somente à absorção de NH₃.

Os resultados mostram que a redução da pressão é um procedimento importante que melhora a seletividade do sistema além de reduzir interferências de outras moléculas.

Entretanto, a utilização do espectrômetro em pressões abaixo da atmosférica requer um elevado controle na estabilidade e reduz a praticidade do sistema de detecção.

Por fim, com a finalidade de avaliar a performance do sistema em aplicações reais, foi realizada uma análise qualitativa dos componentes gasosos presentes em uma amostra de respiração humana. Para esse experimento, utilizamos a configuração com a MCO-2f, $\beta = 1,67$ mA e o espelho esférico. Não foram utilizados filtros químicos para redução de CO₂ e a pressão escolhida foi a atmosférica.

Para a coleta da amostra, utilizamos uma sacola de Fluoreto de Polivinil (PVF-TEDLAR®, Thermo Andersen), específica para coleta de gases. Com o auxílio de controladores de fluxo, a amostra foi injetada no espectrômetro fotoacústico com vazão de 200 sccm.

O resultado obtido foi comparado com espectros medidos de CO₂, NH₃ e H₂O e é mostrado na Figura 2.29. Todos os espectros foram normalizados por suas respectivas máximas intensidades.

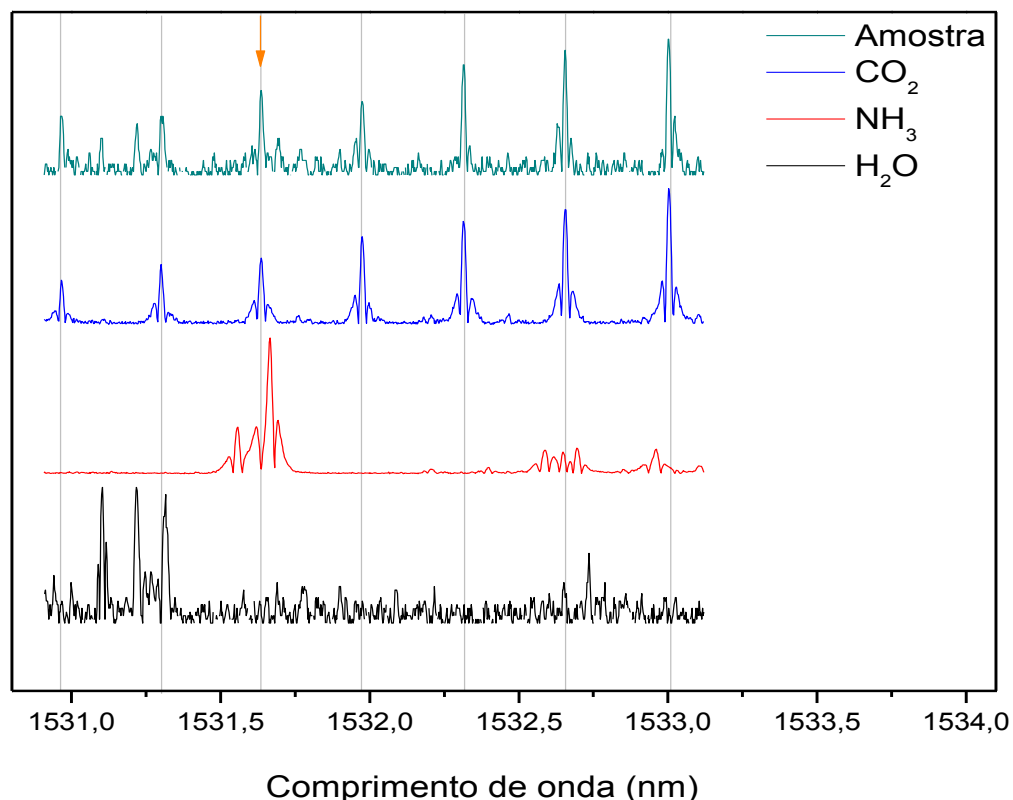


Figura 2.29 – Os espectros fotoacústicos normalizados da amostra de respiração, comparada aos espectros de CO₂, NH₃ e H₂O à pressão atmosférica.

Como pode ser observado na Figura 2.29, o espectro obtido apresentou boa concordância com os espectros medidos de CO₂ e H₂O. Observamos que o espectro em 1531,63 nm, indicado pela seta laranja, tem uma intensidade que descaracteriza o crescimento, aproximadamente linear, dos picos de absorção do CO₂. Embora esse aumento de intensidade possa estar relacionado à presença de NH₃, sem uma estrutura de absorção definida, não podemos afirmar que existe uma concentração de NH₃ na amostra coletada.

Na literatura, os autores T. Hibbard e A. J. Killard reportam uma análise da concentração de NH₃ na respiração de 30 pessoas com estado normal de saúde. Com o auxílio de um sensor fotoacústico comercial Nephrolux™, o valor da concentração de NH₃ foi, em média, de 265 ± 182 ppbv, variando entre 29 – 688 ppbv. Nesse mesmo trabalho, as concentrações de CO₂ também foram estudadas obtendo o valor médio de $2,9 \pm 0,5\%$, variando entre 2,1 e 3,8% (HIBBART e KILLARD, 2011).

Como o limite de detecção de NH_3 para o espectrômetro fotoacústico montado, foi de 470 ppbv, que está de acordo com a ausência de NH_3 no gráfico da Figura 2.29.

2.7 – Conclusão

Um espectrômetro fotoacústico compacto usando um laser QW-DFB foi montado e caracterizado para detecção sensível e seletiva de NH_3 em níveis de ppbv.

A sensibilidade e seletividade do sistema foram testadas em dois tipos de modulação MA e MCO. Para a MA, testamos diferentes pressões no interior da célula fotoacústica. Já na MCO, foram testados seis amplitudes de modulação com a demodulação do sinal em $1f$ e $2f$.

Dentre todas as configurações testadas, a MCO- $2f$, com $\beta = 8,20$ mA e o espelho esférico, otimizou a sensibilidade na detecção de NH_3 . O limite de detecção do espectrômetro para essa configuração, foi de 470 ppbv e o tempo de resposta de 10 s para um fluxo de 200 sccm. Esses resultados possibilitam a utilização do espectrômetro fotoacústico em aplicações que requerem alta sensibilidade em tempo real.

As características do sistema como o tamanho compacto da célula e do laser QW-DFB, aliado à possibilidade de substituir o amplificador Lock-in e o controlador do laser por circuitos eletrônicos usando uma placa de processamento de sinais digitais, são essenciais para a construção de um sensor fotoacústico de NH_3 compacto, de baixo custo, portátil e altamente sensível.

CAPÍTULO 3

Montagem e Utilização de um OPO como Fonte de Radiação para um Espectrômetro Fotoacústico

3.1 – Introdução

A óptica não linear consiste no estudo de fenômenos que ocorrem em consequência da modificação das propriedades ópticas de um material quando este interage com uma radiação de alta intensidade. Dessa forma, os fenômenos de óptica não linear só foram observados após o advento do laser na década de 60 (HECHT, 1991). Desde então, ocorreram enormes avanços, não só no entendimento dos aspectos fundamentais da interação da radiação com a matéria, como também no desenvolvimento de uma grande variedade de aplicações tecnológicas (ZILIO, 2009).

Atualmente, são conhecidos diversos fenômenos de óptica não linear como a geração de harmônicos, soma e diferença de frequências e outros. A primeira observação experimental de um fenômeno de óptica não linear ocorreu em 1961, com a observação da geração de segundo harmônico (GSH), usando um cristal de quartzo irradiado com um laser de Rubídio (FRANKEN, HILL, *et al.*, 1961). Desde então, as técnicas de óptica não linear têm sido amplamente utilizadas para a geração de radiação coerente em regiões espectrais onde há pouca disponibilidade de lasers, como o IV-médio. Uma das técnicas mais utilizadas, nesse sentido, é a geração de diferença de frequências (GDF).

3.2 - Objetivos

Nesse capítulo será apresentada e discutida a montagem de um Oscilador Paramétrico Óptico (OPO) acoplado a um espectrômetro fotoacústico, no Laboratório de Ciências Físicas (LCFIS).

O objetivo foi disponibilizar, através do processo não linear de Geração de Diferença de Frequências (GDF), uma fonte de radiação eletromagnética com emissão na faixa espectral do infravermelho de 1470 a 3850 nm.

A performance do espectrômetro fotoacústico tendo o OPO como fonte de radiação foi avaliada a partir de análises espectrais das amostras de Dióxido de Carbono (CO₂), Formaldeído (CH₂O) e ar do laboratório em comparação com espectros da base de dados do Hitran e PNNL.

3.3 - Óptica Não Linear

Quando uma radiação eletromagnética de baixa intensidade incide num meio dielétrico, a relação entre a densidade volumétrica de polarização (P) induzida com o campo elétrico (E) incidente pode ser representada por:

$$P_l = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E \quad (11)$$

onde, ε_0 é a permissividade elétrica⁹ no vácuo e $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade elétrica¹⁰ linear do meio. Observamos que nesse caso, a polarização induzida no meio exibe um comportamento linear com a amplitude do campo elétrico aplicado.

O modelo atômico de Lorentz é comumente utilizado para a compreensão dos fenômenos de óptica não linear. O modelo consiste em um elétron ligado a um núcleo infinitamente pesado. O elétron interage com o campo elétrico da radiação incidente, que o desloca de sua posição. A força de ligação entre o núcleo e o elétron faz com que este volte a sua posição original. Para pequenos deslocamentos, este movimento é análogo ao de um oscilador harmônico simples. Porém, se o elétron é deslocado para posições distantes de sua posição de equilíbrio através da aplicação de um campo elétrico intenso, da ordem de campos interatômicos ($10^5 - 10^8$ V/m), este passa a oscilar de forma

⁹ Grandeza que define o comportamento do campo elétrico num meio.

¹⁰ Medida do quão facilmente um material se polariza em resposta a um campo elétrico.

anarmônica gerando frequências eletromagnéticas diferentes da frequência de oscilação original (HECHT, 1991). Desta forma, a polarização induzida passa a ter dois termos onde o primeiro corresponde à parte linear da polarização e o segundo termo, à parte não linear (HECHT, 1991; ZILIO, 2009):

$$P = P_l + P_{nl} \quad (12)$$

A polarização total induzida responde de forma não linear ao campo elétrico aplicado e pode ser expressa como uma série de potências (ZILIO, 2009):

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E + \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3 + \dots + \varepsilon_0 \chi^{(n)} E^n \quad (13)$$

Na Eq. (13), $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são tensores de ordem $(n+1)$, que representam as susceptibilidades elétricas não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente. A magnitude desses tensores é fortemente reduzida com o aumento da ordem de não linearidade [$\chi^{(1)} : \chi^{(2)} : \chi^{(3)} \approx 1 : 10^{-8} : 10^{-16}$] (OSA, 2009). A intensidade dos processos físicos lineares e não lineares é proporcional ao valor das susceptibilidades e amplitudes do campo elétrico.

A constante $\chi^{(1)}$ tem sua magnitude associada aos efeitos lineares de refração e absorção da radiação no material, $\chi^{(2)}$ está associada aos processos físicos de segunda ordem como, Conversão Paramétrica Descendente (CPD), GSH, efeito Eletro-Óptico (EEO), Geração de Soma (GSF) e GDF. Esses efeitos possibilitam a construção de Amplificadores (APO) e Osciladores Paramétricos Ópticos (OPO). Já $\chi^{(3)}$ tem como principal processo, a geração de Terceiro Harmônico (GTH). Os processos físicos associados às susceptibilidades de ordem superior a terceira são considerados desprezíveis uma vez que requerem um campo elétrico muito elevado, a menos que se explore o efeito de ressonância óptica no meio, para se tornarem observáveis (HECHT, 1991; ZILIO, 2009).

3.3.1 - Efeitos Não Lineares de Segunda Ordem

3.3.1.1 - Conversão Paramétrica Descendente - CPD

Também conhecida na literatura como *ruído* ou *Fluorescência Paramétrica*, a CPD é um processo não linear de segunda ordem no qual, um fóton de frequência elevada, associado ao feixe de bombeio, ω_b incide em um cristal não linear. Como resultado, o fóton sofre aniquilação de forma espontânea ou estimulada, gerando um par de novos fótons de baixas frequências, como ilustra a Figura 3.1.

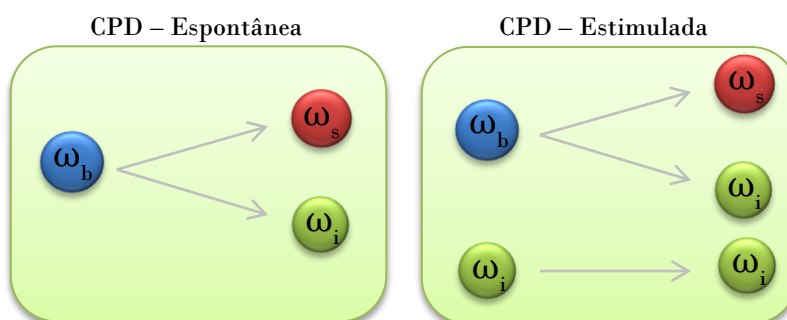


Figura 3.1 - Ilustração da CPD espontânea e estimulada.

Os fótons gerados são tradicionalmente chamados de *Signal* ω_s e *Idler* ω_i , onde $\omega_b > \omega_s > \omega_i$. Uma vez que esse processo não troca energia com o meio cristalino, ela se conserva, obtendo as Eq. (14) (ZHOU , HOU , *et al.*, 1998):

$$\omega_b = \omega_s + \omega_i \quad (14)$$

onde a frequência angular é $\omega = 2\pi\nu$ e ν é a frequência da radiação. Considerando o processo de transmissão, a conservação de energia não é suficiente para determinar quais serão as radiações de saída do cristal. Nem todas as combinações de ω_s e ω_i que obedecem à Eq. (14) são amplificadas durante a propagação ao longo do cristal. A máxima amplificação ocorre

somente nas combinações que validam a condição de conservação do momento, em função do vetor de onda K , também denominada casamento de fase (ARSLANOV, 2012; ZHOU, HOU, *et al.*, 1998).

$$K_b = K_s + K_i \quad (15)$$

Como a teoria do processo de CPD não pode ser interpretada classicamente, é necessário que se faça uma abordagem quântica das ondas eletromagnéticas, cuja descrição detalhada pode ser encontrada na literatura (KLEINMAN, 1968; RABIN e TANG, 1975; LOUDON, 1988).

A CPD é um processo de baixa eficiência visto que a cada um milhão de fótons ω_b que atravessam o cristal, somente um par de fótons $\omega_s + \omega_i$ é gerado (OSA, 2009). Uma vez que mais de uma onda eletromagnética se propaga ao longo do cristal, outros efeitos não lineares de segunda ordem, subsequentes à CPD são observados.

3.3.1.2 - Efeitos Subsequentes à CPD

No sentido de apresentar e discutir de forma simplificada os diversos efeitos não lineares de segunda ordem, considere a propagação de uma onda eletromagnética composta de duas frequências num cristal não linear com $\chi^{(2)} \neq 0$:

$$E = E_b \cos(\omega_b t) + E_s \cos(\omega_s t) \quad (16)$$

onde $E_b \gg E_s$. Substituindo a Eq. (16) em (13), a polarização total induzida no cristal, considerando $\chi^{(1)}$ e $\chi^{(2)}$ pode ser representada por:

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \{E_b \cos(\omega_b t) + E_s \cos(\omega_s t)\} + \frac{\varepsilon_0 \chi^{(2)}}{2} \{ (E_b^2 + E_s^2) + (E_b^2 \cos(2\omega_b t) + E_s^2 \cos(2\omega_s t)) + 2E_b E_s [\cos((\omega_b + \omega_s)t + \cos((\omega_b - \omega_s)t)] \} \quad (17)$$

O termo associado a $\chi^{(1)}$, é responsável pelo fenômeno óptico linear de refração em que os dipolos induzidos oscilam na mesma frequência do campo elétrico incidente. A magnitude de $\chi^{(1)}$ faz com que esse efeito seja o mais intenso.

Já os termos associados a $\chi^{(2)}$ dão origem aos fenômenos não lineares de segunda ordem. É importante lembrar que $\chi^{(2)} \ll \chi^{(1)}$, o que torna esses efeitos menos intensos.

Na Eq. (17), a soma dos quadrados das amplitudes ($E_b^2 + E_s^2$) representa a criação de um dipolo induzido permanente, gerando uma diferença de potencial constante nas superfícies do cristal. Esse fenômeno é conhecido como Retificação Óptica (RO), como ilustrado na Figura 3.2.

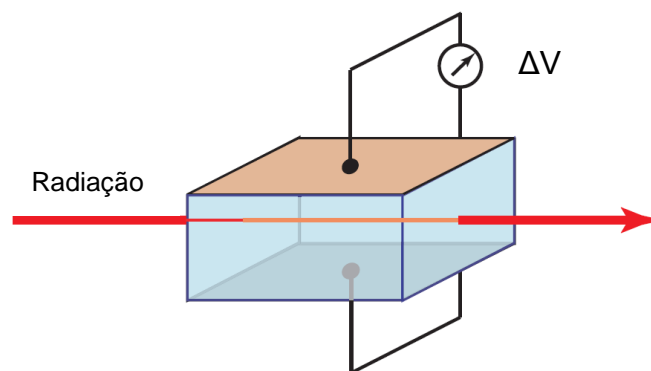


Figura 3.2– Ilustração do efeito de retificação óptica.

Os termos $(E_b^2 \cos(2\omega_b t))$ e $(E_s^2 \cos(2\omega_s t))$ correspondem aos dipolos induzidos oscilando com o dobro das frequências fundamentais incidentes. Esse efeito é um dos mais conhecidos na óptica não linear, e corresponde à GSH. Para ilustrar esse efeito, consideramos a interação de uma radiação monocromática de bombeio $\lambda_b = 1064 \text{ nm}$ com a banda *Signal*, gerada pela CPD. Adotando $\lambda_s = 1300 \text{ nm}$ como um comprimento de onda dessa banda, teríamos como GSH a emissão de radiação em $2\omega_b \rightarrow \frac{\lambda_b}{2} = 532 \text{ nm}$ e $2\omega_s \rightarrow \frac{\lambda_s}{2} = 650 \text{ nm}$. Desta forma, incidindo radiação infravermelha no cristal, o fenômeno de GSH seria responsável pela emissão de radiação na faixa visível do verde e vermelho, respectivamente.

As Figuras 3.3 (a) e (b) mostram esses efeitos gerados no laboratório de Ciências Físicas – LCFIS.

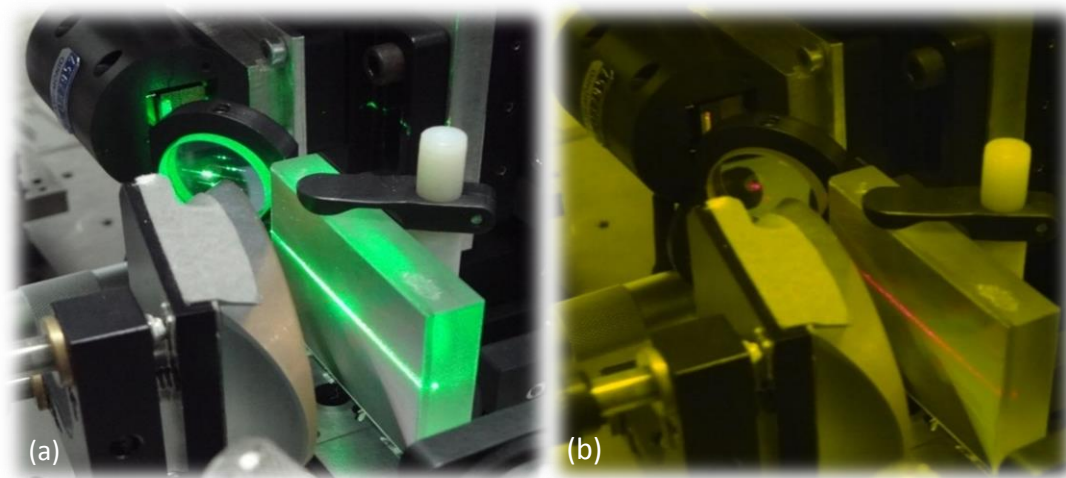


Figura 3.3 - (a) Foto do efeito de GSH do feixe de bombeio e do (b) feixe *Signal*, gerados no LCFIS.

Como $E_b^2 \gg E_s^2$, o feixe verde é muito mais intenso que o vermelho. Por isso foi necessário utilizar um filtro para 532 nm, possibilitando assim, a visualização o feixe vermelho.

Por fim, os termos que envolvem $\cos((\omega_b \pm \omega_s)t)$ são responsáveis pela indução de dipolos oscilantes nas frequências que corresponde à soma e diferença das frequências fundamentais. Gerando os fenômenos de GSF e GDF, respectivamente.

A GDF é o efeito não linear mais utilizado para obter radiação coerente na faixa do IV-médio, região de pouca disponibilidade de lasers. Como essa região espectral possui intensas absorções moleculares, esse efeito é de grande interesse para a espectroscopia fotoacústica (HODGKINSON e TATAM, 2013).

3.3.2 – Influência da Dispersão nos Efeitos Não Lineares

Vimos que as ondas geradas pela CPD, só serão transmitidas pelo cristal se as condições estabelecidas pelas Eqs. (14) e (15) forem satisfeitas. Desta

forma, a soma dos vetores de onda K_s e K_i deve se igualar ao vetor K_b , para a conservação do momento ou casamento de fase.

Entretanto, para uma propagação colinear dos feixes, devido ao fenômeno de dispersão, K_b é sempre maior, gerando uma diferença de fase ΔK que reduz a eficiência do processo não linear. A Figura 3.4 ilustra o comportamento do índice de refração com o comprimento de onda. As setas representam os vetores de onda K_b , K_s e K_i para as radiações de bombeio, *Signal* e *Idler*, respectivamente.

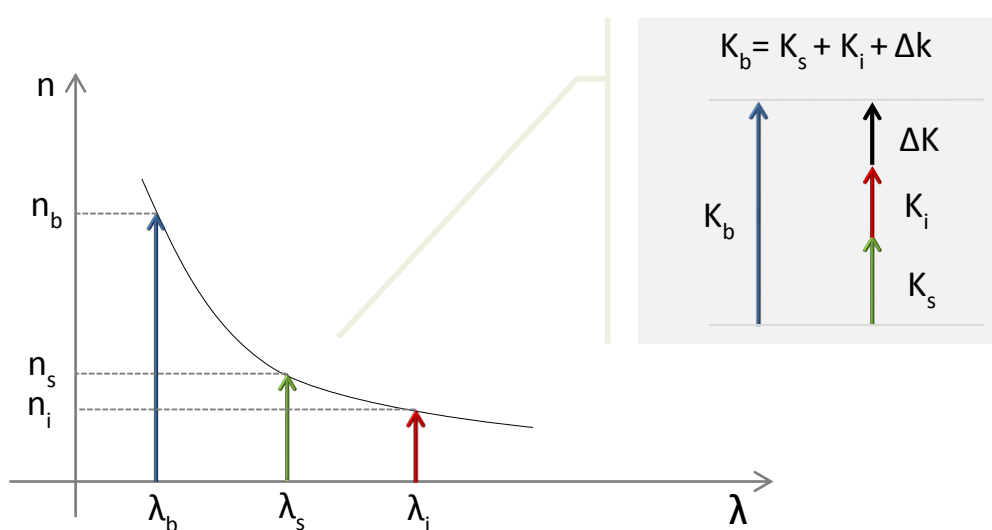


Figura 3.4 - Ilustração do efeito de dispersão (equação de Sellmeier) e a consequente diferença de fase (ZHOU, HOU, *et al.*, 1998).

A alta intensidade da radiação de bombeio ω_b é a responsável pela oscilação dos dipolos elétricos gerando as ondas de polarização não linear ω_s e ω_i . No instante em que ω_b incide no cristal, as ondas produzidas ω_s e ω_i , estão em fase com ω_b . Entretanto, por efeito de dispersão, as velocidades de fase das três ondas são diferentes, onde $V_b < V_s < V_i$.

Como a velocidade de fase do feixe de bombeio, que induz a polarização não linear, é menor do que as ondas geradas por ele, em uma determinada posição no cristal, as novas ondas geradas estarão defasadas de π , com as ondas produzidas inicialmente, gerando interferências destrutivas periódicas ao

longo do cristal. Assim, as intensidades das ondas produzidas transmitidas pelo cristal são nulas.

Portanto, o fenômeno de dispersão dificulta a eficiência dos processos não lineares associados à geração de novas radiações (ZHOU , HOU , *et al.*, 1998).

Com o objetivo de amplificar os fótons gerados, duas técnicas de casamento de fase são geralmente utilizadas, o Casamento de Fase por Birrefringência (CFB) e o Quase Casamento de Fase (QCF) (NGAI, PERSIJN , *et al.*, 2008).

3.4 - Quase Casamento de Fase (QCF)

O método de QCF foi desenvolvido por Armstrong em 1962 (ARMSTRONG, BLOEMBERGEN, *et al.*, 1962). Ao contrário de tentar igualar as três velocidades como no método de CFB, através da birrefringência de alguns cristais não lineares, o objetivo da técnica QCF é minimizar a diferença de fase entre os campos gerados ao longo do cristal, invertendo periodicamente os dipolos elétricos presentes na estrutura cristalina.

O método de QCF considera a propagação colinear das ondas ω_b , ω_s e ω_i . O comprimento do cristal no qual as ondas produzidas inicialmente, ω_s e ω_i , acumulam de uma diferença de fase de π , em relação as mesmas produzidas posteriormente, é denominado comprimento de coerência L_c e é definido por:

$$L_c = \frac{\pi}{\Delta K} \quad (18)$$

Portanto, L_c é uma medida do comprimento máximo de interação no qual a amplificação dos campos gerados pode ser sustentada na presença de dispersão. Uma vez que a diferença de fase entre as ondas geradas é π , a partir de cada L_c as interferências começam a ser destrutivas. Entretanto, pela inversão periódica no sentido de oscilação dos dipolos, as interferências tornam-se novamente construtivas, permitindo a amplificação das ondas produzidas ω_s e ω_i ao longo do cristal (NGAI, PERSIJN , *et al.*, 2008).

Para ilustrar esse processo, considere uma onda eletromagnética (E) de frequência ω_s ou ω_i , gerada no início do cristal. Simultaneamente, mas com velocidade inferior, o feixe de bombeio se propaga ao longo do cristal. Invertendo-se a estrutura cristalina a cada L_c a onda de polarização (P) produz as novas radiações, novamente em fase com a onda (E). A Figura 3.5 ilustra o efeito de QCF.

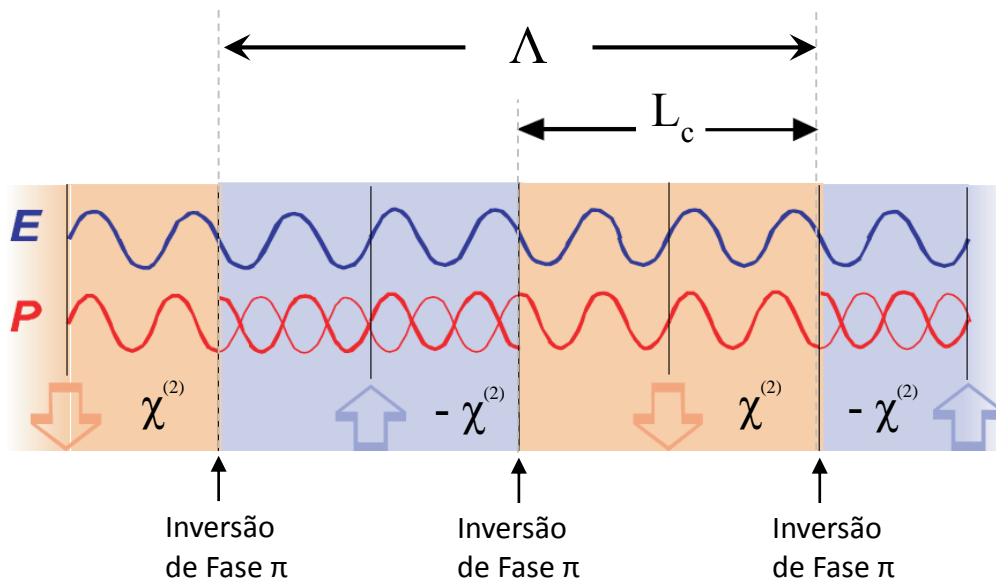


Figura 3.5 - Ilustração do processo de QCF, adaptada de (NGAI, PERSIJN, *et al.*, 2008).

A grandeza Λ , apesar de ter unidades de comprimento, é denominada período do cristal e é definida por $\Lambda = 2L_c$. Desta forma, obtemos $\Delta K = \frac{2\pi}{\Lambda}$ que é o valor máximo de defasagem entre as ondas que ainda produz interferências construtivas. Portanto, a Eq. (15) pode ser representada por:

$$K_b = K_s + K_i + \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (19)$$

Utilizando a relação $K = \frac{2\pi n}{\lambda}$, a Eq. (19), em função do comprimento de onda pode ser expressa como:

$$\Lambda = \frac{1}{\left(\frac{n_b}{\lambda_b} - \frac{n_s}{\lambda_s} - \frac{n_i}{\lambda_i}\right)} \quad (20)$$

onde n_b, n_s e n_i são os índices de refração para as radiações de bombeio, *Signal* e *Idler*, respectivamente.

A Eq. (20) é a origem da sintonização das radiações de saída do cristal, pois define a periodicidade ótima para a amplificação determinadas radiações de comprimentos de onda λ_s e λ_i .

Ou seja, conhecendo $n(\lambda)$, λ_b e usando as Eqs. (14) e (20), para um determinado valor de Λ , determinamos quais são as radiações λ_s e λ_i terão máxima amplificação ao longo do cristal.

Vimos que infinitas combinações de ω_s e ω_i ou λ_s e λ_i , satisfazem a Eq. (14) e que a Eq.(20) define quais radiações terão máxima amplificação. Desta forma, os feixes de saída terão uma largura de banda onde os máximos correspondem aos comprimentos de onda que validaram a Eq. (20). A Figura 3.6 ilustra as radiações amplificadas pelo cristal.

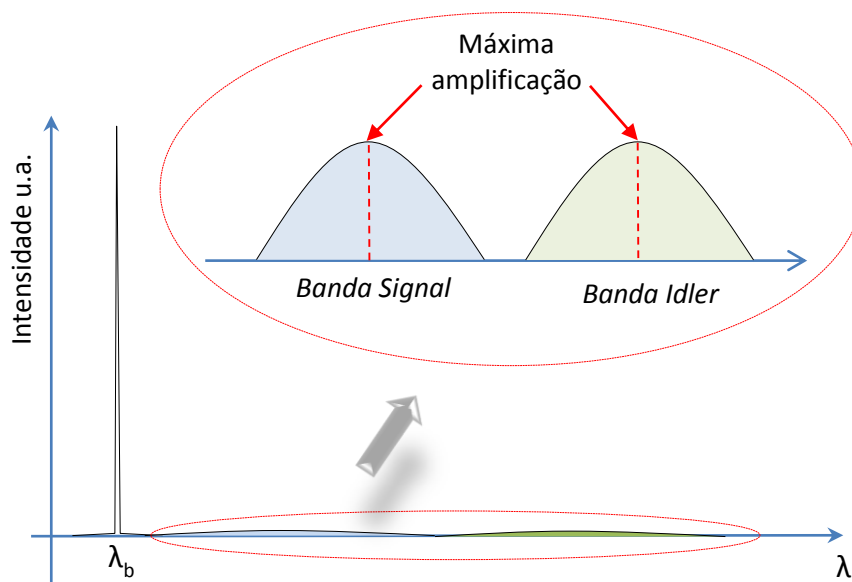


Figura 3.6 – Ilustração da largura de bandas *Signal* e *Idler*.

Os cristais que possuem a modulação das susceptibilidades, são chamados de Periodicamente Polarizados (PP). As Figuras 3.7 (a) e (b) mostram a comparação da eficiência do processo de amplificação num cristal normal e outro do tipo PP.

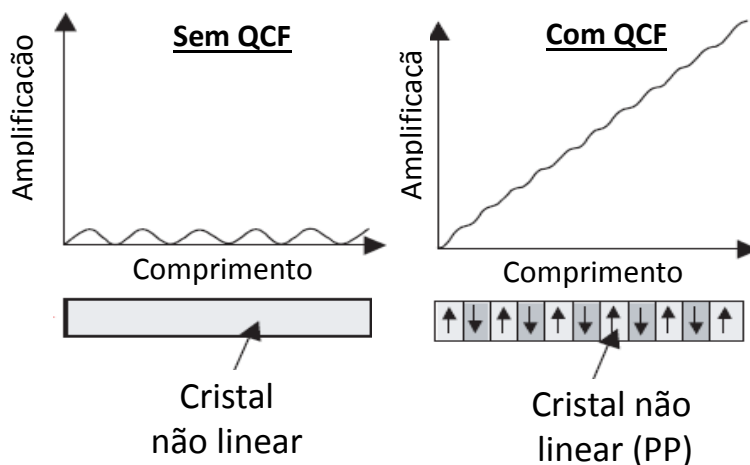


Figura 3.7– Ilustração da eficiência do processo de QCF (THORLABS, 2013).

A técnica de QCF pode ser somente aplicada em cristais ferroelétricos cuja célula unitária possui momento de dipolo permanente, como nos cristais LiNbO_3 (Niobato de Lítio), LiTaO_3 (Tantalato de Lítio) e KTP (Potássio Titanil Fosfato).

A inversão periódica da estrutura do cristal é obtida de forma permanente através da aplicação de um forte campo elétrico (tipicamente $> 20\text{kV/mm}$), durante o processo de crescimento, como mostra a Figura 3.8. O campo elétrico necessário para a reversão do domínio ferroelétrico nos cristais é muito intenso e por essa razão, os cristais que utilizam a técnica QCF possuem espessura mínima de 0.5 mm (NARY, 2012).

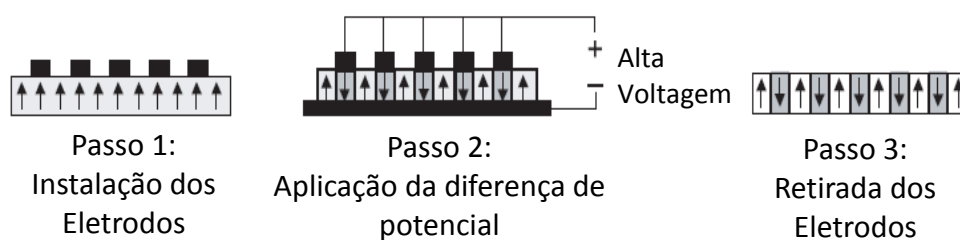


Figura 3.8 - Ilustração do processo de fabricação de um cristal (PP) (THORLABS, 2013).

3.5 - Amplificador Paramétrico Óptico (APO)

Vimos, na seção 3.2.1.1, que além da forma espontânea, o processo de conversão paramétrica descendente pode ser de origem estimulada. Desta forma, um fóton ω_i gerado pela CPD espontânea, estimula um fóton ω_b a se transformar no par ω_i e ω_s , resultando em dois fótons de frequência ω_i e um ω_s . O mesmo acontece injetando um fóton ω_s . Desta forma, as radiações de frequências ω_i e ω_s são amplificadas por estimulação ao passarem pelo cristal (ZILIO, 2009; SALEH e TEICH, 1991).

O cristal não linear pode ser utilizado como um meio de ganho para amplificar radiações lasers de baixa intensidade. Considere dois lasers monocromáticos de frequências ω_i e ω_b , onde ω_b é mais intenso que ω_i . Quando essas duas radiações incidem no cristal, a presença dos fótons ω_i induz o desdobramento de ω_b , gerando o par de fótons ω_i e ω_s . Como um efeito em cascata, as radiações ω_i são amplificadas e ω_s são geradas conforme as condições de casamento de fase. Esse processo pode ser visto nas Figuras 3.9 e 3.10.

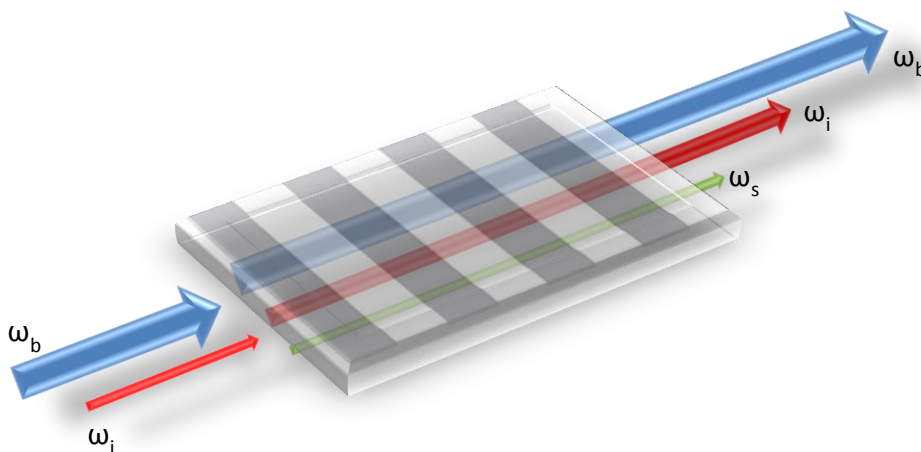


Figura 3.9 – Ilustração do processo amplificação de ω_i via APO.

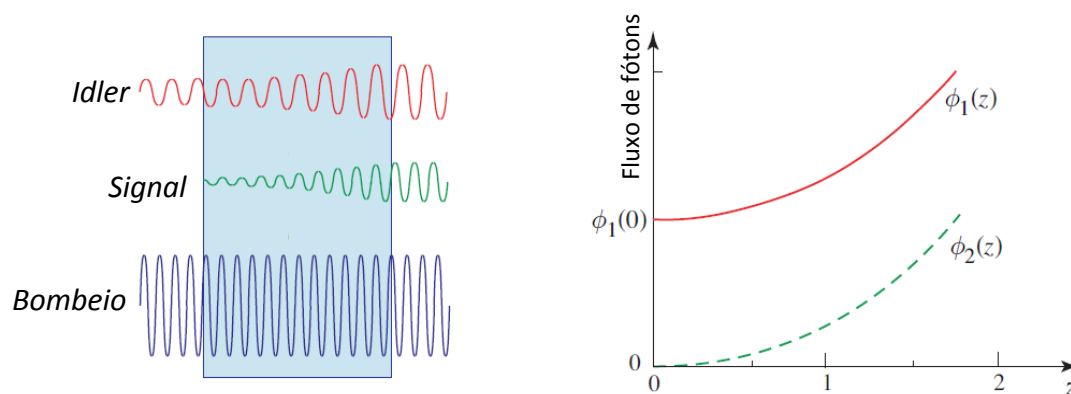


Figura 3.10 – Ilustração do processo APO, adaptado de (SALEH e TEICH, 1991).

3.6 - Oscilador Paramétrico Óptico (OPO)

O Oscilador Paramétrico Óptico é uma fonte de radiação baseada na sequência de alguns efeitos não lineares como CPD, GSF, GDF e APO, dependendo do tipo de aplicação. Uma das principais utilizações do OPO é como fonte de radiação para a Espectroscopia Fotoacústica, cobrindo principalmente, a faixa do IV-médio, geralmente pelo efeito de GDF.

Nesse sentido, os processos consistem, primeiramente, na CPD espontânea que resulta na emissão de duas bandas de frequências ω_i e ω_s . Assim, a APO acontece via CPD, estimulada pelas frequências que foram geradas. Com o casamento de fase necessário, tanto a CPD inicial quanto o processo de GDF são intensificados, por exemplo, na região do IV-médio, por interferências construtivas.

Uma vez que a radiação de interesse é gerada na saída do cristal, com o auxílio de componentes ópticos, é possível aumentar o número de oscilações dessa mesma radiação ao longo do cristal, sendo intensificada pelo processo de APO. Algumas configurações utilizam cavidades ressonantes como uma forma de aumentar o ganho na amplificação de radiação (NGAI, PERSIJN, *et al.*, 2008).

3.7 – Cavidades Ressonantes

Para atingir a condição de oscilação da radiação requerida dentro da cavidade, é necessário que o ganho paramétrico da radiação através do cristal não linear, seja superior as perdas da cavidade. Uma vez atingida a condição de oscilação, a potência de bombeio requerida é denominada potência limiar de oscilação P_{lo} .

A cavidade óptica ressonante é um dispositivo que permite obter oscilações em regime de confinamento. Desta forma, as múltiplas passagens da radiação eletromagnética gera uma amplificação via APO. Além disso, a distância entre os espelhos da cavidade pode ser ajustada para gerar o efeito de ressonância, uma amplificação adicional da radiação de interesse. Entretanto, existe uma série de fatores que impedem que a energia armazenada aumente indefinidamente. Dentre os mecanismos de perda mais comuns em cavidades óticas, se destacam as reflexões imperfeitas, espalhamento e difração (ZILIO, 2009).

O efeito das reflexões imperfeitas decorre do mal alinhamento. Como não existem espelhos ideais onde a refletividade é 100%, a absorção residual na superfície não pode ser desprezada.

O espalhamento por impurezas e imperfeições nas superfícies dos espelhos ou cristais constituem um mecanismo de perda.

Para cavidades em que os espelhos se afastam consideravelmente do meio de ganho, o efeito de difração pode ser uma fonte de perda. Ao atravessar o cristal de espessura da ordem do diâmetro do feixe, a difração pode ocorrer, e dada à dimensão finita dos refletores, após várias reflexões, parte da energia pode ser perdida.

Existem diversos tipos de cavidades ressonantes, dentre elas, a unicamente ressonante (UR), a duplamente ressonante (DR) e a triplamente ressonante (TR) (NARY, 2012; BERROU, RAYBAUT, *et al.*, 2010).

A cavidade UR é composta de um arranjo de espelhos e transdutores que permitem o efeito de ressonância para a radiação *Idler* ou *Signal*. As Figuras 3.11 (a) e (b) ilustram esse tipo de cavidade com um cristal PP.

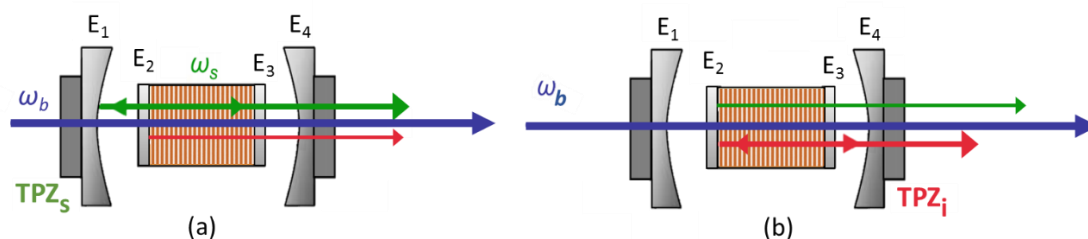


Figura 3.11- Cavidade UR para as bandas (a) *Signal* e (b) *Idler*.

Na Figura 3.11 (a), o espelho E_1 possui máxima transmitância para o feixe de bombeio e máxima reflectância para a banda *Signal*. O espelho E_3 é semitransparente à radiação da banda *Signal*. Desta forma, ajustando a distância entre os espelhos ($E_1 - E_3$) pelo transdutor piezoelétrico (TPZ_s), a condição ótima para a ressonância da radiação *Signal* é obtida. O espelho E_4 possui transmitância para o feixe de bombeio, *Signal* e *Idler*. A cavidade pode ser otimizada para a ressonância da radiação *Idler*, para isso, basta trocar os espelhos E_1 e E_3 .

Uma cavidade DR permite a ressonância da banda *Signal* e *Idler*, simultaneamente, sem a necessidade de troca de espelhos. A Figura 3.12 mostra essa configuração.

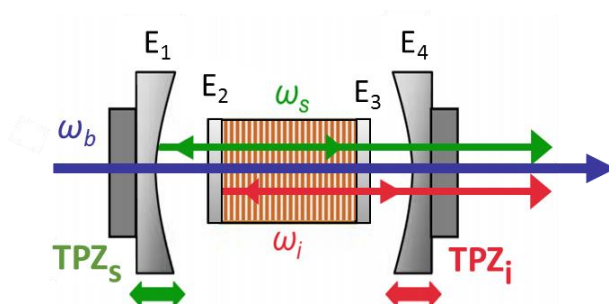


Figura 3.12 - Cavidade DR para as bandas (a) *Signal* e (b) *Idler*.

Os espelhos E_1 e E_3 são responsáveis pela ressonância da banda *Signal* ao passo que E_2 e E_4 permitem a ressonância da banda *Idler*. Os ajustes de posição são obtidos utilizando os transdutores TPZ_s e TPZ_i .

Já a cavidade TR permite a ressonância simultânea das três radiações, sem a necessidade de troca dos espelhos. A Figura 3.13 mostra essa configuração.

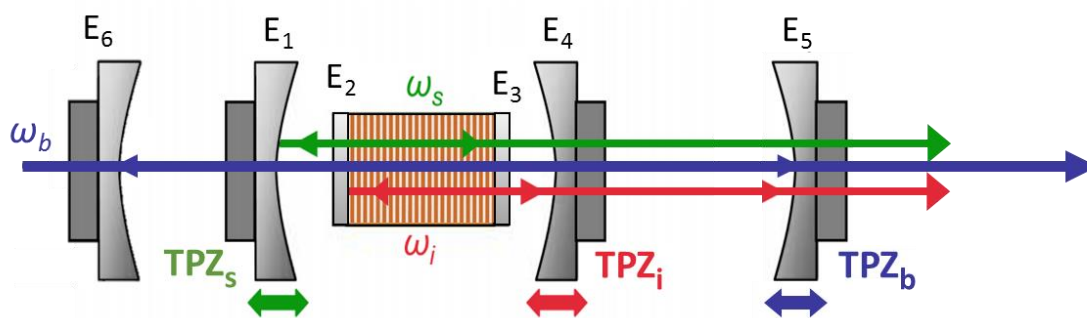


Figura 3.13 - Cavidade TR para ressonância simultânea do feixe de bombeio, banda *Signal* e *Idler*.

Na cavidade TR, a ressonância do feixe de bombeio é obtida utilizando os espelhos E_5 , E_6 e o transdutor TPZ_b . Os espelhos E_1 , E_3 e o TPZ_s permitem a ressonância da banda *Signal* e o conjunto E_2 , E_4 e TPZ_i é usado para a ressonância da banda *Idler*.

O parâmetro P_{lo} é fortemente dependente do tipo de cavidade ressonante utilizada, uma vez que as perdas são específicas para cada sistema. A cavidade DR possui um menor valor de P_{lo} quando comparada a UR, em ambos os casos a potência de bombeio requerida é da ordem de Watts (NARY, 2012).

A TR apesar de ser uma das mais complexas devido à condição de ressonância ser ajustada para as três ondas, é a que possui menor valor de P_{lo} , chegando, da ordem de miliWatts, permitindo a utilização de lasers de baixa intensidade como bombeio (NARY, 2012).

3.8 - Cristais Não Lineares

Na escolha de um cristal não linear para o OPO, algumas características devem ser avaliadas como uma ampla faixa de transparência para que não haja perdas por absorção. Um alto limiar de dano é desejado, uma vez que para geração dos efeitos não lineares, é necessário alta potência do laser de

bombeio. Além disso, se o casamento de fase utilizado for o QCF, o cristal deve ter boa estabilidade em altas temperaturas.

Por fim, uma das características mais importantes na escolha do cristal é o coeficiente de não linearidade absoluto, $|d_{ij}|$, uma propriedade que depende da direção no cristal. A eficiência do processo paramétrico de geração de novas radiações é proporcional ao quadrado do coeficiente $|d_{ij}|$ (SVELTO, LONGHI, *et al.*, 2007).

A Tabela 3.1 relaciona as propriedades ópticas de transmitância (T), limiar de dano (L_d) e $|d_{ij}|$ para oito cristais não lineares.

Tabela 3.1 - Propriedades ópticas de cristais não lineares (SVELTO, LONGHI, *et al.*, 2007; NARY, 2012).

<i>Fórmula</i>	<i>Nome</i>	<i>T (μm)</i>	<i>L_d (MW/cm²)</i>	<i> d_{ij} (pm/V)</i>
CdSe	Seleneto de Cadmio	0,75-25	60	$d_{33} = 36$
GaAs	Arseneto de Gálio	0,9-17	60	$d_{14} = 94$
KTiOPO ₄ (KTP)	Potássio Titanil Fosfato	0.35–4.5	150	$d_{33} = 16,9$
LiB ₃ O ₅ (LBO)	Triborato de Lítio	0.16–3.20	920	$d_{31} = 1,3$
LiIO ₃	Iodato de Lítio	0.28–6,00	120	$d_{31} = 7,1$
LiNbO ₃	Niobato de Lítio	0,40 – 5,50	300	$d_{33} = 27,0$
LiTaO ₃	Tantalato de Lítio	0,40 – 5,00	>300	$d_{33} = 21,0$
β-BaB ₂ O ₄ (BBO)	β - Borato de Bário	0,19 – 3,50	-	$d_{22} = 2,3$

Pela análise da Tabela 3.1, observamos que a escolha do tipo de cristal deve ser cuidadosa e depende da aplicação. Por exemplo, o cristal CdSe é o que possui maior transmitância, permitindo a geração de radiações em uma ampla faixa espectral. Entretanto, possui um baixo limiar de dano que requer um controle preciso do diâmetro do feixe para que a densidade de energia não exceda o limite do cristal, evitando a ruptura.

A Figura 3.14, mostra um gráfico que relaciona as propriedades $|d_{ij}|$ e transmitância para diversos tipos de cristais não lineares.

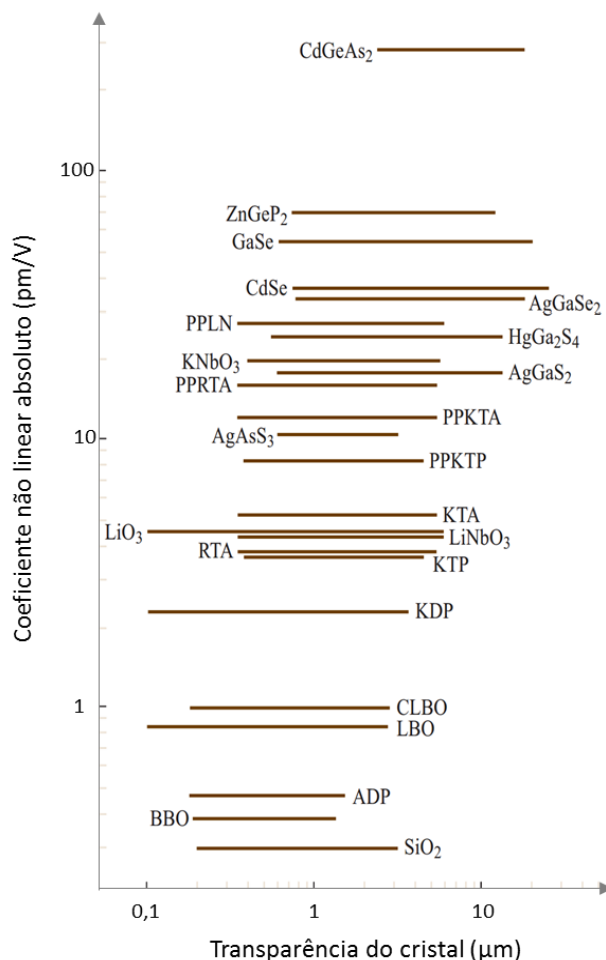


Figura 3.14 - Gráfico de $|d_{ij}|$ pela transmitância de 24 cristais não lineares (SVELTO, LONGHI, *et al.*, 2007).

Na Figura 3.14, observamos que o cristal CdGeAs₂ é, dentre os apresentados, o que possui maior coeficiente de $|d_{ij}|$ e maior região espectral de transparência. Essas características permitem a conversão paramétrica com alta eficiência em uma larga faixa espectral. Já o cristal ZnGeP₂ seria a segunda melhor opção.

A utilização desses dois cristais como meio de ganho não linear é reportada na literatura. Um estudo de Bhar, G.C, relata a geração de radiação na região espectral do IV-médio (10,6 μm) através do processo de GSH. Os autores concluíram que a eficiência da conversão paramétrica no cristal CdGeAs₂ foi aproximadamente noventa vezes maior que no cristal ZnGeP₂ (BHAR, CHAUDHARY, *et al.*, 2012).

3.9 – Vantagens do Oscilador Paramétrico Óptico (OPO)

O OPO é uma fonte de radiação que difere dos lasers convencionais, pois não envolve transições atômicas ou moleculares e inversão de população no meio de ganho. No OPO, o cristal não linear é transparente não só à radiação de bombeio, mas também as bandas *Signal* e *Idler*, eliminando o processo de absorção (ZHOU , HOU , *et al.*, 1998). Para analisar as diferenças entre as fontes de radiação, as Figuras 3.15 (a) e (b), comparam o OPO a um laser de três níveis.

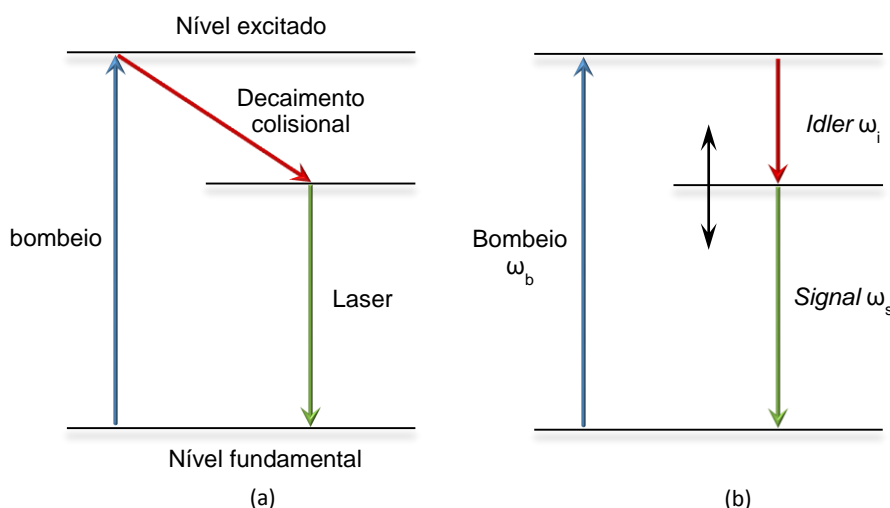


Figura 3.15 - Comparação de um (a) laser convencional de três níveis com o (b) OPO.

Em um laser convencional, a radiação disponível é limitada a uma determinada transição de energia que depende do material utilizado como meio de ganho. Já no sistema OPO, como foi discutido, devido à condição de conservação de energia, infinitas combinações das radiações ω_s e ω_i são possíveis, essa é a origem da larga faixa espectral disponibilizada pelo sistema. As radiações somente estão limitadas à condição de casamento de fase e o limite de transparência do cristal não linear (ZHOU , HOU , *et al.*, 1998).

Desta forma, o OPO possibilita a geração de radiação coerente em faixas espectrais de difícil obtenção em lasers convencionais. Essas características

fazem do OPO uma fonte de luz versátil e extensamente utilizada na espectroscopia fotoacústica (ARSLANOV, 2012).

Além disso, como o OPO gera um par de fótons por aniquilação, diversos estudos utilizam essa fonte de radiação para estudos de correlações quânticas entre os fótons gerados (VILLAR, CRUZ, *et al.*, 2005).

3.10 - A Montagem do Oscilador Paramétrico Óptico (OPO)

Utilizamos um laser pulsado de Nd:Yag ($\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) com emissão em 1064 nm, polarização vertical e potência de 4 Watts como fonte de bombeio do cristal PPLN. O arranjo experimental utilizado para a montagem completa do OPO é ilustrado na Figura 3.16.

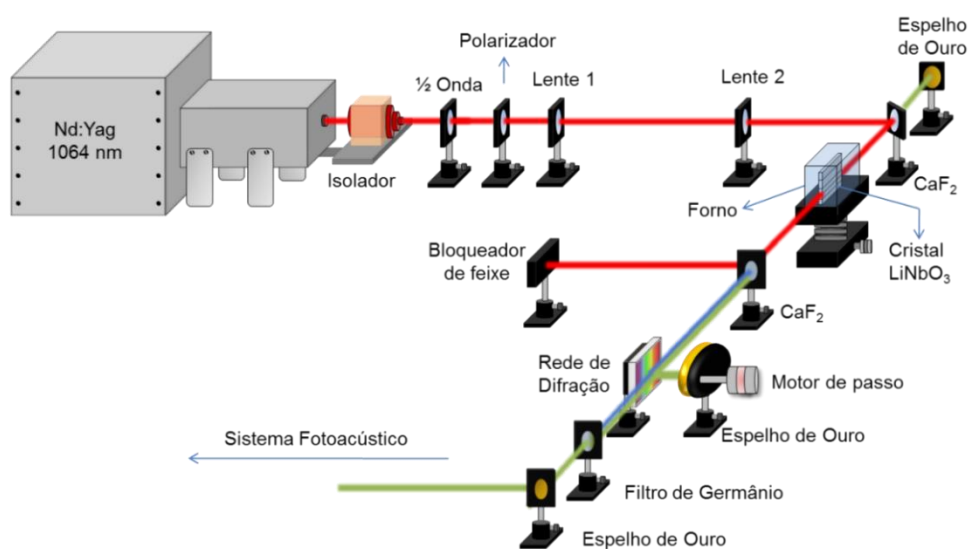


Figura 3.16 - Arranjo experimental utilizado na montagem do OPO.

Como o laser de bombeio é de alta potência, as reflexões nas superfícies ópticas direcionadas para o laser podem danificá-lo. Por exemplo, o filme anti reflexo (AR) depositado na face do cristal reflete no máximo 1,5 % da radiação de bombeio. Isto representaria uma potência de 60 mW direcionada para o laser.

Com o objetivo de evitar a radiação de retorno, utilizamos um isolador de faraday, um dispositivo óptico composto de dois polarizadores e um meio magneto-óptico. Basicamente, o meio magneto-óptico ($Tb_3Ga_5O_{12}$) altera a polarização da radiação refletida e evita a propagação em direção ao laser, através de um dos polarizadores (ELETRO-OPTICS TECHNOLOGY INC.).

O feixe de bombeio que sai do isolador de faraday passa por uma lâmina de meia onda (Newport, 10RP12-34). Esse componente permite alterar a direção de polarização do laser de bombeio. Esse componente é de extrema importância, pois permite ajustar a polarização do feixe de bombeio de forma que coincida com a direção do cristal que possui maior d_{ij} , melhorando a eficiência dos processos não lineares.

O polarizador (Laser Components, TFP-1064 -) é composto de um filme fino polarizador, depositado em um substrato de Borosilicato (BK7). A função desse componente é transmitir somente a componente horizontal de polarização do feixe de bombeio, que coincide com a direção de máxima eficiência não linear do cristal. Já a componente de polarização vertical é refletida. A maior eficiência desse componente na separação das componentes de polarização é com ângulo de incidência de $57 \pm 3^\circ$.

Uma vez que a lâmina de meia onda permite ajustar a direção de polarização do laser e o polarizador só transmite a componente horizontal de polarização, esses dois componentes possibilitam o ajuste da potência do laser de bombeio incidente no cristal.

Duas lentes plano convexas (Laser Components, PLCX) feitas de BK7, com distância focal de 152,6 mm para 1064 nm, foram utilizadas em configuração confocal. Desta forma, obtemos um feixe colimado com diâmetro de aproximadamente, 82 μm . A baixa divergência na região focal permite alinhar o cristal de 40 mm de comprimento sem que o feixe de bombeio incida nas paredes laterais do PPLN.

Após passar pelas duas lentes, o feixe é direcionado para um espelho (Laseroptik, B-10163) composto de um filme fino depositado em um substrato de CaF_2 . Esse espelho possui máxima reflexão para 1064 nm e máxima transmitância para o infravermelho de interesse (*Signal* e *Idler*), todos para um

ângulo de incidência de 45° . A alta transmitância para o infravermelho é importante pois esse componente óptico está inserido dentro da cavidade ressonante que será abordada adiante. Portanto, deve permitir a transmissão das radiações de interesse, banda *Signal* e *Idler*.

O feixe é então direcionado para um cristal de LiNbO_3 , dopado com 5% de MgO, denominado PPLN (Periodically Poled Lithium Niobate) que foi usado como meio de ganho paramétrico. A adição de MgO aumenta a estabilidade térmica e o limiar de dano (COVESION, 2013). É um tipo de cristal PP que utiliza a técnica de QCF para o casamento de fase. O PPLN possui cinco segmentos horizontais, chamados de domínio (d) e cada d possui diferentes valores de Λ . A Figura 3.17 mostra um diagrama esquemático da geometria do cristal e uma foto do PPLN.

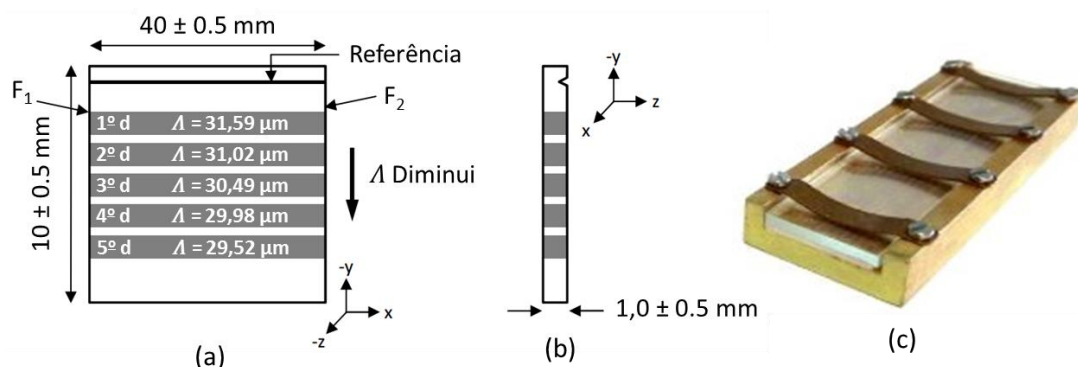


Figura 3.17 - (a) Diagrama esquemático do cristal, (b) as dimensões em perfil e (c) uma foto do PPLN utilizado (COVESION, 2013).

O PPLN possui uma marca horizontal de referência. A partir desta marca, os valores de Λ decrescem. Desta forma, a referência facilita a localização dos períodos de interesse para incidir a radiação de bombeio.

As faces (F_1 e F_2) são paralelas e possuem um filme AR, reduzindo assim, as reflexões que podem limitar a eficiência dos efeitos não lineares. Os coeficientes de reflexão (C_R) para a radiação de bombeio, banda *Signal* e *Idler* são $C_R < 1,5\%$ (1064 nm), $C_R < 1\%$ (1400-1800 nm) e $3 < C_R < 6\%$ (2600-4800 nm), respectivamente.

O cristal é montado em uma base metálica, como mostra a Figura 3.17 (c), que pode ser diretamente acoplada a um forno. O aquecimento, na faixa de 30 a 200°C, permite sintonizar a banda *Signal* e *Idler* pela dilatação térmica de Λ .

O forno (PV-40 Covesion) e o controlador de temperatura (OC-1 Covesion), utilizados permitem uma estabilidade de temperatura de $\pm 0,01^\circ\text{C}$. A temperatura máxima de operação é de 220°C e a taxa de aquecimento é de 25°C/min. A Figura 3.18 mostra o forno utilizado (COVESION, 2013).



Figura 3.18 - Forno PV-40 utilizado para aquecimento do cristal PPLN (COVESION, 2013).

Com os cinco valores de Λ e a possibilidade de aquecimento de 30 a 200°C, a sintonização em uma larga faixa espectral pode ser obtida. As Figuras 3.19 e 3.20 apresentam as curvas de sintonização do PPLN para a banda *Signal* e *Idler*, respectivamente, para uma radiação de bombeio de 1064 nm.

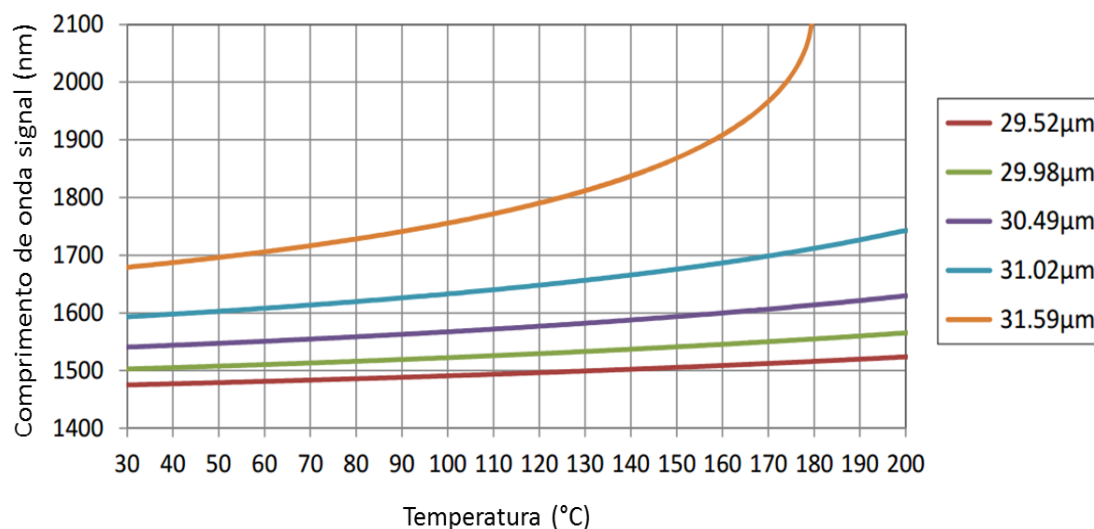


Figura 3.19 - Curva de sintonização para banda *Idler* e bombeio de 1064 nm (COVESION, 2013).

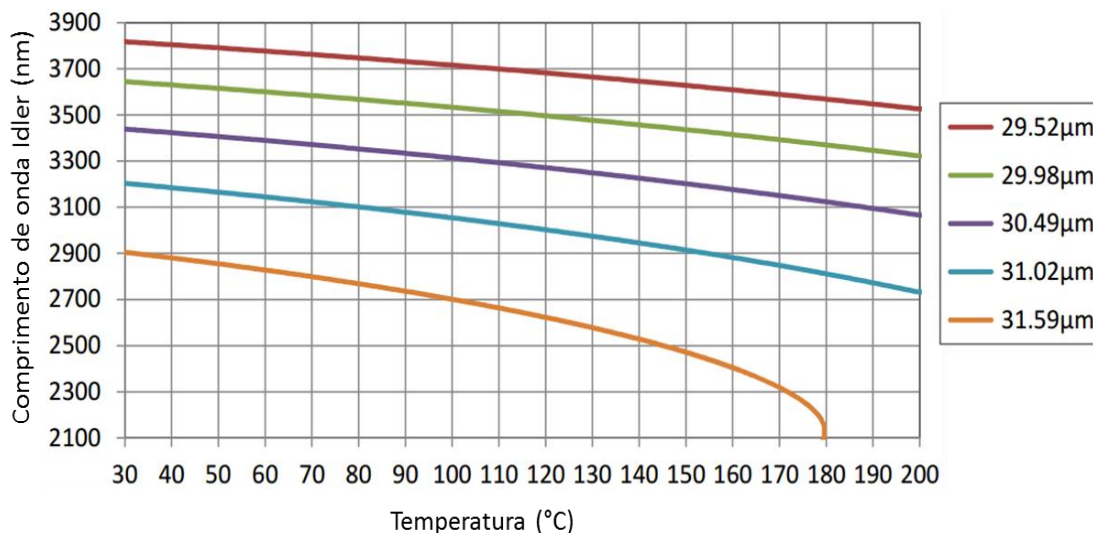


Figura 3.20 - Curva de sintonização para banda *Idler* e bombeio de 1064 nm (COVESION, 2013).

O forno é montado em um suporte (New Focus, 9071) que permite o posicionamento do cristal em qualquer direção em x, y e z. Esse componente é fundamental para o alinhamento do feixe dentro do cristal. Além disso, o conjunto formado pelo forno e suporte é montado sobre três transladores lineares (New Action, P02.125) que permitem o deslocamento linear independente em x, y e z.

Uma vez que a radiação de bombeio atravessa o cristal, os efeitos não lineares são gerados. Para essa configuração de única passagem do feixe de bombeio, utilizamos um outro espelho de CaF_2 para redirecionar o feixe de bombeio para um bloqueador. Esse procedimento é realizado para evitar danos à rede de difração.

Para aumentar o ganho paramétrico para um determinado comprimento de onda das radiações produzidas pelo cristal, uma cavidade oscilante¹¹ do tipo incidência rasante, GI (Grazing Incident) foi montada. Na literatura, o OPO utilizando esse tipo de cavidade é denominado GIOPO (HSIANG, LIM, *et al.*, 2001). A Figura 3.21 mostra em detalhes a cavidade utilizada.

¹¹ A cavidade oscilante permite que a radiação confinada tenha diversas reflexões colineares sem necessariamente gerar o efeito de ressonância.

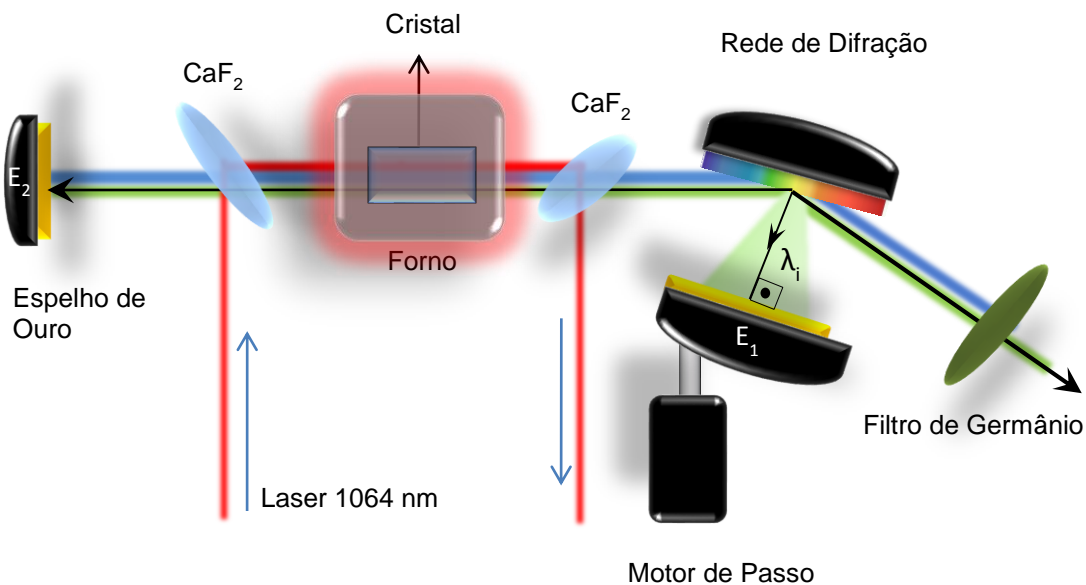


Figura 3.21 - Ilustração ampliada da cavidade oscilante do OPO no LCFIS.

Uma vez geradas, as bandas *Signal* e *Idler* incidem em uma rede difração plana reflexiva (Richardson Gratings, 53072BK01) de 300 linhas/mm. A eficiência absoluta de uma rede de difração é definida como a razão entre a intensidade da ordem de difração utilizada e a radiação incidente. Esse componente óptico possui máxima eficiência para a banda *Idler*, mais especificamente para o comprimento de onda de 3111,76 nm.

Na configuração rasante, o ângulo de incidência de radiação na rede de difração é de $\approx 87^\circ$. Quando uma radiação policromática incide na rede de difração plana reflexiva, ocorrem os efeitos de reflexão e difração.

O feixe policromático refletido, isto é, com o mesmo ângulo de incidência é denominado ordem zero, sendo este o feixe de maior intensidade, da ordem de mW.

Além disso, diferentes ordens ($m = 1, 2, 3$, etc.) de difração em ângulos diferentes são observadas. A intensidade da radiação policromática difratada diminui com o valor de m . Desta forma, o feixe da primeira ordem de difração ($m = 1$) é o mais intenso dentre os feixes difratados.

Como a radiação de incidência é policromática, o feixe da primeira ordem é composto pelo espectro da banda *Idler*. Portanto, dentro da mesma ordem de

difração ($m = 1$), cada comprimento de onda possui uma posição angular diferente, formando um feixe divergente, como observado na Figura 3.21.

Esse feixe é direcionado a um espelho plano (Edmund Optics, 8838), composto de um filme de ouro (Au) depositado num substrato de vidro alumino-silicato (ZERADUR®).

Uma vez que as radiações com diferentes comprimentos de onda possuem separação angular, somente o feixe com determinado λ_i que incidir no espelho (E_1) com ângulo de incidência 0° , indicado pela seta preta na Figura 3.21, é refletido e atravessa o cristal atingindo outro espelho de ouro (E_2).

Portanto, o conjunto de espelhos (E_1 e E_2) permite que um feixe de comprimento de onda específico da banda *Idler* (λ_i), oscile dentro da cavidade, atravessando diversas vezes o cristal. Assim, ocorre o processo de amplificação da radiação λ_i pelo efeito de APO. Uma vez amplificada dentro da cavidade, o feixe de comprimento de onda λ_i é também amplificado na ordem zero, sendo este o feixe utilizado para a espectroscopia fotoacústica, sendo direcionado para a célula fotoacústica através de um espelho de ouro (E_3).

Entretanto, o feixe da ordem zero é composto por radiações da banda *Signal* e *Idler*. Como o objetivo da montagem foi sintonizar os comprimentos de onda da banda *Idler*, utilizamos um filtro de Germânio (Ge) (Laser Components, 601783) para absorver a radiação de toda banda *Signal* gerada.

As radiações com outros comprimentos de onda dentro da banda *Idler* podem ser amplificadas ao rotacionar o espelho E_1 . Com essa finalidade, o espelho E_1 foi acoplado a um motor de passo (Oriental Motor, CSK 543). Esse motor é controlado por um drive (Oriental Motor, CSD58007NT) com um passo mínimo de $0,72^\circ$. Para tornar a sintonização mais eficiente, o eixo do motor de passo foi acoplado a uma caixa de redução feita no LCFIS. Desta forma, com uma redução máxima de 16 vezes, o passo mínimo do sistema formado pelo motor e a caixa é de $0,045^\circ$ que permite o aumento da resolução espectral do sistema.

Por fim, a montagem do OPO no LCFIS disponibiliza uma fonte de radiação coerente com sintonização contínua de toda a banda *Idler* do cristal PPLN utilizado (2100 -3850 nm), com potência da ordem de miliWatts. A Figura 3. 22 mostra uma foto do sistema montado.

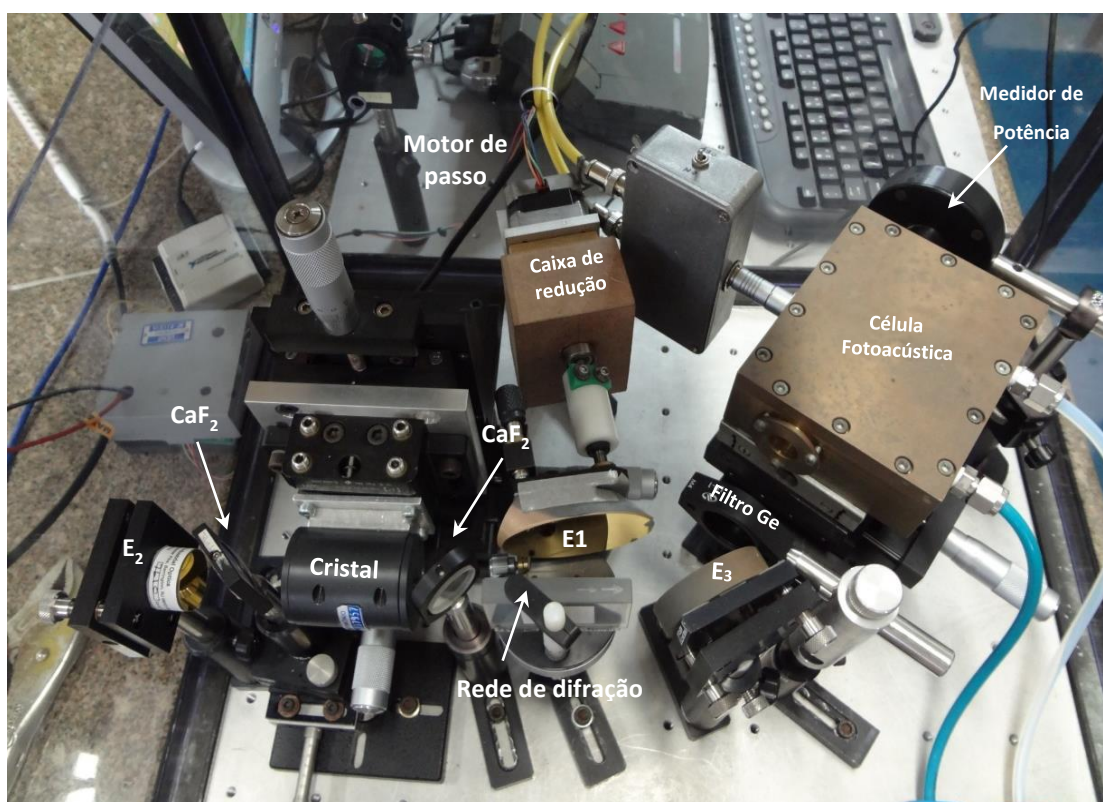


Figura 3. 22 - Foto da cavidade oscilante do OPO no LCFIS.

O mesmo procedimento experimental pode ser utilizado para a sintonização da banda *Signal*. Para isso, a rede de difração e o filtro de Ge devem ser substituídos. Portanto, o OPO permite a sintonização de toda banda *Signal* e *Idler*, cobrindo a faixa espectral de 1470 a 3850 nm que é de grande interesse para espectroscopia fotoacústica. As Figuras 3.23 (a) e (b) mostram os espectros de absorvância de algumas moléculas em função da faixa espectral de emissão disponibilizada pelo OPO.

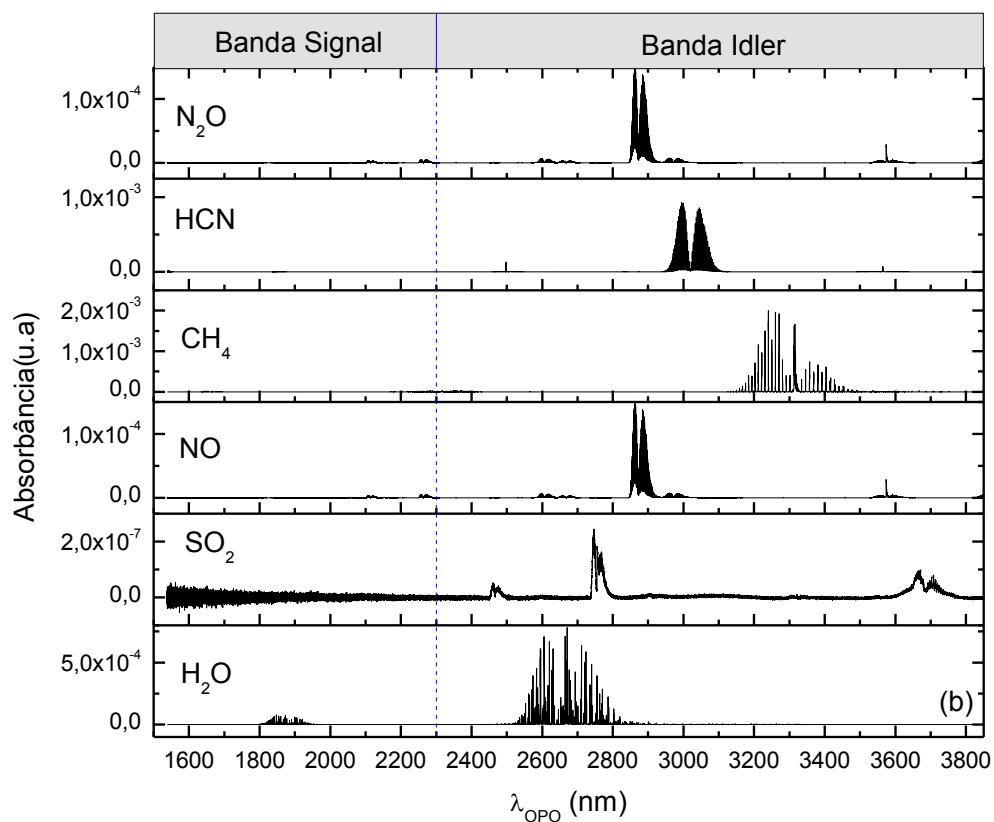
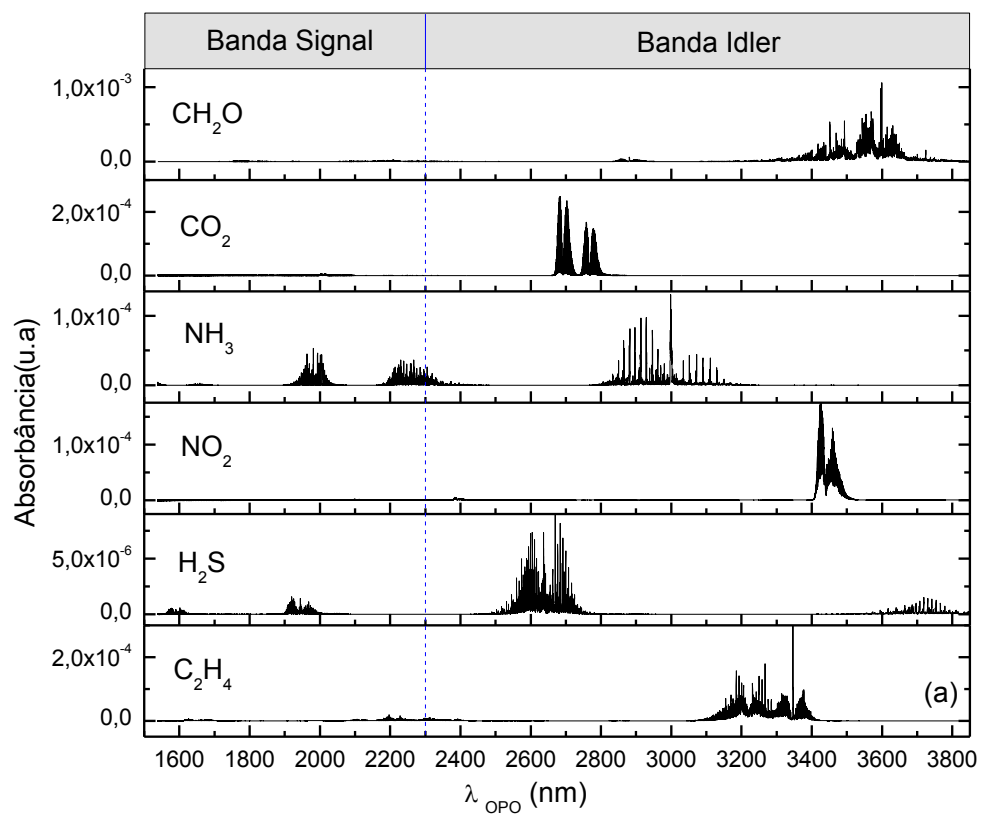


Figura 3.23 – (a) e (b) Espectros de absorvância obtidos da base de dados PNNL para diferentes moléculas.

3.10.1 – Montagem do Espectrômetro Fotoacústico

O arranjo experimental do espectrômetro fotoacústico montado no LCFIS é similar à montagem utilizada no IBP na Alemanha. Entretanto algumas alterações foram necessárias.

O OPO foi empregado como fonte de radiação com emissão em toda a banda *idler* (2100 -3850 nm). A sintonização da radiação foi obtida escolhendo um dos cinco domínios, com valor característico de Λ e variando a temperatura do cristal.

A célula fotoacústica, mostrada na Figura 1.4 (a), com ressonância longitudinal em 3.86 kHz do tipo diferencial, cuja descrição foi apresentada na seção 1.3, foi utilizada nesse experimento. As janelas utilizadas foram de ZnSe, sem o filme AR.

O sinal fotoacústico captado pelos microfones da célula foi enviado para um filtro e amplificador Lock-in (Stanford Research Systems, SR830).

As amostras foram preparadas e injetadas no sistema, usando dois controladores de fluxo (Alicat, MC-200 e MC-100) com fluxo máximo de 200 e 100 sccm (centímetro cúbico por minuto), respectivamente.

A potência da radiação de saída da célula foi monitorada por um medidor (Ophir, 3A-SH) e utilizada para a normalização do sinal fotoacústico. Com o auxílio do software Labview 8.6, o sinal fotoacústico e a potência foram captados e enviados para um computador. A Figura 3.24 ilustra o arranjo experimental utilizado.

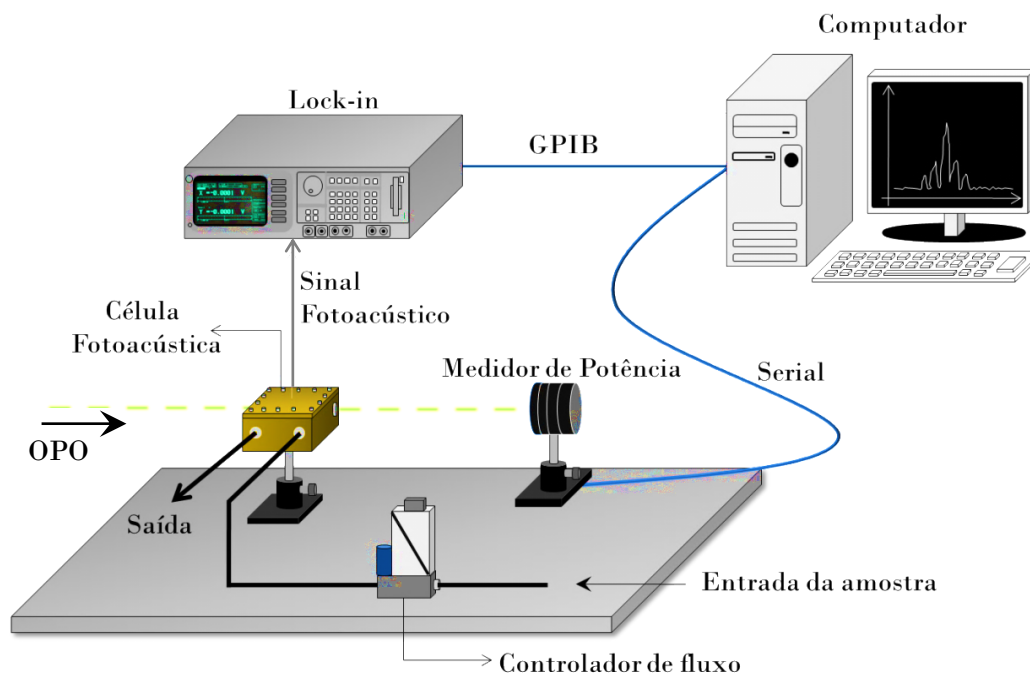


Figura 3.24 - Ilustração do arranjo experimental do espectrômetro fotoacústico.

4 – Resultados e Discussões

Com o objetivo de avaliar a performance do espectrômetro fotoacústico tendo o OPO como fonte de radiação, o espectro fotoacústico de uma amostra de CO₂ (Air Liquide, com 99,998% de pureza) foi obtido e analisado.

Baseado no espectro de absorvância do CO₂, adquirido da base de dados PNNL, utilizamos para essa medida, o primeiro domínio ($\lambda = 31,59 \mu\text{m}$) e a temperatura de 99,36°C. De acordo com a Figura 3.20, a banda *idler* gerada, nessa configuração, é centrada em 2703,4 nm.

O espectro da amostra foi obtido à pressão atmosférica, temperatura ambiente e a uma taxa constante de aquisição de 2 pontos por segundo. O tempo entre os passos do motor foi ajustado para 200 ms e a constante de tempo do Lock-in foi de 300 ms. Essa configuração foi utilizada como padrão para todos os espectros gerados.

Com o auxílio do controlador de fluxo a amostra foi injetada no sistema com vazão constante de 200 sccm. Os dados obtidos foram comparados com os espectros de H₂O e CO₂ da base de dados PNNL como mostra a Figura 3.25.

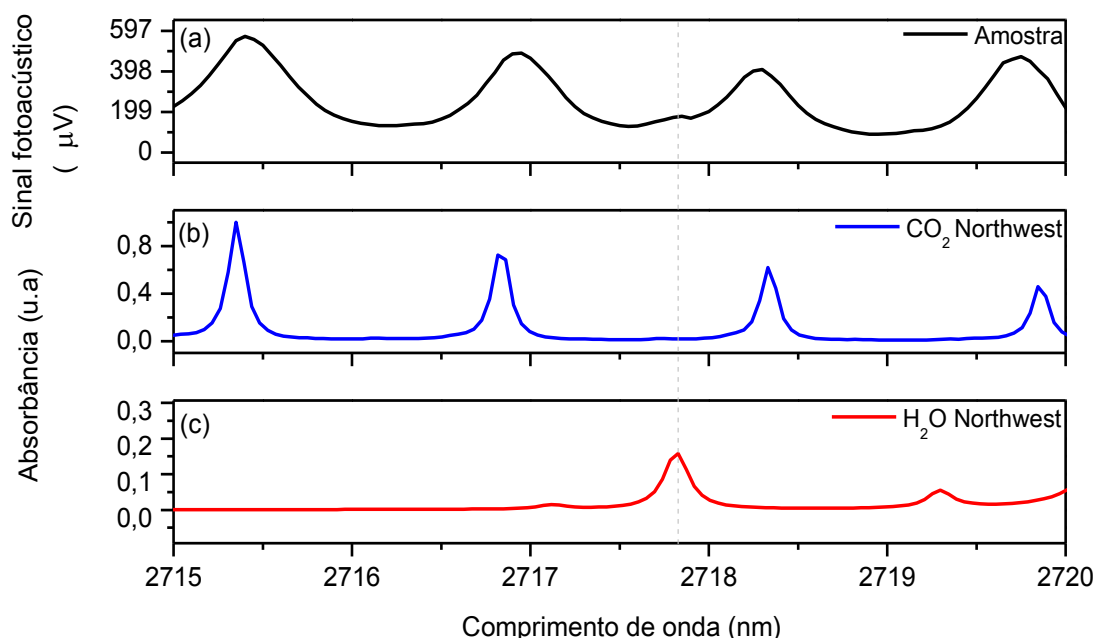


Figura 3.25 - (a) Espectro fotoacústico da amostra de CO₂. (b) O espectro de absorbância calculado de CO₂ e de (c) H₂O, ambos obtidos da base de dados PNNL.

O resultado apresentou boa concordância com os espectros da base de dados PNNL, sendo possível observar as estruturas de absorção tanto de CO₂ quanto de H₂O. O alargamento observado no espectro fotoacústico, comparado ao da absorbância é devido, principalmente, as diferentes condições de pressão da amostra.

Devido a polaridade da molécula de H₂O e a ausência de cobertura de PTFE nas paredes internas da célula, os efeitos de A/D tornam-se evidentes. Para uma limpeza efetiva, é necessário um longo tempo injeção de N₂ no sistema. Entretanto, embora a pureza do N₂ adquirido seja de 99,999%, este contém cerca de 2 ppmv de H₂O. Desta forma, o próprio fluxo de N₂ deve passar por um filtro para a eliminação efetiva de H₂O. Geralmente são utilizados os filtros químicos de Cloreto de Cálcio (CaCl₂) ou Pentóxido de Fósforo (P₂O₅) (DA SILVA, MIKLÓS, *et al.*, 2006). Uma outra possibilidade é a utilização de N₂

líquido como filtro de adsorção de água, condensando todo o vapor de H₂O contido na amostra.

Portanto, podemos concluir, na Figura 3.25 que os dados obtidos estão de acordo com a curva sintonização teórica fornecida pela COVESION e mostrada na Figura 3.20.

Como um segundo experimento, um espectro do ar do laboratório foi obtido. Para essa medida, utilizamos o primeiro domínio e a temperatura de 34,76°C que, de acordo com a curva de sintonização teórica, corresponde a um comprimento de onda da banda *Idler* centrado em 2893,27 nm.

Para a coleta de amostra, utilizamos uma bomba (AVOCS) e com o auxílio do controlador de fluxo, a amostra foi injetada no sistema com uma vazão constante de 200 sccm.

Devido à alta concentração de H₂O no ar atmosférico, o espectro obtido foi comparado com o espectro teórico de absorbância da água, obtido através da base de dados Hitran. A comparação é mostrada nas Figuras 3.26 (a) e (b).

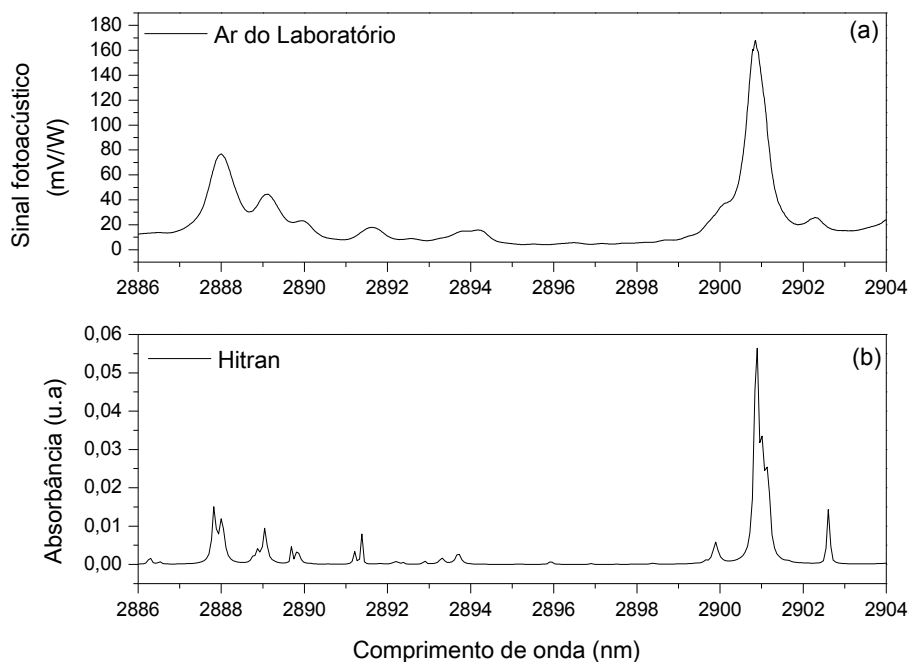


Figura 3.26 - (a) Espectro fotoacústico do ar do laboratório e a comparação com (b) o espectro de absorbância calculado da água, obtido da base de dados do Hitran.

Observamos, nas Figuras 3.26 (a) e (b), uma boa correlação entre o espectro fotoacústico e o de absorbância calculado.

Utilizando a mesma configuração, foi realizada uma análise qualitativa do espectro fotoacústico de uma amostra de 1000 ppmv de CH_2O na mesma região espectral de 2889 a 2904 nm. A amostra gasosa foi obtida utilizando uma solução de formaldeído. O recipiente foi mantido a uma temperatura de 0°C usando um sistema de banho térmico com uma mistura de água e gelo para evitar aumento de volatilização causado pela variação de temperatura, durante a medida.

Desta forma, com o auxílio de N_2 como gás de arraste, uma amostra gasosa de concentração não definida de formaldeído foi obtida. Com o auxílio de um controlador de fluxo, a amostra em uma vazão constante de 200 sccm passou por um filtro químico de CaCl_2 em pó (Synth) para reduzir a concentração de H_2O .

O espectro obtido foi comparado com espectro fotoacústico da amostra de ar do laboratório, Figura 3.27 (a). Além disso, comparamos o resultado obtido com o espectro de absorvância de CH_2O da base de dados PNNL.

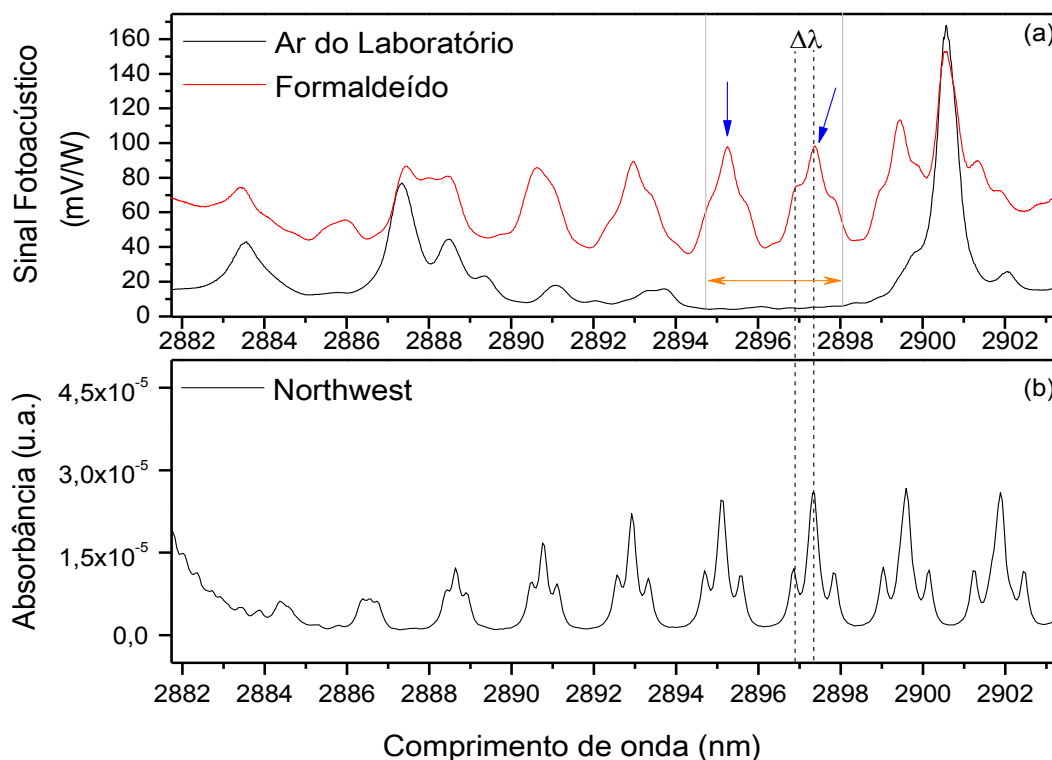


Figura 3.27 - (a) Espectro fotoacústico do ar do laboratório e a comparação com (b) o espectro de absorvância calculado da água, obtido da base de dados do Hitran.

Pela análise das Figuras 3.27 (a) e (b), observamos uma forte correlação dos espectros. Possibilitando identificar as estruturas de absorção exclusivas de H₂O e CH₂O. A seta laranja indica uma janela de absorção de H₂O, isto é, uma região espectral que a água não tem absorção significativa. Desta forma, as estruturas de absorção assinaladas com setas azuis, centradas em 2895,26 e 2897,39 nm, respectivamente, são exclusivas da molécula de CH₂O e podem ser utilizadas para uma análise quantitativa da concentração da amostra.

Quanto à resolução espectral, observamos na Figura 3.27 (b) que cada estrutura de absorção de CH₂O possui três picos característicos. Entretanto, como pode ser visto na Figura 3.27 (a), o sistema não apresentou resolução suficiente para diferenciar as estruturas separadas por $\Delta\lambda = 0,48$ nm.

Os resultados obtidos demonstraram uma boa correlação com os espectros das bases Hitran e PNNL o que possibilita a utilização do espectrômetro fotoacústico tendo o OPO como fonte de radiação, em diversas aplicações.

5 - Conclusão

O Oscilador Paramétrico Óptico contribui para a Espectroscopia Fotoacústica, disponibilizando uma larga faixa espectral que permite a detecção de diversas moléculas na mesma amostra, usando o mesmo sistema.

A montagem de um Espectrômetro Fotoacústico, tendo como fonte de radiação um Oscilador Paramétrico Óptico com um cristal não linear periodicamente polarizado de Niobato de Lítio PPLN foi concluída no LCFIS.

A disponibilidade de uma faixa espectral de 1470 a 3850 nm possibilita a detecção sensível e seletiva de moléculas gasosas de grande interesse como as mostradas nas Figuras 3.23 (a) e (b). Entretanto, a sensibilidade do sistema depende de diversos parâmetros, dentre eles, a intensidade da absorção para um determinado comprimento de onda.

Portanto, o espectrômetro montado pode servir como uma ferramenta multidisciplinar, com a possibilidade de ser utilizado em diversos estudos, dentro e fora da Universidade.

Publicações dos Resultados da Tese

1. Applied Physics B: Lasers and Optics, *in press*:

Sensitive harmonic detection of ammonia trace using a compact PA resonator at double pass configuration and a wavelength modulated distributed feedback diode laser

G. R. Lima¹, L. Mota¹, A. Miklós², J. Angster², Z. Dubovski², M. Gomes¹, M. Sthel¹ and H. Vargas¹

¹Laboratório de Ciências Físicas, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Avenida Alberto Lamego, 2000. Parque Califórnia, 28013-602, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, Brazil

²Fraunhofer Institut für Bauphysik, Universität Stuttgart, Nobelstraße, 12. Vaihingen, 70569, Stuttgart, Baden Württemberg, Germany.

2. Em fase de submissão:

Characterization of a Compact Differential Photoacoustic Cell for Gas Sensing: Amplitude and Wavelength Modulation

L. Mota¹, G. R. Lima¹, Z. Dubovski², M. B. Filho¹, I.A. Esquef¹, J. Angster², M. Sthel¹, H. Vargas¹, A. Miklós² and M. Gomes¹

¹Laboratório de Ciências Físicas, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Avenida Alberto Lamego, 2000. Parque Califórnia, 28013-602, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, Brazil

²Fraunhofer Institut für Bauphysik, Universität Stuttgart, Nobelstraße, 12. Vaihingen, 70569, Stuttgart, Baden Württemberg, Germany.

Referências Bibliográficas

ARMSTRONG, A. et al. Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric. *Physical Review*, v. 127, p. 1918–1939, 1962. ISSN 6.

ARNDT, R. Analytical line shape for lorentzian *Signal* broadened by modulation. *Journal of applied physics*, v. 36, p. 2522-24, 1965.

ARSLANOV, D. Optical Parametric Oscillator based real-time trace gas analysis for bio-medical applications. Doctoral thesis manuscripts. Radboud University Nijmegen. Nijmegen. 2012.

BERROU, A. et al. High-resolution photoacoustic and direct absorption spectroscopy of main greenhouse gases by use of a pulsed entangled cavity doubly resonant OPO. *Applied Physics B*, v. 98, p. 217-30, 2010.

BHAR, G. C. et al. Generation of tunable mid-IR radiation by second harmonic in a CdGeAs₂ crystal. *Quantum Electronics, Burdwan*, v. 42, p. 228-230, 2012.

BUSZEWSKI, B.; KESY, M. Human exhaled air analytics: biomarkers of diseases. *Biomed. chromatogr.*, v. 21, p. 553-556, 2007.

CORRÊA, S. et al. Effects of ozone exposure on 'Golden' papaya fruit by photoacoustic phase-resolved method: Physiological changes associated with carbon dioxide and ethylene emission rates during ripening. *Journal Applied Physics, Campos dos Goytacazes*, v. 109, 2011.

COVESION. Covesion Ltd. PPLN Tutorial, 2013. Disponível em: <<http://www.covesion.com/support/ppln-tutorial.html>>. Acesso em: 04 mar. 2013.

CRITESCU, S. M. et al. Laser-based systems for trace gas detection. *Applied Physics B*, v. 92, p. 343-349, 2008.

ELETRO-OPTICS TECHNOLOGY INC. EOTECH - User Guide. Eletro-Optics Technology. <http://www.eotech.com/techsupport/faraday/userguide/1030_1080Fara/1overview.php>. Acesso em: 20 abr. 2014.

FEHÉR, M.; MARTIN, P. A. Tunable diode laser monitoring of atmospheric trace gas constituents. *Spectrochimica Part A*, v. 51, p. 1579-99, 1995.

FRANKEN, A. et al. Generation of Optical Harmonics. *Physical Review Letters*, v. 7, p. 118, 1961.

GONDAL, M. A.; DASTAGEER, A.; SHWEHDI, M. H. Photoacoustic Spectrometry for Trace Gas Analysis and Leak Detection Using Different Cell Geometries. *Talanta, Dhahran*, v. 62, n. Elsevier, p. 131-141, 2004.

HECHT, E. Óptica. Lisboa: Calouste Gulbenkian, 1991.

HESS, P. Resonant photoacoustic spectroscopy. Topics in Current Chemistry , v. 111, p. 1-32, 1983.

HIBBART, T.; KILLARD, A. J. Breath ammonia levels in a normal human population study as determined by photoacoustic laser spectroscopy. Journal of Breath Research, v. 3, p. 1-9, 2011.

HODGKINSON, J.; TATAM, R. P. Optical gas sensing: a review. Meas. Sci. Technol., Bedfordshire, v. 24, 2013.

HSIANG, W.-W. et al. Photoacoustic Trace Gas Detection Using Pulsed Grazing-Incidence PPLN Optical Parametric Oscillator. Lasers and Electro-Optics, 2001. p. 132-133.

J.P.BESSON, S. JeroS. E. L. T. Sub-ppb ammonia detection on photoacoustic spectroscopy. Proc. SPIE, v. 5855, p. 415-18, 2005.

JEROME, et al. Mid-infrared field-tunable intersubband electroluminescence at room temperature by photon-assisted tunneling in coupled-quantum wells. Applied Physics Letters, New Jersey, v. 64, p. 1144, 1994.

KLEINMAN, D. A. Theory of Optical Parametric Noise. Physical Review, New Jersey, v. 174, 1968. ISSN 3.

LACKNER, M. et al. Demonstration of methane spectroscopy using a vertical-cavity surface-emitting laser at 1.68 μm with up to 5 MHz repetition rate. Meas. Sci. Technol, v. 14, p. 101-6, 2003.

LIMA, G. R. et al. Detection of gaseous pollutants by VNG-Powered vehicles. Urban Environmental Pollution 2010, 2011. p. 61-70.

LOUDON, R. The Quantum Theory of Light. 2. ed.: Clarendon Press, 1988.

MACDONALD, S. et al. Airborne chemical contamination of a chemically amplified resist. Proc. SPIE, v. 2, 1991.

MIKLÓS, A. et al. Experimental and theoretical investigation of photoacoustic-*Signal* generation by wavelength-modulated diode lasers. Applied Physics B: laser and Optics, v. 58, p. 483-492, 1994.

MIKLÓS, A.; HESS, P.; BOZÓKI, Z. Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology. Review of Scientific Instruments, v. 72, p. 1937-55, 2001.

MIKLÓS, A.; LORINEZ, A. Windowless Resonant Acoustic Chamber for Laser Photoacoustic Applications. Applied Physics B, Budapest, v. 48, p. 213-218, November 1989.

NARASIMHAN, L. R.; GORDON, W. Correlation of breath ammonia with blood urea nitrogen and creatinine during hemodialysis. *PNAS*, v. 98, p. 4617-21, 2001.

NARY, M. T. *Oscilador Paramétrico Óptico Contínuo e Unicamente Ressonante no Infravermelho Próximo*. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2012.

NGAI, A. K. Y. et al. Photoacoustic spectroscopy using continuous wave optical parametric oscillators. *Mid-Infrared Coherent Sources and Applications*, Nijmegen, p. 511–533, 2008.

OSA. *Handbook of Optics. Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics*. ed.: Mc Graw Hill, v. 4, 2009.

PENG, Y. et al. Tunable fiber laser and fiber amplifier based photoacoustic spectrometer for trace gas detection. *Spectrochimica Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 74, p. 924-27, 2009.

PETROV, . Parametric down-conversion devices: The coverage of the mid-infrared. *Optical Materials*, Berlin, v. 32, p. 536–554, 2012.

PHILIPPE, L. C.; HANSON, R. K. Laser diode wavelength modulation spectroscopy for simultaneously measurements of temperature, pressure and velocity in shock-heated oxygen flows. *Applied Optics*, v. 32, p. 6090-103, 1993.

PILGRIM, J. S.; BOMSE, D. S. Wavelength modulated photoacoustic spectrometer. Patent No. 6,552,792 B1, 22 abril 2003.

PUSHKARSKY, M. B. et al. Ultra-sensitive ambient ammonia detection using CO₂-laser-based photoacoustic spectroscopy. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, v. 77, p. 381-385, 2003.

RABIN, H.; TANG, C. L. *Nonlinear Optics*. In: *Quantum Electronics: A Treatise*. New York: Academic Press, 1975.

ROBERT, F. C. et al. Quantum cascade lasers in chemical physics. *Chemical Physics Letters*, v. 487, p. 1-1-8, 2010.

ROMANN, A.; SIGRIST, M. W. Photoacoustic Gas Sensing Employing Fundamental and Frequency-doubled Radiation of a Continuously Tunable High-pressure CO₂ Laser. *Applied Physics B*, v. 75, n. Lasers and Optics 2 - 3, p. 377-383, 2002.

SALEH, E. A.; TEICH, C. *Fundamentals of Photonics*: John Wiley & Sons, Inc., 1991.

SCHMOHL; MIKLÓS, A.; HESS, P. Detection of ammonia by photoacoustic spectroscopy with semiconductor lasers. *Appl. Opt.*, v. 41, p. 1815-23, 2002.

SHARPE, S. W. et al. Gas phase databases for quantitative infrared spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, v. 58, p. 1452-61, 2004.

SHILT, S.; THÉVENAZ, L. Wavelength modulation photoacoustic spectroscopy: theoretical description and experimental results. *Infrared Physics and Technology*, v. 48, p. 154-162, 2006.

SIGRIST, M. W. Air Monitoring by Laser Photoacoustic Spectroscopy. In: *Air Monitoring by Spectroscopy Techniques*. 1. ed. Zurich: John Wiley and Sons, INC., v. 127, 1994. Cap. 4, p. 163-225.

SIGRIST, M. W. A Experimental Applications of Laser-Based Photoacoustic Spectroscopy. *Analytical Sciences*, 2001.

SIGRIST, M. W. Trace Gas Monitoring by Laser Photoacoustic Spectroscopy and Related techniques. *Review Science Instruments*, v. 74, p. 486-490, 2003.

SIGRIST, M. W. et al. Trace gas monitoring with infrared laser-based. *Applied Physics B, Zürich*, v. 90, n. Lasers and Optics, p. 289-300, 2008.

STHEL, M. S. et al. Evaluation of Methane Emissions Generated by Use of Compressed Natural Gas in the Transport Sector. In: *BASILE, A. Methane in the Environment: Occurrence, Uses and Production*. Ney York: Nova Publisher, 2013.

STUTZ, M. D. et al. Cyanide in bronchoalveolar lavage is not diagnostic for *Pseudomonas aeruginosa* in children with cystic fibrosis. *European Respiratory Journal, Western*, v. 3, p. 553-558, 2011.

SVELTO, O. et al. Lasers and Coherent Light Sources. In: *TRÄGER, P. D. F. Handbook Lasers and Optics*. Kassel - Germany: Springer, 2007. p. 583-864.

THORLABS. Thorlabs Corporation. Periodically Poled Lithium Niobate (PPLN) - Tutorial, 2013. Disponível em: <www.thorlabs.com>. Acesso em: 28 fevereiro 2013.

VILLAR, A. S. et al. Generation of bright two-color continuous variable entanglement. *Physics Review Letters*, v. 95, 2005.

WANG, C.; SAHAY, . Breath Analysis Using Laser Spectroscopic Techniques: Breath Biomarkers, Spectral Fingerprints, and Detection Limits. *Sensors, Mississippi*, v. 9, p. 8230-8262, 2009.

ZHOU, X. et al. Lasers Based on Optical Parametric Devices: Wavelength Tunability Empowers Laser-Based Techniques in the UV, Visible, and Near-IR. *Focal Point: Applied Spectroscopy, Connecticut*, v. 52, n. 4, p. 176-189, 1998.

ZILIO, S. C. Óptica Moderna: Fundamentos e Aplicações. 1. ed. Fotônica - IF - USP - São Carlos : Compacta, 2009.