

ANTONIO CARLOS BENTO

Este trabalho compreende a rubrica
geral da tese defendida pelo
Autor Antonio Carlos Bento e aprovada
pela Comissão julgadora.

"APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA EM
MATERIAIS TRANSPARENTES"

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

Orientador: Prof. Helion Vargas

Campinas - 1987.

R E S U M O

O presente trabalho consiste no desenvolvimento de um método, para o estudo de propriedades térmicas de materiais transparentes, a partir da fase do sinal do efeito fotoacústico.

Partindo da diferença de fase entre os sinais fotoacústicos, produzidos pela incidência de luz modulada em sentidos opostos, medimos a difusividade térmica α para várias amostras de quartzos naturais e vidros. Para baixas frequências de modulação, os valores da difusividade são obtidos a partir da técnica da fase dos dois feixes. Em altas frequências de modulação, os valores da difusividade são obtidos pelo ajuste de dados experimentais, que representam os valores da fase frontal em função da frequência de modulação.

A B S T R A C T

The photoacoustic thermal characterization of some quartz and glass samples is discussed. The physical quantity used as a thermal monitoring parameter is the thermal diffusivity which is measured using the phase lag between a front and rear illumination, at a single chopping frequency. At low modulation frequencies the thermal diffusivity is obtained from the phase lag between the front and rear illumination. At high modulation frequencies the thermal diffusivity is obtained from the frequency dependence of the front phase illumination data.

A G R A D E C I M E N T O S

Agradeço a todos os que colaboraram direta ou indiretamente com este trabalho:

- ao Prof. Helion Vargas, pela confiança, paciência e atenção, dedicadas a mim, durante a realização deste trabalho;
- ao Prof. L.C. Miranda, pelo auxílio na interpretação e análise dos resultados;
- ao pessoal do laboratório: Professores Curt, Edson e Wladimir; Dinah, Nêlia, Vinhas, Norberto, Gilson, Cláudio e Zô, pela iniciação no laboratório;
- aos colegas Marcos, Facin, Sasaki, Sibelius, Antonio Neto e Mauro, pela convivência e amizade;
- aos meus pais e irmãos, pelos estímulos oferecidos;
- à família Mesquita e à Lurdes, pelo incentivo;
- a todos os amigos, pelas horas de apoio e convivência;
- ao Prof. Marcos, Mauro e Prof. Zoraide, pelas amostras fornecidas;
- ao Rangel e à Do Carmo, pelo preparo de amostras;
- à Alba, pelo empréstimo do laser;
- ao Norberto e Prof. Marcos, pelo auxílio nas medidas;
- à Inez, pela datilografia;
- ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro;
- e a mim, pelos desenhos.

Í N D I C E

CAP. I	-APRESENTAÇÃO	01
CAP. II	-FÍSICA DAS ONDAS TÉRMICAS	03
II.1	-Histórico	03
II.2	-A Onda Térmica	04
II.3	-O Efeito Fototérmico	05
II.3.1	- Princípio Fototérmico	05
II.3.2	- Geração Fototérmica	07
CAP. III	-TEORIA DO EFEITO FOTOACÚSTICO	10
III.1	-Introdução	10
III.1.1	- O Efeito Fotoacústico	10
III.1.2	- Absorção Óptica	11
III.1.3	- Difusão Térmica: Difusividade Térmica	11
III.1.4	- Vantagens da Espectroscopia Fotoacústica	16
III.2	-Desenvolvimento Teórico	16
III.2.1	- Condução de Calor	17
III.2.2	- Modelo de Difusão RG	19
III.2.3	- Equação Geral de Difusão	20
III.2.4	- O Sinal Acústico	22
III.2.5	- Casos Limites	24
CAP. IV	-MÉTODO PARA MEDIR DIFUSIVIDADE TÉRMICA	26
IV.1	-Introdução	26
IV.2	-Técnica da Fase dos Dois Feixes	26
IV.2.1	- Absorção Dianteira	26
IV.2.2	- Absorção Traseira	28
IV.2.3	- Absorção Superficial	28
IV.2.4	- Teoria para a Técnica da Fase dos Dois Feixes	30

IV.3	-Contribuição Termoelástica	31
IV.3.1	- Iluminação Traseira	32
IV.3.2	- Iluminação Frontal	35
CAP. V	-RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES	37
V.1	-Arranjo Experimental	37
V.2	-Preparação das Amostras	41
V.2.1	- Quartzos Naturais	41
V.2.2	- Vidros	43
V.3	-Resultados e Discussões	43
V.3.1	- Materiais Transparentes	43
V.3.2	- Medidas de Difusividade Térmica com a Técnica da Fase dos Dois Feixes	44
V.3.2.1	- Determinação de Difusividade Térmica de Quartzos	45
V.3.2.2	- Limitação do Método: Contri- buição Termoelástica	49
V.3.2.3	- Difusividade Térmica de Vi- dros Dopados com CoO	54
CAP. VI	-CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	56
CAP. VII	-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
	ÍNDICE DE FIGURAS	59
	ÍNDICE DE TABELAS	60

C A P Í T U L O I

APRESENTAÇÃO

O objetivo do presente trabalho é a determinação da difusividade térmica de alguns materiais, envolvendo a fase do sinal fotoacústico. Em particular, a pesquisa apresentada é uma extensão e aprimoramento de um método desenvolvido em nosso laboratório, para a determinação de parâmetros térmicos.

A técnica da fase dos dois feixes (T2F), aqui desenvolvida, é um método simples para medir a difusividade térmica de amostras transparentes, a partir da medida das fases dos sinais fotoacústicos devidos a dois feixes de luz modulada, com incidência em sentidos opostos. Aplicamos essa técnica para vários quartzos e vidros, com resultados que concordam com os dados da literatura.

Após um breve histórico, introduz-se no capítulo II, o princípio para uma geração fototérmica. Os conceitos mais importantes da espectroscopia Fotoacústica são apresentados no capítulo III, no qual estão descritos os aspectos teóricos para a produção do sinal fotoacústico, bem como os casos limites onde a teoria é simplificada. No capítulo IV é apresentada a técnica da fase dos dois feixes, bem como a contribuição termoelástica, para o sinal fotoacústico.

A montagem experimental utilizada, a partir da qual se explorou a técnica dos dois feixes, é descrita no capítulo V. No mesmo capítulo, apresentam-se: uma revisão das técnicas existentes em fotoacústica para a determinação da difusividade térmica; os resultados da presente pesquisa; as origens da contribuição termoelástica e sua influência sobre o sinal fotoacústico; e os efeitos de impurezas na difusividade térmica.

As conclusões e as perspectivas para o prosseguimento da pesquisa são apresentadas no capítulo VI.

Finalmente, as referências bibliográficas são apresentadas no capítulo VII.

C A P Í T U L O I I

II. FÍSICA DAS ONDAS TÉRMICAS

II.1 - Histórico

O primeiro a divulgar algum efeito decorrente de geração de ondas térmicas, foi Alexander Graham Bell⁽¹⁾, em 1880, ao perceber que um sólido dentro de uma célula, na qual incidia luz solar modulada, gerava no ar à sua volta um som audível, que podia ser escutado por meio de um tubo ligado à célula. Na época várias hipóteses foram levantadas a fim de explicar o efeito, porém, ainda assim, este fenômeno foi considerado apenas uma curiosidade de laboratório, sendo logo esquecido. Várias décadas se passaram até que as experiências fossem novamente retomadas, o que ocorreu cinquenta anos mais tarde, com a descoberta do "espectrofone", para o estudo de gases⁽²⁾.

Subseqüentemente ao experimento de Bell, e com o melhor entendimento da física envolvida, as ondas térmicas passaram a ter uma maior importância, tanto científica quanto funcional. Assim, em consequência dos avanços das pesquisas, e com o desenvolvimento e domínio de várias técnicas para detecção desses fenômenos, a física de onda térmica adquiriu papel importante na análise dos efeitos térmicos. A divulgação de vários trabalhos na área de ondas térmicas, tanto teóricos quanto experimentais, têm demonstrado a vasta possibilidade de sua aplicação nos diversos segmentos das ciências físicas, químicas, biológicas, médicas, bem como na engenharia eletrônica⁽³⁾.

Embora várias técnicas fototérmicas sejam desenvolvidas, possibilitando uma caracterização particularizada

para um dado material, cada uma delas difere entre si, pela sensibilidade em relação à propriedade particular que se quer medir.

II.2 - A Onda Térmica

Hoje em dia, o conceito de onda térmica constitui assunto bastante controvertido, e se questiona muito sua existência física. Contudo, quando esta é usada como ferramenta matemática, em análise física de processos fototérmicos, fornece soluções naturais para muitos problemas. Além disso, o aspecto conceitual baseado em ondas térmicas é usado como um guia prático e útil na elaboração de uma base intuitiva na solução desses problemas.

A onda térmica surge em um dado material em decorrência da absorção de radiação eletromagnética. No processo de decaimento não-radioativo, ocorre a liberação de calor, partindo dos pontos do material onde a luz foi absorvida. A propagação de calor faz surgir uma flutuação térmica superficial no material.

Nem todos os materiais respondem da mesma forma, quando uma oscilação térmica é detectada, e alguns mecanismos de alteração na geração de calor, podem ser identificados. Tais alterações podem ser explicadas de duas formas:

- a) em termos das flutuações espaciais da fonte de calor, desenvolvidas na região da amostra, onde ocorre uma mudança na efetividade da fonte, ao estabelecer um modelo de temperatura. Essas flutuações espaciais de temperatura estão diretamente relacionadas com as propriedades ópticas e térmicas da amostra;
- b) ou em termos das variações espaciais das propriedades térmicas da amostra, o que é entendido como uma barreira térmica

mica, e depende unicamente das propriedades térmicas.

Assim, os mecanismos de alteração conduzem à geração de novas ondas térmicas, que se propagam através do material. A soma de todas essas novas ondas, superpostas na superfície do material, dará a temperatura superficial. Isto indica a resposta térmica do material.

II.3 - O Efeito Fototérmico

II.3.1 - Princípio do Efeito Fototérmico.

Os efeitos fototérmicos são causados pelo aquecimento de um material, após a absorção de energia luminosa modulada ou de um feixe energético. Após a absorção, vários processos de decaimento podem ocorrer, como é mostrado na figura (1). Esses ramos de decaimento complementam o ramo de aquecimento no sentido de que, todas as parcelas devidas aos processos não-térmicos se somam em apenas uma, produzindo calor.

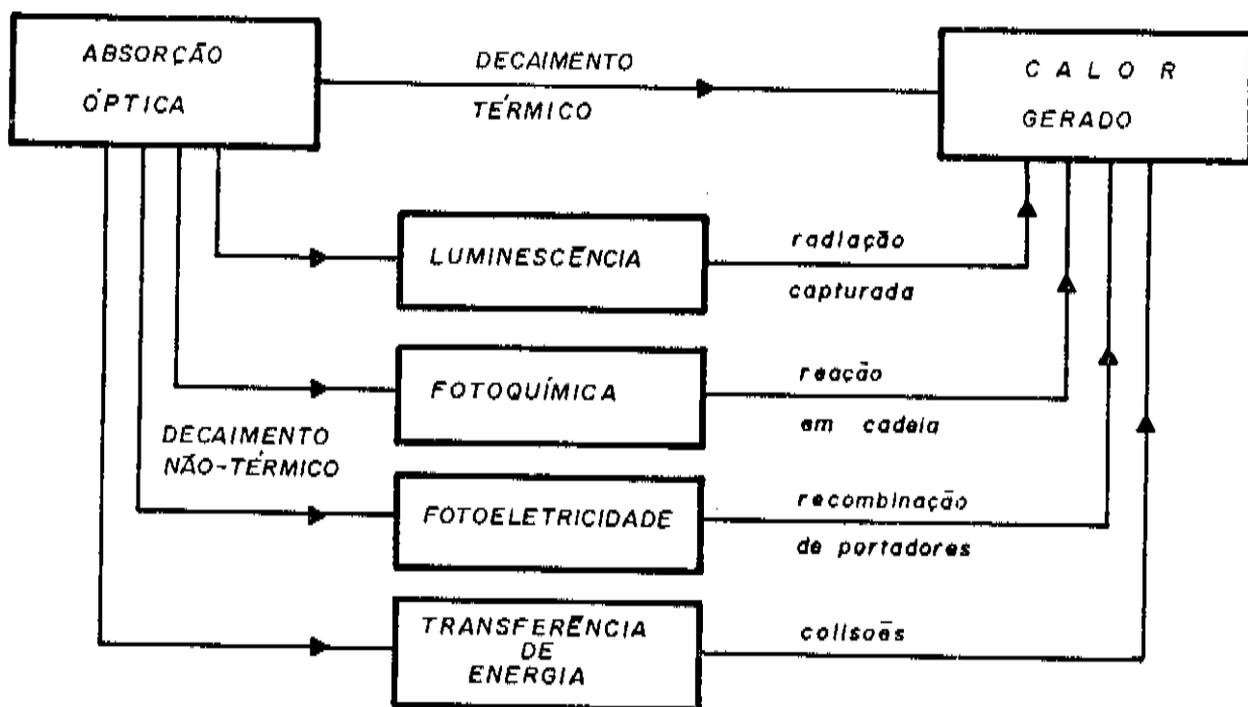


Fig. (1) - POSSÍVEIS CONSEQUÊNCIAS DA ABSORÇÃO ÓPTICA: Após a absorção óptica, um dado material apresenta um decaimento térmico ou não-térmico.

Após a absorção óptica, o material apresenta uma tendência a voltar ao seu estado natural, através de mecanismos que frequentemente envolvem a propagação de calor para o meio. O processo mais simples é aquele devido unicamente ao decaimento térmico, onde o calor é gerado diretamente. Em geral outros decaimentos não térmicos, podem ocorrer. É o caso da fluorescência⁽⁴⁾, Fotoquímica⁽⁵⁾, Fotoeletricidade⁽⁶⁾ ou transferência de energia⁽⁷⁾.

O aquecimento fototérmico de uma amostra é geralmente produzido por feixes de laser, fontes de arco Xc, ou outras fontes de luz, que podem ser monocromáticas ou serem decompostas usando-se um monocromador. Essas fontes fototérmicas são absolutamente necessárias para gerarem o fenômeno e algumas das razões podem ser enumeradas, por exemplo:

- o aquecimento fototérmico pode fornecer um método bastante sensível e adequado para a detecção das propriedades ópticas de um material, tal como a absorção;

- essas fontes de radiação podem ser utilizadas para monitorar os mecanismos de decaimento, oriundos de uma absorção óptica;

- também utiliza-se com a finalidade de conseguir um aquecimento fototérmico muito rápido ou localizado, o que implica em desenvolver inovação e adaptações de novas técnicas de medidas, através do monitoramento dos novos efeitos percebidos.

Assim, um aquecimento fototérmico pode resultar em muitos efeitos diferentes, nos quais, a forma de detecção está vinculada aos mecanismos de decaimentos. Alguns desses efeitos são mostrados na figura (2).

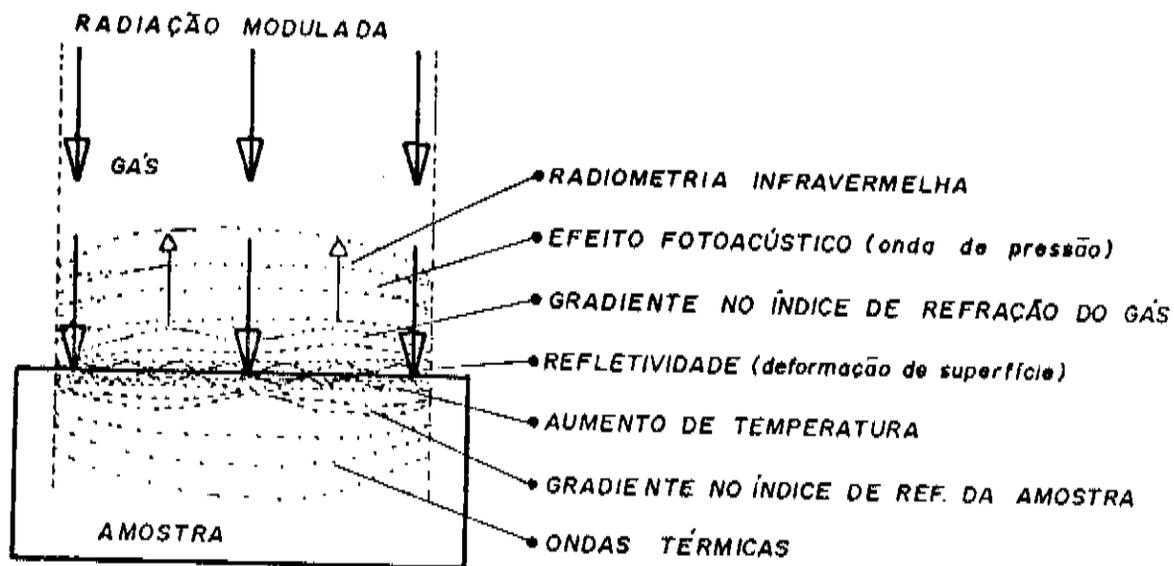


Fig. (2) - EFEITOS PRODUZIDOS POR UM AQUECIMENTO FOTOTÉRMICO: Vários efeitos são possíveis com um aquecimento fototérmico, para um material absorvedor.

II.3.2. Geração Fototérmica

Pode-se classificar a geração fototérmica em efeitos fototérmicos e efeitos fotoacústicos. Na geração fototérmica, a onda térmica é produzida na amostra, onde o feixe de excitação absorvido é convertido em calor. Na geração fotoacústica, uma onda de pressão ou onda acústica é gerada no meio adjacente à amostra. Geralmente esta onda é gerada pela fluência de calor produzida pelo material, ou pela transmissão termoacústica, partindo do material.

Na sequência da figura (3) mostra-se algumas formas possíveis para a geração fototérmica. Para uma amostra sólida pode-se usar cerâmicas piezoelétricas para detectar a onda térmica. A cerâmica mais comum é o Zirconato de Titânio (PZT), além desta, pode-se utilizar também, o Niobato de Lítio e o quartzo cristalino. É comum a utilização de detectores calorimétricos, à base de um fino filme de polímero piezoelétrico, altamente isolante, que possuem uma alta respos

ta elétrica em temperaturas elevadas. O mais conhecido é o di-
fluoreto de polivinilideno (PVF_2), que possui propriedades pi-
roelétricas (8).

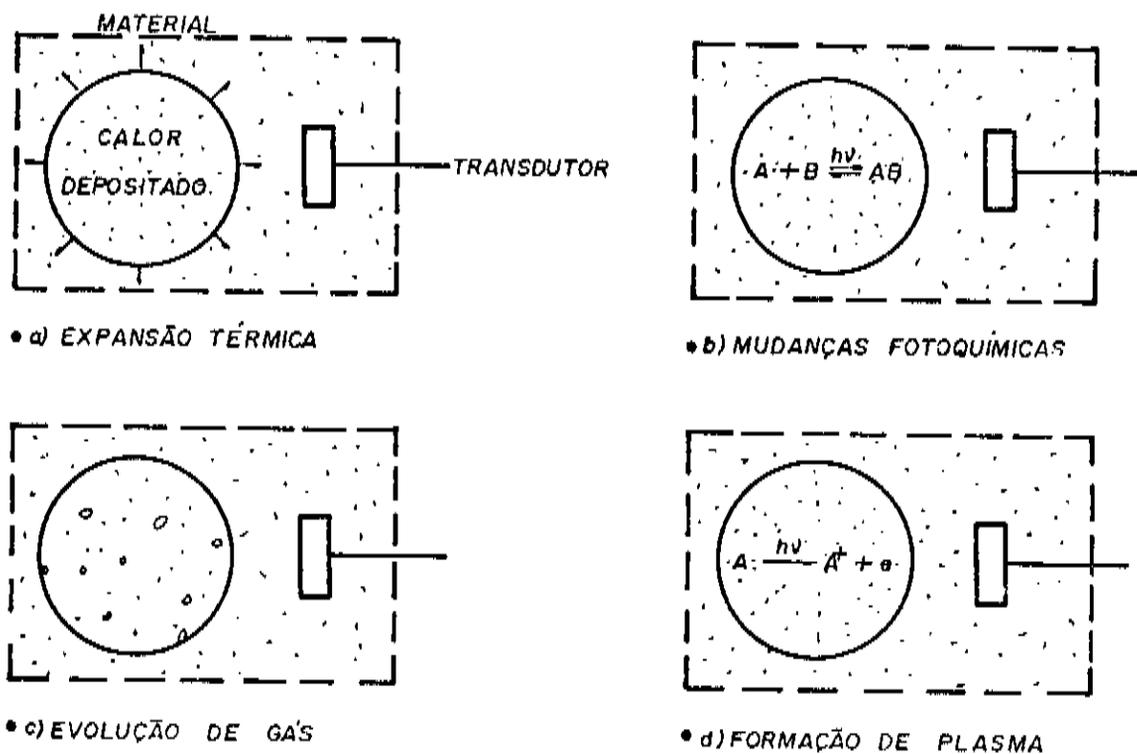


Fig. (3) - MECANISMOS DA GERAÇÃO FOTOTÉRMICA: A eficiência da transformação da energia absorvida em calor η , aumenta de \underline{a} para \underline{d} .

Alguns mecanismos de geração fotoacústica são mostrados na figura (4). Nessa geração, a forma de detecção é através de um transdutor de som, colocado na célula fotoacústica que contém um gás, geralmente o ar.

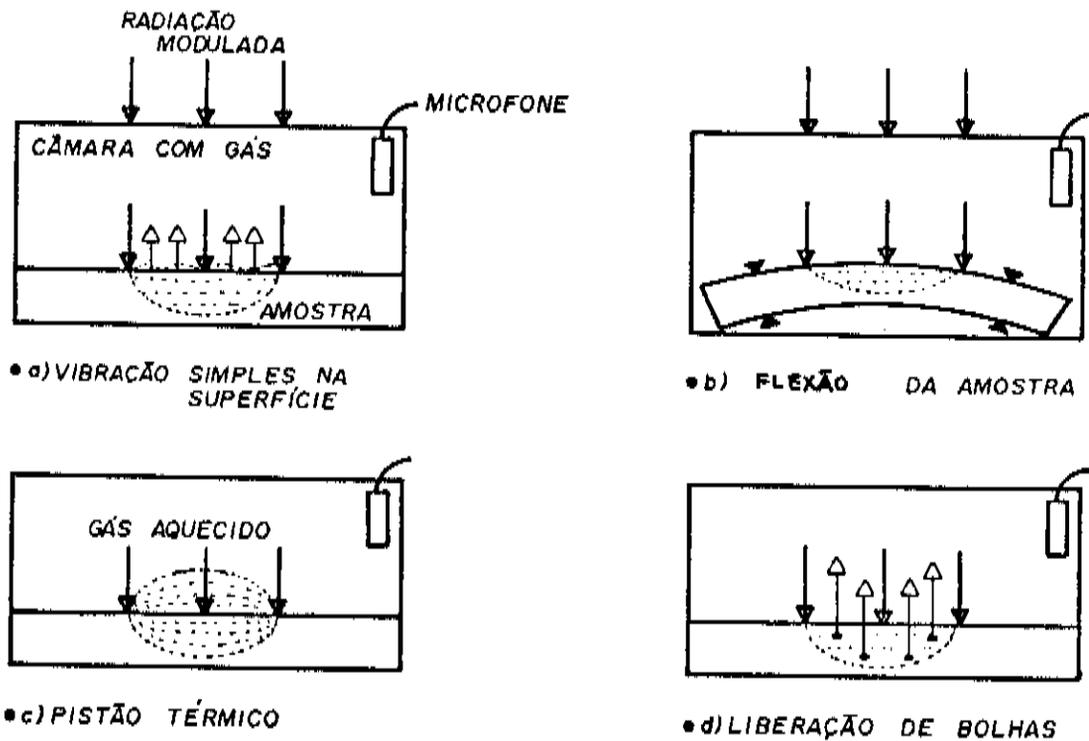


Fig. (4) - MECANISMOS DA GERAÇÃO FOTOACÚSTICA: Casos onde o efeito fotoacústico pode ser detectado.

C A P Í T U L O I I I

III - TEORIA DO EFEITO FOTOACÚSTICO

III.1-Introdução

Neste trabalho, os efeitos que nos interessam estudar, são aqueles relacionados com a geração fototermoacústica, que constitui uma ramificação da família fototérmica já apresentada na figura (2).

Os estudos são desenvolvidos com base nos efeitos fototérmicos denominados efeitos fotoacústicos.

III.1.1 - O Efeito Fotoacústico

O efeito fotoacústico consiste, basicamente, na expansão e contração do gás em contato com a amostra, quando esta absorve luz modulada. Esse efeito baseia-se no fato de que todo o calor gerado na amostra, seja transferido para o gás. Somente uma pequena camada responde termicamente às variações de temperatura na superfície do material. A expansão e contração do gás gera uma variação de pressão na célula fotoacústica, o que é percebido facilmente, mediante o uso de um microfone sensível. Devido ao carácter modulado, essa variação de pressão é encarada como um pistão vibratório, como mostra a figura (5).

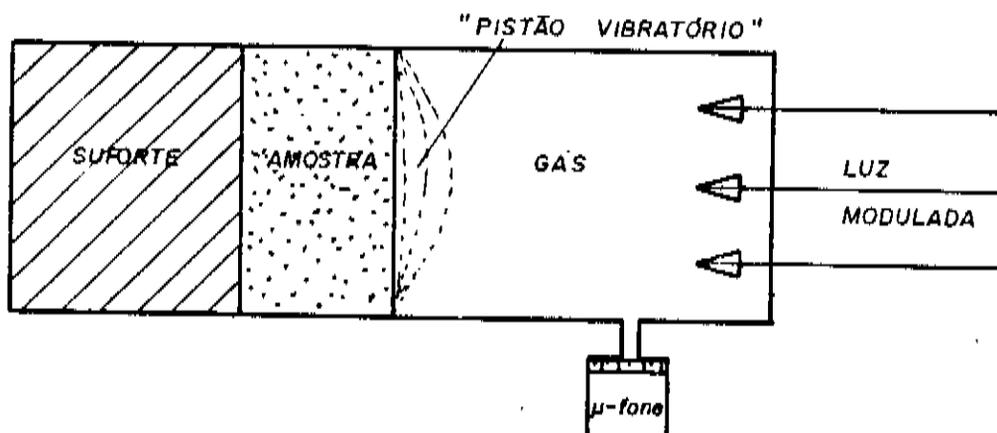


Fig. (5) - ESQUEMA DE UMA CÉLULA FOTOACÚSTICA.

A quantidade de calor depositada no material é proporcional à variação de pressão na célula. Isto implica em dizer que a intensidade do sinal acústico, detectado por essa alteração de pressão, está diretamente relacionada com a quantidade de luz absorvida pela amostra.

III.1.2 - Absorção Óptica.

Nem sempre um feixe de luz é totalmente absorvido na superfície de um material. A luz incidente penetra no material e gradativamente é absorvida pelas moléculas, o que provoca uma perda de intensidade do feixe, o qual irá diminuir exponencialmente. A distância da penetração do feixe de luz no material, até onde sua intensidade reduz-se à $1/e$, caracteriza a absorção óptica. O parâmetro que mede essa absorção é chamado comprimento de absorção óptica λ_{β} e especifica o carácter óptico do material, conforme mostra a figura (6).

Após a absorção, ocorrem processos de transferência da energia térmica, que é gerada nos pontos da amostra onde a luz penetrou. A transmissão da energia térmica para o resto da amostra, através da condução, caracteriza a difusão térmica. Simultaneamente uma expansão térmica pode ocorrer e, quando tal expansão é devida à excitação não homogênea, esta se propaga pela amostra na forma de ondas elásticas.

III.1.3 - Difusão Térmica: Difusividade Térmica

A difusão térmica num dado material é monitorada, mediante a medida da velocidade com que o calor se propaga nesse meio. A propriedade térmica medida é a difusividade térmica α , que descreve processos transientes ou periódicos de transmissão de calor. Um outro parâmetro relacionado com a difusão térmica, é a condutividade térmica, que descreve processos estacionários, dando o fluxo de calor em função do gradiente de

temperatura experimentado pelo material.

Quando o calor é gerado em um dado ponto da amostra, ele se propaga para outros pontos, que sofrem uma elevação e subsequente queda na temperatura. Isto pode ser caracterizado como um pulso e é mostrado na figura (7).

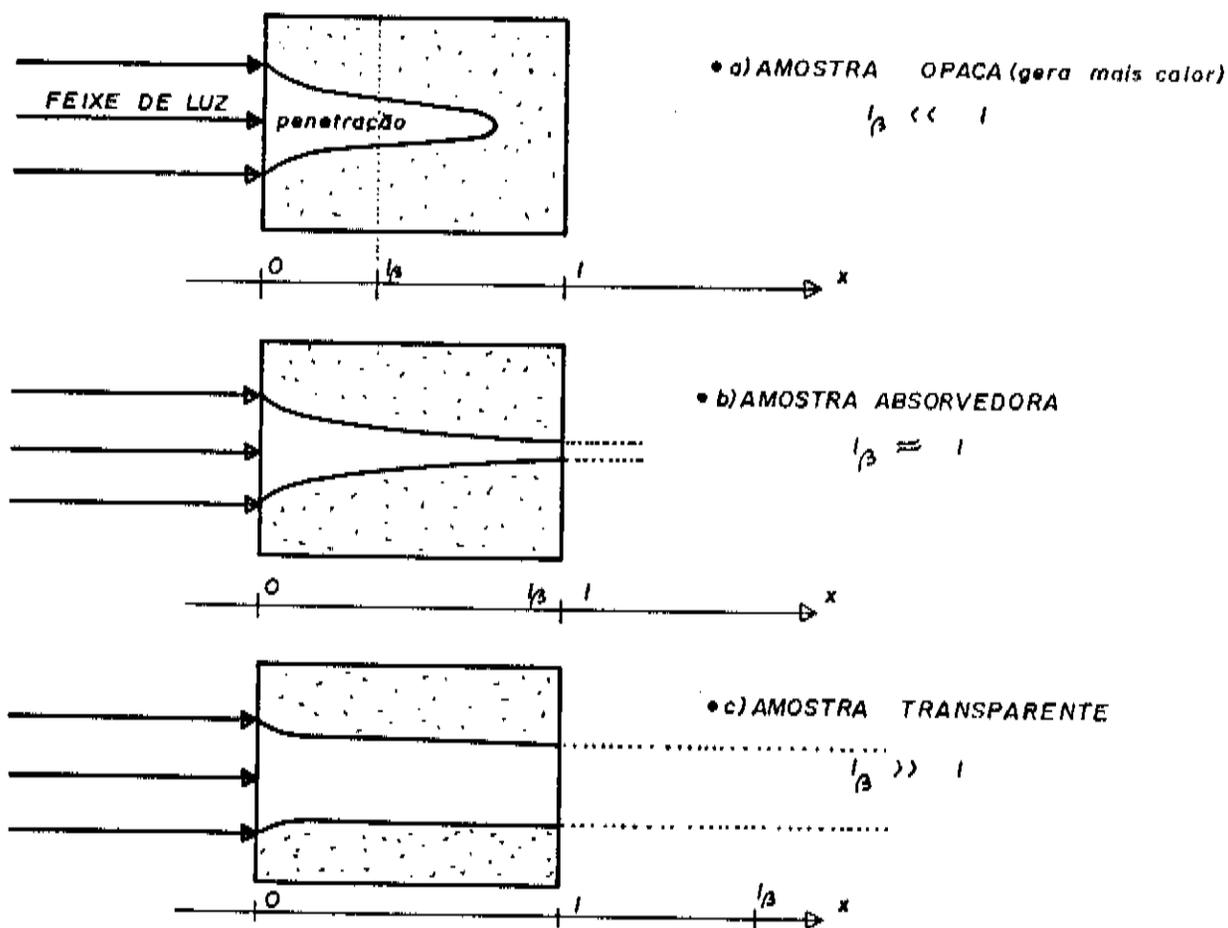


Fig. (6) - ABSORÇÃO ÓPTICA: A absorção óptica para três amostras de características diferentes, é determinada pela distância l_{β} em que a radiação luminosa é reduzida a $1/e$.

Devido ao carácter periódico da absorção, somente os pontos da amostra dentro do comprimento de absorção l_{β} geram calor, também de forma periódica. De acordo com a frequência de modulação da luz, $f = \omega/2\pi$, a difusão do calor para um ponto da amostra, será na forma de ciclos. A amplitude dos

ciclos da oscilação térmica, sentida em um ponto adjacente ao ponto de geração de calor, está vinculada com a distância entre esses pontos (características da amostra), e com a frequência de modulação.

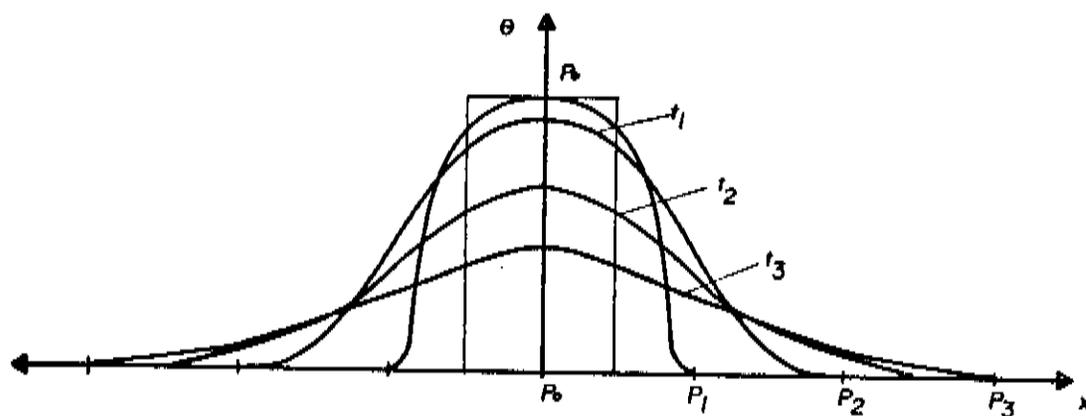


Fig. (7) - DIFUSÃO TÉRMICA DE UM PULSO: Efeito da difusão de calor no material.

De modo semelhante ao comprimento de absorção óptica l_{β} , define-se o comprimento de difusão térmica μ_1 , como sendo o ponto da amostra onde a magnitude da oscilação térmica se atenua a $1/e$. Esse comprimento de difusão térmica, é o parâmetro utilizado na análise da transmissão periódica de calor. É expresso por $\mu_1 = (2\alpha/\omega)^{1/2}$ e indica o ponto da atenuação da oscilação térmica.

Para se entender melhor esse fato, toma-se dois casos onde temos geração de calor a diferentes profundidades, mostradas na figura (8-a). A resposta temporal da temperatura na superfície da amostra, devido ao pulso de calor gerado no ponto P_0 , é mais intensa do que aquela gerada em P_1 , que além disso, está defasada. A superposição desses pulsos de calor em uma frequência ω , dá origem a uma contribuição alternada, que é maior para o pulso de menor profundidade, conforme ilustra a figura (8-b). Nota-se que, com o aumento da frequência

para 2ω , a contribuição relativa ao pulso mais profundo deixa de existir, enquanto a contribuição alternada vinda do pulso P_0 diminui, como é mostrada na figura (8-c).

Alguns materiais estão dispostos na tabela (1), on de são fornecidos: o comprimento de difusão térmica para uma frequência de modulação de 50hz, a condutividade térmica K e a difusividade térmica α .

Tab. (1) - PARÂMETROS TÉRMICOS PARA ALGUNS MATERIAIS.

Material	μ_s (μm) 50hz	K (w/cmK)	α (cm^2/s)
Alumínio	785	2,37	0,968
Cobre	863	3,98	1,170
Ouro	902	3,20	1,280
Germânio	469	0,60	0,346
Silício	748	1,48	0,880
Latão	465	1,0	0,340
SiO_2	75	0,1	0,0089
GaAs	407	0,44	0,26
PbTe	87	-	0,012
Borracha	24	0,0015	0,00094
Polietileno	25	0,002	0,00099
Ar (atmosfera)	347	0,00024	0,19
Água	30	-	0,00146
Amianto	57	0,0015	0,0052
Argila	249	0,013	0,098
Madeira	87	0,0014	0,012
Vidro ("Crown")	56	-	0,005

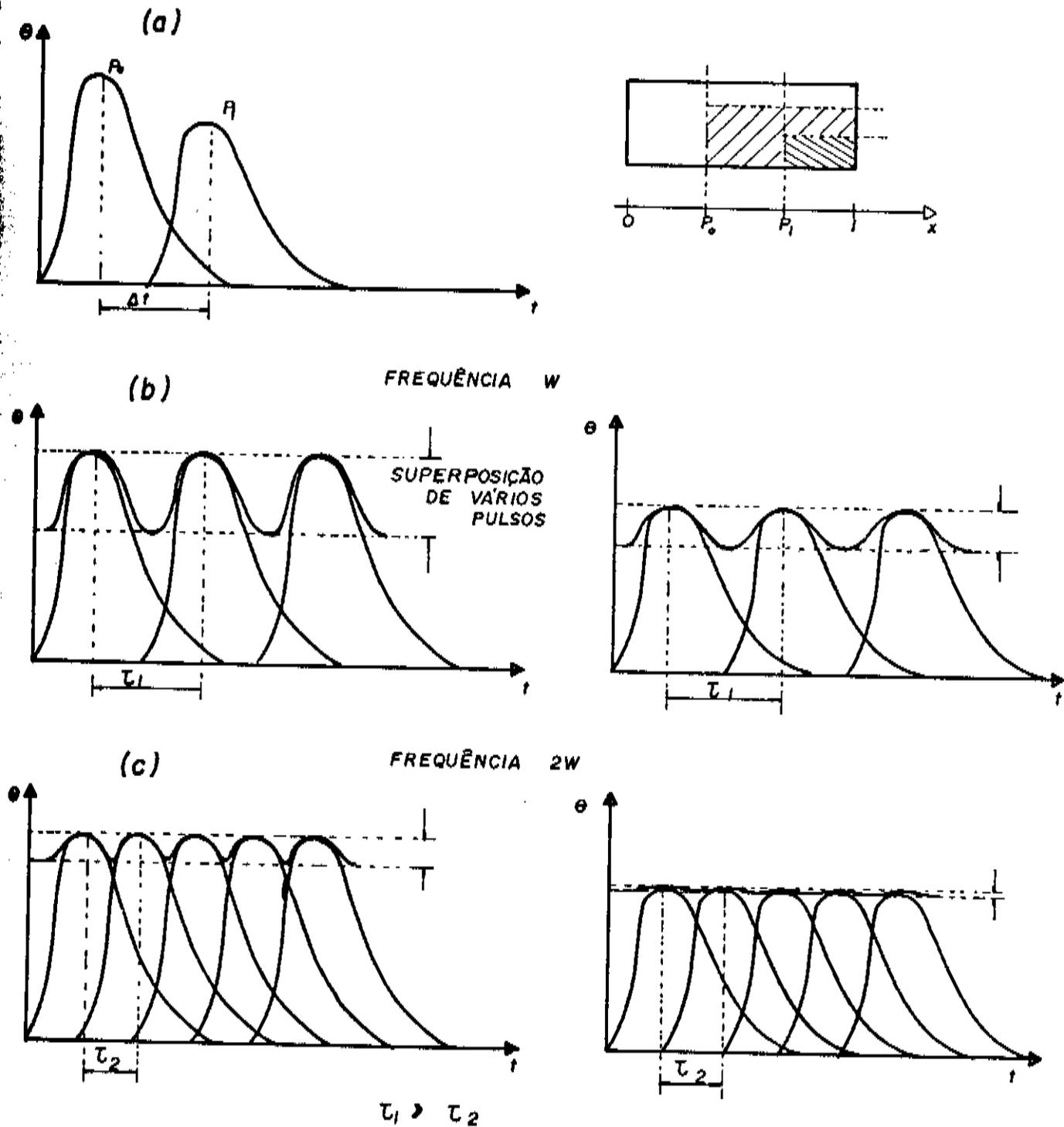


Fig. (8) - DIFUSÃO TÉRMICA PARA UMA SEQUÊNCIA DE PULSOS: a) Defasagem dos pulsos em P_0 e P_1 , devido às diferentes profundidades. Quanto mais longe estiver o ponto de geração de calor, mais fraca e dispersa será a variação da temperatura. b) Diagrama da contribuição alternada, devido a sucessões de pulsos de radiação. c) O aumento da frequência tende a atingir os pulsos de maior profundidade, sendo que os pulsos oriundos dos pontos próximos, diminuem.

III.1.4 - Vantagens da Espectroscopia Fotoacústica.

A partir de 1975, a espectroscopia fotoacústica tem se tornado uma técnica extremamente útil, em todos os segmentos das ciências, tanto teórico quanto experimental. Algumas das vantagens oferecidas pelo método de espectroscopia fotoacústica, estão relacionadas abaixo:

- Um espectro similar ao de absorção óptica pode ser avaliado em qualquer tipo de material; sólido, semi-sólido, cristalino ou amorfo;
- A luz espalhada no material não apresenta qualquer dificuldade, pois somente a luz absorvida será convertida em calor;
- Uma quantidade mínima de amostra já é suficiente para se obter um espectro;
- Consegue-se o espectro de materiais opticamente opacos;
- É possível fazer uma microscopia de varredura na amostra, analisando-se seu perfil de profundidade;
- Determina-se as propriedades ópticas e térmicas do material, conservando-o intacto, pois não necessita de preparo especial;
- Pode-se tirar informações tanto pelo sinal fotoacústico quanto pela sua fase;
- A forma de detecção se entende desde o visível até a região de microondas (VI, UV, IV, R-X, μ -onda);
- Permite o estudo de materiais transparentes, que constitui o tema central do nosso trabalho.

III.2 - Desenvolvimento Teórico.

Rosencwaig - Gersho⁽⁹⁾ desenvolveram um modelo unidimensional que tem explicado a maioria dos resultados

experimentais obtidos. Este modelo basea-se no fato de que o calor gerado na amostra é transferido para o gás, onde uma pequena camada responde termicamente às variações de temperatura da superfície do material. A expansão térmica desta camada causa um efeito de "pistão" sobre o resto do gás, o que dá origem às ondas de pressão.

III.2.1 - Condução de Calor: Equação da Difusão

Seja um elemento de volume dv , onde exista um fluxo de calor ϕ e uma fonte f . O fluxo de calor é definido como a quantidade de calor que atravessa o elemento de volume, de unidade de área perpendicular à direção do fluxo, na unidade de tempo, o que é ilustrado na figura (9). A maior parte dos fenômenos de difusão obedece a lei linear de Fourier para o fluxo de calor

$$\vec{\phi}(\vec{r}, t) = -K \cdot \vec{\nabla} \cdot \theta(\vec{r}, t) \quad (1)$$

onde K é a condutividade térmica, θ é a temperatura.

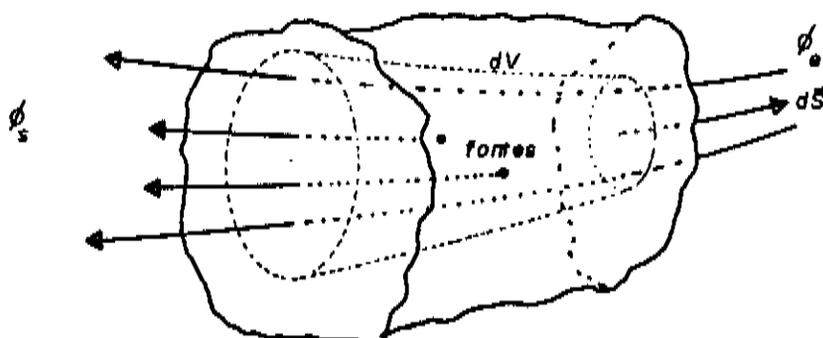


Fig. (9) - FLUXO DE CALOR - Representação do fluxo de calor através de um elemento de volume dv .

Devido ao gradiente de temperatura, o elemento de volume dv , experimenta uma variação temporal na quantidade de calor nele depositada. Essa quantidade é dada pelo fluxo de

calor que entra ou sai do volume, somada à taxa de geração de calor

$$\frac{\partial}{\partial t} Q(\vec{r}, t) = - \iiint_S \vec{\phi}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{s} + \iiint_V f(\vec{r}, t) \cdot dv \quad (2)$$

(influxo) (fonte)

A quantidade de calor $\partial Q/\partial t$ elevará a temperatura neste volume e da calorimetria esta variação temporal é da forma

$$\frac{\partial}{\partial t} Q(\vec{r}, t) = \iiint_V C \cdot \rho \cdot \frac{\partial}{\partial t} \theta(\vec{r}, t) \cdot dv \quad (3)$$

onde ρ é a densidade de massa e C a capacidade calorífica. Admitindo-se que dv seja suficientemente pequeno, para que todo o volume esteja sob a mesma temperatura θ ,

$$- \iiint_S \vec{\phi}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{s} = \iiint_V (C \cdot \rho \cdot \frac{\partial}{\partial t} \theta(\vec{r}, t) - f(\vec{r}, t)) \cdot dv \quad (4)$$

onde a integral do membro esquerdo pode ser transformada pelo teorema da divergência, em uma integral de volume,

$$- \iiint_V \vec{\nabla} \cdot \vec{\phi}(\vec{r}, t) \cdot dv = \iiint_V (C \cdot \rho \cdot \frac{\partial}{\partial t} \theta(\vec{r}, t) - f(\vec{r}, t)) \cdot dv \quad (5)$$

daí

$$\vec{\nabla}^2 \theta(\vec{r}, t) - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} \theta(\vec{r}, t) = -F(\vec{r}, t)$$

é a equação da difusão térmica, que para o caso unidimensional, pode ser reescrita como

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \theta_x(x,t) - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} \theta_x(x,t) = -F_x(x,t) \quad (6)$$

de onde se define a fonte de calor $F_x(x,t) = \frac{1}{K} f_x(x,t)$

e a difusividade térmica $\alpha = K/\rho.C$.

III.2.2 - Modelo de Difusão - RG.

O modelo de difusão de Rosencwaig-Gersho⁽⁹⁾ utiliza uma célula fotoacústica cilíndrica de comprimento L, sendo a amostra fixada sobre seu fundo, que é constituído por um material de fraca condução térmica. É assumido que o gás e o suporte da amostra não absorvam a luz.

Esquemáticamente o modelo é o apresentado na figura (10), e a partir deste define-se os seguintes parâmetros:

Tab. (2) - PARÂMETROS UTILIZADOS NO MODELO R-G.

Parâmetro	Denominação	Unidade
l	espessura: da amostra	
l_b	do suporte	cm
$l_g = L - l - l_b$	do gás	
K_i	condutividade térmica	cal/s.cm ⁰ C
ρ_i	densidade de massa	g/cm ³
C_i	capacidade calorífica	cal/g ⁰ C
$\alpha_i = K_i/\rho_i.C_i$	difusividade térmica	cm ² /s
$a_i = (\omega/2\alpha_i)^{1/2}$	coef. da difusão térmica	cm ⁻¹
$\mu_i = 1/a_i$	comp. de difusão térmica	cm
$\sigma_i = (1+j)a_i$	coef.compl.de dif.térmica	cm ⁻¹
β	coef. de absorção óptica	cm ⁻¹
$l_\beta = 1/\beta$	comp. de absorção óptica	cm

onde os índices i são indicativos para:

s = amostra, b = suporte e g = gás.

Desde que seja assumida uma fonte de luz monocromática de intensidade

$$I(t) = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos(\omega t))$$

se algum ponto da amostra está absorvendo parte dessa luz, ali é produzida uma quantidade de calor, regida pela absorção

$$I_a(x,t) = I(t) \cdot e^{-\beta x}$$

e a densidade de potência absorvida $\frac{\partial I_a(x,t)}{\partial x}$, origina a fonte de calor

$$f(x,t) = \frac{-\beta I_0 \eta}{2k_s} \cdot e^{-\beta x} \cdot (1 + \cos(\omega t)) \quad (7)$$

III.2.3 - Equação Geral de Difusão.

Na geometria da figura (10), as equações para a difusão térmica são escritas na forma

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \theta_g(x,t) - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial}{\partial t} \theta_g(x,t) = 0 \quad , \quad -l_g < x < 0 \quad (\text{gás})$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \theta_b(x,t) - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial}{\partial t} \theta_b(x,t) = 0 \quad , \quad l < x < l + l_b \quad (\text{suporte})$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \theta_s(x,t) - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial}{\partial t} \theta_s(x,t) = \frac{\beta I_0}{2k_s} \cdot e^{-\beta x} \cdot (1 + e^{j\omega t}) \quad (8) \quad , \quad 0 < x < l \quad (\text{amostra})$$

Como soluções físicas são procuradas, a parte de interesse é a dada por $T(x,t) = \text{Re}(\theta(x,t)) + \theta_0$, onde θ_0 é a temperatura ambiente e $T(x,t)$ a parte real. No presente caso a absorção de luz e a flutuação térmica têm uma dependência temporal

de acordo com a parte real de $e^{j\omega t}$, i.é., $(1 + \cos(\omega t))$.

Considerando-se o caso onde não ocorra geração de calor na amostra, $f(x,t) = 0$, e com a condição $x = 0$, em que temos uma amplitude θ_0 , para a flutuação térmica, a solução da equação (8), fica

$$\theta(x,t) = \theta_0 \cdot e^{-\sigma_s x} \cdot e^{j\omega t}, \quad \sigma_s = (1+j)a_s \quad (9)$$

onde o parâmetro $a_s = (\omega/2\alpha)^{1/2}$ e $\mu_s = 1/a_s$, conforme a tabela (2), da secção III.2.2.

As condições de contorno de Rosencwaig-Gersho, para a continuidade do fluxo de calor e temperatura nas interfaces são

$$\theta_i = \theta_j$$

$$K_i \cdot \frac{\partial}{\partial x} \theta_i = K_j \cdot \frac{\partial}{\partial x} \theta_j$$

onde i, j são meios adjacentes.

A solução geral para componente especial $\theta(x)$, já consideradas as condições de contorno de Rosencwaig-Gersho, tem a forma

$$\theta(x) = \frac{\beta I_0}{2k(\beta^2 - \sigma^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s x} - (r+1)(b-1)\bar{e}^{\sigma_s x} + 2(b-r)\bar{e}^{\beta x}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s x} - (g-1)(b-1)\bar{e}^{\sigma_s x}} \right] \quad (10)$$

onde

$$b = \frac{K_b \cdot a_b}{K_s \cdot a_s}, \quad g = \frac{K_g \cdot a_g}{K_s \cdot a_s}, \quad r = (1-j) \frac{\beta}{2a_s}$$

sendo b e g as constantes de acoplamento entre as interfaces amostra-suporte e gás-amostra, respectivamente, com $g \ll 1$.

O caso geral é resolvido pelo método das funções de Green para o intervalo especificado pela espessura da amostra⁽¹⁰⁻¹²⁾. Uma forma integral é, assim, obtida para a temperatura na interface amostra-gás. Usando-se as mesmas condições de contorno de Rosencwaig-Gersho obtém-se

$$\theta(0) = \int_0^l \frac{1}{\sigma_s} \left[\frac{(b-1) e^{-\sigma_s(l-\xi)} - (b+1) e^{\sigma_s(l-\xi)}}{(g+1)(b+1) e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1) e^{-\sigma_s l}} \right] f(\xi) d\xi \quad (11)$$

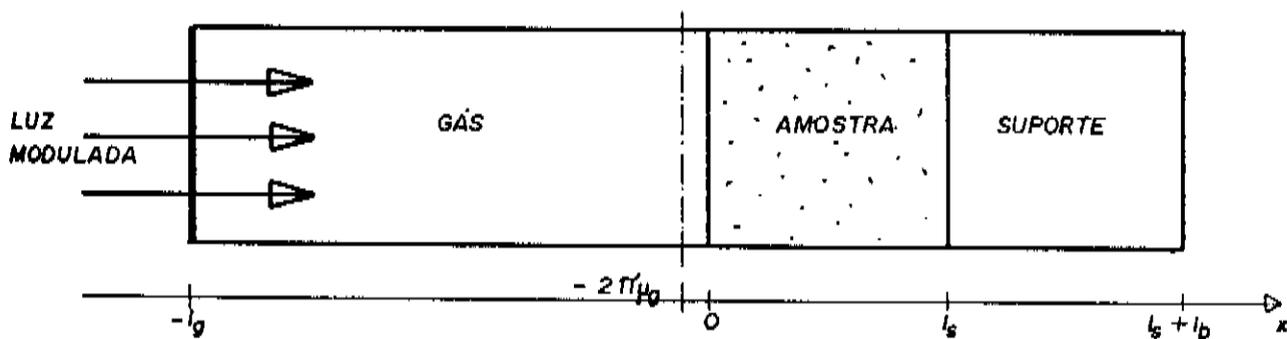


Fig. (10) - MODELO GEOMÉTRICO RG: Geometria do modelo de difusão de Rosencwaig-Gersho, para uma célula fotoacústica.

III-2.4 - O Sinal Acústico

A fonte principal do sinal acústico é a flutuação térmica periódica, ocorrida nas redondezas do gás, devido à propagação do calor produzido na amostra.

A oscilação de temperatura no gás, depende de quão longe esteja a interface amostra-gás:

$$\theta_g(x,t) = \theta(0) \cdot e^{-a_g \cdot |x|} \cdot e^{j\omega t}$$

a oscilação térmica é sentida em uma camada de gás de espessura $x = -2\pi\mu_g$, fora da qual nenhum efeito ocorre sobre o gás; é apresentada na figura (11), a atenuação da oscilação térmica.

Supondo-se um gás ideal na célula, a variação física da pressão será a parte real da expressão.

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{\sqrt{2} \ell_g a_g T_0} \theta(o) \cdot e^{j(\omega t - \pi/4)}$$

sendo assumida a condição $PV^\gamma = \text{constante}$, onde $\gamma = C_p/C_v$ e dá a razão entre os calores específicos, P_0 e T_0 são a pressão e temperatura média e $e^{-j\pi/4}$ dá a defasagem devido ao "pistão vibratório".

O sinal acústico é tomado como sendo a parte não temporal da variação da pressão acústica, sendo determinado por uma intensidade e uma fase ϕ_F .

$$\delta P(t) = S_F \cdot e^{j\omega t}, \quad \text{daí}$$

$$S_F = \frac{\gamma P_0}{\ell_g \sigma_g T_0} \cdot \theta(o) \cdot e^{j\phi_F} \quad (12)$$

onde $\theta(o)$ é a flutuação da temperatura dada pela equação (10),

$$\sigma_g = (1+j)a_g$$

ϕ_F é a fase do sinal fotoacústico, e é definida como uma média ponderada dos tempos de decaimento dos pontos da amostra que estão dentro do comprimento de difusão térmica μ_g .

A equação (12) mostra que o sinal fotoacústico aumenta na relação inversa do comprimento da coluna de gás (ℓ_g) e com a redução da temperatura T_0 .

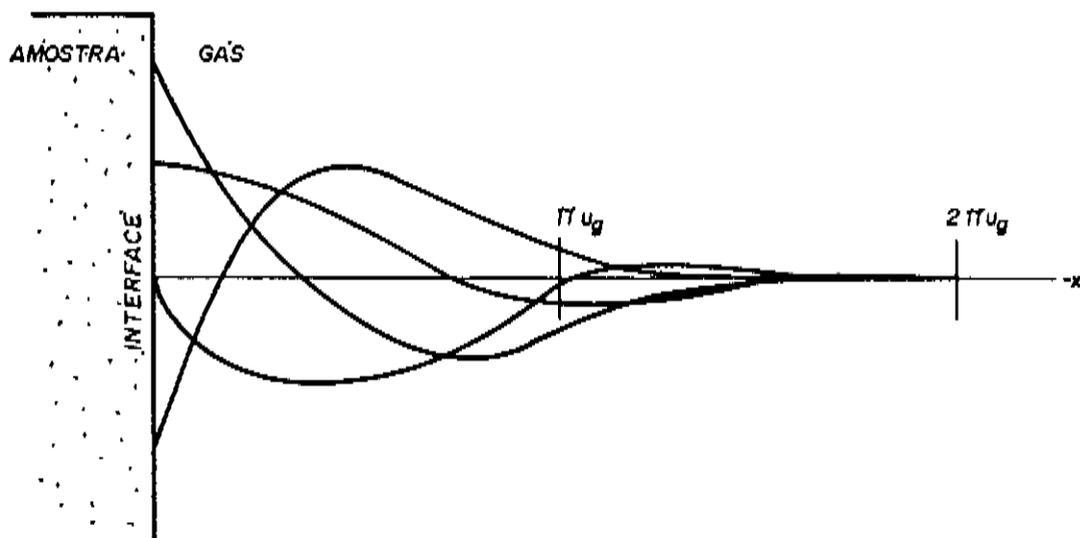


Fig. (11) - OSCILAÇÃO TÉRMICA SUPERFICIAL: Distribuição espacial da temperatura em uma camada fronteira de gás.

III.2.5 - Casos Limites

Rosencwaig-Gersho⁽¹³⁾ chegaram a uma expressão para as flutuações de temperatura na amostra, a qual é muito complicada para o tratamento de um caso geral. Tendo-se em vista tais dificuldades, fêz-se necessário especificar algumas condições especiais, para um tratamento físico mais compreensível. Uma vez que as magnitudes dos parâmetros térmicos μ_s, β e λ , estejam delimitadas, as expressões dadas pelas equações (10) e (11), são simplificadas grandemente.

A tabela(3) apresenta os casos possíveis, de acordo com cada categoria de opacidade óptica. A magnitude do comprimento de difusão térmica é comparada ao comprimento de absorção óptica e com o comprimento da amostra. É razoável assumir algumas condições:

$$g < b, \quad b \sim 1.$$

Tab. (3) - CASOS LIMITES DO EFEITO FOTOACÚSTICO: $S_0 = \frac{\gamma P_0}{T_0 \lambda g} \cdot \alpha_g l/2$

PROPRIEDADES TÉRMICAS	TERMICAMENTE GROSSO		TERMICAMENTE FINO	
	$l \gg \mu_s$		$l \ll \mu_s$	
PROPRIEDADES ÓPTICAS	TRANSPARENTE	OPACO	TRANSPARENTE	OPACO
	$l \gg \mu_s$	$l \gg \mu_s$	$l \ll \mu_s$	$l \ll \mu_s$
REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA				
	$S_f = \frac{-S_0 I_0 \beta \mu_s^2}{4\sqrt{2} K_s W^{1/2}} (1+l)$	$S_f = \frac{-S_0 I_0 \mu_s}{2\sqrt{2} K_s W^{1/2}} l$	$S_f = \frac{-S_0 I_0 \beta l \mu_b}{2\sqrt{2} K_b W^{1/2}} l$	$S_f = \frac{-S_0 I_0 \mu_b}{2\sqrt{2} K_b W^{1/2}} l$
SINAL FOTOACÚSTICO	$S_f \sim W^{-3/2}$	$S_f \sim W^{-1}$	$S_f \sim W^{-1}$	$S_f \sim W^{-1}$
DEPENDÊNCIA COM W	$\phi_f = 45^\circ$	$\phi_f = 90^\circ$	$\phi_f = 90^\circ$	$\phi_f = 90^\circ$
FASE DO SINAL	$S_f = \frac{S_0 \cdot e^{-j\pi/4}}{\sigma_s (g+1)} W^{1/2} \cdot \int_0^l e^{\sigma_s x} \cdot f(x) dx$	$S_f = \frac{S_0 \cdot e^{-j\pi/4}}{\sigma_s (g+b)} W^{1/2} \cdot \int_0^l f(x) dx$	$S_f = \frac{S_0 \cdot e^{-j\pi/4}}{\sigma_s (g+b)} W^{1/2} \cdot \int_0^l f(x) dx$	$S_f = \frac{S_0 \cdot e^{-j\pi/4}}{\sigma_s (g+b)} W^{1/2} \cdot \int_0^l f(x) dx$
SINAL PARA ABSORÇÃO ARBITRÁRIA	$\phi = \arctg(1 + \beta/\alpha_g)$	$\phi = 90^\circ$	$\phi = 90^\circ$	$\phi = 90^\circ$
FASE	RESOLVIDO: $l/2 > \mu_s$	SATURADO: $l/2 < \mu_s$	RESOLVIDO: $l/2 > l$	SATURADO: $l/2 < l$
DEF. DE ESPECTRO				

C A P Í T U L O I V

IV - MÉTODO PARA MEDIR DIFUSIVIDADE TÉRMICA

IV.1 - Introdução

Os métodos experimentais para se determinar as propriedades térmicas de transporte dos materiais, podem ser convenientemente divididos em duas classes. Uma delas é a do método de temperatura periódica, que mede a variação periódica da temperatura em todos os pontos da amostra. A difusividade térmica é determinada pelas relações entre a fase e a amplitude da oscilação térmica. A outra é a do método da temperatura transiente, que necessita de um equilíbrio termodinâmico como condição inicial. A difusividade térmica é, então, determinada pela variação transitória na temperatura. (14-15)

O efeito fotoacústico tem sido utilizado para a medida de difusividade térmica, porque todo sinal acústico é gerado por consequência da oscilação térmica na superfície do material. Conhecendo-se a absorção óptica da amostra, pode-se determinar a difusividade térmica, partindo da oscilação térmica periódica.

IV.2 - Técnica da Fase dos Dois Feixes (T2F)

Antes de introduzir a técnica da fase dos dois feixes, são necessárias algumas especificações quanto à natureza da absorção de luz pela amostra. Utilizamos uma célula com a geometria apresentada na figura (12).

IV.2.1 - Absorção Dianteira

Para uma amostra que possui absorção homogênea, a absorção até uma profundidade z , é dada pela expressão de Beer:

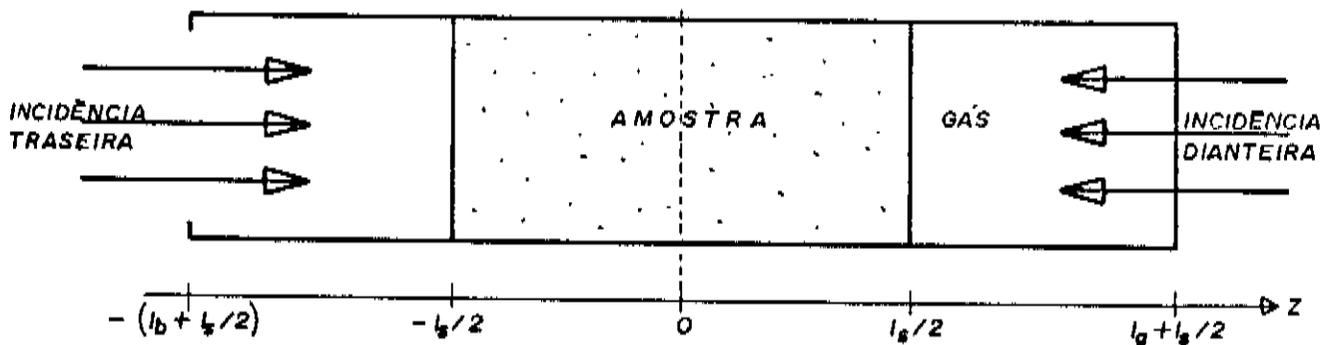


Fig. (12) - MODELO GEOMÉTRICO PARA A T2F: Geometria para o efeito fotoacústico aplicando a técnica da fase dos dois feixes.

$$I(z) = I_0 \left(1 - e^{-\beta \left(\frac{l_s}{2} - z \right)} \right) \quad (13)$$

A solução da equação geral nesta geometria fica sendo

$$\theta(z) = - \frac{1}{\sigma_s} \int \left[\frac{(b-1) e^{-\sigma_s(z+l_s/2)} - (b+1) e^{\sigma_s(z+l_s/2)}}{(g-1)(b-1) e^{-\sigma_s l_s} - (g+1)(b+1) e^{\sigma_s l_s}} \right] f(z) \cdot dz \quad (14)$$

Todo o calor gerado na amostra é devido à absorção, e a fonte é dada por

$$f(z) = \frac{-I_0 \beta}{K_s} \cdot e^{-\beta \left(\frac{l_s}{2} - z \right)}$$

A integração da equação (14), no intervalo $l_s/2$ a $-l_s/2$, fornece a flutuação da temperatura na interface amostra-gás, que é a própria equação de Rosencwaig-Gersho

$$\theta \left(\frac{l_s}{2} \right) = \frac{I_0 \beta}{\sigma_s^2 K_s (r^2 - 1)} \left[\frac{(b+1)(r-1) e^{\sigma_s l_s} - (b-1)(r+1) e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r) e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1) e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1) e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (15)$$

onde

$$r = \beta / \sigma_s .$$

IV.2.2 - Absorção Traseira

Da mesma forma, como na seção anterior, a absorção homogênea para a iluminação da face traseira, é dada pela expressão

$$I(z) = I_0 \left(1 - e^{-\beta \left(\frac{\ell_s}{2} + z \right)} \right) \quad (16)$$

e a fonte de calor para esta absorção, tem a forma

$$f(z) = \frac{I_0 \beta}{K_s} e^{-\beta \left(\frac{\ell_s}{2} + z \right)}$$

A integração da equação (14) nos limites da espessura da amostra, dá a oscilação térmica devido à iluminação traseira

$$\theta \left(\frac{\ell_s}{2} \right) = \frac{I_0 \beta}{\sigma_s^2 k_s^2 (r^2 - 1)} \left[\frac{((b+1)(r+1)e^{\sigma_s \ell_s} - (b-1)(r-1)e^{-\sigma_s \ell_s}) \cdot e^{-\beta \ell_s} - 2(b+r)}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s \ell_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s \ell_s}} \right] \quad (17)$$

IV.2.3 - Absorção Superficial

No caso de uma amostra fortemente absorvedora, as equações anteriores são simplificadas. Neste caso temos $\beta \gg a_s$ e $\beta \ell \gg 1$. A absorção superficial é considerada como uma função delta " δ ", para uma profundidade z_0 . Assim, a fonte de calor passa a ser descrita por

$$F(z_0) = \frac{-I_0 \beta_s}{K_s} \delta(z_0)$$

onde β_s é um coeficiente de absorção superficial adimensional.

A integral da equação (14) reduz-se à

$$\theta\left(\frac{\lambda_s}{2}\right) = \frac{I_0 \beta_s}{k_s \sigma_s} \left[\frac{(b+1) \cdot e^{\sigma_s (z_0 + \lambda_s/2)} - (b-1) \cdot e^{-\sigma_s (z_0 + \lambda_s/2)}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s \lambda_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s \lambda_s}} \right] \quad (18)$$

No limite termicamente grosso, onde $\lambda_s \gg 1$, esta equação se reduz à forma

$$\theta\left(\frac{\lambda_s}{2}\right) = \frac{I_0 \beta_s}{k_s \sigma_s} \cdot e^{-\sigma_s \left(\frac{\lambda_s}{2} - z_0\right)}$$

e corresponde à equação (9), vista na secção III.2.3.

O caso experimental mais importante para uma absorção superficial, é aquele em que toda radiação incidente é depositada em forma de calor na superfície da amostra. Quando a incidência de luz é frontal ($z_0 = \lambda_s/2$) ou quando a incidência é por trás ($z_0 = -\lambda_s/2$), a equação (18) é simplificada, usando-se a aproximação $g = b \ll 1$, uma vez que o suporte da amostra é o próprio ar. Assim obtém-se

$$\theta_s\left(\frac{\lambda_s}{2}\right) = \frac{I_0 \beta_s}{k_s \sigma_s} \frac{\cosh(\sigma_s (z_0 + \lambda_s/2))}{\sinh(\sigma_s \lambda_s)} \quad (19)$$

$\theta_s(\lambda_s/2)$ representa a oscilação térmica na superfície frontal da amostra. Para a incidência frontal temos a forma

$$\theta_F\left(\frac{\lambda_s}{2}\right) = \frac{I_0 \beta_s}{k_s \sigma_s} \frac{\cosh(\sigma_s \lambda_s)}{\sinh(\sigma_s \lambda_s)} \quad (19a)$$

e para a incidência por trás

$$\theta_T\left(\frac{\lambda_s}{2}\right) = \frac{I_0 \beta_s}{k_s \sigma_s} \frac{1}{\sinh(\sigma_s \lambda_s)} \quad (19b)$$

Partindo das equações (19a) e (19b), obtêm-se a defasagem que nos permite calcular a difusividade térmica de forma simples, usando a técnica da fase dos dois feixes.

IV.2.4 - Teoria para a Técnica da Fase dos Dois Feixes

O método dos dois feixes, para o cálculo de difusividade térmica pelo efeito fotoacústico, foi introduzido por Pessoa Jr. et al. (16) e se aplica para amostras não necessariamente termicamente grossas. A técnica empregada é baseada no método de Yasa e Amer (17). Estes mediram a atenuação do sinal fotoacústico com iluminação traseira, em relação ao sinal fotoacústico com iluminação dianteira. Neste método, a amostra é presa à célula fotoacústica pelas bordas, sendo que o suporte é o próprio ar.

A expressão teórica para a aplicação da técnica é derivada a partir do modelo de Rosencwaig-Gersho, e utiliza as condições para absorção forte: $\beta l \gg 1$ e $\beta \gg a_s$. A razão entre as amplitudes dos sinais fotoacústicos e a diferença de fase são dadas respectivamente por

$$\frac{S_F}{S_T} = \frac{I_F \beta_F}{I_T \beta_T} [\cosh^2 (\ell_s a_s) - \text{sen}^2 (\ell_s a_s)]^{1/2} \quad (20)$$

e

$$\text{tg}(\phi_F - \phi_T) = \text{tgh}(\ell_s a_s) \cdot \text{tg}(\ell_s a_s) \quad (21)$$

Assim, sendo medidos os dois sinais fotoacústicos e conhecendo-se a espessura da amostra, determina-se o coeficiente da difusão térmica a_s . Com uma medida única da frequência de modulação é possível medir a difusividade térmica do mate

rial pela relação:

$$\alpha = \pi f \cdot \frac{1}{a_s^2}$$

Pessoa Jr. et al. (16) calcularam a difusividade térmica para várias amostras de semicondutores, através de uma montagem semelhante a de Yasa e Amer (17), porém medindo-se a diferença de fase $\Delta\phi = \phi_F - \phi_T$, em uma única frequência. A vantagem demonstrada é que não mais se faz necessária a calibração da intensidade do feixe, bem como não se levam em conta a necessidade de se ter idênticas superfícies.

IV.3-Contribuição Termoelástica.

Numa célula fotoacústica, o aquecimento periódico faz com que a amostra sofra uma expansão e contração. A superfície da amostra em contato com o gás (ar), passa a funcionar como um pistão vibratório. As ondas acústicas geradas são detectadas pelo microfone e contribuem para o sinal fotoacústico, principalmente para frequências de modulação relativamente altas (18-19). Temos então que o sinal fotoacústico total, na realidade, é constituído por duas parcelas, como veremos no capítulo V.

O efeito de "curvatura termoelástica" é, essencialmente, devido à existência de um gradiente de temperatura normal ao plano da amostra, que causa uma expansão térmica na direção do eixo z.

As contribuições termoelásticas para o sinal fotoacústico, foram recentemente demonstradas por Rousset et al. (20) Este efeito tem sido comprovado por vários autores. De acordo com o modelo teórico desenvolvido por Rousset et al., a solução geral para as equações termoelásticas, dá os deslocamentos em duas direções: u_r na direção radial e u_z na direção

normal ao plano da amostra.

$$u_r(r, z) = r \cdot \alpha_T \left(\frac{12}{\ell_s^3} M_T z + \frac{N_T}{\ell_s} \right)$$

$$u_z(r, z) = \alpha_T \left[\frac{6(R'^2 - r^2)}{\ell_s^3} M_T + \frac{1+\nu}{1-\nu} \int_{\ell_s/2}^{-z} T_s \cdot dz - \right. \\ \left. - \frac{\nu}{1-\nu} \left(\frac{12}{\ell_s^3} M_T \left(z^2 - \frac{\ell_s^2}{4} \right) + \frac{2N_T}{\ell_s} \left(z - \frac{\ell_s}{2} \right) \right) \right] \quad (22)$$

com

$$M_T = \int_{-\ell_s/2}^{\ell_s/2} z T_s \cdot dz \quad e \quad N_T = \int_{-\ell_s/2}^{\ell_s/2} T_s \cdot dz$$

$$T_s = \frac{I_0 \beta}{k_s \sigma_s} \frac{\cosh[\sigma_s (z \pm \ell_s/2)]}{\sinh(\sigma_s \ell_s)}$$

e os termos proporcionais à M_T representam a curvatura termoelástica, e $u(r, z)$ o deslocamento, conforme é representado na figura (13).

IV.3.1 - Iluminação Traseira

Partindo da temperatura para a incidência de luz por trás, as equações (22) podem ser resolvidas, sendo

$$M_T = \int_{-\ell_s/2}^{\ell_s/2} z \cdot \left(\frac{I_0 \beta}{k_s \sigma_s} \frac{\cosh[\sigma_s (z - \ell_s/2)]}{\sinh(\sigma_s \ell_s)} \right) \cdot dz$$

e

$$N_T = \int_{-\ell_s/2}^{\ell_s/2} \frac{I_0 \beta}{k_s \sigma_s} \frac{\cosh[\sigma_s (z - \ell_s/2)]}{\sinh(\sigma_s \ell_s)} \cdot dz$$

a solução para o deslocamento $u_z(r, z)$ fica sendo

$$\begin{aligned}
 u_z(r, z) = \alpha_T \left[\frac{6(R'^2 - r^2)}{\lambda_s^3} \frac{I_0 \beta}{k_s \sigma_s^3} \left(\frac{\cosh \sigma_s \ell_s - \frac{\sigma_s \ell_s}{2} \sinh \sigma_s \ell_s - 1}{\sinh \sigma_s \ell_s} \right) + \right. \\
 \left. + \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \frac{I_0 \beta}{k_s \sigma_s} \left(\frac{\sinh \sigma_s (z - \ell_s/2)}{\sinh \sigma_s \ell_s} \right) - \right. \\
 \left. - \frac{\nu}{1 - \nu} \left(\frac{12}{\lambda_s^3} \frac{I_0 \beta}{k_s \sigma_s^3} \left(\frac{\cosh \sigma_s \ell_s - \frac{\sigma_s \ell_s}{2} \sinh \sigma_s \ell_s - 1}{\sinh \sigma_s \ell_s} \right) (z^2 - \frac{\ell_s^2}{4}) + \right. \right. \\
 \left. \left. + \frac{2 I_0 \beta}{\lambda_s k_s \sigma_s^2} \left(z - \frac{\ell_s}{2} \right) \right) \right]
 \end{aligned}$$

Na região de frequência onde a amostra é termicamente grossa ($\mu_s \ll \ell_s$), o efeito de curvatura termoelástica por si mesmo é dominante quando $R > \ell_s$. O valor do deslocamento em $z = \ell_s/2$ é, portanto

$$u_z(r, \ell_s/2) = \alpha_T \left[\frac{6(R'^2 - r^2)}{\lambda_s^3 k_s \sigma_s^3} I_0 \beta \left(\frac{\cosh \sigma_s \ell_s - \frac{\sigma_s \ell_s}{2} \sinh \sigma_s \ell_s - 1}{\sinh \sigma_s \ell_s} \right) \right] \quad (23)$$

e contém somente o termo da curvatura termoelástica.

Segundo o modelo do pistão composto de McDonald e Wetzel⁽¹⁸⁾, a pressão total dentro da célula é dada por

$$P = P_{ac} + P_{th}$$

onde

$$P_{ac} = \frac{\gamma P_0}{V_0} \int_0^{R'} 2\pi \mu_g \cdot u_z(r, \ell_s/2) \cdot dr \quad (24)$$

representa a contribuição do pistão acústico, devido à curvatura termoelástica, e

$$P_{th} = \frac{\gamma P_o}{T_o \ell_g} \int_0^{2\pi \mu_g} T_s \cdot e^{-\sigma_g z} dz \quad (25)$$

representa a contribuição do pistão térmico, devido à oscilação térmica na superfície da amostra. Resolvendo-se as integrais (24) e (25), chega-se à equação geral da pressão na célula, contando com os efeitos da contribuição termoelástica

$$P_{ac} = \frac{3\gamma P_o I_o \beta R'^4 \alpha_T}{R^2 \ell_s^3 \sigma_s^2 k_s \ell_g \sigma_g} \left(\frac{\alpha_s}{\alpha_g} \right)^{1/2} \left(\frac{\cosh \sigma_s \ell_s - \frac{\sigma_s \ell_s}{2} \sinh \sigma_s \ell_s - 1}{\sinh \sigma_s \ell_s} \right)$$

e

$$P_{th} = \frac{\gamma P_o I_o \beta}{T_o \ell_g k_s \sigma_s \sigma_g} \frac{1}{\sinh \sigma_s \ell_s}$$

assim

$$P_T = \frac{\gamma P_o I_o \beta}{T_o \ell_g k_s \sigma_s \sigma_g} \left[\frac{1}{\sinh \sigma_s \ell_s} + \frac{3R'^4 T_o \alpha_T}{R^2 \ell_s^3 \sigma_s} \left(\frac{\alpha_s}{\alpha_g} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\cosh \sigma_s \ell_s - \frac{\sigma_s \ell_s}{2} \sinh \sigma_s \ell_s - 1}{\sinh \sigma_s \ell_s} \right) \right] \quad (26)$$

de onde identificamos os termos:

P_o , T_o são a pressão e temperatura ambiente,

R' o raio do suporte,

R o raio da célula,

α_T o coef. de expansão térmica da amostra,

γ	a razão dos calores específicos do ar,
l_i	a espessura (s=amostra, g=gás),
k_s	a condutividade térmica da amostra,
α_i	a difusividade térmica do material i.

IV.3.2 - Iluminação Frontal

Das equações (22) extraímos os valores para as integrais

$$M_D = - \int_{l_s/2}^{-l_s/2} \left(\frac{I_0 \beta}{k_s \sigma_s} \frac{\cosh[\sigma_s (z + l_s/2)]}{\sinh(\sigma_s l_s)} \right) \cdot z \cdot dz$$

e

$$N_D = - \int_{l_s/2}^{-l_s/2} \frac{I_0 \beta}{k_s \sigma_s} \frac{\cosh[\sigma_s (z + l_s/2)]}{\sinh(\sigma_s l_s)} \cdot dz$$

assim, o deslocamento u_z devido à iluminação dianteira é dado por

$$u_z(r, l_s/2) = \alpha_T \left[\frac{6(R'^2 - r^2)}{l_s^3 k_s \sigma_s^3} I_0 \beta \left(\frac{\frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh \sigma_s l_s - \cosh \sigma_s l_s + 1}{\sinh \sigma_s l_s} \right) \right] \quad (27)$$

Novamente a partir das expressões (24) e (25) chega-se à equação da pressão total devido à iluminação dianteira

$$P_F = \frac{\gamma P_0 I_0 \beta}{T_0 l_s k_s \sigma_s \sigma_g} \left[\frac{\cosh \sigma_s l_s}{\sinh \sigma_s l_s} + \frac{3R'^4 T_0 \alpha_T}{R^2 l_s^3 \sigma_s} \left(\frac{\alpha_s}{\alpha_g} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh \sigma_s l_s - \cosh \sigma_s l_s + 1}{\sinh \sigma_s l_s} \right) \right] \quad (28)$$

Estas expressões serão utilizadas no capítulo V, para explicar os resultados obtidos.

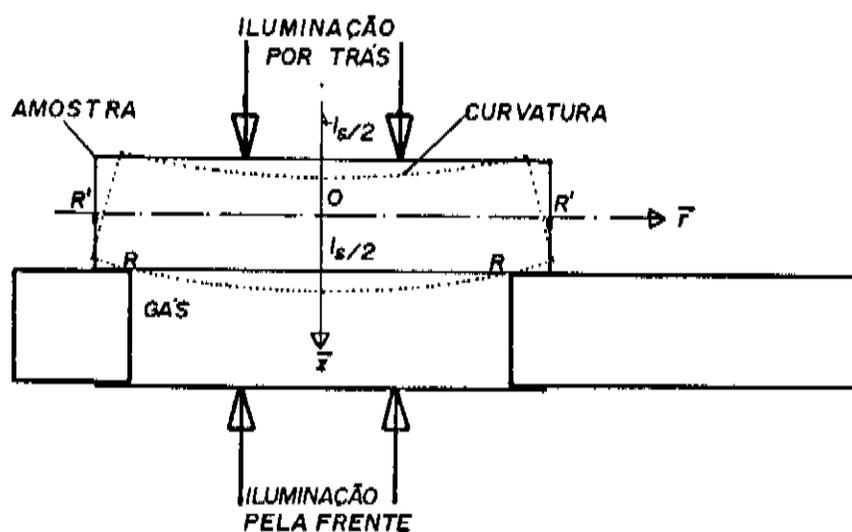


Fig.(13) - MODELO GEOMÉTRICO INCLUINDO O EFEITO TERMOELÁSTICO: Representação da célula fotoacústica para dois feixes, contendo os parâmetros da curvatura termoelástica.

C A P Í T U L O V

V - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

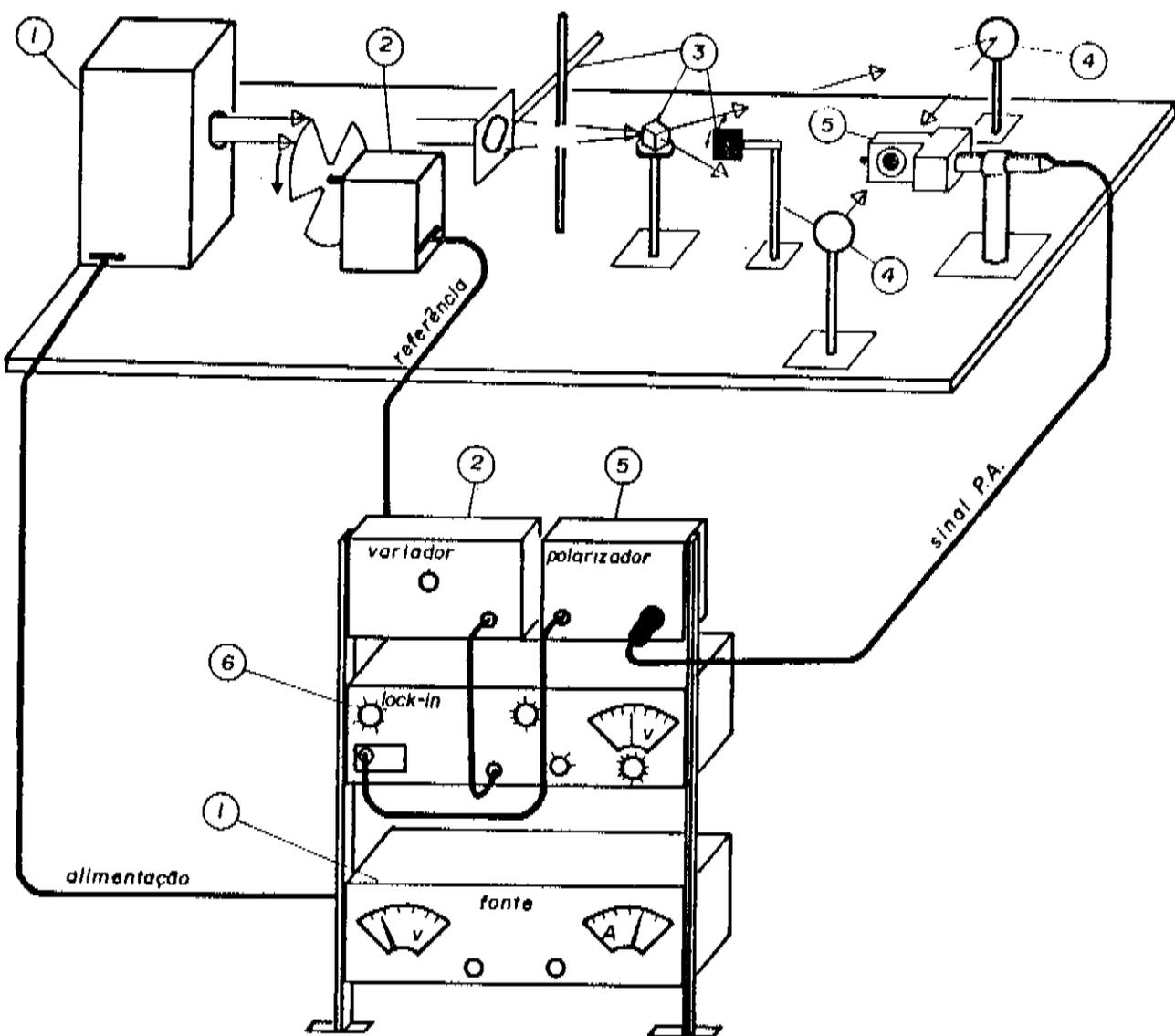
V.1 - Arranjo Experimental.

A montagem para as medidas de difusividade térmica, está esquematizada na figura(14). Como pode ser observado trata-se de um arranjo relativamente simples, que não exige equipamentos sofisticados ou de difícil aquisição. Os aparelhos utilizados são todos conhecidos, e podem ser encontrados facilmente nos laboratórios mais simples.

Fontes de radiação: Utilizamos um laser de argônio e uma lâmpada de filamento. O sinal fotoacústico é amplificado quando uma fonte de maior potência é utilizada. A fonte laser consiste num laser de íon de argônio, da Coherent Radiation, modelo CR-8, com linhas principais em 514 e 488 nm. A lâmpada de filamento de tungstênio foi utilizada para produzir uma luz branca. A lâmpada da Flecta Halogen, 24v/150W, era acondicionada em uma caixa, de onde se obtinha um feixe preferencial. Sua alimentação era feita com uma fonte de potência altamente estabilizada, da TECTROL, modelo TCA 40-50A, com capacidade máxima de 40V e 50A.

Modulação: toda a radiação gerada pela fonte de luz, que é direcionada, passa por um interruptor. Utilizou-se um modulador "chopper PAR (EGG) - 191," que possui um motor elétrico altamente estável e que faz girar um disco com aberturas.

Optimização do feixe: O feixe de luz modulado é colimado por meio de um conjunto de lentes, e dividido em dois através de um divisor de feixes. Os dois feixes obtidos são direcionados para a amostra, que está fixa na célula. Através de um anteparo móvel, interrompe-se um dos feixes, para se



- 1 • LÂMPADA COM FONTE ESTABILIZADA.
- 2 • "CHOPPER" COM VARIADOR DE FREQUÊNCIA.
- 3 • CONJUNTO : LENTE , DIVISOR DE FEIXES E ANTEPARO MÓVEL.
- 4 • ESPELHOS CONVERGENTES.
- 5 • CÉLULA FOTOACÚSTICA P/DOIS FEIXES COM MICROFONE E POLARIZADOR.
- 6 • AMPLIFICADOR "LOCK-IN"

Fig.(14) - MONTAGEM PARA A TÉCNICA DOS DOIS FEIXES: A luz emitida pela fonte é modulada e dividida em dois caminhos. Um feixe de cada vez incide sobre a amostra, sendo estes feixes direcionados para a amostra através de espelhos convergentes. Determina-se a fase e a intensidade do sinal, alternadamente para cada frequência.

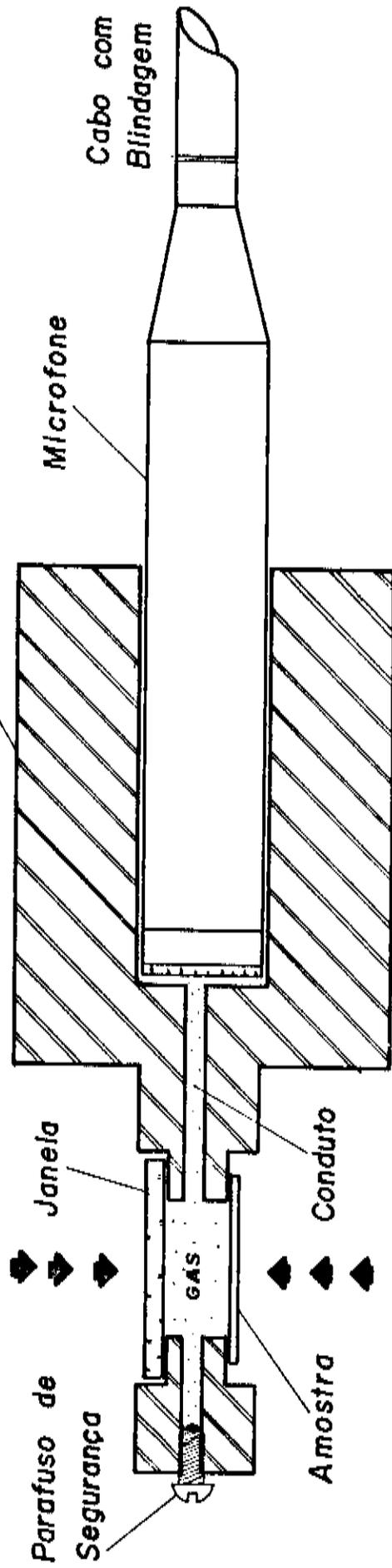
executar as medidas de forma alternada, usando um feixe por vez. Esse conjunto de lentes, espelhos e divisor de feixes foram fabricados pela FUNBEC.

Célula fotoacústica para dois feixes: A célula fotoacústica utilizada para as medidas de difusividade térmica é apresentada na figura (15). A célula é constituída de latão e possui um furo de 8mm, onde se confina a camada de ar, através de uma janela de quartzo. A variação da pressão interna é sentida pelo microfone, que está interligado à ela por um conduto de 1mm de diâmetro. Esse conduto evita sobrepressões sobre a membrana do microfone, as quais poderiam destruí-la. Ainda temos um parafuso de segurança, que é providencialmente colocado, devido ao manuseio da amostra, e tem a mesma finalidade do conduto de ar. A célula fotoacústica foi totalmente construída nas oficinas da UNICAMP.

Microfone detector: O microfone condensador da Brüel & Kjaer, modelo 4166, constitui a célula principal na captação de sinais acústicos. Sua alta sensibilidade permite uma detecção confiável desde 3hz até 2khz. Este microfone é alojado no bloco de latão da célula, onde fica seu pré-amplificador, e é capaz de gerar 50mv/Pa. Sua polarização é feita por uma fonte estabilizada de 200v, construída na UNICAMP. Pode-se ter uma idéia do condensador através das figuras (16) e (17), que foram extraídas do catálogo da Brüel & Kjaer.

Amplificação do Sinal: O sinal fotoacústico captado pelo microfone, é guiado até um amplificador sintonizado "LOCK-IN PAR(EGG) - 124", que possui um pré-amplificador modelo PAR(EGG) - 116. A finalidade deste aparelho, além da amplificação do sinal, é a de fazer medidas limpas da fase e do sinal fotoacústico que, em geral, contém ruídos espúrios. Sua sensibilidade varia de alguns nanovolts até 500mv, para um in

LUZ FRONTAL



LUZ TRASEIRA

CÉLULA P.A. PARA DOIS FEIXES.

Fig. (15) - CÉLULA FOTOACÚSTICA PARA A TTF: Célula para medir difusividade térmica, com alguns detalhes internos.

tervalo de frequência de 2hz a 210 Khz.

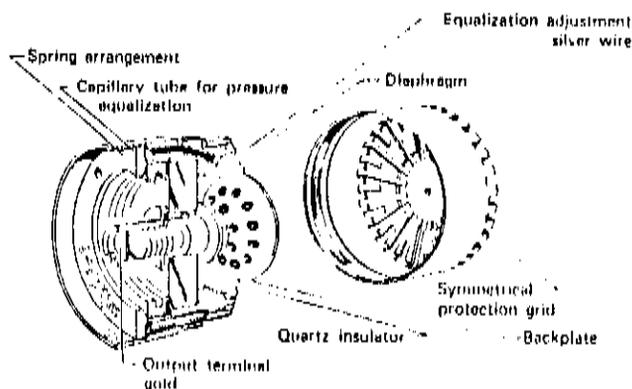


Fig. (16) - MICROFONE CONDENSADOR: Detalhe de microfone Brüel & Kjaer modelo 4166.

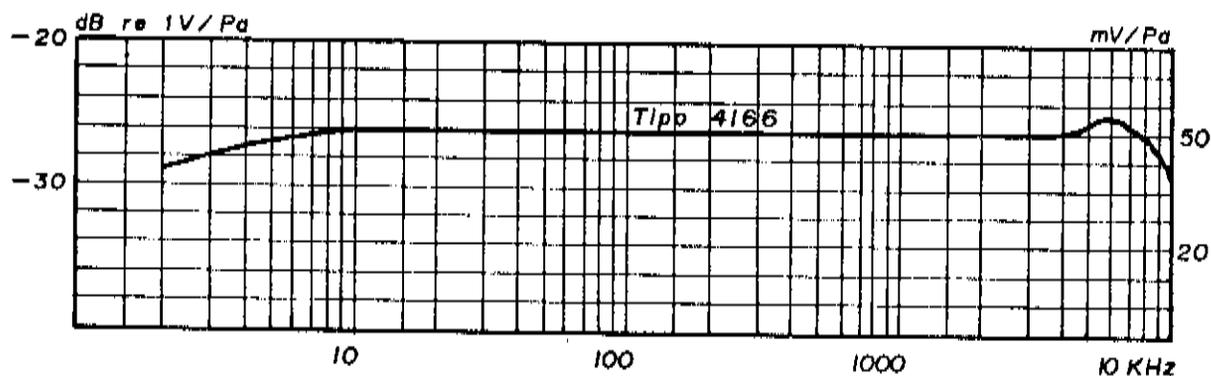


Fig. (17) - **RESPOSTA** DO MICROFONE: O microfone Brüel & Kjaer modelo 4166 responde a sinais modulados entre 3hz e 2kHz.

Processamento de dados: Os dados tomados, em cada sequência de medidas, eram introduzidos em arquivos específicos, de onde futuramente se retirava todas as informações complementares. A partir desses dados arquivados, eram feitos os cálculos e ajuste gráfico. Utilizou-se o computador VAX 11/780 do IFGW - UNICAMP.

V.2 - Preparação das Amostras

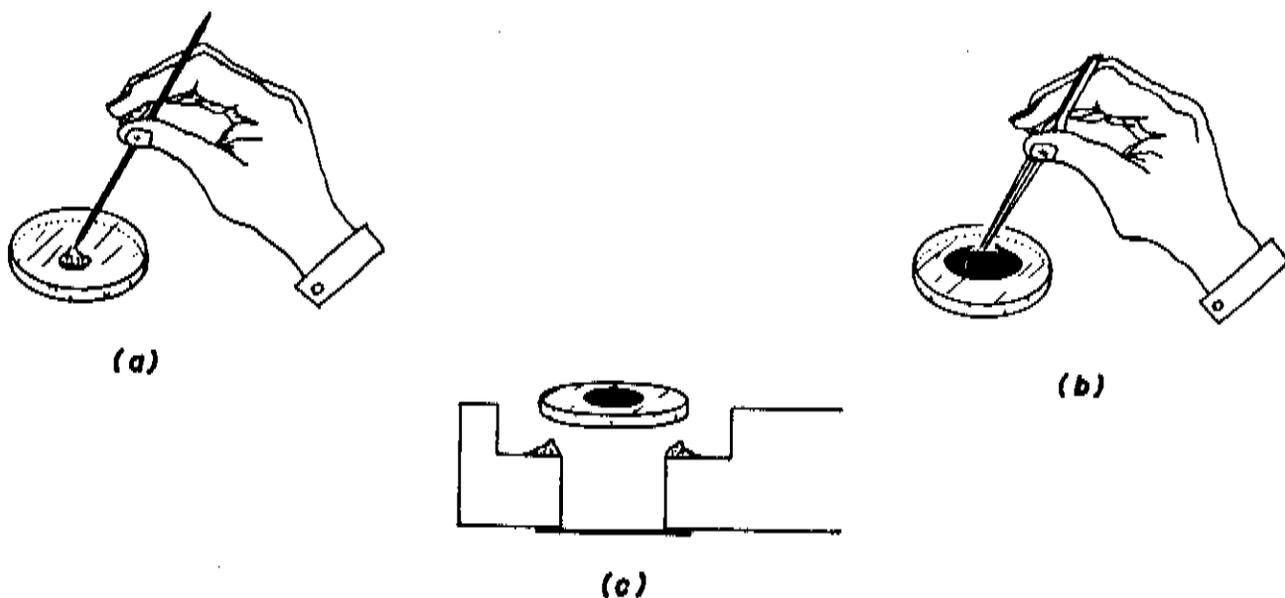
V.2.1 - Quartzos Naturais

Quartzos naturais de várias qualidades e procedên-

cia nos foram fornecidos, em particular, aqueles provenientes da Bahia-Brasil. As amostras foram cortadas e preparadas, sem a preocupação de se manter direções preferenciais em relação ao eixo cristalográfico.

As amostras possuíam um diâmetro de 12mm e uma espessura média da ordem de 260 μ m. Nenhum cuidado especial foi tomado em relação ao polimento das amostras.

Antes da fixação da amostra na célula eram colocados dois discos de alumínio, com diâmetro de 5mm e espessura de 20 μ m, em cada face, para garantir a absorção superficial. O fluido de acoplamento usado foi um óleo especial para microscópio da E Merck Ag. Darmstadt. A fixação da amostra na célula, era feita com uma graxa de silicone para alto vácuo da Dow Corning (E.U.U.). Este procedimento é mostrado pela figura (18).



Fig(18) - PREPARAÇÃO DA AMOSTRA: Detalhes da preparação da amostra transparente, para as medidas de difusividade térmica. a) colocação da camada de óleo; b) fixação do filme de alumínio e; c) detalhe da vedação da célula; a própria amostra, colada com graxa de silicone, é a janela de vedação.

V.2.2 - Vidros

Os vidros utilizados foram preparados à base de so da-lime, a partir de fragmentos que eram moídos e novamente su jeitos ao processo de fusão. A fusão destas amostras foi fei ta nos laboratórios de vidros especiais da UNICAMP. O vidro utilizado era procedente da indústria Santa Marina. A dopagem do vidro com diferentes concentrações de CoO , era preparada por métodos de fusão.

V.3 - Resultados e Discussões

V.3.1 - Materiais Transparentes

Os casos especificados pela figura(6)da seção III.1. 2, classificam os materiais segundo sua propriedade óptica de absorção. Os materiais transparentes em relação à região visí vel do espectro eletromagnético, são aqueles cujo comprimento de absorção óptica é muito grande quando comparado com sua es pessura, $\lambda_{\beta} \gg \lambda_{\alpha}$. Esses materiais estão enquadrados em três casos da teoria, o que pode ser observado na tabela (3) da se ção III.2.5.

Os materiais transparentes opticamente são de difí cil análise pelos métodos fotoacústicos e também por outras técnicas espectroscópicas. Porém, isto não impede que sejam estudados pela fotoacústica. Para isso, pode-se utilizar al- guns artifícios que modificam a capacidade de absorção do ma terial, sem alterarmos a sua propriedade térmica. Esses arti fícios já foram utilizados com sucesso por vários autores. Flo- rian et al. ⁽²¹⁾ investigaram transições de fase no K_2SnCl_6 , usando como artifício pequenas partículas de grafite. Adams et al. ⁽²²⁾ realizaram estudos das propriedades térmicas de vários sólidos transparentes, utilizando uma cobertura de tin ta preta fosca sobre a superfície da amostra. Os resultados

demonstrados por esses autores aprovam a aplicabilidade de tais artifícios.

A fase inicial do nosso trabalho foi dedicada à obtenção da difusividade térmica de alguns materiais transparentes, em particular algumas variedades de quartzo. Os artifícios usados de início, não forneceram bons resultados. Com a impregnação através de uma tinta preta fosca, observamos uma defasagem nula devida à baixa difusividade térmica da tinta. Após testarmos também, lâminas finas de chumbo e de alumínio, concluímos que o alumínio era o que melhor se adaptaria a nossa finalidade, uma vez que o chumbo introduzia uma rápida saturação na fase do sinal fotoacústico.

Assim, o filme de alumínio, fixado na amostra com uma pequena camada de óleo, resolveria o nosso problema. O alumínio possui alta difusividade térmica e com isso, só iria contribuir para o sinal fotoacústico em altas frequências de modulação, quando passaria do regime termicamente fino para o termicamente grosso. Isto só ocorreria em torno de 70kHz. O óleo utilizado, também só iria contribuir para o sinal fotoacústico em frequências de modulação acima de 1 kHz, devido ao carácter extremamente fino da camada empregada.

V.3.2 - Medidas de Difusividade Térmica com a Técnica da Fase dos Dois Feixes.

O parâmetro térmico α (difusividade térmica) tem grande importância, pois, tal como a condutividade térmica e o coeficiente de absorção óptica, a difusividade térmica é única para cada material.

Vários métodos fotoacústicos são conhecidos para se medir a difusividade térmica. Adams e Kirkbright⁽²²⁾ determinaram a difusividade térmica do cobre, através de um sistema

com iluminação traseira. A fase do sinal fotoacústico era medida para várias frequências de modulação, e a difusividade térmica era obtida a partir da relação $\phi = \lambda_g (\omega/2\alpha)^{1/2}$, que é uma aproximação para o caso termicamente grosso. Swinm⁽²³⁾ usou o método fotoacústico para determinar a difusividade térmica de filmes finos, depositados num substrato, partindo das medidas de fase do sinal fotoacústico devido à iluminação frontal.

Um método peculiar foi demonstrado por Cesar et al⁽²⁴⁾, onde a difusividade térmica do CdS foi medida através de um sistema com iluminação lateral. A dependência da intensidade e fase para dois sinais fotoacústicos, em relação à frequência de modulação, fornece a difusividade térmica do material. Neste método a superfície deve ser polida uniformemente.

Outro método foi utilizado por Leite et al.⁽²⁶⁾, para a determinação da difusividade térmica de polímeros finos, partindo da dependência das fases dos sinais fotoacústicos com a frequência, usando iluminação frontal e traseira.

Em todos os métodos acima descritos, a difusividade térmica é obtida pela variação da fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação. A técnica da fase dos dois feixes, por nós empregada e já apresentada na seção IV. 2.4, vem demonstrar sua utilidade pelo fato de que, apenas uma frequência de modulação é suficiente para determinar a difusividade térmica do material⁽¹⁶⁾.

V.3.2.1 - Determinação da Difusividade Térmica de Quartzos

A dependência do sinal fotoacústico com a frequência para a fita adesiva "scotch", é mostrada na figura(19). Devido à alta absorção desta fita, consegue-se tirar uma "resposta da célula" para dois feixes. Isto garante a forma com que a célula fotoacústica se enquadra na teoria de Rosencwaig -

-Gersho, uma vez que a amostra passa do caso opaco ($\ell \gg \mu_s \gg \ell_\beta$) para o opaco ($\ell \gg \ell_\beta \gg \mu_s$), com a dependência variando de f^{-1} para $f^{-3/2}$ com o aumento da frequência de modulação.

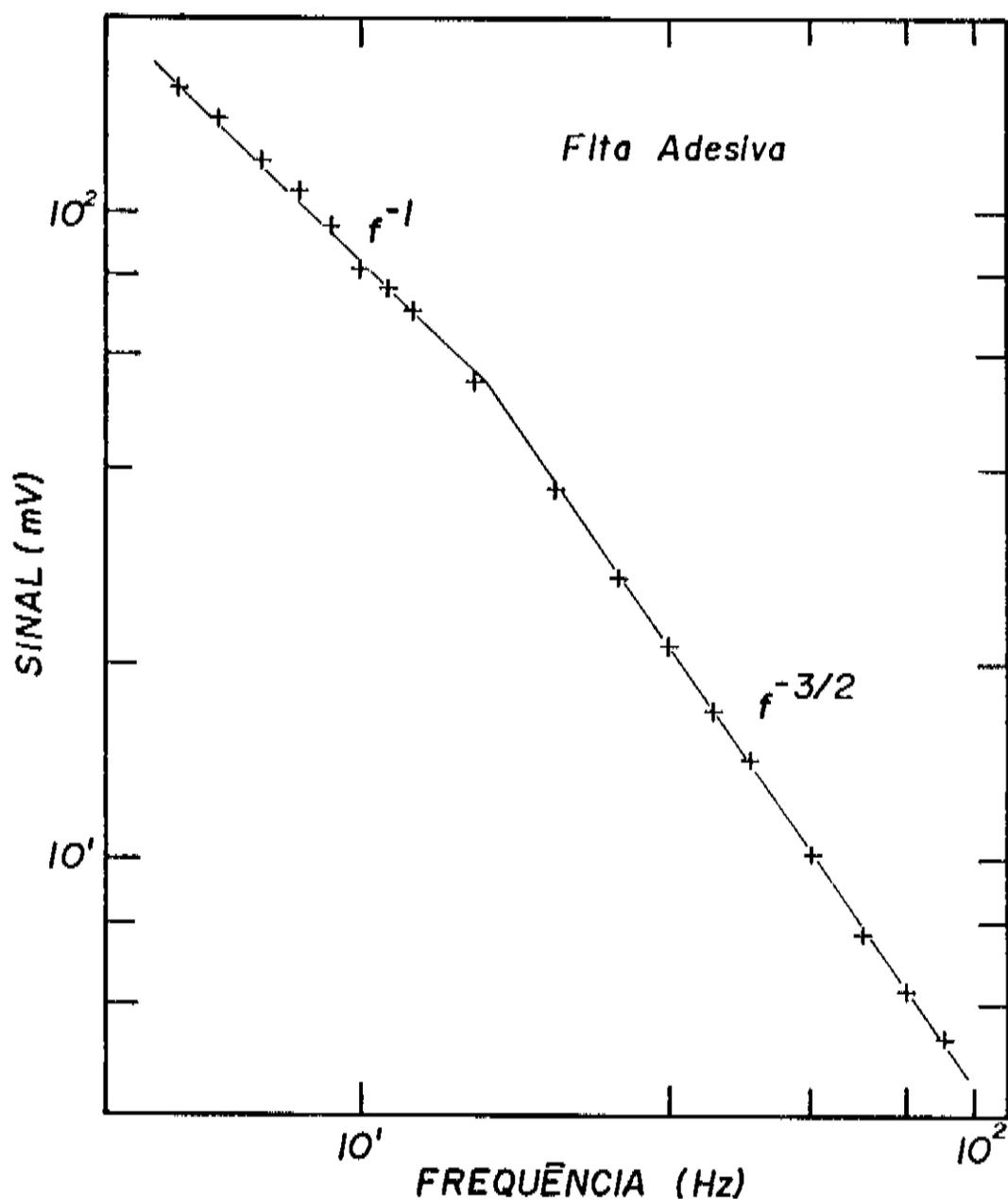


Fig. (19) - RESPOSTA EM FREQUÊNCIA PARA A CÉLULA: Dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação para uma fita adesiva altamente absorvedora. Essa dependência indica que a célula responde de acordo com a previsão teórica, mudando do regime f^{-1} para $f^{-3/2}$.

As amostras de quartzos estudadas foram: Bk-7 com espessura $\lambda_s = 435\mu\text{m}$, ametista com $\lambda_s = 260\mu\text{m}$, quartzo sintético $\lambda_s = 260\mu\text{m}$, quartzo rôseo $\lambda_s = 250\mu\text{m}$. A condição de opacidade óptica da equação (21), é garantida pela colocação do filme de alumínio na superfície da amostra.

Para cada amostra, uma série de medidas da fase e da intensidade do sinal fotoacústico foram efetuadas. A difusividade térmica era obtida pela substituição dos valores experimentais de $\Delta\phi$, na equação (21), que resolvida fornece o valor de $z = \lambda_s \cdot a_s$, onde $a_s = \pi \cdot f \cdot (\lambda_s / z)^2$.

Na tabela(4) são mostrados os resultados experimentais para o quartzo rôseo, medidos pelo método dos dois feixes. O valor médio obtido foi $\bar{\alpha} = (0,0117 \pm 0,0002)$. Os valores da tabela (4) mostram uma dispersão muito pequena, para os resultados observados para a difusividade térmica em função da frequência de modulação. Tanto esta amostra, quartzo rôseo, quanto as demais amostras estudadas, se enquadram no caso termicamente grosso, ou seja $\lambda_s \cdot a_s \gg 1$.

Tab. (4) - EXEMPLO DAS MEDIDAS COM A T2F: Valores obtidos para o Quartzo Rôseo pela T2F.

f (Hz)	S _D (mV)	S _T (mV)	ϕ_d	ϕ_t	$\Delta\phi(^{\circ})$	$z = \lambda_s \cdot a_s$	$\alpha(\text{cm}^2/\text{s})$
5,2	8,4	6,9	220,2	173,7	46,5	0,96	0,0111
6	6,9	5,6	212,8	162,8	50	1,00	0,0118
7	6,1	4,7	208,8	153,2	55,6	1,08	0,0118
8	5,7	3,9	207,1	144,2	62,9	1,17	0,0115
9	5,2	3,3	204,7	138,1	66,6	1,23	0,0117
10	4,9	2,9	203,6	131,5	72,1	1,30	0,0116
15	3,6	1,5	196,8	105	91,8	1,60	0,0115
25	2,4	0,6	191,5	74	117,5	2,04	0,0118

A validade do método por nós empregado, foi testado em amostras de Bk-7 e do vidro soda-lime, cujos valores da difusividade térmica são bastante conhecidos da literatura.

Na tabela (5) são apresentados os resultados obtidos para as diversas amostras medidas pela T2F. Cada valor da tabela, corresponde ao valor médio tirado entre três sequências de medidas. Observa-se na mesma tabela, que para todas as amostras, o caso limite $\lambda_s \gg \mu_s$ é observado para frequências acima de 5hz.

Tab. (5) - RESULTADOS DAS MEDIDAS DE DIFUSIVIDADE TÉRMICA PARA QUARTZOS: Difusividade Térmica obtida pela T2F.

Material	λ_s (μm)	μ_s (μm)	T2F- α (cm^2/s)	Literatura ^(1,4,25)
BK-7	435	152	$0,0055 \pm 0,0002$	0,0053
Vidro Soda-lime	270	134	$0,0045 \pm 0,0002$	0,0040 a 0,0050
Quartzo Sintético	260	219	$0,0120 \pm 0,0006$	-
Ametista	260	198	$0,0099 \pm 0,0005$	-
Quartzo Rôseo	250	209	$0,0115 \pm 0,0002$	-

A figura (20) apresenta os valores experimentais da defasagem $\Delta\phi$, para o Bk-7, quartzo rôseo e quartzo sintético, determinados na faixa de frequência entre 5-15hz. Nesta figura é observada a variação linear de $\Delta\phi$ com a raiz da frequência ($f^{1/2}$). Isto demonstra o importante fato experimental de que, através de uma única frequência de modulação, podemos determinar a difusividade térmica dos materiais. Os valores de z para as três amostras da figura (20), foram calculados a partir dos dados da difusividade térmica apresentados na tabela (5), usando as expressões

$$z = 1,04 \sqrt{f} \quad - \quad \text{para o Bk-7}$$

$$z = 0,44 \sqrt{f} \quad - \quad \text{para o quartzo sintético}$$

$z = 0,41 \sqrt{f}$ - para o quartzo róseo

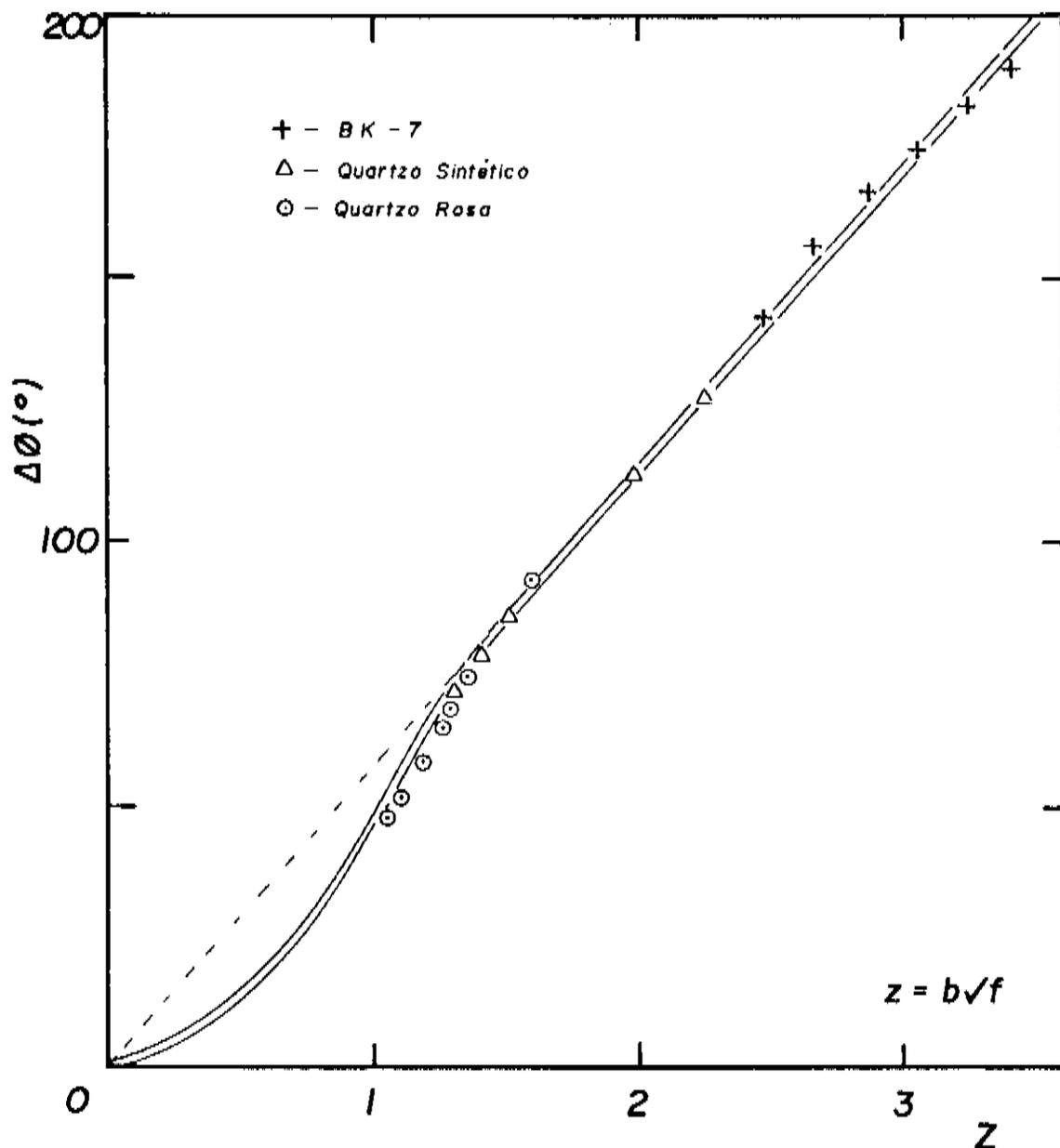


Fig. (20) - VARIACÃO DA DEFASAGEM COM A FREQUÊNCIA NA T2F: Gráfico de $\Delta\phi$ versus $k.a_s$ (eq. (21), usando os valores observados de α para o Bk-7(+), quartzo sintético (Δ) e quartzo róseo (\odot).

V.3.2.2 - Limitação do Método: Contribuição Termoelástica.

Como vimos no capítulo IV.2, o efeito termoelástico contribui significativamente para o sinal fotoacústico. Esse efeito é, essencialmente, devido à existência de um gradiente de temperatura normal ao plano da amostra. A existên

cia desse gradiente de temperatura causa uma expansão térmica na direção do eixo z. Em altas frequências de modulação, na região onde a amostra é termicamente grossa, o modelo de difusão indica que a amplitude do sinal traseiro tem um comportamento com

$$S_t \sim \frac{e^{-b\sqrt{f}}}{f}, \quad \text{onde} \quad b = \left(\frac{\pi \ell^2}{\alpha_s} \right)^{1/2};$$

enquanto que o comportamento devido à contribuição termoelástica prediz que o sinal varia com f^{-1} . Isto só pode ser verificado pelo sinal traseiro, porque o sinal fotoacústico dianteiro possui dependência com f^{-1} , tanto pelo modelo de difusão quanto pelo modelo de contribuição termoelástica (equação (28) da seção IV.3.2).

Para todas as amostras analisadas verificamos a dependência do sinal fotoacústico com a frequência, devido à iluminação traseira. A dependência com f^{-1} do sinal fotoacústico traseiro em altas frequências é uma indicação da existência da contribuição termoelástica, e isto foi constatado para frequências maiores do que 35hz.

As figuras (21a) e (21b) ilustram o comportamento do sinal fotoacústico em relação à frequência de modulação, para as amostras de Bk-7 e quartzo róseo, respectivamente. A dependência do sinal fotoacústico para frequências maiores do que 35hz, demonstra que os resultados experimentais não podem ser descritos pelo modelo de difusão de RG.

Na figura (22) é apresentado um gráfico da difusividade térmica ilustrando a situação da ametista. A região linear é devido ao modelo de difusão de RG e a outra região, ascendente, é devido à contribuição termoelástica.

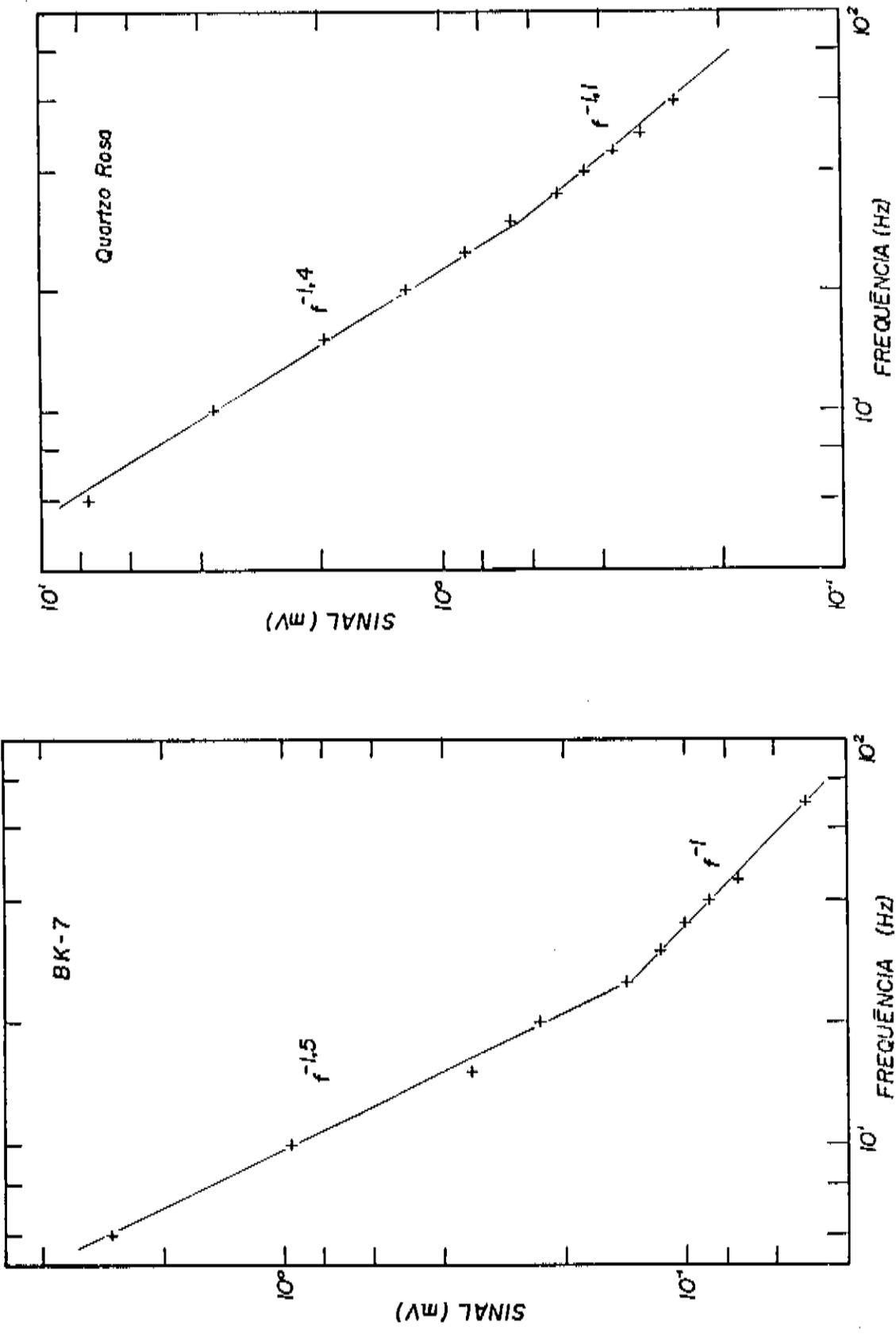


Fig. (21) - DEPENDÊNCIA DO SINAL FOTOACÚSTICO TRASEIRO COM A FREQUÊNCIA: a) Bk-7; b) Quartzo róseo ambos apresentam a contribuição termoelástica (f^{-1})

Concluindo, quando existe a contribuição termoelástica, os valores da difusividade térmica são obtidos pelo ajuste de dados experimentais, que representam os valores da fase frontal em função da frequência de modulação. Para as nossas amostras, que são termicamente grossas, a teoria do acoplamento termoelástico, apresentada no capítulo IV-3, prevê que a fase frontal varia segundo a expressão:

$$\phi_F = -\pi/2 + \text{arctg} \left[\frac{1}{z-1} \right] \quad (29)$$

onde $z = k \cdot a_s$.

Para altas frequências de modulação ($f > 35\text{Hz}$), utilizamos esta expressão e verificamos que os resultados obtidos concordam com aqueles obtidos pelo método da fase dos dois feixes, em baixas frequências.

Na tabela (6) são mostrados os resultados obtidos para a difusividade térmica utilizando-se do ajuste computacional dos dados da fase frontal. Na mesma tabela, os valores obtidos por este método, são comparados com aqueles medidos pelo método dos dois feixes.

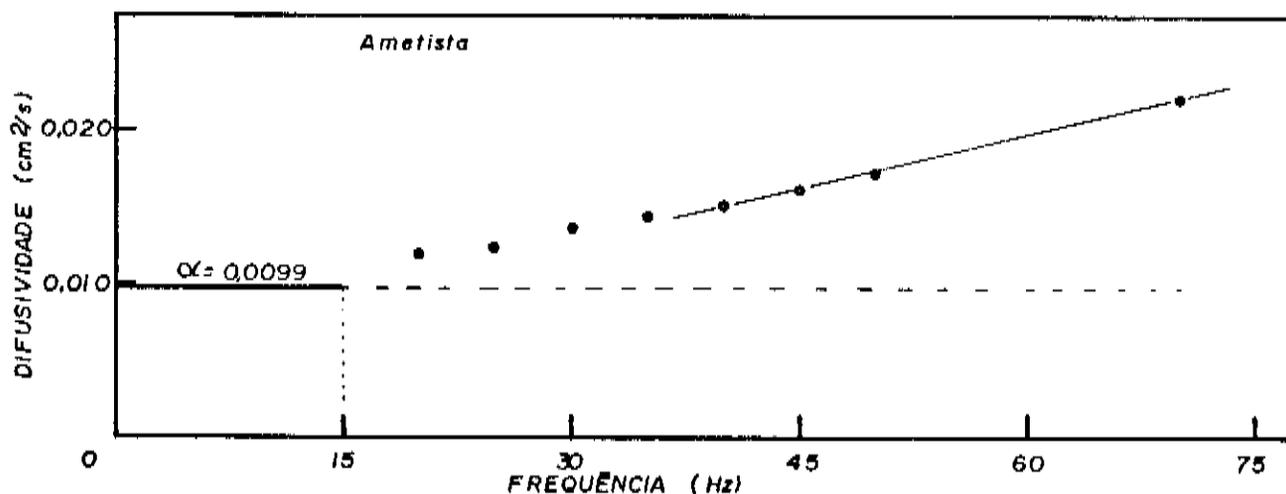


Fig. (22) - EFEITO TERMOELÁSTICO SOBRE AS MEDIDAS DE DOIS FEIXES: A difusividade térmica aumenta com as frequências maiores do que 15hz.

Tab. (6) - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS MEDIDOS PELA T2F, COM OS
OBTIDOS PELO AJUSTE DA FASE FRONTAL

Material	α (cm ² /s) - T2F $f \leq 15\text{hz}$	α (cm ² /s) - ϕ_F $f \geq 35\text{hz}$	Valor da Literatura.
BK-7	0,0055±0,0002	0,0061±0,0004	0,0053
Soda-lime	0,0045±0,0002	0,0046±0,0002	a 0,0040 0,0050
Q. Sintético	0,0120±0,0006	0,0104±0,0004	-
Ametista	0,0099±0,0005	0,0089±0,0005	-

Um ajuste numérico da fase frontal, em função da frequência de modulação, é apresentado pela figura (23), para uma amostra de quartzo sintético. Ajusta-se o valor de z dado na equação (29) e a partir deste, a difusividade térmica é determinada.

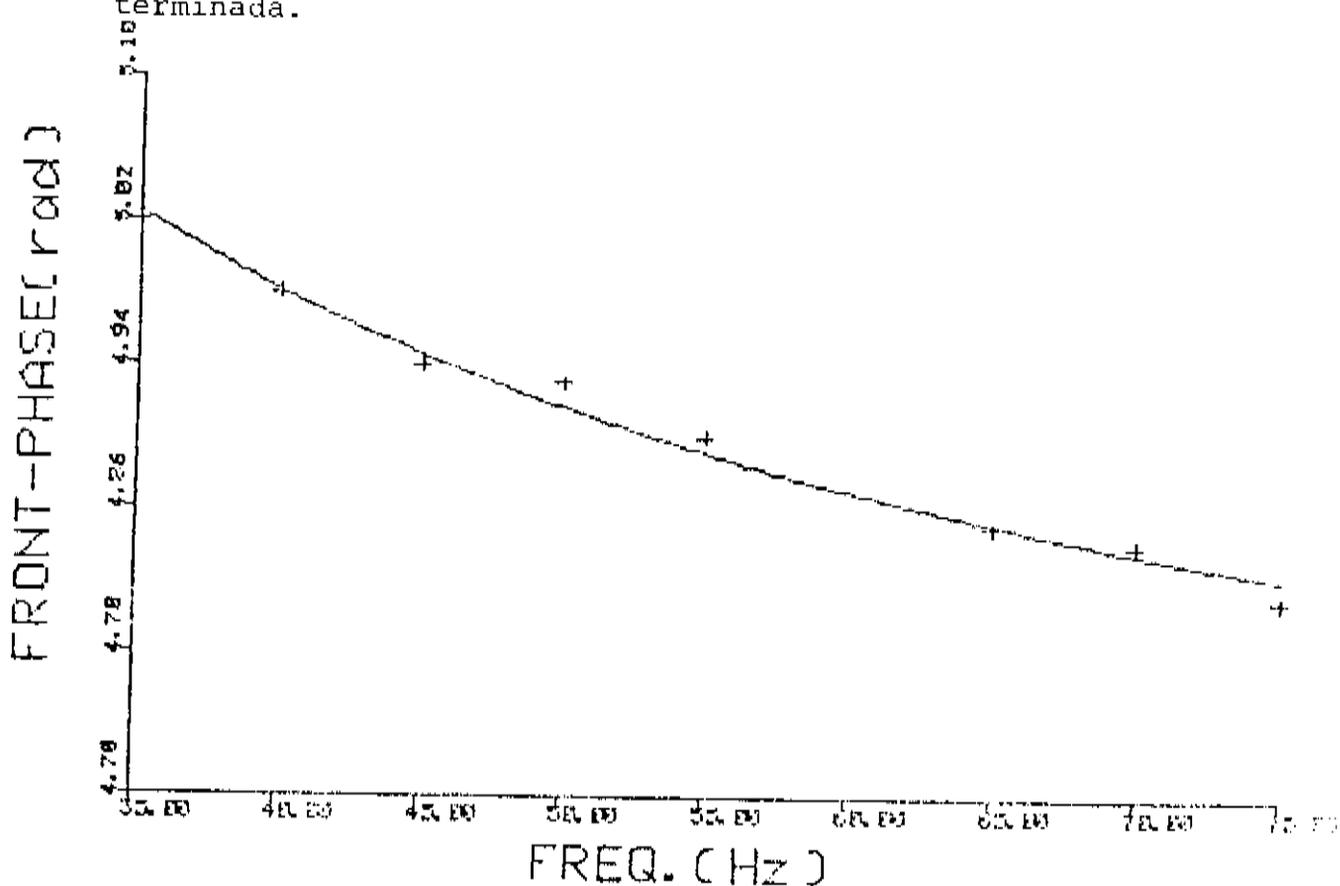


Fig. (23) - AJUSTE DA FASE DO SINAL COM CONTRIBUIÇÃO TERMOELÁSTICA: Variação da dependência da fase do sinal frontal. A curva sólida é o ajuste computacional, dos dados com contribuição termoclástica.

V.3.2.3 - Difusividade Térmica de Vidros Dopados com CoO.

A difusividade térmica é uma importante quantidade física a ser determinada, pois é única para cada material. Isto pode ser constatado, através dos valores tabelados da difusividade térmica, no livro de Touloukian⁽¹⁴⁾, para vários materiais, tais como: polímeros, compostos orgânicos e inorgânicos, materiais biológicos, etc.

Com o propósito de se verificar, experimentalmente, os efeitos de impurezas na difusividade térmica e, também, a sensibilidade da técnica, realizamos uma série de medidas, tendo como referência uma matriz de vidro soda-lime. Na tabela (7) são mostradas as concentrações de CoO utilizadas, e na figura (24) o gráfico da difusividade térmica em função da concentração (w/w). Verifica-se pelo gráfico, que o método da fase dos dois feixes utilizado é capaz de detectar variações na difusividade térmica, devido a concentrações da ordem de 0,1%.

Embora estes resultados sejam preliminares, as perspectivas são importantes. Em particular, para a indústria de vidros (filtros), e na pesquisa de materiais que requerem uma alta ou baixa propagação de calor.

Tab. (7) - EFEITOS DO CoO SOBRE A DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE UMA MATRIZ DE VIDRO SODA-LIME.

% CoO	Espessura (μm)	$\bar{\alpha}$ (cm ² /s)
0	325	0,0040 ± 0,0003
0,05	325	0,0044 ± 0,0002
0,1	335	0,0044 ± 0,0002
0,4	360	0,0047 ± 0,0003
1,2	370	0,0050 ± 0,0002
3,0	350	0,0052 ± 0,0005

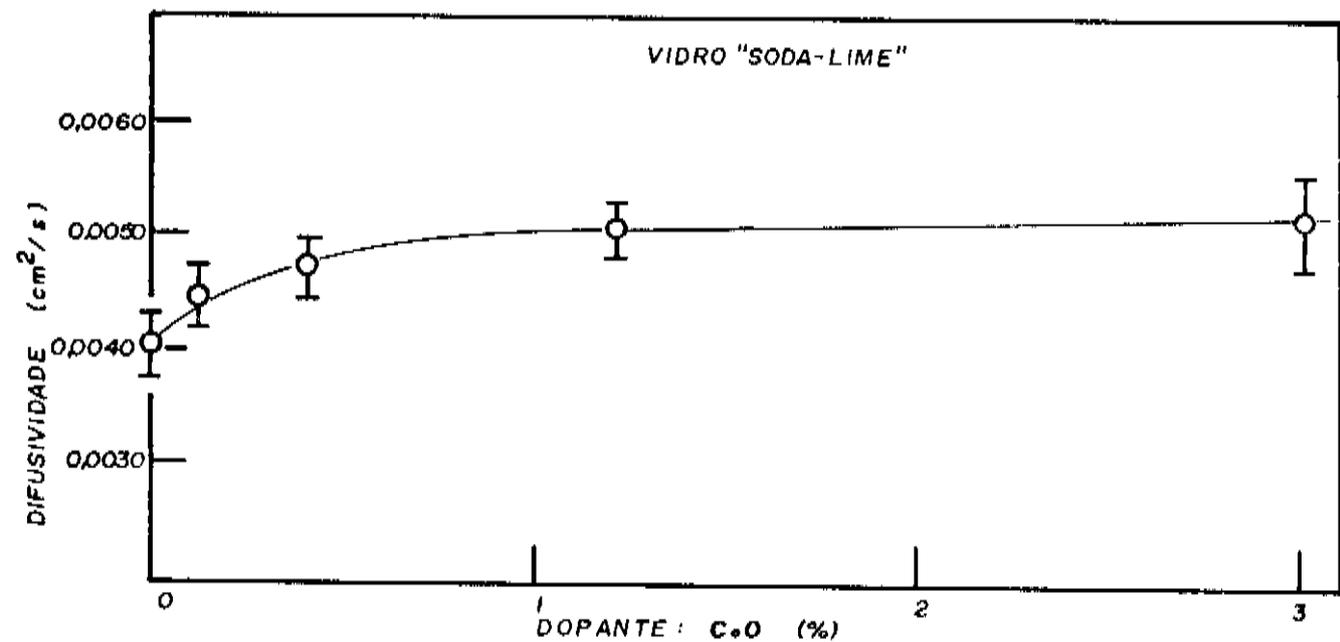


Fig. (24) - DIFUSIVIDADE TÉRMICA DO VIDRO COM CoO : Efeito do CoO na matriz de vidro soda-lime.

C A P Í T U L O V I

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O presente trabalho evidenciou a potencialidade das medidas de fase do efeito fotoacústico, na obtenção de parâmetros térmicos de materiais transparentes. O método, introduzido nesta dissertação, é uma extensão e aprimoramento da técnica da fase dos dois feixes, que foi desenvolvida em nosso laboratório e usado anteriormente, com sucesso, em materiais opacos. Este método pode ser aplicado com apenas uma frequência de modulação, e depende somente da diferença entre as fases dos sinais fotoacústicos, quando a incidência de luz é dianteira ou traseira.

A reprodução dos resultados para baixas e altas frequências de modulação, garantiu o sucesso do método. Os resultados obtidos em amostras de quartzos naturais e vidros concordam otimamente com os valores existentes na literatura.

A aplicação do método, envolvendo os efeitos de impurezas na difusividade térmica de várias classes de materiais (opacos ou transparentes), abre grandes perspectivas; em particular, no controle de qualidade de certos componentes, nos quais a otimização depende de uma pequena ou grande propagação de calor.

C A P Í T U L O V I I

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Bell, A.G.; "On the Production and Reproduction of sound by light", Am. J. Sci., 120, 1880.
- (2) Veingerov, M.L., Dokl.Akad. Nauk SSSR, 19, 687, 1938.
- (3) 4th International Topical Meeting on Photoacoustic, Thermal and Related Sciences, Quebec, Canadá, 1985.
- (4) Callis, J.B.; Gouterman, M.; Danielson, J.D.S., "Flash Calorimeter for Measuring Triplet Yields", Rev.Sci. Instrum., 40, 1599, 1969.
- (5) Chance, R.R.; Shand, M.L., "Photoacoustic photocalorimetry of a solid state reactions", J.Chem.Phys., 72, 948, 1980.
- (6) Cahen, D., "Photoacoustic determination of photovoltaic energy conversion efficiency", Appl.Phys. Lett, 33, 810, 1978.
- (7) Parker, J.G.; Ritke, D.N., "Collisonal deactivation of vibrationally excited singlet molecular oxigen", J.Chem.Phys., 59, 3713, 1973.
- (8) Tam, A.C., "Applications of Photoacoustic Sensing Technics". Rev. Mod. Phys, 58, 381, 1986.
- (9) Rosencwaig, A.; Gersho, A., "Theory of Photoacoustic Effect with Solids", J.App. Phys., 47 (1), 1976.
- (10) Cesar, C.L., "Aplicações do efeito fotoacústico", Tese de Doutorado apresentada no IFGW-UNICAMP, 1985.
- (11) Butkov, E., "Física Matemática", ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978.
- (12) Pessoa Jr., O., "Aplicações de Medidas da Fase do Efeito Fotoacústico", Tese de Mestrado apresentada no IFGW- UNICAMP, 1985.
- (13) Rosencwaig, A., "Photoacoustic e Photoacoustic Spectroscopy", John Wiley & Sons, New York, 1980.
- (14) Touloukian, L.R.; Powell, R.W.; Ho, C.Y.; Nicolasu, M.C.; "Thermal Diffusivity", IFI/Plenum, New York, 1973.
- (15) Angstron, A.J.; Ann. der Phy., 64, 1861, 513.

- (16) Pessoa Jr., O.; Cesar, C.L.; Patel, N.A.; Vargas, H.; Ghizoni, C.C.; Miranda, L.C.M., "Two-beam photoacoustic phase measurement of the thermal diffusivity of solids", J. Appl. Phys., 59(4), 1316, 1986.
- (17) Yasa, Z.; Amer, N.M.; "Topical Meeting on Photoacoustic Spectroscopy", Ames 1979, paper WA5.
- (18) McDonald, F.A.; Wetzel Jr., G.C.; "Generalized Theory of the Photoacoustic Effect", J. Appl. Phys., 49(4), 2313, 1978.
- (19) Charpentier, P.; Lepoutre, F.; Bertrand, L.; "Photoacoustic Measurements of Thermal Diffusivity. Description of the 'Drum Effect'", J. Appl. Phys., 53(1), 608, 1982.
- (20) Rousset, G.; Lepoutre, F.; Bertrand, L.; "Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals", J. Appl. Phys., 54(5), 2383, 1983.
- (21) Florian, R.; Pelzl, J.; Rosemberg, M.; Vargas, H.; Wernhardt, R.; "Photoacoustic Detection of Phase Transitions", Phys. Stat. Sol., 48, K35, 1978.
- (22) Adams, M.J.; Kirkbright, G.F.; "Analytical Optoacoustic Spectrometry, part III- The Optoacoustic Effect and Thermal Diffusivity", Analyst, 102, 1977.
- (23) Swimm, R.T.; "Photoacoustic determination of thin-film Thermal Properties", App. Phys. Lett, 42 (11), 1983.
- (24) Cesar, C.L.; Vargas, H.; Mendes Filho, J.; Miranda, L.C.M., "Photoacoustic determination of thermal diffusivity of solids: Application to CdS", App. Phys. Lett, 43 (6), 1983.
- (25) Optics Guide 2 (Melles Griot Inc.; Costa Mesa, CA, 1980) , p.66.
- (26) Leite, N.F.; Cella, N.; Vargas, H.; Miranda, L.C.M., "Photoacoustic Measurements of thermal diffusivity of polimer foils", J.App. Phys, in press (1987).

ÍNDICE DE FIGURAS

1. Possíveis Consequências da Absorção Óptica.	05
2. Efeitos Produzidos por um Aquecimento Fototérmico.	07
3. Mecanismos da Geração Fototérmica.	08
4. Mecanismos da Geração Fotoacústica.	09
5. Esquema de uma Célula Fotoacústica.	10
6. Absorção Óptica.	12
7. Difusão Térmica de um Pulso.	13
8. Difusão Térmica para uma Sequência de Pulsos.	15
9. Fluxo de Calor.	17
10. Modelo Geométrico RG.	22
11. Oscilação Térmica Superficial.	24
12. Modelo Geométrico para a T2F.	27
13. Modelo Geométrico Incluindo o Efeito Termoelástico.	36
14. Montagem para a Técnica dos Dois Feixes.	38
15. Célula Fotoacústica para a T2F.	40
16. Microfone Condensador.	41
17. Resposta do Microfone.	41
18. Preparação da Amostra.	42
19. Resposta em Frequência para a Célula.	46
20. Variação da Defasagem com a Frequência na T2F.	49
21. Dependência do Sinal Fotoacústico com a Frequência.	51
22. Efeito Termoelástico Sobre as Medidas de Dois Feixes.	52
23. Ajuste da Fase do Sinal com Contribuição Termoelástica.	53
24. Difusividade do Vidro Dopado com CoO.	55

ÍNDICE DE TABELAS

1. Parâmetros Térmicos para Alguns Materiais.	14
2. Parâmetros Utilizados no Modelo RG.	19
3. Casos Limites do Efeito Fotoacústico.	25
4. Exemplo das Medidas com a T2F.	47
5. Resultados das Medidas de Difusividade Térmica para Quartzos	48
6. Comparação dos Resultados Medidos pela T2F, com os Obtidos pelo Ajuste da Fase Frontal.	53
7. Efeitos do CoO Sobre a Difusividade Térmica de uma Matriz de Vidro Soda-Lime.	54