

"EFEITO FOTOACÚSTICO EM SÓLIDOS"

CARLOS LENZ CESAR

Tese de Mestrado apresentada  
à UNICAMP.

Em memória do  
Prof. Sergio Porto  
A meus pais,  
Homero e Hulda  
e a Gerúzia.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Helion Vargas, pela paciência e entusiasmo com que orientou este trabalho.

Ao Prof. Luis Carlos M. Miranda pela co-orientação no desenvolvimento teórico.

Ao Prof. Homero Lenz Cesar pela ajuda na revisão deste trabalho.

Aos Professores J.A. Meyer e Alvin E. Kiel pelas discussões.

Aos colegas João V. Penna, M.A.A. Siqueira e Bruno Meyer pela ajuda prestada.

Ao técnico Teodoro e à oficina mecânica do Instituto de Física da Unicamp.

A Paula Lenz César pela paciência na datilografia.

## I N D I C E

AGRADECIMENTOS

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 - DESENVOLVIMENTO TEÓRICO	
1.1. CONDUÇÃO DE CALOR	4
1.2. PRODUÇÃO DE CALOR NA AMOSTRA	7
1.3. DISTRIBUIÇÃO DE TEMPERATURA NA CÉLULA	10
1.4. PRODUÇÃO DO SINAL ACÚSTICO	18
1.5. SINAL DE AMOSTRAS ALTAMENTE OPACAS	22
CAPÍTULO 2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
2.1. EXPERIÊNCIA 1	28
2.2. EXPERIÊNCIA 2	35
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
3.1. EXPERIÊNCIA 1	39
3.2. EXPERIÊNCIA 2	44
CAPÍTULO 4 - DISCUSSÃO	47
ANEXO	55
REFERÊNCIAS	61

## INTRODUÇÃO

O efeito fotoacústico em sólidos, embora de aplicação recente, já havia sido detectado há um século (1880) por Alexander Graham Bell<sup>1</sup>.

Com um tubo de escuta, ele ouviu o som produzido em uma célula fechada, contendo ar e uma certa amostra, iluminando-a intermitentemente com um feixe de luz solar.

Datam também desta época estudos realizados por Röntgen<sup>2</sup>, Lord Rayleigh<sup>3</sup>, Mercadier<sup>4</sup>, Preece<sup>5</sup> e outros. Observaram o efeito fotoacústico também em gases e desenvolveram análise qualitativa do fenômeno. Na época o efeito foi visto apenas como curiosidade sem valor prático.

Muito tempo depois, o efeito fotoacústico em gases passou a ser utilizado como técnica de análise espectroscópica, porém o efeito em sólidos continuou esquecido, só vindo a ser reativado em 1973 com os trabalhos de A. Rosencwaig<sup>6</sup> e J.G. Parker<sup>7</sup>.

O nome mudou de efeito oticoacústico para fotoacústico a fim de diferenciá-lo do efeito acusticoótico, no qual um feixe de laser é defletido por ondas acústicas em um cristal.

No efeito fotoacústico em sólidos a luz interrompida periodicamente é absorvida pela amostra, onde se transforma em pulsos de calor que dão origem a flutuações de pressão ou ondas acústicas no gás.

Existem dois mecanismos que podem transformar o pulso de calor produzido na amostra em onda acústica no gás. Um, puramente mecânico, origina-se da dilatação periódica da amostra. No outro, o pulso de calor é transmitido ao gás, que ao se expandir periodicamente gera a onda acústica.

Devido aos valores pequenos dos coeficientes de dilatação nos sólidos, a contribuição do primeiro mecanismo, para a maioria dos sólidos, é praticamente desprezível em relação ao segundo.

Lord Rayleigh<sup>3</sup>, em 1881, havia concluído que o efeito se devia ao primeiro mecanismo. Preece<sup>5</sup>, Mercadier<sup>4</sup> e mais recentemente, Rosencwaig e Gersho<sup>8</sup> baseados em experiências e cálculos teóricos concluíram, no entanto, que a vibração mecânica do sólido é muito pequena para dar conta da intensidade dos sinais observados.

Baseados no segundo mecanismo, Rosencwaig e Gersho<sup>8</sup>, representado de agora em diante por RG, desenvolveram um modelo simples, segundo o qual a pequena camada de gás capaz de responder termicamente à variação de tempe-

ratura na superfície da amostra atua como pistão sobre o resto do gás, produzindo a onda acústica.

O objetivo deste trabalho é introduzir no modelo de RG, a resistência térmica de superfície na transferência de calor da amostra para os outros componentes que constituem a célula fotoacústica.

O presente trabalho está subdividido em quatro capítulos e um apêndice. O capítulo 1 apresenta o desenvolvimento teórico do modelo proposto. O capítulo 2 expõe o procedimento experimental, o equipamento utilizado e a construção da célula. O capítulo 3 é dedicado aos resultados experimentais obtidos. A discussão dos resultados experimentais obtidos e sua comparação entre o modelo de RG e o aqui proposto constitui a matéria do capítulo 4. O apêndice descreve um problema simples que exemplifica bem a inclusão da resistência térmica de superfície, referindo-se ainda à ordem de grandeza dos tempos de transferência e difusão térmicas.

## CAPÍTULO 1

### DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

O efeito fotoacústico deve-se a uma variação periódica de temperatura na camada de gás adjacente a amostra. Esta variação é produzida pela absorção da luz pulsada na amostra e que depois é transmitida ao gás sob forma de calor. Seu estudo requer o conhecimento do mecanismo de produção e transmissão de calor da amostra para o sistema.

#### 1.1. CONDUÇÃO DE CALOR

A equação diferencial da temperatura pode ser obtida considerando-se um fluxo de calor ( $J$ ) que atravessa um elemento de volume  $dV = S dx$  (Fig.1).

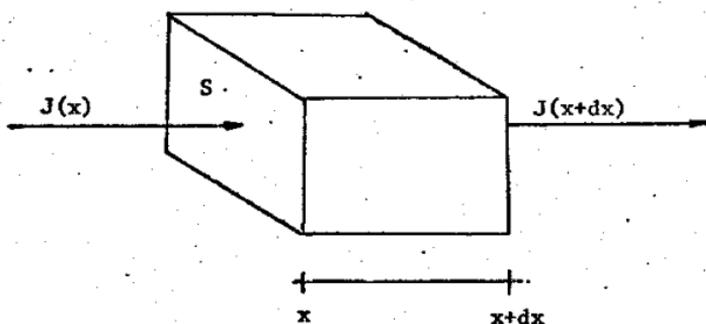


Fig.1

$J$  é a quantidade de calor que atravessa, por unidade de tempo, uma superfície unitária perpendicular ao fluxo. A quantidade de calor armazenada em  $dV$ , por unidade de tempo ( $dJ$ ), devido ao fluxo será:

$$dJ = \{J(x) - J(x+dx)\} S = -(\partial J/\partial x) S dx \quad (1)$$

$J$  é relacionado com a temperatura pela lei de Fourier

$$J = -K (\partial T/\partial x), \quad (2)$$

onde  $K$  é uma constante positiva chamada de condutividade térmica ( $K$ ) = (energia) / (tempo x distância x temperatura). Na realidade,  $K$  pode depender da temperatura e da posição, e, assim, a equação (2) serve como definição de  $K$ . Para pequenas variações da temperatura, entretanto, pode ser considerado constante. O sinal negativo na equação (2) aparece porque o fluxo de calor se dá em sentido contrário ao do gradiente da temperatura; indo da mais alta para a mais baixa.

De (1) e (2) vem

$$dJ = K (\partial^2 T/\partial x^2) S dx. \quad (3)$$

Por outro lado, a quantidade de calor armazenada no elemento de volume  $dV$ , no tempo  $\delta t$ , devido a variação de temperatura  $\delta T$  é fornecida pela expressão:

$$dQ = c dm \delta T, \quad (4)$$

onde  $c$  é o calor específico do material em questão (tratamento termodinâmico mais rigoroso mostraria que no caso apareceria o  $c_p$ , isto é, o calor específico à pressão constante).

Derivando (4), obtém-se:

$$dJ = c_p (\partial T / \partial t) S dx \quad (5)$$

Comparando (3) e (5), resulta:

$$(\partial^2 T / \partial x^2) = 1/\alpha (\partial T / \partial t), \quad (6)$$

onde  $\alpha = K/\rho c$  é chamado de coeficiente de difusão térmica e  $(\alpha) = (\text{área}) / (\text{tempo}^2)$ .

A introdução de termos devido a fontes de calor no elemento de volume  $dV$  significa reescrever a equação (3) da seguinte forma:

$$dJ = K (\partial^2 T / \partial x^2) S dx + P S dx, \quad (7)$$

onde  $P$  é a densidade de potência gerada no elemento de volume  $dV$  considerado. Obtém-se então uma expressão mais geral para a equação (6):

$$(\partial^2 T / \partial x^2) = 1/\alpha (\partial T / \partial t) - P/K \quad (8)$$

## 1.2. PRODUÇÃO DE CALOR NA AMOSTRA

Suposição muito razoável para a intensidade da luz incidente na amostra é:

$$I(t) = 1/2 I_0 (1 + \cos \omega t) \quad (9)$$

$I(t)$  tem a forma representada na Fig.2a. A Fig.2b mostra três formas reais de  $I(t)$  para os casos assinalados na Fig.2c, a saber:

$$d < R, \quad d = R \quad \text{e} \quad d > R.$$

A Fig.2 indica que a equação (9) é tanto mais satisfeita quanto mais  $d$  tende para  $R$ . Nos outros casos pode-se tomar (9) como o primeiro termo de um desenvolvimento em série de Fourier da forma real de  $I(t)$ .

A amostra absorve a luz incidente segundo a lei:

$$I_a(x,t) = I(t) \exp(\beta x) \quad (x \leq 0),$$

onde  $\beta$  é o coeficiente de absorção ótica e  $I_a$ , a intensidade de luz absorvida.

A densidade de potência absorvida, notando que  $I$  é potência por unidade de área, será:

$$dI_a(x,t) / dx = \beta I(t) \exp(\beta x) \quad (x \leq 0),$$

obtendo-se assim para o  $P$  da equação (8):

$$P(x,t) = 1/2 \eta \beta I_0 \exp(\beta x) (1 + \cos \omega t) \quad (x \leq 0) \quad (10)$$

A inclusão do fator  $\eta$  diz respeito a razão da energia transformada em calor para energia luminosa absorvida.

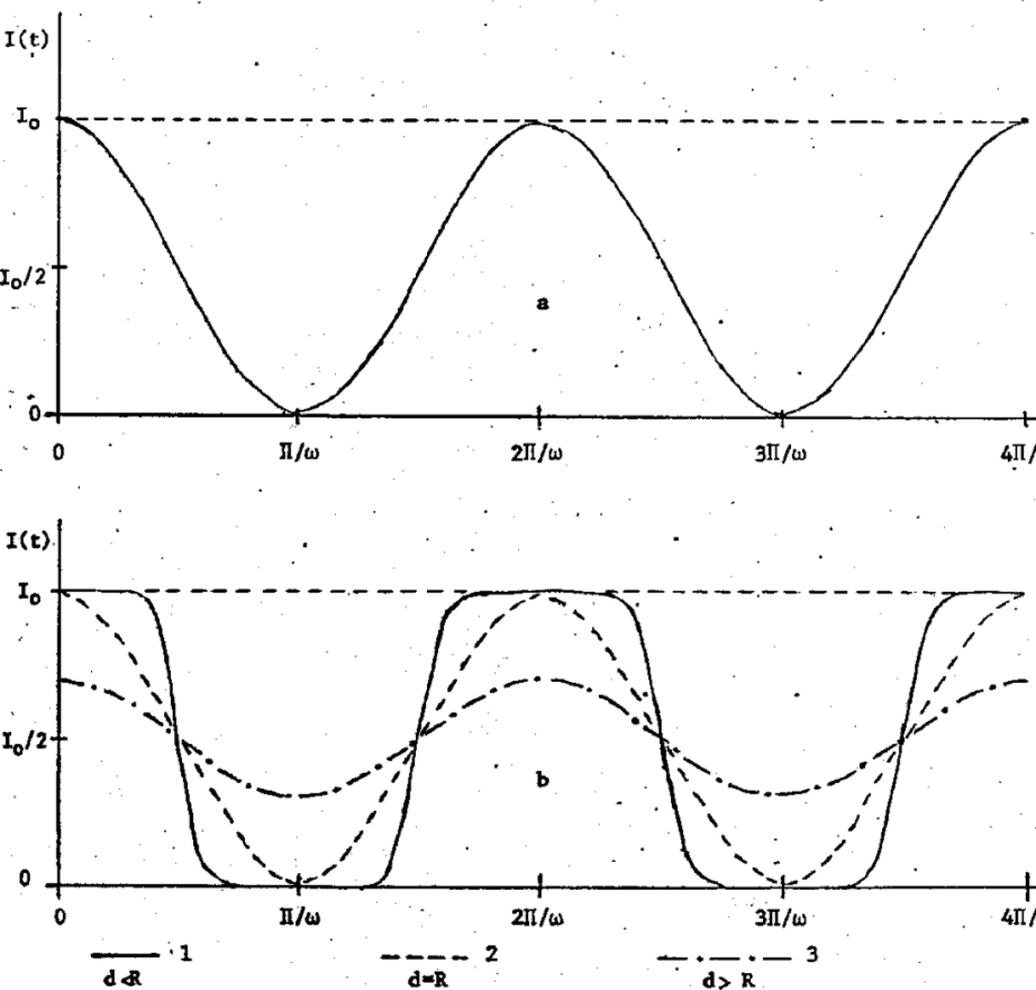
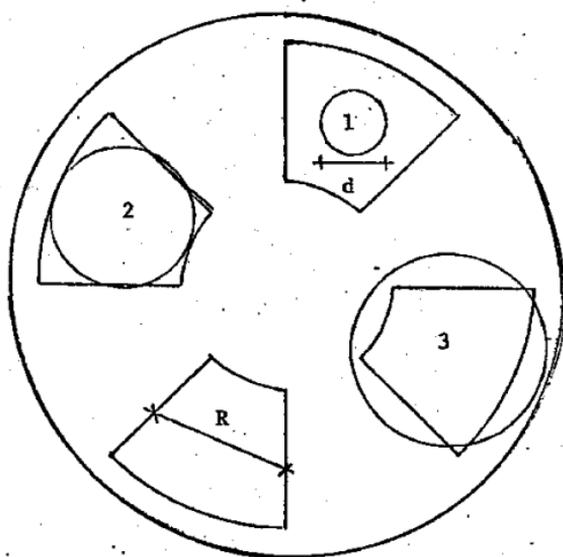


FIG. 2



Pã do "chopper" e diâmetro do feixe de luz.

1  $d < R$  ; 2  $d = R$  ; 3  $d > R$  .

Fig. 2c

### 1.3. DISTRIBUIÇÃO DE TEMPERATURA NA CÉLULA

As considerações dos ítems anteriores permitem formular matematicamente o problema, como segue.

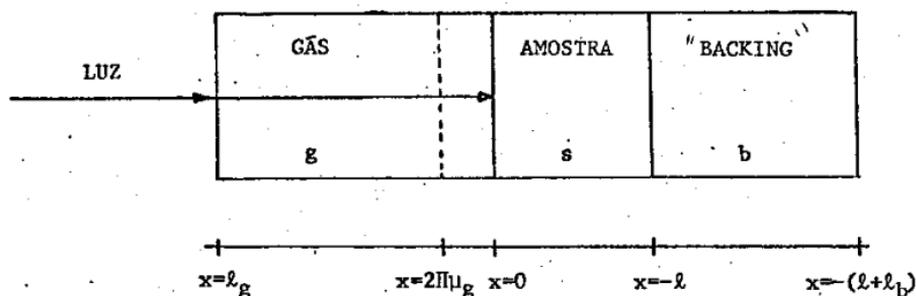


Fig.3

Para isso é conveniente utilizar o esquema da Fig.3. "Backing" é o material que fica atrás da amostra. É possível conseguir experimentalmente que nem o gás e nem o "backing" absorvam luz. As equações para cada região da Fig.3 são:

$$\partial^2 \Psi_g / \partial x^2 = 1/\alpha_g (\partial \Psi_g / \partial t) \quad (0 < x < l_g) \quad (11)$$

$$\partial^2 \Psi_s / \partial x^2 = 1/\alpha_s (\partial \Psi_s / \partial t) - (\eta I_0 \beta / 2K_s) \exp(\beta x) \{1 + \exp(i\omega t)\} \\ (-l < x < 0) \quad (12)$$

$$\partial^2 \Psi_b / \partial x^2 = 1/\alpha_b (\partial \Psi_b / \partial t) \quad \{-(l+l_b) < x < -l\} \quad (13)$$

Em (12)  $\cos \omega t$  foi substituído por  $\exp(i\omega t)$  de modo que a parte real da solução final é que vai interessar.

Interessa apenas a parte periódica das soluções  $\Psi_j$ , denotadas por  $\Phi_j$  ( $j = g, s$  ou  $b$ ).

As funções

$$\Phi_g = \Theta \exp(-\sigma_g x + i\omega t) \quad (14)$$

$$\Phi_s = \{U \exp(\sigma_s x) + V \exp(-\sigma_s x) - E \exp(\beta x)\} \exp(i\omega t) \quad (15)$$

$$\Phi_b = B \exp\{\sigma_b(x+l) + i\omega t\} \quad (16)$$

$$\text{com } \sigma_j^2 = i\omega/\alpha_j \quad \therefore \sigma_j = (1+i)a_j = (1+i)(\omega/2\alpha_j)^{1/2}$$

$j = g, s$  ou  $b$

$$\text{e } E = A/(\beta^2 - \sigma_s^2) \quad \text{onde } A = \eta I_0 \beta / 2K_s$$

satisfazem as equações (11, 12 e 13).

Na equação (14) o termo  $\exp(+\sigma_g x)$  foi omitido porque se espera que a temperatura na janela de vidro seja a ambiente, isto é,  $\Psi_g = T_o$ , logo  $\phi_g = 0$  (o comprimento  $l_g$  sendo suficientemente longo para que  $\exp(-\sigma_g l_g) = 0$ , ou seja,  $|\sigma_g l_g| \gg 1$ . Pelo mesmo motivo não aparece  $\exp\{-\sigma_b(x+l)\}$  na equação (16), pois  $|\sigma_b l_b| \gg 1$ ).

Falta agora estabelecer as condições de contorno para  $x = 0$  e  $x = -l$ . Uma das condições é a da continuidade do fluxo de calor entre dois meios  $i$  e  $j$ , ou seja:

$$K_i (\partial\phi_i/\partial n) = K_j (\partial\phi_j/\partial n),$$

onde  $\partial n$  significa a derivada segundo a normal à superfície de separação entre  $i$  e  $j$ .

A outra condição usada em quase todos os trabalhos anteriores sobre efeito fotoacústico, particularmente por RG, é a da continuidade da temperatura.

$$\phi_i = \phi_j$$

Esta condição, no entanto, é muito restritiva. Seu significado físico é que a transferência de calor, na superfície de separação entre  $i$  e  $j$ , é instantânea. O único dos três mecanismos de transferência de calor em que isto acontece é o de condução. Mas condução é a

transmissão de calor através de vibrações moleculares, e como não há ligações moleculares entre duas superfícies apenas encostadas, a condução é muito dificultada. A convecção e a radiação exigem um certo tempo para que a superfície transfira calor. Um corpo aquecido sob a ação de um fluxo de ar, por exemplo, leva algum tempo até que sua superfície atinja a temperatura do fluxo de ar.

Carslaw e Jaeger<sup>9</sup>, discutindo este problema, dizem:

"Esta condição ( $\phi_i = \phi_j$ ) só será válida para um contato quase perfeito entre as duas superfícies, tal como uma junta soldada. Em todos os outros casos, mesmo para superfícies óticamente planas, pressionadas umas sobre as outras, a transferência de calor se dá pelos mecanismos D e E".

O mecanismo D acima é transferência linear de calor

$$-K_i (\partial\phi_i/\partial n) = H(\phi_i - \phi_j)$$

e E, a transferência por radiação

$$-K_i (\partial\phi_i/\partial n) = \sigma e(\phi_i^4 - \phi_j^4),$$

onde  $\sigma$  é a constante de Stefan-Boltzmann e  $e$  a emissividade da superfície radiante.

O mecanismo E transforma-se no D quando a diferença

entre  $\phi_i$  e  $\phi_j$  for muito menor que  $\phi_i$ . Outro caso em que D ocorre é na transferência por convecção. Materiais aquecidos postos em contato com um fluido que escoou, terão um H que depende da velocidade de escoamento e da forma geométrica do material. Este H determinará o tempo de resfriamento do material. Exemplo do cálculo do tempo de equilíbrio térmico nos casos em que H tende para zero e para infinito ( $\phi_i = \phi_j$ ), determinando assim os tempos de transferências e difusão térmicas, aparece no apêndice.

H é chamado de condutância térmica de superfície e seu inverso, de resistência térmica de superfície. Sua dimensão é  $(H) = (\text{energia}) / (\text{área} \times \text{tempo} \times \text{temperatura}) = (\text{fluxo}/\text{temperatura})$ .

No modelo aqui desenvolvido, H é estimado como tendo um valor pequeno, em contra posição ao de RG, em que H tende a infinito.

Assim, as condições de contorno ficam:

$$K_s (\partial\phi_s/\partial x) = K_g (\partial\phi_g/\partial x) \quad (x = 0) \quad (17)$$

$$K_s (\partial\phi_s/\partial x) = K_b (\partial\phi_b/\partial x) \quad (x = -l) \quad (18)$$

$$-K_s (\partial\phi_s/\partial x) = H_g (\phi_s - \phi_g) \quad (x = 0) \quad (19)$$

$$K_s (\partial \phi_s / \partial x) = H_b (\phi_s - \phi_b) \quad (x = -l) \quad (20)$$

Definindo:

$$g = K_g \sigma_g / K_s \sigma_s; \quad b = K_b \sigma_b / K_s \sigma_s; \quad r = \beta / \sigma_s \quad \text{e} \quad h_j = H_j / K_s \sigma_s$$

$$j = g \text{ e } b$$

e substituindo as equações (14) a (16) nas (17) a (20),  
obtem-se o sistema de equações:

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & g & 0 \\ e^{-\sigma_s l} & -e^{\sigma_s l} & 0 & -b \\ (1+h_g) & -(1-h_g) & -h_g & 0 \\ (1-h_b)e^{-\sigma_s l} & -(1+h_b)e^{\sigma_s l} & 0 & h_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U \\ V \\ \Theta \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r \\ re^{-\beta l} \\ r+h_g \\ (r-h_b)e^{-\beta l} \end{pmatrix} \quad E, (21)$$

do qual, pela regra de Cramer, obtem-se para  $\Theta$ :

$$\theta = \frac{\begin{vmatrix} 1 & -1 & r & 0 \\ e^{-\sigma_s \ell} & -e^{\sigma_s \ell} & re^{-\beta \ell} & -b \\ (1+h_g) & -(1-h_g) & (r+h_g) & 0 \\ (1-h_b)e^{-\sigma_s \ell} & -(1+h_b)e^{\sigma_s \ell} & (r-h_b)e^{-\beta \ell} & h_b \end{vmatrix}}{E} \quad (22)$$

$$\begin{vmatrix} 1 & -1 & g & 0 \\ e^{-\sigma_s \ell} & -e^{\sigma_s \ell} & 0 & -b \\ (1+h_g) & -(1-h_g) & -h_g & 0 \\ (1-h_b)e^{-\sigma_s \ell} & -(1+h_b)e^{\sigma_s \ell} & 0 & h_b \end{vmatrix}$$

Multiplicando-se a segunda e quarta linhas do numerador e denominador por  $h_b$  e  $b$ , respectivamente, reduz-se a ordem do determinante, obtendo-se:

$$\theta = \frac{(r-1)(\xi+1)e^{\sigma_s \ell} + (r+1)(1-\xi)e^{-\sigma_s \ell} - 2(r-\xi)e^{-\beta \ell}}{(\xi+1)(1+g+h_g/h_g)e^{\sigma_s \ell} + (\xi-1)(1-g+h_g/h_g)e^{\sigma_s \ell}} \quad E, \quad (23)$$

onde  $\xi = bh_b / (b+h_b)$  e, conseqüentemente:

$$1 + \xi = \frac{h_b + b(1+h_b)}{b+h_b} ; \quad 1 - \xi = \frac{h_b + b(1-h_b)}{b+h_b}$$

$$e^{r - \xi} = \frac{rh_b + b(r-h_b)}{b+h_b}$$

Para o caso de RG, H tende a infinito, portanto,  $\xi \rightarrow b$ ,  $g/h \rightarrow 0$  e a equação (23) fica:

$$\Theta_{RG} = \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s \ell} + (r+1)(1-b)e^{-\sigma_s \ell} - 2(r-b)e^{-\beta \ell}}{(b+1)(1+g)e^{\sigma_s \ell} + (b-1)(1-g)e^{-\sigma_s \ell}} E \quad (24)$$

#### 1.4. PRODUÇÃO DO SINAL ACÚSTICO

Uma vez obtido  $\Theta$ , o desenvolvimento segue o modelo de RG.

Retomando  $\phi_g = \Theta \exp(i\omega t - \sigma_g x)$  nota-se que apenas uma pequena camada, da ordem de  $2\pi/a_g$ , é capaz de responder termicamente a variação de temperatura na superfície da amostra (Fig.4 e Tabela 1).

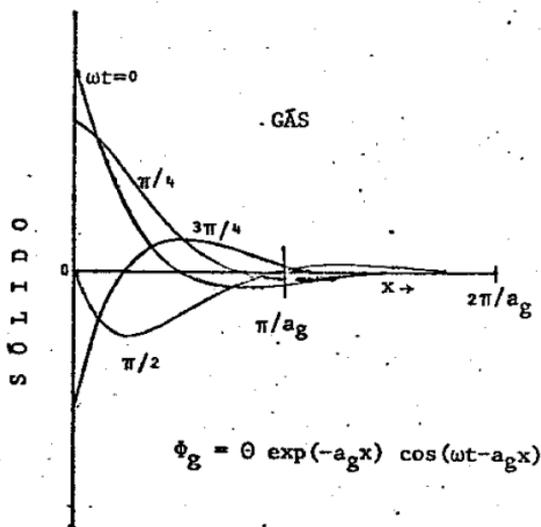


FIG. 4

Distribuição espacial da temperatura para vários  $\omega t$  na camada de gás adjacente à superfície da amostra.

A Tabela 1 fornece alguns valores dessa pequena camada no caso de ar e hélio.

Frequência (Hz)	$2\pi\mu_g$ ar (cm)	$2\pi\mu_g$ hélio (cm)
30	0,30	0,82
100	0,16	0,45
200	0,12	0,32
500	0,07	0,20
1000	0,05	0,14
1500	0,04	0,12

TABELA 1

Nota:  $\mu_g = 1/a_g = \sqrt{2\alpha_g/\omega}$

A suposi o de que  $\lambda_g \gg 2\pi\mu_g$ , foi considerada ao supormos  $|\sigma_g \lambda_g| \gg 1$ . O interesse agora é achar a m dia no espaço da temperatura na camada  $2\pi\mu_g$ , que age como um pistão sobre o restante do gás.

$$\langle \Phi(t) \rangle = (1/2\pi\mu_g) \int_0^{2\pi\mu_g} \Theta \exp(i\omega t - \sigma_g x) dx$$

Donde:

$$\langle \Phi(t) \rangle = (\Theta/2\sqrt{2}\pi) \exp\{i(\omega t - \pi/4)\} \quad (25)$$

Nesta camada  $2\pi\mu_g$  o gás é suposto ideal e a pressão são constante, donde

$$\delta V/V_0 = \delta X/X_0 = \delta T/T_0$$

$$\text{e, } \delta X(t) = 2\pi\mu_g \langle \Phi(t) \rangle / T_0 \quad (26)$$

O restante do gás responde adiabaticamente, isto é:

$$(\delta P)V_0^\gamma + \gamma P_0 V_0^{\gamma-1} \delta V = 0$$

$$\delta P = \gamma P_0 \delta V/V_0 = \gamma P_0 \delta X/\ell_g \quad (27)$$

e, logo,

$$\delta P(t) = \text{Re} \{ (\gamma P_0 \mu_g / \sqrt{2} T_0 \ell_g) \Theta \exp(i(\omega t - \pi/4)) \} =$$

$$= \text{Re} \{ Q \exp(i(\omega t - \pi/4)) \}, \quad (28)$$

$$\text{em que } Q = (\gamma P_0 \mu_g / \sqrt{2} T_0 \ell_g) \Theta.$$

$\eta = 1$  é hipótese razoável, já que os outros processos de decaimento são muito menos efetivos. Daí, para os dois modelos,

$$Q_{RG} = \frac{\gamma I_0 P_0}{2\sqrt{2} T_0 \ell_g} \frac{\beta \mu_g}{K_s (\beta^2 - \sigma_s^2)} \left\{ \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s \ell} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s \ell} + 2(b-r)e^{-\beta \ell}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s \ell} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s \ell}} \right\} \quad (29)$$

$$Q_C = \frac{\gamma I_0 P_0}{2\sqrt{2} T_0 \ell_g} \frac{\beta \mu_g}{K_s (\beta^2 - \sigma_s^2)} \left\{ \frac{(r-1)(\xi+1)e^{\sigma_s \ell} - (r+1)(\xi-1)e^{-\sigma_s \ell} - 2(r-\xi)e^{-\beta \ell}}{(\xi+1)(1+g+g/h_g)e^{\sigma_s \ell} + (\xi-1)(1-g+g/h_g)e^{-\sigma_s \ell}} \right\} \quad (30)$$

Como foi assinalado anteriormente o interesse está sobre a parte real de  $\delta P(t)$ . Assim, fazendo

$Q = Q_1 + iQ_2$ , onde  $Q_1 = \text{Re}\{Q\}$  e  $Q_2 = \text{Im}\{Q\}$ , vem:

$$\delta P(t) = Q_1 \cos(\omega t - \pi/4) - Q_2 \sin(\omega t - \pi/4) \quad (31)$$

$$\text{ou } \delta P(t) = q \cos(\omega t - \phi - \pi/4), \quad (32)$$

sendo  $q = |Q| = (Q_1^2 + Q_2^2)^{1/2}$  e  $\phi = \text{arctg}(Q_2/Q_1)$ .

O módulo de  $Q$  fornece a intensidade do sinal fotoacústico. O sinal eletrônico será o sinal de pressão multiplicado pela sensibilidade do microfone, ou seja:

$$S = S_e q \cos(\omega t - \phi - \pi/4), \quad (33)$$

em que  $S_e$  é a sensibilidade do microfone. Seu valor, usualmente, fica em torno de -60 dB ou 10mV/Pa.

### 1.5. SINAL FOTOACÚSTICO DE AMOSTRAS ALTAMENTE OPACAS

O caso de interesse neste trabalho é o amostras altamente opacas, ou seja:

$$\beta l \gg 1 \quad \text{e} \quad \beta \gg \sigma_s.$$

Pode-se estimar a ordem de grandeza dos parâmetros que aparecem nas equações (29) e (30), como segue.  $g$  e  $b$  independem da frequência. Tratando-se de amostra e "backing" sólidos,  $\alpha$  e  $K$  têm valores próximos e, conseqüentemente,  $b$  será da ordem de 1. A Tabela 2 mostra que a condutividade nos gases é da ordem de  $10^{-3}$  W/cmK e a dos sólidos de 1 W/cmK, e que a difusividade é da mesma ordem de grandeza tanto para os gases quanto para os sólidos. Isto indica que  $g$  é da ordem de  $10^{-3}$ .

Para avaliar  $H$ , partindo da hipótese de que a transferência de calor se dá por radiação, vem para o fluxo de calor na superfície:

$$J_j = \sigma e_j (\Psi_s^4 - \Psi_j^4).$$

Sendo  $\Psi_s = T_0 + \Phi_s$ ,  $\Psi_j = T_0 + \Phi_j$  e  $\Phi_s, \Phi_j \ll T_0$ ,

$$J_j = \sigma e_j T_0^4 \left\{ (1 + \Phi_s/T_0)^4 - (1 + \Phi_j/T_0)^4 \right\}$$

donde  $J_j \approx 4\sigma e_j T_0^3 (\Phi_s - \Phi_j)$ .

e, portanto,  $H_j = 4\sigma e_j T_o^3$ .

Levando em conta o valor da constante de Stefan-Boltzmann, tomando a temperatura como 300 K e,  $e_j$  da ordem de 0,7, que para a maioria dos materiais já é um valor elevado, obtém-se

$$H_j \sim 10^{-4} \text{ W/cm K.}$$

No caso particular do germânio, à freqüência de 20 Hz, obtém-se da definição de  $h_j$  que

$$h_j \sim 10^{-5}$$

Portanto, para freqüências mais altas,  $h_j$  será ainda menor. Logo,

$$b - 1 \gg g \gg h_j.$$

Não interessa considerar freqüências abaixo de 20 Hz, porque começa a não valer a hipótese da expansão adiabática.

Assim na equação (29) despreza-se  $\exp(-\beta l)$  e,  $\sigma_s^2$  em comparação a  $\beta^2$ ,  $l$  a  $r$  e  $g$  a  $l$ , obtendo-se:

$$q_{RG} = \frac{\gamma I_o P_o}{\sqrt{2} T_o l_g} \sqrt{\alpha_g} \frac{\sqrt{\alpha_s}}{K_s \omega} \left| \frac{(b+1)e^{\sigma_s l} - (b-1)e^{-\sigma_s l}}{(b+1)e^{\sigma_s l} + (b-1)e^{-\sigma_s l}} \right| \quad (34)$$

Em (30)  $\xi$  será da ordem de  $h_b$  e pode-se desprezar

também  $\exp(-\beta l)$ ,  $\sigma_s^2$  em comparação a  $\beta^2$ , 1 a r e, além disso,  $\epsilon$  relativamente a 1 e  $(g \pm 1)$  frente a  $g/h_g$ . Neste caso,

$$q_C = \frac{\gamma I_0 P_0}{2 T_0 l_g} \frac{\alpha_g}{K_g} \frac{H_g \sqrt{\alpha_s}}{K_s \omega^{3/2}} \left| \coth(\sigma_s l) \right| \quad (35)$$

Outro parâmetro importante é  $a_s l$  e que terá uma interpretação física mais imediata quando escrito sob a forma

$$a_s l = (\tau_D / \tau)^{1/2},$$

em que  $\tau_D = \pi l^2 / \alpha_s$  é o tempo de difusão térmica na amostra (ver apêndice) e  $\tau$ , o período da frequência da intermitência com que a luz é cortada (frequência do "chopper").

Para o caso, chamado de termicamente grosso, em que  $a_s l \gg 1$ , ou seja  $\tau_D \gg \tau$ , as equações (34) e (35) fornecem:

$$q_{RC} = \gamma I_0 P_0 \frac{\sqrt{\alpha_g} \sqrt{\alpha_s}}{\sqrt{2}} \frac{1}{T_0 l_g K_s \omega} \quad (36)$$

$$e \quad q_C = \gamma I_0 P_0 \frac{\alpha_g H_g \sqrt{\alpha_s}}{2 T_0 l_g K_g K_s \omega^{3/2}} \quad (37)$$

No termicamente fino, isto é,  $a_s l \ll 1$ , ou seja,  $\tau_D \ll \tau$ , com a ressalva feita acima da frequência

ser maior que 20 Hz, tem-se

$$q_{RG} = \gamma I_0 P_0 \sqrt{\alpha_g \alpha_s} / \sqrt{2} T_0 \ell_g b K_s \omega \quad (38)$$

$$e q_C = \gamma I_0 P_0 \alpha_g \alpha_s H_g / 2\sqrt{2} T_0 \ell_g K_g K_s \ell \omega^2 \quad (39)$$

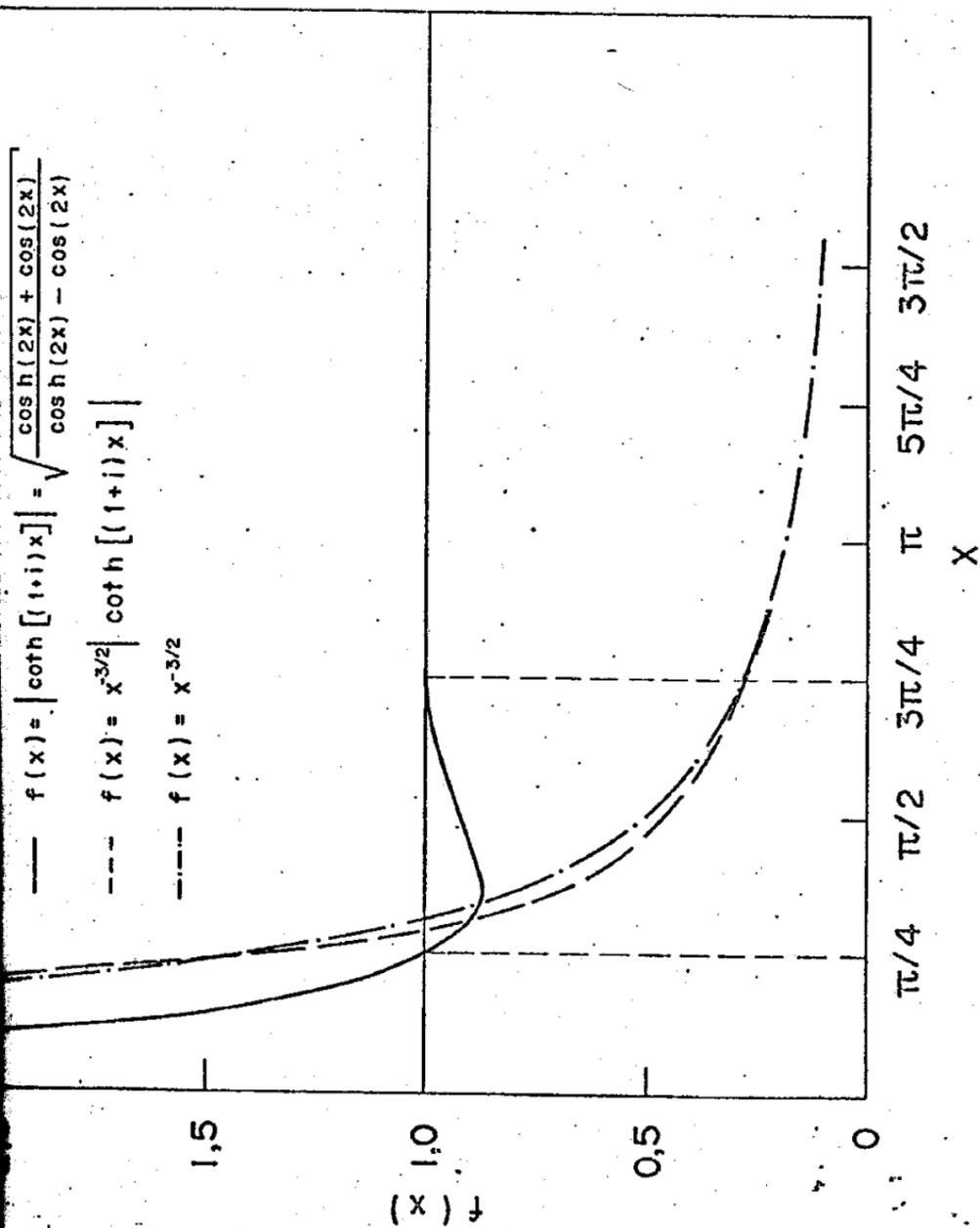
Os resultados aqui obtidos serão retomados durante a discussão dos resultados experimentais.

PROPRIEDADES TÉRMICAS DE ALGUNS MATERIAIS IMPOR-  
TANTES EM EFEITO FOTOACÚSTICO

T = 300 K

GASES	K(W/cmK)	$\alpha$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	C <sub>p</sub> (J/gK)
ar	0,26X10 <sup>-3</sup>	0,22	1,17X10 <sup>-3</sup>	1,00
hélio	1,5X10 <sup>-3</sup>	1,62	0,18X10 <sup>-3</sup>	5,19
nitrogênio	0,26X10 <sup>-3</sup>	0,22	1,14X10 <sup>-3</sup>	1,05
argônio	0,18X10 <sup>-3</sup>	0,21	1,62X10 <sup>-3</sup>	0,53
AMOSTRAS				
germânio	0,67	0,38	5,38	0,33
grafita	0,28	0,18	2,25	0,71
"BACKINGS"				
aço inoxidável	0,15	0,035	7,86	0,45
alumínio	2,00	0,97		
pyrex	0,01	0,005	2,32	0,84
quartzo (// eixo-c)	0,12	0,064	2,65	0,71
safira (AC <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (sinterizada)	0,30	0,075	4,00	1,00

TABELA 2



## CAPÍTULO 2

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O nosso objetivo era não só determinar a ordem de grandeza do sinal fotoacústico quanto principalmente sua dependência do tipo de gás utilizado, do material do "backing" e da frequência, tendo em vista que essas informações permitir-nos-ia comparar o nosso com outros modelos teóricos existentes atualmente. Em particular, queríamos cotejar as equações (36) e (37).

#### 2.1. EXPERIÊNCIA 1

Com a finalidade de examinar a dependência com o gás e o "backing", usamos a célula fotoacústica ilustrada na Fig.6 e o arranjo experimental da Fig.7, com os detalhes que damos a seguir:

Fonte de Luz - lâmpada de filamento de tungstênio, com 500 W de potência nominal, alimentada com tensão estabilizada e refrigerada por circulação forçada de ar.

"Chopper" - "VARIABLE LIGHT CHOPPER", modelo 192 da PAR (PRINCETON APPLIED RESEARCH) ligado à rede comum e não a estabilizada, para evitar ruídos na

fonte de luz. Dele tiramos o sinal de onda quadrada usado como referência no "LOCK-IN".

LOCK-IN - modelo 124A da PAR, com pré-amplificador diferencial PAR, modelo 116, no modo "transformer".

Microfone - microfone de condensador KNOWLES, modelo BT-1759, com tensão de polarização de 1,3 V, impedância nominal de 2,5 k $\Omega$  e sensibilidade nominal de -60 dB (10 mV/Pa). A curva de resposta com a frequência, fornecida pelo fabricante, aparece na Fig.15.

Polarizador do Microfone - de nossa construção, usando uma bateria de 3 V, com divisor de tensão e filtro RC para evitar ruídos induzidos.

Filtro de Luz - IR-DIB da TOSHIBA, cortando comprimentos de onda da luz acima de 5.000 Å e garantindo assim a condição de elevada opacidade.

Suporte - fizemos um suporte de madeira para encaixar a célula sempre na mesma posição, no sentido de garantir a reprodutibilidade das medidas.

Amostra - uma peça de germânio com 480  $\mu$ m de espessura, cujas superfícies foram tratadas com ácido sulfúrico a quente para perder o polimento.

Backing - teflon e depois, para comparação, latão.

Como gases utilizamos o ar e o hélio. Para os nossos fins, o método consiste em medir os sinais com um e outro gás, para depois analisar as razões entre os mesmos, conforme será feito nos "Resultados".

Para garantir medidas merecedoras de confiança, tivemos primeiro que examinar a reprodutibilidade e estabilidade das mesmas e depois levar em conta o vazamento durante as medidas com hélio.

Fixando a frequência em um determinado valor, medimos os sinais após cada operação de retirar e recolocar a célula do suporte e o porta-amostra. A reprodutibilidade obtida após várias repetições da operação acima caiu dentro de 3%. Também o sinal foi observado durante alguns minutos, não havendo sido detectada variação temporal do mesmo. Esses resultados deram-nos, portanto, confiança quanto a essas duas qualidades das nossas medidas que aparecem na Tabela 3.

Aplicando inicialmente o "backing" de teflon, fizemos uma série de medidas do sinal produzido na

amostra de germânio para as frequências listadas na Tabela 3 e empregando o ar como gás.

Após cada medida com o ar, a uma determinada frequência, procedíamos a uma medida empregando hélio. Neste último caso, como se trata de gás monoatômico constituído de átomos pequenos, tomamos precauções relativamente à sua facilidade de escape e a completa substituição na câmara de ar pelo mesmo.

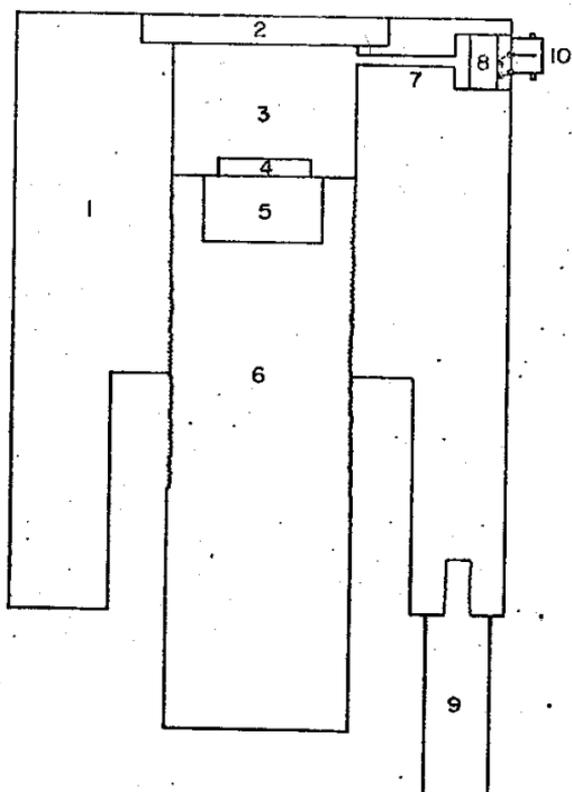
Para garantir a substituição, retiramos a célula do encaixe e o porta-amostra, colocando a seguir a célula na posição vertical (janela para cima), estabelecendo sobre a mesma um fluxo de hélio durante alguns minutos e mantendo-o até o final do enroscamento do porta-amostra na célula. Tomamos ainda o cuidado de envolver a rosca com fita de teflon.

Para levar em conta o escape, fixamos como tempo inicial ( $t = 0$ ) das nossas medidas o momento em que o porta-amostra tocava no batente da câmara, correspondente ao tempo em que a célula era retirada do fluxo de hélio. A marcação dos tempos subsequentes das medidas permitiria, então, extrapolarlas

ao tempo zero, correspondente à presença exclusiva de hélio na câmara, conforme indicam as Figuras 8 e 9. Além disso, prosseguimos com as medidas dos sinais com hélio até ficar estabilizado no sinal anteriormente obtido com o ar. Repetimos o procedimento acima várias vezes para cada frequência.

A seguir, substituímos o teflon pelo latão, como "backing", empregando a frequência de 25 Hz e tomando o cuidado de manter iguais as demais condições.

## CÉLULA FOTOACÚSTICA



- 1- Envoltório de alumínio.
- 2- Janela de vidro.
- 3- Câmara de gás.
- 4- Amostra.
- 5- Backing.
- 6- Porta-amostra.
- 7- Duto do microfone.
- 8- Microfone.
- 9- Suporte da célula.
- 10- Conexões elétricas.

FIG. 6

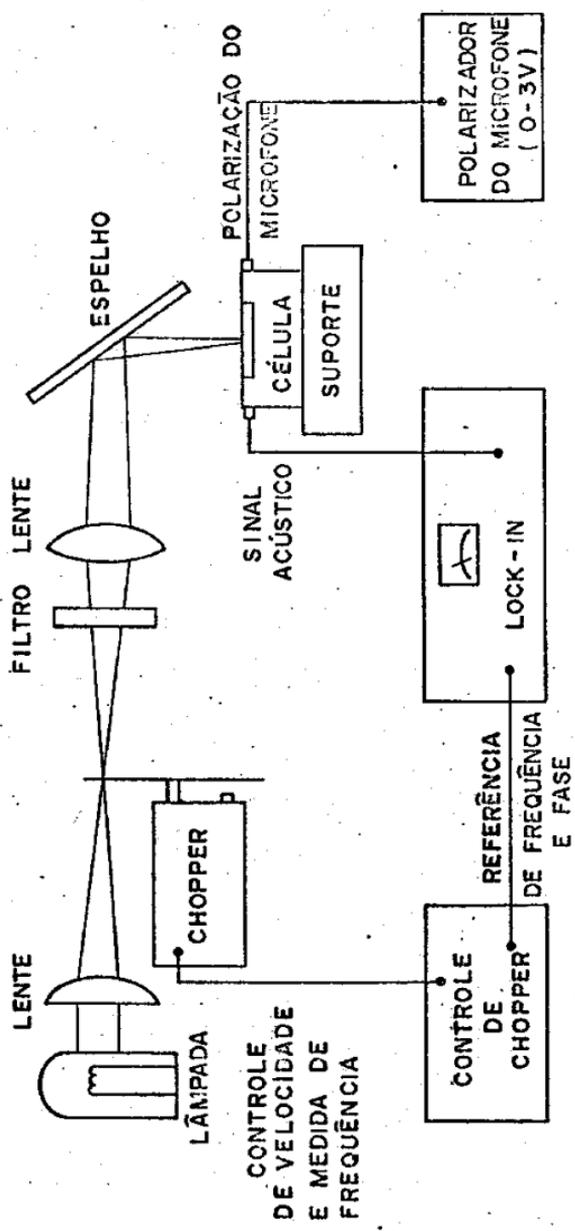


FIG. 7

## 2.2. EXPERIÊNCIA 2

Para determinar a ordem de grandeza do sinal e sua dependência funcional da frequência, tanto para o hélio quanto para o ar, empregamos nova montagem, conforme as figuras 8 (esquema da nova célula fotoacústica) e 9 (novo arranjo experimental).

O "chopper", microfone e polarizador foram mantidos os mesmos da experiência 2.1. Mudanças de característica do equipamento foram:

Fonte de Luz - laser de argônio, modelo 165 da SPECTRA PHYSICS.

Lock-In - 840 AUTOLOC AMPLIFIER da KEITHLEY.

Base de Tempo - PM 9814 TIME BASE da PHILIPS.

Registrador - modelo 7100BM-12 da HEWLETT  
PACKARD.

Amostra - uma peça de germânio de 600  $\mu\text{m}$  de espessura, com as superfícies tratadas com ácido sulfúrico a quente.

"Backing" - alumínio.

No caso presente, a célula é mantida fixa. Injetamos hélio, abrindo as válvulas  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  (Fig.12)

e a  $V_4$ , que se comunica com o exterior. Deixamos correr o fluxo por alguns minutos e então passamos  $V_4$  para o manômetro e fechamos  $V_3$ ,  $V_2$  e  $V_1$ , segundo a ordem indicada. A seguir, ajustamos a pressão à ambiente, abrindo  $V_3$  e ligeiramente a  $V_4$  até a pressão estabilizar-se, quando, então, fechamos  $V_4$  e  $V_3$ .

Mantendo a frequência fixa observamos se há vazamento, isto é, se o sinal cai com o tempo. Por fim, ligamos a base de tempo no "chopper" e marcamos no registrador a frequência observada no lock-in a cada 25 Hz de variação.

Para fazer a medida com o ar, retiramos o tubo de hélio e abrimos  $V_2$  e  $V_3$  para o exterior, deixando alguns minutos para que todo o hélio seja expulso. Fechamos as válvulas e medimos o sinal contra a frequência, exatamente como no caso do hélio.

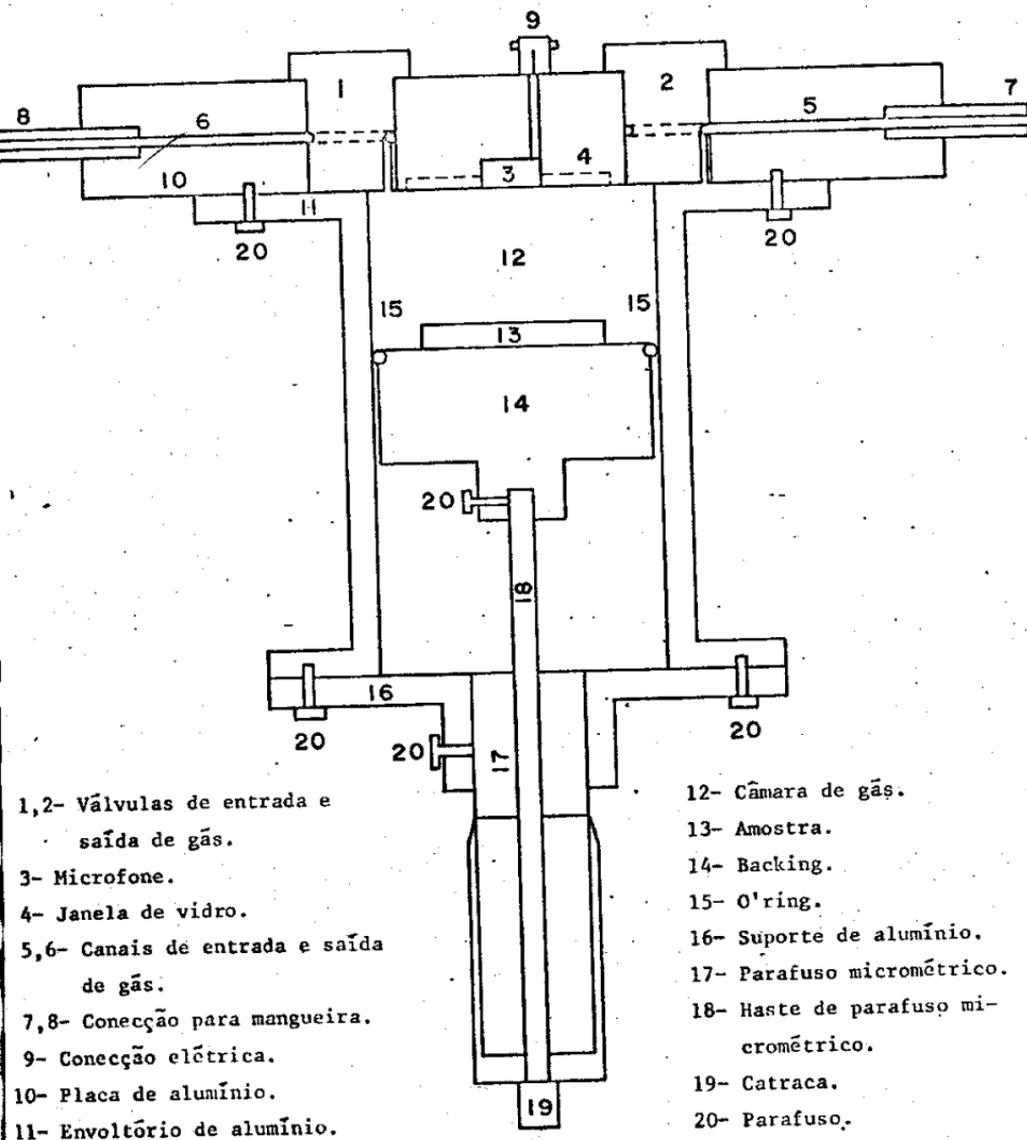


FIG. 8

$V_1, V_2, V_3, V_4$  - VALVULAS

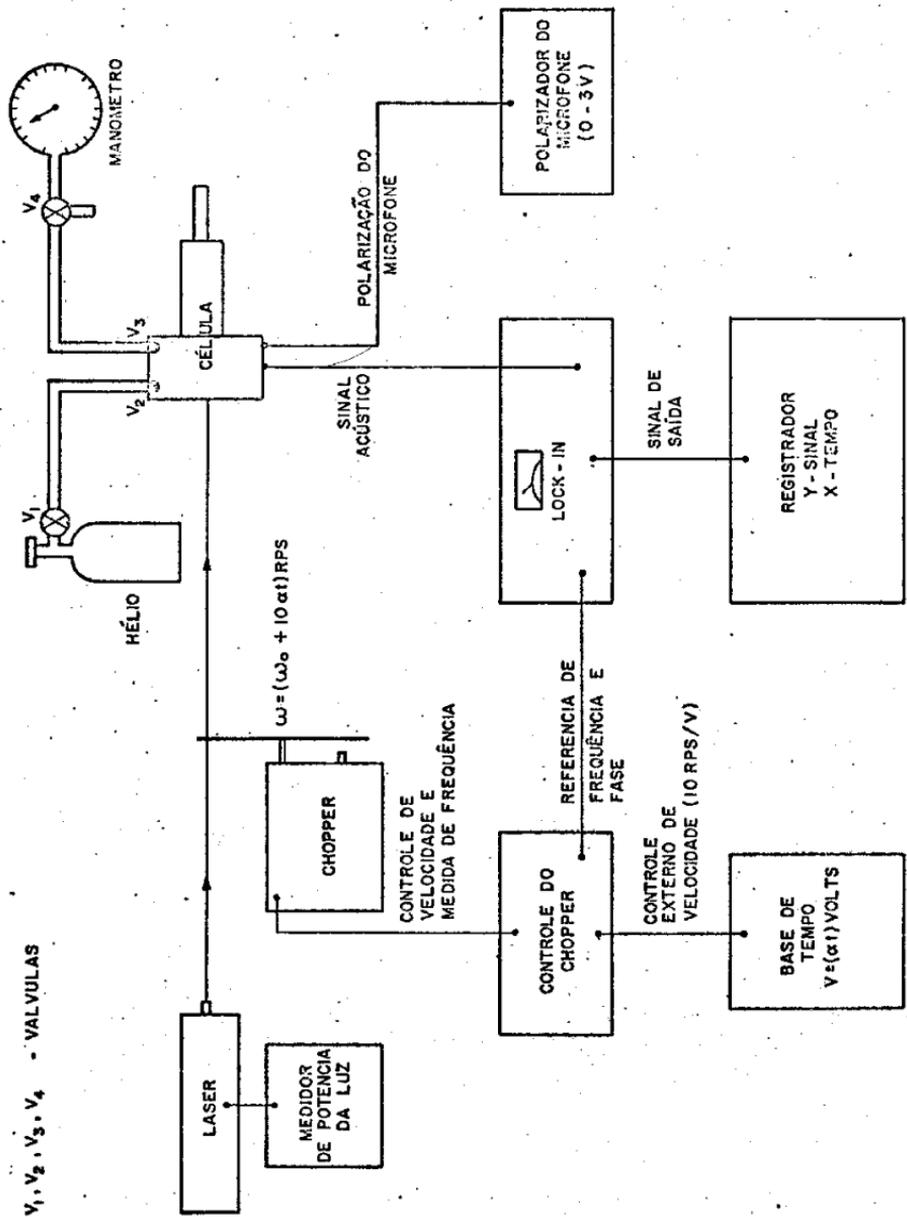


FIG. 9

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

As medidas efetuadas nas experiências 2.1 e 2.2 conduziram, respectivamente, aos resultados descritos abaixo.

#### 3.1. EXPERIÊNCIA 1

Os valores dos sinais para o tempo zero, tendo em vista a fuga de hélio anteriormente assinalada, foram obtidos considerando a variação temporal do mesmo, a saber:

$$S_{\text{He}}(t)/S_{\text{ar}} - 1 = \{S_{\text{He}}(t=0) - S_{\text{ar}}/S_{\text{ar}}\} \exp(-\alpha t),$$

onde  $\alpha$  é a velocidade de escape. Assim, em um gráfico de  $\log\{S_{\text{He}}(t)/S_{\text{ar}} - 1\}$  versus  $t$ , a inclinação da reta fornece  $\alpha$  e a intersecção com o eixo  $y$ ,  $S_{\text{He}}(t=0)/S_{\text{ar}} - 1$ .

Os resultados aparecem nas figuras 10 e 11. Escolhemos as melhores curvas para cada frequência. Observamos, para uma mesma frequência, diferentes inclinações das retas, isto é, diferentes valores de  $\alpha$ ; todavia, o valor que nos interessa que é a extrapolação à  $t = 0$  (intersecção com eixo  $y$ ), va-

riou no máximo de 10%, perfeitamente aceitável no caso, conforme se pode ver no Capítulo 4.

Na Tabela 3, apresentamos os resultados de  $S_{He}(t=0)/S_{ar}$  para as diversas frequências medidas. Os desvios nos valores experimentais foram apreciados, observando as variações que obtínhamos para os valores da razão acima, nas várias medidas realizadas à mesma frequência.

A comparação dos sinais do germânio empregando "backings" de teflon e de latão, respectivamente, não apresentou, dentro dos limites de reprodutibilidade do sistema, diferenças observadas. As medidas foram realizadas utilizando ar e à frequência de 25 Hz (veja Capítulo 4), tomando as máximas precauções para manter fixas as demais condições, tais como: mesma fase de germânio exposta à luz, mesmo comprimento do gás na célula e mesmo comprimento do "backing".

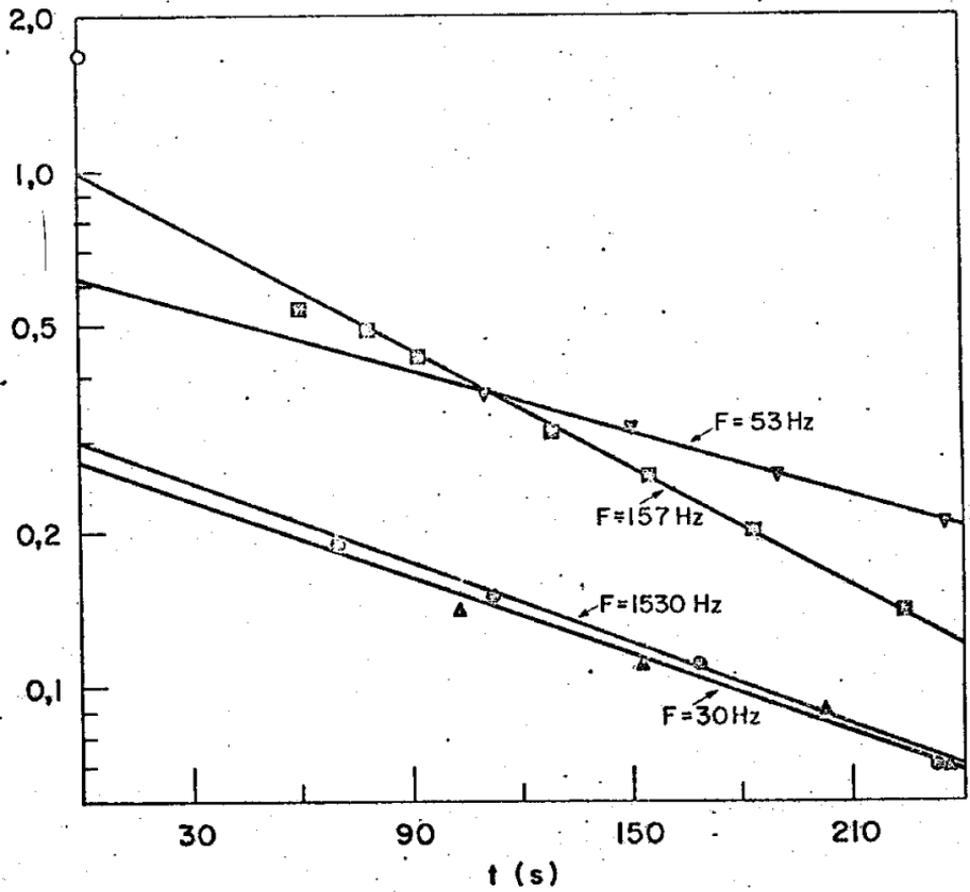


FIG. 10

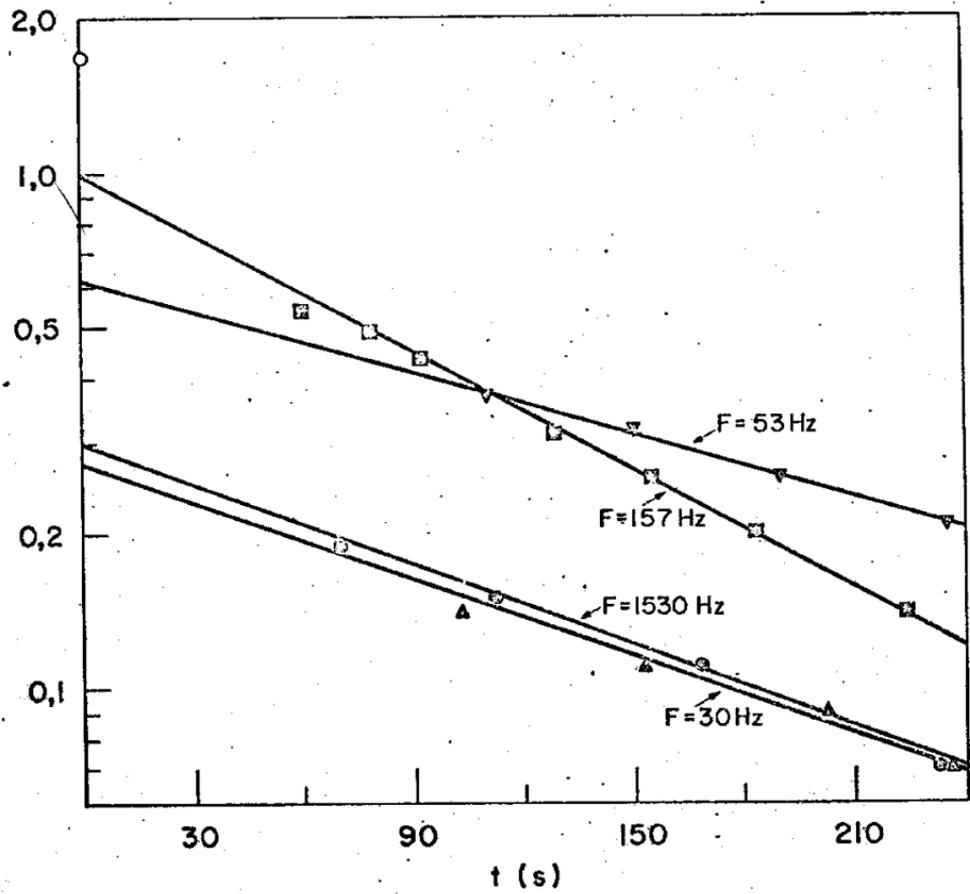


FIG. 10

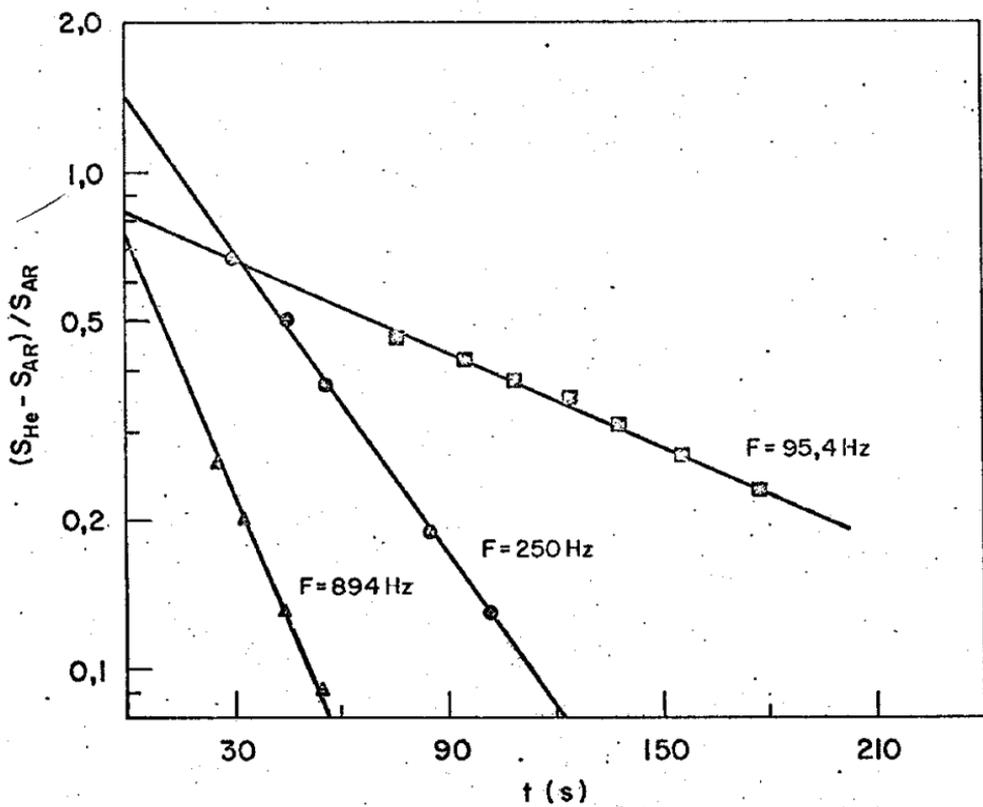


FIG. 11

RAZÃO DO SINAL DO HÉLIO PARA O SINAL DO AR  
EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA

F (Hz)	$\frac{S_{GE}(\text{He})}{S_{GE}(\text{ar})} \quad t=0$
30	1,3 ± 0,08
53	1,6 ± 0,10
157	1,8 ± 0,15
250	2,0 ± 0,20
894	2,4 ± 0,20
1530	1,3 ± 0,08

TABELA 3

### 3.2. EXPERIÊNCIA 2

A Fig.12 mostra os sinais do germânio, com hélio e ar, diretamente contra a frequência. A Fig.13 indica os mesmos resultados transpostos para um papel log-log.

Na região abaixo de 100 Hz vemos que os pontos experimentais se afastam da reta na Fig.13. No entanto, se refizemos os sinais tendo em conta a resposta do microfone exibida na Fig.14, verificaremos a linearidade dos mesmos ao traçado log-log.

Os coeficientes angulares das retas da Fig.13 nos deram as relações funcionais entre os sinais e as frequências, e a comparação das duas retas, a razão entre os sinais para o hélio e o ar. Em toda a região de frequência utilizada os resultados para as razões estiveram sempre em torno de 1,31 e os dos coeficientes angulares, em -1, significando que o sinal é proporcional ao inverso da frequência.

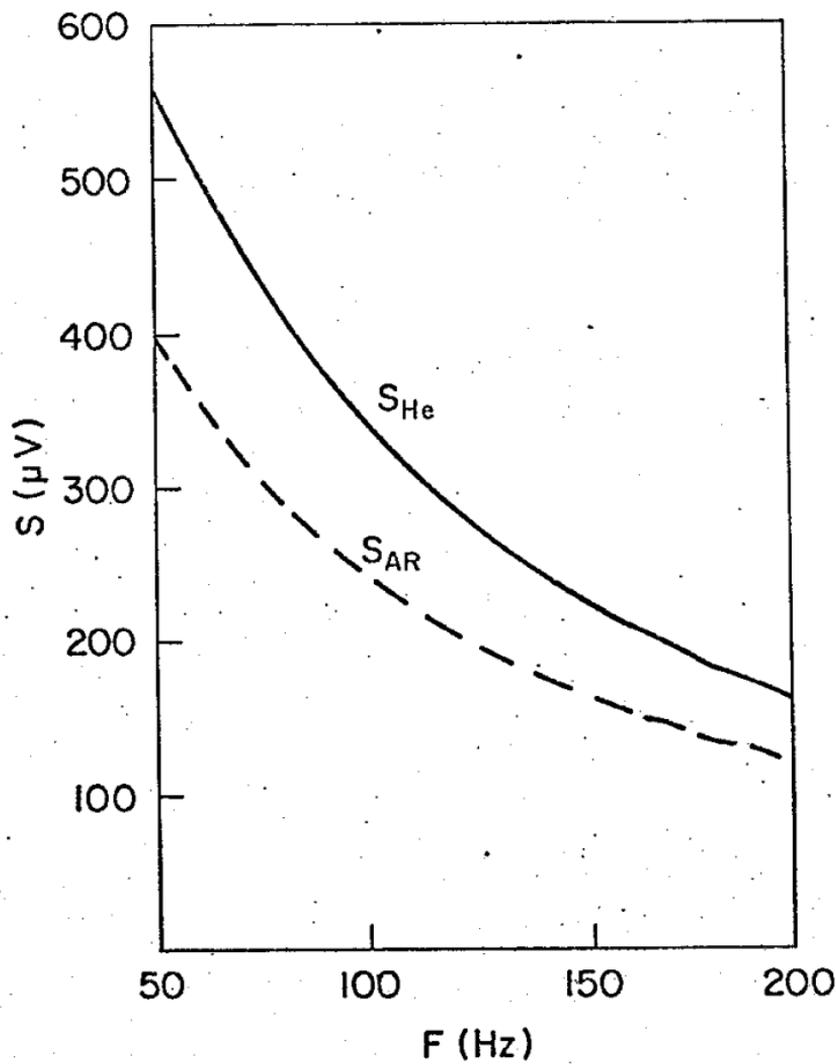


FIG. 12

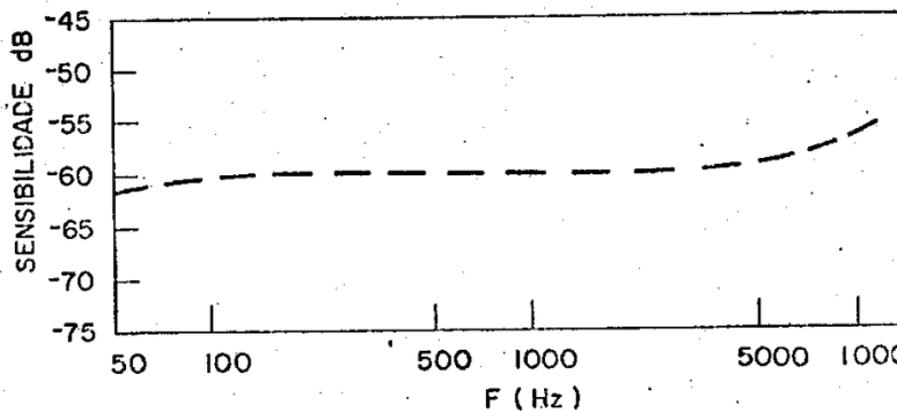


FIG. 14

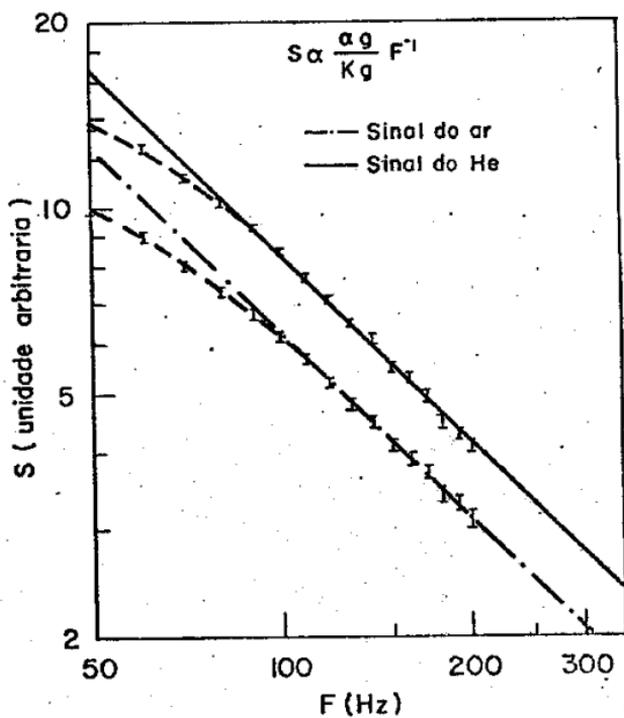


FIG. 13

## CAPÍTULO 4

### DISCUSSÃO

O modelo de RG prevê um sinal fotoacústico da forma

$$S = C \sqrt{\alpha_g} f^{-1} F(\sigma_s \ell),$$

onde C é uma constante e

$$F(\sigma_s \ell) = \left| (b+1)e^{\sigma_s \ell} - (b-1)e^{-\sigma_s \ell} / (b+1)e^{\sigma_s \ell} + (b-1)e^{-\sigma_s \ell} \right|$$

$$\text{e } b = K_{Al}/K_{Ge} \sqrt{\alpha_{Ge}/\alpha_{Al}} = 1,9.$$

Por conseguinte,

$$F(\sigma_s \ell) \approx \left| 3e^{\sigma_s \ell} - e^{-\sigma_s \ell} / 3e^{\sigma_s \ell} + e^{-\sigma_s \ell} \right|.$$

$$\text{Para } 50 \text{ Hz, } a_s \ell = \sqrt{50\text{Hz} / 0,38} \cdot 6 \times 10^{-2} = 1,2$$

e sendo  $3e^{\sigma_s \ell} \gg e^{-\sigma_s \ell}$ , teremos:

$$S_{RG} = C \sqrt{\alpha_g} f^{-1},$$

e assim, a razão:

$$(S_{He}/S_{ar})_{RG} = \sqrt{\alpha_{He}/\alpha_{ar}} = 2,7.$$

O nosso modelo prevê:

$$S = C \alpha_g / K_g f^{-3/2} |\coth(\sigma_s \ell)|,$$

sendo C uma constante.

A 50 Hz temos que  $a_g \ell = 1,2 > \pi/4$ . Examinando então a Fig.5 na região que nos interessa, a saber,  $a_g \ell > \pi/4$ , vemos que podemos tomar

$$|\coth(\sigma_g \ell)| \approx 1.$$

Assim,

$$S_C = C \alpha_g / K_g f^{-3/2}$$

$$\text{e } (S_{He}/S_{Ar})_C = (\alpha_{He}/\alpha_{Ar})(K_{Ar}/K_{He}) = 1,3$$

Devido a grande diferença entre as razões previstas pelos dois modelos, vemos que um erro de 10% é perfeitamente aceitável.

Tomando uma frequência de 100 Hz, podemos estimar das expressões (36) e (37) a ordem de grandeza do sinal fotoacústico segundo RG e Cesar et al.

Além dos dados da Tabela 2, temos:  $\ell = 600 \mu\text{m}$ ;  $a_g \ell = 1,72$ ;  $\gamma = 1,4$ ;  $P_0 = 10^5 \text{ Pa}$ ;  $T_0 = 300 \text{ K}$ ;  $\ell_g = 1 \text{ cm}$ ; área da amostra  $\approx 1 \text{ cm}^2$ ;  $H \sim 4 \times 10^{-4} \text{ W/cm}^2 \text{ K}$  e para a potência do laser de 0,8 W,  $I_0 = 0,8 \text{ W/cm}^2$ .

Com estes dados obtemos:

$$Q_{RG} \approx 0,13 \text{ Pa}$$

e  $G_C \approx 0,004 \text{ Pa}$ ,

e com a sensibilidade do microfone de  $10 \text{ mV/Pa}$

$$S_{RG} \approx 1300 \mu\text{V}$$

e  $S_C \approx 40 \mu\text{V}$

Estas são as previsões teóricas do dois modelos.

A primeira experiência não permitiu retirar o comportamento do sinal com a frequência, porque o baixo valor do sinal nos obrigou a usar um pré-amplificador com um transformador que não dava resposta plana com a frequência.

O sinal era muito baixo por causa da pouca potência da luz incidente e do duto do microfone. Pelo catálogo do lock-in só haveria resposta plana para uma impedância de carga de  $1 \Omega$ , enquanto que a impedância para o nosso microfone estava situada entre  $1$  e  $6 \text{ k}\Omega$ .

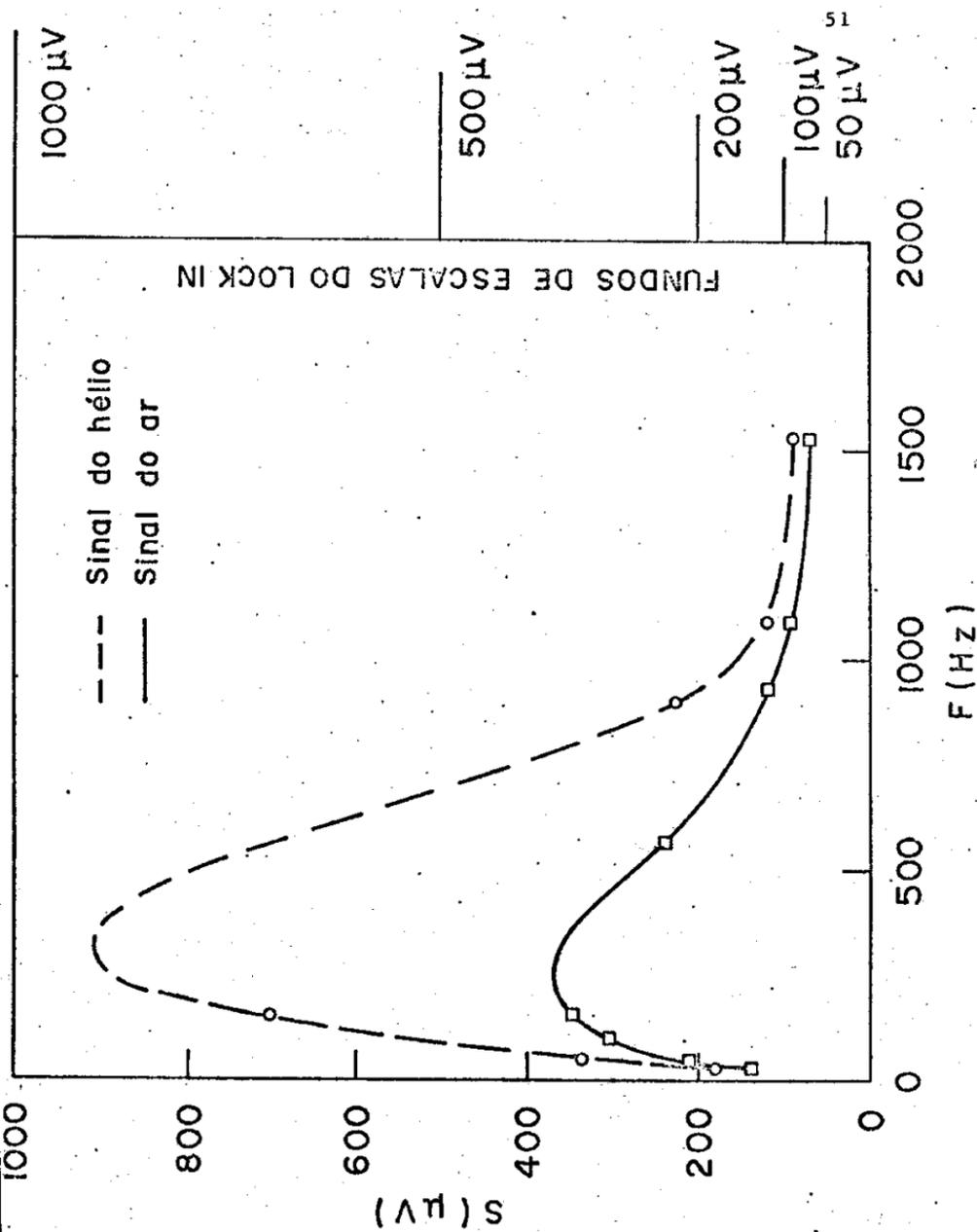
Pelos resultados da Tabela 3 vemos que as razões

dos dois sinais não se mantêm constantes com a frequência, o que está em desacordo com os resultados teóricos de RG e do presente trabalho. Todavia, podemos compreender este comportamento observando a Fig.15 que mostra os sinais do germânio, com hélio e ar, diretamente contra a frequência. Nela se nota claramente a forma anômala do sinal com a frequência, que é devida à resposta eletrônica do sistema. Além disso, às frequências correspondentes ao máximo da razão entre os sinais correspondem também os máximos dos sinais.

É interessante notar que onde os dois sinais estão próximos um do outro, isto é, a 30 Hz e acima de 1000 Hz, a razão retoma o valor esperado pelo nosso modelo, a saber, 1,3. No lado direito da Fig.15 estão assinalados os valores de fundo das escalas do lock-in. Vemos que para 250 Hz, por exemplo, não se pode escolher uma única escala conveniente para medir os dois sinais.

Essas considerações nos mostram que o responsável pelos desvios das razões foi a não linearidade da resposta eletrônica com o sinal de entrada.

Ao comparar o sinal com diferentes "backings"



usamos a frequência de 25-Hz porque é onde este tem influência perceptível sobre o sinal (veja equação 34).

A segunda experiência em que o lock-in, sem necessidade de pré-amplificador, apresentou resposta plana com a frequência e em que as razões entre os dois sinais se manteve em torno de 1,31 em toda a região de frequência, de 50 a 200 Hz, vem corroborar fortemente a suposição acima.

Na célula da experiência 2.2, tivemos o cuidado de construir uma câmara de gás em forma cilíndrica no máximo dos recursos disponíveis, evitando dutos e desníveis para não ocorrerem oscilações de Helmholtz, que modificariam a forma do sinal com a frequência. Podemos notar ainda, que as válvulas  $V_1$  e  $V_2$  da Fig. 8, quando fechadas formam uma superfície plana.

Conseguimos também evitar vazamentos vedando com graxa de vácuo e O'rings. Assim, obtivemos a varredura da Fig.12 contínua com a frequência.

Das duas experiências concluímos que a razão dos sinais é em torno de 1,3 em completo acordo com o nosso modelo. Porém, a dependência com a frequên-

cia foi nitidamente com o seu inverso, e a ordem do sinal a 100 Hz, em torno de 240  $\mu\text{v}$ .

Todavia, a dependência com  $f^{-1}$  pode ser justificada. A soma de uma constante aos membros direitos das equações contidas no sistema (21) não iria alterar o denominador de  $e$ , portanto, a dependência com o gás, mas alteraria o numerador, isto é, o comportamento com a frequência. A relação funcional  $f^{-3/2}$  aparece com o  $h_g$  do numerador, que é proporcional a  $f^{-1/2}$ . Caso, portanto, aparecesse no numerador algo independente da frequência, o sinal seria proporcional a  $f^{-1}$ .

Outro trabalho de tese que está sendo desenvolvido pelo nosso grupo, levando em consideração a absorção ótica de superfície na amostra, usualmente diferente da absorção do corpo do material, poderia explicar os resultados obtidos.

Em síntese os nossos resultados experimentais dizem que:

O sinal fotoacústico do germânio, com  $\ell = 600 \mu\text{m}$  de 50 a 1500 Hz, é proporcional ao inverso da capacidade térmica do gás ( $1/\rho_g C_g$ ), ao inverso da frequência e a frequência de 25 Hz não depende do "backing".

Esses resultados fazem crer que há necessidade de considerar a resistência térmica de superfície na teoria do efeito fotoacústico.

Para o futuro temos em vista tentar:

(a) desenvolvimento tipo McDonald e Wetsel Jr<sup>10</sup>, levando, porém, em consideração a absorção e a resistência térmica de superfície;

(b) a utilização de outras geometrias de trabalho.

Acreditamos que esses trabalhos prestarão informações sobre muitas propriedades importantes e valiosas para o fortalecimento da técnica fotoacústica.

## ANEXO

Para dar idéia do significado físico de  $H$  e a avaliação dos tempos  $\tau_t$  e  $\tau_D$ , vale a pena considerar o seguinte problema:

Um corpo de condutividade  $K$ , difusividade  $\alpha$  e comprimento  $l$ , envolvido por paredes adiabáticas a menos da superfície em  $x = l$ , Fig. 1A, e à temperatura  $T_1$ , é colocado, no tempo  $t=0$ , em contato térmico com um reservatório de calor à temperatura  $T_0 < T_1$ . Qual o tempo  $\tau$  necessário para o sistema entrar em equilíbrio térmico?

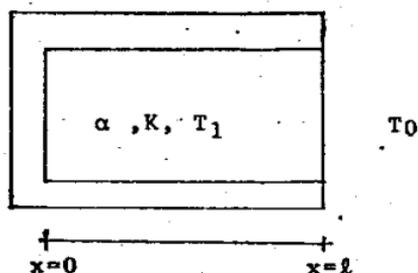


Fig. 1A

Em terminologia matemática, há que encontrar o valor de  $\tau$  que satisfaça a  $\Phi(x, \tau) = T_0$ .

A solução do problema é a da equação:

$$\partial\Phi/\partial t = \alpha \partial^2\Phi/\partial x^2 \quad (1A)$$

sujeita às condições de contorno:

$$\Phi(x, 0) = T_1 \quad (2A) \quad , \quad \partial\Phi/\partial x = 0, \text{ em } x=0 \quad (3A)$$

$$\text{e } \partial\Phi/\partial x + h(\Phi - T_0) = 0, \text{ em } x=l, \text{ onde } h=H/K \quad (4A)$$

Uma solução é:

$$\Phi(x, t) = A \exp(-\alpha p^2 t) \cos(px) + C \quad (5A)$$

sob as condições  $C=T_0$  e

$$p l \operatorname{tg}(pl) = h l \quad \text{ou} \quad \xi \operatorname{tg}(\xi) = \eta \quad , \quad (6A)$$

chamando  $pl=\xi$  e  $hl=\eta$ .

A equação (6A) tem um número infinito de raízes, que podem ser encontradas numérica ou graficamente (Fig. 2A e Tabela 1A).

A solução pode então ser escrita sob a forma.

$$\Phi(x, t) = T_0 + \sum_i A_i \exp(-\alpha \xi_i^2 t / l^2) \cos(\xi_i x / l) \quad (7A)$$

onde  $\xi_n$  é a enésima raiz da equação (6A).

Impondo a condição (2A), vem:

$$T_1 = T_0 + \sum_i A_i \cos(\xi_i x / l) \quad (8A)$$

As funções  $X_i = \cos(\xi_i x / l)$  sendo ortogonais no intervalo de  $0 \leq x \leq l$  e sob as condições de contorno (3A) e (4A), prestam-se ao desenvolvimento da função (2A).

Um modo de demonstrar que as funções mencionadas são ortogonais seria partir das equações dife-

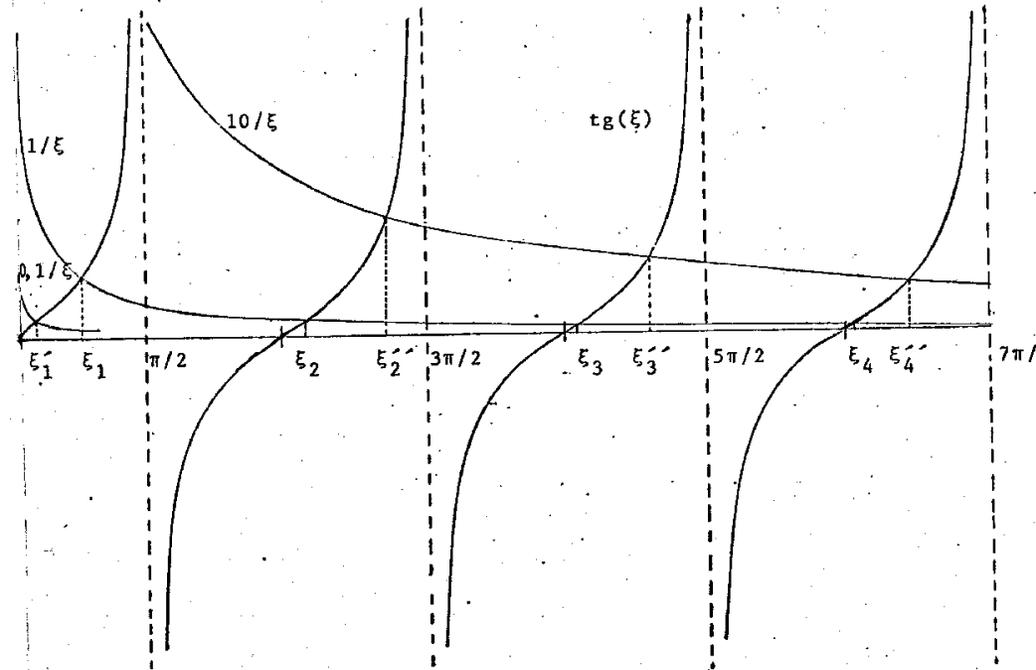


Fig. 2A

renciais a que satisfazem, multiplicar as que contêm  $X_i$  por  $X_j$  e vice-versa, integrar de 0 a  $l$ , subtrair uma da outra e verificar, para  $i \neq j$ , a nulidade de parcelas e coeficientes.

Usando a ortogonalidade, obtem-se da equação (8A):

$$\Phi(x,t) = T_0 + 4(T_1 - T_0) \sum_i e^{-\alpha \xi_i^2 t / l^2} \frac{\text{sen}(\xi_i)}{\xi_i + \text{sen}(2\xi_i)} \cos(\xi_i x / l) \quad (9A)$$

Pelo gráfico da Fig. 2A,  $\xi_1$  está entre 0 e  $\Pi/2$ ,  $\xi_2$ , entre  $\Pi$  e  $3\Pi/2$ , e  $\lim_{n \rightarrow \infty} \xi_n = (n-1)\Pi$ . Assim na série (9A) os termos com  $i > 1$  caem muito mais rapidamente com o tempo do que o primeiro. Quando o primeiro termo for muito pequeno, os demais já serão completamente desprezíveis. Assim, o tempo de equilíbrio seria o tempo para o qual o primeiro termo cai de  $e^{-1}$ , ou seja

$$\tau = l^2 / \alpha \xi_1^2 \quad (10A)$$

Qual seria o comportamento deste tempo nos limites  $H \rightarrow 0$  e  $H \rightarrow \infty$ ? Note que  $H \rightarrow \infty$  leva à condição de contorno de RG:  $\Phi_i = \Phi_j$ .

Para  $\eta$  muito pequeno,  $\xi_1$  também é pequeno (Fig. 2A e Tabela 1Aa) e assim podemos tomar a aproximação

$$\operatorname{tg}(\xi_1) = \xi_1, \text{ Ent\~{a}o, } \xi_1^2 = \eta = h\ell$$

$$\text{e } \tau_t = \ell K / \alpha H \quad (11A)$$

$\tau_t$  é essencialmente o tempo gasto para a transferência de calor através da superfície de contato. Para  $H=0$ ,  $\tau_t = \infty$  e o sistema nunca entrará em equilíbrio térmico, significando que também haveria uma parede adiabática em  $x=\ell$ . Para  $\eta$  muito grande, correspondendo a  $H \rightarrow \infty$ , viria  $\xi_1 \rightarrow \pi/2$  (Fig. 2A e Tabela 1Aa). Consequentemente,

$$\tau_D = 4\ell^2 / \alpha H^2 \quad (12A)$$

Este seria o caso de resistência térmica nula. Assim, o tempo gasto para o sistema entrar em equilíbrio seria o tempo gasto no transporte do calor ao longo do corpo, pois que na superfície seria instantaneamente transferido para o ambiente.

Pensando fisicamente existiriam então dois tempos: o tempo de difusão  $\tau_D$  e o tempo de transferência  $\tau_t$ . Ou seja, o tempo total para o sistema entrar em equilíbrio térmico seria o tempo gasto para a superfície ceder calor mais o tempo gasto no transporte de calor ao longo do corpo até à superfície de contato.

$$\text{Matematicamente, } \tau = \tau_D + \tau_t$$

$$\text{ou seja, } \ell^2 / \alpha \xi_1^2 = \ell^2 / \alpha \eta + \ell^2 / \alpha (\pi/2)^2$$

Portanto,  $\xi_1 = \Pi/2 \sqrt{\eta/(\eta+(\Pi/2)^2)}$ , (13A)

cuja confiabilidade pode ser apreciada comparando as Tabelas 1Aa e 1Ab, levadas à aproximação de até os décimos de milésimos.

$\eta$	$\xi_1^*$	$\eta$	$\xi_1$
0	0	0	0
0,001	0,0316	0,001	0,0316
0,01	0,0998	0,01	0,0997
0,1	0,3111	0,1	0,3100
1,0	0,8603	1,0	0,8435
10	1,4289	10	1,4068
100	1,5552	100	1,5517
$\infty$	$\Pi/2=1,5708$	$\infty$	$\Pi/2=1,5708$

\* Valores extraídos de Carslaw e Jaeger<sup>9</sup>.

$$\xi_1 \operatorname{tg}(\xi_1) = \eta$$

(a)

$$\xi_1 = \Pi/2 \sqrt{\eta/(\eta+(\Pi/2)^2)}$$

(b)

TABELA 1A

Como se vê, as aproximações são bastantes razoáveis, sobretudo quando o interesse se focaliza meramente na ordem de grandeza do tempo necessário ao estabelecimento do equilíbrio. RG tomaram apenas o tempo de equilíbrio  $\tau_D$ , o que seria verdade se a resistência térmica fosse pequena.

## REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup>A.G. Bell, Am.J.Sci. 20, 305 (1880).
- <sup>2</sup>W.C. Röntgen, Philos.Mag. 11, 308 (1881).
- <sup>3</sup>Lord Rayleigh, Nature 23, 274 (1881).
- <sup>4</sup>M.E. Mercadier, C.R.Acad.Sci. (Paris) 92, 409 (1881).
- <sup>5</sup>W.H. Preece, Proc.R.Soc.London 31, 506 (1881).
- <sup>6</sup>A. Rosencwaig, Opt.Comm. 7, 305 (1973).
- <sup>7</sup>J.G. Parker, Appl.Opt. 12, 2974 (1973).
- <sup>8</sup>A. Rosencwaig e A. Gersho, J.Appl.Phys. 47, 64 (1976).
- <sup>9</sup>H.S. Carslaw e J.C. Jaeger, "Conduction of Heat in Solids" (Oxford: Clarendon Press) (1959).
- <sup>10</sup>F.A. McDonald e G.C. Wetsel, Jr., J.Appl.Phys. 49, 2313 (1978).