

**CARACTERIZAÇÃO FOTOACÚSTICA DE MATERIAIS:  
DIFUSIVIDADE TÉRMICA E PERFIL DE  
PROFUNDIDADE**

*Este exemplar corresponde à redação final  
da Tese defendida pelo aluno Antonio Manoel  
Mansanares e aprovada pela Comissão julgadora  
Helion Vargas  
Campinas 20/03/91*

**Orientador:  
Prof. Helion Vargas**

Tese apresentada ao Instituto de Física  
"Gleb Wataghin", Universidade Estadual  
de Campinas, para obtenção do título de  
Doutor em Ciências.

Campinas - Março de 1991

7F/9103384

CLASSIF. \_\_\_\_\_  
AUTOR \_\_\_\_\_  
V. \_\_\_\_\_ EX. \_\_\_\_\_  
TOMBO BCI 13632

CM 00010431-9

I. FÍSICA - UNICAMP

n.º classif. T/UNICA P/D

n.º autor M317C

v. \_\_\_\_\_ EX. \_\_\_\_\_

n.º tombo 1085-9 101810 M

Dedico carinhosamente  
este trabalho à Bel.

Aos meus pais Osvaldo e Anna  
Maria, minha tia Amélia e minha  
irmã Ritinha.

# Agradecimentos

Agradeço a todos os que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, bem como aqueles com os quais interagi durante este período, pelo carinho e amizade que me dedicaram, em especial:

- ao Prof. Helion Vargas, pela orientação, estímulo e constante acompanhamento do meu trabalho, bem como pela sua capacidade de reunir um grupo de pesquisa dedicado e provido de grande espírito de colaboração, no qual pude vivenciar não somente a pesquisa científica, mas também um relacionamento profissional e pessoal muito proveitoso e agradável;
- aos Profs. Luiz Carlos Miranda, Edson Correa da Silva e Flávio César Gandra, pelas participações nos trabalhos, discussões e sugestões;
- ao Prof. Curt Egon Hennies, pelo convite feito, ainda durante a minha graduação, para que eu conhecesse o laboratório, que passei a freqüentar a partir de então, e pela convivência cotidiana;
- a todos os membros do grupo: Dinah, Valéria, Vinha, Bento, Norberto, Mauro, Iacovacci, Neto, Ossamu, Alexandre, Guilherme e Marco, pela amizade e constante apoio;
- ao Mauro pelos trabalhos com os vidros dopados;
- ao Bento pelos trabalhos com o quartzo e a difusividade térmica efetiva;
- à Nélia pelo trabalho com as amostras de alumínio e tinta;
- à Cora, Vera, Valquíria, Stela, Melita, Lídia, Rose e Rose, da Secretaria do DEQ, à Nilza e Tânia da Biblioteca, e à Maria Ignez, Cidinha e Armando da Secretaria da Pós-Graduação;

- à Ana Toma e Bete da Secretaria de Serviços Técnicos, ao Charles, Vasco e Valter do Desenho, à Antonela e Ana Matos do Centro de Computação do IFGW, ao Rangel do Laboratório de Cristalografia, à Cleusa do Laboratório de Baixas Temperaturas e à Júlia da SBF;
- ao pessoal do Centro de Computação da UNICAMP, Prédio I-CPD, principalmente do horário noturno, pela atenção dada durante a impressão da tese;
- Ao Prof. Fernando Machado, pelo apoio dado durante a sua curta estadia na UNICAMP;
- aos colegas do departamento, em particular ao Omar, César, Maurício, Gildo e João Facin;
- ao pessoal do Laboratório de Metais e Ligas, Flávio, Rogério e Antônio Neto, pelo bate-papo agradável durante os horários de almoço;
- à Martha e Sílvia pela amizade;
- à Valéria pela amizade e companhia desde o nosso ingresso na UNICAMP;
- a todos os familiares e amigos, que sempre torceram pelo sucesso deste trabalho;
- à Bel, pela ajuda na edição deste texto, e de forma especial pelo seu apoio e carinho, sua personalidade e seu sorriso, capazes de diluir as dificuldades que eventualmente tenham surgido;
- e à FAPESP pelo suporte financeiro.

# Resumo

No presente trabalho a técnica fotoacústica é aplicada numa variedade de situações experimentais para diversos materiais.

A técnica dos dois feixes, para a medida da difusividade térmica, é aplicada ao caso de amostras anisotrópicas, usando-se monocristais de quartzo e ametista. A influência da dopagem com íons dos metais de transição nas propriedades ópticas e térmicas de vidros *soda-lime-silica* é investigada usando-se a espectroscopia fotoacústica e medidas de difusividade térmica. A diferença na fase do sinal fotoacústico dos diferentes constituintes de amostras binárias (Fe-Co, Fe-Mn) é usada para separar os espectros individuais dos íons  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Mn^{3+}$ . A difusividade térmica de vidros dopados com ferro foi determinada pela técnica fotoacústica, e a interpretação do comportamento da difusividade térmica em função da concentração de ferro foi feita com base em dados obtidos pela ressonância paramagnética eletrônica.

Usando-se duas técnicas fotoacústicas diferentes no estudo de um sistema de duas camadas de espessuras variáveis, mostramos que a difusividade térmica e a condutividade térmica podem ser completamente determinadas, com base no modelo de amostra efetiva, largamente utilizado em problemas de transferência de calor. Um procedimento para estabelecer um método fotoacústico padrão para a determinação simultânea da difusividade e condutividade térmica é também discutido.

A transformação amorfo-cristalino que ocorre durante o processo de formação da magnetita a partir do Hidróxido Acetato de Ferro III é investigada usando a técnica fotoacústica para observar a ressonância ferri- e paramagnética. Finalmente, o perfil de profundidade de amostras ferromagnéticas em duas camadas é analisado usando-se dois métodos fotoacústicos, ou seja, o método de variação da frequência de modulação e o método de separação dos espectros na fase.

# Summary

The photoacoustic technique is applied in a variety of experimental arrangements, for different materials.

The extension of the photoacoustic phase lag method for measuring the thermal diffusivity to the case of anisotropic samples is tested using single crystals of quartz and amethyst. The doping influence of transition metallic ions on optical and thermal properties of soda-lime-silica glasses is investigated using both photoacoustic spectroscopy and thermal diffusivity measurements. The photoacoustic signal phase shifts of different constituents of binary samples (Fe-Co, Fe-Mn) is used for resolving the individual spectra of  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Mn^{3+}$ . The thermal diffusivity of iron doped glasses was determined using the photoacoustic technique, and to explain the thermal diffusivity behavior as a function of the iron content in the samples, electron-spin-resonance data were used.

Using two different photoacoustic techniques for a two-layer system of variable thickness, we show that the thermal diffusivity and thermal conductivity are completely determined, based upon the effective sample model, widely used in heat transfer problems. A procedure to establish a standard photothermal technique for determining both the thermal diffusivity and the thermal conductivity is also discussed.

The amorphous-crystalline solid transformation occurring in the magnetite formation from Iron (III) Hydroxide Acetate is investigated using the photoacoustic technique to observe the ferri- and paramagnetic resonance. Finally, the depth-profile of ferromagnetic two-layer samples is analyzed using two photoacoustic methods, namely, the modulation frequency method and the phase shift method.



# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Fundamentação teórica</b>	<b>1</b>
1.1	Introdução . . . . .	1
1.2	O efeito fotoacústico . . . . .	1
1.2.1	Introdução conceitual . . . . .	1
1.2.2	Histórico . . . . .	2
1.2.3	Mecanismos de geração do sinal fotoacústico em sólidos . . . . .	4
1.2.3.1	O modelo de difusão térmica . . . . .	6
1.2.3.2	O modelo de expansão térmica . . . . .	13
1.2.3.3	O modelo de flexão termoelástica . . . . .	16
1.2.3.4	Relaxação lenta . . . . .	20
1.2.4	Espectroscopia fotoacústica e propriedades térmicas . . . . .	22

1.3	A ressonância paramagnética eletrônica . . . . .	23
<b>2</b>	<b>Métodos experimentais e equipamentos</b>	<b>30</b>
2.1	Detecção em fase do sinal fotoacústico . . . . .	30
2.2	Medidas de espectroscopia fotoacústica . . . . .	33
2.2.1	Método de separação dos espectros na fase . . . . .	36
2.3	Determinação da difusividade térmica através do efeito fotoacústico . .	40
2.3.1	Técnica dos dois feixes . . . . .	41
2.3.2	Dependência da amplitude do sinal com a frequência de modulação, para incidência traseira . . . . .	46
2.3.3	Dependência da fase do sinal com a frequência de modulação, para incidência traseira . . . . .	50
2.4	Determinação da capacidade térmica por unidade de volume ( $\rho C$ ) . . .	50
2.5	Medidas de ressonância paramagnética eletrônica . . . . .	53
2.6	Detecção fotoacústica de ressonância magnética . . . . .	54
<b>3</b>	<b>Caracterização de propriedades ópticas e térmicas de vidros dopados e quartzo</b>	<b>63</b>
3.1	Introdução . . . . .	63

3.2	Difusividade térmica de quartzo e ametista . . . . .	64
3.3	Vidros <i>soda-lime-silica</i> dopados com $Fe_2O_3$ , $CoO$ e $MnO_2$ . . . . .	66
3.3.1	Determinação dos tempos de relaxação térmica . . . . .	71
3.4	Vidros <i>soda-lime-silica</i> dopados com diferentes concentrações de $Fe_2O_3$ . . . . .	76
3.4.1	Determinação da difusividade térmica . . . . .	76
3.4.2	Medidas de ressonância paramagnética eletrônica . . . . .	78
3.4.2.1	Previsão do fator g efetivo para o $Fe^{3+}$ no vidro . . . . .	81
3.5	Conclusões . . . . .	89
4	Difusividade térmica efetiva em amostras de duas camadas . . . . .	92
4.1	Introdução . . . . .	92
4.2	Modelo para a difusividade térmica efetiva . . . . .	93
4.3	Amostras compostas de vidro e <i>mylar</i> . . . . .	99
4.4	Amostras compostas de alumínio e tinta . . . . .	104
4.5	Amostras compostas de <i>HDPE</i> e <i>PVC</i> . . . . .	115
4.6	Conclusões . . . . .	118

<b>5</b>	<b>Espectroscopia fotoacústica na região de microondas</b>	<b>122</b>
5.1	Introdução . . . . .	122
5.2	Acompanhamento do processo de síntese de magnetita a partir do hidróxido acetato de ferro . . . . .	123
5.3	Perfil de profundidade em amostras na forma de camadas . . . . .	130
5.4	Conclusões . . . . .	142
<b>6</b>	<b>Conclusões e perspectivas</b>	<b>144</b>

# Lista de Figuras

1.1	Mecanismos de geração do sinal fotoacústico . . . . .	5
1.2	Geometria de uma célula fotoacústica . . . . .	8
1.3	Geometria de uma célula fotoacústica para incidência dianteira e traseira	12
1.4	Flexão termoelástica da amostra . . . . .	17
2.1	Funções básicas de um amplificador sintonizado . . . . .	31
2.2	Espectrômetro fotoacústico . . . . .	34
2.3	Célula fotoacústica utilizada em medidas espectroscópicas . . . . .	36
2.4	Espectro de emissão da lâmpada de Xenônio . . . . .	37
2.5	Diagrama de fasores representando o sinal fotoacústico . . . . .	38
2.6	Montagem experimental para medidas de difusividade térmica . . . . .	42
2.7	Amostra transparente com folha de alumínio . . . . .	44

2.8	Célula fotoacústica usada na técnica dos dois feixes . . . . .	44
2.9	Resposta dos microfones em função da frequência . . . . .	45
2.10	Célula fotoacústica aberta . . . . .	47
2.11	Experimento para a determinação de $\rho C$ . . . . .	51
2.12	Espectrômetro de ressonância magnética modificado para detecção através do efeito fotoacústico (1) . . . . .	56
2.13	Modulação da intensidade da microonda . . . . .	57
2.14	Espectrômetro de ressonância magnética modificado para detecção através do efeito fotoacústico (2) . . . . .	58
2.15	Célula fotoacústica usada na detecção de ressonância magnética . . . . .	59
3.1	Sistema hexagonal do cristal de quartzo . . . . .	64
3.2	Espectro fotoacústico do $Fe^{3+}$ no vidro <i>soda-lime-silica</i> . . . . .	68
3.3	Espectro fotoacústico do $Co^{2+}$ no vidro <i>soda-lime-silica</i> . . . . .	69
3.4	Espectro fotoacústico do $Mn^{3+}$ no vidro <i>soda-lime-silica</i> . . . . .	70
3.5	Espectro de ressonância paramagnética eletrônica do $Mn^{2+}$ no vidro <i>soda-lime-silica</i> . . . . .	72
3.6	Amplitude do sinal fotoacústico no pico de absorção do $Co^{2+}$ , em função da frequência de modulação . . . . .	73

3.7	Fase do sinal fotoacústico no pico de absorção do $Co^{2+}$ , em função da frequência de modulação . . . . .	75
3.8	Difusividade térmica do vidro <i>soda-lime-silica</i> dopado com de $Fe_2O_3$ . . . . .	77
3.9	Espectros de ressonância paramagnética eletrônica de vidros <i>soda-lime-silica</i> dopados com $Fe_2O_3$ . . . . .	79
3.10	Intensidade das linhas de ressonância paramagnética eletrônica do vidro <i>soda-lime-silica</i> , em função da concentração de $Fe_2O_3$ . . . . .	81
3.11	Arranjo de cargas representando as distorções do campo cristalino . . . . .	83
3.12	Diagrama ilustrando a remoção parcial da degenerescência do sexteto do $Fe^{3+}$ , pela distorção do campo cristalino . . . . .	87
3.13	Fator $g$ efetivo para os três dubletos do $Fe^{3+}$ em função da razão de distorção do campo cristalino ( $D/E$ ) . . . . .	88
4.1	Geometria de uma amostra com duas camadas . . . . .	94
4.2	Simulação da difusividade térmica efetiva . . . . .	96
4.3	Área sob a curva da difusividade térmica efetiva . . . . .	97
4.4	Difusividade térmica das amostras compostas de vidro e <i>mylar</i> . . . . .	101
4.5	SSQ do ajuste da difusividade térmica efetiva para as amostras de vidro e <i>mylar</i> , em função do parâmetro $\lambda$ . . . . .	102

4.6	Subida da temperatura de uma amostra de vidro, para a determinação de $\rho C$ . . . . .	103
4.7	Amplitude do sinal fotoacústico, para amostras compostas de alumínio e tinta, em função da frequência de modulação . . . . .	106
4.8	Difusividade térmica das amostras compostas de alumínio e tinta . . . . .	108
4.9	Tempo relativo de subida da temperatura, para as amostras de alumínio e tinta . . . . .	110
4.10	Amplitude relativa do sinal fotoacústico, na frequência de modulação de $10Hz$ , para as amostras de alumínio e tinta . . . . .	113
4.11	Coefficiente de expansão térmica para as amostras de alumínio e tinta . . . . .	114
4.12	Amplitude do sinal fotoacústico, para amostras compostas de <i>HDPE</i> e <i>PVC</i> , em função da frequência de modulação . . . . .	116
4.13	Fase do sinal fotoacústico, para amostras compostas de <i>HDPE</i> e <i>PVC</i> , em função da frequência de modulação . . . . .	117
4.14	Difusividade térmica das amostras compostas de <i>HDPE</i> e <i>PVC</i> . . . . .	119
5.1	Espectro de <i>RPE</i> da amostra de <i>HAF</i> tratada a $215^{\circ}C$ . . . . .	125
5.2	Amplitude do sinal fotoacústico em função do campo magnético para amostras de <i>HAF</i> . . . . .	126
5.3	Largura da linha de ressonância magnética das amostras de <i>HAF</i> . . . . .	128



5.4	Fator $g$ do <i>HAF</i> em função da temperatura de tratamento . . . . .	129
5.5	Susceptibilidade magnética das amostras de <i>HAF</i> . . . . .	131
5.6	Geometria das amostras de duas camadas formadas pelas fitas magnéticas	132
5.7	Espectro fotoacústico para as fitas de ferro e cromo separadas . . . . .	134
5.8	Espectro fotoacústico para a amostra formada pelas fitas de ferro e cromo	136
5.9	Espectro fotoacústico para a amostra formada pelas fitas de cromo e ferro	137
5.10	Projeção do sinal fotoacústico nos diferentes ângulos de fase, para a amostra formada pelas fitas de cromo e ferro . . . . .	138
5.11	Correlação entre a projeção do sinal da amostra composta e o sinal da fita de ferro separada . . . . .	139
5.12	Diferença de fase entre os sinais das camadas de cromo e ferro . . . . .	141
6.1	Microscópio fotoacústico . . . . .	147
6.2	Ressonância magnética foto-modulada . . . . .	147

# Lista de Tabelas

1.1	Ordem de grandeza dos termos da Hamiltoniana eletrônica . . . . .	27
3.1	Difusividade térmica do quartzo e da ametista . . . . .	65
3.2	Principais bandas de absorção óptica no visível provocadas pelos íons do ferro, cobalto e manganês no vidro . . . . .	67
3.3	Tempo de relaxação térmica para os íons $Fe^{3+}$ , $Co^{2+}$ e $Mn^{3+}$ no vidro .	74
3.4	Difusividade térmica do vidro <i>soda-lime-silica</i> dopado com de $Fe_2O_3$ . .	78
3.5	auto-energias e coeficientes dos auto-estados da Hamiltoniana de distorção de campo cúbico . . . . .	86
4.1	Difusividade térmica das amostras compostas de vidro e <i>mylar</i> . . . . .	100
4.2	$\rho C$ e $k$ para as amostras de vidro e <i>mylar</i> . . . . .	101
4.3	Difusividade térmica das amostras compostas de alumínio e tinta . . . . .	107
4.4	$\tau_{rel}$ e $V_{rel}$ em função de $x$ , para as amostras de alumínio e tinta . . . . .	111

4.5	Difusividade térmica das amostras compostas de <i>HDPE</i> e <i>PVC</i> . . . . .	118
5.1	Largura de linha, fator <i>g</i> e susceptibilidade magnética do Hidróxido Acetato de Ferro . . . . .	127
5.2	Diferença de fase entre os espectros isolados das fitas de cromo e ferro . . . . .	140

# Apresentação

A característica comum da espectroscopia fotoacústica e técnicas fototérmicas relacionadas é devida ao fato de que os sinais detectados são proporcionais à conversão da energia absorvida em calor. Alguns aspectos dos processos de absorção e conversão desta energia têm sido explorados para investigação e caracterização das propriedades ópticas, térmicas e magnéticas em várias categorias de materiais orgânicos e inorgânicos.

No presente trabalho apresentamos aplicações da técnica fotoacústica - pertencente à família das técnicas fototérmicas - numa variedade de situações experimentais, tendo como objetivo a determinação e o estudo de propriedades ópticas, térmicas e magnéticas.

No capítulo 1 apresentamos sucintamente aspectos gerais relativos à espectroscopia fotoacústica, em particular o modelo teórico unidimensional e suas extensões, incluindo os diferentes mecanismos de geração do sinal fotoacústico.

Os métodos experimentais utilizados durante o trabalho, baseados na forma de detecção do sinal, bem como na dependência deste com os parâmetros ópticos e térmicos das amostras em situações particulares, constituem o capítulo 2.

No capítulo 3 é mostrado um estudo da difusividade térmica de monocristais de quartzo e ametista, onde a anisotropia desta propriedade é observada. Além disto, o efeito de elementos da primeira série dos metais de transição em vidros é discutido, tendo-se como base a utilização do método de separação dos espectros na fase para a obtenção da absorção óptica dos íons destes elementos separadamente, bem como a determinação dos tempos de desexcitação não radiativa dos mesmos. Na parte final do capítulo são mostrados os resultados das medidas da difusividade térmica em função

da concentração de dopagem do vidro com óxido de ferro, e seu comportamento é interpretado com base em dados obtidos com a ressonância paramagnética eletrônica, que fornece as concentrações do  $Fe^{3+}$  nos diferentes sítios ocupados pelo íon no vidro.

No capítulo 4 apresentamos um modelo teórico para a difusividade térmica efetiva de um sistema de duas camadas, com base na analogia entre a associação de resistências térmicas e elétricas. Este modelo é aplicado a três conjuntos de amostras, para os quais a difusividade térmica é medida em função da razão entre as espessuras das camadas. A partir do comportamento da difusividade térmica das amostras com esta razão, mostramos que pode-se tirar as difusividades de cada camada, além da razão entre suas condutividades térmicas. Com isto, propomos um método para a determinação da difusividade e condutividade térmica de um determinado material, usando-se medidas fotoacústicas.

A característica peculiar da espectroscopia fotoacústica, que é a obtenção do perfil de profundidade de uma amostra, não acessível pelos métodos convencionais, é explorada na região de microondas. As vantagens da detecção de ressonância magnética pelo método fotoacústico sobre a detecção convencional, no caso de materiais ferromagnéticos é também demonstrada. Estes temas constituem o capítulo 5.

As conclusões finais e perspectivas são apontadas no capítulo 6.

O trabalho constante desta tese deu origem às seguintes publicações:

1. M. L. Baesso, A. M. Mansanares, E. C. da Silva, H. Vargas, L. C. M. Miranda, "Phase-resolved photoacoustic spectroscopy and EPR investigation of  $MnO_2$ - and  $CoO$ -doped soda-lime glasses", *Phys. Rev. B*, **40** (3), 1880 (1989).
2. A. C. Bento, A. M. Mansanares, H. Vargas, L. C. M. Miranda, "Photoacoustic measurement of the thermal diffusivity of anisotropic samples using the phase lag method", *Phys. Chem. Glasses*, **30** (4), 160 (1989).

3. A. M. Mansanares, M. L. Baesso, E. C. da Silva, F. C. G. Gandra, H. Vargas, L. C. M. Miranda, "Photoacoustic and ESR studies of iron-doped soda-lime glasses: Thermal diffusivity", *Phys. Rev. B*, **40** (11), 7912 (1989).
4. A. M. Mansanares, F. C. G. Gandra, E. C. da Silva, H. Vargas, L. C. M. Miranda, "Photoacoustic and EPR Investigation of Iron Oxide Doping of Soda-Lime Glasses", *Springer Series in Optical Science*, Vol. 62, ed. T. Tamir, Springer-Verlag, Heidelberg, 1990.
5. A. M. Mansanares, F. C. G. Gandra, E. C. da Silva, H. Vargas, M. do Carmo R. S. Varella, F. Galembeck, "Photoacoustic Detection of Magnetite-Crystal Formation from Iron (III) Hydroxide Acetate", *Phys. Stat. Sol. (A)*, **117**, K155 (1990).
6. A. M. Mansanares, A. C. Bento, H. Vargas, N. F. Leite, L. C. M. Miranda, "Photoacoustic measurement of thermal properties of two-layer systems", *Phys. Rev. B*, **42** (7), 4477 (1990).
7. M. V. Marquezini, N. Cella, A. M. Mansanares, H. Vargas, L. C. M. Miranda, "Open photoacoustic cell spectroscopy", *J. Phys. E: Sci. Instr.* (no prelo).
8. A. M. Mansanares, H. Vargas, F. Galembeck, J. Buys, D. Bicanic, "Photoacoustic characterization of two-layer system", *J. Polym. Sci.*, submetido para publicação.
9. M. L. Baesso, A. M. Mansanares, E. C. da Silva, H. Vargas, "Estudo de vidros dopados com íons metálicos", *Anais do 8. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 418 (1988).

# Capítulo 1

## Fundamentação teórica

### 1.1 Introdução

Neste capítulo será feita uma descrição fenomenológica bem como a fundamentação teórica das técnicas utilizadas durante este trabalho de pesquisa, a saber: o efeito fotoacústico e a ressonância paramagnética eletrônica.

### 1.2 O efeito fotoacústico

#### 1.2.1 Introdução conceitual

O efeito fotoacústico consiste na geração de um sinal acústico num gás (normalmente o ar) dentro de uma célula fechada, devido à absorção de radiação modulada por parte de uma amostra contida na célula. Ao absorver a radiação, a amostra tem seus níveis internos de energia excitados, que ao decaírem de forma não radiativa causam um aquecimento periódico local. Este aquecimento difunde-se através do material dando

origem a uma onda térmica que se propaga atingindo a interface amostra-gás. O principal mecanismo de geração do sinal acústico é a transferência de calor da amostra para o gás, com o conseqüente aquecimento de uma fina camada deste último. Esta camada de gás ao sofrer aquecimento expande-se, criando a onda acústica no interior da célula.

Os outros mecanismos de geração da onda acústica estão associados com a expansão térmica que a própria amostra sofre ao ser aquecida pela absorção da radiação.

## 1.2.2 Histórico

O efeito fotoacústico foi descoberto em 1880 por Alexander Graham Bell [Bell 1880], enquanto trabalhava em seu fonógrafo. A descoberta deu-se acidentalmente quando Bell percebeu que um som audível podia ser produzido com a incidência de um feixe de luz solar, rapidamente interrompido ( $1000\text{Hz}$ ), em uma substância sólida na forma de diafragma conectado a um tubo acústico. Em uma série de experimentos posteriores [Bell 1881] Bell demonstrou que o efeito fotoacústico em sólidos dependia da absorção da luz, e que a intensidade do sinal acústico era dependente de quão fortemente a luz era absorvida pelo material na célula. Neste trabalho, Bell também investigou o efeito fotoacústico em líquidos e gases. Após estes trabalhos de Bell, outros pesquisadores também investigaram o efeito fotoacústico [Tyndall 1881, Roentgen 1881].

O efeito fotoacústico para amostras gasosas já era bem entendido na década de 1880. Assumia-se que parte da radiação incidente era absorvida pela amostra, provocando um aquecimento periódico desta, e como a célula era fechada pelo diafragma do tubo acústico, este aquecimento originava variação de pressão e volume no gás. Já para o caso de amostras líquidas e sólidas o efeito não era tão bem entendido. No caso de amostras sólidas porosas, como o negro de fumo, Bell assumia a hipótese de que quando o feixe de luz incidia na amostra, as partículas desta aqueciam e expandiam, causando uma contração nos espaços de ar (poros). Com isto um pulso de ar era expelido da amostra. Além disso, a própria expansão do ar dentro dos poros devido ao aquecimento por contacto com as partículas devia aumentar a quantidade de ar expe-



lido. Quando a luz deixava de incidir o processo ocorria no sentido inverso. Com o aumento e diminuição periódicos da quantidade de gás no volume externo à amostra dentro da célula, criava-se então uma onda de condensação e rarefação, dando origem ao sinal acústico. Para o caso de amostras sólidas na forma de discos finos e flexíveis, Bell adotava a teoria de Rayleigh [Rayleigh 1881] que considerava como fonte primária do sinal fotoacústico a vibração mecânica do disco, resultante do aquecimento desigual deste, quando iluminado. No mesmo ano, outros autores [Mercadier 1881, Preece 1881] sustentaram que o efeito fotoacústico em sólidos (e líquidos) devia-se principalmente ao movimento vibratório determinado pelo aquecimento periódico, principalmente na camada de gás aderente à superfície do sólido. Esta hipótese é a que mais se aproxima da teoria atualmente aceita.

Nos experimentos feitos por Bell, o detetor era o próprio ouvido. Isto tornava difícil a obtenção de resultados quantitativos, o que certamente contribuiu para que os experimentos envolvendo o efeito fotoacústico cessassem. A descoberta passou a ser considerada apenas uma curiosidade sem grande valor científico ou prático. Entretanto, com o advento do microfone o efeito voltou a despertar interesse, e em 1938 Viengorov começou a usar o fenômeno para estudar a absorção de luz no infravermelho por gases [Viengorov 1938]. Em seguida foram desenvolvidos analisadores de gases baseados no efeito fotoacústico [Pfund 1939, Luft 1943]. Entre 1950 e 1970 estes analisadores foram substituídos por técnicas mais sensíveis, voltando a ser empregados com o surgimento de fontes de *laser*.

Deve-se notar entretanto que o reaparecimento do efeito fotoacústico com o emprego de microfones ficou restrito a aplicações em gases até o início da década de 1970. Só em 1973 o efeito voltou a ser empregado em amostras sólidas [Parker 1973, Rosencwaig 1973]. Em 1976 Rosencwaig e Gersho apresentaram a teoria do efeito fotoacústico em sólidos [Rosencwaig e Gersho 1976] e as mais variadas aplicações da técnica passaram a ser desenvolvidas [Rosencwaig 1980, Mandelis 1987, Tam 1986, Vargas e Miranda 1988].

### 1.2.3 Mecanismos de geração do sinal fotoacústico em sólidos

Conforme mencionado na introdução conceitual feita anteriormente, o principal mecanismo de geração do sinal fotoacústico em sólidos é a condução do calor gerado na amostra para o gás da célula. Este mecanismo foi considerado por Parker em 1973 [Parker 1973], e em 1976 Rosencwaig e Gersho apresentaram um modelo teórico para a geração do sinal fotoacústico baseado neste mecanismo, denominado modelo de difusão térmica [Rosencwaig e Gersho 1976].

Outro mecanismo de geração do sinal fotoacústico é a expansão térmica da amostra, ou seja, ao sofrer aquecimento pela absorção de radiação a amostra expande-se periodicamente, funcionando ela própria como um pistão vibratório que dá origem à onda acústica no gás. Este mecanismo foi considerado primeiramente por McDonald e Wetsel em 1978 [McDonald e Wetsel 1978], quando propuseram um modelo de pistão composto, o qual considerava a existência de dois pistões vibratórios, um formado pela camada fronteira de gás como no modelo de Rosencwaig e Gersho, e o outro formado pela superfície da amostra. O mecanismo de expansão térmica pode ser dominante em altas frequências de modulação e para amostras com baixos coeficientes de absorção óptica [McDonald e Wetsel 1978], e depende da temperatura média na amostra.

O terceiro mecanismo de geração do sinal fotoacústico é a flexão termoelástica. Este mecanismo apresenta-se quando a absorção da radiação modulada cria um gradiente de temperatura na amostra, perpendicular ao seu plano. Devido ao gradiente de temperatura a expansão da amostra torna-se dependente da profundidade, resultando em flexão da amostra. Esta flexão periódica faz com que a superfície da amostra produza o sinal acústico. Este mecanismo foi originalmente estudado por Rousset *et al* [Rousset *et al* 1983].

O último mecanismo de geração do sinal a ser considerado é o efeito fotobárico, que pode ocorrer em amostras fotoquimicamente ativas, com troca gasosa entre a amostra e o gás da célula fotoacústica [Cella 1990]. A figura 1.1 mostra uma visão pictórica

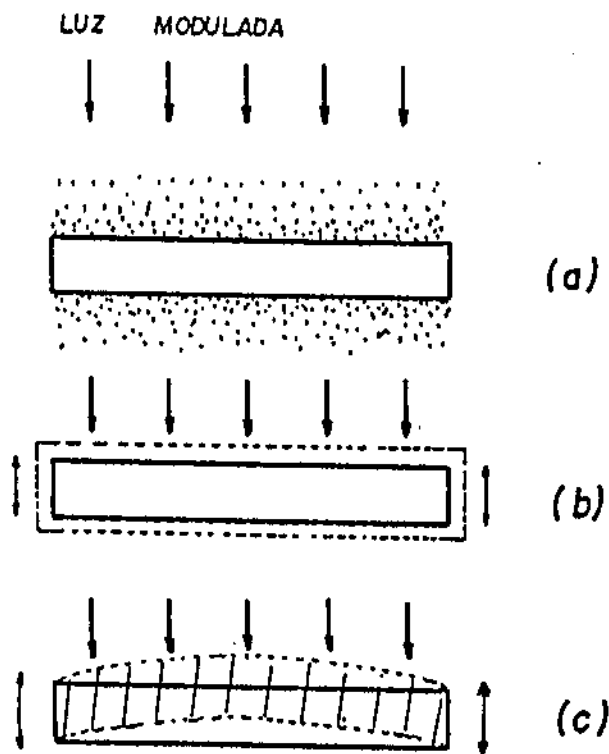


Figura 1.1: Visão pictórica dos mecanismos de geração do sinal fotoacústico: (a) difusão térmica; (b) expansão térmica; (c) flexão termoelástica.

dos três primeiros mecanismos de geração do sinal fotoacústico, os quais foram verificados nos experimentos desenvolvidos ao longo deste trabalho. Deve-se notar que estes mecanismos, de um modo geral, estão simultaneamente presentes, mas existem situações experimentais que podem privilegiar um deles, tornando-o predominante sobre os demais.

### 1.2.3.1 O modelo de difusão térmica

Rosencwaig e Gersho desenvolveram um modelo unidimensional para explicar o efeito fotoacústico em sólidos baseado na condução do calor da amostra para o gás [Rosencwaig e Gersho 1976]. Adotando-se os mesmos símbolos utilizados, define-se para o material  $i$  ( $i = s$  para a amostra,  $i = g$  para o gás e  $i = b$  para o suporte):

$k_i \rightarrow$  condutividade térmica

$\rho_i \rightarrow$  densidade

$C_i \rightarrow$  calor específico a pressão constante

$\alpha_i = \frac{k_i}{\rho_i C_i} \rightarrow$  difusividade térmica

$a_i = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_i}} \rightarrow$  coeficiente de difusão térmica

$\sigma_i = (1 + j)a_i \rightarrow$  coeficiente complexo de difusão térmica

$\mu_i = \frac{1}{a_i} \rightarrow$  comprimento de difusão térmica

$\beta_i \rightarrow$  coeficiente de absorção óptica

$l_{\beta_i} = \frac{1}{\beta_i} \rightarrow$  comprimento de absorção óptica

onde  $\omega = 2\pi f$ , e  $f$  é a frequência de modulação da radiação incidente na amostra.

### A equação de difusão térmica

Num volume unitário de um material, a variação da quantidade de calor por unidade de tempo,  $\partial Q/\partial t$ , é dada pelo fluxo que entra ou sai do volume somado à taxa de geração de calor por unidade de tempo  $s(\vec{r}, t)$ :

$$\begin{aligned}\frac{\partial Q(\vec{r}, t)}{\partial t} &= \oint_{S_{\text{sup}}} k \vec{\nabla} \theta(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S} + \int_{V_{\text{ol}}} s(\vec{r}, t) dV \\ \frac{\partial}{\partial t} \int_{V_{\text{ol}}} \rho C \theta(\vec{r}, t) dV &= \int_{V_{\text{ol}}} k \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \theta(\vec{r}, t) dV + \int_{V_{\text{ol}}} s(\vec{r}, t) dV\end{aligned}$$

Da igualdade acima chega-se à seguinte expressão para o caso unidimensional:

$$\frac{\partial^2 \theta(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \theta(x, t)}{\partial t} + f(x, t) = 0 \quad (1.1)$$

onde  $f(x, t) = s(x, t)/k$ . A equação 1.1 é denominada equação de difusão térmica.

### A equação geral e as condições de contorno

Vamos considerar a geometria da célula fotoacústica dada na figura 1.2. Vamos supor que o gás e o suporte não absorvam a radiação incidente, de forma que nestas regiões não haja fontes de calor. Além disso, vamos supor também que as espessuras do gás e do suporte sejam muito maiores que seus respectivos comprimentos de difusão térmica.

Fazendo-se  $\theta(x, t) = \theta(x)e^{j\omega t}$  e  $f(x, t) = f(x)e^{j\omega t}$ , a equação de difusão reduz-se a:

$$\frac{\partial^2 \theta(x)}{\partial x^2} - \frac{j\omega \theta(x)}{\alpha} + f(x, t) = 0 \quad (1.2)$$

A solução da equação homogênea para o meio  $i$  é do tipo:

$$e^{\pm(1+j)\frac{x}{\mu_i}} = e^{\pm\sigma_i x} \quad (1.3)$$

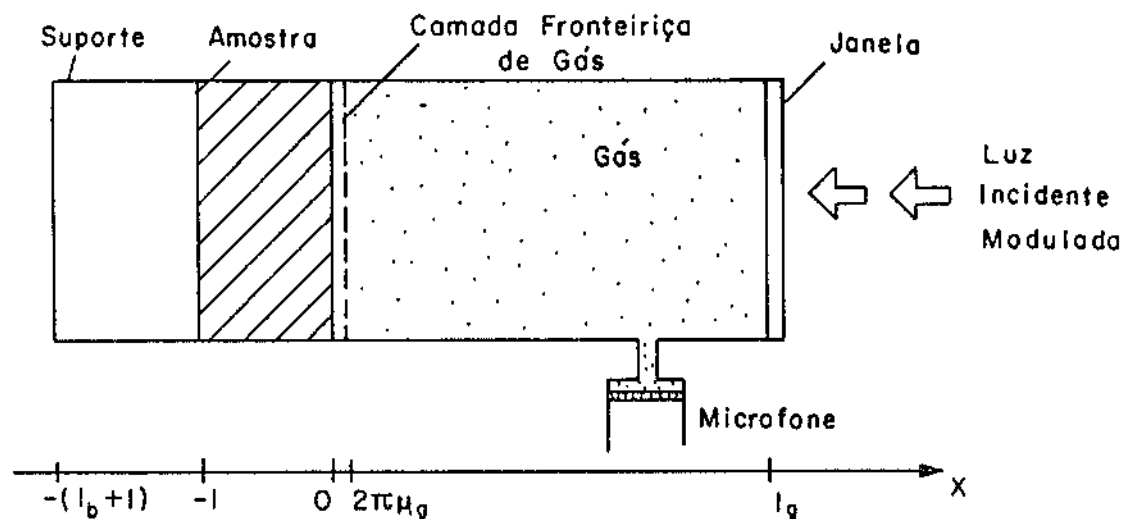


Figura 1.2: Geometria de uma célula fotoacústica convencional.

Para encontrarmos a variação de pressão na câmara fotoacústica precisamos conhecer a distribuição de temperatura no gás, pois assim poderemos calcular a expansão térmica da camada fronteira de gás e por conseguinte a variação de pressão desejada. Como não há fontes de calor no gás, temos que a solução da equação de difusão para este meio é dada pela expressão 1.3 acima. Usando-se as condições de contorno de que a temperatura em  $x = 0$  é  $\theta(0)$  e que em  $x = l_g$  a amplitude de oscilação da temperatura é nula (usando que  $l_g \gg \mu_g$ ), temos:

$$\theta(x) = \theta(0)e^{-\sigma \cdot x} \quad (1.4)$$

Da equação acima vemos que apenas uma camada fronteira de gás, de espessura  $2\pi\mu_g$ , sofre influência do calor proveniente da amostra. Torna-se aqui oportuna a definição de amostra (ou meio) termicamente grossa: é aquela que tem sua espessura maior que o seu comprimento de difusão térmica ( $l > \mu_g$ ). Assim, uma onda térmica gerada numa de suas faces tem sua amplitude significativamente atenuada ao atingir

a outra face. Já a amostra termicamente fina é aquela que tem sua espessura menor que seu comprimento de difusão térmica ( $l < \mu_s$ ). Neste caso a onda térmica originada numa das faces atinge a outra face sem sofrer forte atenuação.

A expansão da camada fronteira de gás funciona como pistão acústico para o resto do gás na câmara. O problema então é encontrarmos a temperatura na interface amostra-gás ( $x = 0$ ). Isto pode ser feito resolvendo-se as equações de difusão para os três meios (amostra, gás e suporte), usando-se o termo de fonte adequado para a região da amostra e as condições de contorno nas interfaces  $x = 0$  e  $x = -l$  (além de  $x = l_g$  e  $x = -(l_b + l)$ ). As condições de contorno usadas por Rosencwaig e Gersho são:

$$\theta_i = \theta_j \quad (1.5)$$

e

$$k_i \frac{d\theta_i}{dx} = k_j \frac{d\theta_j}{dx} \quad (1.6)$$

onde  $i$  e  $j$  são meios adjacentes. A primeira condição, da continuidade da temperatura, supõe que não há perda de calor na interface, e a segunda condição garante a continuidade do fluxo de calor.

A solução geral para a componente espacial  $\theta(x)$ , sem especificar as condições de contorno ou a natureza da absorção óptica expressa por  $f(x)$  pode ser encontrada aplicando-se o método das funções de Green [Cesar 1985]. Usando-se as condições de contorno acima, a temperatura  $\theta(x)$  é dada por:

$$\theta(x) = \frac{-1}{2\sigma_s [(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}]} \times$$

$$\times \left\{ [(g-1)e^{\sigma_s x} - (g+1)e^{-\sigma_s x}] \int_{-l}^x [(b+1)e^{\sigma_s(l+\xi)} - (b-1)e^{-\sigma_s(l+\xi)}] f(\xi) d\xi + \right.$$

$$\left. + [(b+1)e^{\sigma_s(l+x)} - (b-1)e^{-\sigma_s(l+x)}] \int_x^0 [(g-1)e^{\sigma_s \xi} - (g+1)e^{-\sigma_s \xi}] f(\xi) d\xi \right\} \quad (1.7)$$

Fazendo-se  $x = 0$  na expressão acima encontra-se a temperatura na interface amostra-gás [Pessoa Jr. 1985]:

$$\theta(0) = \frac{\int_{-l}^0 [(b+1)e^{\sigma_s(l+\xi)} - (b-1)e^{-\sigma_s(l+\xi)}] f(\xi) d\xi}{\sigma_s [(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}]} \quad (1.8)$$

onde

$$g = \frac{k_g \sigma_g}{k_s \sigma_s} \quad e \quad b = \frac{k_b \sigma_b}{k_s \sigma_s}$$

## Absorção de Beer

Na equação 1.8 basta especificar a natureza da absorção óptica para que seja obtida a temperatura  $\theta(0)$ . Seja  $I(x)$  a intensidade da luz na posição  $x$  dentro da amostra, de acordo com a lei de Beer, com  $I_0$  sendo a intensidade em  $x = 0$ :

$$I(x) = I_0 e^{\beta(\lambda)x} \quad (1.9)$$

onde  $\beta(\lambda)$  é o coeficiente de absorção óptica da amostra. Considerando que toda radiação absorvida na profundidade  $x$  seja convertida em calor, temos  $f(x) = \frac{1}{k_s} \frac{dI(x)}{dx} = \frac{I_0 \beta e^{\beta x}}{k_s}$ . Substituindo  $f(x)$  na equação 1.8, encontra-se:



$$\theta(0) = \frac{\beta I_0}{k_s[\beta^2 - \sigma_s^2]} \left[ \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right] \quad (1.10)$$

onde

$$r = \frac{\beta}{\sigma_s}$$

### Absorção superficial

Aqui será considerado o caso em que a absorção é localizada na profundidade  $x_0$  da amostra. Pode-se representar esta absorção localizada por uma função  $\delta$ , de forma que  $f(x) = \frac{\beta' I_0}{k_s} \delta(x_0)$ , onde  $\beta'$  é o coeficiente adimensional de absorção superficial. Desprezando-se  $g$  ( $g \ll 1$  para qualquer amostra sólida) e resolvendo-se a integral da equação 1.8, encontra-se:

$$\theta(0) = \frac{\beta' I_0}{k_s \sigma_s} \frac{(b+1)e^{\sigma_s(l+x_0)} - (b-1)e^{-\sigma_s(l+x_0)}}{(b+1)e^{\sigma_s l} + (b-1)e^{-\sigma_s l}} \quad (1.11)$$

lembrando que  $x_0 < 0$  na convenção adotada.

Para o caso termicamente grosso ( $\mu_s \ll l$ ), a temperatura na interface amostra-gás reduz-se a:

$$\theta(0) = \frac{\beta' I_0}{k_s \sigma_s} e^{\sigma_s x_0} \quad (1.12)$$

Um caso experimentalmente importante, que será usado nas medidas de difusividade térmica através da técnica dos dois feixes, é quando a absorção se dá nas superfícies da amostra e o suporte é o próprio ar ( $b = g \simeq 0$ ). Neste caso, quando a incidência é dianteira (na superfície em contato com o gás) faz-se  $x = 0$  na equação 1.11, enquanto

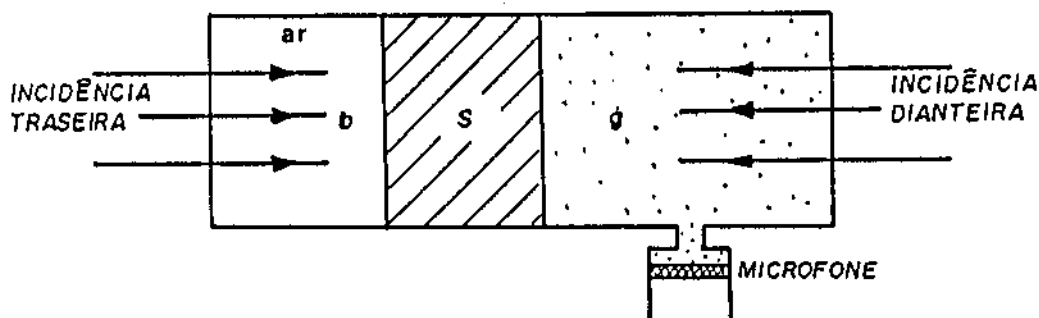


Figura 1.3: Geometria de uma célula fotoacústica para incidência dianteira e traseira.

para incidência traseira (na superfície em contato com o suporte) faz-se  $x = -l$  na mesma equação (vide figura 1.3). Assim, obtém-se:

$$\theta(0) = \frac{\beta'_D I_D \cosh(\sigma_s l)}{k_s \sigma_s \sinh(\sigma_s l)} \quad (\text{incidência dianteira}) \quad (1.13)$$

$$\theta(0) = \frac{\beta'_T I_T}{k_s \sigma_s \sinh(\sigma_s l)} \quad (\text{incidência traseira}) \quad (1.14)$$

## O sinal acústico

Uma vez obtida a temperatura na interface amostra-gás pode-se usar o perfil de temperatura no gás dado pela equação 1.4 para a obtenção da temperatura média na camada fronteiriça. Tendo-se esta temperatura média determina-se a expansão da camada considerando-se o gás ideal e a expansão isobárica. A temperatura média na camada de espessura  $2\pi\mu_g$  é dada por:

$$\bar{\theta} = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \theta(0) e^{-\sigma_s x} dx = \frac{\theta(0) e^{-j\frac{\pi}{4}}}{2\pi\sqrt{2}} \quad (1.15)$$

Considerando-se o gás ideal ( $PV = cteT$ ) e a expansão isobárica, encontramos que o deslocamento  $\delta x$  na espessura da camada fronteira é:

$$\delta x = 2\pi\mu_g \frac{\bar{\theta}}{T_0} \quad (1.16)$$

onde  $T_0$  é a temperatura ambiente. Assumindo que a expansão da camada fronteira comprima o restante do gás adiabaticamente, encontramos a variação pressão na câmara:

$$\delta P = \frac{2\pi\gamma P_0 \bar{\theta}}{T_0 l_g a_g} \quad (1.17)$$

onde  $P_0$  é a pressão ambiente e  $\gamma$  é a razão entre os calores específicos do gás a pressão e volume constantes. Substituindo a equação 1.15 em 1.17, encontramos finalmente a expressão para a variação de pressão na câmara fotoacústica:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 \theta(0) e^{-j\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{2} T_0 l_g a_g} \quad (1.18)$$

### 1.2.3.2 O modelo de expansão térmica

A contribuição da expansão térmica da amostra para a geração do sinal fotoacústico foi considerada por McDonald e Wetsel [McDonald e Wetsel 1978], quando propuseram o modelo do pistão composto, no qual tanto a difusão de calor da amostra para o gás quanto a expansão térmica da própria amostra davam origem ao sinal acústico. A expansão térmica da amostra depende de sua temperatura média e é proporcional ao coeficiente de dilatação térmica,  $\alpha_T$ . Resolvendo-se a equação de difusão térmica para cada meio, como no caso do modelo de difusão térmica, obtém-se o perfil de temperatura na amostra, a partir do qual chega-se à temperatura média.

Tomando-se a geometria da célula fotoacústica apresentada na figura 1.2, a solução da equação de difusão para amostra e suporte, considerando absorção de Beer, é dada por:

$$\theta_s(x) = Ae^{\sigma_s x} + Be^{-\sigma_s x} + Ee^{\beta x} \quad (\text{amostra}) \quad (1.19)$$

$$\theta_s(x) = We^{\sigma_s x} \quad (\text{suporte}) \quad (1.20)$$

onde  $A$ ,  $B$  e  $W$  são constantes a serem determinados pelas condições de contorno e  $E$  é dado por:

$$E = \frac{\beta I_0}{k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \quad (1.21)$$

Duas das condições de contorno utilizadas neste caso são a continuidade da temperatura e do fluxo de calor em  $x = -l$ . A terceira condição, necessária para a determinação das três constantes acima, é a de que não haja fluxo de calor da amostra para o gás. Esta aproximação é válida no caso de estarmos interessados apenas no perfil da temperatura na amostra. Usando-se esta condição, fazemos

$$\left( \frac{d\theta_s}{dx} \right)_{x=0} = 0$$

o que implica em:

$$A - B = -\tau E \quad (1.22)$$

Da continuidade da temperatura e do fluxo do calor na interface amostra-suporte, obtém-se:

$$(1 - b)Ae^{-\sigma r l} - (1 + b)Be^{\sigma r l} = -(r - b)Ee^{-\beta l} \quad (1.23)$$

onde os símbolos utilizados são os mesmos definidos nas secções precedentes. Das equações 1.22 e 1.23 obtém-se os coeficientes  $A$  e  $B$  ( $W$  é desnecessário para a obtenção da temperatura média):

$$A = \frac{(r - b)Ee^{-\beta l} - (1 + b)rEe^{\sigma r l}}{(1 + b)e^{\sigma r l} - (1 - b)e^{-\sigma r l}} \quad (1.24)$$

$$B = \frac{(r - b)Ee^{-\beta l} - (1 - b)rEe^{-\sigma r l}}{(1 + b)e^{\sigma r l} - (1 - b)e^{-\sigma r l}} \quad (1.25)$$

Uma vez conhecida a temperatura na amostra  $\theta_s(x)$ , chega-se ao seu valor médio através da integral:

$$\bar{\theta} = \frac{1}{l} \int_{-l}^0 (Ae^{\sigma r x} + Be^{-\sigma r x} + Ee^{\beta x}) dx \quad (1.26)$$

O incremento  $\delta l$  na espessura da amostra devido à expansão térmica é dado por:

$$\delta l = \alpha_T l \bar{\theta} \quad (1.27)$$

Considerando que o gás seja comprimido adiabaticamente pela amostra, relaciona-se a variação de pressão no gás com  $\delta l$  da seguinte forma:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0}{l_g} \delta l \quad (1.28)$$

Calculando-se a temperatura média através da equação 1.26, substituindo na expressão 1.27 e usando-se esta em 1.28, chega-se à expressão geral para a variação de pressão na câmara fotoacústica:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 \alpha_T I_0}{k_s l_0 (\beta^2 - \sigma_s^2)} \times \left[ 1 - e^{-\beta l} - r^2 + r \frac{(r-b)e^{-\beta l}(e^{\sigma_s l} - e^{-\sigma_s l}) + 2b\tau}{(1+b)e^{\sigma_s l} - (1-b)e^{-\sigma_s l}} \right] \quad (1.29)$$

### 1.2.3.3 O modelo de flexão termoelástica

A flexão termoelástica é devida à existência de um gradiente de temperatura na direção perpendicular ao plano da amostra (direção do eixo  $x$ ). Com esse gradiente, a expansão térmica da amostra passa a depender da profundidade  $x$ , fazendo com que haja um flexão da amostra conforme ilustrado na figura 1.4(a).

O modelo proposto por Rousset *et al* [Rousset *et al* 1983] considera que o perfil de temperatura na amostra não é influenciado pelas deformações termoelásticas, ou seja, a temperatura na amostra é obtida resolvendo-se a equação de difusão térmica convencional (equação 1.1), independentemente das equações termoelásticas. Tendo-se a temperatura em função da profundidade  $x$ ,  $\theta(x)$ , calcula-se o deslocamento  $u_x(r, x)$  da amostra, ou seja, a componente  $x$  da deformação elástica na posição  $(r, x)$ , onde  $r$  é a coordenada radial de um sistema de coordenadas cilíndricas com o eixo de simetria na direção  $x$  e passando pelo centro da amostra (vide figura 1.4(b)). Uma vez conhecido  $u_x(r, x)$ , encontra-se a variação de pressão na câmara fotoacústica a partir do deslocamento médio da amostra na interface amostra-gás ( $x = 0$ ). Resolvendo as equações termoelásticas, Rousset *et al* obtiveram a seguinte expressão para  $u_x(r, x)$ :

$$u_x(r, x) = \alpha_T \left\{ \frac{6(R^2 - r^2)M_\theta}{l^3} + \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \int_0^x \theta(x) dx + \right. \\ \left. - \frac{\nu}{1 - \nu} \left[ \frac{12M_\theta}{l^3} \left[ \left(x - \frac{l}{2}\right)^2 - \left(\frac{l}{2}\right)^2 \right] + \frac{2N_\theta x}{l} \right] \right\} \quad (1.30)$$

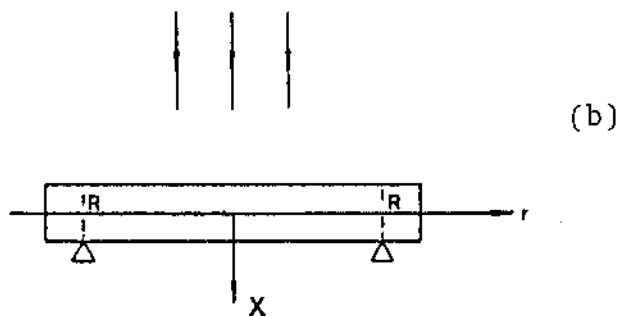
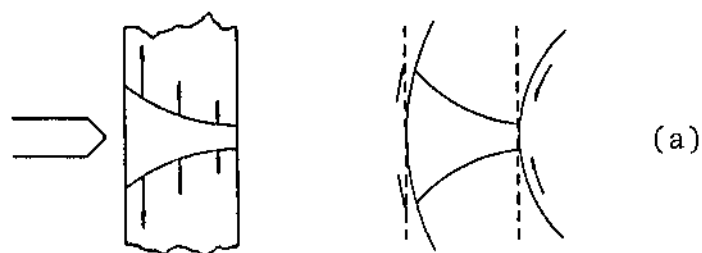


Figura 1.4: (a) Ilustração da flexão termoelástica da amostra; (b) Sistema de coordenadas cilíndricas adotado no modelo de flexão termoelástica: o eixo de simetria está na direção  $x$  e passa pelo centro da amostra, e  $R$  é o raio da abertura da célula fotoacústica, ao longo do qual a amostra é apoiada.

onde  $R$  é o raio da abertura da câmara fotoacústica (vide figura 1.4(b)), ao longo do qual a amostra é suportada ( $u_z(R, 0) = 0$ ),  $\nu$  é a razão de Poisson, e  $M_\theta$  e  $N_\theta$  são dados por:

$$M_\theta = \int_{-l}^0 \left(x + \frac{l}{2}\right) \theta(x) dx \quad (1.31)$$

$$N_\theta = \int_{-l}^0 \theta(x) dx \quad (1.32)$$

A expressão 1.30, em  $x = 0$ , reduz-se a:

$$u_z(r, 0) = \frac{6\alpha_T(R^2 - r^2)M_\theta}{l^3} \quad (1.33)$$

O deslocamento médio da amostra na interface amostra-gás é dado por:

$$\begin{aligned} \bar{u}_z &= \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R 2\pi r u_z(r, 0) dr = \frac{12\alpha_T M_\theta}{l^3 R^2} \int_0^R (R^2 - r^2) r dr \\ \bar{u}_z &= \frac{3\alpha_T R^2}{l^3} M_\theta \end{aligned} \quad (1.34)$$

Considerando que a compressão do gás pela amostra é adiabática, a variação de pressão na câmara fotoacústica é dada por:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0}{V_0} \delta V = \frac{\gamma P_0 \pi R_c^2 \bar{u}_z}{\pi R_c^2 l_g} \quad (1.35)$$

onde  $R_c$  é o raio interno da câmara fotoacústica (cilíndrica). Substituindo a equação 1.34 em 1.35, encontra-se:



$$\delta P = \frac{3\gamma P_0 \alpha_T R^4}{R_c^2 l^3 l_g} M_\theta \quad (1.36)$$

Para se obter a pressão na célula é necessário então encontrar  $\theta(x)$ . Isto pode ser feito usando-se a equação 1.7 para um termo de fonte especificado. Vamos considerar aqui somente o caso de amostras com absorção superficial. Vamos separar o problema em incidência dianteira e traseira.

### Incidência dianteira

Neste caso o termo de fonte é dado por:  $f(x) = \frac{\beta'_D I_D}{k_s} \delta(x)$ . Usando-se este termo na equação 1.7 e fazendo-se  $g = 0$  e  $b = 0$  (suporte de ar), encontra-se para  $\theta(x)$  a seguinte expressão:

$$\theta(x) = \frac{\beta'_D I_D \cosh(\sigma_s(x+l))}{k_s \sigma_s \sinh(\sigma_s l)} \quad (1.37)$$

Substituindo-se a equação 1.37 em 1.31 encontra-se  $M_\theta$ :

$$M_\theta = -\frac{\beta'_D I_D}{k_s \sigma_s^3} \left\{ \frac{\cosh(\sigma_s l) - \left(\frac{\sigma_s l}{2}\right) \sinh(\sigma_s l) - 1}{\sinh(\sigma_s l)} \right\} \quad (1.38)$$

A variação de pressão  $\delta P$  é encontrada usando-se 1.38 em 1.36:

$$\delta P = -\frac{3\gamma P_0 \beta'_D I_D \alpha_T R^4}{l^3 l_g k_s \sigma_s^3 R_c^2} \left\{ \frac{\cosh(\sigma_s l) - \left(\frac{\sigma_s l}{2}\right) \sinh(\sigma_s l) - 1}{\sinh(\sigma_s l)} \right\} \quad (1.39)$$

### Incidência traseira

Neste caso o termo de fonte é dado por:  $f(x) = \frac{\beta'_T I_T}{k_s} \delta(x+l)$ . Repetindo-se o

procedimento anterior encontra-se a temperatura  $\theta(x)$ :

$$\theta(x) = \frac{\beta_T' I_T \cosh(\sigma_s x)}{k_s \sigma_s \sinh(\sigma_s l)} \quad (1.40)$$

Substituindo-se na expressão para  $M_\theta$  (equação 1.31), encontra-se:

$$M_\theta = \frac{\beta_T' I_T}{k_s \sigma_s^3} \left\{ \frac{\cosh(\sigma_s l) - \left(\frac{\sigma_s l}{2}\right) \sinh(\sigma_s l) - 1}{\sinh(\sigma_s l)} \right\} \quad (1.41)$$

Nota-se que a equação 1.41 difere da 1.38 apenas pelo sinal. Assim, vê-se que o sinal fotoacústico gerado por incidência traseira difere apenas na fase ( $180^\circ$ ) daquele gerado por incidência dianteira, quando o mecanismo dominante é a flexão termoelástica.

$$\delta P = + \frac{3\gamma P_0 \beta_T' I_T \alpha_T R^4}{l^3 l_0 k_s \sigma_s^3 R_c^2} \left\{ \frac{\cosh(\sigma_s l) - \left(\frac{\sigma_s l}{2}\right) \sinh(\sigma_s l) - 1}{\sinh(\sigma_s l)} \right\} \quad (1.42)$$

#### 1.2.3.4 Relaxação lenta

Nos modelos apresentados anteriormente foi considerada a geração instantânea de calor na amostra após a absorção da radiação, ou seja, não foi considerado o tempo de relaxação térmica,  $\tau$ . Esta aproximação é válida no caso de frequências de modulação tais que  $\omega\tau \ll 1$ . A introdução deste tempo de relaxação pode ser feita da forma descrita abaixo [Mandelis *et al* 1979]. Consideremos um sistema de dois níveis, onde a densidade volumétrica de energia do nível excitado é dada por  $E(x, t)$ , e seja  $H(x, t)$  a densidade volumétrica de energia absorvida por unidade de tempo na posição  $x$  e tempo  $t$ . Considerando que só haja desexcitação não radiativa, o tempo de vida médio do estado excitado é  $\tau$ , e podemos escrever:

$$\frac{dE(x,t)}{dt} = H(x,t) - \frac{E(x,t)}{\tau} \quad (1.43)$$

Para dependência temporal das grandezas acima na forma  $e^{j\omega t}$ , encontramos a seguinte solução para a equação 1.43:

$$E(x) = \frac{\tau H(x)}{1 + j\omega\tau} \quad (1.44)$$

A quantidade de calor gerada por unidade de tempo e por unidade de volume na posição  $x$  ( $s(x)$ ) é dada por  $\frac{E(x)}{\tau}$ :

$$s(x) = \frac{E(x)}{\tau} = \frac{H(x)}{1 + j\omega\tau} \quad (1.45)$$

O termo de fonte a ser usado na equação de difusão térmica fica:

$$f(x) = \frac{s(x)}{k_s} = \frac{1}{1 + j\omega\tau} \frac{H(x)}{k_s} \quad (1.46)$$

Assim, vemos que o termo de fonte obtido considerando-se o tempo de relaxação térmica é aquele encontrado para relaxação rápida multiplicado pelo fator  $\frac{1}{1+j\omega\tau}$  (no caso de absorção de Beer  $H(x) = \frac{dI(x)}{dx} = \beta I_0 e^{\beta x}$ ). Como este fator multiplicativo não depende de  $x$  ele pode ser fatorado na integral 1.7. Assim, para considerarmos a relaxação lenta basta multiplicarmos as diferentes expressões de  $\delta P$  pelo fator  $\frac{1}{1+j\omega\tau}$ .

### 1.2.4 Espectroscopia fotoacústica e propriedades térmicas

As expressões para o sinal fotoacústico obtidas anteriormente envolvem parâmetros ópticos, térmicos e geométricos da amostra. Dessa forma, situações experimentais apropriadas podem ser desenvolvidas com o intuito de explorar o sinal fotoacústico para a obtenção de tais parâmetros. As expressões gerais encontradas acima são, em princípio, complexas. Entretanto, existem situações particulares em que tais expressões assumem forma simplificada, evidenciando a dependência do sinal com as variáveis envolvidas.

No caso de amostras com absorção de Beer, encontra-se que o sinal fotoacústico é proporcional ao coeficiente de absorção óptica  $\beta$ , tanto no caso de amostras transparentes ( $l < l_\beta$ ), quanto para amostras opacas ( $l > l_\beta$ ), neste último caso desde que a frequência de modulação seja alta o suficiente para satisfazer  $\mu_s < l_\beta$ . Assim, o efeito fotoacústico pode ser usado na obtenção de espectros de absorção óptica de materiais transparentes e opacos. A espectroscopia fotoacústica apresenta vantagens sobre a espectroscopia óptica convencional (de transmissão, reflexão e espalhamento), dentre as quais destacam-se:

- o sinal é proporcional à absorção de radiação, de forma que a luz transmitida, refletida ou espalhada em geral não interfere nas medidas, mesmo no caso de baixa absorção;
- é possível a obtenção de espectro de amostras opticamente opacas e altamente espalhadoras de radiação (como é o caso de amostras na forma de pó);
- trata-se de uma técnica não-destrutiva;
- o sinal é detectado em fase, de forma que pode-se extrair informações a partir da intensidade e da fase do sinal fotoacústico;
- a espectroscopia fotoacústica permite analisar o perfil de profundidade de uma amostra, ou seja, discriminar o espectro de absorção óptica em função da profundidade para amostras com diferenças ópticas ao longo de sua espessura;

- a espectroscopia fotoacústica aplica-se a uma larga faixa do espectro eletromagnético, desde os raios X à região de microondas, usando-se sempre o mesmo detector.

Além do coeficiente de absorção óptica, os parâmetros térmicos, especialmente a difusividade térmica ( $\alpha$ ), podem ser explorados com o efeito fotoacústico. No caso de absorções localizadas, como as absorções superficiais, a atenuação e defasagem da onda térmica a uma certa distância de onde ela foi gerada são governadas pelo coeficiente de difusão térmica ( $a_s$ ), o qual depende da frequência de modulação e da difusividade térmica. Através de arranjos experimentais apropriados pode-se determinar o coeficiente de difusão térmica, e por conseguinte a difusividade térmica da amostra em estudo.

### 1.3 A ressonância paramagnética eletrônica

A ressonância magnética é um fenômeno encontrado em sistemas magnéticos que possuem tanto momento magnético quanto momento angular. Trata-se da absorção de radiação eletromagnética pelos níveis de energia Zeeman de uma amostra na presença de um campo magnético externo (estático). No caso de ressonância magnética nuclear os níveis Zeeman estão associados ao momento magnético nuclear, enquanto que na ressonância paramagnética eletrônica estes níveis relacionam-se ao momento magnético eletrônico. No primeiro caso a radiação utilizada situa-se na faixa de radiofrequência e no segundo na região de microondas. O campo magnético estático remove a degenerescência dos níveis de energia Zeeman, e o campo magnético da radiação incidente induz a transição, que ocorre na condição de ressonância dada por:

$$\Delta E = \hbar\omega \quad (1.47)$$

onde  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os níveis envolvidos na transição,  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ , e  $\omega$  é a frequência angular da radiação incidente. Além da

condição de ressonância acima ser satisfeita, é necessário que a interação da radiação incidente com o sistema magnético tenha um elemento de matriz não nulo ligando os estados inicial e final. Isto é obtido, normalmente colocando-se o campo magnético da radiação incidente de forma perpendicular ao campo estático [Slichter 1990].

Do ponto de vista experimental, o que se faz é a obtenção da curva de absorção da radiação incidente em função do campo magnético estático. A expressão para esta curva pode ser obtida encontrando-se a magnetização do sistema na presença dos campos magnéticos estático e oscilante (da radiação). A magnetização do sistema é descrita pelas equações de Bloch, que num referencial girante com frequência  $(-\omega)$  em torno do eixo  $Z$  pode ser escrita da forma [Slichter 1990]:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= -\gamma M_y H_1 + \frac{M_0 - M_x}{T_1} \\ \frac{dM_z}{dt} &= +\gamma M_y h_0 - \frac{M_z}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(M_x H_1 - M_z h_0) - \frac{M_y}{T_2} \end{aligned} \quad (1.48)$$

onde

$\vec{M}$  → magnetização do sistema no referencial girante, onde  $x$ ,  $y$  e  $z$  são os eixos deste referencial;

$\gamma$  → razão giromagnética;

$H_1$  → amplitude do campo magnético da radiação, que oscila na direção  $x$ ;

$M_0$  → magnetização de equilíbrio (na direção  $z$ );

$T_1$  → tempo de relaxação longitudinal (ou spin-rede);

$T_2$  → tempo de relaxação transversal (ou spin-spin);

$h_0 = H_0 - (\omega/\gamma)$  → onde  $H_0$  é o campo magnético estático (colocado na

direção  $z$ , coincidente com  $Z$ ), e  $\omega$  é a frequência da radiação incidente.

A solução das equações acima fornece para a componente  $X$  da magnetização no referencial do laboratório:

$$M_X(t) = \text{Re}(\chi H_{X0} e^{j\omega t}) \quad (1.49)$$

onde  $\chi$  é a susceptibilidade magnética complexa, que pode ser escrita em termos de sua parte real ( $\chi'$ ) e imaginária ( $\chi''$ ):

$$\chi = \chi' - j\chi'' \quad (1.50)$$

com

$$\begin{aligned} \chi' &= \frac{\chi_0}{2} \omega_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \\ \chi'' &= \frac{\chi_0}{2} \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \end{aligned} \quad (1.51)$$

onde  $\chi_0$  é a susceptibilidade magnética estática e  $\omega_0 = \gamma H_0$ . As expressões 1.51 foram obtidas considerando que os momentos magnéticos do sistema não interagem entre si. Neste caso  $\chi''$  assume a forma de uma curva Lorentziana com largura determinada pelo tempo de relaxação  $T_2$ . A interação dipolar magnética, entretanto, alarga a linha de ressonância.

Nos experimentos de ressonância paramagnética eletrônica, bem como nos de ressonância magnética nuclear, o sinal detectado é proporcional à parte imaginária

da susceptibilidade magnética ( $\chi''$ ) [Poole 1967]. Na realidade, nestes experimentos o campo magnético estático é modulado com a superposição de outro campo de pequena amplitude, numa dada frequência de modulação. O sinal obtido é sintonizado nesta frequência de modulação, sendo portanto proporcional à derivada de  $\chi''$  com relação ao campo magnético  $H_0$ . A partir da curva obtida do experimento pode-se conhecer o valor do campo de ressonância  $H_{0R}$ , que juntamente com a frequência da radiação incidente fornece o parâmetro característico do sistema em estudo, que é o fator  $g$ , definido por:

$$\hbar\omega = g\beta H_{0R} \quad (1.52)$$

No caso da ressonância paramagnética eletrônica, os átomos ou íons têm suas propriedades magnéticas, como o momento magnético, e de momento angular fortemente dependentes das vizinhanças, de forma que para um átomo dentro de um cristal estas grandezas assumem valores bastante diferentes daquelas para o átomo livre. Isto porque os elétrons desemparelhados das subcamadas incompletas do átomo (ou íon), que dão origem ao momento de dipolo não nulo, sofrem interações com as cargas elétricas dos átomos (ou íons) vizinhos. A Hamiltoniana eletrônica abaixo apresenta os principais termos de interação, que são discriminados na tabela 1.1:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 + V_0 + V_1 + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \mathcal{H}_{S-S} + \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{HF} + \mathcal{H}_Q \quad (1.53)$$



Termo da Hamiltoniana	Discriminação	Ordem de grandeza da energia ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\frac{1}{2m} \left( \vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 + V_0$	Energia cinética e potencial do átomo livre	$10^5$
$V_1$	Energia potencial eletrostática devida ao campo cristalino	$10^4$
$\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$	Energia de interação spin-órbita	$10^3 - 10^2$
$\chi_{S-S}$	Energia de interação spin-spin	0,3
$\chi_Z$	Energia Zeeman	1-0,3
$\chi_{HF}$	Energia de interação entre dipolos magnéticos eletrônico e nuclear	$10^{-1} - 10^{-3}$
$\chi_Q$	Energia de acoplamento entre o momento de quadrupolo elétrico nuclear e a carga eletrônica	$10^{-3}$

Tabela 1.1: Ordem de grandeza dos termos da Hamiltoniana eletrônica.

# Bibliografia

[Bell 1880] A. G. Bell, Am. J. Sci., **120**, 305.

[Bell 1881] A. G. Bell, Philos. Mag., **11** (5), 510.

[Cella 1990] N. Cella, Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP.

[Cesar 1985] C. L. César, Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP.

[Luft 1943] K. F. Luft, Z. Tech. Phys., **24**, 97.

[Mandelis *et al* 1979] A. Mandelis, Y. C. Teng, B. S. Royce,  
J. Appl. Phys., **50** (11), 7138.

[Mandelis 1987] A. Mandelis, *Photoacoustic and Thermal Waves Phenomena  
in Semiconductors*, North-Holland, Amsterdam.

[McDonald e Wetsel 1978] F. A. McDonald, G. C. Wetsel Jr.,  
J. Appl. Phys., **49** (4), 2313.

[Mercadier 1881] M. E. Mercadier, C. R. Hebd. Serv. Acad. Sci., **92**, 409.

[Parker 1973] J. G. Parker, Appl. Opt., **12** (12), 2974.

[Pessoa Jr. 1985] O. Pessoa Jr., Tese de Mestrado, IFGW-UNICAMP.

[Pfund 1939] A. H. Pfund, Science, **90**, 326.

- [Poole 1967] C. P. Poole, *Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*, John Wiley & Sons, New York.
- [Preece 1881] W. H. Preece, Proc. R. Soc. Lond., **31**, 506.
- [Rayleigh 1881] Lord Rayleigh, Nature, **23**, 274.
- [Roentgen 1881] W. C. Roentgen, Philos. Mag., **11** (5), 308.
- [Rosencwaig 1973] A. Rosencwaig, Opt. Comm., **7** (4), 305.
- [Rosencwaig e Gersho 1976] A. Rosencwaig, A. Gersho, J. Appl. Phys, **47** (1), 64.
- [Rosencwaig 1980] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York.
- [Rousset *et al* 1983] G. Rousset, F. Lepoutre, L. Bertrand, J. Appl. Phys, **54** (5), 2383.
- [Slichter 1990] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin.
- [Tam 1986] A. C. Tam, Rev. Mod. Phys., **58**, 381.
- [Tyndall 1881] J. Tyndall, Proc. R. Soc. Lond., **31**, 307.
- [Vargas e Miranda 1988] H. Vargas, L. C. M. Miranda, Phys. Rept., **161**, 43.
- [Viengorov 1938] M. L. Viengorov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **19**, 687.

# Capítulo 2

## Métodos experimentais e equipamentos

### 2.1 Detecção em fase do sinal fotoacústico

O sinal fotoacústico detectado pelo microfone na célula é analisado por amplificadores sintonizados na frequência de modulação da radiação incidente. Estes amplificadores fornecem como resultado a amplitude do sinal fotoacústico e sua fase com relação ao sinal de referência do modulador. As funções básicas de um amplificador sintonizado estão ilustradas na figura 2.1 e consistem em [Poole 1967]:

- amplificação e filtragem do sinal (filtro de banda passante);
- geração de função senoidal disparada pelo sinal de referência;
- defasagem da função senoidal, controlada pelo operador;
- multiplicação da função senoidal pelo sinal amplificado e filtrado;
- integração do sinal produto durante a constante de tempo  $\tau_I$ .

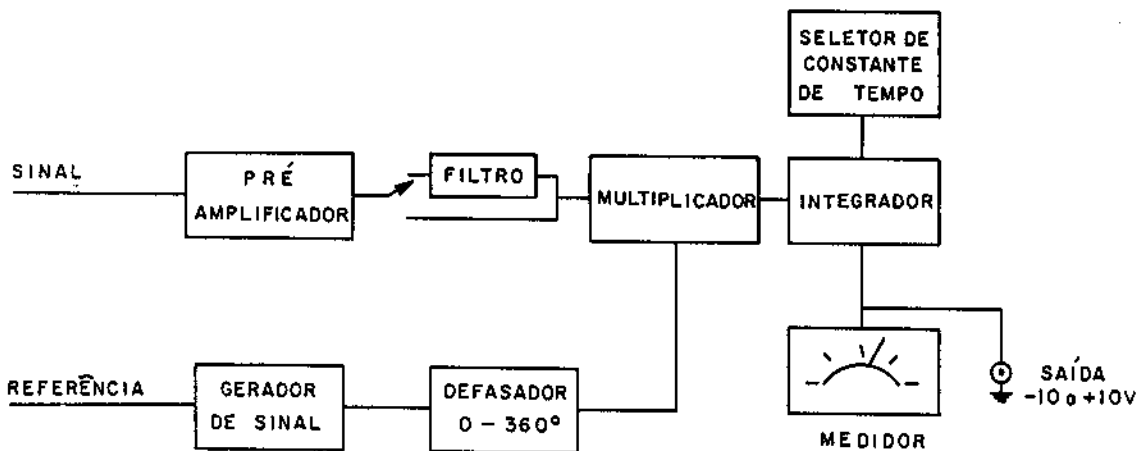


Figura 2.1: Funções básicas de um amplificador sintonizado.

Como o sinal fotoacústico é uma função periódica do tempo, podemos representá-lo pela série de Fourier abaixo:

$$S(t) = c_0 + \sum_{n=0}^{\infty} c_n e^{j(n\omega_0 t + \varphi_n)} \quad (2.1)$$

onde  $c_0 = 0$  uma vez que a componente DC é eliminada na entrada do pré-amplificador, e  $\omega_0$  é a frequência de modulação. A função senoidal gerada no canal de referência, e defasada do ângulo  $\vartheta$ , é representada por  $e^{-j(\omega_0 t + \vartheta)}$ . O produto desta função pelo sinal amplificado e filtrado resulta em:

$$e^{-j(\omega_0 t + \vartheta)} \times \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{j(n\omega_0 t + \varphi_n)} = e^{-j\vartheta} \left( c_1 e^{j\varphi_1} + \sum_{n=2}^{\infty} c_n e^{j[(n-1)\omega_0 t + \varphi_n]} \right) \quad (2.2)$$

Após a multiplicação é feita a integração do sinal produto durante o tempo  $\tau_I$ , e o resultado é colocado na saída do amplificador:

$$\begin{aligned} S_{sai} &\propto \frac{e^{-j\vartheta}}{\tau_I} \int_0^{\tau_I} \left( c_1 e^{j\varphi_1} + \sum_{n=2}^{\infty} c_n e^{j[(n-1)\omega_0 t + \varphi_n]} \right) dt \\ &= \frac{e^{-j\vartheta}}{\tau_I} \left\{ c_1 e^{j\varphi_1} \tau_I + \sum_{n=2}^{\infty} c_n \frac{e^{j[(n-1)\omega_0 \tau_I + \varphi_n]} - 1}{j(n-1)\omega_0} \right\} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Para as frequências de modulação e constantes de tempo normalmente usadas, temos que  $\omega_0 \tau_I \gg 1$ , de forma que o termo de  $n = 1$  (isolado) é predominante na soma acima. Assim, com a apropriada calibração da escala de saída, temos:

$$S_{sai} = c_1 \cos(\varphi_1 - \vartheta) \quad (2.4)$$

A expressão 2.4 diz que o sinal de saída do amplificador é proporcional à amplitude do harmônico fundamental da série de Fourier que representa o sinal fotoacústico ( $c_1$ ), multiplicado pelo cosseno da diferença de fase entre  $\varphi_1$  e  $\vartheta$ . Assim, podemos encontrar  $c_1$  e  $\varphi_1$  maximizando o sinal de saída através da variação da defasagem  $\vartheta$ , até que  $\vartheta = \varphi_1$ . Por outro lado, podemos utilizar dois amplificadores sintonizados (ou um amplificador com dois canais de saída), defasados de  $90^\circ$ . Ou seja, para um dos amplificadores fazemos  $\vartheta = \vartheta_0$ , enquanto que para o outro fazemos  $\vartheta = \vartheta_0 + 90^\circ$ . Chamando as saídas destes amplificadores de  $S_0$  e  $S_{90}$ , respectivamente, encontramos:

$$\begin{aligned} S_0 &= c_1 \cos(\varphi_1 - \vartheta_0) \\ S_{90} &= c_1 \cos(\varphi_1 - \vartheta_0 - 90^\circ) = c_1 \sin(\varphi_1 - \vartheta_0) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Neste caso, a partir de  $S_0$  e  $S_{90}$  podemos encontrar  $c_1$  e  $\varphi_1$ . Redenominando  $c_1 = S$  e  $\varphi_1 = \varphi$ , temos:

$$\begin{aligned} S &= \sqrt{S_0^2 + S_{90}^2} \\ \varphi &= \vartheta_0 + \arctan\left(\frac{S_{90}}{S_0}\right) \text{ com } \sin(\varphi - \vartheta_0) = \frac{S_{90}}{S} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Podemos portanto representar o sinal fotoacústico num diagrama de fasores, conforme mostra a figura 2.5(a).

## 2.2 Medidas de espectroscopia fotoacústica

Para as medidas espectroscópicas feitas durante este trabalho foi utilizada a montagem experimental mostrada na figura 2.2.

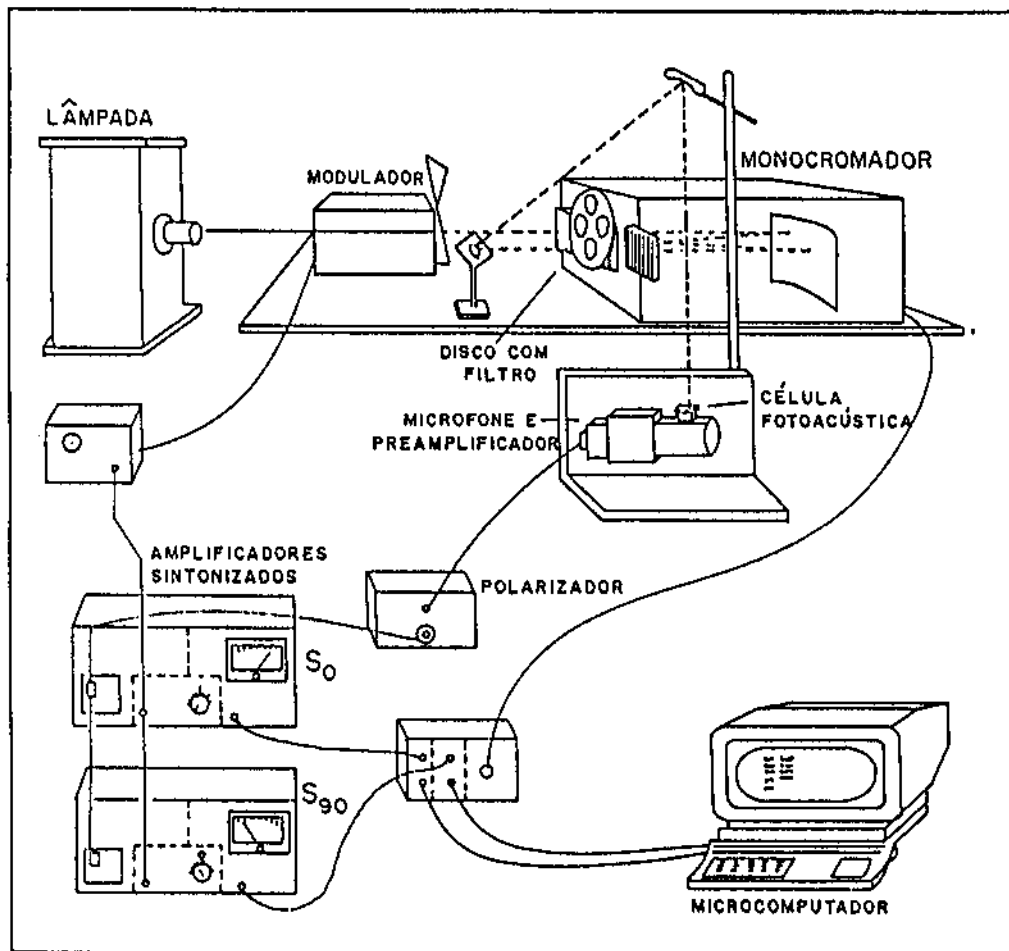


Figura 2.2: Espectrômetro fotoacústico.



A fonte de radiação é uma lâmpada de arco de alta pressão de Xenônio (Oriental Corp., mod. 6269), de 1000W de potência. A luz emitida passa por um modulador mecânico (PAR, mod. 191). Este, por sua vez, gera um sinal de referência na frequência de modulação que vai para o canal de referência do amplificador sintonizado. A luz modulada passa então por um monocromador (Jarrel-Ash, mod. 82-020), o qual usa uma rede de difração com 1180 linhas por milímetro. A banda passante usada foi de 10nm. Considerando que a lâmpada tem emissão pouco intensa abaixo de 300nm, a segunda ordem de difração deve ser evitada a partir de 600nm. Para isto usa-se um filtro na saída do monocromador que corta os comprimentos de onda abaixo de 580nm (FUNBEC, mod. CO-55-26). Uma vez selecionado o comprimento de onda pelo monocromador, faz-se incidir a luz na amostra colocada na célula fotoacústica (EDT, mod. OAS 401-10, vide figura 2.3). O microfone acoplado à célula (Brüel & Kjaer, mod. 4148) tem resposta constante com a frequência desde 10Hz até 1KHz. O sinal do microfone é então analisado por amplificadores sintonizados (PAR, mod. 124A). Tanto a intensidade quanto a fase do sinal com relação à referência gerada pelo modulador são obtidos utilizando-se dois amplificadores defasados de 90°, como descrito na seção anterior. As saídas  $S_0$  e  $S_{90}$  dos amplificadores são ligadas a um microcomputador por meio de uma interface com cartão conversor A/D. Após a conversão de  $S_0$  e  $S_{90}$ , a intensidade e fase são armazenados em um arquivo de dados em função do comprimento de onda da radiação,  $\lambda$ . A aquisição dos pontos é feita de 1 em 1nm, e é disparada por um pulso emitido pelo monocromador.

Uma vez que a lâmpada não emite igualmente em todos os comprimentos de onda, torna-se necessária a normalização do espectro fotoacústico obtido, pelo espectro de emissão da lâmpada. Este, por sua vez, pode ser armazenado a partir do sinal fotoacústico de uma amostra que absorva toda a radiação incidente dentro do comprimento de difusão térmica ( $l_{\beta} < \mu_s < l$ ), na faixa de comprimentos de onda de interesse. A figura 2.4 mostra o espectro de emissão da lâmpada de Xenônio, entre 300 e 800nm, obtido da forma descrita acima, usando-se um carvão especial como amostra.

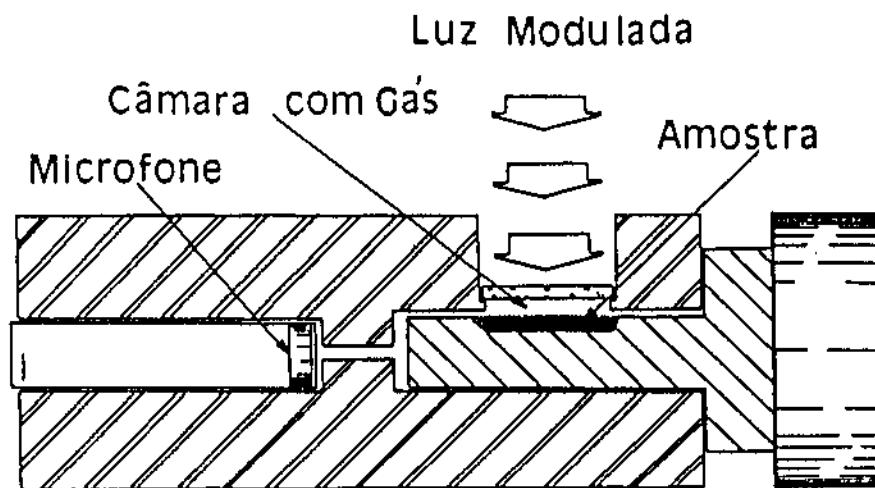


Figura 2.3: Célula fotoacústica utilizada em medidas espectroscópicas. O porta-amostra tem forma circular, com raio de 3mm, e profundidade de 2mm.

### 2.2.1 Método de separação dos espectros na fase

Vamos considerar aqui o caso de espectros resultantes de duas contribuições para o sinal fotoacústico, por exemplo, dois centros absorvedores (homogeneamente distribuídos), ou amostra composta de duas camadas com propriedades ópticas distintas. Neste caso, se os sinais das duas contribuições apresentarem diferença na fase, então é possível separar os espectros destas diferentes contribuições. Este método foi desenvolvido pelo grupo de fotoacústica da UNICAMP em 1984 [Cesar *et al* 1984], e tem sido aplicado em uma série de situações, tanto para espectros fotoacústicos na região do visível [Nery *et al* 1987, Lima *et al* 1987], quanto na detecção fotoacústica de ressonância magnética [Cesar *et al* 1985].

A figura 2.5(a) mostra as componentes  $S_0$  e  $S_{90}$  do sinal fotoacústico, bem como sua amplitude  $S$  e fase  $\varphi$ . Na figura 2.5(b) está representada a projecção do sinal fo-

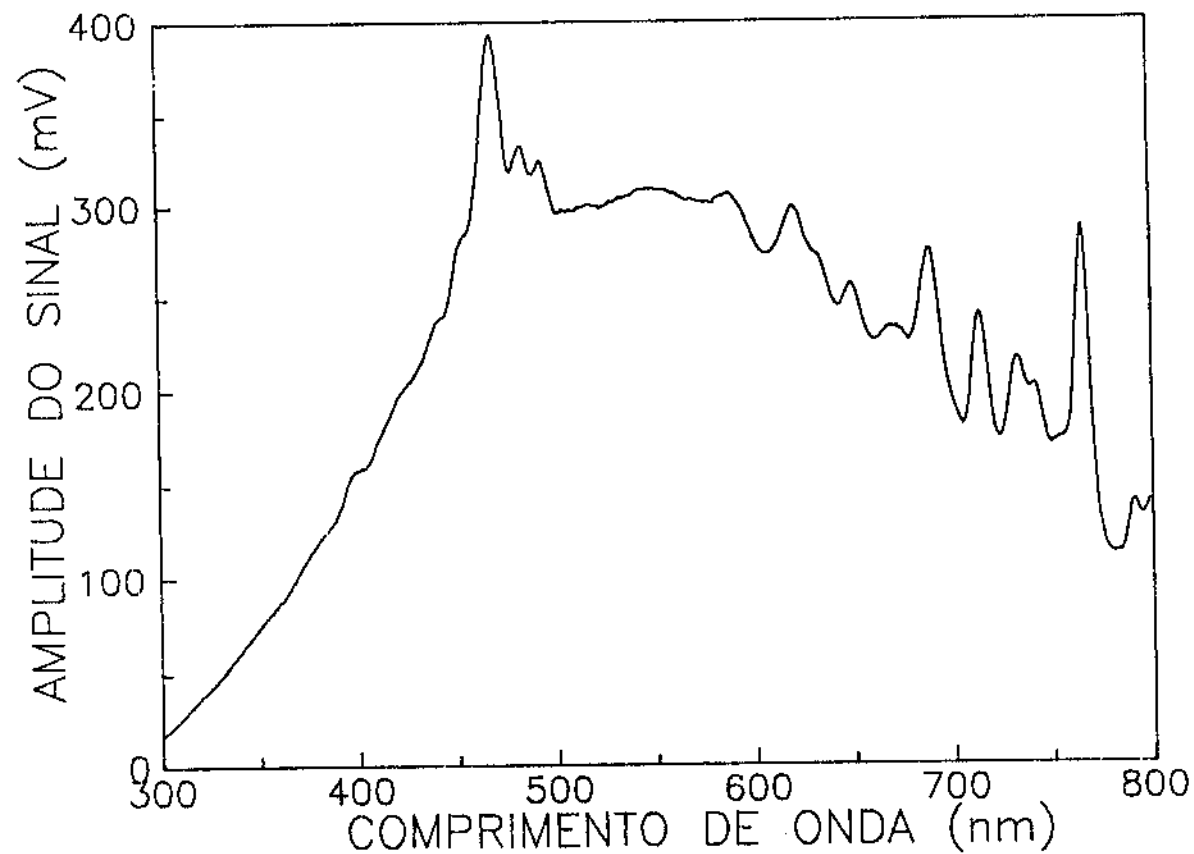


Figura 2.4: *Espectro de emissão da lâmpada de Xenônio.*

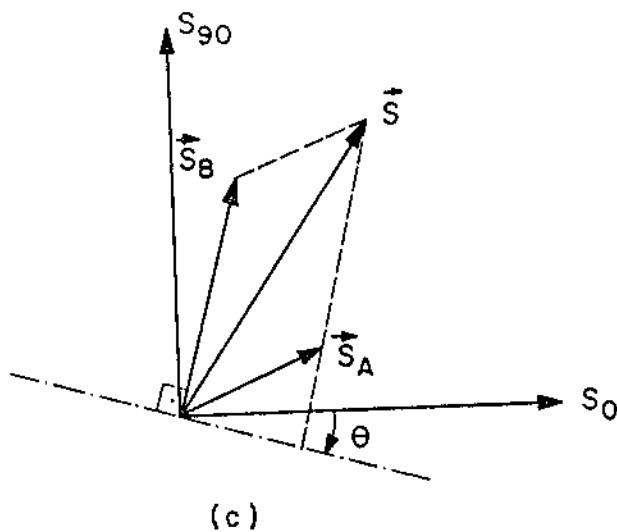
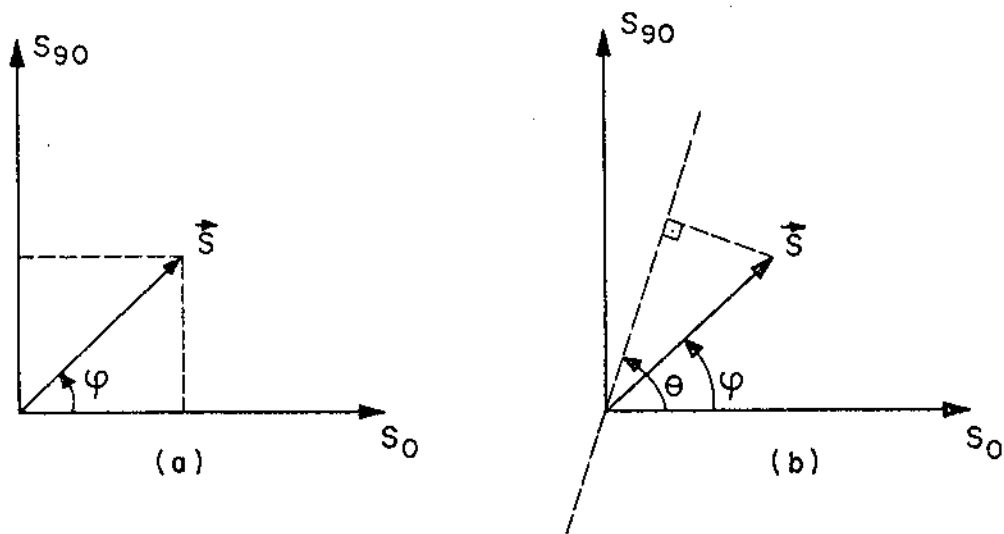


Figura 2.5: (a) Diagrama de fasores representando o sinal fotoacústico; (b) Projeção do sinal fotoacústico no ângulo de fase  $\theta$ ; (c) Projeção do sinal fotoacústico resultante de duas contribuições:  $\vec{S}_A$  e  $\vec{S}_B$ .

toacústico no ângulo de fase  $\theta$ . Chamando de  $S_\theta(\lambda)$  esta projeção, temos:

$$\begin{aligned} S_\theta(\lambda) &= S(\lambda) \cos(\theta - \varphi(\lambda)) \\ S_\theta(\lambda) &= S_0(\lambda) \cos(\theta) + S_{90}(\lambda) \sin(\theta) \end{aligned} \quad (2.7)$$

Na figura 2.5(c) estão representados os sinais das duas contribuições ( $\vec{S}_A$  e  $\vec{S}_B$ ), bem como o sinal resultante  $\vec{S}$ , para um dado comprimento de onda  $\lambda$ . É requisito para a aplicação do método que a fase do sinal de cada contribuição permaneça constante ao longo dos comprimentos de onda. Entretanto, como as amplitudes destas contribuições variam de forma independente, a fase do sinal resultante é função de  $\lambda$ . O método consiste na projeção do sinal resultante em diferentes ângulos de fase  $\theta$ . Quando o ângulo  $\theta$  está a  $90^\circ$  do ângulo de fase de uma das contribuições, por exemplo  $\vec{S}_B$ , pode-se ver da figura 2.5(c) que a projeção do sinal resultante é igual à projeção da outra contribuição (no exemplo,  $\vec{S}_A$ ). O resultado desta projeção é então o espectro de absorção do centro ou camada  $A$ . Num outro ângulo  $\theta$  o espectro de  $B$  também é isolado. O ângulo de fase de  $\vec{S}_A$  ( $\vec{S}_B$ ) é dado por  $\theta_A$  ( $\theta_B$ )  $\pm 90^\circ$ , onde  $\theta_A$  ( $\theta_B$ ) é o ângulo em que o espectro de  $A$  ( $B$ ) foi separado.

Quando os picos de absorção característicos de  $A$  e  $B$  localizam-se em comprimentos de onda distintos, a determinação dos ângulos  $\theta_A$  e  $\theta_B$  pode ser feita anulando-se um dos picos através da projeção. Por outro lado, se os picos de absorção são superpostos, torna-se necessária uma correlação entre o espectro projetado e um espectro obtido com o centro (ou camada) isolado.

## 2.3 Determinação da difusividade térmica através do efeito fotoacústico

Os métodos experimentais para a determinação da difusividade térmica podem ser divididos em dois grupos: os métodos transientes e os métodos periódicos, dependendo da natureza do transporte de calor medido. O primeiro método periódico foi introduzido em 1861 por Ångström [Ångström 1861]. O método baseia-se na medida da diferença de fase entre a oscilação térmica de dois pontos de uma barra aquecida periodicamente em uma de suas extremidades. Touloukian *et al* fazem uma revisão dos métodos de determinação da difusividade térmica [Touloukian *et al* 1973].

O efeito fotoacústico é uma técnica conveniente para a determinação da difusividade térmica, desde que se conheça a absorção óptica da amostra. Em geral, trabalha-se com casos em que a absorção é superficial ( $l_{\beta} < \mu_s < l$ ). Adams e Kirkbright determinaram a difusividade térmica de várias amostras (pintadas com uma fina camada de esmalte preto, para garantir a absorção superficial), medindo a fase do sinal fotoacústico com incidência traseira em função da frequência de modulação [Adams e Kirkbright 1977].

Para a obtenção da difusividade térmica de várias amostras ao longo deste trabalho, fizemos uso de medidas da amplitude e da fase do sinal fotoacústico, com incidência traseira de radiação, em função da frequência de modulação, bem como da diferença de fase entre incidência dianteira e traseira para uma mesma frequência de modulação. Em todos os casos foi garantida a condição de absorção superficial de radiação.

A montagem experimental usada nestas medidas é apresentada na figura 2.6. A diferença deste arranjo para aquele usado nas medidas espectroscópicas é a ausência do monocromador e o uso de uma lâmpada de filamento de tungstênio (250W) em vez da lâmpada de Xenônio. Além disso, é mostrado um divisor de feixe que permite a incidência dianteira e traseira de luz, alternadamente. Nestes experimentos, a amplitude e fase do sinal fotoacústico são armazenados no microcomputador em função da

freqüência de modulação. Esta, por sua vez, é controlada pelo microcomputador através de um cartão conversor D/A existente na interface. A faixa de freqüências desejada, bem como o passo entre uma medida e outra, são especificados pelo operador.

### 2.3.1 Técnica dos dois feixes

A técnica dos dois feixes foi desenvolvida pelo grupo de fotoacústica da UNICAMP [Pessoa Jr. *et al* 1986], e baseia-se na medida da diferença de fase entre o sinal gerado por incidência dianteira e aquele gerado por incidência traseira de luz na amostra. Aplica-se no caso em que a difusão térmica é o mecanismo predominante de geração do sinal fotoacústico, e que a amostra tem absorção superficial em ambas as faces. Esta técnica tem sido aplicada com sucesso na determinação da difusividade térmica de amostras opacas e transparentes [Bento *et al* 1987, da Silva *et al* 1988].

No caso de absorção superficial, para o modelo de difusão térmica, as expressões 1.13 e 1.14 dão a temperatura na interface amostra-gás para incidência dianteira e traseira, respectivamente. Usando-se a expressão 1.13 em 1.18, verificamos que para amostra termicamente fina ( $a_s l < 1$ ), o sinal fotoacústico obtido com incidência traseira de luz decresce da forma  $f^{-1,5}$ , à medida que a freqüência de modulação  $f$  cresce. Se a amostra é termicamente grossa ( $a_s l > 1$ ), o sinal passa a comportar-se da forma  $(1/f) \exp(-A_s \sqrt{f})$ , onde  $A_s = l \sqrt{\pi/\alpha_s}$ . Já para os outros mecanismos de geração do sinal, no regime termicamente grosso, o sinal obtido por incidência traseira em amostras com absorção superficial, comporta-se da forma  $f^{-1}$ . Assim, através da amplitude do sinal traseiro podemos garantir a predominância de um certo mecanismo de geração do sinal fotoacústico.

Fazendo-se a razão entre as expressões 1.13 e 1.14, e escrevendo na forma de amplitude e fase, encontramos:

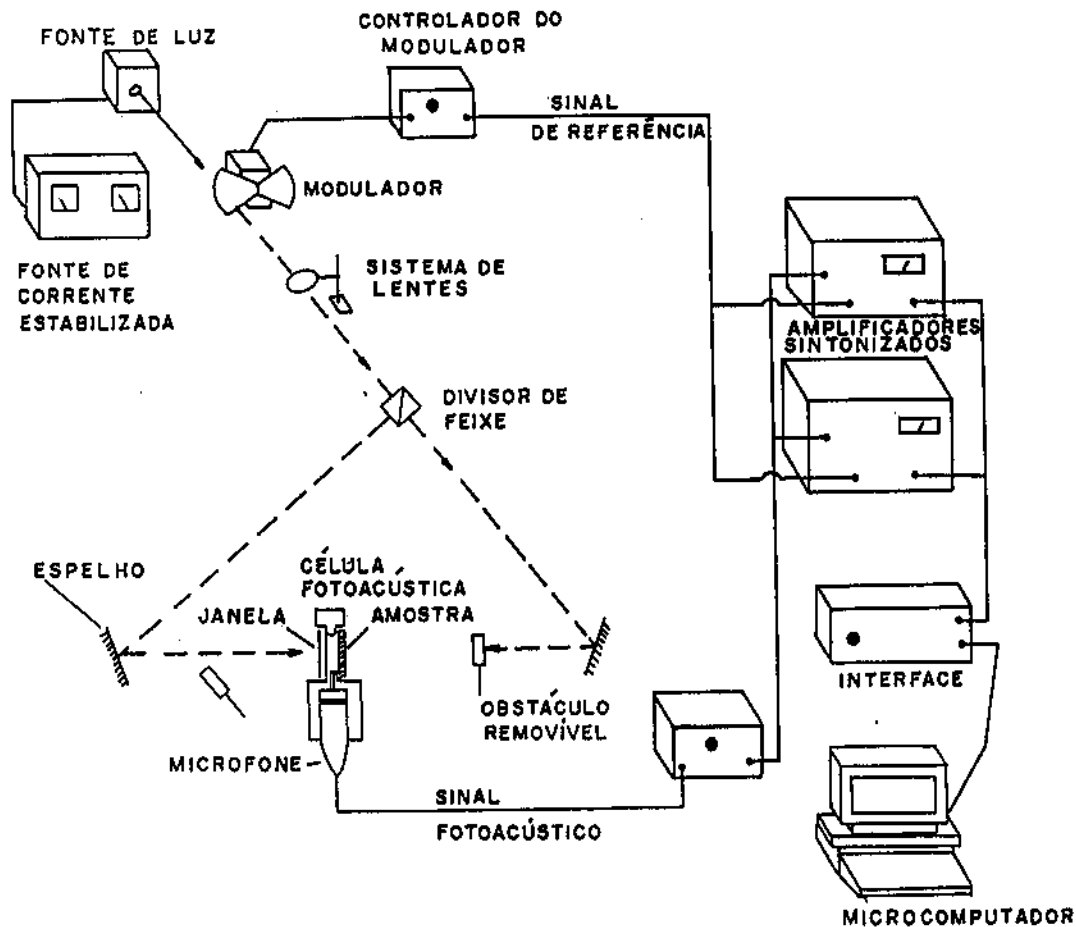


Figura 2.6: Montagem experimental para medidas de difusividade térmica.



$$S_D/S_T = \frac{\beta'_D I_D}{\beta'_T I_T} \sqrt{\cosh^2(a_s l) - \sin^2(a_s l)}$$

$$\tan(\varphi_D - \varphi_T) = \tanh(a_s l) \tan(a_s l) \quad (2.8)$$

onde  $S_D$  ( $S_T$ ) e  $\varphi_D$  ( $\varphi_T$ ) são amplitude e fase do sinal fotoacústico com incidência dianteira (traseira). Yasa e Amer [Yasa e Amer 1979] usaram a razão entre as amplitudes acima em função da frequência de modulação para ajustarem o parâmetro  $a_s$ , a partir do qual tiraram a difusividade térmica. A técnica dos dois feixes usa a expressão para a diferença de fase dada acima, que para uma única frequência de modulação fornece o produto  $a_s l$ . Conhecendo-se a espessura da amostra  $l$ , obtém-se  $a_s$ , e por conseguinte  $\alpha_s$ .

No caso de amostras transparentes, a condição de absorção superficial é satisfeita usando-se uma folha de alumínio de  $20\mu\text{m}$  de espessura em cada face da amostra (vide figura 2.7). O contacto térmico entre o alumínio e a amostra é feito por meio de uma fina camada de óleo. Para amostras com baixa difusividade térmica, quando comparada à do alumínio ( $\alpha_{Al} = 0,90\text{cm}^2/\text{s}$ ), o uso destas folhas introduz atenuação na amplitude e atraso na fase desprezíveis em relação àqueles da própria amostra.

A figura 2.8 mostra uma célula fotoacústica projetada para este tipo de experimento, na qual é permitida a incidência dianteira e traseira de luz na amostra. Nota-se que a própria amostra forma uma das paredes da célula. O microfone acoplado (Brüel & Kjaer, mod. 4166) tem resposta constante com a frequência desde  $5\text{Hz}$  até cerca de  $5\text{KHz}$ , conforme gráfico apresentado na figura 2.9(a). A câmara fotoacústica tem forma cilíndrica, com raio de  $2\text{mm}$  ( $R_c = 2\text{mm}$ ) e comprimento de  $2\text{mm}$ . A abertura da célula onde a amostra é colocada tem o mesmo raio ( $R = R_c$ ).

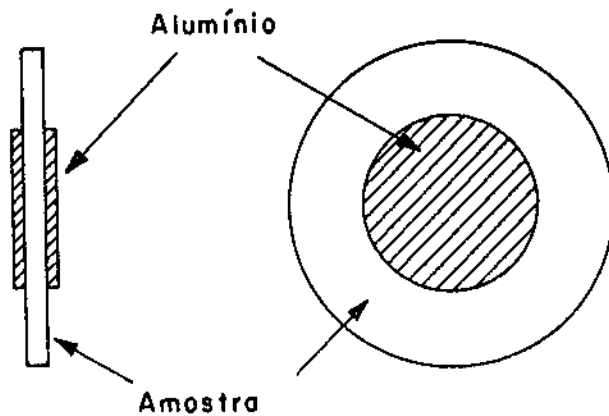


Figura 2.7: Amostra transparente com folha de alumínio para garantir absorção superficial.

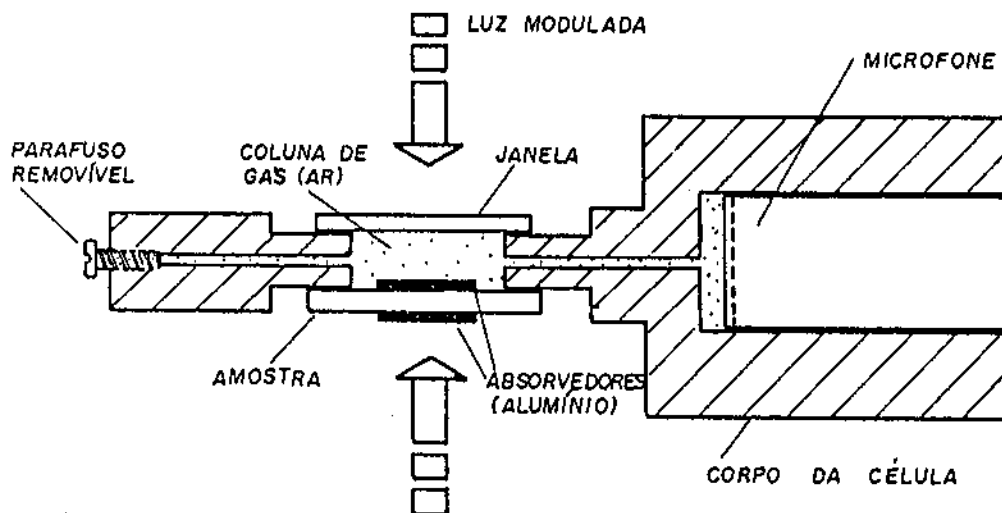


Figura 2.8: Célula fotoacústica usada na técnica dos dois feixes.

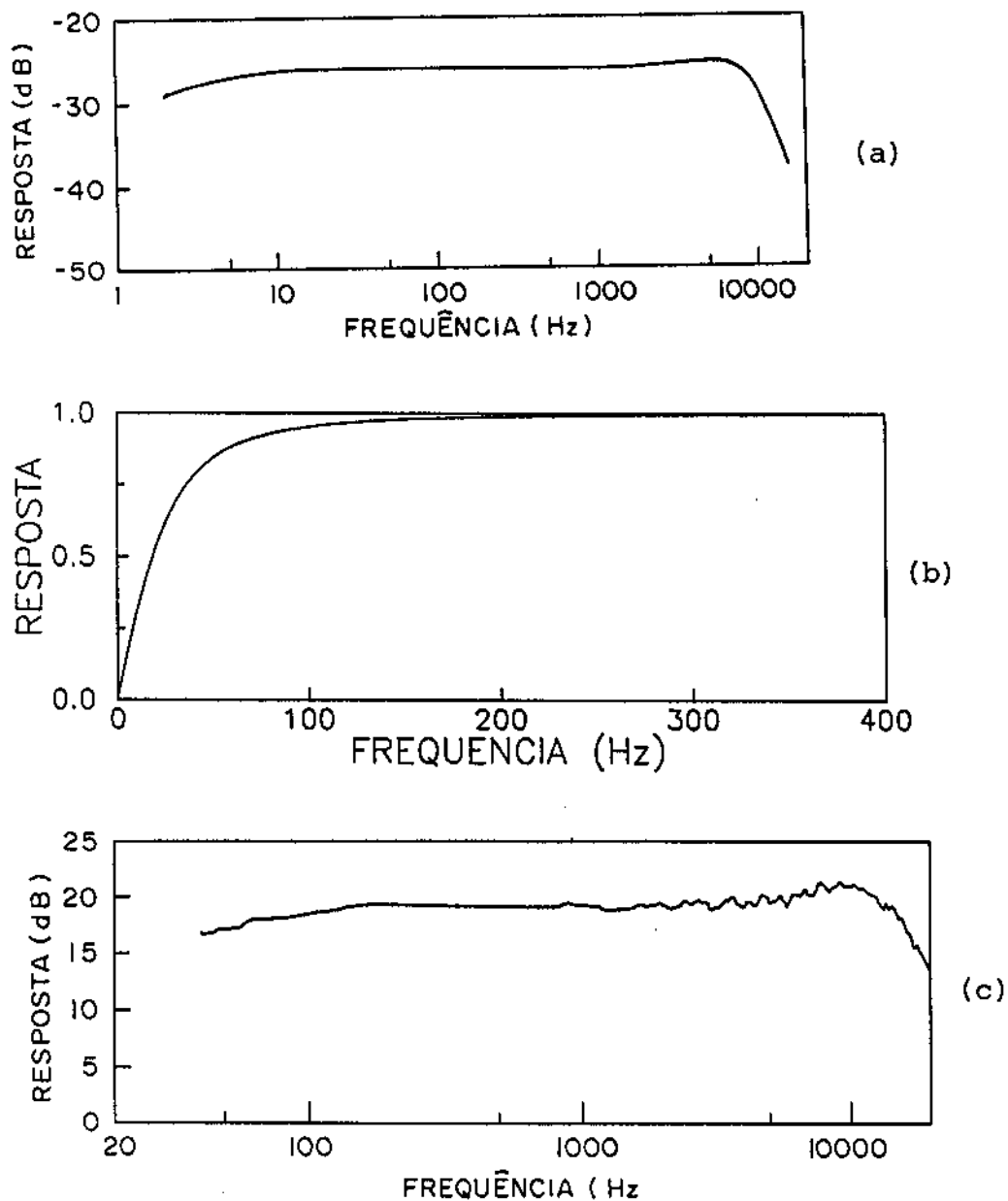


Figura 2.9: Resposta dos microfones em função da frequência: (a) Brüel & Kjaer, mod.4166; (b) Microfone de eletreto comercial; (c) Sennheiser, mod. 2280.

### 2.3.2 Dependência da amplitude do sinal com a frequência de modulação, para incidência traseira

Em uma série de medidas deste trabalho, a amplitude do sinal em função da frequência de modulação, no caso de incidência traseira de luz na amostra, foi utilizada para a obtenção da difusividade térmica. As medidas foram realizadas usando-se uma célula fotoacústica aberta, que se caracteriza pelo fato da câmara fotoacústica ser a própria câmara de um microfone de eletreto comercial. Esta forma de detecção do sinal fotoacústico foi introduzida por Perondi e Miranda em 1987 [Perondi e Miranda 1987]. A figura 2.10 mostra um corte da célula aberta utilizada, onde é vista a amostra fixada no topo da célula. Neste tipo de célula só é permitida a incidência traseira de luz na amostra. O raio da câmara fotoacústica cilíndrica é de  $3,5\text{mm}$  ( $R_c = 3,5\text{mm}$ ), sua espessura é de  $1\text{mm}$  ( $l_g = 1\text{mm}$ ), e sua abertura, onde é colocada a amostra, tem raio de  $1,5\text{mm}$  ( $R = 1,5\text{mm}$ ).

A variação de pressão produzida na câmara fotoacústica, pela absorção de luz na amostra, promove deflexão no diafragma de eletreto, variando a espessura da camada de ar entre o eletreto e a placa metálica inferior. Com isso, a membrana de eletreto (carregada) induz corrente através do resistor  $R$ , o qual está ligado à base de um transistor de efeito de campo (FET) já embutido no próprio microfone, que é polarizado com uma tensão de  $3V$ . A tensão de saída do microfone é dada por [Marquezini 1990, Cella 1990]:

$$V = V_0 \frac{j\omega\tau_E}{1 + j\omega\tau_E} \frac{\delta P}{\gamma P_0} \quad (2.9)$$

onde  $V_0$  é uma constante, e  $\tau_E$  é a constante de tempo característica do microfone. No microfone usado em nossos experimentos esta constante foi de  $5\text{ms}$ . O termo de resposta em função da frequência,  $j\omega\tau_E/(1 + j\omega\tau_E)$ , para este valor de  $\tau_E$  torna-se praticamente constante para frequências acima de cerca de  $60\text{Hz}$ , conforme mostra o gráfico da figura 2.9(b).

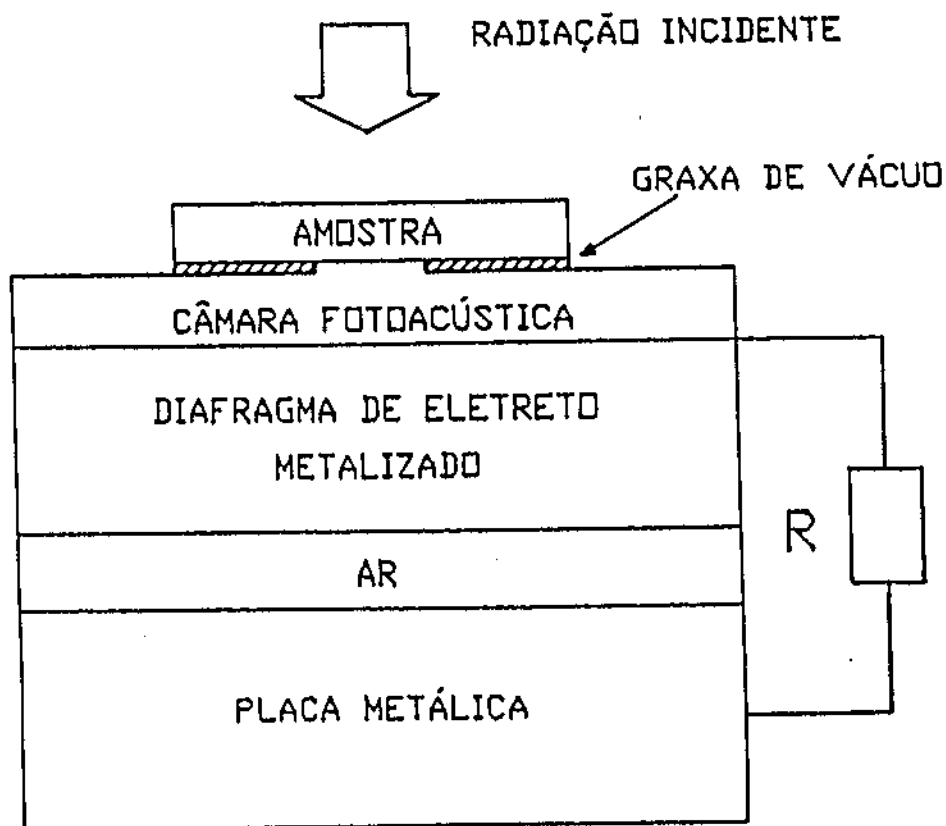


Figura 2.10: Célula fotoacústica aberta.

Para o caso em que a difusão térmica é o mecanismo predominante, o sinal fotoacústico com incidência traseira, para a célula aberta, é obtido fazendo-se a média da temperatura em toda a espessura do gás, uma vez que para frequências até 300Hz a espessura da camada de gás  $l_g$  é menor que  $2\pi\mu_g$ . Assim, encontramos:

$$V = V_0 \frac{j\omega\tau_E}{1 + j\omega\tau_E} \frac{\beta_T' I_T}{T_0 l_g \sigma_g k_s \sigma_s} \frac{1 - e^{-\sigma_s l}}{\sinh(\sigma_s l)} \quad (2.10)$$

Em altas frequências de modulação, onde a amostra é termicamente grossa ( $a_s l > 1$ ), quando a resposta do microfone já se tornou constante, o comportamento do sinal com a frequência de modulação é do tipo  $(1/f) \exp(-A_s \sqrt{f})$ . Se por outro lado a amostra é termicamente fina ( $a_s l < 1$ ), na região em que o microfone tem resposta constante o sinal comporta-se da forma  $f^{-1.5}$ , como pode ser verificado expandindo-se a expressão acima. No caso termicamente grosso, pode-se obter a difusividade térmica a partir do parâmetro  $A_s$ , uma vez conhecida a espessura da amostra, fazendo-se o ajuste da amplitude do sinal traseiro [Cella *et al* 1989].

Se a flexão termoelástica é predominante, a expressão para o sinal fotoacústico fica:

$$V = V_0 \frac{j\omega\tau_E}{1 + j\omega\tau_E} \frac{\beta_T' I_T}{T_0 l_g \sigma_g k_s \sigma_s} \frac{3\alpha_T R^4 T_0 \sigma_g}{l^3 \sigma_s^2 R_c^2} \left\{ \frac{\cosh(\sigma_s l) - \left(\frac{a_s l}{2}\right) \sinh(\sigma_s l) - 1}{\sinh(\sigma_s l)} \right\} \quad (2.11)$$

Esta expressão assume o comportamento do tipo  $f^{-1}$  no limite em que a amostra é termicamente grossa e que o microfone tem resposta constante. No caso de haver composição de contribuições para o sinal fotoacústico entre difusão térmica e flexão termoelástica, é possível separar cada contribuição em regiões distintas de frequências de modulação, uma vez que a flexão termoelástica tende a ser predominante em altas frequências. Assim, verifica-se uma mudança na inclinação da curva da amplitude do sinal em função da frequência, passando de  $(1/f) \exp(-A_s \sqrt{f})$  para  $f^{-1}$ . Num conjunto

de medidas apresentado no capítulo 4 foi usada a expressão completa para o sinal, levando em conta as duas contribuições. Esta expressão fica:

$$V = V_0 \frac{j\omega\tau_E}{1 + j\omega\tau_E} \frac{\beta_T' I_T}{T_0 l_g \sigma_g k_s \sigma_s} \left\{ \frac{1 - e^{-\sigma_s l_g}}{\sinh(\sigma_s l)} + \frac{3\alpha_T R^4 T_0 \sigma_g}{l^3 \sigma_s^2 R_c^2} \left[ \frac{\cosh(\sigma_s l) - \left(\frac{\sigma_s l}{2}\right) \sinh(\sigma_s l) - 1}{\sinh(\sigma_s l)} \right] \right\} \quad (2.12)$$

Escrevendo-se a expressão acima na forma de amplitude e fase, pode-se ajustar a amplitude do sinal em função da frequência de modulação, tendo-se como parâmetros ajustáveis:

- $S_0 \rightarrow$  constante que engloba  $\beta_T'$ ,  $I_T$ ,  $V_0$ , etc.;
- $\tau_E \rightarrow$  constante de tempo característica do microfone (no nosso caso  $\tau_E \simeq 5ms$ );
- $A_s = l\sqrt{\pi/\alpha_s} \rightarrow$  parâmetro que envolve a espessura da amostra e sua difusividade térmica;
- $\xi = \frac{3R^4\alpha_T T_0}{R_c^2 l^2} \left(\frac{\alpha_s}{\alpha_g}\right)^{1/2} \rightarrow$  parâmetro que depende, dentre outras constantes, do coeficiente de expansão térmica da amostra ( $\alpha_T$ ).

A partir do parâmetro  $A_s$ , pode-se obter a difusividade térmica  $\alpha_s$ , uma vez conhecida a espessura da amostra. Da mesma forma, pode-se tirar o coeficiente de expansão térmica  $\alpha_T$  a partir do valor ajustado de  $\xi$ , uma vez conhecidos os outros parâmetros envolvidos.

### 2.3.3 Dependência da fase do sinal com a frequência de modulação, para incidência traseira

Os experimentos desenvolvidos neste trabalho explorando a fase do sinal fotoacústico, com incidência traseira de luz na amostra, foram realizados utilizando-se a célula aberta descrita na secção anterior.

No caso da difusão térmica predominar, para amostras termicamente grossas ( $S \propto (1/f) \exp(-A_s \sqrt{f})$ ), a fase do sinal fica:

$$\varphi = \varphi_0 - A_s \sqrt{f} \quad (2.13)$$

Já no caso da flexão termoelástica predominar, para amostras termicamente grossas ( $S \propto f^{-1}$ ), a fase do sinal com incidência traseira é dada por:

$$\varphi = \varphi_0 + \arctan \left( \frac{1}{A_s \sqrt{f} - 1} \right) \quad (2.14)$$

Em ambos os casos, a difusividade térmica pode ser obtida a partir do valor ajustado de  $A_s$ , [Leite *et al* 1987, Perondi e Miranda 1987]. No nosso caso, exploramos a expressão 2.14 nos experimentos apresentados no capítulo 4.

## 2.4 Determinação da capacidade térmica por unidade de volume ( $\rho C$ )

No capítulo 4 será apresentado um estudo onde a determinação da capacidade térmica  $\rho C$  tornou-se necessária. Para isto utilizamos um método de subida da temperatura da amostra sob iluminação contínua. Vamos considerar a montagem experimental



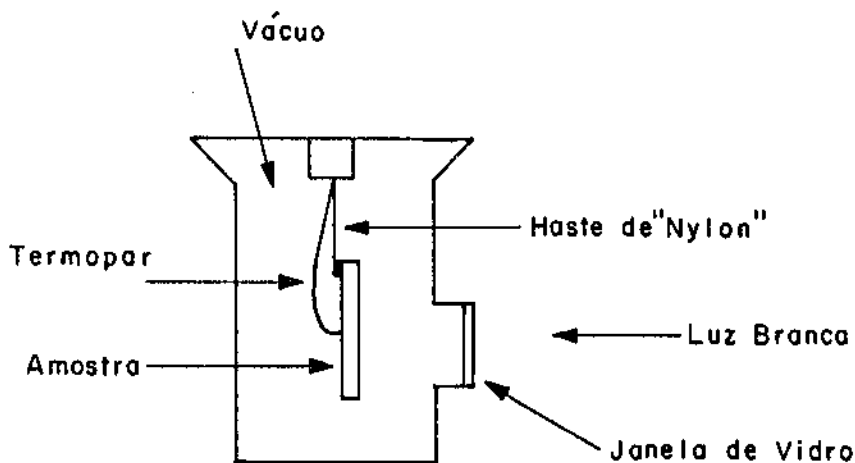


Figura 2.11: Experimento para a determinação de  $\rho C$ .

da figura 2.11. As amostras utilizadas tinham  $2\text{cm} \times 2\text{cm}$  de lados e entre  $100$  e  $200\mu\text{m}$  de espessura, e foram pintadas com uma fina camada de tinta preta para garantir uma boa absorção superficial, bem como tornar conhecida a emissividade  $\epsilon$  ( $\epsilon = 1$ ). Cada amostra foi suspensa adiabaticamente em um Dewar no qual foi estabelecido um vácuo da ordem de  $10^{-3}\text{torr}$ . Através de uma janela de vidro no Dewar iluminou-se a amostra com luz branca. Do lado oposto à iluminação foi colocado um termopar de *Chromel-Alumel*, usando-se pasta térmica para se estabelecer o contacto.

Considerando-se que não haja perdas de calor por condução nem por convecção no arranjo descrito acima, temos que a potência efetivamente aproveitada no aquecimento da amostra ( $dQ/dt$ ) é dada pela diferença entre a potência incidente ( $P_0$ ) e a potência perdida por radiação ( $L$ ):

$$\frac{dQ}{dt} = P_0 - L \quad (2.15)$$

com  $L$  dado por:

$$L = A\epsilon\sigma(T^4 - T_0^4) \quad (2.16)$$

onde  $A$  é a área total da amostra,  $\epsilon$  é a sua emissividade (no caso  $\epsilon = 1$ ),  $\sigma$  é a constante de Stefan-Boltzmann ( $\sigma = 5,67 \times 10^{-12} \text{W/cm}^2 \text{K}^4$ ),  $T$  é a temperatura da amostra e  $T_0$  é a temperatura ambiente (da parede do *Dewar*). Escrevendo-se  $T = T_0 + \Delta T$ , e considerando-se o limite em que  $\Delta T \ll T_0$ , temos:

$$T^4 = (T_0 + \Delta T)^4 = T_0^4 + 4T_0^3\Delta T + \dots \quad (2.17)$$

Substituindo-se a equação 2.17 em 2.16 obtemos:

$$L \simeq 4A\epsilon\sigma T_0^3 \Delta T = \eta \Delta T \quad (2.18)$$

Por outro lado, podemos usar a igualdade  $(dQ/dt) = V\rho C(d\Delta T/dt)$ , onde  $V$  é o volume da amostra, e escrever:

$$V\rho C \frac{d\Delta T}{dt} + \eta \Delta T = P_0 \quad (2.19)$$

A solução da equação diferencial acima, com a condição de contorno  $\Delta T(0) = 0$ , é dada por:

$$\Delta T(t) = \frac{P_0}{\eta} (1 - e^{-t/\tau_s}) \quad (2.20)$$

onde

$$\tau_s = \frac{l\rho C}{8\epsilon\sigma T_0^3} \quad (2.21)$$

sendo  $l$  a espessura da amostra. A capacidade térmica por unidade de volume,  $\rho C$ , pode então ser obtida medindo-se a subida da temperatura em função do tempo, e ajustando os dados com a expressão 2.20. A partir do parâmetro  $\tau_s$  tiramos  $\rho C$  por meio da equação 2.21.

Uma vez atingido o equilíbrio térmico, ou seja,  $L = P$ , a temperatura da amostra fica saturada. Neste ponto, se a luz é interrompida, a temperatura passa a decrescer da forma:

$$\Delta T(t) = \frac{P_0}{\eta} e^{-t/\tau_s} \quad (2.22)$$

onde  $(P_0/\eta)$  é a variação máxima da temperatura na subida.

## 2.5 Medidas de ressonância paramagnética eletrônica

As medidas de ressonância paramagnética eletrônica que serão apresentadas no capítulo 3 foram realizadas num espectrômetro Varian E-12, operando em banda X ( $\sim 9,2GHz$ ). As medidas foram feitas em temperatura ambiente, e foi usada uma cavidade retangular operando no modo  $TE_{102}$ . O campo magnético foi modulado com uma frequência de  $100KHz$  e amplitude de  $40Gauss$ , e a potência da microonda foi de  $5mW$ . A derivada da absorção em relação ao campo magnético ( $d\chi''/dH_0$ ) foi armazenada em função do campo estático  $H_0$  em um microcomputador acoplado ao espectrômetro por meio de uma interface com cartão conversão A/D. O intervalo de aquisição foi calculado de forma que cada espectro fosse armazenado num arquivo com cerca de 500 pontos. A

faixa de varredura normalmente utilizada foi de 0 a  $10K Gauss$ , e o tempo de varredura foi tipicamente de 4 minutos, com constante de tempo de 0,3s.

## 2.6 Detecção fotoacústica de ressonância magnética

No capítulo 5 serão apresentados experimentos envolvendo a detecção fotoacústica de ressonância magnética. Neste tipo de detecção, o calor produzido na amostra devido à absorção de microonda é o responsável pela geração do sinal acústico dentro de uma célula, na qual é acoplado um microfone [Vargas 1982]. Para que o sinal acústico seja produzido é necessário que a microonda incidente tenha sua intensidade modulada. Esta modulação pode ser feita de duas maneiras, conforme será descrito abaixo. O sinal do microfone é amplificado na frequência de modulação da microonda, sendo dispensada a modulação do campo magnético. Assim a curva obtida em função do campo estático  $H_0$  é proporcional à absorção, e não à sua derivada como no caso da detecção convencional.

A figura 2.12 mostra um diagrama de blocos do espectrômetro de ressonância magnética com as modificações para a detecção através do efeito fotoacústico. A principal mudança introduzida é a modulação da intensidade da microonda. Este diagrama ilustra uma forma de se fazer esta modulação, que é aplicando um sinal quadrado tensão na placa refletora da *klystron*. Este sinal quadrado substitui o sinal triangular usado para a geração de microonda no modo de sintonia. A frequência da microonda gerada pela *klystron* depende da tensão aplicada na sua placa refletora, bem como de ajuste mecânico. Aplicando-se o sinal triangular de  $34Hz$ , a microonda passa a ser gerada de forma a varrer uma faixa de frequências, com valor central determinado pela tensão DC e pelo ajuste mecânico da *klystron* (vide figura 2.13(a)). A figura 2.13(b) mostra a curva obtida no osciloscópio do espectrômetro, que tem frequência de varredura horizontal de  $34Hz$  e mostra a potência da microonda refletida no eixo vertical. Quando a frequência central de geração de microonda é mudada de forma a coincidir com a frequência de ressonância da cavidade, a figura 2.13(c) é obtida no osciloscópio. Nela pode-se ver a absorção de microonda pela cavidade. Dessa forma, substituindo-se o sinal triangular

pelo quadrado, a *klystron* passa a gerar microonda em duas frequências discretas, e de forma alternada. Ajustando-se uma destas frequências à frequência de ressonância da cavidade, obtém-se a situação em que a microonda incidente na amostra dentro da cavidade ressonante é modulada em intensidade. A frequência de modulação é determinada pelo sinal quadrado, que também é usado como referência para o amplificador sintonizado.

A figura 2.14 mostra um arranjo experimental, no qual a modulação da microonda é feita de outra forma, ou seja, usando-se um diodo PIN no guia de onda. Este diodo, devidamente polarizado, funciona como uma chave que permite ou impede a passagem de microonda, dependendo da tensão aplicada em uma de suas entradas. Assim a modulação da microonda é obtida aplicando-se um pulso quadrado nesta entrada. A inserção deste diodo no guia de onda é feita por meio de cabos co-axiais. As vantagens do uso do diodo PIN em relação à aplicação da tensão na placa refletora da *klystron* são: a facilidade na operação, a ausência de riscos de danos à *klystron* e a faixa de frequências de modulação em que se pode trabalhar (desde DC até mais de 50MHz).

A célula fotoacústica utilizada nestes experimentos é mostrada na figura 2.15. É formada basicamente por um suporte de teflon para o microfone (Sennheiser, mod. 2280), cuja câmara comunica-se através de um ducto a um tubo de quartzo, que faz o papel de câmara fotoacústica. O tubo de quartzo com a amostra é colocado dentro da cavidade ressonante. A resposta do microfone utilizado em função da frequência de modulação é mostrada na figura 2.9(c).

O sinal proveniente do microfone é analisado em amplificadores sintonizados e tanto sua amplitude quanto sua fase são armazenadas em função do campo magnético estático. Da mesma forma que nos experimentos de ressonância paragnética eletrônica descritos anteriormente, são armazenados arquivos com cerca de 500 pontos para cada espectro.

A grande vantagem da detecção fotoacústica, em relação à detecção convencional

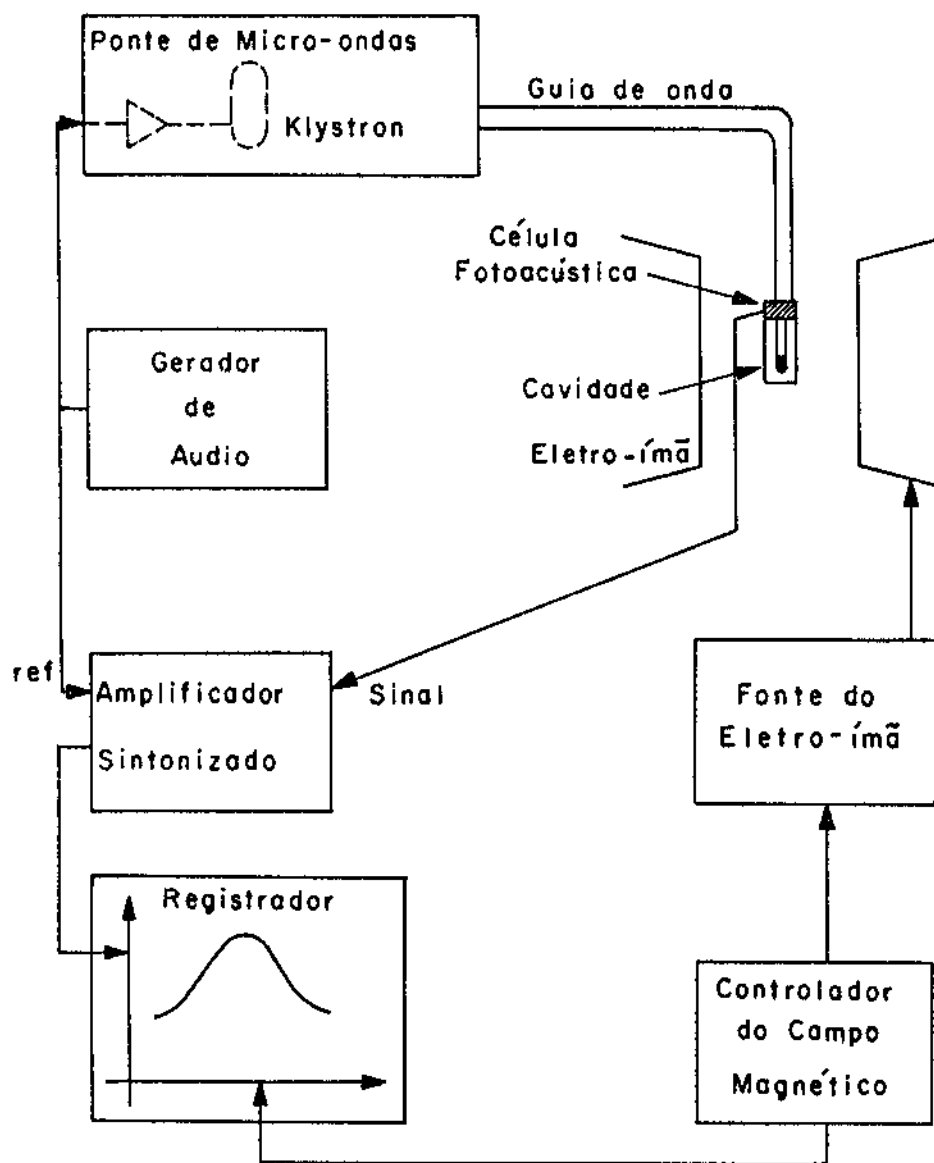
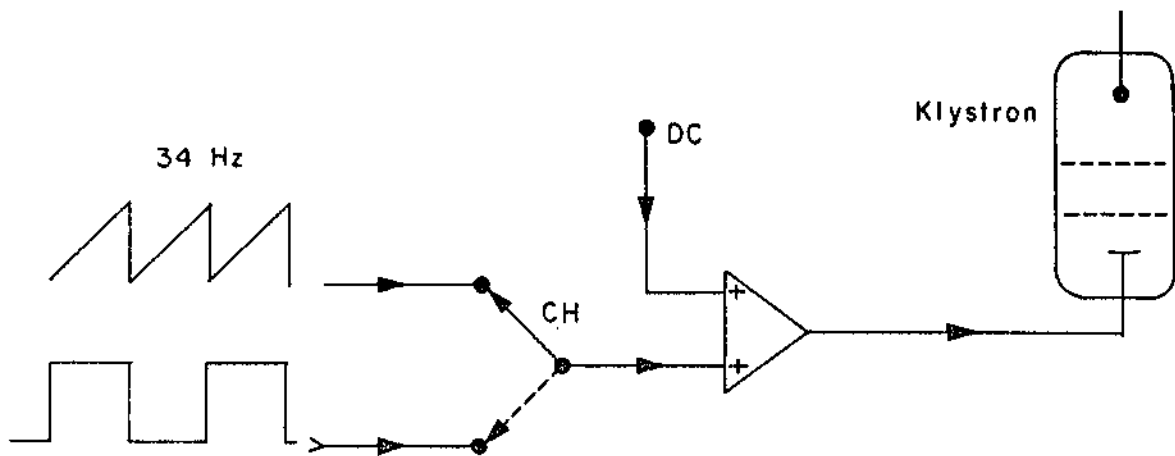
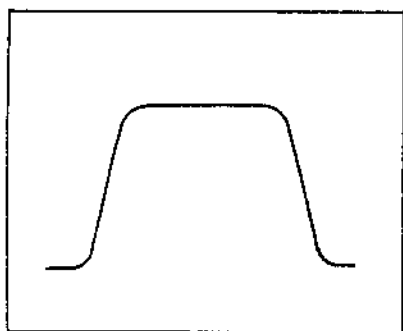


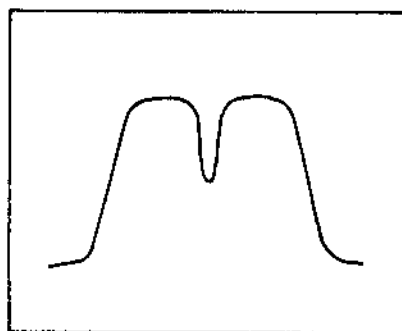
Figura 2.12: Diagrama de blocos do espectrômetro de ressonância magnética, com as modificações para a detecção através do efeito fotoacústico (modulação da intensidade da microonda através da placa refletora da klystron).



(a)



(b)



(c)

Figura 2.13: Modulação da intensidade da microonda através da voltagem aplicada na placa refletora da klystron.

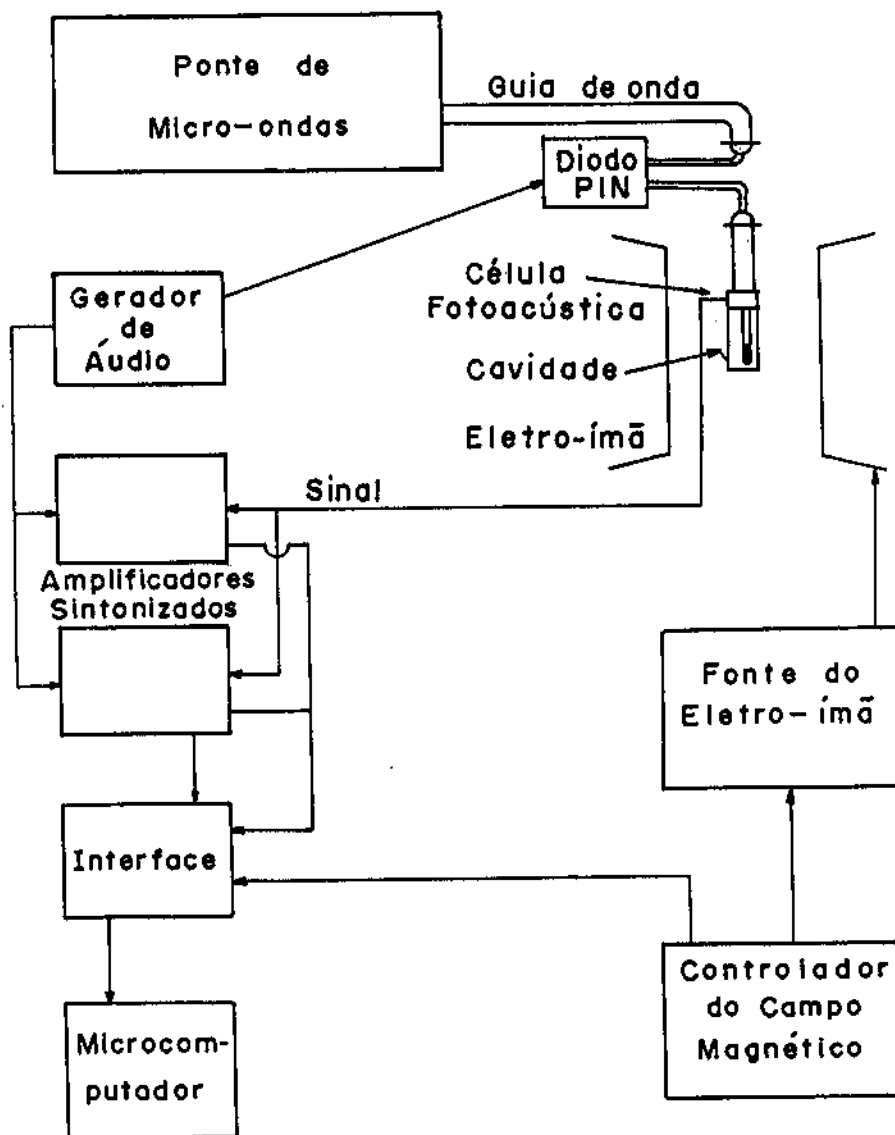


Figura 2.14: Diagrama de blocos do espectrômetro de ressonância magnética, com as modificações para a detecção através do efeito fotoacústico (modulação da intensidade da microonda através do diodo PIN).



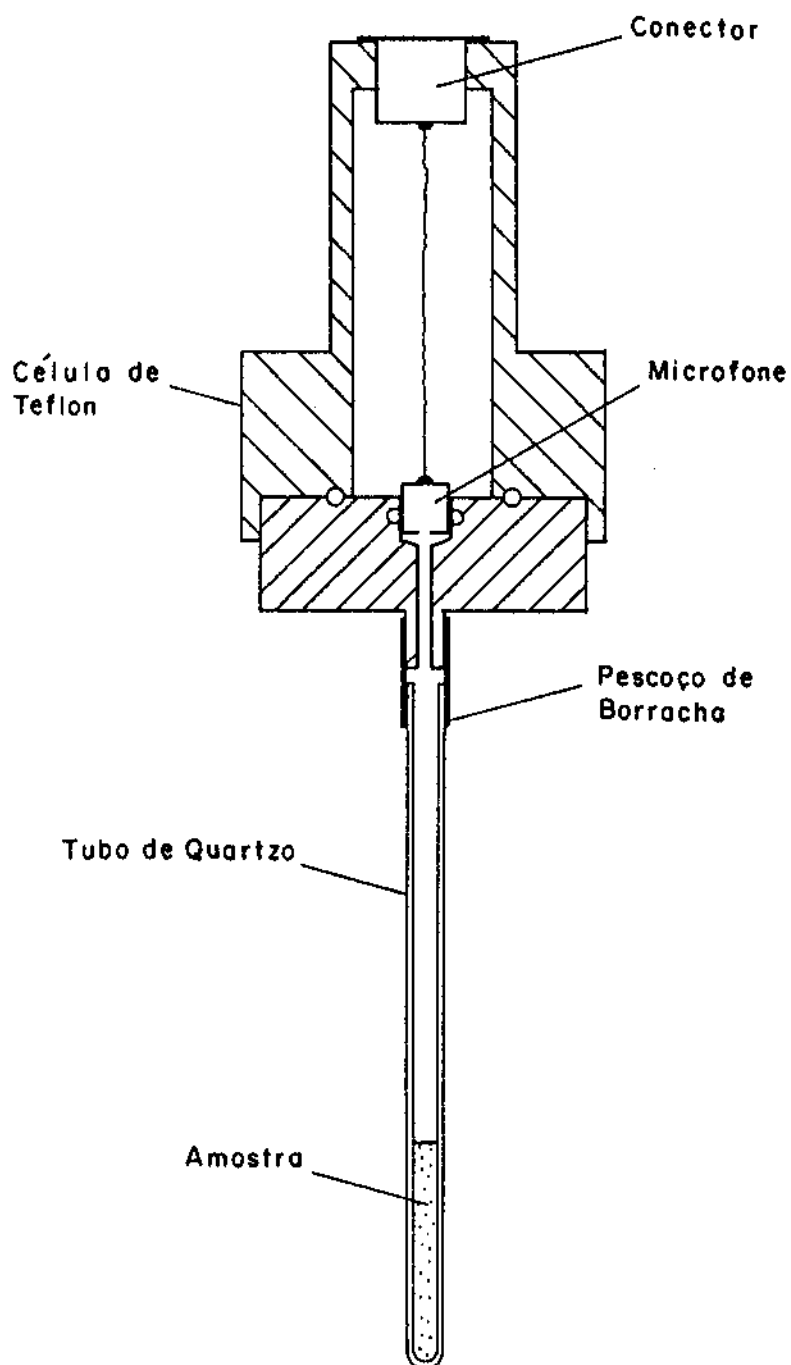


Figura 2.15: Célula fotoacústica usada na detecção de ressonância magnética.

de ressonância magnética, é a possibilidade de se obter o perfil de profundidade de uma amostra, uma vez que através do efeito fotoacústico pode-se medir a fase do sinal, além da sua amplitude. Conforme visto na secção sobre o método de separação de espectros na fase, caso a amostra seja formada de camadas com propriedades distintas de absorção da radiação (no caso, propriedades magnéticas distintas), pode-se separar as contribuições de cada camada por meio da fase do sinal, ou seja, conhecer o perfil de profundidade da amostra. Além disso, por ser uma técnica menos sensível que a detecção convencional, o efeito fotoacústico apresenta vantagem no caso de amostras ferromagnéticas, pois não é necessário o uso de quantidades extremamente pequenas de amostra como no caso convencional.

# Bibliografia

- [Adams e Kirkbright 1977] M. J. Adams, G. F. Kirkbright, *Analyst*, **102**, 281.
- [Ångström 1861] A. J. Ångström, *Annalen der Physik*, **64**, 513.
- [Bento *et al* 1987] A. C. Bento, H. Vargas, M. M. F. Aguiar, L. C. M. Miranda, *Phys. Chem. Glasses*, **28** (3), 127.
- [Cella *et al* 1989] N. Cella, H. Vargas, E. Galembeck, F. Galembeck, L. C. M. Miranda, *J. Polym. Sci. C*, **27**, 313.
- [Cella 1990] N. Cella, Tese de Doutorado, IF-UNICAMP.
- [Cesar *et al* 1984] C. L. César, H. Vargas, J. Pelzl, L. C. M. Miranda, *J. Appl. Phys.*, **55** (10), 3460.
- [Cesar *et al* 1985] C. L. César, H. Vargas, L. C. M. Miranda, *J. Phys. D*, **18**, 599.
- [da Silva *et al* 1988] E. C. da Silva, H. Vargas, A. C. Bento, R. F. Jardim, S. Gama, E. A. Pinheiro, F. Galembeck, *Progress in High Temperature Superconductivity*, Vol.9, World Scientific.
- [Leite *et al* 1987] N. F. Leite, N. Cella, H. Vargas, L. C. M. Miranda, *J. Appl. Phys.*, **61** (8), 3025.
- [Lima *et al* 1987] G. A. R. Lima, M. L. Baesso, Z. P. Arguello, E. C. da Silva, H. Vargas, L. C. M. Miranda, *Phys. Rev. B*, **36** (18), 9812.

- [Marquezini 1990] M. V. Marquezini, Tese de Mestrado, IFGW-UNICAMP.
- [Nery *et al* 1987] J. W. Nery, O. Pessoa Jr., H. Vargas, F. A. M. Reis, A. C. Gabrielli, L. C. M. Miranda, C. A. Vinha, *Analyst*, **112**, 1487.
- [Perondi e Miranda 1987] L. F. Perondi, L. C. M. Miranda, *J. Appl. Phys*, **62** (7), 2955.
- [Pessoa Jr. *et al* 1986] O. Pessoa Jr., C. L. Cesar, N. A. Patel, H. Vargas, C. C. Ghizoni, L. C. M. Miranda, *J. Appl. Phys*, **59**, 1316.
- [Poole 1967] C. P. Poole, *Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*, John Wiley & Sons, New York.
- [Touloukian *et al* 1973] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ro, M. C. Nicolaou, *Thermal Diffusivity*, Plenum, New York.
- [Vargas 1982] H. Vargas, *Photoacoustic Effect: Principles and Applications*, ed. E. Lüscher, P. Korpiun, H. Coufal, R. Tilgner, Vieweg, Braunschweig.
- [Yasa e Amer 1979] Z. Yasa, N. M. Amer, *Topical Meeting on Photoacoustic Spectroscopy*, Ames, WA5.

# Capítulo 3

## Caracterização de propriedades ópticas e térmicas de vidros dopados e quartzo

### 3.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados estudos de vidros dopados e quartzo, usando o efeito fotoacústico e a ressonância paramagnética eletrônica. Na primeira secção serão mostradas medidas de difusividade térmica em amostras de monocristais de quartzo, cristalograficamente orientados, onde é destacada a anisotropia desta propriedade térmica. Na segunda secção é relatado um estudo das propriedades ópticas de vidros *soda-lime-silica* dopados com óxidos da primeira série dos metais de transição (ferro, cobalto e manganês). Neste estudo faz-se uso da espectroscopia fotoacústica, e em particular do método de separação dos espectros na fase, por meio do qual as contribuições dos diferentes íons presentes nas amostras são isoladas. O último estudo apresentado neste capítulo refere-se a medidas de difusividade térmica de vidros *soda-lime-silica* dopados com diferentes concentrações de  $Fe_2O_3$ . A caracterização por ressonância paramagnética eletrônica destes vidros completa esta última secção.

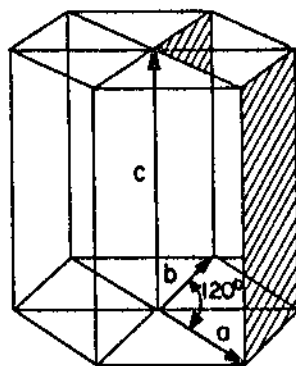


Figura 3.1: Sistema hexagonal do cristal de quartzo.

## 3.2 Difusividade térmica de quartzo e ametista

Nesta secção serão apresentadas medidas da difusividade térmica de quartzo e ametista. No caso de materiais monocristalinos, as propriedades térmicas como a condutividade e difusividade podem apresentar anisotropia, ou seja, podem depender da direção de propagação do calor. As amostras aqui utilizadas foram cortadas a partir de monocristais de quartzo sintético e ametista. Estes cristais têm estrutura hexagonal, com um átomo de silício em cada ponto da rede. A figura 3.1 mostra os eixos cristalinos a, b e c do sistema hexagonal.

As amostras foram orientadas de forma que seus eixos ao longo das espessuras ficassem paralelos ou perpendiculares ao eixo c do cristal. Assim, a difusividade térmica foi determinada nas direções 001 ( $\parallel$  a c) e 100 ( $\perp$  a c) no caso do quartzo sintético, e nas direções 001 ( $\parallel$  a c) e 110 ( $\perp$  a c) no caso da ametista.

Nestas medidas foi utilizada a técnica dos dois feixes descrita no capítulo 2, e a condição de absorção superficial foi garantida com a colocação das folhas de alumínio

Amostra	Orientação hkl	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Valor Medido $\alpha_s$ (305K) ( $10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$ )	Valor da Literatura $\alpha_s$ (305K) ( $10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$ )
Quartzo    c	001	750	54	-55
Quartzo $\perp$ c	100	1050	28	30
Ametista    c	001	495	27	-
Ametista $\perp$ c	110	465	19	-

Tabela 3.1: *Difusividade térmica do quartzo e da ametista em função da orientação cristalográfica da amostra.*

com óleo, uma vez que as amostras são transparentes à radiação incidente (luz branca). A temperatura da amostra foi monitorada durante as medidas com um termopar de *Chromel-Alumel*, e manteve-se em torno de 305K. As medidas foram realizadas nas frequências de modulação entre 10 e 30Hz, uma vez que a difusão térmica é o mecanismo predominante nesta faixa de frequências (verificação feita a partir da amplitude do sinal traseiro).

A tabela 3.1 resume os resultados obtidos, além de fornecer as espessuras das amostras e os valores tabelados na literatura para o caso do quartzo [Touloukian *et al*]. Os resultados apresentados são a média dos valores obtidos nas diferentes frequências de modulação usadas. Nota-se a concordância entre os resultados e a literatura no caso do quartzo, e que em ambos os casos a anisotropia térmica é observada.

### 3.3 Vidros *soda-lime-silica* dopados com $Fe_2O_3$ , $CoO$ e $MnO_2$

Nesta secção será relatado um estudo das propriedades ópticas de vidros *soda-lime-silica* dopados com óxidos da primeira série dos metais de transição (ferro, cobalto e manganês). O objetivo da introdução dos óxidos metálicos no vidro é a obtenção de filtros ópticos, uma vez que os íons destes metais dentro do vidro têm bandas intensas de absorção no visível e ultravioleta [Tomozawa e Doremus 1977]. Isto se deve à forte interação da camada eletrônica  $3d$  com o campo ligante da estrutura do vidro.

As amostras foram preparadas a partir de um vidro *soda-lime-silica* comercial, que é composto de 72% de  $SiO_2$ , 18% de  $CaO$  e 10% de  $Na_2O$ . Este vidro base foi pulverizado, e em seguida misturado com os óxidos metálicos numa certa percentagem em peso. A mistura foi então refundida a  $1260^\circ C$  durante 3 horas. Em seguida foi dado o choque térmico a  $550^\circ C$ , temperatura em que foi feito o recozimento das amostras por 6 horas. Para as medidas de espectroscopia fotoacústica as amostras foram cortadas na forma de discos com  $5mm$  de diâmetro e  $1,5mm$  de espessura. Para as medidas de ressonância paramagnética eletrônica as amostras foram trituradas. Aqui será apresentado o estudo de duas amostras: uma com 0,01% de  $Fe_2O_3$  e 0,4% de  $CoO$  e a outra com 0,01% de  $Fe_2O_3$  e 0,4% de  $MnO_2$ . Na verdade, o óxido de ferro já se encontra como impureza do vidro base, na concentração de 0,01%. Assim, somente os óxidos de cobalto e manganês foram introduzidos na preparação destes vidros.

A tabela 3.2 mostra a configuração eletrônica e as transições responsáveis pelas principais bandas de absorção no visível, para os íons do ferro, cobalto e manganês no vidro [Tomozawa e Doremus 1977]. Os íons  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ , que não constam na tabela, também podem estar presentes no vidro, mas o  $Fe^{2+}$  não apresenta bandas no visível, enquanto que para o  $Mn^{2+}$ , as bandas até hoje observadas são extremamente fracas e só se fazem presentes em vidros produzidos em condições favoráveis de redução.

Os espectros fotoacústicos foram obtidos usando-se a montagem experimental



Íon	Configuração eletrônica	Transição	Banda de absorção (nm)
$Fe^{3+}$	$3d^5$	${}^6\Gamma_1 \rightarrow {}^4\Gamma_4(G)$	660
		${}^6\Gamma_1 \rightarrow {}^4\Gamma_5(G)$	550
		${}^6\Gamma_1 \rightarrow {}^4\Gamma_3(G)$	430
		${}^6\Gamma_1 \rightarrow {}^4\Gamma_5(D)$	380
$Co^{2+}$	$3d^7$	${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_4(P)$	640
			590
			540
$Mn^{3+}$	$3d^4$	${}^5\Gamma_3 \rightarrow {}^6\Gamma_5$	470

Tabela 3.2: Principais bandas de absorção óptica no visível provocadas pelos íons do ferro, cobalto e manganês no vidro.

descrita no capítulo 2. A amplitude e a fase do sinal foram armazenadas em função do comprimento de onda, e a frequência de modulação utilizada foi de  $100Hz$ . O espectro da amostra com cobalto, mostrado nas figuras 3.2 e 3.3, revela a presença do pico de absorção do  $Fe^{3+}$  em  $380nm$ , bem como os três picos do  $Co^{2+}$  em  $540$ ,  $590$  e  $640nm$ . Entretanto, verificou-se uma diferença de fase entre a absorção do  $Fe^{3+}$  e a do  $Co^{2+}$ . Com base nisto, o método de separação dos espectros na fase foi empregado com o intuito de isolarmos as duas contribuições espectrais. Fazendo-se a projeção do sinal fotoacústico nos diferentes ângulos de fase, conforme descrito no capítulo 2, isolamos o espectro de absorção do  $Fe^{3+}$  no ângulo de  $167^\circ$  (vide figura 3.2). A contribuição do  $Co^{2+}$  foi isolada no ângulo de  $15^\circ$ , como pode ser visto na figura 3.3.

O mesmo procedimento foi adotado com relação à amostra com manganês, e a banda devida ao  $Mn^{3+}$  centrada em  $470nm$ , que em princípio ficava superposta à do  $Fe^{3+}$ , foi resolvida através da projeção do espectro no ângulo de fase de  $42^\circ$  (vide figura 3.4). Devemos notar que as outras bandas do  $Fe^{3+}$  não foram resolvidas em nenhum dos dois casos. Isto deve-se provavelmente ao fato delas serem pouco intensas e bastante largas. Estas bandas, entretanto, foram observadas recentemente através da

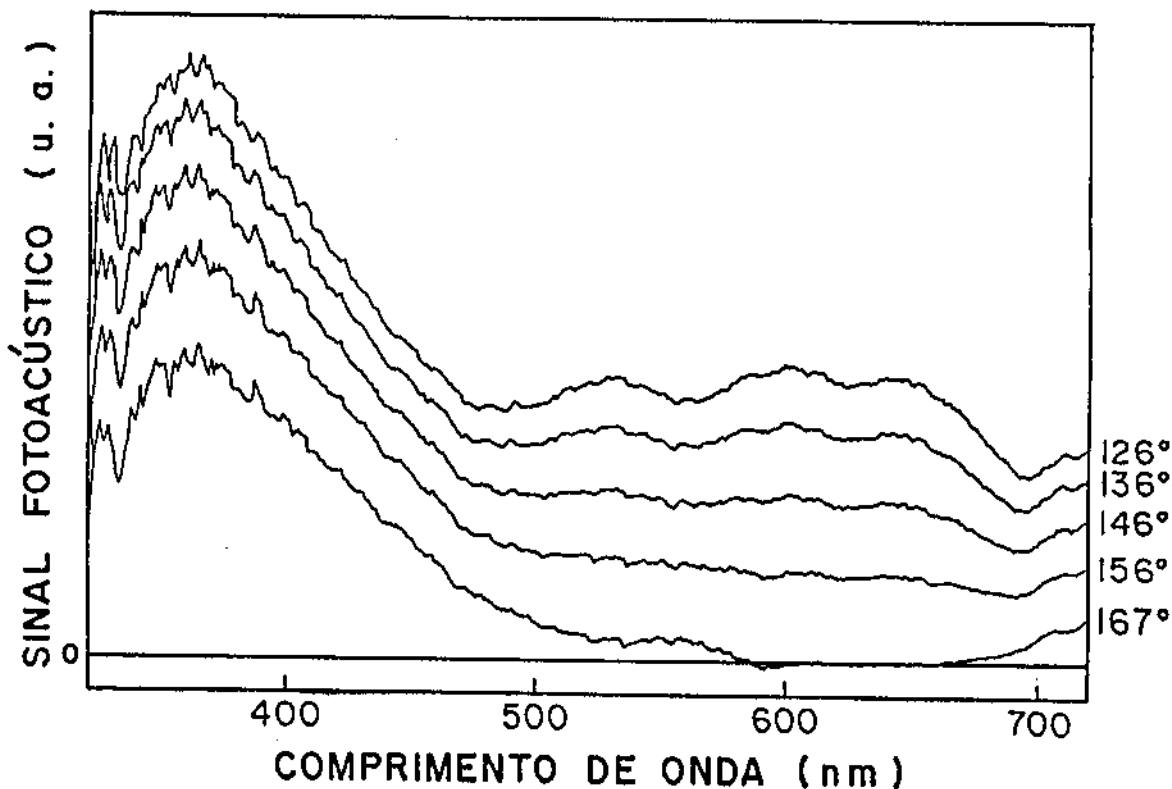


Figura 3.2: *Projeção do sinal fotoacústico em vários ângulos de fase: vidro soda-lime-silica dopado com 0,01% de  $Fe_2O_3$  e 0,4% de  $CoO$ . No ângulo de 167° isola-se o espectro do  $Fe^{3+}$ .*

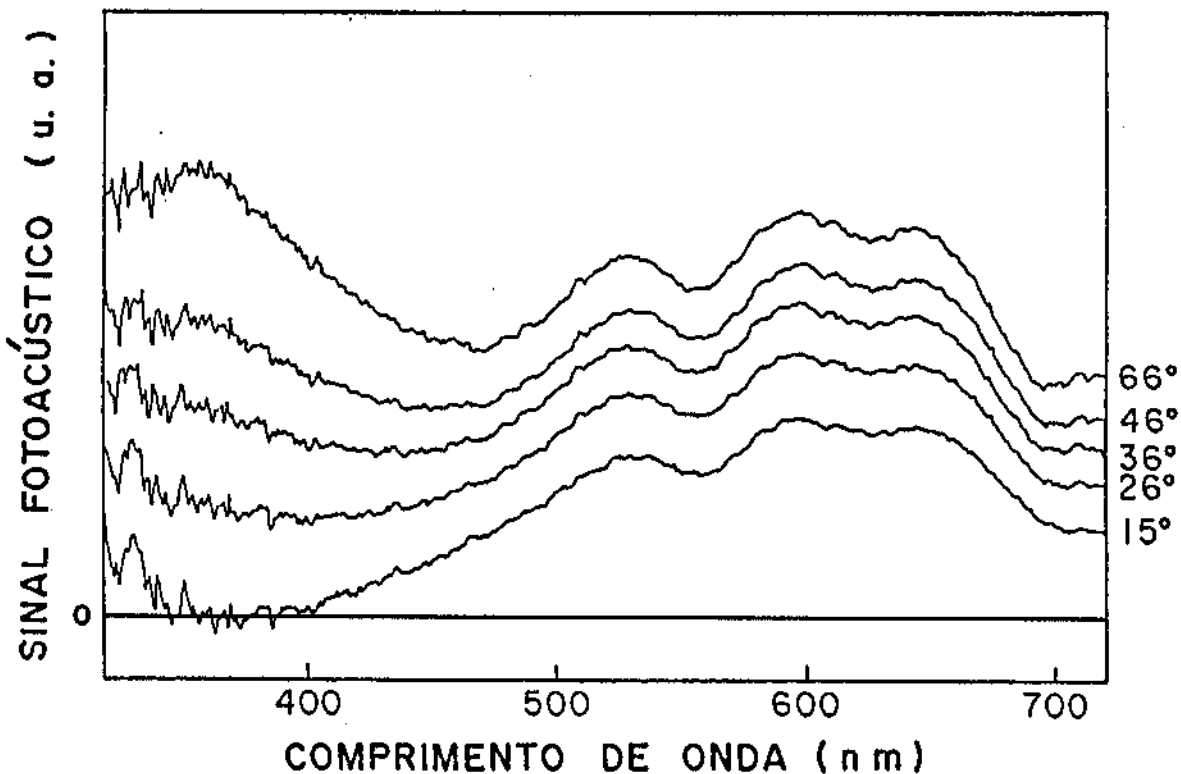


Figura 3.3: Projeção do sinal fotoacústico em vários ângulos de fase: vidro soda-lime-silica dopado com  $0,01\%$  de  $Fe_2O_3$  e  $0,4\%$  de  $CoO$ . No ângulo de  $15^\circ$  isola-se o espectro do  $Co^{2+}$ .

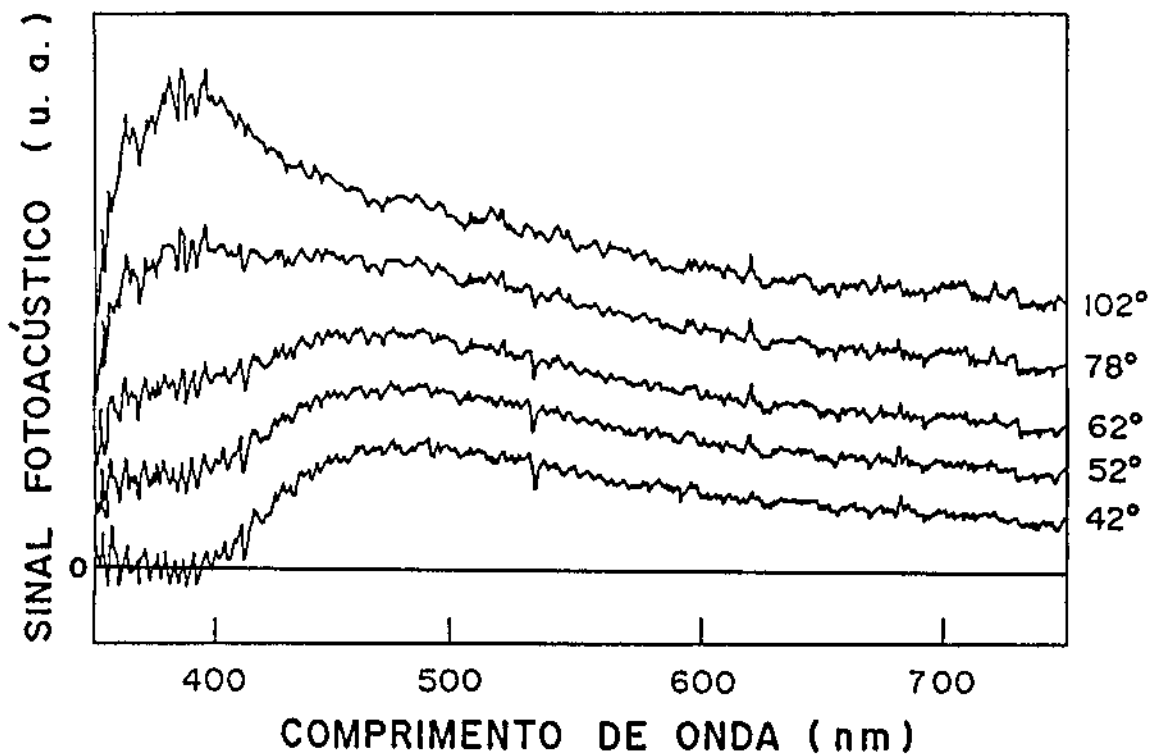


Figura 3.4: *Projeção do sinal fotoacústico em vários ângulos de fase: vidro soda-lime-silica dopado com 0,01% de  $Fe_2O_3$  e 0,4% de  $MnO_2$ . No ângulo de  $42^\circ$  isola-se o espectro do  $Mn^{3+}$ .*

espectroscopia fotoacústica em vidros de metafosfato de ferro [Baesso 1990].

Paralelamente às medidas fotoacústicas, foram tirados espectros de ressonância paramagnética eletrônica destas amostras. Na amostra com cobalto só foi observada uma linha estreita em  $g = 4,3$  ( $H_0 \approx 1,5K Gauss$ ), que é atribuída ao  $Fe^{3+}$  [Castner *et al* 1960]. O  $Co^{2+}$  só é observado em baixas temperaturas, menores que  $20K$ , pois em temperaturas mais altas observa-se um rápido alargamento da linha. Já o espectro da amostra com manganês, mostrado na figura 3.5, apresenta uma linha larga

em torno de  $g = 2,0$ , sobre a qual estão superpostas seis linhas. Este espectro é típico do  $Mn^{2+}$  em vidros silicatos e boratos, e as seis linhas resultam da interação hiperfina que ocorre no íon (spin nuclear igual a  $5/2$ ). A linha em  $g = 4,3$  deve-se ao  $Fe^{3+}$ , mas pode também ser atribuída em parte ao  $Mn^{2+}$ , uma vez que este íon possui a mesma configuração eletrônica do  $Fe^{3+}$ , podendo apresentar linha de absorção em  $g = 4,3$  [Tomozawa e Doremus 1977].

### 3.3.1 Determinação dos tempos de relaxação térmica

Voltando a discutir a diferença de fase entre as absorções do  $Fe^{3+}$  e  $Co^{2+}$  ( $Mn^{3+}$ ), devemos notar que a distribuição espacial destes íons é homogênea, e não na forma de camadas isoladas em profundidade. Assim, esta diferença de fase deve-se principalmente à diferença entre os tempos de relaxação não radiativa destes íons. Na tentativa de determinarmos estes tempos de relaxação, fizemos medidas da fase do sinal em função da frequência de modulação, nos picos de absorção de cada íon, com a finalidade de ajustarmos estes dados à expressão teórica da fase, deixando o tempo de relaxação como parâmetro. Primeiramente, entretanto, verificamos a dependência da amplitude do sinal com a frequência para nos certificarmos do mecanismo predominante na geração do sinal. A figura 3.6 mostra esta dependência para a amostra com cobalto, em  $590nm$ . Da figura vemos que o sinal decresce com  $f^{-1,1}$ . O mesmo comportamento foi verificado para os outros três conjuntos de medidas: amostra com cobalto em  $380nm$ , amostra com manganês em  $380$  e  $470nm$ .

Tomando-se as expressões gerais para o sinal fotoacústico, obtidas a partir de absorção óptica segundo a lei de Beer, dadas pelas equações 1.10 e 1.29, para os modelos de difusão térmica e expansão térmica, respectivamente, e fazendo-se os limites de amostra termicamente grossa ( $a_s l > 1$ ), suporte de alumínio ( $b \gg 1$ ) e baixo coeficiente de absorção óptica ( $\beta l \ll 1$ ) (limites em que se enquadra a nossa situação experimental), verifica-se que o comportamento do sinal com a frequência de modulação é do tipo:  $f^{-1,5}$  para difusão térmica e  $f^{-1}$  para expansão térmica. Dessa forma, concluímos que

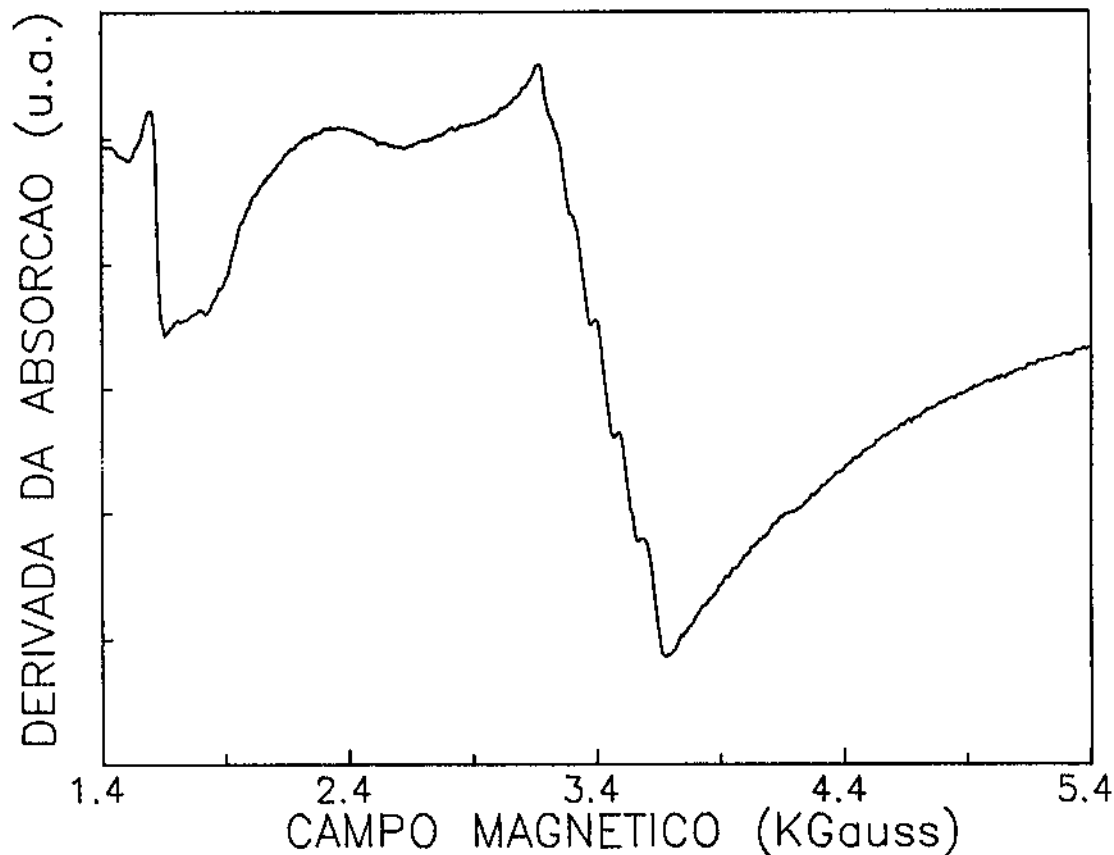


Figura 3.5: *Espectro de ressonância paramagnética eletrônica do vidro soda-lime-silica dopado com 0,01% de  $Fe_2O_3$  e 0,4% de  $MnO_2$ . O espectro é característico do  $Mn^{2+}$  em vidros silicatos e boratos.*

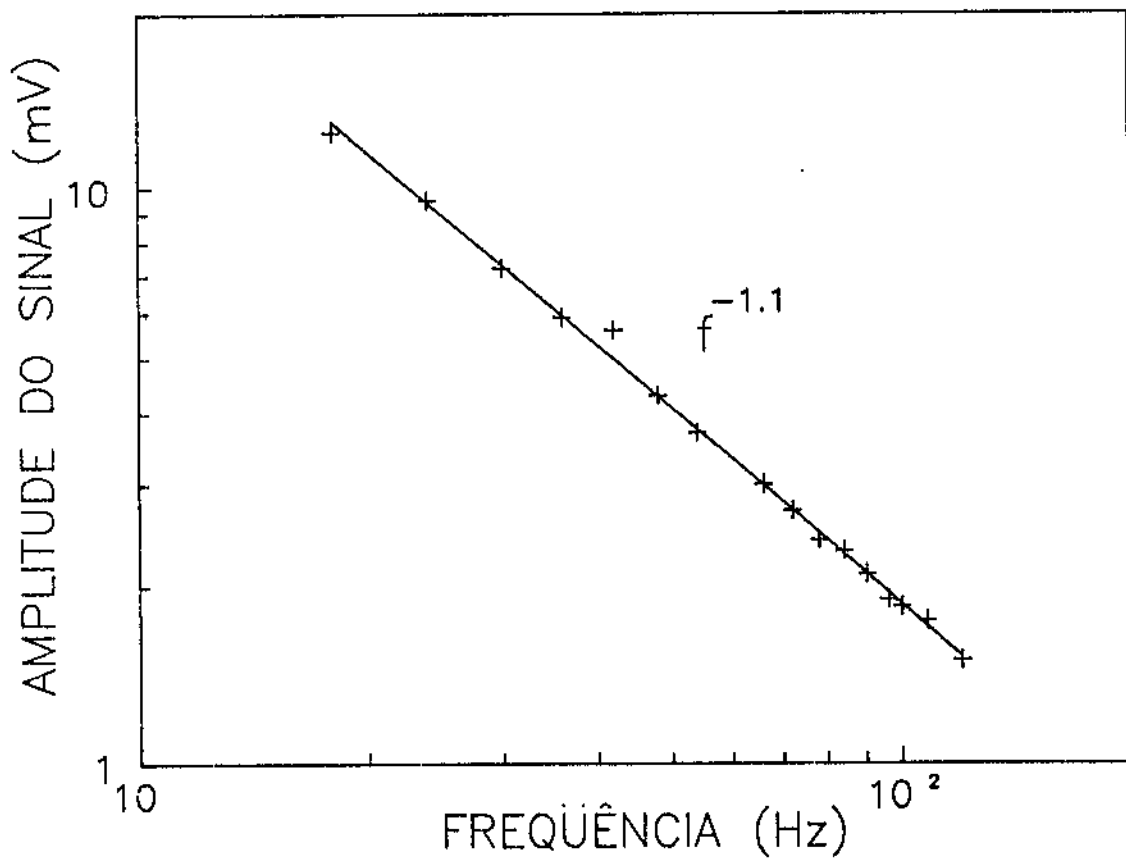


Figura 3.6: Amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação: vidro soda-lime-silica dopado com 0,01% de  $Fe_2O_3$  e 0,4% de  $CoO$ , em 590nm.

Amostra	Íon	$\lambda$ (nm)	$\tau$ (ms)	$\tau_\beta$ (ms)
0,4% de $CoO$	$Fe^{3+}$	380	2,3	0,33
	$Co^{2+}$	590	5,3	0,17
0,4% de $MnO_2$	$Fe^{3+}$	380	2,5	0,35
	$Mn^{3+}$	470	3,1	0,31

Tabela 3.3: Tempo de relaxação térmica e tempo característico de difusão térmica para os íons  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Mn^{3+}$  no vidro soda-lime-silica.

o mecanismo predominante neste caso é a expansão térmica. Daí, ajustamos os dados pela expressão da fase extraída da equação 1.29, considerando o termo de relaxação lenta e os limites acima, que é dada por:

$$\varphi = \varphi_0 - \arctan(\omega\tau) - \arctan\left(\frac{1}{(2\omega\tau_\beta)^{\frac{1}{2}} - 1}\right) \quad (3.1)$$

onde  $\tau_\beta = \frac{1}{\beta^2\alpha}$  é chamado tempo característico de difusão térmica.

Os dados da fase, nos quatro casos citados acima, foram ajustados pela expressão 3.1, deixando como parâmetros ajustáveis  $\varphi_0$ ,  $\tau$  e  $\tau_\beta$ . A figura 3.7 mostra os pontos experimentais e a curva ajustada (linha contínua) para a amostra de cobalto em 590nm. A tabela 3.3 resume os resultados destes ajustes. Nota-se a concordância entre os tempos de relaxação encontrados para o  $Fe^{3+}$  nas duas amostras, bem como os valores diferenciados para os tempos de relaxação dos outros dois íons. Por outro lado, os valores de  $\tau_\beta$  obtidos não apresentam confiabilidade, pois este é um parâmetro de ajuste pouco sensível, ou seja, grandes variações no parâmetro produzem pouca diferença no valor da fase.



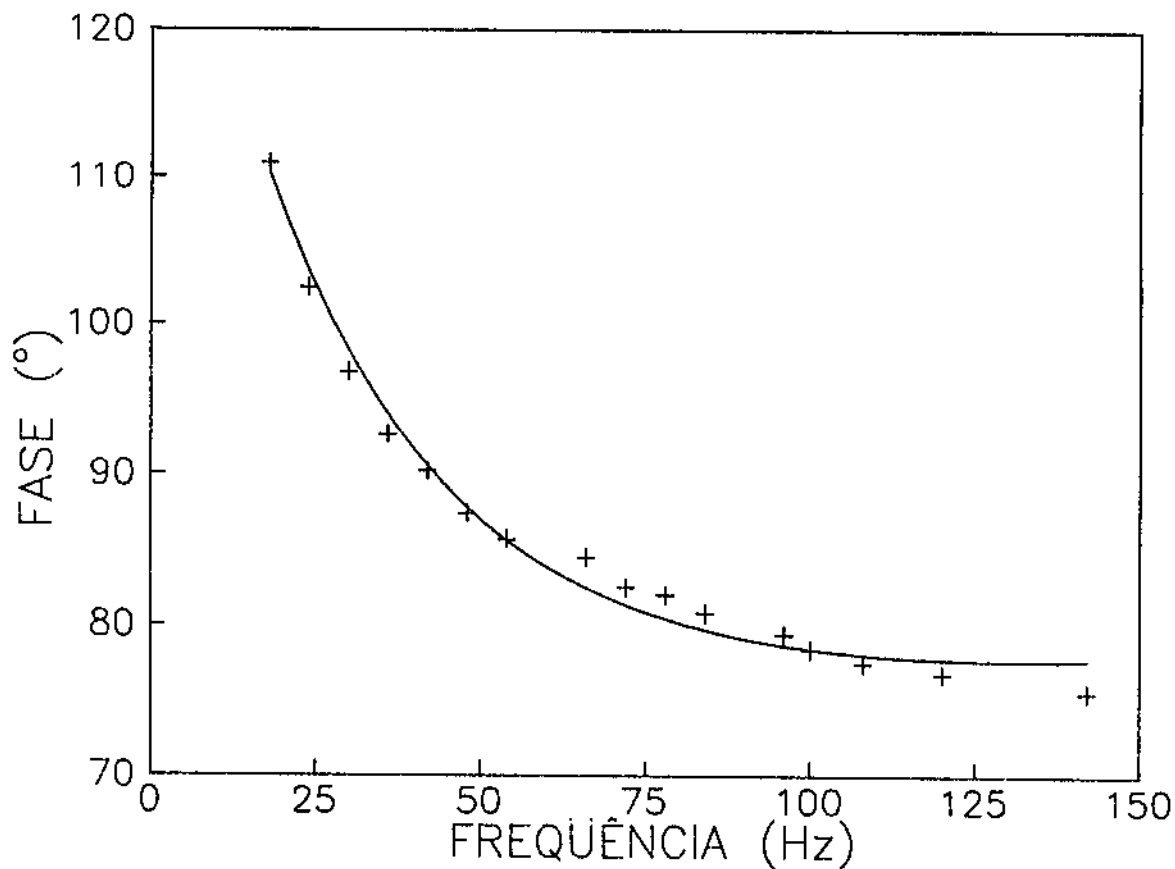


Figura 3.7: Fase do sinal fotoacústico em função da freqüência de modulação: vidro soda-lime-silica dopado com 0,01% de  $Fe_2O_3$  e 0,4% de  $CoO$ , em 590nm.

### 3.4 Vidros *soda-lime-silica* dopados com diferentes concentrações de $Fe_2O_3$

Nesta secção serão mostradas medidas de difusividade térmica e de ressonância paramagnética eletrônica dos vidros *soda-lime-silica* dopados com várias concentrações de  $Fe_2O_3$ . As amostras aqui estudadas foram preparadas pelo mesmo método descrito na secção anterior. As percentagens em peso de óxido de ferro usadas na dopagem foram: 1%, 2%, 4%, 6% e 8%. Além destas amostras, o vidro base refundido também foi medido. Para as medidas de difusividade térmica as amostras foram cortadas na forma de discos com cerca de 8mm de diâmetro e aproximadamente 400 $\mu$ m de espessura. Já na ressonância paramagnética eletrônica as amostras foram medidas na forma de pó (trituradas).

#### 3.4.1 Determinação da difusividade térmica

A difusividade térmica destas amostras foi obtida usando-se a técnica dos dois feixes, e foram utilizadas freqüências de modulação entre 8 e 12Hz (de 1 em 1Hz), dando origem a conjuntos com cinco medidas cada. A absorção superficial de radiação foi assegurada com a colocação das folhas de alumínio e óleo, e para cada amostra este procedimento de colocação do alumínio e medida do sinal e fase foi repetido três vezes. Assim, para cada amostra foram obtidos três conjuntos com cinco medidas cada. A partir destes dados fêz-se a média da difusividade térmica, bem como o cálculo da barra de erro. A tabela 3.4 mostra os resultados e as espessuras das amostras medidas. Na figura 3.8 está o gráfico da difusividade térmica em função da concentração de  $Fe_2O_3$ . Nota-se que a difusividade cresce inicialmente com o aumento de  $Fe_2O_3$ , saturando para concentrações acima de cerca de 4%, conforme indica a linha contínua na figura 3.8, que é um ajuste dos dados por uma expressão do tipo:  $\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha[1 - \exp(-c/c_0)]$ , onde  $c$  é a concentração do dopante.

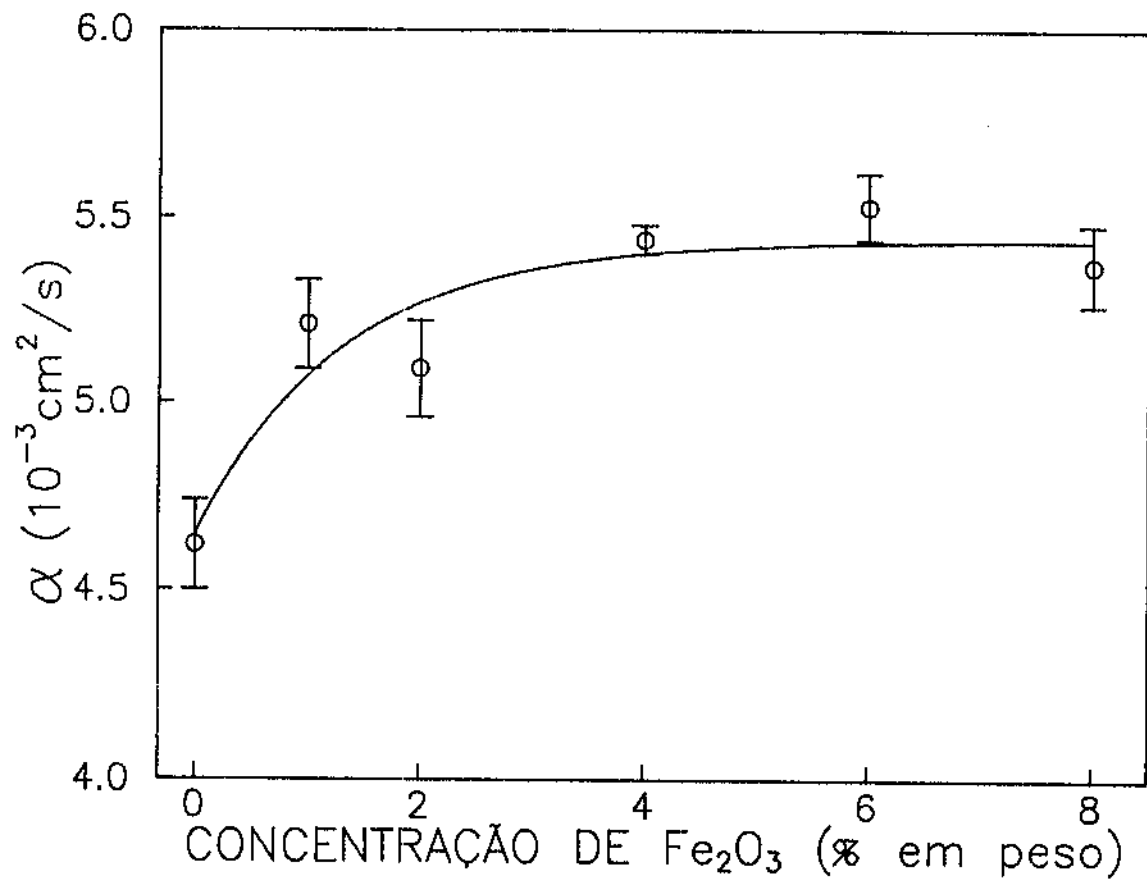


Figura 3.8: Difusividade térmica do vidro soda-lime-silica dopado com diferentes concentrações de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Amostra	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	$\alpha_s$ ( $10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$ )
Base	325	4,6
1% de $\text{Fe}_2\text{O}_3$	365	5,2
2% de $\text{Fe}_2\text{O}_3$	340	5,1
4% de $\text{Fe}_2\text{O}_3$	410	5,4
6% de $\text{Fe}_2\text{O}_3$	405	5,5
8% de $\text{Fe}_2\text{O}_3$	370	5,4

Tabela 3.4: Difusividade térmica do vidro soda-lime-silica dopado com diferentes concentrações de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### 3.4.2 Medidas de ressonância paramagnética eletrônica

A figura 3.9 mostra os espectros de ressonância paramagnética eletrônica das amostras com 1%, 4% e 8% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O espectro da amostra com 1% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  revela uma linha em  $g = 4,3$  ( $H_0 \approx 1,5\text{KGauss}$ ), além de linhas com  $g \approx 7,5$  e  $g \approx 2,0$ . Este espectro é típico do  $\text{Fe}^{3+}$ , em baixas concentrações, em vidros silicatos e boratos [Castner *et al* 1960, Wickman *et al* 1965, Loveridge e Parke 1971]. À medida que a concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aumenta, surge uma estrutura larga e cada vez mais intensa em torno de  $g = 2,0$ , como pode ser visto nas curvas 3.9(b) e (c).

O  $\text{Fe}^{3+}$  pode entrar de três formas no vidro: como formador da estrutura do vidro, substituindo um átomo de silício, ficando cercado por quatro átomos de oxigênio numa simetria tetraédrica; como balanceador de carga, ocupando os interstícios da estrutura do vidro; e na forma de óxido remanescente. Vamos chamar estes três sítios de *A*, *B* e *C*, respectivamente. O  $\text{Fe}^{3+}$  no sítio *C* tem fator  $g = 2,0$ , uma vez que o íon está formando o óxido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . No sítio *B*, o íon  $\text{Fe}^{3+}$  também deve exibir fator  $g$  em torno de 2,0, uma vez que este sítio apresenta alta simetria na distribuição de cargas da vizinhança. Por outro lado, o sítio *A* é o responsável pelas linhas com alto valor de

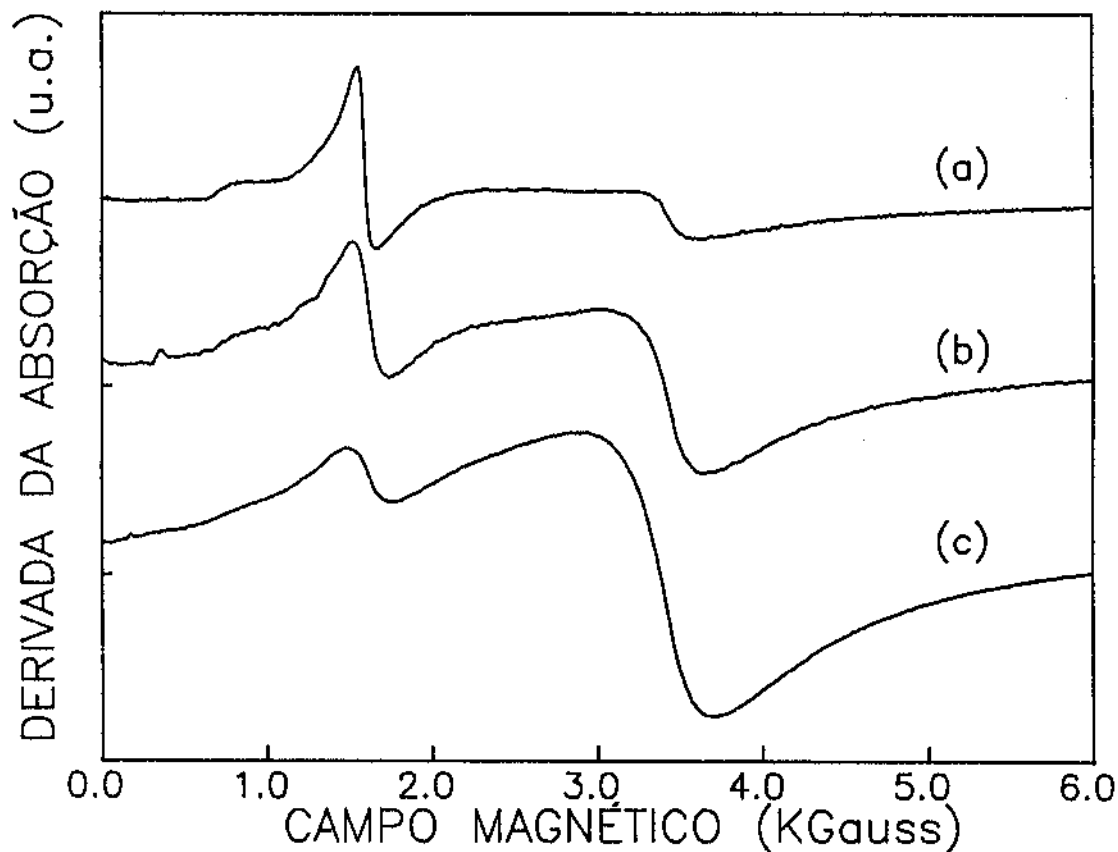


Figura 3.9: Espectros de ressonância paramagnética eletrônica de vidros soda-lime-silica dopados com  $Fe_2O_3$ : (a) 1% de  $Fe_2O_3$ ; (b) 4% de  $Fe_2O_3$ ; (c) 8% de  $Fe_2O_3$ .

$g$  [Castner *et al* 1960], particularmente a linha de  $g = 4,3$ , conforme será discutido na secção seguinte.

Analisando a estrutura em torno de  $g = 2,0$  para as amostras de 4% a 8% de  $Fe_2O_3$ , verificamos através do ajuste por curvas Lorentzianas, a presença de duas linhas centradas em  $g = 2,0$ : uma linha estreita (com semi-largura a meia altura entre 300 e 400 *Gauss*), e outra linha larga (com semi-largura a meia altura entre 900 e 1100 *Gauss*). A linha estreita é atribuída ao sítio *B*, e a linha larga ao sítio *C*, uma vez que o  $Fe^{3+}$  neste tipo de sítio caracteriza-se por forte interação dipolar.

A partir do ajuste, obtivemos além da semi-largura de linha e do campo central (a partir do qual tiramos o fator  $g$ ), a amplitude da linha de ressonância. Tendo-se a semi-largura de linha ( $\Delta H_0$ ) e a amplitude ( $A$ ), podemos estimar a área sob a curva de ressonância, que em primeira aproximação é proporcional a  $A\Delta H_0$ . A área sob a curva de ressonância é proporcional ao número de íons  $Fe^{3+}$  no sítio em consideração. Normalizando-se esta área pela massa da amostra e pela amplitude do sinal de uma amostra padrão de DPPH, e chamando-se esta quantidade de intensidade da linha, temos que a intensidade de cada linha é proporcional à concentração de  $Fe^{3+}$  no correspondente sítio. Para o sítio *A*, usamos a linha de  $g = 4,3$  para o cálculo da intensidade, uma vez que as outras linhas são menos intensas, além da linha em torno de  $g = 2,0$  ficar superposta às linhas dos sítios *B* e *C* para concentrações acima de 4%.

A figura 3.10 mostra as intensidades das linhas correspondentes aos três sítios em função da concentração de  $Fe_2O_3$ . Nota-se que a linha do sítio *A* tem sua intensidade crescente até a concentração de cerca de 4%, saturando em seguida, enquanto que para os outros dois sítios a intensidade continua crescendo na faixa de 4% a 8%. Comparando a intensidade das linhas na figura 3.10 com a figura 3.8, podemos concluir que o principal responsável pelas mudanças observadas na difusividade térmica com a dopagem, é o íon  $Fe^{3+}$  entrando em posições substitucionais ao silício na estrutura do vidro. Além do comportamento semelhante entre a intensidade da linha do sítio *A* com a difusividade térmica, pode-se ver que apesar do aumento na concentração de  $Fe^{3+}$  nos sítios *B* e *C*, não é observada mudança no valor da difusividade para amostras com mais de 4% de

$Fe_2O_3$ .

### 3.4.2.1 Previsão do fator $g$ efetivo para o $Fe^{3+}$ no vidro

Vamos considerar a Hamiltoniana eletrônica dada pela equação 1.53. Nesta Hamiltoniana, os dois primeiros termos referem-se ao átomo na ausência do campo cristalino, e dão origem aos níveis de energia do átomo livre. Desconsiderando os termos  $\mathcal{H}_{S-S}$ ,  $\mathcal{H}_{HF}$  e  $\mathcal{H}_Q$ , ficamos com:

$$\mathcal{H} = V_1 + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + 2\beta \vec{H}_0 \cdot \vec{S} \quad (3.2)$$

onde o último termo acima é a energia Zeeman. A energia de interação com o campo cristalino,  $V_1$ , pode ser separada em:

$$V_1 = V_{1,0} + V_{dist} \quad (3.3)$$

onde  $V_{1,0}$  representa a interação dos elétrons com um campo cristalino cúbico regular, e  $V_{dist}$  as distorções deste campo. Reescrevendo a equação 3.2, temos:

$$\mathcal{H} = V_{1,0} + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + V_{dist} + 2\beta \vec{H}_0 \cdot \vec{S} \quad (3.4)$$

onde os termos foram colocados em ordem decrescente de grandeza, de forma que ao usarmos teoria de perturbação na solução do problema, devemos primeiramente resolver o termo  $V_{1,0}$ , e em último lugar o termo Zeeman.

A configuração eletrônica do  $Fe^{3+}$  é  $3d^5$ , de forma que seu estado fundamental é  ${}^6S_{5/2}$ , tendo portando momento angular orbital igual a zero ( $L = 0$ ), e momento

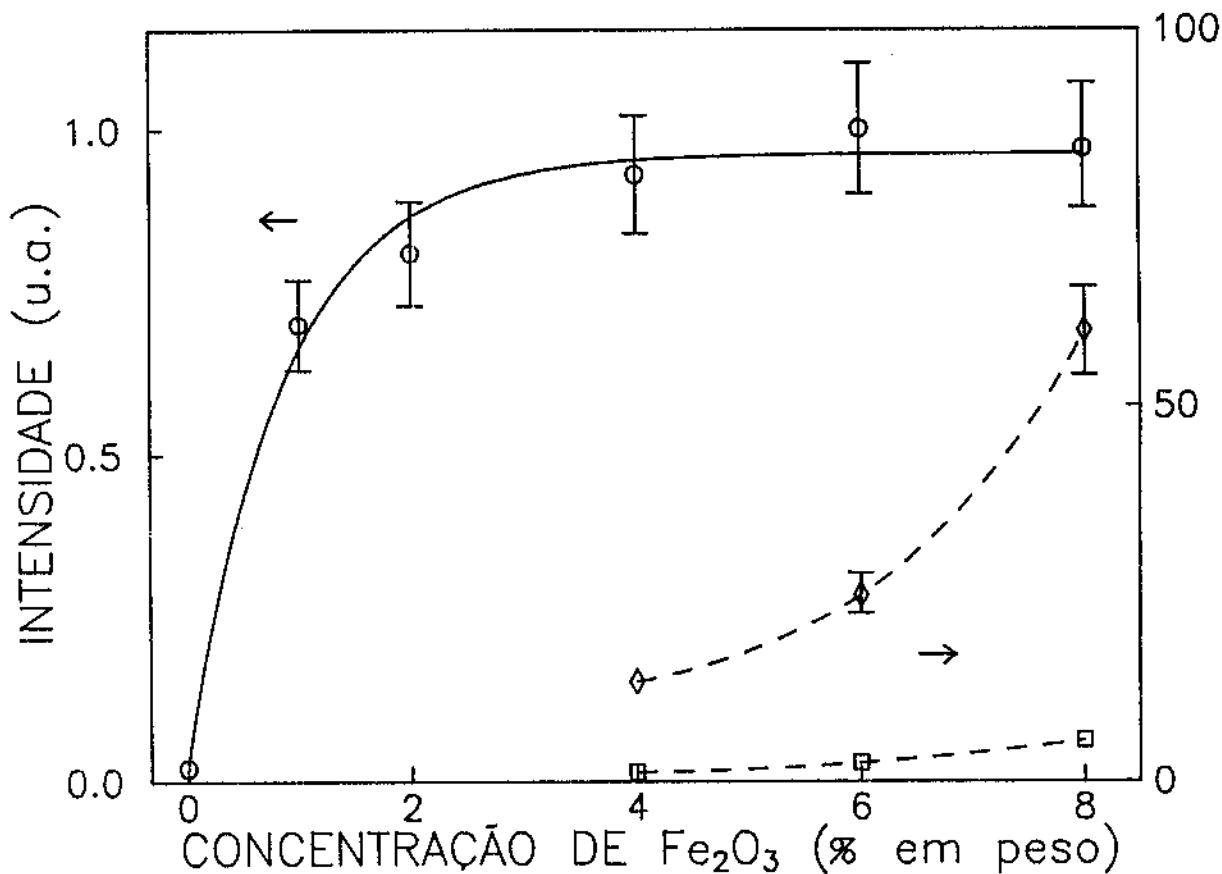


Figura 3.10: Intensidade das linhas de ressonância paramagnética eletrônica do vidro soda-lime-silica, em função da concentração de  $Fe_2O_3$ : linha em  $g = 4,3$  (círculos), linha estreita em  $g = 2,0$  (quadrados) e linha larga em  $g = 2,0$  (losangos). A curva contínua representa o ajuste da intensidade da linha em  $g = 4,3$  pela expressão:  $I = I_0 + \Delta I [1 - \exp(-c/c_0)]$ , onde  $c$  é a concentração do dopante.



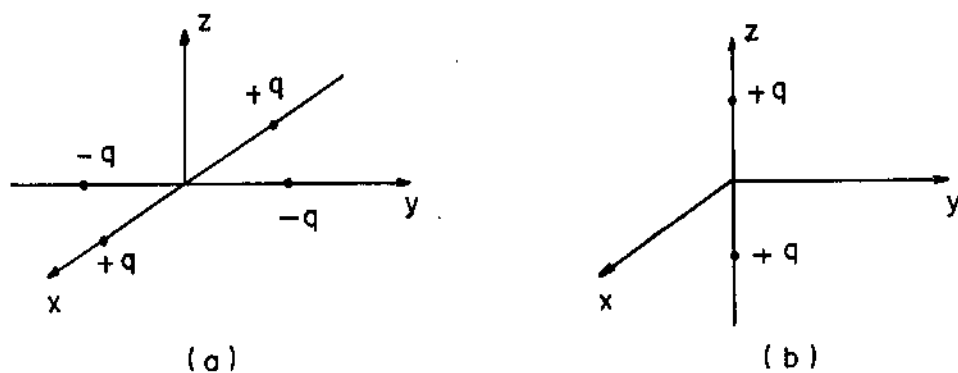


Figura 3.11: Arranjo de cargas representando as distorções do campo cristalino: (a) distorção rômbrica; (b) distorção axial.

angular de spin igual a  $5/2$  ( $S = 5/2$ ). Como  $L = 0$ , a aplicação dos dois primeiros termos da Hamiltoniana acima ( $V_{10}$  e  $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ ) não altera os auto-estados do íon, que continuam sendo os auto-estados de momento angular total  $J$ , degenerados em energia no subespaço de  $J = 5/2$ . Assim, resta analisarmos neste subespaço a Hamiltoniana [Castner *et al* 1960, Wickman *et al* 1965]:

$$\mathcal{H} = V_{dist} + 2\beta \vec{H}_0 \cdot \vec{S} \quad (3.5)$$

Vamos considerar dois tipos de distorção do campo cristalino cúbico: uma no plano  $xy$ , chamada de distorção rômbrica, e outra ao longo do eixo  $z$  do cristal, chamada de distorção axial. A distorção rômbrica é aquela que pode ser representada pela superposição da distribuição de cargas da figura 3.11(a) à distribuição cúbica regular, onde o íon  $Fe^{3+}$  é colocado na origem do sistema de coordenadas. Para a distorção axial, uma ou mais cargas devem ser superpostas ao longo do eixo  $z$ , conforme a figura 3.11(b).

O potencial gerado por estas distribuições de cargas num ponto  $(r, \theta, \varphi)$ , nas proximidades da origem, pode ser dado por [Slichter 1990]:

$$V_{dist} = \sum_{l,m} C_{lm} r^l Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (3.6)$$

Devido à simetria da distribuição de cargas, a soma acima só tem termos não nulos para  $l > 2$ , e para  $r \ll d$ , onde  $d$  é a distância típica das cargas à origem, somente os termos de  $l = 2$  são necessários para representar o potencial. Escrevendo a expressão do potencial em coordenadas cartesianas, encontramos:

$$V_{dist} = A(x^2 - y^2) + B(3z^2 - r^2) \quad (3.7)$$

No subespaço de  $J = 5/2$ , a Hamiltoniana de distorção acima é escrita em termos dos elementos de matriz:

$$\langle JM_J | V_{dist} | JM'_J \rangle = A \langle JM_J | x^2 - y^2 | JM'_J \rangle + B \langle JM_J | 3z^2 - r^2 | JM'_J \rangle \quad (3.8)$$

Podemos reescrever os elementos de matriz acima, fazendo-se uso do teorema de Wigner-Eckart [Cohen *et al* 1977], uma vez que o potencial  $V_{dist}$  é uma combinação linear de tensores de segunda ordem [Slichter 1990]:

$$\begin{aligned} A \langle JM_J | x^2 - y^2 | JM'_J \rangle &= E \langle JM_J | J_x^2 - J_y^2 | JM'_J \rangle \\ B \langle JM_J | 3z^2 - r^2 | JM'_J \rangle &= D \langle JM_J | J_z^2 - \frac{1}{3} J^2 | JM'_J \rangle \end{aligned} \quad (3.9)$$

Finalmente, chegamos à expressão para a Hamiltoniana de distorção:

$$V_{dist} = D(J_z^2 - \frac{1}{3}J^2) + E(J_z^2 - J_y^2) \quad (3.10)$$

Assumindo que os valores de  $(D\hbar^2)$  e  $(E\hbar^2)$  sejam bem maiores que a energia Zeeman, podemos diagonalizar a Hamiltoniana dada pela expressão 3.10 no subespaço de  $J = 5/2$ , e em seguida aplicar a Hamiltoniana Zeeman como perturbação. As constantes  $D$  e  $E$  estão relacionadas com  $A$  e  $B$  da expressão do potencial, e dependem das cargas e das distâncias destas à origem do sistema de coordenadas, ou seja, dependem da natureza da distorção do campo cristalino cúbico. Assim, vamos chamar  $D$  e  $E$  de constantes de distorção axial e rômica, respectivamente. Os valores destas constantes influenciarão no desdobramento dos níveis de energia, e por conseguinte nos valores  $g$  efetivos. Assim, vamos escrever a Hamiltoniana de distorção em termos da razão  $D/E$ , e diagonalizá-la para todos os possíveis valores desta razão. Para cada valor de  $D/E$  serão calculados os novos auto-estados, e nestes aplicada a Hamiltoniana Zeeman, considerando o campo magnético externo  $\vec{H}_0$  na três direções cristalinas, obtendo-se daí os valores de  $g_x$ ,  $g_y$  e  $g_z$  efetivos.

$$H_{dist} = \frac{V_{dist}}{E} = \frac{D}{E}(J_z^2 - \frac{1}{3}J^2) + (J_z^2 - J_y^2) \quad (3.11)$$

Esta Hamiltoniana pode ser escrita na forma matricial, no subespaço de  $J = 5/2$ , da seguinte forma:

$$H_{dist} = \begin{matrix} & \begin{matrix} | + \frac{5}{2} \rangle \\ | + \frac{3}{2} \rangle \\ | + \frac{1}{2} \rangle \\ | - \frac{1}{2} \rangle \\ | - \frac{3}{2} \rangle \\ | - \frac{5}{2} \rangle \end{matrix} \\ \begin{matrix} \langle + \frac{5}{2} | \\ \langle + \frac{3}{2} | \\ \langle + \frac{1}{2} | \\ \langle - \frac{1}{2} | \\ \langle - \frac{3}{2} | \\ \langle - \frac{5}{2} | \end{matrix} & \begin{matrix} \frac{25D}{4E} & 0 & \sqrt{10} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{9D}{4E} & 0 & 3\sqrt{2} & 0 & 0 \\ \sqrt{10} & 0 & \frac{1D}{4E} & 0 & 3\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 3\sqrt{2} & 0 & \frac{1D}{4E} & 0 & \sqrt{10} \\ 0 & 0 & 3\sqrt{2} & 0 & \frac{9D}{4E} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{10} & 0 & \frac{25D}{4E} \end{matrix} \end{matrix}$$

A matriz acima pode ser diagonalizada num computador para todos os valores

Energia (unidade de $E\hbar^2$ )	$ +\frac{5}{2}\rangle$	$ +\frac{3}{2}\rangle$	$ +\frac{1}{2}\rangle$	$ -\frac{1}{2}\rangle$	$ -\frac{3}{2}\rangle$	$ -\frac{5}{2}\rangle$
12,9496	0,5947	0,0000	0,6299	0,0000	0,4996	0,0000
12,9496	0,0000	0,4996	0,0000	0,6299	0,0000	0,5947
4,6705	-0,7395	0,0000	0,1847	0,0000	0,6474	0,0000
4,6705	0,0000	-0,6474	0,0000	-0,1847	0,0000	0,7395
-8,8702	-0,3155	0,0000	0,7544	0,0000	-0,5756	0,0000
-8,8702	0,0000	-0,5756	0,0000	0,7544	0,0000	-0,3155

Tabela 3.5: Auto-energias e coeficientes dos auto-estados da Hamiltoniana de distorção de campo cúbico. Razão  $D/E = 1$ .

possíveis de  $D/E$ , tendo como saída os auto-valores e os coeficientes dos seis novos auto-vetores, em relação à base de auto-estados de  $J = 5/2$ . Na verdade, devido à simetria da Hamiltoniana com relação ao parâmetro  $D/E$ , basta fazermos esta razão variar entre 0 e 2 que todas as configurações possíveis de distorção são obtidas. Fazendo-se a diagonalização, verificamos que os seis auto-estados degenerados dão lugar a três dubletos, separados por energias da ordem de algumas vezes  $D\hbar^2$  e  $E\hbar^2$ . Na tabela 3.5 estão representadas as energias e os coeficientes dos auto-estados para a razão  $D/E = 1$ , onde podem ser vistos os pares de estados com a mesma energia. Na figura 3.12 está ilustrada esta quebra de degenerescência.

Aplicando-se a Hamiltoniana Zeeman, para uma dada direção do campo magnético externo  $\vec{H}_0$ , no subespaço de cada dubleto, e igualando a diferença de energia entre os dois estados na presença do campo magnético a  $g\beta H_0$ , encontramos o fator  $g$  efetivo para o dubleto e a direção em questão ( $x$ ,  $y$  ou  $z$ ). Fazendo-se isto para as três direções, para os três dubletos, e para os valores de  $D/E$  entre 0 e 2, encontramos os gráficos da figura 3.13. Neles estão representados todos os possíveis valores de  $g$  efetivo, para todas as possíveis distorções de campo cristalino cúbico.

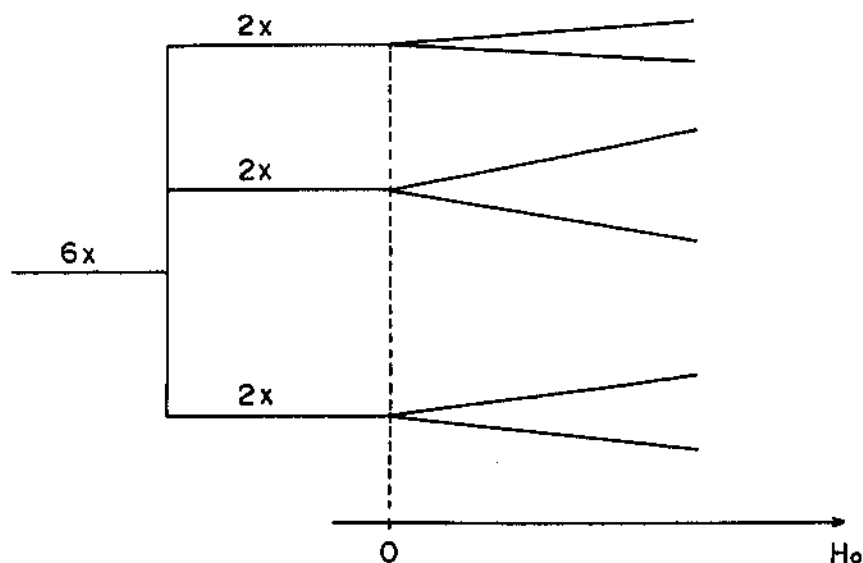


Figura 3.12: Diagrama ilustrando a remoção parcial da degenerescência do sexteto do  $Fe^{3+}$ , pela distorção do campo cristalino, dando origem a três dubletos.

A partir da figura 3.13, podemos procurar valores da razão  $D/E$  que apresente o conjunto de valores  $g$  observado nos espectros de ressonância paramagnética eletrônica. A partir desta conexão com o experimento, podemos inferir sobre qual o tipo de distorção de campo cristalino que o íon  $Fe^{3+}$  está presenciando. Para  $D/E = 0$ , isto é,  $D = 0$  e  $E \neq 0$ , verifica-se que o dubleto intermediário apresenta fator  $g$  isotrópico igual a 4,3 ( $g_x = g_y = g_z$ ). Esta previsão já tinha sido feita por Castner *et al* [Castner *et al* 1960], considerando o caso particular de  $D = 0$  e  $E \neq 0$ . Entretanto, com esta distorção, para os outros dois dubletos são previstos valores de  $g < 1$ , cujas linhas, apesar de terem sido exaustivamente procuradas por nós, não foram observadas. Há uma outra razão  $D/E$  para a qual a linha de  $g = 4,3$  também é prevista, ou seja, para  $D/E \simeq 1,3$  o gráfico do dubleto inferior mostra a previsão dos seguintes fatores  $g$ :  $g_x = 7,6$ ,  $g_y = 1,9$  e  $g_z = 4,3$ . Como todas as orientações do campo magnético com relação aos eixos cristalinos são possíveis, uma vez que o vidro só tem simetria local, devemos esperar linhas de ressonância que vão desde o menor até o maior valor de  $g$ , ponderadas em intensidade pelas devidas probabilidades de orientação (espectro de pó). Assim, o

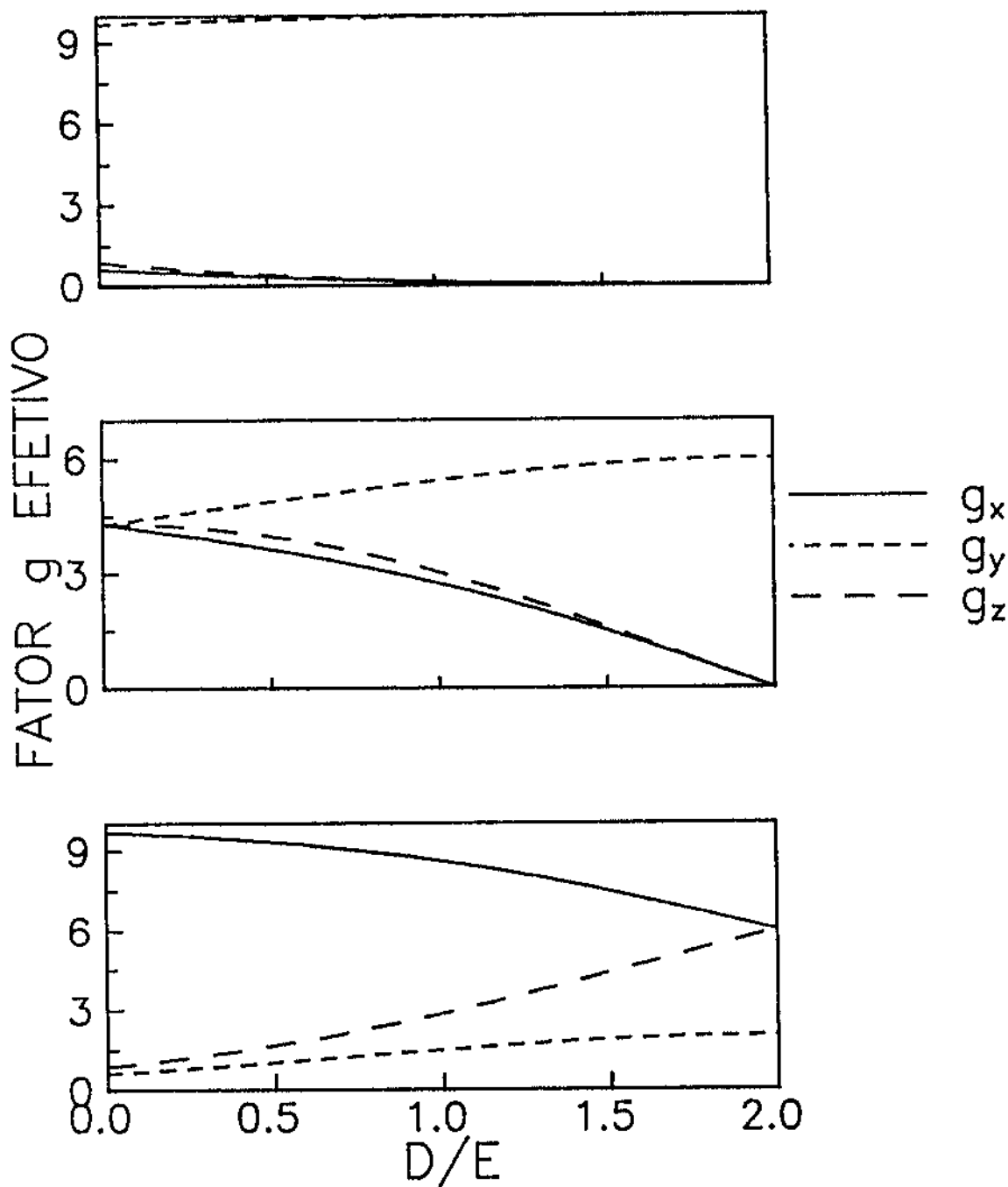


Figura 3.13: Fator  $g$  efetivo para os três dubletos do  $Fe^{3+}$  em função da razão de distorção do campo cristalino ( $D/E$ ).

espectro obtido para baixas concentrações de  $Fe_2O_3$  fica bem explicado a partir desta razão de distorção  $D/E$ . Uma outra alternativa para a descrição do espectro do  $Fe^{3+}$  na estrutura do vidro, é a existência simultânea dos dois tipos de sítios discutidos acima, o que explicaria a linha fina e relativamente intensa em  $g = 4,3$ , que tem dificuldade em ser descrita somente por meio do espectro de pó.

### 3.5 Conclusões

Neste capítulo apresentamos o estudo de vidros *soda-lime-silica* dopados com óxidos de ferro, cobalto e manganês, além da difusividade anisotrópica do quartzo e da ametista.

Usamos a técnica dos dois feixes, que forneceu a difusividade térmica do quartzo e ametista, além do vidro dopado com diferentes concentrações de  $Fe_2O_3$ . No primeiro caso, a anisotropia desta propriedade térmica foi observada, e os valores obtidos para o quartzo sintético concordaram muito bem com os encontrados na literatura.

Usando a espectroscopia fotoacústica, aliada ao método de separação dos espectros na fase, pudemos identificar os íons  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Mn^{3+}$ , e separar as suas contribuições espectrais, para amostras de vidro *soda-lime-silica* dopadas com dois diferentes íons. Nestas mesmas amostras, o  $Mn^{2+}$  foi identificado pela ressonância paramagnética eletrônica, mostrando a importância do uso de mais de uma técnica no estudo de materiais. Deve-se ressaltar ainda a importância da separação dos espectros na fase do sinal, que é uma característica da espectroscopia fotoacústica, no caso da absorção do  $Mn^{3+}$  em  $470nm$ , que a princípio não fica resolvida, uma vez que é superposta à absorção do  $Fe^{3+}$  em  $380nm$ . Finalizando o estudo destas amostras, foram determinados os tempos de relaxação térmica dos íons  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Mn^{3+}$ , que são os principais responsáveis pela diferença de fase do sinal entre os seus picos de absorção.

No caso dos vidros com  $Fe_2O_3$ , as medidas com a técnica dos dois feixes revela-

ram um aumento na difusividade térmica com a dopagem, até atingir a saturação num valor cerca de 20% acima daquele do vidro base, para as amostras com concentração de  $Fe_2O_3$  acima de 4%. As medidas de ressonância paramagnética eletrônica monitoraram os diferentes sítios ocupados pelo  $Fe^{3+}$  em função da concentração. A partir da intensidade das linhas destes sítios foi possível estabelecer uma correlação entre a concentração de  $Fe^{3+}$  na estrutura do vidro e a difusividade térmica, indicando que o íon neste sítio é o principal responsável pela mudança na propriedade térmica. Além disto, com a diagonalização da Hamiltoniana de distorção do campo cristalino cúbico foi possível fazer a previsão do fator  $g$  efetivo, para todas as possíveis distorções, e encontrar uma razão de distorção  $D/E$  que explique qualitativamente o espectro de ressonância paramagnética eletrônica do vidro *soda-lime-silica* com baixa concentração de  $Fe^{3+}$ .



# Bibliografia

- [Baesso 1990] M. L. Baesso, Tese de Doutorado, IF-UNICAMP.
- [Castner *et al* 1960] T. Castner Jr., G. S. Newell, W. C. Holton, C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, **32** (3), 668.
- [Cohen *et al* 1977] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantum Mechanics*, Vol. 2, John Wiley & Sons, New York.
- [Loveridge e Parke 1971] D. Loveridge, S. Parke, *Phys. Chem. Glasses*, **12** (1), 19.
- [Slichter 1990] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin.
- [Tomozawa e Doremus 1977] M. Tomozawa, R. H. Doremus, *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 12, Academic Press, New York.
- [Touloukian *et al*] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, M. C. Nicolaou, *Thermal Diffusivity*, Plenum, New York.
- [Wickman *et al* 1965] H. H. Wickman, M. P. Klein, D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.*, **42** (6), 2113.

# Capítulo 4

## Difusividade térmica efetiva em amostras de duas camadas

### 4.1 Introdução

Neste capítulo será apresentado um modelo de difusividade térmica efetiva para amostras compostas de duas camadas em série, onde as propriedades térmicas das camadas são distintas ( $\alpha_i$  e  $k_i$ ). Em seguida este modelo será aplicado a três conjuntos de amostras, cada um formado por várias combinações de espessuras de duas camadas específicas, a saber: vidro com *mylar* (Teraftalato de Polietileno), alumínio com tinta, e Polietileno de Alta Densidade (*HDPE*) com Cloreto de Polivinila (*PVC*). A difusividade térmica de cada amostra é determinada usando-se as técnicas descritas no capítulo 2, e em seguida os valores obtidos são ajustados pelo modelo de difusividade térmica efetiva apresentado, tendo-se como variável a razão entre a espessura de uma das camadas e a espessura total da amostra, que representa a proporção de cada camada na composição.

A importância do modelo para a difusividade térmica efetiva aqui apresentado, repousa no fato de muitos sistemas poderem ser descritos em termos de duas cama-

das, onde as propriedades térmicas de apenas uma destas camadas são conhecidas. Neste caso, determinando-se a difusividade térmica do sistema composto, pode-se chegar às propriedades da outra camada usando-se o modelo de difusividade térmica efetiva. Por outro lado, conhecendo-se a difusividade e condutividade térmica de dois materiais dados, pode-se obter um material composto com a difusividade térmica desejada, escolhendo-se a proporção adequada das espessuras das camadas. Este é o caso de filmes poliméricos formados por várias camadas, obtidos por processos de coextrusão.

## 4.2 Modelo para a difusividade térmica efetiva

A difusividade térmica de um dado material é dada por:

$$\alpha = \frac{k}{\rho C} \quad (4.1)$$

onde  $k$  é a condutividade térmica,  $\rho$  é a densidade e  $C$  é o calor específico a pressão constante.

Consideremos agora o sistema composto de duas camadas mostrado esquematicamente na figura 4.1, consistindo do material 1 com espessura  $l_1$  e do material 2 com espessura  $l_2$ , tendo ambos a mesma secção transversal  $A$ . Seja  $l = l_1 + l_2$  a espessura total da amostra,  $\alpha_i$  a difusividade térmica,  $k_i$  a condutividade térmica,  $\rho_i$  a densidade e  $C_i$  o calor específico do material  $i$  ( $i = 1, 2$ ). Da analogia entre resistência térmica e elétrica, largamente usada em problemas de transferência de calor, a resistência térmica efetiva  $R$  deste sistema de duas camadas em série pode ser escrita como:

$$R = \frac{l}{kA} = R_1 + R_2 \quad (4.2)$$

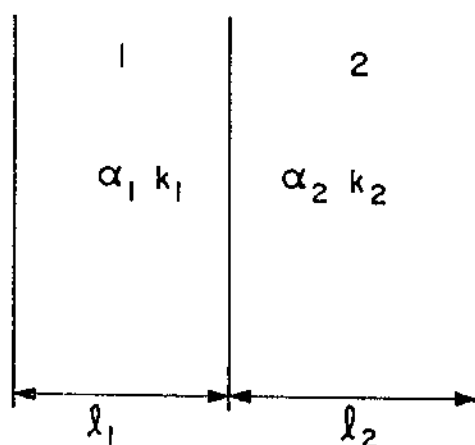


Figura 4.1: Geometria de uma amostra com duas camadas.

onde  $k$  é a condutividade térmica da amostra composta e  $R_i = l_i/k_i A$  é a resistência térmica da camada  $i$ . Da equação 4.2 temos:

$$k = \frac{l k_1 k_2}{l_1 k_2 + l_2 k_1} \quad (4.3)$$

Por outro lado, a capacidade térmica efetiva  $V \rho C$  da amostra composta é dada por:

$$V \rho C = V_1 \rho_1 C_1 + V_2 \rho_2 C_2 \quad (4.4)$$

Como a secção transversal é comum às duas camadas, temos:

$$\rho C = \frac{l_1}{l} \rho_1 C_1 + \frac{l_2}{l} \rho_2 C_2 \quad (4.5)$$

Substituindo as equações 4.3 e 4.5 em 4.1, podemos escrever a difusividade térmica efetiva do sistema de duas camadas como:

$$\alpha_{ef} = \frac{1}{\frac{x^2}{\alpha_1} + \frac{(1-x)^2}{\alpha_2} + x(1-x) \left( \frac{\lambda}{\alpha_1} + \frac{1}{\lambda\alpha_2} \right)} \quad (4.6)$$

onde  $x = l_1/l$  é a razão entre a espessura da camada 1 e a espessura total, e  $\lambda = k_1/k_2$  é a razão entre as condutividades térmicas dos materiais 1 e 2.

A equação 4.6 implica no fato de que a difusividade térmica da amostra composta depende não somente das difusividades dos seus constituintes, mas também da razão entre suas condutividades térmicas. Na figura 4.2 é mostrado o comportamento de  $\alpha_{ef}$  em função de  $x$ , para diversos valores do parâmetro  $\lambda$ . A simulação foi feita para um sistema de duas camadas tendo  $\alpha_1 = 4,5 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$  e  $\alpha_2 = 0,90 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ , valores estes apropriados para o vidro e *mylar*. Podemos observar que aumentando-se  $\lambda$ , a curva de  $\alpha_{ef}$  sobe (para um determinado valor de  $x$ ), atinge o máximo para um dado valor de  $\lambda = \lambda_c$ , para o qual a área sob a curva é máxima, e para  $\lambda$  acima de  $\lambda_c$  a curva volta a descer. Na figura 4.3 está representada a função  $A(\lambda)$ :

$$A(\lambda) = \int_0^1 \alpha_{ef}(x, \lambda) dx \quad (4.7)$$

que dá a área sob a curva da difusividade térmica efetiva em função do parâmetro  $\lambda$ , para o caso em que  $\alpha_1 = 4,5 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$  e  $\alpha_2 = 0,90 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ . Derivando-se a equação 4.6 em relação a  $\lambda$  e igualando-se a zero para um dado valor de  $x$ , encontramos  $\lambda_c = \sqrt{\alpha_1/\alpha_2}$ . Ou seja, para a curva mais alta que liga  $\alpha_1$  a  $\alpha_2$  temos:

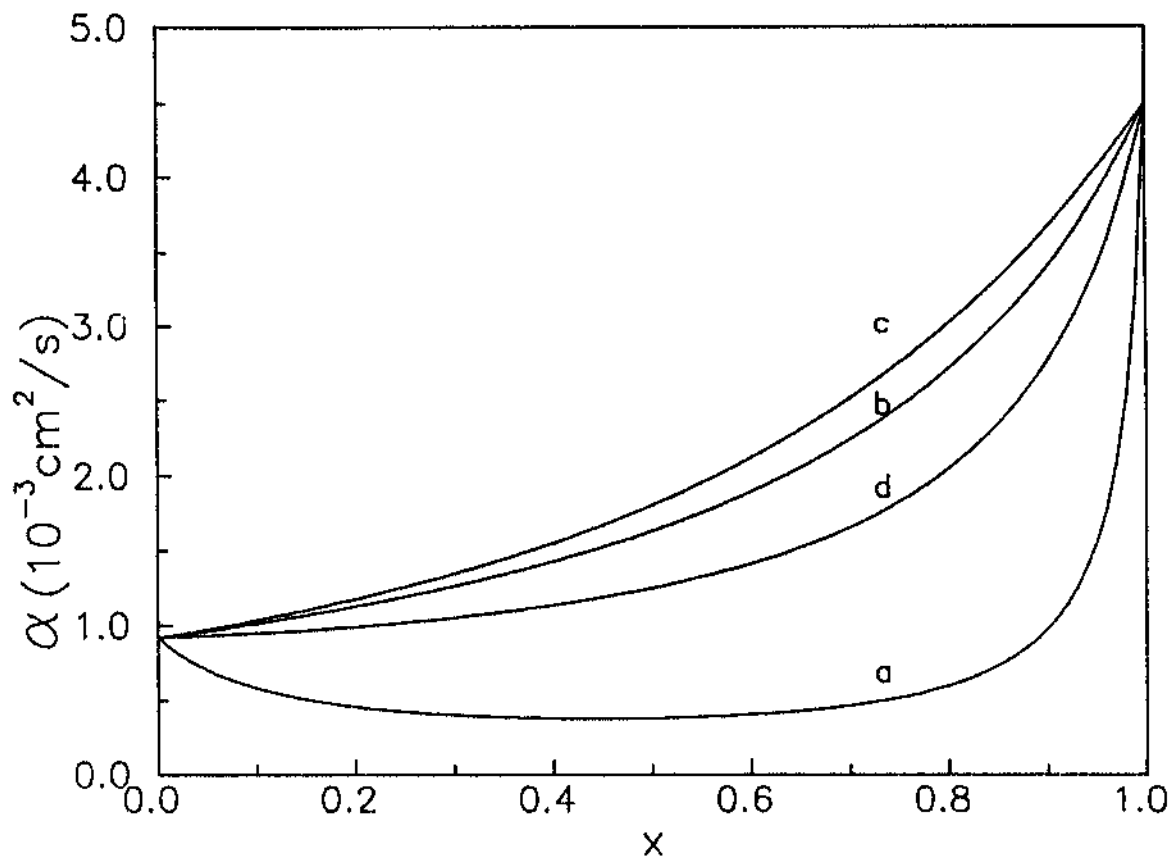


Figura 4.2: Dependência da difusividade térmica efetiva de uma amostra com duas camadas, tendo  $\alpha_1 = 4,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  e  $\alpha_2 = 0,90 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ , em função do parâmetro  $x$ , para vários valores de  $\lambda$ : (a)  $\lambda = 0,1$ ; (b)  $\lambda = 1,0$ ; (c)  $\lambda = 2,24$ ; (d)  $\lambda = 8,0$ .

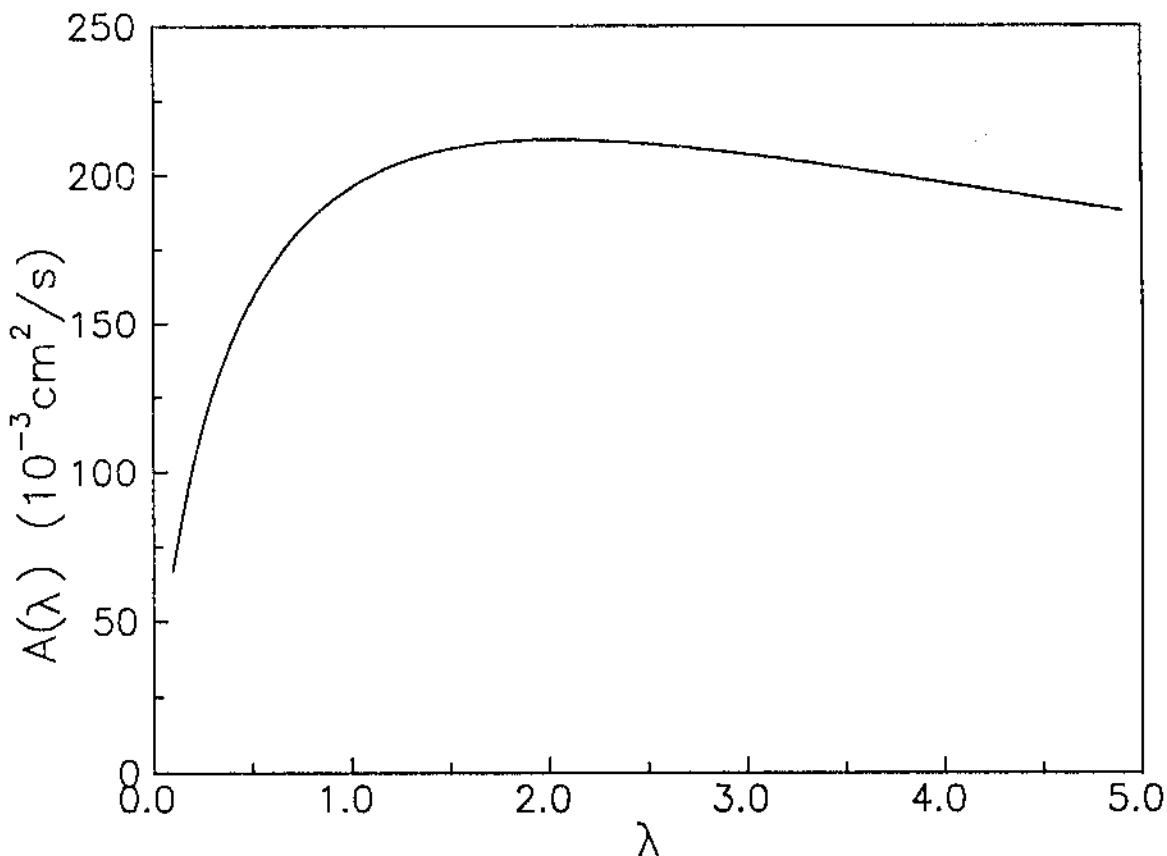


Figura 4.3: Área sob a curva da difusividade térmica efetiva, para toda a faixa de valores de  $x$ , em função do parâmetro  $\lambda$ . Os valores de  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  considerados foram:  $\alpha_1 = 4,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  e  $\alpha_2 = 0,90 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

$$\frac{k_1}{k_2} = \sqrt{\frac{\alpha_1}{\alpha_2}} \quad (4.8)$$

Escrevendo-se a igualdade acima em função das efusividades térmicas  $e_i = k_i/\sqrt{\alpha_i}$  dos materiais, a curva mais alta ligando  $\alpha_1$  a  $\alpha_2$  é obtida quando:

$$e_1 = e_2 \quad (4.9)$$

Neste caso particular, para o qual as efusividades térmicas dos dois materiais são iguais, a expressão para a difusividade térmica efetiva torna-se:

$$\alpha_{ef} = \frac{1}{\left(\frac{x}{\sqrt{\alpha_1}} + \frac{(1-x)}{\sqrt{\alpha_2}}\right)^2} \quad (4.10)$$

ou

$$\frac{l}{\sqrt{\alpha}} = \frac{l_1}{\sqrt{\alpha_1}} + \frac{l_2}{\sqrt{\alpha_2}} \quad (4.11)$$

A expressão 4.11 foi obtida por Tominaga e Ito [Tominaga e Ito 1988] aplicando-se o modelo de Rosencwaig e Gersho a um sistema de duas camadas sob iluminação traseira. Eles mostraram que em altas frequências de modulação a fase do sinal fotoacústico para iluminação traseira é dada por:

$$\varphi = \varphi_0 - a_{s1}l_1 - a_{s2}l_2 \quad (4.12)$$

onde  $a_{s_i} = \sqrt{\pi f/\alpha_i}$  é o coeficiente de difusão térmica para o material  $i$ , conforme definido no capítulo 1. Estes autores escreveram então  $\varphi = \varphi_0 - a_s l$ , onde  $a_s = \sqrt{\pi f/\alpha_{ef}}$ , de



onde concluíram que a difusividade térmica do sistema composto é dada pela equação 4.10. Devemos notar, entretanto, que este é um caso particular da equação 4.6, a qual depende não somente de  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ , mas também de  $\lambda$ .

### 4.3 Amostras compostas de vidro e *mylar*

Nesta secção vamos aplicar o modelo de difusividade térmica efetiva apresentado acima a um sistema composto de vidro e *mylar*. As amostras utilizadas foram compostas por uma camada de vidro (lâmina de microscópio) de  $150\mu\text{m}$  de espessura, designada pelo índice 1, e outra camada de *mylar*, designada pelo índice 2, nas espessuras de  $100\mu\text{m}$ ,  $50\mu\text{m}$  e  $25\mu\text{m}$ , dando origem a amostras compostas com diferentes valores da razão  $x$ . O contacto térmico entre as duas camadas foi estabelecido através de uma fina camada de óleo. Além das três amostras compostas acima, vidro e *mylar* também tiveram suas difusividades térmicas determinadas separadamente, cujos valores concordam muito bem com a literatura [Touloukian *et al* 1973, Grzegorzczk e Feineman 1974]. As medidas foram realizadas com frequências de modulação entre 10 e 50Hz, e as folhas de alumínio foram usadas para garantir a absorção superficial da radiação. Em todos os casos foi utilizada a técnica dos dois feixes. A tabela 4.1 mostra os resultados destas medidas, juntamente com as espessuras  $l_1$  e  $l_2$ , e a razão  $x$ .

Estes valores da difusividade térmica em função da razão  $x$  foram ajustados pela equação 4.6, deixando-se como parâmetros ajustáveis  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\lambda$ . Os valores obtidos do ajuste para estes parâmetros foram:  $\alpha_1 = 4,5 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ ,  $\alpha_2 = 0,92 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$  e  $\lambda = 3,5$ . O desvio relativo médio dos pontos experimentais para a curva ajustada foi de 7%. A figura 4.4 mostra o gráfico da difusividade térmica das amostras de vidro e *mylar* em função de  $x$ , e a linha contínua representa o ajuste de curva descrito acima. Devemos observar que qualquer ajuste a partir da equação 4.6 leva-nos a dois valores distintos de  $\lambda$ , devido à simetria daquela equação em torno de  $\lambda = \lambda_c$ . O outro valor obtido para  $\lambda$  foi de 1,2, e foi descartado porque sabemos *a priori* que a condutividade térmica do vidro é maior que a de *mylar* (mais que 1,2 vezes)

$l_1$ ( $\mu m$ )	$l_2$ ( $\mu m$ )	$x$	$\alpha_s$ ( $10^{-3} cm^2/s$ )
0	100	0,0	0,82
150	100	0,60	2,1
150	50	0,75	2,6
150	25	0,86	3,0
150	0	1,0	4,5

Tabela 4.1: Espessuras das camadas de vidro (1) e mylar (2), razão  $x$  e difusividade térmica das amostras compostas pelas duas camadas.

[Touloukian *et al* 1970, Grzegorzczuk e Feineman 1974]. A figura 4.5 mostra os dois pontos de mínimo da função SSQ do ajuste, para os quais este converge. Esta curva foi obtida mantendo-se  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  fixos nos valores para os quais convergiram, e variando-se  $\lambda$

Para verificarmos a validade do modelo de difusividade térmica efetiva, decidimos confirmar o valor de  $\lambda$  obtido pelo ajuste através de medidas independentes. Para isto, determinamos a capacidade térmica por unidade de volume,  $\rho C$ , usando-se o método descrito na secção 2.4, para o vidro e *mylar*. Conhecendo-se  $\rho C$  e a difusividade térmica  $\alpha$ , encontramos a condutividade térmica  $k$  a partir de:

$$k = \alpha \rho C \quad (4.13)$$

A figura 4.6 mostra os dados da subida (e descida) da temperatura para a amostra de vidro. Ajustando-se estes dados de temperatura em função do tempo de iluminação pelas expressões 2.20 e 2.22, e usando-se a relação 2.21, encontramos os valores de  $\rho C$  mostrados na tabela 4.2, a partir dos quais obtivemos as condutividades térmicas, uma vez que  $\alpha_1 = 4,5 \times 10^{-3} cm^2/s$  e  $\alpha_2 = 0,92 \times 10^{-3} cm^2/s$ .

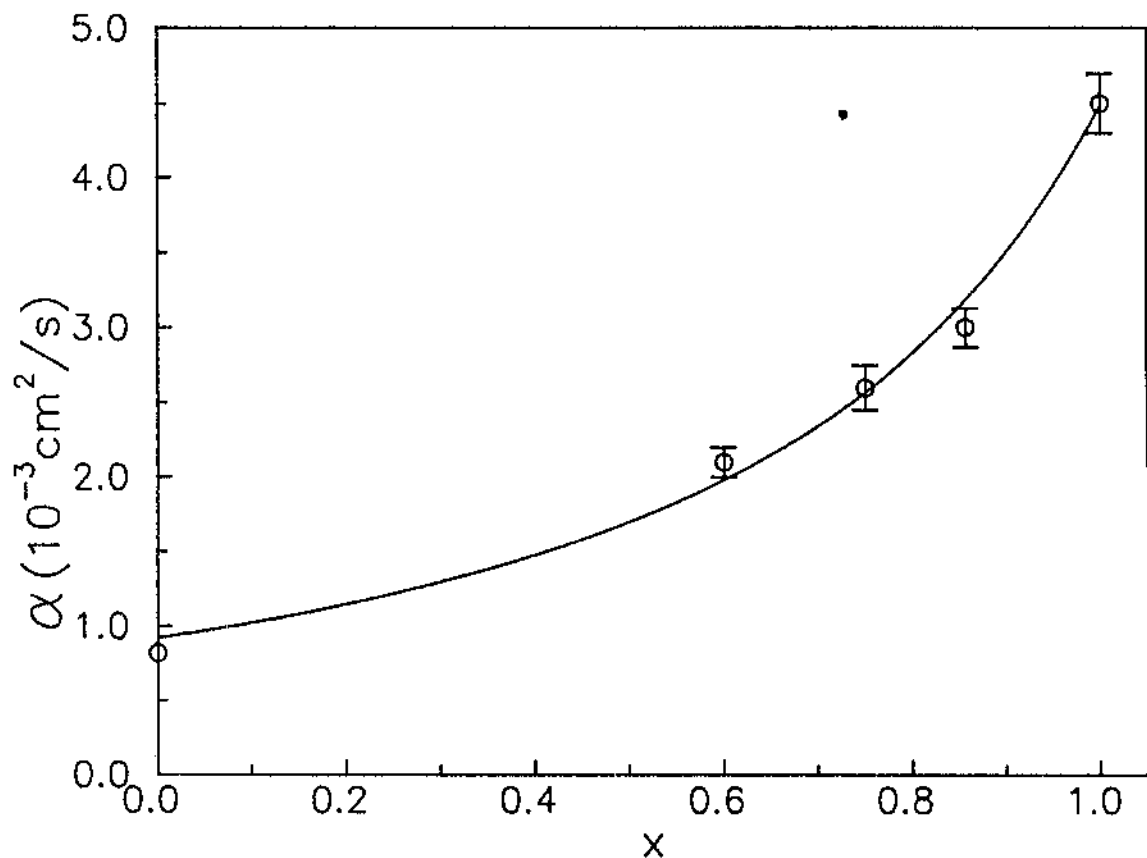


Figura 4.4: Valores experimentais da difusividade térmica das amostras compostas de vidro e mylar, em função de  $x$ . A linha contínua representa o ajuste dos dados pela expressão 4.6.

Amostra	$\rho C$ ( $\text{J}/\text{cm}^3\text{K}$ )	$k$ ( $\text{mW}/\text{cmK}$ )
Vidro	3,3	15
Mylar	4,8	3,9

Tabela 4.2:  $\rho C$  e  $k$  para as amostras de vidro e mylar.

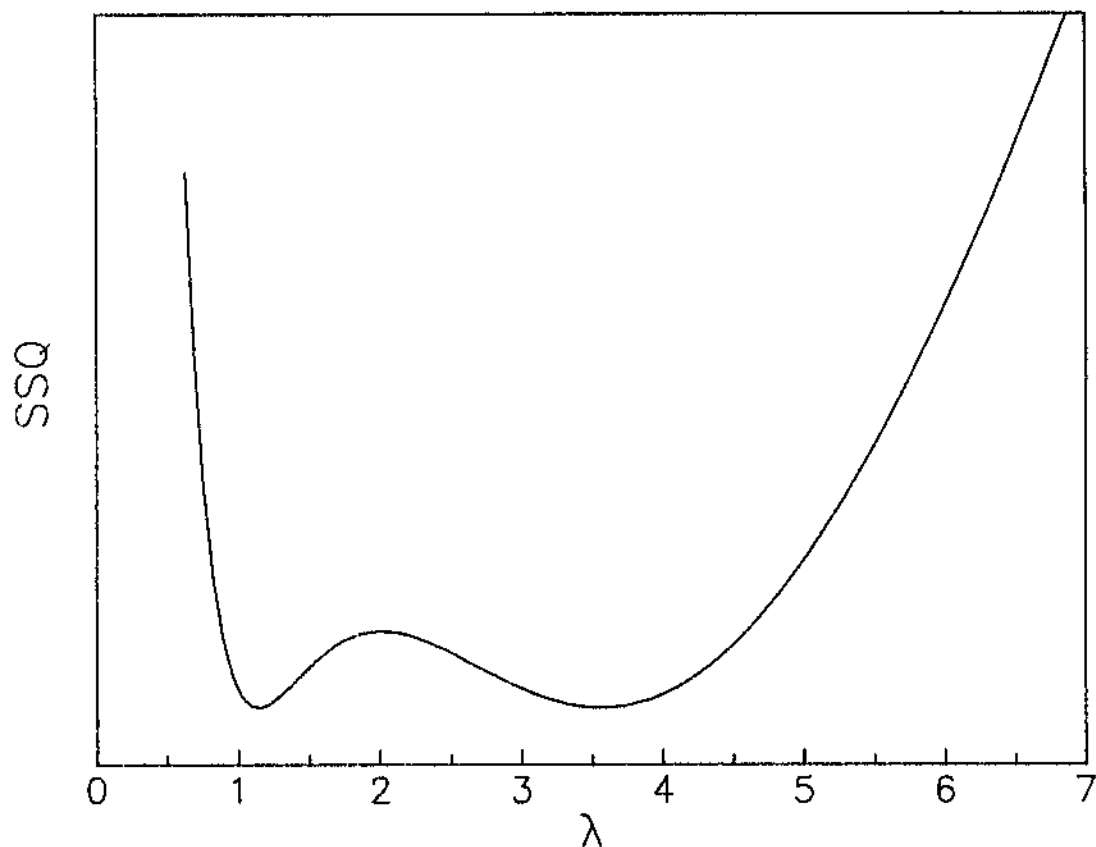


Figura 4.5: Soma dos quadrados das diferenças (SSQ), entre os valores experimentais da difusividade térmica das amostras de vidro e mylar, e os valores obtidos pela expressão 4.6, em função do parâmetro  $\lambda$ , com  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  fixos:  $\alpha_1 = 4,5 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$  e  $\alpha_2 = 0,92 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ .

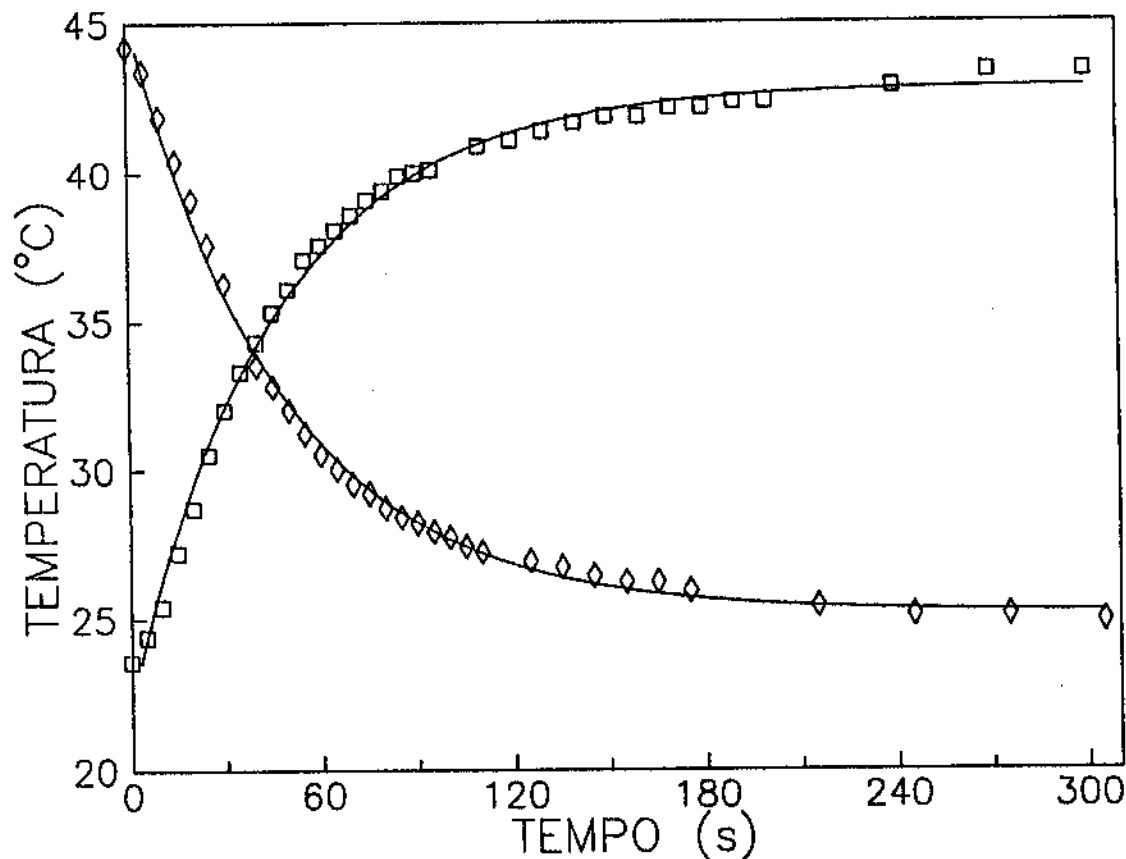


Figura 4.6: Temperatura de uma amostra de vidro com  $170\mu\text{m}$  de espessura, em função do tempo: aumento da temperatura, sob iluminação contínua (quadrados); diminuição da temperatura com a interrupção do feixe luminoso (losangos). As linhas contínuas representam os ajustes pelas expressões 2.20 e 2.22.

A partir dos dados da tabela 4.2 encontramos para a razão  $\lambda = k_1/k_2$  o valor de 3,8. Este valor está em bom acordo com o encontrado no ajuste dos dados da difusividade térmica pela expressão 4.6, ou seja,  $\lambda = 3,5$ , indicando que a aplicação do modelo de difusividade térmica efetiva a este sistema composto por duas camadas em série é adequada.

## 4.4 Amostras compostas de alumínio e tinta

As amostras utilizadas nesta parte do trabalho foram obtidas a partir da deposição de uma camada de tinta (índice 2) de espessura variável sobre uma folha de alumínio (índice 1) de  $60\mu m$ . Foi usada tinta branca para refrigerador (*spray*), e as espessuras das camadas variaram entre  $14\mu m$  e  $107\mu m$ . Foi determinada a difusividade térmica de cada amostra composta, bem como a da folha de alumínio, para a qual foi encontrado o valor de  $0,92cm^2/s$ , que concorda com a literatura [Touloukian *et al* 1973].

Para a determinação da difusividade térmica deste sistema foi utilizada a célula fotoacústica aberta descrita na secção 2.3.2. Com esta célula medimos o sinal fotoacústico gerado a partir da incidência traseira de luz na amostra. Colocando-se a camada de tinta voltada para o interior da célula e a de alumínio para o exterior, garantimos que a amostra seja opaca à radiação incidente. A intensidade do sinal fotoacústico, em função da frequência de modulação foi ajustada pelo módulo da expressão 2.12, que considera os mecanismos de difusão térmica e flexão termoelástica na geração do sinal fotoacústico. Os parâmetros ajustáveis estão descritos na seção 2.3.2, e a partir deles tiramos principalmente a difusividade térmica ( $\alpha_s$ ) e o coeficiente de expansão térmica ( $\alpha_T$ ). O sinal foi medido na faixa de frequências de modulação entre 10 e  $400Hz$ . A figura 4.7 mostra a intensidade do sinal fotoacústico para três amostras em função da frequência de modulação. As linhas contínuas representam os ajustes dos dados experimentais pelo módulo da expressão 2.12. Nos três casos a curvatura observada entre 10 e  $60Hz$  é devida ao termo de resposta do microfone. A curva 4.7(a) refere-se à folha de alumínio de  $60\mu m$ . Como a folha de alumínio é termicamente fina nesta faixa

de frequências ( $a_s l \ll 1$ ) o termo de difusão térmica é dominante, e expandido-o em torno de  $a_s l = 0$  e considerando-se somente o termo linear em  $a_s$ , encontramos uma dependência do sinal com  $f^{-1,5}$ . Isto é o que se observa na curva 4.7(a) para frequências acima de 60Hz. A curva 4.7(b) refere-se à amostra composta de uma camada de tinta de  $23\mu m$  de espessura depositada na folha de alumínio de  $60\mu m$ . Neste caso a amostra já é termicamente grossa na faixa de frequência considerada ( $a_s l > 1$ ). Para este caso, considerando-se ainda a predominância do termo de difusão térmica, tem-se a dependência do sinal com a frequência de modulação da forma  $(1/f) \exp(-A_s \sqrt{f})$ . Este é o comportamento observado para a curva 4.7(b), ou seja, ainda há predominância do termo de difusão térmica. A curva 4.7(c), por sua vez, refere-se a uma amostra composta de uma camada de tinta de espessura de  $88\mu m$  depositada na folha de alumínio de  $60\mu m$ . Esta amostra também é termicamente grossa e observa-se que o comportamento do sinal acima de 100Hz tende a  $f^{-1}$ , indicando a predominância do termo de flexão termoelástica. Esta evolução do comportamento do sinal com a frequência de modulação à medida que a proporção tinta/alumínio cresce é razoável, pois o coeficiente de expansão térmica de polímeros (tinta) é bem maior que o do alumínio. Dessa forma, à medida que aumentamos a espessura da camada de tinta, passamos a privilegiar a contribuição termoelástica, uma vez que esta depende diretamente do coeficiente de expansão térmica.

A partir do ajuste da intensidade do sinal pelo módulo da expressão 2.12 obtivemos os valores da difusividade térmica  $\alpha_s$  apresentados na tabela 4.3 em função das diferentes espessuras da camada de tinta. Nesta mesma tabela são mostrados os valores do coeficiente de expansão térmica  $\alpha_T$  para as mesmas amostras, exceto para aquelas em que a camada de tinta era muito fina, não apresentando portanto contribuição termoelástica significativa para a obtenção do parâmetro  $\xi$  com segurança (vide secção 2.3.2), do qual é extraído o valor de  $\alpha_T$ . Nestes casos fixamos  $\xi = 0$ .

Os dados da tabela 4.3 para a difusividade térmica foram ajustados pela equação 4.6, e a curva do ajuste (linha contínua), bem como os pontos experimentais estão mostrados na figura 4.8. Os parâmetros ajustados convergiram para os seguintes valores:

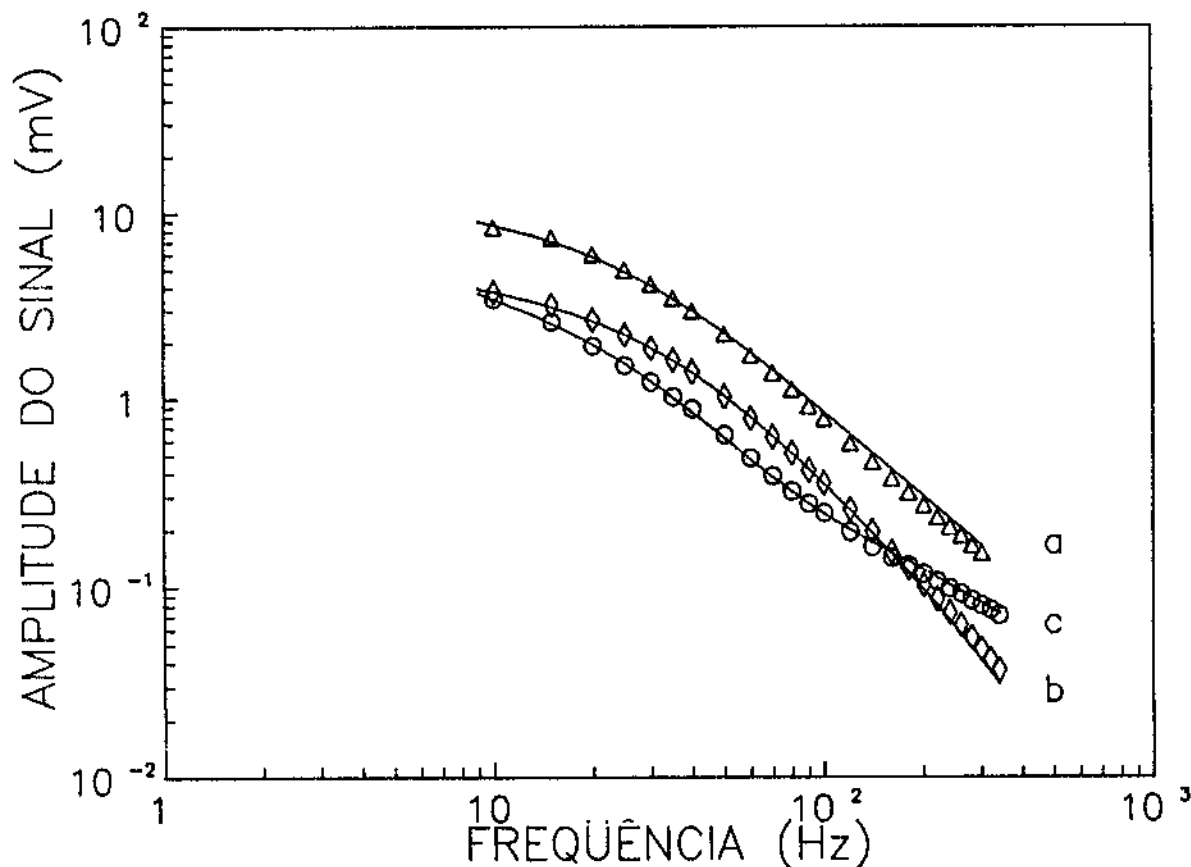


Figura 4.7: Amplitude do sinal fotoacústico, obtido usando-se a célula aberta, para amostras compostas de alumínio e tinta, em função da frequência de modulação. (a) folha de alumínio de  $60\mu\text{m}$  de espessura; (b) folha de alumínio de  $60\mu\text{m}$  e camada de tinta de  $23\mu\text{m}$ ; (c) folha de alumínio de  $60\mu\text{m}$  e camada de tinta de  $88\mu\text{m}$ .



$l_1$ ( $\mu m$ )	$l_2$ ( $\mu m$ )	$x$	$\alpha_s$ ( $cm^2/s$ )	$\alpha_T$ $10^{-4}K^{-1}$
60	107	0,36	0,0031	2,3
60	88	0,41	0,0029	2,0
60	54	0,53	0,0021	0,98
60	49	0,55	0,0022	1,0
60	28	0,68	0,0027	0,34
60	23	0,72	0,0041	-
60	14	0,81	0,0060	-
60	0	1,0	0,92	-

Tabela 4.3: Espessuras das camadas de alumínio (1) e tinta (2), razão  $x$ , difusividade térmica e coeficiente de expansão térmica das amostras compostas pelas duas camadas.

$\alpha_1 = 0,92cm^2/s$ ,  $\alpha_2 = 0,0030cm^2/s$  e  $\lambda = 1,0 \times 10^3$ . O desvio relativo médio dos pontos experimentais para a curva ajustada foi de 2%. O valor de  $\alpha_1$  é o próprio valor da difusividade térmica determinada para o alumínio e o valor de  $\alpha_2$  é da ordem da difusividade térmica de polímeros [Touloukian *et al* 1973]. Tomando-se a condutividade térmica do alumínio como sendo  $k_1 = 2,37W/cmK$  [Touloukian *et al* 1970] e o valor de  $\lambda = k_1/k_2 = 1,0 \times 10^3$ , encontramos que a condutividade térmica da tinta é  $k_2 = 2,37mW/cmK$ , que também é um valor razoável para polímeros [Touloukian *et al* 1970]. Dos valores encontrados acima para  $\alpha_2$  e  $k_2$  tiramos a quantidade  $\rho_2 C_2 = 0,79J/cm^3K$ .

A curva pontilhada na figura 4.8 refere-se ao ajuste da difusividade térmica pela expressão 4.10, a qual mostra-se inadequada para descrever a difusividade efetiva deste sistema. Isto porque esta expressão só é válida quando  $\epsilon_1 = \epsilon_2$ , e neste caso, tomando-se os valores de  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\lambda$  obtidos do ajuste pela equação 4.6, que concordam muito bem com os valores da literatura para estes materiais (alumínio e polímeros), encontramos  $\epsilon_1 \simeq 57\epsilon_2$ . Devemos notar aqui o fato de que a expressão 4.10 ajusta bem os dados da difusividade das amostras de vidro e *mylar*, apresentando um desvio relativo médio dos pontos experimentais em relação à curva ajustada de cerca de 6%, pois naquele caso

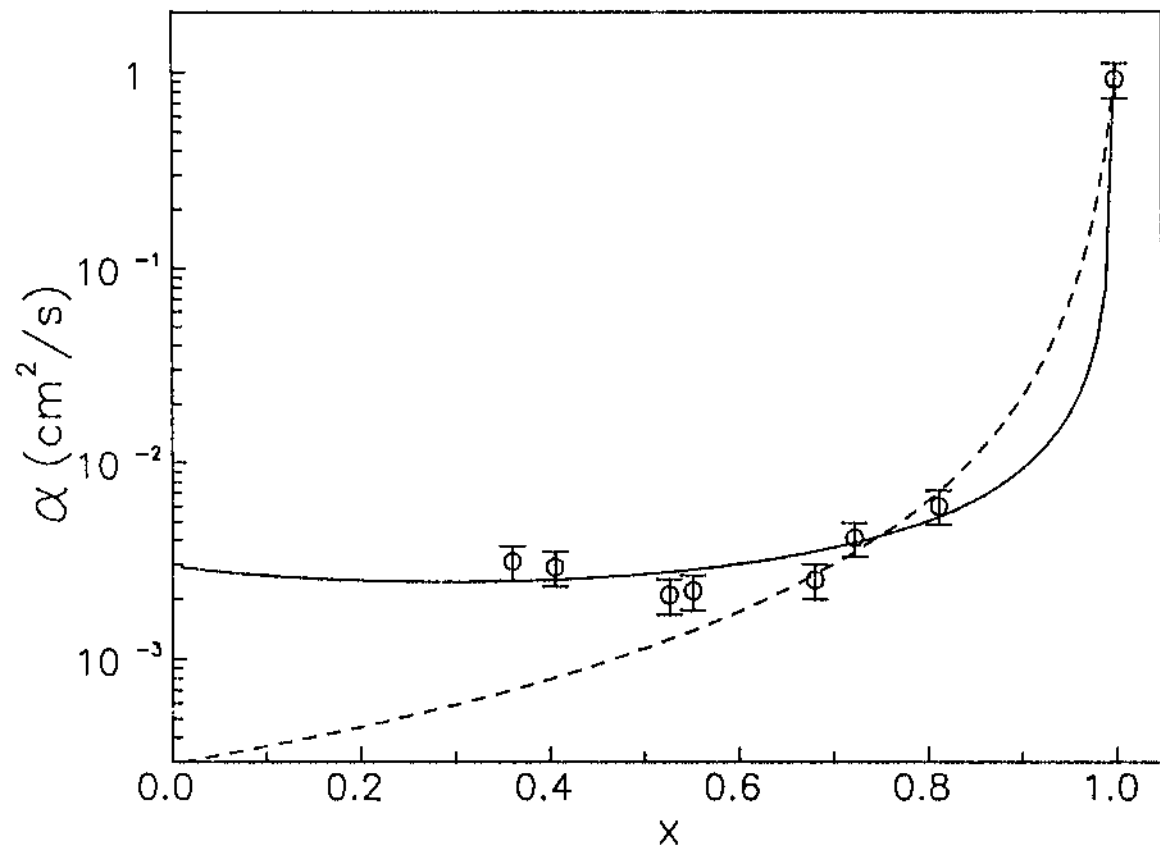


Figura 4.8: Valores experimentais da difusividade térmica das amostras compostas de alumínio e tinta, em função de  $x$ . A linha contínua representa o ajuste dos dados pela expressão 4.6, enquanto que a linha pontilhada representa o ajuste pela expressão 4.10.

temos  $\epsilon_1 \simeq 1,6\epsilon_2$ .

A determinação independente do valor de  $\rho C$  para a tinta, para comparação com aquele obtido do ajuste acima, não pode ser feita como na secção anterior para o sistema de vidro e *mylar*. Isto porque não dispunhamos da amostra constituída somente de tinta. A solução foi medirmos o tempo de subida da temperatura  $\tau_s$  para várias amostras e analisar sua dependência com  $x$ . Como  $\tau_s = l\rho C/8\epsilon\sigma T_0^3$ , e como  $l\rho C = l_1\rho_1C_1 + l_2\rho_2C_2$ , podemos escrever:

$$\tau_s = \frac{l_1\rho_1C_1 + l_2\rho_2C_2}{8\epsilon\sigma T_0^3} = \frac{l_1\rho_1C_1}{8\epsilon\sigma T_0^3} \left[ 1 + r \left( \frac{1-x}{x} \right) \right] \quad (4.14)$$

onde

$$r = \frac{\rho_2C_2}{\rho_1C_1}$$

Normalizando-se o tempo de subida por uma amostra referência ( $x = x_0$ ), e chamando-se este tempo normalizado de  $\tau_{rel}$ , encontramos:

$$\tau_{rel} = \frac{1 + r \left( \frac{1-x}{x} \right)}{1 + r \left( \frac{1-x_0}{x_0} \right)} \quad (4.15)$$

Os tempos relativos são mostrados na tabela 4.4, onde foi usada como referência a amostra com  $x_0 = 0,92$ . Ajustando-se estes dados pela equação 4.15, mantendo-se  $r$  como parâmetro ajustável, encontramos  $r = 0,42$ . A figura 4.9 mostra estes dados e a curva ajustada. Usando-se o valor conhecido de  $\rho C$  do alumínio ( $\rho_1C_1 = 2,57J/cm^3K$ ), chegamos a  $\rho_2C_2 = 1,1J/cm^3K$ , que distancia daquele obtido pelo ajuste da difusividade térmica em cerca de 13%.

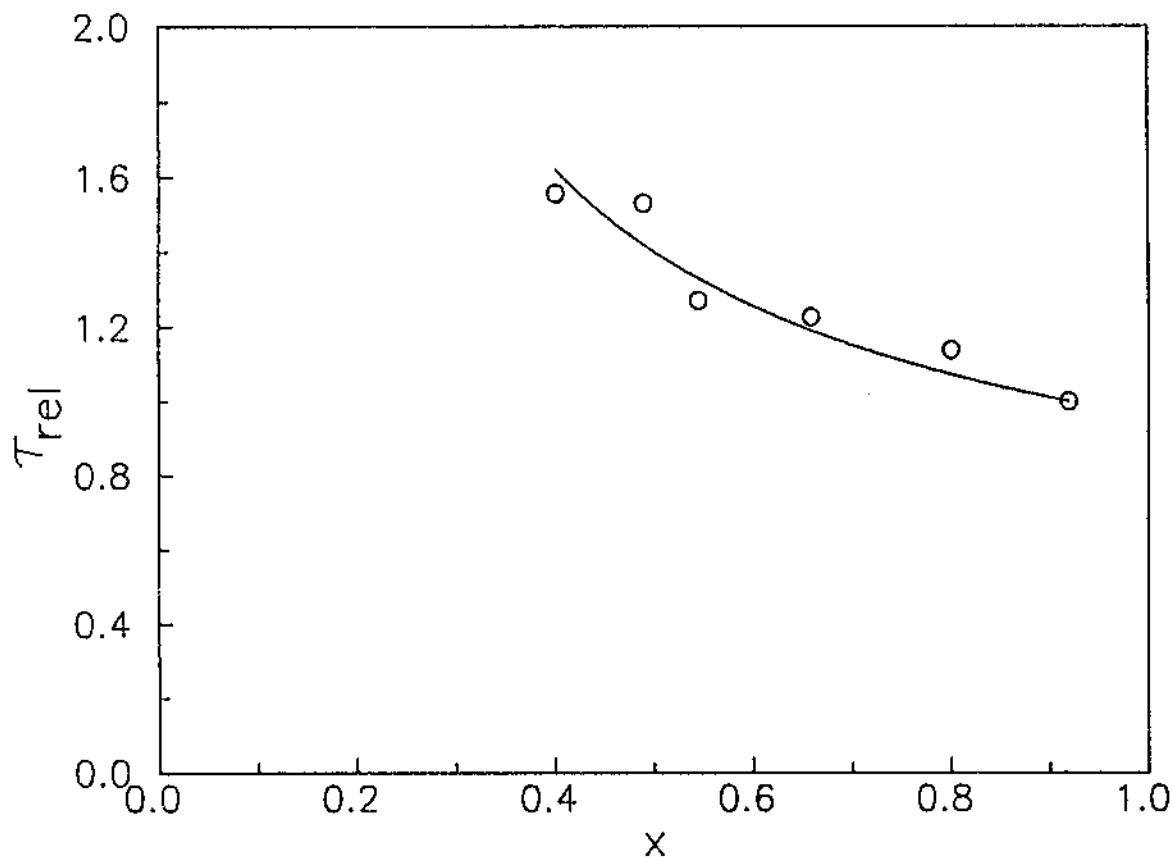


Figura 4.9: Tempo relativo de subida da temperatura, dado pela equação 4.15, para as amostras de alumínio e tinta, em função de  $x$ . A amostra de referência foi a de  $x = 0,92$ . A linha contínua representa o ajuste dos dados experimentais pela expressão 4.15.

$x$	$\tau_{rel}$	$V_{rel}$
0,40	1,56	0,62
0,49	1,53	-
0,55	1,27	0,75
0,66	1,23	0,86
0,80	1,14	0,88
0,92	1,00	0,93
1,0	-	1,0

Tabela 4.4:  $x$ ,  $\tau_{rel}$  e  $V_{rel}$ , para as amostras de alumínio e tinta.

Outra forma de obtermos  $\rho C$  para a tinta é medindo-se a intensidade do sinal fotoacústico em baixa frequência de modulação (10Hz), de forma que todas as amostras sejam termicamente finas. Considerando-se somente a difusão térmica e tomando-se o limite em que  $a_s l \ll 1$  encontramos que o sinal é dado por:

$$V \simeq \frac{\text{constante}}{l\rho C} \quad (4.16)$$

onde a constante depende dentre outros fatores, da frequência de modulação e da intensidade da radiação incidente. Assim as medidas foram feitas usando-se um *laser* de He-Ne de 1,57mW de potência, para garantir que a intensidade incidente fosse sempre a mesma. Escrevendo-se novamente  $l\rho C = l_1\rho_1C_1 + l_2\rho_2C_2$  e normalizando-se o sinal medido pelo sinal do alumínio, obtemos para o sinal relativo  $V_{rel}$  a seguinte expressão:

$$V_{rel} = \frac{1}{1 + r \left( \frac{1-x}{x} \right)} \quad (4.17)$$

A figura 4.10 mostra o gráfico do sinal relativo em função de  $x$ , cujos dados estão na tabela 4.4. A linha contínua representa o ajuste pela equação 4.17, e o parâmetro de

ajuste  $r$  obtido foi  $r = 0,40$ . Usando-se novamente  $\rho_1 C_1 = 2,57 J/cm^3 K$  encontramos  $\rho_2 C_2 = 1,0 J/cm^3 K$ . Este valor concorda muito bem com o obtido das medidas do tempo de subida da temperatura,  $\tau_s$ .

Finalmente analisamos o comportamento do coeficiente de expansão térmica em função de  $x$ . A figura 4.11 mostra os dados constantes da tabela 4.3 para o coeficiente de expansão térmica, para os diferentes valores da razão  $x$ . Pode-se ver da figura 4.11 que à medida que a espessura da camada de tinta aumenta, o coeficiente de expansão térmica também cresce. Isto é consistente com a predominância da flexão termoelástica, em altas frequências de modulação, para as amostras com maior proporção de tinta, uma vez que o coeficiente de expansão térmica do alumínio é  $0,23 \times 10^{-4} K^{-1}$ , enquanto que o valor encontrado para as amostras com grandes espessuras de tinta são da ordem de  $2 \times 10^{-4} K^{-1}$  (cerca de 10 vezes maior). Estes últimos estão em razoável acordo com os valores tabelados na literatura para a maioria dos polímeros [Roff *et al* 1971]. O coeficiente de expansão térmica efetivo  $\alpha_T$  pode ser obtido a partir das expressões 4.4, usando-se 4.3 e 4.6, e que  $\delta l = \alpha_T l \Delta T$  e  $\delta l_i = \alpha_{T_i} l_i \Delta T$ , onde  $\alpha_{T_i}$  é o coeficiente de expansão térmica da camada  $i$ , e resulta em:

$$\alpha_T = \alpha_{T_1} \frac{x^2 + x(1-x)(\lambda + \zeta) + \lambda \zeta(1-x)^2}{x^2 + \gamma(1-x)^2 + x(1-x)\left(\lambda + \frac{\gamma}{\lambda}\right)} \quad (4.18)$$

onde  $\zeta = (\alpha_{T_2}/\alpha_{T_1})(\rho_2 C_2/\rho_1 C_1)$ , e  $\gamma = \alpha_1/\alpha_2$ . Usando-se os valores de  $\lambda$ ,  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  obtidos do ajuste da difusividade térmica efetiva, e fixando-se  $\alpha_{T_1} = 0,23 \times 10^{-4} K^{-1}$ , a expressão 4.18 passa a ter um único parâmetro ajustável em função de  $x$ , ou seja,  $\zeta$ , de onde pode-se tirar  $\alpha_{T_2}$ . Fazendo-se o ajuste dos dados da tabela 4.3 pela expressão acima, obtemos  $\alpha_{T_2} = 4,8 \times 10^{-4} K^{-1}$ . A linha contínua na figura 4.11 representa este ajuste.

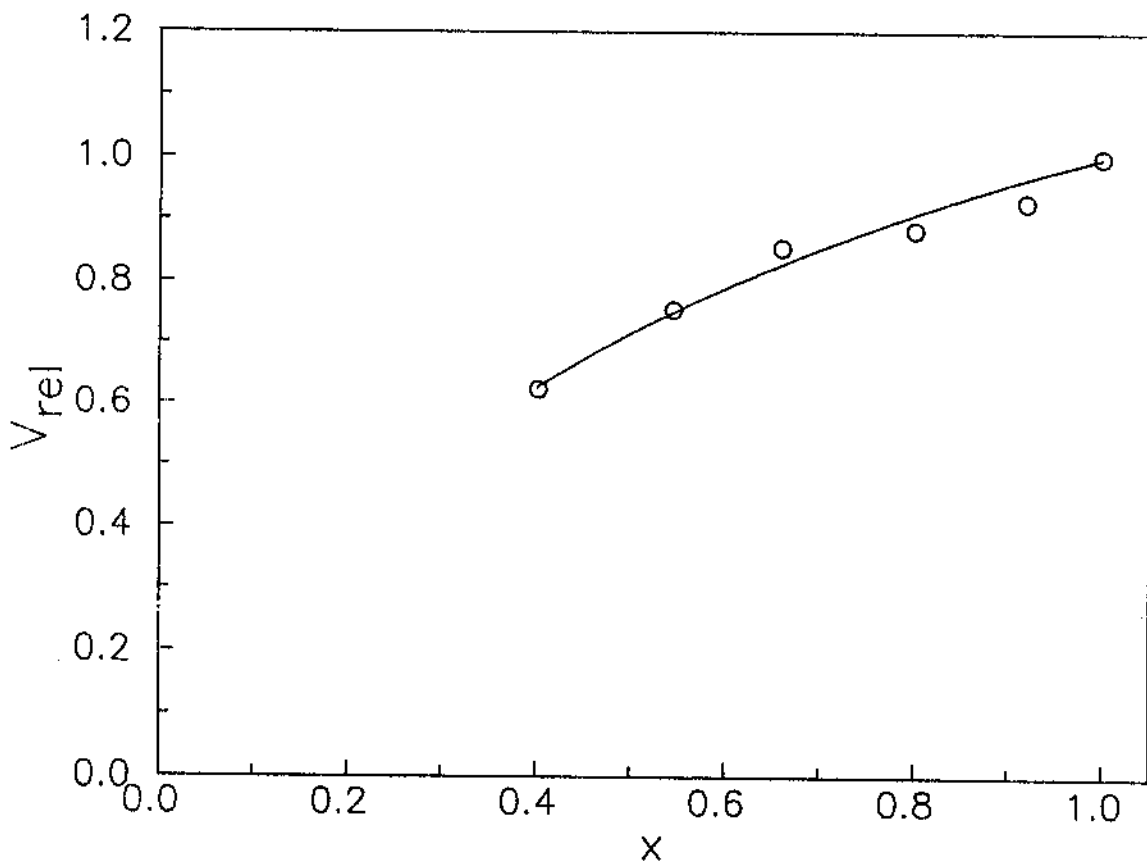


Figura 4.10: Amplitude relativa do sinal fotoacústico, dado pela equação 4.17, na frequência de modulação de 10Hz, para as amostras de alumínio e tinta, em função de  $x$ . A amostra de referência foi a de  $x = 1,0$  (folha de alumínio de  $60\mu\text{m}$ ). A linha contínua representa o ajuste dos dados experimentais pela expressão 4.17.

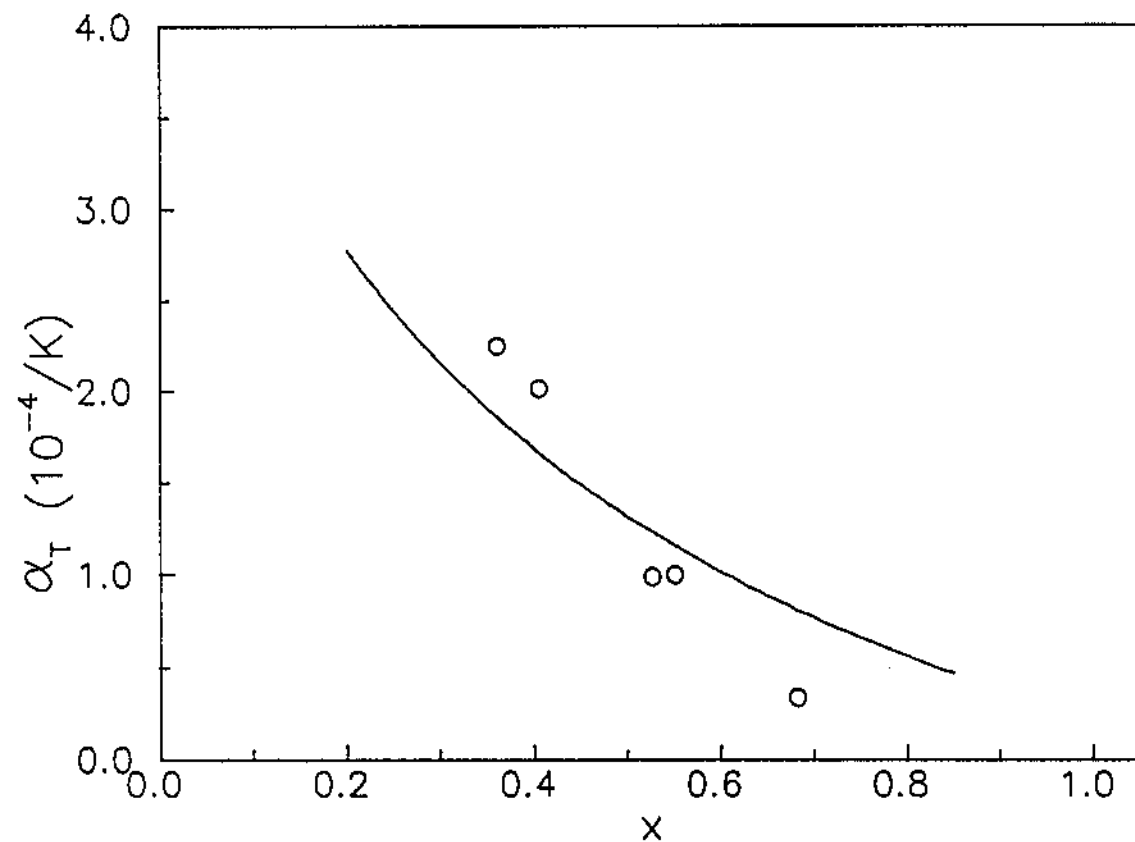


Figura 4.11: Coeficiente de expansão térmica para as amostras de alumínio e tinta, em função de  $x$ .



## 4.5 Amostras compostas de *HDPE* e *PVC*

Vamos apresentar aqui o estudo do terceiro sistema de duas camadas, que é formado por Polietileno de Alta Densidade (*HDPE*, índice 1) e Cloreto de Polivinila (*PVC*, índice 2). As espessuras utilizadas foram  $35\mu\text{m}$  e  $50\mu\text{m}$  para o *HDPE*, e  $22\mu\text{m}$  e  $80\mu\text{m}$  para o *PVC*. Novamente foi usada a célula aberta, e as medidas concentraram-se na faixa de frequências entre 100 e  $200\text{Hz}$ , de forma que a resposta do microfone é praticamente constante. Além disto, as amostras são termicamente grossas nesta faixa de frequências. Foi utilizada uma folha de alumínio com óleo para garantir a absorção de radiação na superfície externa da amostra.

A figura 4.12 mostra a amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para duas amostras, uma formada por apenas uma camada (*PVC*), e a outra formada por duas camadas. A dependência observada do sinal com a frequência é da forma  $f^{-1,1}$  nos dois casos, e como as amostras são termicamente grossas, podemos concluir que o mecanismo predominante neste caso é a flexão termoelástica. Este mesmo comportamento foi verificado para todas as outras amostras. Assim, a difusividade térmica foi obtida a partir do ajuste da fase do sinal fotoacústico pela expressão 2.14, conforme descrito na secção 2.3.3. A figura 4.13 mostra os dados da fase para as mesmas amostras acima, onde as linhas contínuas representam os ajustes destes dados pela expressão 2.14. Tendo-se o parâmetro ajustado  $A_s$  e a espessura da amostra, obtém-se a os valores da difusividade térmica listados na tabela 4.5.

Os valores da difusividade térmica do *HDPE* e do *PVC* determinados experimentalmente concordam com aqueles reportados na literatura [Touloukian *et al* 1973, Leite *et al* 1987]. A figura 4.14 mostra a difusividade térmica em função de  $x$ . A linha contínua representa o ajuste dos dados pela expressão 4.6, a partir do qual obteve-se:  $\alpha_1 = 3,0 \times 10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $\alpha_2 = 0,70 \times 10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$ , e  $\lambda = 2,0$ . O desvio relativo médio dos pontos experimentais para a curva ajustada foi de 3%. O valor de  $\lambda$  obtido mostra que este é um caso particular onde  $e_1 \simeq e_2$ . Este valor também enquadra-se bem dentro dos dados existentes na literatura para a condutivi-

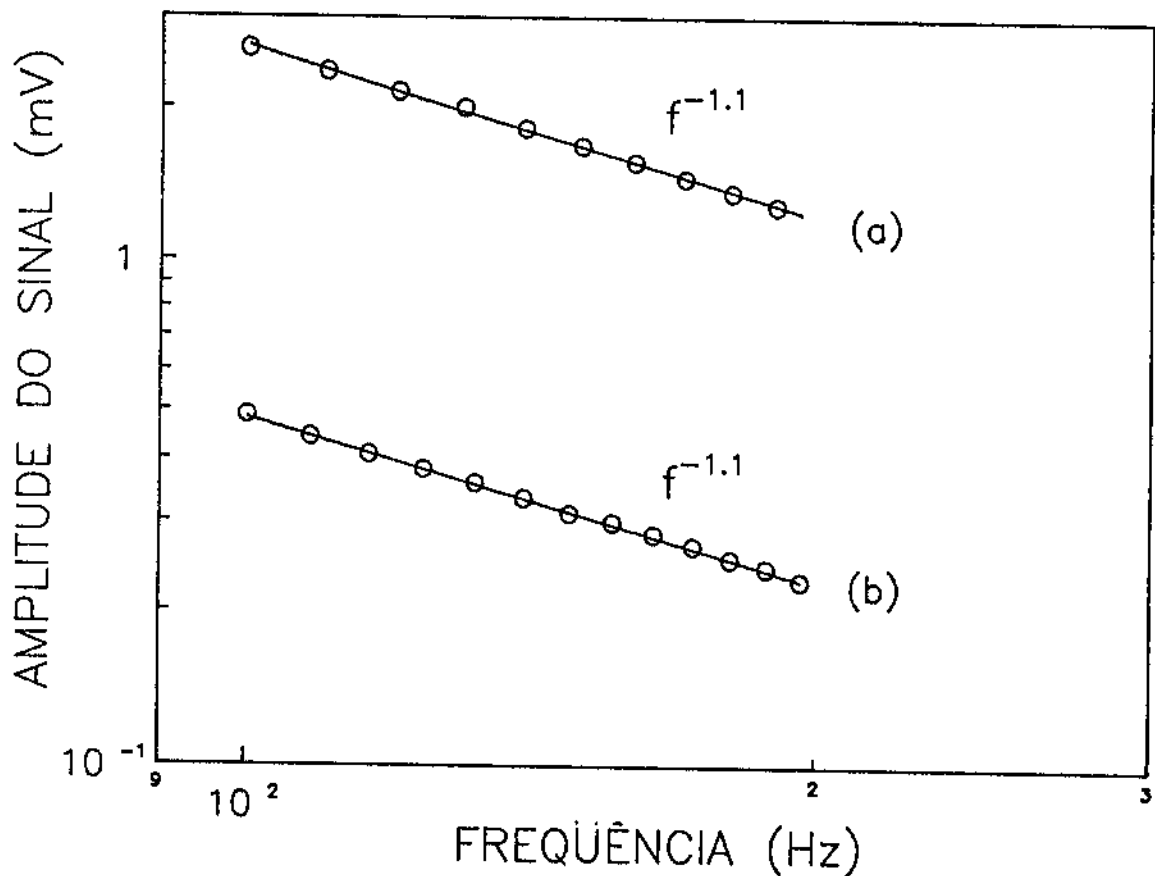


Figura 4.12: Amplitude do sinal fotoacústico, obtido usando-se a célula aberta, para amostras composta de HDPE e PVC, em função da frequência de modulação. (a) PVC com 22  $\mu\text{m}$  de espessura; (b) HDPE de 50  $\mu\text{m}$  e PVC de 22  $\mu\text{m}$ .

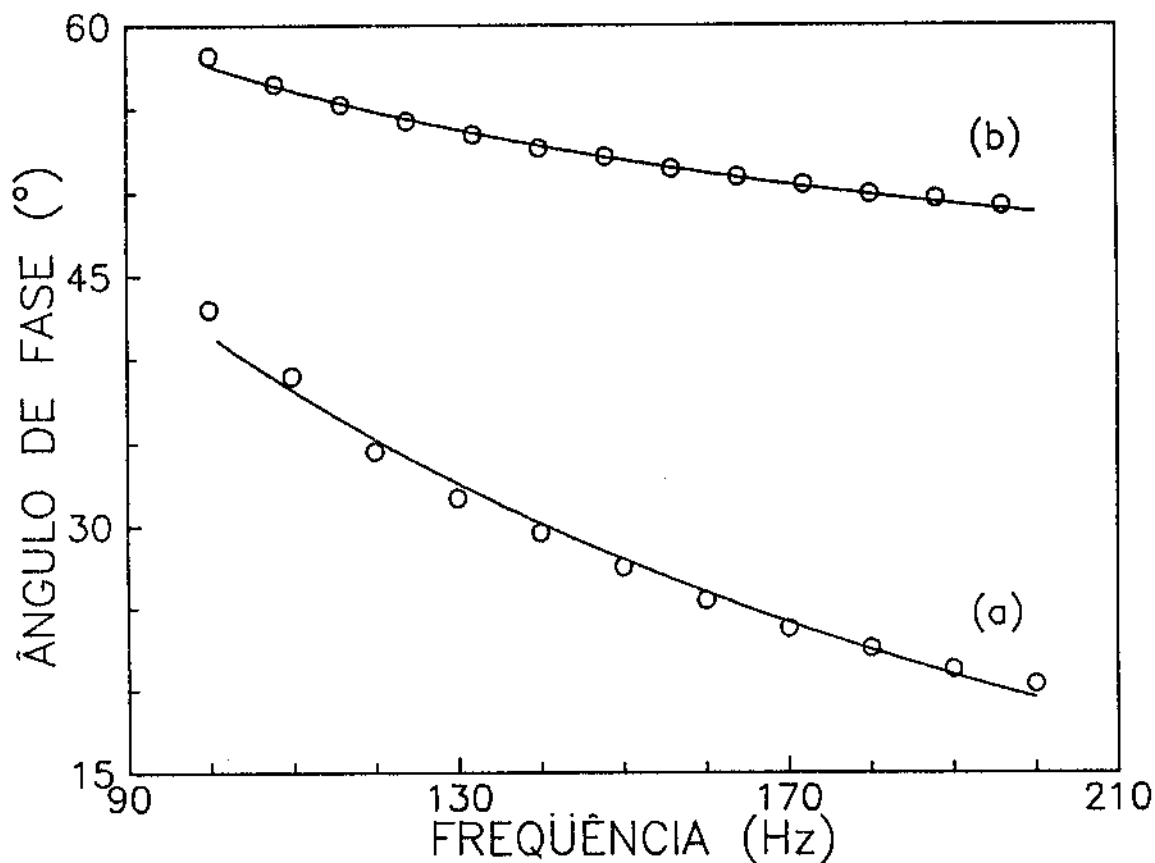


Figura 4.13: Fase do sinal fotoacústico, obtido usando-se a célula aberta, para amostras compostas de HDPE e PVC, em função da frequência de modulação. (a) PVC com 22 $\mu$ m de espessura; (b) HDPE de 50 $\mu$ m e PVC de 22 $\mu$ m.

$l_1$ ( $\mu m$ )	$l_2$ ( $\mu m$ )	$x$	$\alpha_s$ ( $10^{-3} cm^2/s$ )
0	22	0,0	0,70
35	80	0,30	1,0
35	22	0,61	1,6
50	22	0,69	1,6
35	0	1,0	3,0

Tabela 4.5: Espessuras das camadas de HDPE (1) e PVC (2), razão  $x$  e difusividade térmica das amostras compostas pelas duas camadas.

dade térmica do HDPE e PVC [Touloukian *et al* 1970] ( $k_{HDPE} = 2,2 - 3,9 mW/cmK$  e  $k_{PVC} = 1,4 - 1,6 mW/cmK$ ).

## 4.6 Conclusões

Neste capítulo foi apresentado um modelo de difusividade térmica efetiva para amostras constituídas de duas camadas com propriedades térmicas distintas, com base na analogia entre a associação de resistências térmicas e elétricas em série. Este modelo foi aplicado a três sistemas distintos, e mostrou-se eficiente na descrição da difusividade térmica em função da variável  $x$ , que representa a proporção entre as espessuras das camadas. Os parâmetros envolvidos são as difusividades das camadas isoladas e a razão entre as condutividades térmicas destas camadas. A partir do ajuste da difusividade térmica em função de  $x$ , estes parâmetros são obtidos. A comparação destes parâmetros com os dados existentes na literatura, bem como com medidas independentes para a determinação de  $\rho C$ , confirmam a aplicabilidade do modelo. A comparação entre o modelo aqui proposto e aquele de Tominaga e Ito, revela que o segundo é um caso particular do primeiro, e que só é aplicável nos limites em que a particularidade é

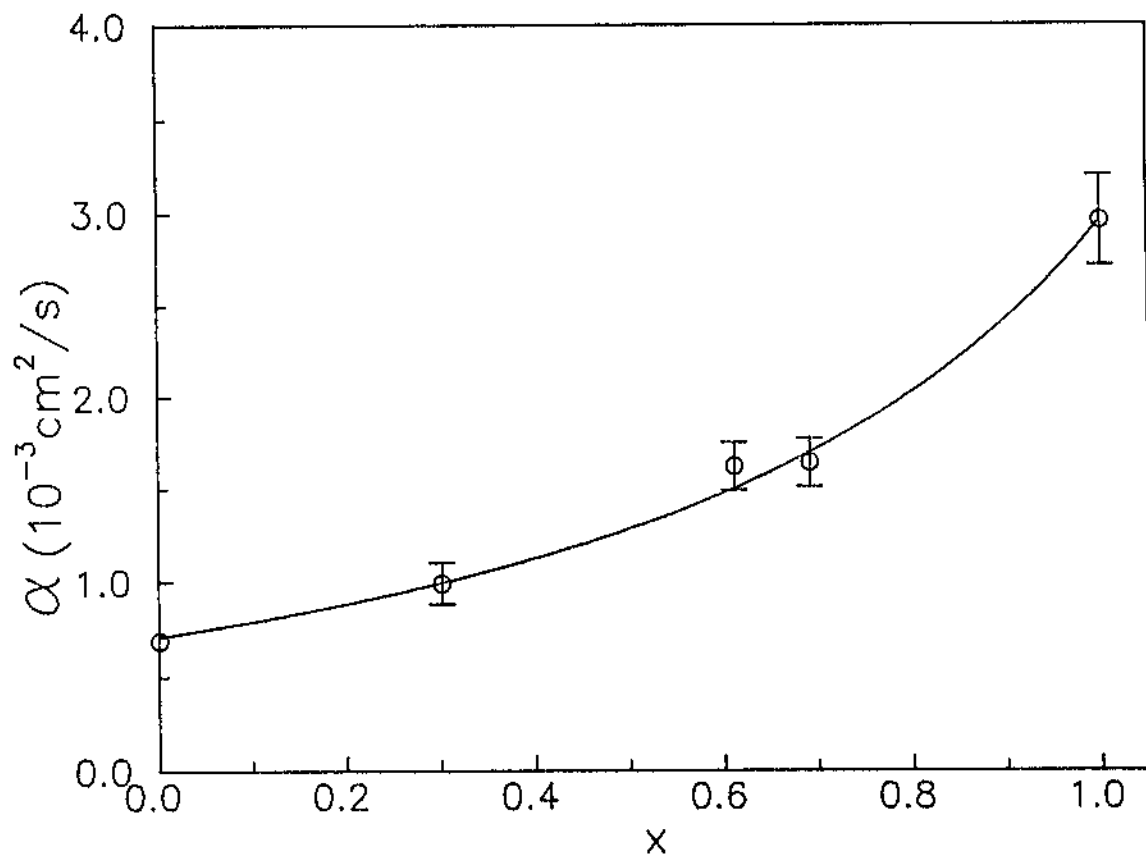


Figura 4.14: Valores experimentais da difusividade térmica das amostras compostas de HDPE e PVC, em função de  $x$ . A linha contínua representa o ajuste dos dados pela expressão 4.6.

satisfeita, ou seja,  $e_1 \simeq e_2$ . Já o nosso modelo descreve bem sistemas em que  $e_1$  é bem diferente de  $e_2$ , como é o caso das amostras de alumínio e tinta.

A dependência da difusividade térmica efetiva com as propriedades térmicas ( $\alpha$  e  $k$ ) dos materiais envolvidos, sugere um procedimento para a determinação simultânea da condutividade e difusividade térmica de uma amostra. Tal procedimento consiste da determinação da difusividade térmica de um sistema de duas camadas, formado por uma camada padrão (1), cujos valores de  $\alpha$  e  $k$  são conhecidos, e outra camada (2), cujas propriedades deseja-se determinar. Variando-se a espessura da camada padrão pode-se obter várias amostras com diferentes razões  $x$ . Ajustando-se os valores da difusividade térmica destas amostras em função de  $x$ , encontra-se a difusividade das camadas 1 e 2, e a razão  $\lambda = k_1/k_2$ . Como  $k_1$  é conhecido, determinamos  $k_2$  a partir do parâmetro  $\lambda$ .

# Bibliografia

- [Grzegorzcyk e Feineman 1974] D. Grzegorzcyk, G. Feineman, *Handbook of Plastics in Eletronics*, Reston Publ. Co., Reston, VA.
- [Leite *et al* 1987] N. F. Leite, N. Cella, H. Vargas, L.C. M. Miranda, *J. Appl. Phys*, **61** (8), 3025.
- [Roff *et al* 1971] W. J. Roff, J. R. Scott, J. Pacitti, *Handbook of Common Polymers*, CRC Press, Cleveland, Ohio.
- [Tominaga e Ito 1988] T. Tominaga, K. Ito, *Japan. J. Appl. Phys.*, **27** (12), 2392.
- [Touloukian *et al* 1970] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, P. G. Klemens, *Thermal Conductivity*, Vol.2, Plenum, New York.
- [Touloukian *et al* 1973] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, M. C. Nicolaou, *Thermal Diffusivity*, Plenum, New York.

# Capítulo 5

## Espectroscopia fotoacústica na região de microondas

### 5.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados estudos de amostras paramagnéticas e ferromagnéticas, usando-se o efeito fotoacústico na detecção das ressonâncias magnéticas [Vargas 1982].

Primeiramente será mostrado o acompanhamento do processo de síntese de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) a partir do Hidróxido Acetato de Ferro III (*HAF*). O *HAF* é um composto amorfo, com características paramagnéticas em temperatura ambiente. Através de tratamento térmico acima de uma temperatura crítica, o *HAF* passa por um processo de transformação em que libera voláteis e resulta em magnetita cristalina, com propriedades ferromagnéticas [Abreu Filho *et al* 1987]. Estas transformações podem ser monitoradas pela ressonância magnética através da evolução do fator  $g$  e da largura de linha, uma vez que o  $Fe^{3+}$  no sal amorfo tem  $g \simeq 2,0$  e linha simétrica, enquanto que a magnetita cristalina tem fator  $g > 2,0$  e linha mais larga e assimétrica. Este processo de síntese já foi acompanhado pela ressonância magnética em trabalhos prévios, usando-se a



deteccção convencional [Pinheiro *et al* 1987, Iacovacci *et al* 1989]. Entretanto, esta forma de medida apresenta limitações quando se trabalha com amostras ferromagnéticas, devidas a instabilidades no detector, obrigando o uso de quantidades muito pequenas de amostra. Estas dificuldades podem ser superadas com o uso da deteccção fotoacústica, e é este aspecto que foi explorado aqui, permitindo uma análise mais segura das amostras com alto grau de ordenamento, ou seja, as amostras tratadas em temperaturas mais altas.

A segunda parte do capítulo é dedicada ao estudo de amostras formadas por camadas ferromagnéticas, especificamente fitas de gravação (*cassete*) de ferro e cromo. A separação das contribuições de cada fita foi feita de duas maneiras: pelo aumento da frequência de modulação e pelo método de separação dos espectros na fase. A resolução espacial, não permitida pela deteccção convencional, é a característica da técnica explorada nesta parte final do trabalho.

## 5.2 Acompanhamento do processo de síntese de magnetita a partir do hidróxido acetato de ferro

As amostras de *HAF* foram preparadas por processo químico, basicamente a partir de nitrato de ferro ( $Fe(NO_3)_3$ ), ácido acético e hidróxido de amônio, em temperatura ambiente, e posteriormente o precipitado obtido foi seco a  $110^\circ C$  [Abreu Filho *et al* 1987]. Em seguida as amostras foram tratadas termicamente por duas horas, em atmosfera de  $N_2$ , a temperaturas que vão de 150 a  $400^\circ C$ .

As amostras foram caracterizadas por análise química, medidas de área superficial, densidade, difração de raios X [Abreu Filho *et al* 1987, Pinheiro *et al* 1987], ressonância magnética [Iacovacci *et al* 1989] e susceptibilidade magnética. A análise química fornece a fórmula  $Fe(OH)_{2,8}(CH_3COO)_{0,2} \cdot 0,3H_2O$  para o precipitado antes do tratamento térmico. Além disto, foram obtidas as percentagens em massa de ferro total e  $Fe^{2+}$ , que para amostras tratadas em altas temperaturas (próximas de  $400^\circ C$ )

ficaram em 72,1% e 22,5% respectivamente, que são valores muito próximos aos da magnetita. A difração de raios X também identifica as amostras tratadas em altas temperaturas como sendo magnetita. As medidas de área superficial mostram uma diminuição desta quantidade com o aumento da temperatura de tratamento, que vai de cerca  $300m^2/g$ , para a amostra tratada a  $170^\circ C$ , até aproximadamente  $50m^2/g$ , para as amostras tratadas acima de  $300^\circ C$ , com maior variação entre 200 e  $250^\circ C$ . Isto indica um crescimento no tamanho das partículas, uma vez que a área superficial  $A$  é relacionada com o diâmetro  $d$  da partícula por:  $d = 6/\rho A$ , onde  $\rho$  é a densidade, que no caso manteve-se em torno de  $3,4g/cm^3$  para temperaturas até  $250^\circ C$ .

As medidas de ressonância magnética dividem-se em duas partes: uma com detecção convencional, já reportada num trabalho anterior [Iacovacci *et al* 1989], e outra com detecção fotoacústica, que completa a análise na faixa de altas temperaturas de tratamento, e que está sendo apresentada aqui. As medidas foram feitas em temperatura ambiente, usando-se o espectrômetro descrito no capítulo 2, e ilustrado na figura 2.11. As amostras foram medidas na forma de pastilhas, com 1,8mm de diâmetro de 1mm de espessura, compactadas à pressão de  $5 \times 10^6 Pa$ , com a face paralela aos campos magnéticos estático e da microonda. Nas medidas fotoacústicas a modulação da intensidade da microonda foi feita por meio da tensão aplicada na placa refletora da *klystron*, e a potência de microonda utilizada ficou entre 100 e 300mW. Em ambos os casos o sinal foi registrado em função do campo magnético  $H_0$ . A figura 5.1 mostra o espectro de ressonância paramagnética eletrônica da amostra tratada a  $215^\circ C$ , detectado convencionalmente. Trata-se de uma linha simétrica com  $g = 2,00$ . A figura 5.2 mostra a amplitude do sinal fotoacústico em função do campo magnético para a mesma amostra, e para a amostra tratada a  $350^\circ$ . Neste último caso a linha é fortemente assimétrica, com fator  $g$  em torno de 3,0, e com amplitude muito maior que a da amostra tratada a  $215^\circ C$ .

A partir dos espectros, foram obtidos o fator  $g$  e a largura de linha, que estão apresentados na tabela 5.1. A largura de linha neste caso é a largura pico-a-pico da derivada da absorção, ou seja, a largura entre os pontos de máxima e de mínima derivada da curva de absorção, que é proporcional à semi-largura a meia altura usada no capítulo

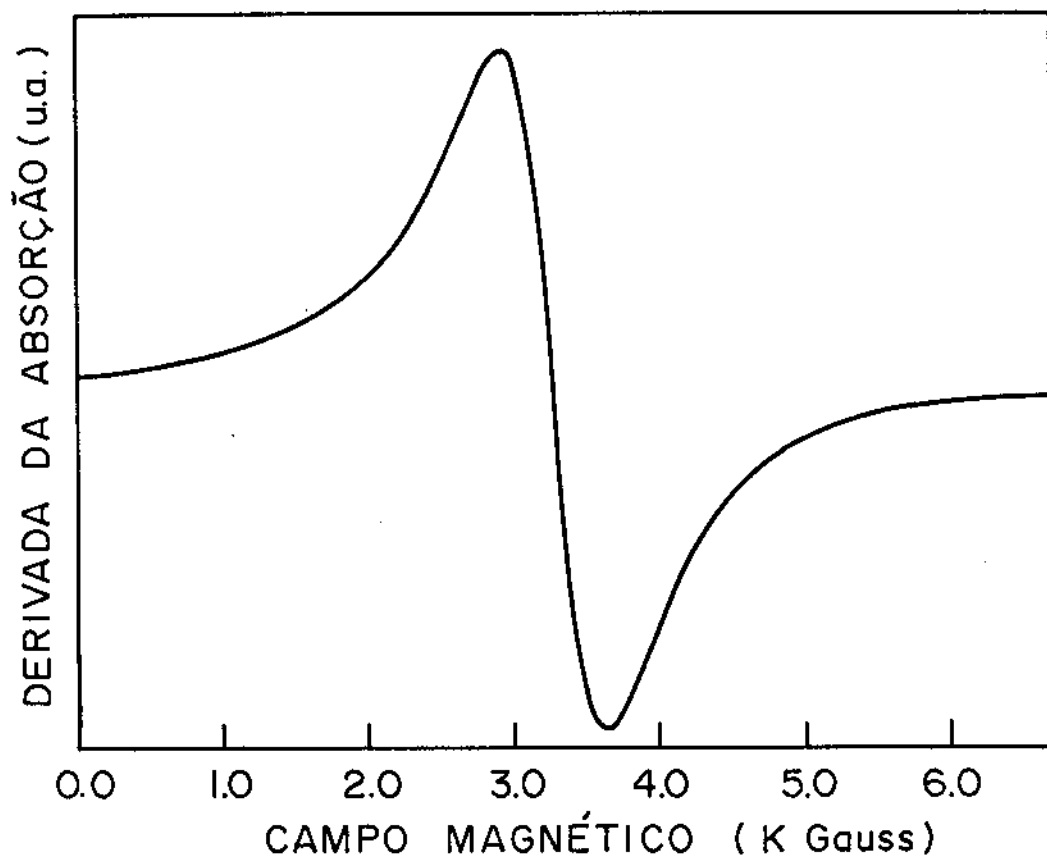


Figura 5.1: Espectro de RPE da amostra de HAF tratada a 215°C.

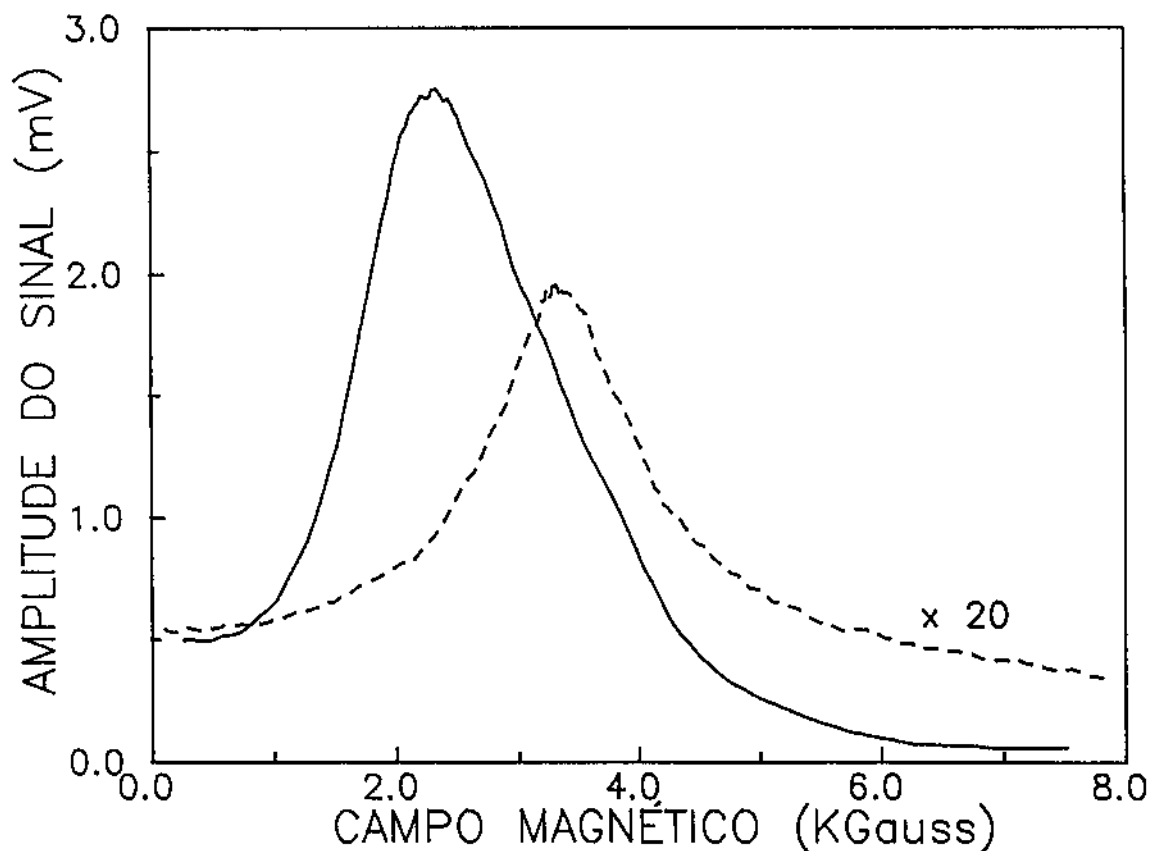


Figura 5.2: Amplitude do sinal fotoacústico em função do campo magnético para amostras de HAF. Linha pontilhada: amostra tratada a 215°C, 300mW de potência de microonda e frequência de modulação de 50Hz. Linha contínua: amostra tratada a 350°C, 130mW de potência de microonda e frequência de modulação de 85Hz.

Temperatura (°C)	Largura de linha (KGauss)		Fator $g$		$\chi$ ( $10^{-2}emu/g$ )
	PA	RPE	PA	RPE	
150	-	0,70	-	2,00	-
189	-	-	-	-	0,023
195	-	0,92	-	2,02	-
215	0,96	0,98	2,02	2,02	-
225	-	0,95	-	2,02	-
232	-	0,83	-	2,02	-
240	-	0,67	-	2,05	-
250	-	0,73	-	2,09	-
260	-	0,80	-	2,17	-
265	0,80	-	2,23	-	0,56
280	-	1,02	-	2,43	-
300	1,07	-	2,57	-	1,9
350	1,68	-	2,96	-	2,3
400	1,98	-	3,01	-	1,9

Tabela 5.1: Largura de linha pico-a-pico (entre o máximo e o mínimo da derivada da absorção), fator  $g$  e susceptibilidade magnética do Hidrózido Acetato de Ferro III, em função da temperatura de tratamento. Os dados das colunas PA foram obtidos usando-se a detecção fotoacústica, enquanto que para os das colunas RPE foi usada a detecção convencional.

3. A partir dos dados referentes às amostras tratadas a 215, 260 e 265°C pode-se notar a equivalência das duas técnicas nesta faixa de temperaturas de tratamento. As figuras 5.3 e 5.4 mostram os dados de largura de linha e fator  $g$ , respectivamente.

A interpretação do comportamento da largura de linha é feita da seguinte forma [Iacovacci *et al* 1989]: As amostras não tratadas termicamente têm baixo coeficiente de difusão de massa, de forma que o  $Fe^{3+}$  permanece na forma original. À medida que a temperatura aumenta, a difusão de massa também aumenta, e novos sítios tornam-se acessíveis ao  $Fe^{3+}$ , causando um alargamento na linha de ressonância. Este é o com-

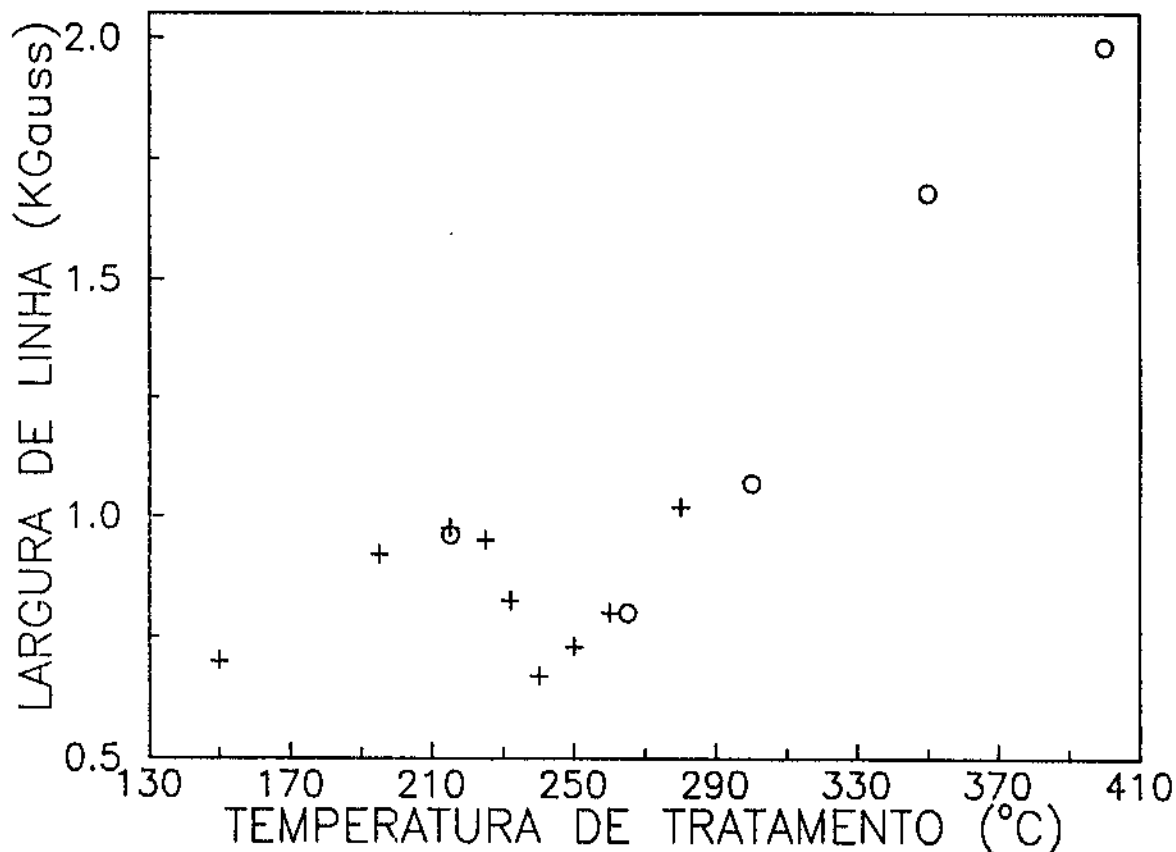


Figura 5.3: *Largura pico-a-pico da linha de ressonância magnética das amostras de HAF, em função da temperatura de tratamento. As cruzes referem-se às medidas com detecção convencional, e os círculos às medidas fotoacústicas.*

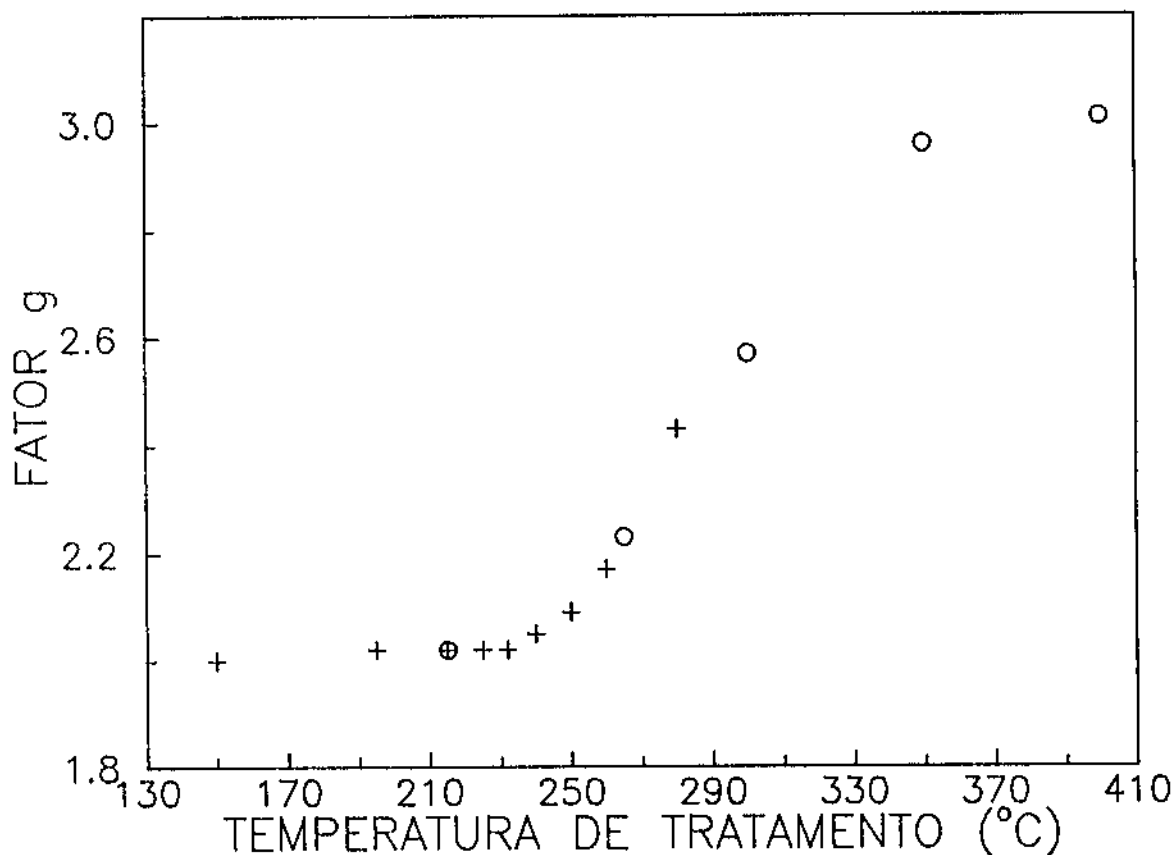


Figura 5.4: Fator  $g$  do HAF em função da temperatura de tratamento. As cruzes referem-se às medidas com detecção convencional, e os círculos às medidas fotoacústicas.

portamento verificado entre 150 e 215°C. Aumentando-se ainda mais a temperatura de tratamento, a mobilidade das partículas favorece a aglutinação e crescimento das mesmas, conforme verificado pelas medidas de área específica e densidade. A diminuição na largura de linha que ocorre entre 225 e 240°C é atribuída ao superparamagnetismo de partículas magnéticas ultrafinas, que é devido a flutuações térmicas na direção de magnetização das partículas. Estas flutuações contribuem para a largura de linha  $\Delta H$  da forma:  $\Delta H \propto (4K/M) \exp(-2KV/k_B T)$ , onde  $K$  é a densidade de energia de anisotropia,  $M$  é a magnetização da partícula,  $V$  é o volume da partícula,  $k_B$  é a constante de Boltzmann, e  $T$  é a temperatura da amostra durante a medida. Considerando-se a expressão acima na descrição da largura de linha no trecho de temperaturas de tratamento em questão, e usando-se que o diâmetro das partículas varia de cerca de 70 para 110Å, encontra-se para  $K$  o valor de  $4,6 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ , que é muito próximo ao valor reportado na literatura para partículas de magnetita de 134Å. Acima de 250°C a largura de linha aumenta rapidamente. O mesmo é verificado com o fator  $g$ , conforme mostra a figura 5.4, e com a amplitude da linha de ressonância. Isto é devido à presença de ordenamento magnético, causado pelo aumento na formação de cristais de magnetita.

A tabela 5.1 mostra também os resultados das medidas de susceptibilidade magnética para as amostras de *HAF*, que estão representados no gráfico da figura 5.5. Estes dados também confirmam o rápido ordenamento magnético para temperaturas de tratamento acima de 250°C.

### 5.3 Perfil de profundidade em amostras na forma de camadas

Nesta secção vamos apresentar a separação das contribuições de duas camadas constituintes de uma amostra, e que apresentam diferentes propriedades magnéticas, na geração do sinal fotoacústico. Ou seja, vamos separar as ressonâncias ferromagnéticas das camadas, detectadas por meio do efeito fotoacústico. As amostras utilizadas foram formadas a partir de duas fitas de gravação (*cassete*), uma de óxido de ferro ( $\gamma$  -



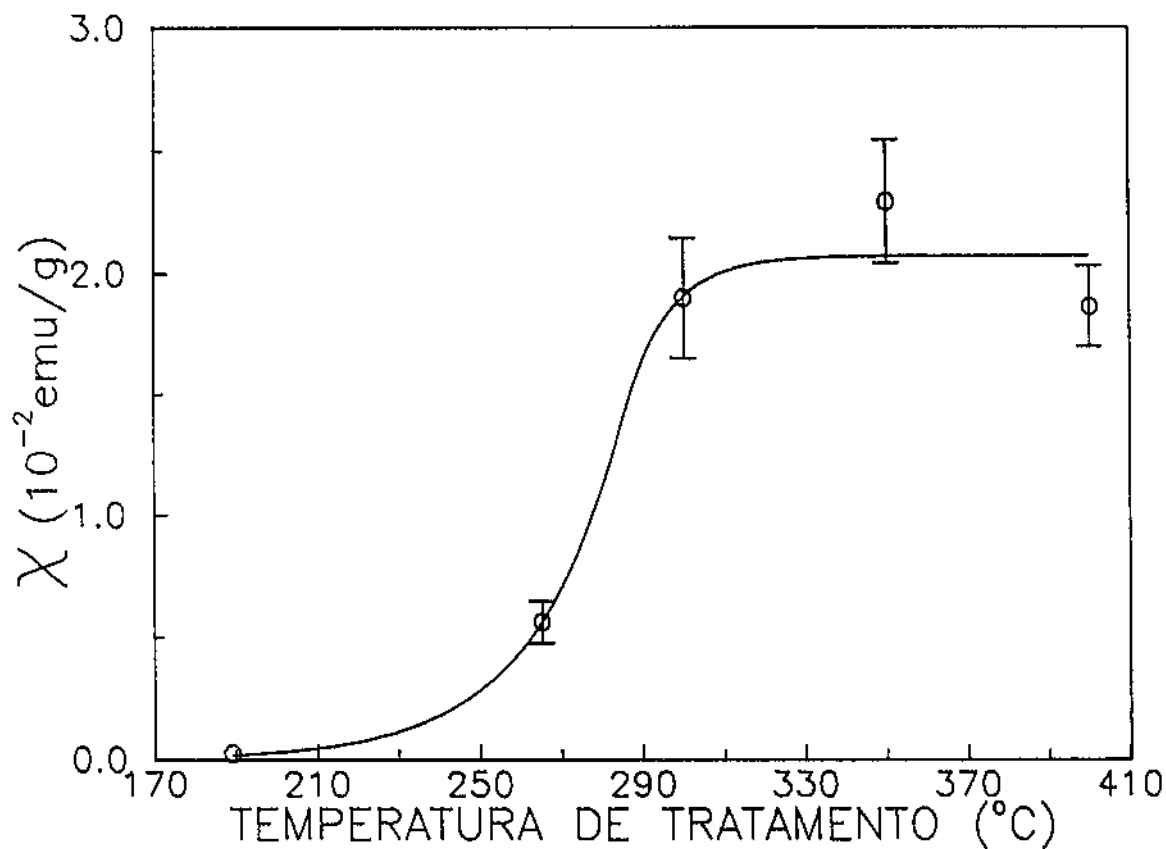


Figura 5.5: Susceptibilidade magnética das amostras de HAF.

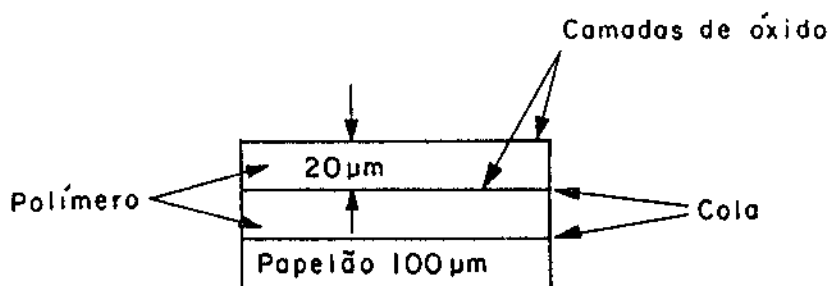


Figura 5.6: Geometria das amostras de duas camadas formadas pelas fitas magnéticas.

$Fe_2O_3$ ), e outra de óxido de cromo ( $CrO_2$ ), ambas desgravadas. As fitas têm  $20\mu m$  de espessura, e consistem de um filme de óxido com espessura em torno de  $1\mu m$  depositado num polímero (poliéster). As amostras foram cortadas com  $2mm$  de largura e  $1cm$  de comprimento (ao longo da direção de gravação), coladas conforme ilustrado na figura 5.6 (camada de cola da ordem de  $5\mu m$ ), tendo um papelão como suporte. Foram medidas duas amostras de duas camadas (invertendo-se a ordem das fitas), e as duas fitas separadas, que também foram coladas no papelão. As amostras foram fixadas dentro do tubo da figura 2.15, com o campo magnético estático paralelo e o campo magnético da microonda perpendicular ao plano da amostra, e com a direção de gravação perpendicular ao plano gerado pelos dois campos magnéticos. Foi utilizado o arranjo experimental da figura 2.13, com a intensidade da microonda modulada pelo diodo-PIN. O sinal foi analisado em dois amplificadores sintonizados, defasados de  $90^\circ$ . A amplitude e a fase do sinal foram armazenadas em função do campo magnético  $H_0$  num microcomputador.

A figura 5.7 mostra os espectros obtidos para as duas fitas separadas. A fita de ferro tem uma linha larga (semi-largura a meia altura de aproximadamente  $1,0K Gauss$ ) centrada em torno de  $3,0K Gauss$ , enquanto que a fita de cromo apresenta absorção desde campo magnético nulo até mais de  $5,0K Gauss$ . Estas curvas são características da ressonância ferromagnética do  $\gamma-Fe_2O_3$  e  $CrO_2$  em fitas de gravação, para uma dada orientação destas com relação ao campo magnético externo

[César *et al* 1985, Pelzl e Netzelmann 1989].

As absorções dos filmes de óxidos são localizadas, uma vez que as espessuras destes filmes são bem menores que a do polímero. Assim, podemos considerar estas absorções dadas por funções  $\delta(x_0)$ , onde  $x_0 = 0$  para a camada em contacto com o gás, e  $x_0 = -d$  para a camada em contacto com o papelão ( $x_0 < 0$  para seguirmos a nomenclatura da secção 1.2.3.1). A temperatura na interface amostra-gás devida à absorção de cada camada pode ser dada pela expressão 1.11, substituindo-se o fator  $\beta'I_0$  pelo apropriado fator de absorção em função do campo magnético. Além disto, podemos fazer  $b = 1$  naquela expressão, pois o suporte é constituído do polímero da camada inferior (em contacto com o papelão) e o próprio papelão. Assim, chamando de  $\theta_A(0)$  a temperatura na interface amostra-gás devida à absorção da camada superior (em contacto com o gás), e de  $\theta_B(0)$  aquela devida à outra camada, temos:

$$\frac{\theta_B(0)}{\theta_A(0)} = cte e^{-\sigma_s d} \quad (5.1)$$

onde a *cte* depende da razão entre as amplitudes das absorções no campo magnético considerado, e o índice *s* refere-se ao polímero (e cola) entre os dois filmes de óxido. Tomando-se o módulo e fase da expressão acima, chegamos a:

$$\left| \frac{\theta_B(0)}{\theta_A(0)} \right| = cte e^{-a_s d} = cte e^{-A_s \sqrt{f}}$$

$$\Delta\varphi = \varphi_A - \varphi_B = a_s d = A_s \sqrt{f} \quad (5.2)$$

onde  $A_s = d\sqrt{\pi/\alpha_s}$ . Assim, à medida que a frequência de modulação cresce, a diferença de fase  $\Delta\varphi$  aumenta, e a razão da amplitude do sinal da camada inferior pela da superior decresce, de forma que quando  $a_s d \gg 1$ , só a camada superior contribui significativamente para o sinal. Usando-se a ordem de grandeza da difusividade térmica de polímeros ( $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) [Touloukian *et al* 1973] e  $d = 25 \mu\text{m}$ , encontramos que

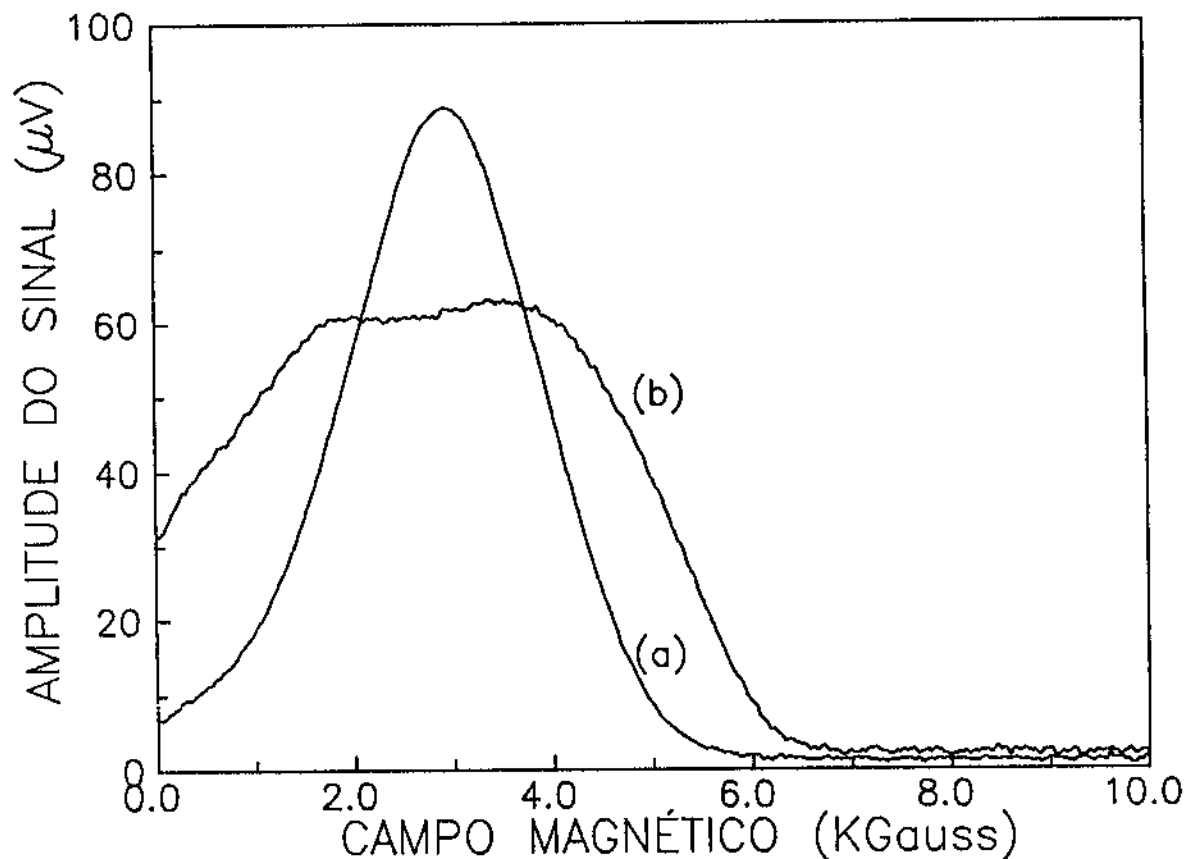


Figura 5.7: Amplitude do sinal fotoacústico em função do campo magnético, para as fitas de ferro (a) e cromo (b) separadas. Foram usadas potências de microondas de 380 e 360mW, respectivamente, na frequência de modulação de 310Hz.

$A_s \simeq 0,14\sqrt{s}$ , de forma que  $a_s d > 1$  para frequências de modulação acima de  $50Hz$ . Assim, para frequências bem superiores a esta podemos isolar a contribuição da camada em contacto com o gás. Este é um método de separação da contribuição da camada externa de uma amostra de várias camadas [Bults *et al* 1979]. Por outro lado, devido à diferença de fase entre os sinais provenientes das duas camadas, dada pela expressão 5.2, podemos usar o método de separação dos espectros na fase, descrito no capítulo 2, e isolar as duas contribuições.

As amostras compostas foram medidas em várias frequências de modulação: 15, 50, 100, 200, 310 e  $610Hz$ . As figuras 5.8 e 5.9 mostram as curvas destas medidas, onde pode-se notar que em baixas frequências de modulação há uma superposição das absorções das duas fitas, enquanto que em altas frequências resta apenas o espectro da camada em contacto com o gás da câmara fotoacústica.

Usando-se o método de separação dos espectros na fase, projetamos o sinal fotoacústico em função do campo magnético, obtido em cada frequência de modulação, em todos os ângulos de fase. Para cada projeção foi feita a correlação com os espectros das fitas separadas. Ou seja, para cada valor do campo magnético, a projeção foi considerada função da amplitude do sinal da fita separada (ferro ou cromo), no mesmo campo magnético, e este conjunto de dados (projeção  $\times$  sinal da fita separada) foi ajustado por uma reta passando pela origem. No ângulo em que ocorre o melhor ajuste é garantida a proporcionalidade entre a projeção e o espectro da fita separada ( $S_{\theta_A}(H_0) = cte S_A(H_0)$ ). A figura 5.10 mostra a projeção do sinal da amostra tendo a fita de cromo em contacto com o gás, na frequência de modulação de  $15Hz$ , para os ângulos de fase entre  $-23^\circ$ , no qual a contribuição do ferro é isolada, e  $115^\circ$ , onde é isolada a contribuição do cromo. A correlação entre a projeção e o espectro da fita de ferro separada é mostrada na figura 5.11, para três ângulos de projeção.

Conhecendo-se os ângulos  $\theta_A$  e  $\theta_B$  em que as duas contribuições são separadas, podemos encontrar os ângulos do sinal fotoacústico de cada camada,  $\varphi_A$  e  $\varphi_B$ , fazendo-se  $\varphi_A = \theta_A \pm 90^\circ$  e  $\varphi_B = \theta_B \pm 90^\circ$ , conforme descrito no capítulo 2, secção 2.2.1. A partir

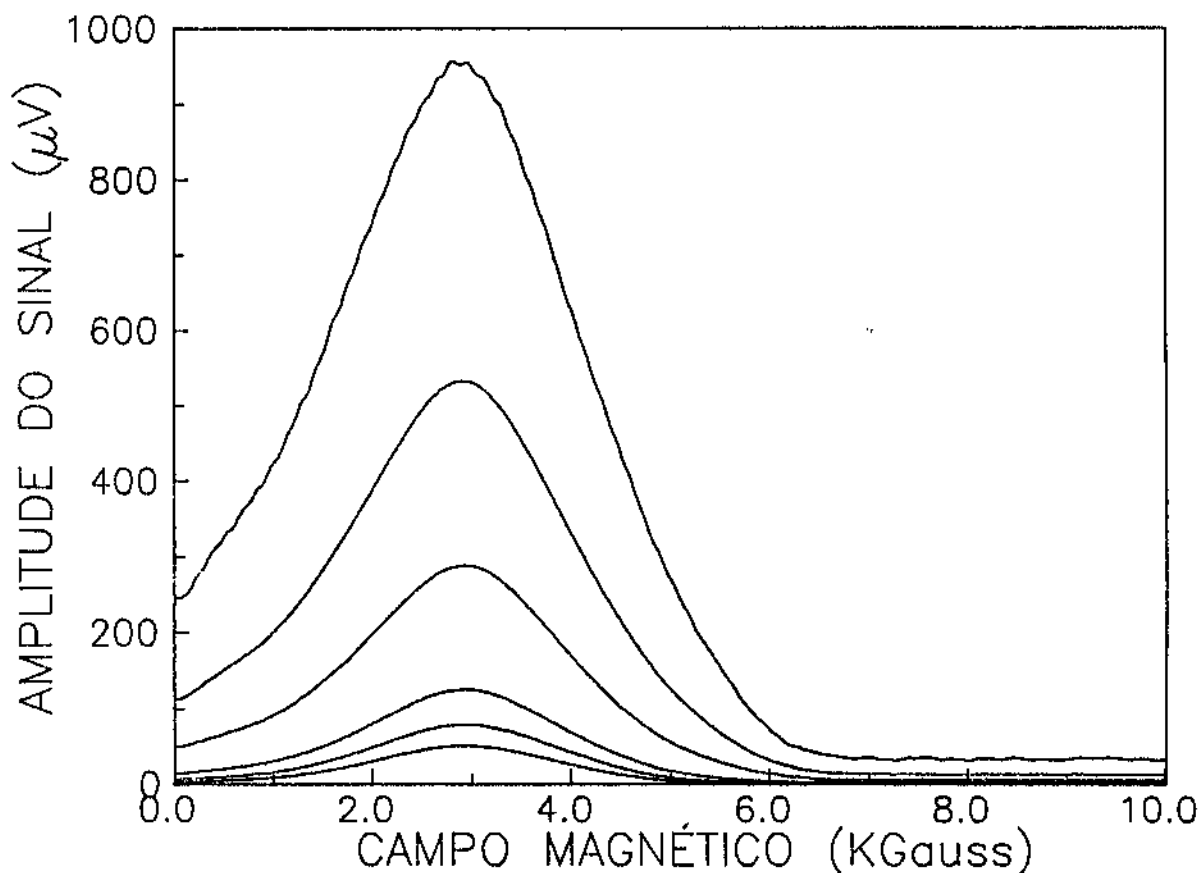


Figura 5.8: Amplitude do sinal fotoacústico em função do campo magnético, em várias frequências de modulação, para a amostra formada pelas fitas de ferro e cromo na forma de camadas. A fita de ferro foi colocada em contacto com o ar, enquanto que a de cromo foi colada no suporte de papelão. A curva mais intensa refere-se à frequência de 15Hz, seguida por 50, 100, 200, 310 e 610Hz (curva menos intensa). Em todos os casos a potência utilizada foi de 400mW.

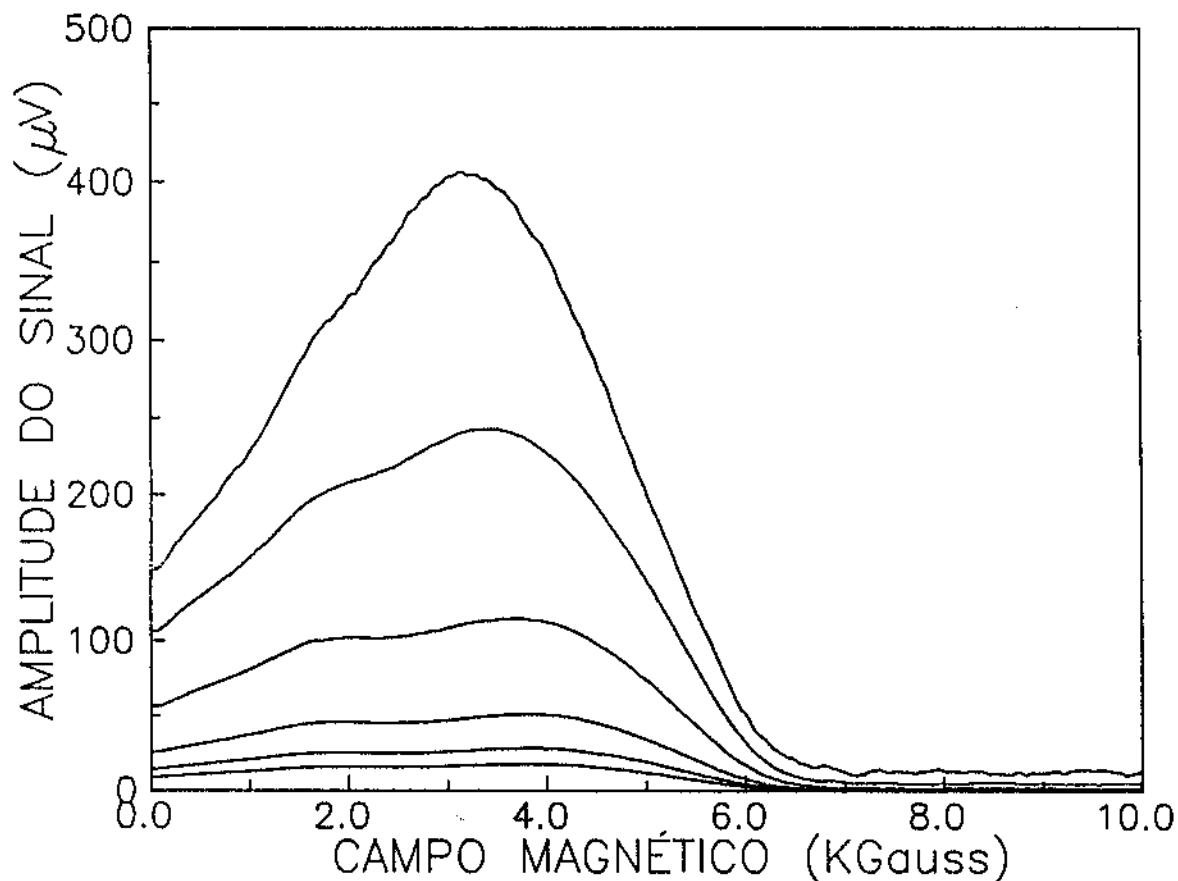


Figura 5.9: Amplitude do sinal fotoacústico em função do campo magnético, em várias frequências de modulação, para a amostra formada pelas fitas de cromo e ferro na forma de camadas. A fita de cromo foi colocada em contacto com o ar, enquanto que a de ferro foi colada no suporte de papelão. A curva mais intensa refere-se à frequência de 15Hz, seguida por 50, 100, 200, 310 e 610Hz (curva menos intensa). Em todos os casos a potência utilizada foi de 400mW.

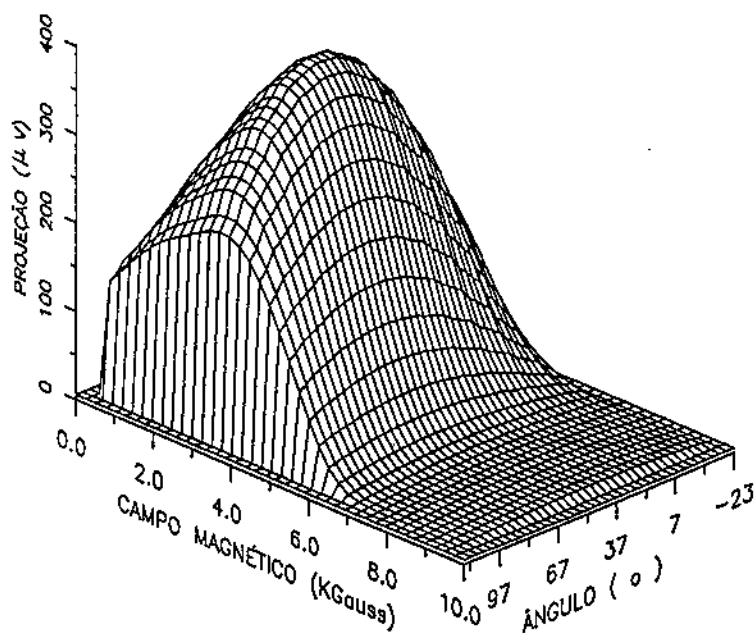
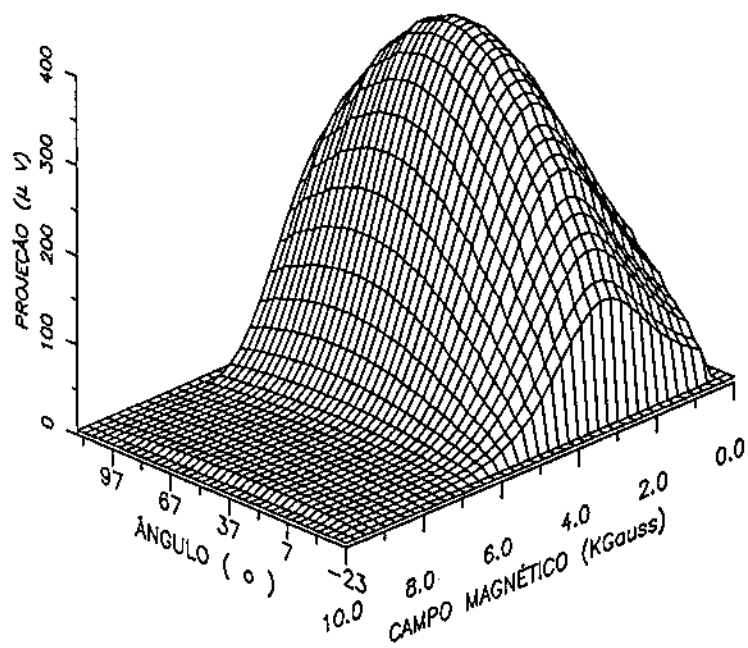


Figura 5.10: Projeção do sinal fotoacústico nos diferentes ângulos de fase, em função do campo magnético, para a amostra formada pelas fitas de cromo e ferro (ferro em contacto com o papelão). A frequência de modulação foi de 15Hz, com potência de microondas de 400mW. Os ângulos de projeção vão desde  $-23^\circ$ , onde o espectro da fita de ferro é isolado, conforme mostra a figura superior, até  $115^\circ$ , onde o espectro da fita de cromo é separado, conforme observa-se na figura inferior.



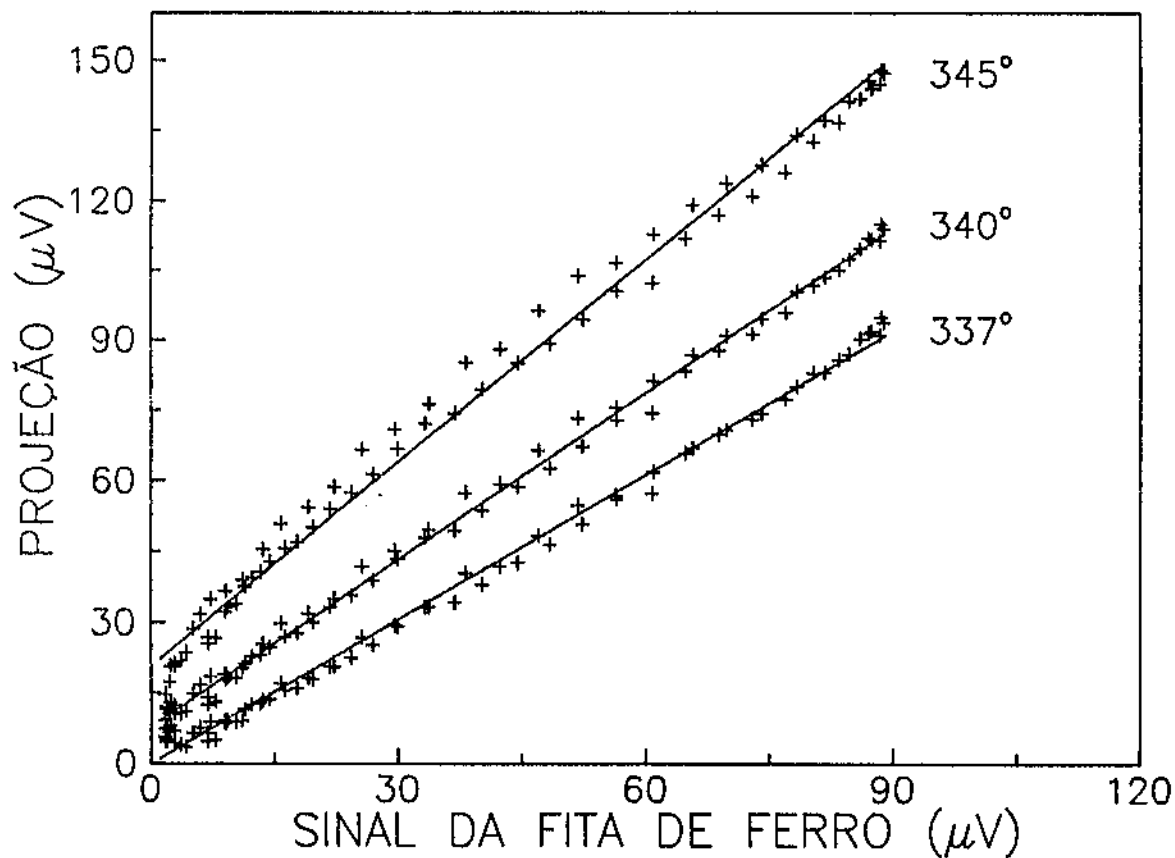


Figura 5.11: Correlação entre a projeção em três ângulos de fase distintos, do sinal da amostra formada pelas fitas de cromo e ferro, na freqüência de modulação de 15Hz (mesma medida mostrada na figura 5.10), e o sinal obtido a partir da fita de ferro separada. Cada ponto representa a projeção em função do sinal da fita de ferro para um dado valor do campo magnético. No ângulo de fase de 337° ( $-23^\circ$ ) nota-se a proporcionalidade entre a projeção e o sinal da fita de ferro.

Frequência de modulação ( $Hz$ )	Diferença de fase ( $^{\circ}$ )
15	42
50	67
100	101
200	132
310	147

Tabela 5.2: *Diferença de fase entre os espectros isolados das fitas de cromo e ferro, para o caso em que a fita de cromo está em contacto com o ar.*

dos ângulos  $\varphi_A$  e  $\varphi_B$ , podemos encontrar a diferença de fase  $\Delta\varphi$  para cada frequência de modulação, cujos valores estão mostrados na tabela 5.2, para o caso em que a fita de cromo está em contacto com o ar. Na frequência de  $610Hz$  torna-se muito difícil determinar o ângulo em que a contribuição da camada inferior é isolada, pois nesta frequência o sinal resultante é praticamente devido à camada superior.

A figura 5.12 mostra os dados da tabela 5.2 em função da raiz da frequência de modulação, onde a linha contínua representa o ajuste destes dados pela expressão 5.2. Deste ajuste tiramos o parâmetro  $A_s = 0,16\sqrt{s}$ . Usando-se  $d = 25\mu m$ , encontramos para a difusividade térmica efetiva do polímero e cola o valor de  $0,77 \times 10^{-3} cm^2/s$ , a qual é da ordem de grandeza da difusividade térmica encontrada na literatura para estes materiais [Touloukian *et al* 1973].

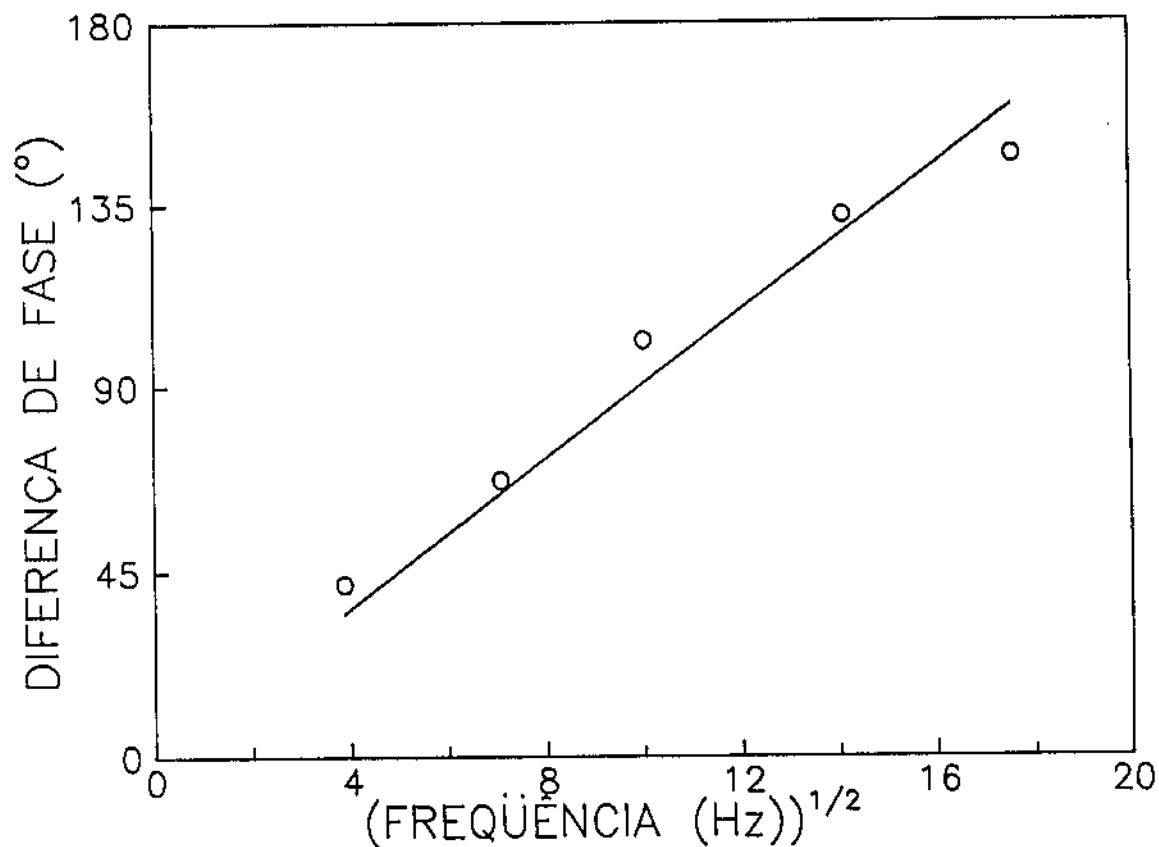


Figura 5.12: Diferença de fase entre os sinais das camadas de cromo e ferro em função da raiz da frequência de modulação. A linha contínua representa o ajuste pela expressão 5.2.

## 5.4 Conclusões

Neste capítulo mostramos dois estudos de ressonância paramagnética e ferromagnética usando-se detecção fotoacústica. No primeiro foi feito o acompanhamento do processo de síntese da magnetita a partir do Hidróxido Acetato de Ferro III sob tratamento térmico. A técnica mostra-se menos limitada que a detecção convencional no caso em que as amostras já se tornaram ferromagnéticas. O acompanhamento do processo de formação da fase cristalina foi monitorado a partir da largura de linha e do fator  $g$ . A existência de uma temperatura limite, a partir da qual este processo de cristalização é desencadeado, já conhecida pelas medidas prévias de ressonância magnética convencional, foi confirmada.

No segundo estudo, a resolução em profundidade da técnica foi explorada. Esta vantagem sobre a forma convencional de detecção permite não somente a indentificação da presença de determinado centro magnético numa amostra, mas também conhecer a sua distribuição espacial, desde que esta distribuição possa ser aproximada por camadas. Foram usados dois métodos para separar as contribuições das camadas das nossas amostras: o aumento da frequência de modulação e o método de separação dos espectros na fase. A vantagem do segundo método é a possibilidade de isolarmos as duas contribuições, nas amostras de duas camadas, enquanto que com o aumento da frequência de modulação isolamos somente a camada externa. Além disto, no método de separação na fase só é necessária uma medida numa frequência de modulação.

# Bibliografia

- [Abreu Filho *et al* 1987] P. P. de Abreu Filho, E. A. Pinheiro, F. Galembeck, L. C. Labaki, *Reactivity of Solids*, **3**, 241.
- [Bults *et al* 1979] G. Bults, B. A. Horwitz, S. Malkin, D. Cahen, *Topical Meeting on Photoacoustic Spectroscopy*, Ames, TuB28.
- [César *et al* 1985] C. L. César, H. Vargas, L. C. M. Miranda, *J. Phys. D*, **18**, 599.
- [Iacovacci *et al* 1989] M. Iacovacci, E. C. da Silva, H. Vargas, E. A. Pinheiro, F. Galembeck, L. C. M. Miranda, *J. Appl. Phys.*, **65** (12), 5150.
- [Pelzl e Netzelmann 1989] J. Pelzl, U. Netzelmann, *Topics in Current Physics*, Vol. 47, Springer-Verlag, Heidelberg.
- [Pinheiro *et al* 1987] E. A. Pinheiro, P.P de Abreu Filho, F. Galembeck, E. C. da Silva, H. Vargas, *Langmuir*, **3** (4), 445.
- [Touloukian *et al* 1973] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, M. C. Nicolaou, *Thermal Difusivity*, Plenum, New York.
- [Vargas 1982] H. Vargas, *Photoacoustic Effect: Principles and Applications*, ed. E. Lüscher, P. Korpium, H. Coufal, R. Tilgner, Vieweg, Braunschweig.

# Capítulo 6

## Conclusões e perspectivas

Neste trabalho exploramos o efeito fotoacústico tanto na obtenção de propriedades ópticas e magnéticas, por meio de medidas espectroscópicas, como na determinação de propriedades térmicas, principalmente a difusividade térmica de materiais.

Através da técnica pudemos investigar os efeitos da dopagem de vidros *soda-lime-silica* com óxidos da primeira série dos metais de transição, como o  $Fe_2O_3$ ,  $CoO$  e  $MnO_2$ . As bandas de absorção óptica devidas aos íons destes metais no vidro foram determinadas, e isoladas no caso de amostras binárias por meio da fase do sinal fotoacústico. Nestes casos, os tempos de relaxação térmica dos íons, que são os principais responsáveis pela diferença de fase do sinal, foram determinados. Deve-se ressaltar a importância da separação dos espectros na fase no caso da absorção do  $Mn^{3+}$  no vidro, uma vez que esta banda de absorção fica superposta à do  $Fe^{3+}$ , só podendo ser resolvida por meio da fase do sinal fotoacústico. Outro aspecto importante desta etapa do trabalho é a identificação dos dois estados de oxidação do manganês por meio de duas técnicas espectroscópicas, a fotoacústica e a ressonância paramagnética eletrônica, mostrando os aspectos complementares das mesmas na caracterização de materiais.

Outro caso em que a espectroscopia fotoacústica evidenciou sua importância foi

na obtenção do perfil de profundidade de amostras com propriedades magnéticas diferenciadas em camadas. A capacidade de separarmos as contribuições das camadas abre-nos a perspectiva de estudo de materiais impregnados com óxidos paramagnéticos, como é o caso de alguns polímeros, onde a impregnação com diferentes óxidos, ou com um único óxido seguida de ataque químico, produz uma distribuição na forma de duas camadas de íons paramagnéticos (uma camada interna e outra externa, cercando a camada interna por todos os lados, no caso do tratamento químico ser feito com a imersão do polímero). O controle da espessura da camada externa pode então ser feito por meio da diferença de fase entre os sinais das duas camadas. Além disso, a relativa facilidade na obtenção de espectros de ressonância ferromagnética com a detecção fotoacústica permite-nos o acompanhamento da síntese de novos materiais ferromagnéticos, como é o caso da magnetita a partir do *HAF*. Como perspectiva de aplicação da técnica nesta área, ressaltamos a possibilidade de estudo de fluidos magnéticos, formados por suspensão de partículas ultrafinas de magnetita em líquidos portadores, como querosene, di-ésteres e água.

Quanto aos estudos envolvendo as propriedades térmicas de amostras, notamos primeiramente, para o caso dos vidros dopados com diferentes concentrações de óxido de ferro, a correlação entre as mudanças nesta propriedade térmica e a concentração de  $Fe^{3+}$  nos sítios formadores da estrutura do vidro, dada pelas medidas de ressonância paramagnética eletrônica. Esta correlação indica que o  $Fe^{3+}$  nestes sítios é o principal responsável pela mudança na propriedade térmica. Por outro lado, a aplicabilidade do modelo de difusividade térmica efetiva proposto, tem importância na obtenção de materiais com propriedades térmicas desejadas, a partir de camadas de materiais já caracterizados termicamente, como é o caso de polímeros obtidos por coextrusão, e usados na embalagem de alimentos, para conservação em temperaturas específicas, dentre outras aplicações. Além disto, a determinação das espessuras de camadas de óxidos e filmes formados sobre substratos pode ser feita usando-se este modelo, desde que as propriedades térmicas dos materiais envolvidos sejam conhecidas e a difusividade térmica do conjunto seja determinada pelo método fotoacústico.

Além da exploração da capacidade peculiar do efeito fotoacústico de investigar

o perfil de profundidade, propomos ainda como perspectiva, a implementação de novas técnicas fototérmicas capazes de fornecer o perfil lateral das propriedades térmicas, ópticas e magnéticas de uma amostra. Estas técnicas têm como base a localização espacial da geração do sinal a ser analisado. A localização lateral pode ser feita focalizando-se um *laser* na superfície da amostra, o qual varre a amostra por meio do deslocamento do feixe, enquanto que a localização em profundidade é feita por meio da frequência de modulação, que define a profundidade de penetração do calor na amostra. No caso de analisarmos o sinal fotoacústico convencional gerado com este arranjo, obteremos informações relacionadas com as diferenças ópticas e térmicas ao longo da amostra (vide figura 6.1) [Sawada e Kasai 1987]. Por outro lado, se analisarmos o sinal de ressonância magnética convencional, sintonizado na frequência de modulação do *laser*, obteremos informações acerca das diferenças nas propriedades magnéticas e térmicas em função da posição (vide figura 6.2). Isto porque o sinal de ressonância magnética na frequência de modulação do *laser* é devido à absorção de microonda na posição em que o *laser* incide, absorção esta modulada termicamente. Esta é a forma de localizarmos a absorção de microondas, uma vez que ela não pode ser focalizada em um ponto da amostra, e esta técnica é chamada de ressonância magnética foto-modulada [Pelzl e Netzelmann 1989]. Acreditamos que estas técnicas possam ser de grande importância na investigação de diferenças locais nas propriedades físicas acima mencionadas, permitindo a identificação de defeitos em amostras, etc.



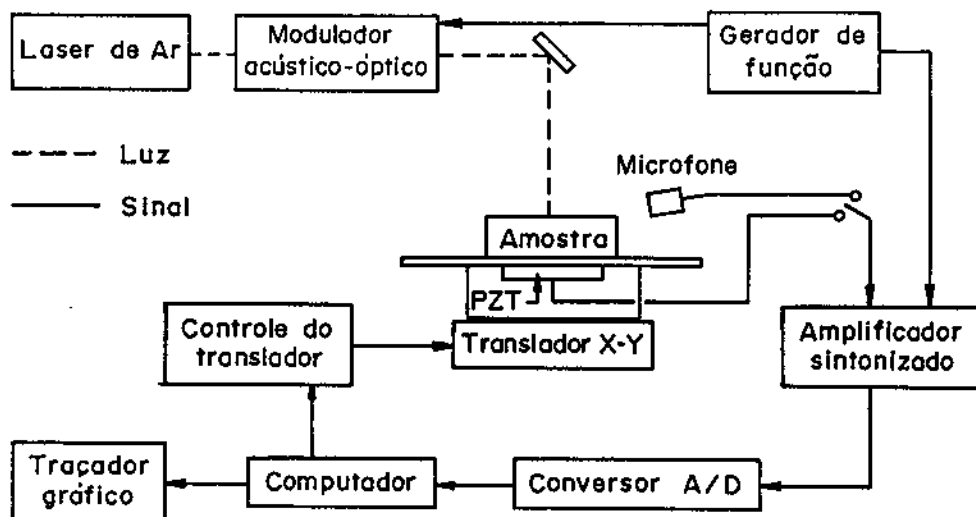


Figura 6.1: Arranjo experimental para o microscópio fotoacústico.

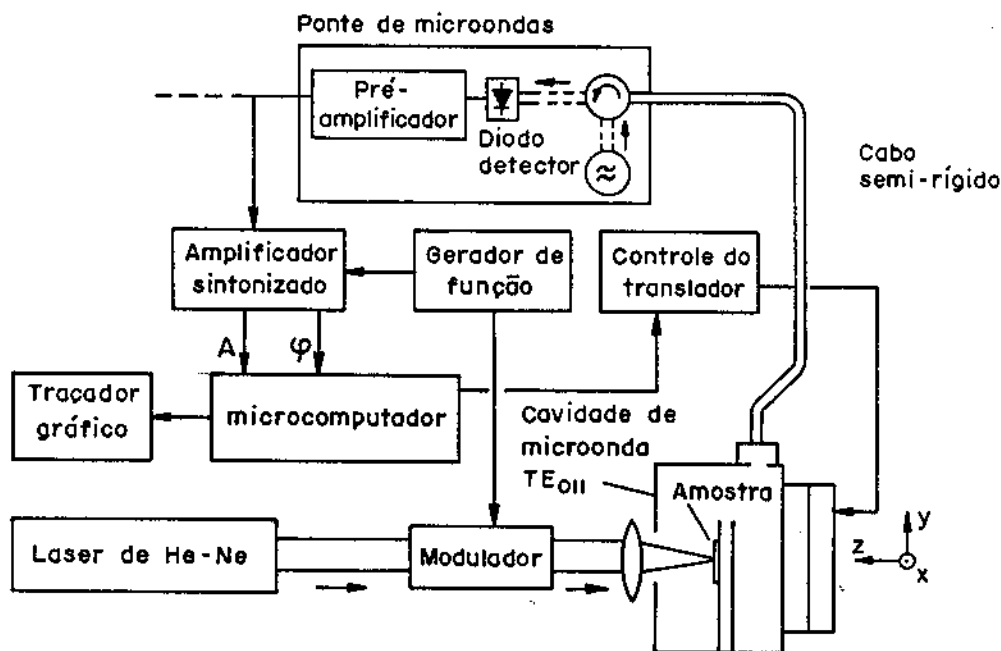


Figura 6.2: Arranjo experimental para a ressonância magnética foto-modulada.

# Bibliografia

[Pelzl e Netzelmann 1989] J. Pelzl, U. Netzelmann, *Topics in Current Physics*, Vol. 47, Springer-Verlag, Heidelberg.

[Sawada e Kasai 1987] T. Sawada, M. Kasai, "Thermal wave microscopy of semiconductors", *Photoacoustic and thermal wave phenomena in semiconductors*, ed. A. Mandelis, North-Holland.