



**Universidade Estadual de Maringá**  
**Pós-Graduação em Física**

---

**Hilton Souza Bernabé**

**Efeito Miragem resolvido no tempo:  
teoria e experimentos**

Orientador: Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath

Co-orientador: Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

---

Maringá, 5 de outubro de 2012



**Universidade Estadual de Maringá**  
**Pós-Graduação em Física**

---

**Hilton Souza Bernabé**

**Efeito Miragem resolvido no tempo:  
teoria e experimentos**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá para obtenção do título de doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath

Co-orientador: Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

---

Maringá, 5 de outubro de 2012

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

B517e Bernabé, Hilton Souza Bernabé  
Efeito miragem resolvido no tempo: teoria e experimentos / Hilton Souza Bernabé. -- Maringá, 2012.  
94 f. : il. col., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath.

Co-orientador: Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2012.

1. Fenômenos fototérmicos. 2. Efeito miragem. 3. Deflexão fototérmica. 4. Acoplamento térmico. I. Astrath, Nelson Guilherme Castelli, orient. II. Baesso, Mauro Luciano, co-orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 21.ed. 535.843

ECSL-00389

*À minha esposa Sintia, e  
filhos Pedro e Manuela*

## **Agradecimentos**

Primeiramente, agradeço a minha esposa Sintia e filhos Pedro e Manuela, por suportarem as ausências e momentos de mau humor, todos retribuídos com carinho, compreensão, incentivo, confiança e amor;

Aos meus pais Zacarias e Vitalina, pela pessoa que me tornei;

Aos meus irmãos, pela amizade e incentivo;

Ao Leonel e Helena, pelo exemplo;

Aos Professores Jurandir Hillmann Rohling e Francielle Sato, pela amizade e grande ajuda em tantos momentos;

Aos professores Antonio Carlos Bento, Luis Carlos Malacarne, Wilson Ricardo Weinand e Antonio Medina Neto, pela amizade e por sempre estarem dispostos a ajudar no que for preciso;

Aos alunos do GEFF, pela amizade e colaboração durante todos esses anos;

Aos funcionários do DFI, em especial Akiko, Marcio, Jurandir, Sergio e Marcos;

Às agências Capes, Fundação Araucária e CNPq, pelo apoio financeiro;

Ao Professor Mauro L. Baesso, pela oportunidade, incentivo e voto de confiança;

Em especial ao Professor Nelson Guilherme Castelli Astrath, pela orientação, dedicação, amizade e por confiar em mim e no meu trabalho;

A todos, muito obrigado!

## **Resumo**

Um modelo teórico tridimensional resolvido no tempo para a deflexão fototérmica é apresentado para medida de propriedades térmicas de materiais opacos. Soluções analíticas são derivadas para os perfis de temperatura induzidos via laser na amostra e no fluido entorno da amostra assumindo descontinuidade da delta no fluxo de calor na interface amostra/fluido. As soluções analíticas são comparadas com soluções numéricas usando a análise de elemento finito. O sinal de deflexão fototérmica é calculado e uma expressão é obtida para a componente normal do sinal de deflexão no plano do detector. O modelo e o método experimental foram utilizados para investigar polímeros e metais opacos, e os resultados para as propriedades térmicas das amostras apresentaram excelente concordância com os valores da literatura.

# **Abstract**

A time-resolved three-dimensional model for photothermal beam deflection is presented for the measurement of thermal properties of opaque materials. We derive the analytical solutions for the laser induced temperature profiles in the sample and in the fluid around the sample assuming flux discontinuity at the interface sample/fluid. We compare the analytical solutions with all numerical modeling using finite element analysis. The photothermal deflection signal is calculated and an expression is provided for the normal photothermal signal at the photodetector position. We use the model and the experimental method to investigate opaque plastic and metals, and the results for the thermal properties of the samples are in excellent agreement with the literature values.

# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>V</b>
<b>Abstract</b>	<b>VI</b>
<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>Considerações Gerais</b>	<b>4</b>
2.1 Métodos Fototérmicos	4
2.2 Condução Térmica	10
2.3 Equações Diferenciais para Condução de Calor	13
2.4 Feixes Gaussianos	16
2.5 Deflexão Fototérmica	18
2.5.1 Excitação Óptica Modulada	20
2.5.2 Excitação Óptica Contínua	20
<b>Capítulo 3</b>	<b>22</b>
<b>Modelo Teórico Proposto para Deflexão Fototérmica Resolvida no Tempo</b>	<b>22</b>
3.1 Perfil de Temperatura	22
3.2 Dependência do Termo de Fonte em z	23
3.3 Condições iniciais e de contorno	24
3.4 Solução da Equação de Difusão	28
3.5 Desvio do Feixe	33
3.6 Medida do Deslocamento do Feixe	36
3.7 Média do Ângulo de Deflexão	43
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>45</b>
<b>Amostras e Montagem Experimental</b>	<b>45</b>
4.1 Amostras	45
4.2 Montagem Experimental Desenvolvida	46
	<b>VII</b>

4.2.1 Efeito Miragem em Função do Tempo	46
4.2.5 Transientes em Ar e Água	51
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>53</b>
<b>Resultados</b>	<b>53</b>
5.1 Ajuste dos Dados Experimentais	53
5.2 Amostra – Glassy Carbon	55
5.3 Amostra – Aço Inox	57
5.4 Amostra – Nylon	60
5.5 Amostras – Latão, Alumínio e Cobre	62
5.6 Resultados	63
<b>CAPÍTULO 6</b>	<b>64</b>
<b>Conclusão</b>	<b>64</b>
<b>Trabalhos Publicados</b>	<b>66</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>68</b>
<b>Apêndice A</b>	<b>74</b>
Cálculo do Desvio do Feixe	74
<b>Apêndice B</b>	<b>77</b>
Simulação do Sinal de Deflexão Normal	77
B.1 Simulação Variando o Parâmetro $h$	78
B.2 Simulação Variando o Raio de Excitação	78
B.3 Simulação Variando o Raio de Prova	79
<b>Apêndice C</b>	<b>82</b>
Programa para Aquisição do Sinal de Efeito Miragem	82
<b>Apêndice D</b>	<b>83</b>
Efeito Miragem em Função da Frequência	83
D.1 Montagem Experimental	83
D.2 Medindo $h$ – Método da Frequência	86

<b>Apêndice E</b>	<b>90</b>
Variação do Índice de Refração do Ar com a Temperatura	90
<b>Apêndice F</b>	<b>91</b>
Fotografias do Aparato Experimental	91

# Lista de Símbolos, Abreviaturas e Acrônimos

PDS	Espectroscopia de Deflexão Fototérmica (do inglês <i>Photothermal Deflection Spectroscopy</i> )
EM	Efeito Miragem (do inglês <i>Mirage Effect</i> )
FEA	Análise de Elementos Finitos (do inglês <i>Finite Element Analysis</i> )
$k$	condutividade térmica
$\phi_{cd}$	fluxo de calor por condução
$T$	temperatura
$H$	coeficiente de trocas térmicas por convecção
$\phi_{cv}$	fluxo de calor convectivo
$\phi_{rd}$	fluxo de calor radiativo
$\sigma_{SB}$	constante de Stefan-Boltzmann
$\varepsilon$	emissividade
$Q$	quantidade de calor
$c_p$	calor específico
$m$	massa
$\rho$	densidade
$D$	difusividade térmica
$I$	intensidade do laser
$P$	potência do laser
$\omega$	raio do feixe
$Q_i$	termo de fonte
$P_0$	potência de excitação
$R$	refletividade
$A_e$	coeficiente de absorção óptica
BLM	modelo da <i>Lei de Lambert-Beer</i> (do inglês Lambert-Beer's Law Model)
LAM	modelo para baixa absorção (do inglês Low Absortion Model)
HAM	modelo para alta absorção (do inglês High Absortion Model)
$\delta$	delta de Dirac
$J_0$	função de Bessel de ordem zero
$Erf(x)$	função erro
GC	Carbono Vítreo (do inglês Glassy Carbon)

$n$	índice de refração
$\phi_N$	ângulo de deflexão normal
$\phi_T$	ângulo de deflexão transversal
$L$	distância entre a região de miragem e o sensor de posição
$S_i$	deslocamento do feixe de prova no plano do detector
$h$	distância entre o centro do feixe de prova e a superfície da amostra
$\phi_{NM}$	ângulo de deflexão normal considerando a média da deflexão dos raios
$S_{NM}$	Sinal de Deflexão Fototérmica Normal considerando a média da deflexão dos raios
$F_c$	fator de conversão para o sensor de posição
$S_{NPDS}$	Sinal de Deflexão Fototérmica Normal em volts
$A(h, f)$	amplitude do sinal em função da frequência
$\varphi(h, f)$	fase do sinal em função da frequência
$\mu_f$	comprimento de difusão térmica
$f$	frequência
$CCl_4$	tetracloro de carbono
$c$	velocidade da luz no vácuo
$v$	velocidade da luz no meio
$\lambda$	comprimento de onda

# Capítulo 1

## Introdução

A constante busca tecnológica pela inovação, miniaturização, aumento das funcionalidades e desempenho de equipamentos, faz com que a necessidade de novos materiais aumente a cada dia [1]. Esses materiais têm sido aplicados nas mais variadas áreas da ciência, como na microeletrônica, na fabricação de lasers, em sistemas de refrigeração dentre outros [1]. De fato, o conhecimento das propriedades ópticas e termofísicas é fundamental para determinar a aplicabilidade de materiais especiais. Isso se deve ao fato de que o desempenho desses materiais está diretamente ligado às interações entre eles e os agentes externos que os perturbam [2].

Várias técnicas aplicam diretamente este conceito de interação. Em particular, as técnicas fototérmicas monitoram o fenômeno da absorção e conversão da energia luminosa em energia térmica, em materiais sólidos, líquidos e gasosos. Estes métodos são baseados no processo de mudança do estado térmico do material mediante uma fotoindução.

As técnicas fototérmicas são aplicadas na caracterização de materiais há várias décadas, e o constante avanço no uso de condições de contorno mais realistas e abordagens numéricas mais avançadas, possibilitaram a descrição teórica de efeitos fototérmicos de sistemas complexos. Os avanços teóricos, juntamente com o surgimento de detectores mais sensíveis e novas fontes de excitação, contribuíram para o desenvolvimento de novos aparatos experimentais e metodologias de medidas [3].

A Espectroscopia de Deflexão Fototérmica (PDS) ou Efeito Miragem (EM) foi introduzido por A. C. Boccara e coautores [4-5]. As medidas baseadas no EM têm um papel importante na espectroscopia fototérmica, pois é uma técnica precisa e versátil,

sem contato, e que requer uma preparação mínima da amostra. Quando se incide luz em uma amostra ela absorve essa luz e se aquece, esse aquecimento é transferido para o fluido adjacente em que a amostra está imersa. A variação de temperatura no fluido gera uma variação em seu índice de refração provocando a deflexão de um feixe de prova que passa paralelo a superfície da amostra, e é essa deflexão que o EM mede. Ao contrário das medidas de transmissão óptica, o EM é sensível apenas aos fótons realmente absorvidos pela amostra e não responde aos fótons espalhados.

Vários métodos foram desenvolvidos para quantificar as propriedades térmicas de materiais sólidos [6-7]. Entretanto, eles não são aplicáveis a materiais com difusividade térmica menor que  $2 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  [8]. Além disso, a distância finita entre o feixe de prova e a superfície da amostra, e o uso de modelos analíticos unidimensionais para equação de difusão de calor, introduzem erros na determinação da difusividade térmica [9]. Embora essas abordagens tenham sido amplamente desenvolvidas para excitação modulada e pulsada [6-8], existem poucos trabalhos teóricos que descrevem o EM com uma visão tridimensional, condições de contorno mais realistas e abordagem numérica para geometrias experimentais reais.

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento e aplicação de um modelo teórico tridimensional para o Efeito Miragem resolvido no tempo, para caracterização de materiais opacos por meio de uma solução analítica simples, que descreva o EM para a geometria experimental real.

Este trabalho pode ser dividido em quatro partes:

Na primeira parte faremos algumas considerações gerais sobre os fenômenos fototérmicos, onde serão discutidos os aspectos físicos da geração do sinal fototérmico. Faremos uma breve abordagem sobre mecanismos de transferência de calor, equações diferenciais para condução de calor e feixes gaussianos, itens essenciais ao desenvolvimento do modelo teórico para deflexão fototérmica. Em seguida, uma introdução sobre a deflexão fototérmica e suas variações experimentais será apresentada.

Na segunda parte, apresentamos o modelo teórico proposto para o perfil de temperatura na amostra e no fluido. O termo de fonte, condições iniciais e de contorno, e a descontinuidade da delta no fluxo de calor na interface entre a amostra e o fluido são considerados para uma amostra sólida e opaca. A solução analítica proposta neste trabalho é comparada a um método todo numérico que considera Análise de Elementos Finitos (FEA). Em seguida, apresentamos uma expressão para o sinal de deflexão

fototérmica na posição do detector, em termos das propriedades termofísicas da amostra e do fluido.

Na terceira parte, além das amostras utilizadas para comprovar o modelo proposto, também apresentamos os detalhes da montagem experimental desenvolvida para medidas de EM resolvido no tempo, a técnica usada para determinar a distância entre o feixe de prova e a superfície da amostra e o processo de alinhamento e medida.

Na quarta parte, apresentamos os resultados experimentais e a discussão desses resultados, comprovando a validade do modelo teórico proposto neste trabalho para o EM resolvido no tempo para amostras sólidas e opacas.

# Capítulo 2

## Considerações Gerais

Neste capítulo são apresentadas algumas considerações sobre os métodos fototérmicos, condução térmica, equações diferenciais para condução de calor, feixes gaussianos e o Efeito Miragem. Estes fatores são importantes para o entendimento do método de EM resolvido no tempo.

### 2.1 Métodos Fototérmicos

Os métodos fototérmicos são formados por um grupo de técnicas altamente sensíveis usadas para medir absorção óptica, propriedades térmicas e eletrônicas de materiais sólidos, líquidos e gasosos, transparentes ou opacos. A Fototérmica é baseada na mudança do estado térmico da amostra por meio da fotoindução. A absorção de radiação provoca o aquecimento do material em estudo e, conseqüentemente, mudanças na pressão e na densidade da amostra, parâmetros diretamente relacionados com a temperatura. Medidas de temperatura, pressão, e variações na densidade do meio constituem a base dos métodos fototérmicos.

Estes métodos são chamados de indiretos, pois a absorção da luz usada para excitar a amostra não é medida diretamente, mas sim, o efeito resultante da absorção óptica sobre suas propriedades. O aquecimento da amostra é uma consequência direta da absorção, de modo que o sinal fototérmico medido está diretamente ligado à absorção da luz. Perdas por luz espalhada e reflexões não produzem sinal fototérmico,

consequentemente, esses métodos são mais adequados do que os métodos de transmissão óptica para aplicações em materiais sólidos e superfícies espalhadoras [10].

Geralmente utilizam-se fontes de luz laser para excitação, devido a pureza espectral, potência e coerência espacial. A variação de temperatura gerada na amostra é diretamente proporcional à potência do laser que incide sobre ela e o sinal fototérmico, em geral, é proporcional a temperatura. Assim, quanto maior a potência fornecida maior será o sinal. A temperatura na amostra é também inversamente proporcional ao volume do material em que a radiação é absorvida. Assim, devido a coerência espacial, é possível focalizar a luz laser em volumes pequenos, aumentando a amplitude do sinal e possibilitando que algumas técnicas possam ser usadas em estruturas microscópicas e materiais heterogêneos.

### **2.1.1 Processos Físicos em Fototérmica**

Quando desejamos obter uma descrição quantitativa do sinal fototérmico, devemos levar em consideração três pontos básicos.

O primeiro se refere à absorção óptica e aos processos de relaxação dos estados excitados. A radiação óptica de uma fonte de luz é usada para excitar a amostra, esta absorve parte da radiação aumentando sua energia. A resposta do sistema a este aumento na energia ocorre mediante os processos de relaxação, tendo como resultado o aquecimento da amostra. As taxas de excitação/relaxação e a quantidade de estados excitados controlam a taxa de produção de calor. A Fig. 2.1 apresenta as etapas de transferência de energia que devem ser consideradas. A energia é transferida para a amostra por absorção óptica seguido por processos de relaxação. A relaxação radiativa (não térmica) não resulta em completa perda de energia absorvida, mas parte dela pode ser convertida em aquecimento da amostra por meio da: reabsorção (A), reação em cadeia (B), recombinação de portadores (C) e colisões (D). A relaxação não-radiativa (térmica) transfere toda a sua energia para a amostra, resultando no aquecimento desta. Todos esses processos de relaxação produzem excesso de energia na forma de calor. O calor aumenta a energia interna da amostra, e esta responderá à alteração deste estado. Nosso interesse será focalizado no aquecimento induzido pela relaxação não-radiativa.

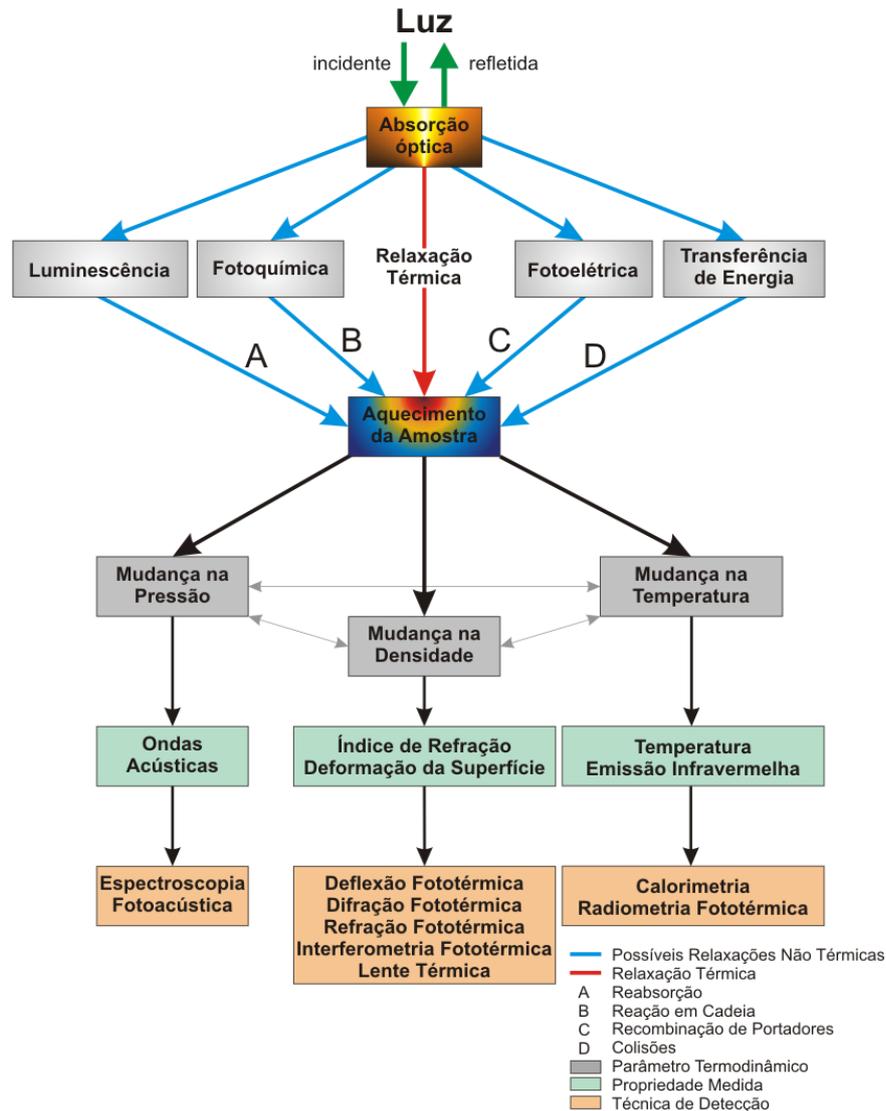


Figura 2.1 - Processos físicos envolvidos na geração do sinal fototérmico. A absorção de luz seguida pela relaxação não radiativa (relaxação térmica) de estados excitados resulta em mudanças nos parâmetros termodinâmicos: temperatura, pressão e densidade da amostra. Possíveis relaxações radiativas (relaxações não térmicas) podem contribuir para o aquecimento da amostra. Para cada parâmetro termodinâmico temos as propriedades possíveis de serem medidas e algumas técnicas de detecção

O segundo ponto é o da relaxação térmica. Após a absorção óptica a amostra estará fora do equilíbrio térmico com a sua vizinhança, o efeito disso é o estabelecimento de gradientes térmicos que resultarão em transporte de calor. O calor se propaga dentro da amostra de tal maneira a restabelecer o equilíbrio térmico. A relaxação produz mudanças na temperatura, pressão e densidade da amostra.

O terceiro ponto é o da geração do sinal propriamente dito. Os sinais fototérmicos são baseados nas mudanças dos parâmetros termodinâmicos. Em geral, estes parâmetros são monitorados por meio das ondas acústicas, do índice de refração, da temperatura, e da emissão infravermelha, bem como do acoplamento térmico entre a amostra e sua vizinhança. Propriedades como temperatura, densidade e pressão podem afetar o índice de refração de um meio.

Vários métodos foram desenvolvidos para provar de forma direta ou indireta mudanças no índice de refração, enquanto outros detectam a temperatura e pressão. Alguns destes métodos estão ilustrados no esquema da Fig. 2.1, onde temos o parâmetro que sofreu a mudança durante o fenômeno fototérmico, a propriedade que pode ser medida devido à mudança, e a técnica de detecção.

Basicamente, os métodos fototérmicos utilizam alguns componentes nos seus aparatos experimentais que podem ser resumidos nos seguintes itens:

- Fonte de excitação (laser ou lâmpada);
- Amostra;
- Laser de prova;
- Filtros espaciais para o feixe de prova/excitação e elementos ópticos;
- Detector;
- Equipamento para processamento do sinal.

A fonte de excitação é usada para aquecer a amostra. O laser de prova, de baixa intensidade, monitora as mudanças no índice de refração e deformação superficial. Geralmente usa-se um laser de He-Ne. As características de propagação do feixe de prova serão alteradas pelo índice de refração ou deformação superficial. Os filtros espaciais podem ser usados para selecionar aquela componente do feixe de prova que sofreu alteração, e também para alterar as dimensões de ambos os feixes (prova e excitação), dependendo da aplicação desejada. O detector monitora as variações na potência de um feixe de prova que é refletido na superfície da amostra, desvios quando este passa por regiões com variações no índice de refração, ou variações de pressão em uma cavidade. Em geral o detector é um fotodiodo, sensor de posição, microfone, sensor piezométrico, câmara CCD, etc. Os sinais gerados pelo detector são processados por um aparato eletrônico-computacional, geralmente um osciloscópio ou amplificador síncrono (lock-in) acoplado a um computador.

## 2.1.2 Técnicas Fototérmicas

Variações nos parâmetros termodinâmicos devido aos efeitos fototérmicos podem ser detectadas por meio de uma grande variedade de métodos. Na Fig. 2.1 temos alguns dos métodos mais empregados na caracterização de materiais. Na Fig. 2.2 podemos observar o princípio do Efeito Miragem, e alguns efeitos comuns ao aquecimento fototérmico devido à excitação por uma fonte de luz que podem ser usados para detectar a energia de absorção óptica por relaxação térmica por meio das técnicas fototérmicas. Algumas dessas técnicas serão mencionadas logo abaixo.

As variações na pressão, geradas pelo aquecimento periódico ou pulsado, são detectadas por meio do método Fotoacústico, em que um microfone ou outro transdutor de pressão é utilizado para monitorar as ondas acústicas [11].

As variações na temperatura podem ser medidas de forma direta ou indireta. Diretamente pelo uso de termopares ou termistores na Calorimetria [12], ou com um sensor piroelétrico na técnica Fotopiroelétrica [13]. E, indiretamente, por meio do método que monitora a emissão infravermelha, que está diretamente relacionada à temperatura na amostra por meio da técnica de Radiometria Infravermelha [14].

Variações na densidade podem afetar a amostra de várias formas. Em amostras sólidas, essas variações alteram as dimensões (expansão ou contração) dando origem a dois métodos baseados na deformação da superfície para monitorar a temperatura. Uma deformação homogênea desloca toda a superfície da amostra. Se a amostra for refletora, pode-se medir o deslocamento da superfície por meio da Interferometria Fototérmica [15]. As variações heterogêneas causam deformações localizadas na superfície. Isto ocorre, por exemplo, quando se incide um laser sobre a amostra, de modo que apenas uma pequena região desta seja aquecida, provocando uma deformação superficial localizada. Essa deformação pode ser verificada por meio da incidência de um segundo laser (de prova), que terá seu feixe focalizado ou desfocalizado, devido à deformação gerada. Medidas da variação da intensidade do feixe de prova refletido podem ser feitas pela técnica de Espelho Térmico [16].

As variações induzidas fototermicamente na densidade da amostra geram variações no índice de refração. Em amostras transparentes, o índice de refração pode ser medido diretamente. Em amostras opacas, a medida da variação do índice de refração é feita no fluido vizinho a esta. Três princípios da propagação da luz são a base dos métodos desenvolvidos para monitorar variações no índice de refração, são

eles: a variação no caminho óptico, a difração e a refração. As variações no caminho óptico podem ser medidas pela Interferometria Fototérmica [17].

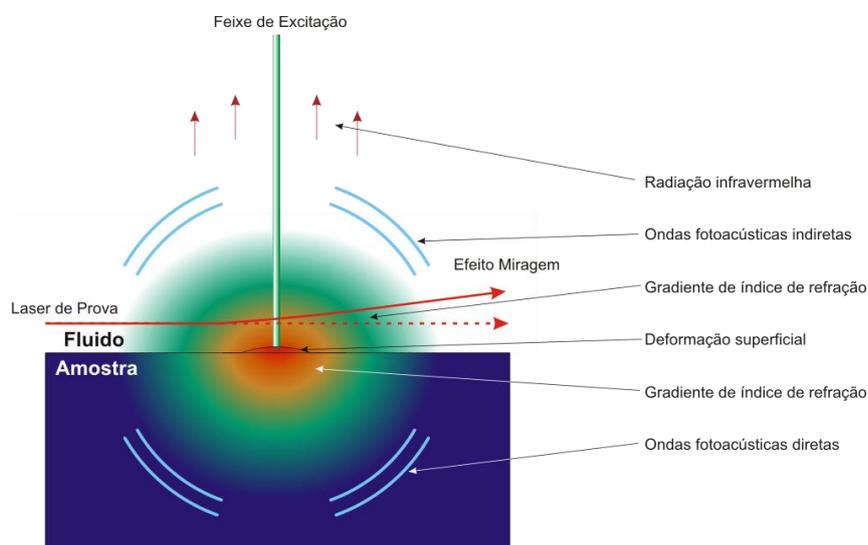


Figura 2.2 - Princípio da Deflexão Fototérmica ou Efeito Miragem, e alguns efeitos do aquecimento fototérmico que podem ser usados para detectar a energia de absorção óptica por relaxação térmica.

A modulação periódica do índice de refração gera uma grade de difração no volume do material. Essa grade fotoinduzida fará com que o laser de prova sofra uma difração de acordo com a *Lei de Bragg*. Por meio da Difração Fototérmica faz-se a medida da quantidade de luz difratada, e esta, será proporcional à variação no índice de refração [18].

Em materiais transparentes a variação do índice de refração pode depender da posição. Assim, quando o perfil do índice de refração for curvo, a amostra pode se comportar como se fosse uma lente. Ela pode apresentar o comportamento de uma lente convergente ou divergente, focalizando ou desfocalizando um laser de prova quando este a atravessa. Esse fenômeno fototérmico é analisado pela técnica de Lente Térmica [19].

Outra técnica que analisa gradientes espaciais do índice de refração é o Efeito Miragem. Esses gradientes provocam uma alteração na direção de propagação do laser de prova quando este o atravessa, e este desvio do feixe está diretamente ligado à variação no índice de refração. Este método tem como característica a facilidade para sondar superfícies independentemente do tamanho da amostra, podendo ser sólida, líquida ou gasosa, transparente ou opaca [4,6-7,20-32].

A separação dos parâmetros termodinâmicos na Fig. 2.1 não é absoluta. Mudanças no índice de refração não são induzidas apenas por variações na densidade do meio, mas também pela temperatura e pressão. Esta separação é puramente didática e apresenta a aplicação de alguns métodos fototérmicos.

Embora os métodos acima mencionados sejam originados pelos mesmos fenômenos físicos, as várias técnicas são tratadas separadamente, devido à metodologia empregada para o monitoramento do parâmetro intrínseco a cada uma delas.

## **2.2 Condução Térmica**

A temperatura desempenha um papel fundamental nas técnicas que utilizam o fenômeno da condução de calor entre dois meios para caracterizar materiais, seja medindo propriedades de transporte térmico ou eletrônico, seja analisando as interfaces em fronteiras. O conhecimento da temperatura nos diferentes pontos de uma amostra é fundamental para se estimar corretamente seus parâmetros. Os fenômenos mensuráveis no espaço e no tempo são observados a partir da indução de variações na temperatura, densidade e pressão. Na Fotoacústica, por exemplo, as variações na pressão do gás vizinho a amostra são induzidas pelas variações na temperatura. O mesmo acontece nas técnicas de Lente Térmica e Efeito Miragem, onde o índice de refração, na amostra e no fluido, sofre variações induzidas termicamente.

### **2.2.1 Mecanismos Básicos de Transferência de Calor**

Sempre que existe uma diferença de temperatura entre dois meios ou dois pontos de um meio ocorre transferência de calor. A transferência de calor se dá pela combinação dos processos de condução, convecção e radiação. Em sólidos, a energia térmica é transferida pelas vibrações da rede (fônons) ou pelos elétrons de condução. O processo de convecção também envolve transferência de energia térmica, mediante deslocamento de massa aquecida. A transferência radiativa de calor é característica de todo material que se encontra a uma temperatura absoluta não nula e ocorre por emissão de energia eletromagnética.

Os processos de transferência de calor podem ser quantificados por meio de equações de taxa, que podem ser usadas para computar a quantidade de energia transferida por unidade de tempo por área.

### 2.2.1.1 Transferência de Calor por Condução

Transferência de calor por condução é a transmissão de calor de molécula a molécula. Esse fenômeno sempre ocorre de um ponto de maior temperatura para um de menor. Experimentalmente verifica-se que a quantidade de calor que flui através de um meio é função do material que o constitui, de sua espessura e do gradiente de temperatura. A grandeza física que define se um material é melhor ou pior condutor de calor é a condutividade térmica ( $k$ ), que é uma propriedade de transporte de calor.

Para a condução de calor, a equação que fornece a quantidade de energia transferida por unidade de tempo por área, é conhecida como *Lei de Fourier* [33]. Para o fluxo de calor em uma direção, temos

$$\phi_{cd}(x) = -k \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (2.1)$$

O fluxo de calor por condução,  $\phi_{cd}(x)$ , dado em unidades de  $W/m^2$ , é a taxa de transferência de calor por unidade de área na direção  $x$ , e este é proporcional ao gradiente negativo de temperatura nesta direção. O negativo refere-se ao sentido do fluxo de calor que aponta do plano de maior para o de menor temperatura. A constante de proporcionalidade  $k$  é dada em unidades de  $W/m K$ .

### 2.2.1.2 Transferência de Calor por Convecção

A transmissão de calor entre um corpo sólido e um fluido em movimento recebe o nome de convecção. O fluido pode ser líquido ou gasoso, e a convecção pode ser natural, quando o movimento do fluido ocorre devido a variações de seu peso específico (densidade), ou forçada, quando um agente externo provoca o deslocamento do fluido. A grandeza física que caracteriza se o processo convectivo é mais ou menos intenso chama-se coeficiente de trocas térmicas por convecção ( $H$ ).

O fluxo de calor convectivo é dado pela equação conhecida como *Lei de Newton do resfriamento* [33],

$$\phi_{cv}(x) = H(T_{\text{sup}} - T_{\infty}), \quad (2.2)$$

onde  $\phi_{cv}(x)$  é o fluxo de calor convectivo, dado em unidades de  $W/m^2$ . O fluxo é proporcional à diferença entre a temperatura na superfície ( $T_{\text{sup}}$ ), e a temperatura no fluido ( $T_{\infty}$ ) a uma grande distância da superfície da amostra. A constante de proporcionalidade  $H$  é dada em unidades de  $W/m^2K$ .

### 2.2.1.3 Transferência de Calor por Radiação

Na transferência de calor radiativo, o fluxo máximo emitido por um corpo é dado pela *Lei de Stefan-Boltzmann* [33], e pode ser escrito como

$$\phi_{rd}(x) = \sigma_{SB}T_{\text{sup}}^4, \quad (2.3)$$

onde  $\phi_{rd}(x)$  é o fluxo de calor radiativo dado em unidades de  $W/m^2$ ,  $T_{\text{sup}}$  é a temperatura absoluta na superfície da amostra dada em kelvin ( $K$ ), e a constante de Stefan-Boltzmann  $\sigma_{SB} = 5,6704 \times 10^{-8} Wm^{-2}K^{-4}$ . Esta expressão foi elaborada para um radiador perfeito, ou seja, um corpo negro. Uma aplicação mais realista desta lei envolve troca de calor entre uma superfície pequena imersa em outra superfície infinitamente maior. A transferência de calor neste caso é dada por

$$\phi_{rad}(x) = \varepsilon\sigma_{SB}A(T_{\text{sup}}^4 - T_{\text{viz}}^4), \quad (2.4)$$

nesta expressão,  $A$  é a área da superfície pequena,  $T_{\text{viz}}$  é a temperatura da vizinhança, e  $\varepsilon$  é a emissividade, um parâmetro que caracteriza as propriedades radiativas da superfície. Ela fornece a eficiência da superfície em emitir calor quando comparada a um radiador ideal (corpo negro), em que  $\varepsilon = 1$ .

Na maioria dos experimentos de fototérmica as variações na temperatura são muito pequenas, de modo que as contribuições por convecção e radiação geralmente são desconsideradas. Neste trabalho será considerada que somente a transferência de calor por condução contribui para a geração do gradiente de temperatura.

## 2.3 Equações Diferenciais para Condução de Calor

A análise da maioria dos fenômenos fototérmicos necessita da determinação do gradiente de temperatura no meio. Este gradiente é dependente de certas condições, tais como o tipo específico de aquecimento, que podem ser obtidas impondo-se condições iniciais e de contorno adequadas.

A distribuição, espacial e temporal, da temperatura pode ser determinada pela aplicação do princípio de conservação da energia em um pequeno elemento de volume diferencial, identificando os processos de transferência de calor e aplicando a equação de taxa apropriada. Estes passos conduzem à formulação de uma equação diferencial, cuja solução fornece a distribuição de temperatura procurada:

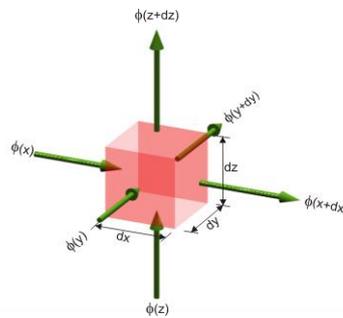


Figura 2.3 - Elemento de volume em coordenadas cartesianas.

Analisando a condução de calor em um material qualquer, Fig. 2.3, temos o fluxo de calor  $\phi(x)$  entrando em um elemento diferencial de volume  $dV = dx dy dz = A dx$  e, logo após, o fluxo saindo  $\phi(x + dx)$ .  $A$  é a área da seção transversal do elemento de volume dada em  $m^2$ , e  $dx$  é o elemento diferencial de posição dado em  $m$ . A variação do fluxo de calor na seção transversal  $A$  é dada por

$$\Delta\phi(x) = (\phi(x) - \phi(x + dx))A = \left( \frac{\phi(x) - \phi(x + dx)}{\Delta x} \right) \Delta x A. \quad (2.5)$$

Tomando o limite para  $\Delta x \rightarrow 0$ , e reconhecendo que

$$\left( \frac{\phi(x + dx) - \phi(x)}{dx} \right) = \frac{\partial\phi(x)}{\partial x} \quad (2.6)$$

é a derivada de  $\phi(x)$ , temos

$$d\phi(x) = -\frac{\partial\phi(x)}{\partial x} A dx, \quad (2.7)$$

onde  $\phi(x)$ , o fluxo de calor dado em  $W/m^2$ , também é dependente do tempo,  $\phi(x,t)$ .

Usando a *Lei de Fourier* para condução de calor, Eq. (2.1), a derivada parcial de  $\phi(x,t)$  pode ser escrita como

$$\frac{\partial \phi(x)}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (2.8)$$

Usando a Eq. (2.7), obtemos

$$d\phi(x) = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) A dx. \quad (2.9)$$

Pela termodinâmica, o calor no elemento de volume é dado por

$$dQ = c_p dm \Delta T, \quad (2.10)$$

em que  $c_p$  é o calor específico dado em  $J/kg K$ ,  $m$  é a massa em  $kg$ , e  $\Delta T$  é a variação de temperatura dada em  $K$ . A variação de calor fornecido no tempo é igual ao diferencial do fluxo de calor

$$\frac{dQ}{dt} = d\phi. \quad (2.11)$$

Assim,

$$d\phi = c_p \left( \frac{dm}{dV} \right) dV \frac{dT}{dt}, \quad (2.12)$$

e como

$$dV = A dx \quad \text{e} \quad \frac{dm}{dV} = \rho, \quad (2.13)$$

onde  $\rho$  é a densidade do meio, dada em  $kg/m^3$ , temos que

$$d\phi(x) = c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} A dx, \quad (2.14)$$

com

$$\frac{dT}{dt} \equiv \frac{\partial T}{\partial t}, \quad \text{pois} \quad T = T(x,t). \quad (2.15)$$

Igualando as Eqs. (2.9) e (2.14) obtemos

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) - c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = 0. \quad (2.16)$$

Se no meio condutor existe geração de calor, reescrevemos Eq. (2.9) como

$$d\phi(x) = \left( \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + F(x) \right) A dx, \quad (2.17)$$

onde  $F(x,t) = d\phi/dx = dI(x)/dx$ , é dado em  $W/m^2$ , com  $I(x)$  sendo a intensidade da fonte de excitação, como veremos na próxima seção. Assim, igualando as Eqs. (2.14) e (2.17), obtemos a equação de difusão com o termo de fonte

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + F(x) = c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (2.18)$$

Estendendo a equação de difusão (2.18) para o caso tridimensional, teremos

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( k_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + F(x,y,z) = c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (2.19)$$

Assumindo que a condutividade térmica do material é isotrópica ( $k_x = k_y = k_z = k$ ),

$$k \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + F(x,y,z) = c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.20)$$

e, sabendo que  $k/c_p \rho = D$ , a difusividade térmica, dada em  $m^2/s$  e, substituindo o termo entre parênteses pela definição do Laplaciano, obtemos

$$\nabla^2 T - \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{F}{k} = 0. \quad (2.21)$$

O primeiro termo a esquerda representa a diferença de calor que entra e que sai do meio, o segundo corresponde à energia ali armazenada e o terceiro a energia gerada (ou absorvida). Esta equação também pode ser apresentada em três casos particulares: estado estacionário com fonte (a temperatura não possui dependência temporal), estado estacionário sem fonte (não há geração de calor interno), e equação de difusão sem fonte.

Estado estacionário: obtém-se a equação de Poisson,

$$\nabla^2 T + \frac{F}{k} = 0. \quad (2.22)$$

Estado estacionário sem geração de calor interno: obtém-se a equação de Laplace,

$$\nabla^2 T = 0. \quad (2.23)$$

Estado sem geração de calor interno: obtém-se a equação de difusão sem fonte,

$$\nabla^2 T - \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t} = 0. \quad (2.24)$$

As Eqs. (2.21) e (2.24) serão utilizadas durante o cálculo do perfil de temperatura para a amostra e o fluido, respectivamente.

## 2.4 Feixes Gaussianos

O laser é uma fonte de luz coerente, de alta energia e colimada. Por este motivo, é muito utilizado em experimentos de espectroscopia fototérmica. A Fig. 2.4 apresenta os padrões dos modos de propagação de um feixe de laser gaussiano. Esses padrões são gerados devido aos diversos modos de oscilação da função de onda dentro da cavidade do laser. Aqueles que operam no modo gaussiano fundamental ( $TEM_{00}$ )<sup>1</sup> são os mais utilizados, devido a sua distribuição de intensidade e descrição matemática simples. Ela está representada na Fig. 2.5, e é dada por [34]

$$I(x, y, z) = \frac{2P}{\pi\omega^2(z)} e^{-\frac{2(x^2+y^2)}{\omega^2(z)}}. \quad (2.25)$$

$P$  é a potência do laser,  $x$  e  $y$  são as direções perpendiculares entre si e com a direção  $z$ ,  $z$  é a direção de propagação e,  $\omega(z)$  é o raio do feixe ao longo do eixo de propagação.

---

<sup>1</sup> A sigla  $TEM_{PL}$  significa “Transverse ElectroMagnetic”, ou seja, não há campo elétrico ou magnético na direção de propagação. Os índices  $P$  e  $L$  são inteiros que definem a ordem dos modos radial e angular respectivamente.

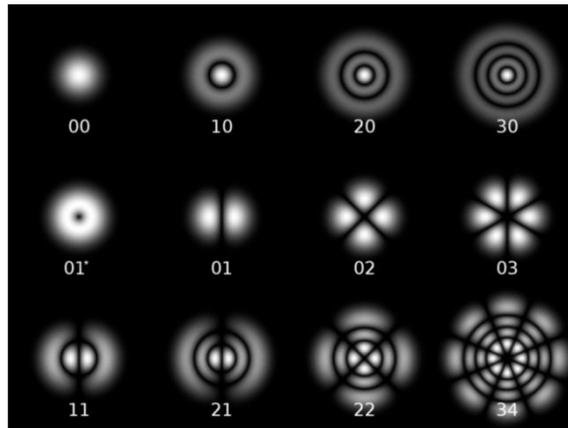


Figura 2.4 – Padrões dos modos de propagação de um feixe de laser gaussiano.

Devido à simetria azimutal da propagação deste feixe é conveniente substituir as coordenadas cartesianas por cilíndricas, então,

$$x^2 + y^2 = r^2 \quad \text{e} \quad I(x, y, z) = I(r, z) \quad (2.26)$$

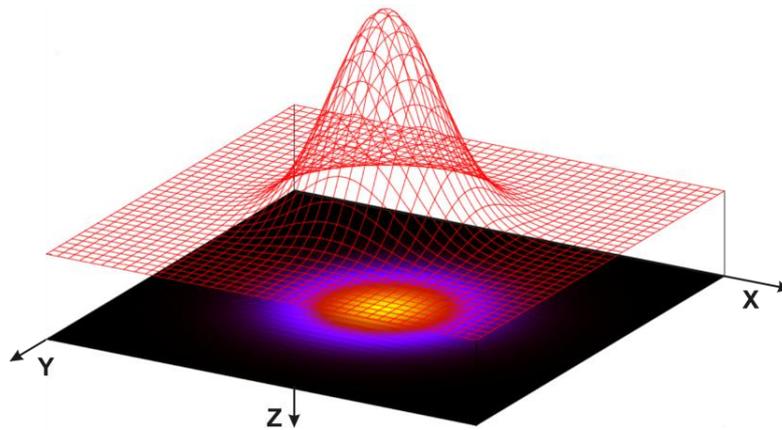


Figura 2.5 – Perfil de intensidade de um laser gaussiano (modo  $TEM_{00}$ ).

Substituindo (2.26) em (2.25), teremos

$$I(r, z) = \frac{2P}{\pi\omega_e^2(z)} e^{-\frac{2r^2}{\omega_e^2(z)}}. \quad (2.27)$$

Assim, a distribuição de intensidade do feixe gaussiano ao longo do eixo de propagação ( $z$ ) é dada pela Eq. (2.27).

## 2.5 Deflexão Fototérmica

Em 1980, Boccara, Fournier, e Badoz [4] verificaram que o aumento de temperatura local, devido ao aquecimento modulado de uma superfície sólida, era detectado pela deflexão de um laser de prova que passava através da região gasosa próxima à superfície aquecida. Assim nasceu uma nova técnica fototérmica, o Efeito Miragem.

O EM mede o aquecimento da amostra devido à absorção da luz. Esse aquecimento causado por um laser de excitação forma um gradiente de temperatura no material, o calor é transferido para o fluido adjacente em que a amostra está imersa gerando outro gradiente. A variação de temperatura no fluido gera uma variação em seu índice de refração. Esse efeito pode ser provado, por exemplo, passando um segundo laser de baixa intensidade por essa região de gradiente de índice de refração. Esse feixe será defletido numa dada direção. Essa deflexão está de alguma forma relacionada com o gradiente de temperatura induzido no fluido, que está relacionado com o gradiente de temperatura induzido no material e que depende das propriedades ópticas e térmicas deste. Então, o EM está diretamente relacionado ao coeficiente de absorção do material. Quanto mais absorve, maior é o aumento de temperatura no fluido. Além disso, o efeito também está diretamente relacionado ao acoplamento térmico amostra/fluido.

O EM tem como atrativo a alta sensibilidade para medir baixas absorções, pois, ao contrário das medidas de transmissão óptica, ele é sensível somente aos fótons absorvidos pela amostra, não sendo influenciado por efeitos de luz espalhada. Essa técnica teve seu desenvolvimento muito rápido [5,20-24,35], e algumas variações experimentais começaram a ser empregadas para medir o sinal de deflexão fototérmica e determinar as propriedades dos materiais [22]. Na Fig. 2.6 são apresentadas as possíveis configurações, que foram divididas em método direto e indireto:

**Método Direto**, onde o feixe de prova passa através da amostra, podendo ser: paralelo ao feixe de excitação, onde a deflexão do feixe transmitido é medida, é conhecido como Deflexão Fototérmica Colinear ou de Transmissão (Fig. 2.6 a) [5,25,35-38]; ou perpendicular ao feixe de excitação, onde também se mede a deflexão do feixe transmitido, mas este está perpendicular ao feixe de excitação, é conhecido como Deflexão Fototérmica Transversal Interna (Fig. 2.6 b) [39];

**Método Indireto**, onde o feixe de prova se desloca pelo fluido em contato com a amostra, podendo ser: paralelo à superfície desta, conhecido como Deflexão Fototérmica Transversal ou Efeito Miragem (Fig. 2.6 c) [4,6-7,20-32]; ou incidir sobre a superfície com certo ângulo, onde a deflexão do feixe refletido é medida, conhecido como Deflexão Fototérmica de Reflexão (Fig. 2.6 d) [25,40-42].

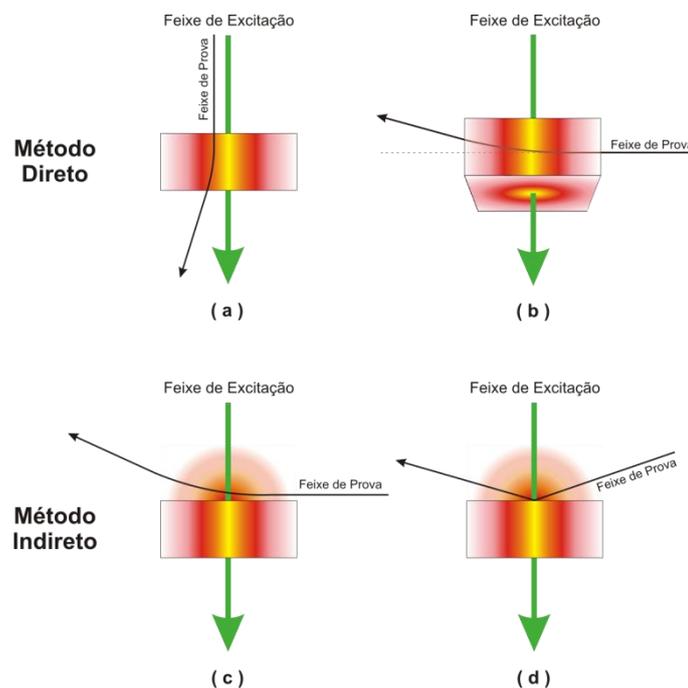


Figura 2.6 - Método direto e indireto para detecção do sinal de deflexão fototérmica. (a) Deflexão Fototérmica Colinear ou de Transmissão, (b) Deflexão Fototérmica Transversal Interna, (c) Deflexão Fototérmica Transversal ou Efeito Miragem, (d) Deflexão Fototérmica de Reflexão.

O método mais utilizado para medir as propriedades térmicas dos materiais é o método indireto transversal (Fig. 2.6 c), mais conhecido como Efeito Miragem. As principais vantagens deste método são: a ausência de contato, a sensibilidade e a versatilidade, requerendo uma preparação mínima da amostra. Dentre as desvantagens temos que a medida depende da propagação de calor no ar ambiente (variável com suas condições de fluxo e convecção). Além disso, um modelo matemático complexo é necessário.

As propriedades da amostra podem ser obtidas por meio do monitoramento da dependência do sinal de deflexão fototérmica com a frequência (para excitação óptica modulada), ou no tempo (para excitação óptica contínua).

### 2.5.1 Excitação Óptica Modulada

Na maioria dos experimentos de deflexão fototérmica, utiliza-se a excitação com frequência modulada porque é mais simples de se tratar teoricamente. A teoria, e aplicações deste método podem ser verificadas nas referências [4,6,10,20,22-23,32,43-44]. A excitação modulada, em vários casos, necessita de uma calibração do sistema, embora, em alguns outros, a varredura da frequência com o sinal experimental tenha uma relação direta com a difusividade térmica, mas que é válida apenas para alguns casos específicos e para algumas condições ideais que são muito difíceis de se conseguir na prática [45]. Além disso, esse método não é aplicável a materiais com difusividade térmica maiores que  $2 \times 10^{-6} m^2/s$  [8].

É comum o emprego de modelos analíticos unidimensionais para descrever a excitação modulada. As soluções da equação de transferência de calor são resolvidas no espaço da frequência, e a onda quadrada produzida pela modulação mecânica da fonte de excitação é frequentemente modelada como uma onda senoidal. Isso introduz erros na determinação da difusividade térmica. Além disso, para manter uma configuração unidimensional, é necessário utilizar um feixe de excitação com raio muito grande quando comparado ao raio do feixe de prova [46]. No entanto, o quão grande tem que ser o feixe depende de material para material, e para se conhecer exatamente as dimensões do feixe para manter uma aproximação teórica unidimensional é necessária uma teoria 3D. Como alternativa, M. T. Demko e coautores [9] propuseram um novo método considerando condições iniciais e de contorno precisas, mas este só consegue obter soluções numéricas para a deflexão do feixe. Além disso, o tratamento unidimensional não contempla todos os efeitos. Um deles é a difusão de calor radial que pode gerar uma contribuição para o sinal de miragem, mas isso será tratado com maiores detalhes posteriormente.

### 2.5.2 Excitação Óptica Contínua

Como vimos anteriormente, o efeito miragem está diretamente relacionado ao coeficiente de absorção do material, e ao acoplamento térmico amostra/fluido. E a evolução temporal desse efeito depende diretamente da difusividade térmica, então, medindo a evolução temporal desse efeito, ou seja, um transiente experimental,

podemos obter informações sobre as propriedades ópticas, transferência de calor e difusividade térmica, e mais importante, de maneira absoluta.

Em 1981, W. B. Jackson e coautores [22] realizaram experimentos de Deflexão Fototérmica com excitação contínua, e fizeram uma comparação com a Espectrometria de Lente Térmica. Em 1994, M. A. Schweitzer e J. F. Power [47] desenvolveram um modelo teórico e fizeram inúmeros experimentos verificando a dependência dos resultados com os parâmetros envolvidos no experimento. Em 2004, J. Zhao e coautores [48-49] desenvolvem um modelo unidimensional para o EM resolvido no tempo, obtendo valores de difusividade térmica para alguns materiais.

O EM resolvido no tempo pode ser usado para obter propriedades ópticas e termofísicas dos materiais, com a vantagem de poder ser utilizada no estudo de materiais transparentes e opacos.

## Capítulo 3

# Modelo Teórico Proposto para Deflexão Fototérmica Resolvida no Tempo

Neste capítulo é apresentado o desenvolvimento do modelo teórico tridimensional proposto para o Efeito Miragem Resolvido no Tempo. Iniciamos com o cálculo do perfil de temperatura na amostra e no fluido, apresentamos a equação que descreve o desvio do feixe de prova, e obtemos a expressão do sinal transiente do Efeito Miragem.

### 3.1 Perfil de Temperatura

Assumindo uma amostra excitada por um feixe laser com perfil de intensidade Gaussiano, a distribuição tridimensional da temperatura na amostra e no fluido adjacente em função do tempo, levando em consideração a simetria axial do feixe de excitação em torno do seu eixo de propagação (sistema em coordenadas cilíndricas) e a absorção parcial do feixe de excitação pela amostra, é dada pela solução do sistema acoplado de equações

$$\frac{\partial}{\partial t} T_i(r, z, t) - D_i \nabla^2 T_i(r, z, t) = Q_i(r, z, t), \quad (3.1)$$

em que  $i = s$  para a amostra,  $i = f$  para o fluido,  $D_i = k_i / \rho_i c_{pi}$  é a difusividade térmica do meio  $i$ ,  $k_i$ ,  $\rho_i$  e  $c_{pi}$  são, respectivamente, a condutividade térmica, a densidade e o calor específico, e  $Q_i(r, z, t)$  representa o termo de fonte, que pode ser escrito da seguinte forma

$$Q_i(r, z, t) = Q_i(r)Q_i(z)Q_i(t). \quad (3.2)$$

A amostra é excitada por um feixe contínuo e, assim, o termo de fonte é independente do tempo, ou seja,  $Q_s(t) = 1$ .

Dessa forma, o termo de fonte é formado por uma parte radial,  $Q_i(r)$ , e uma parte azimutal,  $Q_i(z)$ . Podemos escrever o termo de fonte para a amostra, partindo das Eqs. (2.27) e (3.2), como

$$Q_s(r, z) = Q_0 e^{-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}} Q_s(z), \quad (3.3)$$

com 
$$Q_0 = \frac{2PA_e}{\rho_s c_{ps} \pi \omega_{0e}^2} \phi. \quad (3.4)$$

$P = P_0(1 - R)$ ,  $P_0$  e  $R$  representam a potência de excitação e a refletividade da superfície da amostra, respectivamente,  $A_e$  é o coeficiente de absorção óptica da amostra no comprimento de onda do feixe de excitação,  $\omega_{0e}$  é o raio<sup>2</sup> do feixe de excitação na superfície da amostra, e  $\phi$  é um parâmetro que mede a fração de energia absorvida que é convertida em calor, quando não há emissão da energia absorvida, toda a energia é convertida em calor, e  $\phi = 1$  [16].

## 3.2 Dependência do Termo de Fonte em z

Para a dependência de  $Q_s(z)$  com o eixo  $z$ , vamos considerar que a absorção óptica no material segue a *Lei de Lambert-Beer* [50] como

$$Q_s(z) = e^{-A_e z}. \quad (3.5)$$

Utilizando a Eq. (3.5), definimos  $Q_s(z)$  nos limites de baixo e alto coeficiente de absorção óptica como

$$Q_s(z) = \begin{cases} 1, & A_e \rightarrow 0 & \text{Modelo de baixa absorção (LAM)} \\ e^{-A_e z} & & \text{Modelo da Lei de Lambert-Beer (BLM)} \\ 2\delta(z) / A_e, & A_e \rightarrow \infty & \text{Modelo para alta absorção (HAM)} \end{cases} \quad (3.6)$$

As representações acima permitem tratar materiais com baixo coeficiente de absorção óptica (LAM) [51], materiais que seguem a lei de Beer (BLM), e materiais opacos - com absorção superficial (BLM). Nosso interesse aqui é tratar materiais

---

<sup>2</sup> É a distância do centro do feixe até o ponto em que sua intensidade diminui a  $1 / e^2 \approx 13,5\%$ .

altamente absorvedores, onde a representação da atenuação da luz ao longo da espessura da amostra pode ser escrita pela função *Delta de Dirac*. Dessa forma, escrevemos o termo de fonte como

$$Q_s(z) = \frac{2\delta(z)}{A_e}. \quad (3.7)$$

Além disso, consideramos o fluido em torno da amostra não absorvedor. Assim, o termo de fonte para a equação diferencial representando o fluido é

$$Q_f(r, z) = 0. \quad (3.8)$$

Com essas considerações, e as condições iniciais e de contorno, podemos encontrar a solução para a equação de difusão (3.1) que descreve a distribuição de temperatura local na amostra e no fluido.

### 3.3 Condições iniciais e de contorno

Vamos considerar dois espaços semi-infinitos com interfaces em  $z = 0$ . A amostra em  $0 \leq z < \infty$  e o fluido em  $-\infty < z < 0$ , como mostra a Fig. 3.1.

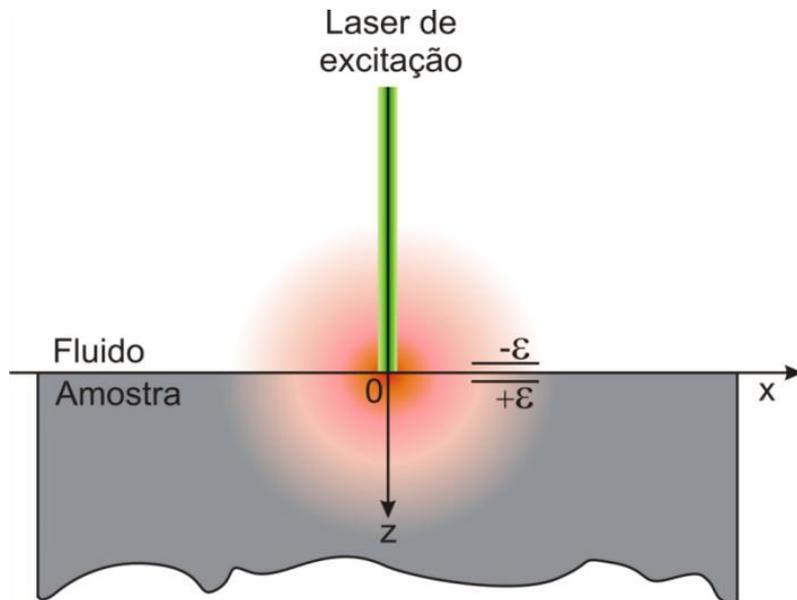


Figura 3.1 - Dois meios semi-infinitos com interface em  $z = 0$ .

Algumas considerações:

- i. A variação de temperatura inicial (em  $t = 0$ ), na amostra e no fluido, é nula;
- ii. A amostra e o fluido são radialmente infinitos, ou seja, são grandes quando comparados ao diâmetro do feixe de excitação - isso elimina efeitos de borda;
- iii. A amostra e o fluido são semi-infinitos, ou seja, a amostra é espessa o bastante para que o aquecimento gerado na superfície de incidência do feixe laser não altere a temperatura na outra superfície;
- iv. A variação de temperatura é a mesma na interface entre os dois meios (em  $z = 0$ ).

Essas condições podem ser descritas matematicamente por

$$\begin{aligned}
 T_s(r, z, 0) = T_f(r, z, 0) = 0 & \quad \text{(i)} \\
 T_s(\infty, z, t) = T_f(\infty, z, t) = 0 & \quad \text{(ii)} \\
 T_s(r, \infty, t) = T_f(r, -\infty, t) = 0 & \quad \text{(iii)} \\
 T_s(r, z, t)|_{z=0} = T_f(r, z, t)|_{z=0} & \quad \text{(iv)}
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

A condição de equilíbrio do fluxo de energia na interface amostra/fluido não pode ser calculada do modo convencional, lembrando que o termo de fonte apresenta descontinuidade da Delta de Dirac. Descontinuidade de fluxo aparece frequentemente em problemas de mecânica quântica na resolução da equação de Schrödinger [52]. Para resolver tal problema, a idéia é integrar as equações de difusão sobre a coordenada  $z$  através da interface amostra/fluido de  $-\varepsilon$ , no fluido, até  $+\varepsilon$ , na amostra, ambos próximos a interface, como pode ser observado na Fig. 3.1, e tomar o limite para  $\varepsilon \rightarrow 0$ .

Partindo das Eqs. (3.1) e (3.2), levando em consideração que  $D_i = k_i / \rho_i c_{pi}$ , obtemos as equações de difusão para a amostra e para o fluido. Integrando estas equações, e tomando o limite  $\varepsilon \rightarrow 0$ , teremos

$$\begin{aligned}
 & \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \left[ \left( \rho_f c_{pf} \frac{\partial}{\partial t} T_f(r, z, t) - k_f \nabla^2 T_f(r, z, t) \right) + \left( \rho_s c_{ps} \frac{\partial}{\partial t} T_s(r, z, t) - k_s \nabla^2 T_s(r, z, t) \right) \right] dz \\
 & = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[ \rho_s c_{ps} Q_s(r, t) \int_0^{\varepsilon} Q_s(z) dz \right]
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

A solução de (3.10) pode ser obtida no espaço das transformadas (Laplace -  $t$ , e Hankel -  $r$ ). Hankel é utilizada devido à simetria radial cilíndrica desse problema. Aplicando a transformada de Laplace<sup>3</sup> em (3.10) e considerando (3.7) para o termo de fonte no regime de alta absorção, e usando a condição inicial (3.9) (i), tem-se

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \left\{ \left[ \rho_f c_{pf} s T_f(r, z, s) - T_f(r, z, 0) - k_f \nabla^2 T_f(r, z, s) \right] + \right. \\ \left. + \left[ \rho_s c_{ps} s T_s(r, z, s) - T_s(r, z, 0) - k_s \nabla^2 T_s(r, z, s) \right] \right\} dz = \rho_s c_{ps} Q_s(r, s) \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^{\varepsilon} Q_s(z) dz. \quad (3.11)$$

$Q_s(s) = 1/s$  é a transformada de Laplace de  $Q_s(t) = 1$ . Escrevendo o laplaciano em coordenadas cilíndricas  $\nabla^2 = \nabla_r^2 + \partial^2 / \partial z^2$ , temos

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \left\{ \left[ -k_f \nabla_r^2 T_f(r, z, s) - k_f \frac{\partial^2}{\partial z^2} T_f(r, z, s) \right] + \right. \\ \left. + \left[ -k_s \nabla_r^2 T_s(r, z, s) - k_s \frac{\partial^2}{\partial z^2} T_s(r, z, s) \right] \right\} dz = \rho_s c_{ps} Q_s(r, s) \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^{\varepsilon} Q_s(z) dz. \quad (3.12)$$

No espaço de Hankel<sup>4</sup>, a equação fica escrita como

---

<sup>3</sup> A transformada de Laplace é feita na variável temporal ( $t \rightarrow s$ ), e é definida como

$$\mathcal{A}[f(t)] = F(s) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-st} dt,$$

e possui as seguintes propriedades

$$\mathcal{A}\left[\frac{dT(t)}{dt}\right] = sT(s) - T(t=0)$$

e

$$\mathcal{A}[1] = \frac{1}{s} = Q(s).$$

<sup>4</sup> A transformada de Hankel é feita sobre a variável radial  $r$ , sendo definida como [70]

$$H[f(r)] = f(\alpha) = \int_0^{\infty} f(r) J_0(\alpha r) r dr,$$

e sua inversa

$$H^{-1}[f(\alpha)] = f(r) = \int_0^{\infty} f(\alpha) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha,$$

em que  $J_0$  é a função de Bessel de ordem zero. A transformada de Hankel tem a propriedade de modificar o operador  $\nabla_r^2$  em uma constante no espaço de Hankel

$$H[\nabla_r^2 f(r)] = -\alpha^2 f(\alpha).$$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \left\{ \left[ \alpha^2 k_f T_f(\alpha, z, s) - k_f \frac{\partial^2}{\partial z^2} T_f(\alpha, z, s) \right] + \right. \quad (3.13)$$

$$\left. + \left[ \alpha^2 k_s T_s(\alpha, z, s) - k_s \frac{\partial^2}{\partial z^2} T_s(\alpha, z, s) \right] \right\} dz = \rho_s c_{ps} Q_s(\alpha, s) \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^{\varepsilon} Q_s(z) dz,$$

em que a transformada de Hankel de  $Q_s(r)$  é dada por

$$Q_s(\alpha) = H[Q_0 e^{-\frac{2r^2}{\omega_0^2}}] = Q_0 \int_0^{\infty} e^{-\frac{2r^2}{\omega_0^2}} J_0(\alpha r) r dr = \frac{Q_0}{4} \omega_0^2 e^{-\frac{\omega_0^2 \alpha^2}{8}}. \quad (3.14)$$

Dessa forma, podemos reescrever a Eq. (3.13) como

$$\lim_{\substack{\varepsilon \rightarrow 0 \\ A_e \rightarrow \infty}} \left[ \int_{-\varepsilon}^0 k_f \nabla_z^2 T_f(\alpha, z, s) dz + \int_0^{\varepsilon} k_s \nabla_z^2 T_s(\alpha, z, s) dz \right] = \quad (3.15)$$

$$= -\rho_s c_{ps} Q_s(\alpha, s) \lim_{\substack{\varepsilon \rightarrow 0 \\ A_e \rightarrow \infty}} \int_0^{\varepsilon} A_e e^{-A_e z} dz.$$

Os limites de integração definem as regiões do fluido e da amostra, e temos  $A_e Q_s(z) = A_e e^{-A_e z}$  no limite para alta absorção ( $A_e \rightarrow \infty$ )<sup>5</sup>. Resolvendo (3.15) obedecendo a continuidade da temperatura na interface entre os meios, Eq. (3.9) (iv), obtemos

$$\lim_{\substack{\varepsilon \rightarrow 0 \\ A_e \rightarrow \infty}} \left[ -k_f \nabla_z T_f(\alpha, -\varepsilon, s) + k_s \nabla_z T_s(\alpha, \varepsilon, s) \right] = \quad (3.16)$$

$$= -\rho_s c_{ps} Q_s(\alpha, s) \lim_{\substack{\varepsilon \rightarrow 0 \\ A_e \rightarrow \infty}} \left( 1 - e^{-A_e \varepsilon} \right).$$

Aplicando os limites encontramos

$$\boxed{k_f \frac{\partial}{\partial z} T_f(\alpha, z, s) \Big|_{z=0} - k_s \frac{\partial}{\partial z} T_s(\alpha, z, s) \Big|_{z=0} = \rho_s c_{ps} Q_s(\alpha, s)}. \quad (3.17)$$

Essa solução descreve a descontinuidade da delta no fluxo de energia na interface amostra/fluido no espaço de Laplace e Hankel.

---

<sup>5</sup> No limite  $A_e \rightarrow \infty$  temos

$$\lim_{A_e \rightarrow \infty} \left[ A_e e^{-A_e z} \right] = 2\delta(z).$$

Assim, no limite de alta absorção (HAM), podemos utilizar a seguinte igualdade

$$2\delta(z) = A_e e^{-A_e z}.$$

### 3.4 Solução da Equação de Difusão

Para obter as soluções de  $T_i(r, z, t)$  na amostra ( $z > 0$ ) e no fluido ( $z < 0$ ), aplicamos as transformadas de Laplace e Hankel para resolver as partes homogêneas da Eq. (3.1). No espaço de Laplace temos

$$sT_i(r, z, s) - \cancel{T_i(r, z, 0)}^0 - D_i \nabla^2 T_i(r, z, s) = 0 \quad (3.18)$$

Usando o laplaciano em coordenadas cilíndricas, e aplicando a transformada de Hankel para dependência em  $r$  da temperatura temos

$$D_i \frac{\partial^2 T_i(\alpha, z, s)}{\partial z^2} = (s + \alpha^2 D_i) T_i(\alpha, z, s). \quad (3.19)$$

A solução de (3.19) no espaço das transformadas de Laplace e Hankel é

$$T_i(\alpha, z, s) = B_i e^{z \sqrt{\frac{s + \alpha^2 D_i}{D_i}}} + C_i e^{-z \sqrt{\frac{s + \alpha^2 D_i}{D_i}}}. \quad (3.20)$$

As constantes da expressão para a temperatura podem ser determinadas aplicando diretamente as condições iniciais e de contorno. Assim, usando o fato de que os meios são semi-infinitos, Eq. (3.9) (iii), verificamos que  $B_s = C_f = 0$ . Dessa forma, as temperaturas na amostra e no fluido são

$$T_s(\alpha, z, s) = C_s e^{-z \sqrt{\frac{s + \alpha^2 D_s}{D_s}}}, \text{ para } z > 0, \quad (3.21)$$

$$T_f(\alpha, z, s) = B_f e^{z \sqrt{\frac{s + \alpha^2 D_f}{D_f}}}, \text{ para } z < 0. \quad (3.22)$$

Aplicando a continuidade da temperatura na interface, Eq. (3.9) (iv), temos que  $C_s = B_f = B$ . Assim, a solução genérica para temperatura no meio  $i$  é

$$T_i(\alpha, z, s) = B e^{-|z| \sqrt{\frac{s + \alpha^2 D_i}{D_i}}}. \quad (3.23)$$

A constante  $B$  é obtida substituindo a Eq. (3.23) na Eq. (3.17). Com um pouco de álgebra, é possível escrever

$$T_i(\alpha, z, s) = k_s Q_s(\alpha, s) \frac{\sqrt{D_f}}{\sqrt{D_s}} \left( \frac{1}{k_s \sqrt{D_f} \sqrt{s + \alpha^2 D_s} + k_f \sqrt{D_s} \sqrt{s + \alpha^2 D_f}} \right) e^{-|z| \sqrt{\frac{(s + \alpha^2 D_i)}{D_i}}}. \quad (3.24)$$

A expressão (3.24) pode ser reagrupada em termos de  $I(\alpha, s)$ , comum aos dois meios, e  $H_i(\alpha, z, s)$  para cada meio  $i$ , como

$$T_i(\alpha, z, s) = k_s Q_s(\alpha) \frac{\sqrt{D_f}}{\sqrt{D_s}} I(\alpha, s) H_i(\alpha, z, s), \quad (3.25)$$

com

$$I(\alpha, s) = \frac{Q_s(s)}{k_s \sqrt{D_f} \sqrt{s + D_s \alpha^2} + k_f \sqrt{D_s} \sqrt{s + \alpha^2 D_f}}, \quad (3.26)$$

e

$$H_i(\alpha, z, s) = e^{-|z| \sqrt{\frac{(s + \alpha^2 D_i)}{D_i}}}. \quad (3.27)$$

A Eq. (3.25) expressa a temperatura na amostra e no fluido no espaço de Laplace e Hankel. A temperatura no espaço real,  $T_i(r, z, t)$ , é dada pelas transformadas inversas de Laplace e Hankel de  $T_i(\alpha, z, s)$ . Reagrupando os termos de  $I(\alpha, s)$ , podemos escrever

$$I(\alpha, s) = \frac{k_s \sqrt{D_f}}{(k_s^2 D_f - k_f^2 D_s)} Q_s(s) \frac{\sqrt{s + D_s \alpha^2}}{s + \xi \alpha^2} - \frac{k_f \sqrt{D_s}}{(k_s^2 D_f - k_f^2 D_s)} Q_s(s) \frac{\sqrt{s + \alpha^2 D_f}}{s + \xi \alpha^2}, \quad (3.28)$$

com

$$\xi = \frac{D_s D_f (k_s^2 - k_f^2)}{k_s^2 D_f - k_f^2 D_s}. \quad (3.29)$$

Usando o teorema da convolução [53] para inverter Laplace, obtemos a temperatura na amostra e no fluido no espaço de Hankel como

$$T_i(\alpha, z, t) = k_s Q_s(\alpha) \frac{\sqrt{D_f}}{\sqrt{D_s}} \int_0^t I(\alpha, t - \tau) H_i(\alpha, z, \tau) d\tau, \quad (3.30)$$

com

$$I(\alpha, t - \tau) = \frac{k_s g(D_s) - k_f g(D_f)}{\alpha \sqrt{D_f D_s (k_s^2 - k_f^2)}}, \quad (3.31)$$

$$g(D_i) = \text{Erf}[\alpha \sqrt{D_i(t - \tau)}] - \sqrt{\frac{D_i - \xi}{D_i}} e^{-t\alpha^2 \xi} \text{Erf}[\alpha \sqrt{(D_i - \xi)(t - \tau)}], \quad (3.32)$$

e

$$H_i(\alpha, z, \tau) = \frac{|z| e^{-\frac{z^2}{4D_i\tau} - D_i\tau\alpha^2}}{\sqrt{4\pi\tau^3 D_i}}. \quad (3.33)$$

$\text{Erf}(x)$  é a função erro<sup>6</sup>. Note que  $H_i(\alpha, z, \tau)$  é válida para  $z \neq 0$ . Para  $z = 0$ ,  $H_i(\alpha, \tau, D_i) = \delta(\tau)$ .

A solução  $T_i(r, z, t)$  é dada pela transformada inversa de Hankel<sup>7</sup> de (3.30) por

$$T_i(r, z, t) = \int_0^\infty T_i(\alpha, z, t) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha. \quad (3.34)$$

$J_0(x)$  é a função de Bessel de ordem zero. A equação analítica proposta neste trabalho, Eq. (3.34), descreve a temperatura na amostra e no fluido, em qualquer instante de tempo  $t$  e em qualquer posição  $r$  e  $z$ . Essa expressão é válida para um material semi-infinito, com absorção óptica superficial.

A solução analítica proposta em (3.34) foi comparada com cálculo puramente numérico utilizando o método de Análise de Elementos Finitos FEA (Finite Element Analysis) [54] usando um software comercial (Comsol Multiphysics 4.2). Esse software fornece as soluções numéricas para as equações de transferência de calor, fazendo uso de condições iniciais e de contorno reais impostas pela geometria do sistema. O gradiente de temperatura  $T_i(r, z, t)$ , na amostra e no fluido, pode ser obtido para um determinado tempo  $t$ , para uma série de tempos ou, no estado estacionário.

---

<sup>6</sup> A função erro é definida como

$$\text{Erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt.$$

<sup>7</sup> A transformada inversa de Hankel é definida como

$$H^{-1}[f(\alpha)] = f(r) = \int_0^\infty f(\alpha) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha,$$

em que  $J_0$  é a função de Bessel de ordem zero.

Nas simulações realizadas para o perfil de temperatura nos dois meios, utilizamos como amostra teste cobre e carbono vítreo (*Glassy Carbon*), e como fluido ar e água. As propriedades térmicas destes materiais são mostradas na Tabela I.

Tabela I: Parâmetros usados nas simulações. <sup>a</sup>Ref. [55], <sup>b</sup>Ref. [56].

Amostra	$i$	$D_i$ ( $m^2/s$ )	$\rho_i c_{pi}$ ( $J/m^3K$ )
Cobre <sup>a</sup>	$s$	$1,12 \times 10^{-4}$	$3,43 \times 10^6$
<i>Glassy Carbon</i> <sup>b</sup>	$s$	$5,1 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^6$
Ar <sup>a</sup>	$f$	$2,2 \times 10^{-5}$	1186
Água <sup>a</sup>	$f$	$1,45 \times 10^{-7}$	$4,17 \times 10^6$

As características geométricas do sistema são as mesmas apresentadas na seção condições iniciais e de contorno, onde temos dois espaços semi-infinitos com interface em  $z = 0$ . A amostra em  $0 \leq z < \infty$  e o fluido em  $-\infty < z < 0$ . Foi adotado para o feixe de excitação um raio  $\omega_{0e} = 600\mu m$ .

O perfil de temperatura foi calculado usando a solução analítica, Eq.(3.34), com  $t = 200ms$  para ambos os sistemas, cobre/ar e cobre/água, e os resultados podem ser vistos na Fig. 3.2. Nesta simulação a temperatura foi normalizada por  $Q_0$ , que é diretamente proporcional à potência de excitação e inversamente proporcional ao raio do feixe de excitação, densidade e calor específico do meio. Note que a difusão de calor na água é muito mais lenta do que no ar, embora o efeito de acoplamento de calor na interface amostra/fluido não se altere significativamente. Isso é devido à diferença da difusividade térmica dos dois fluidos - a difusividade térmica do ar é maior do que a da água.

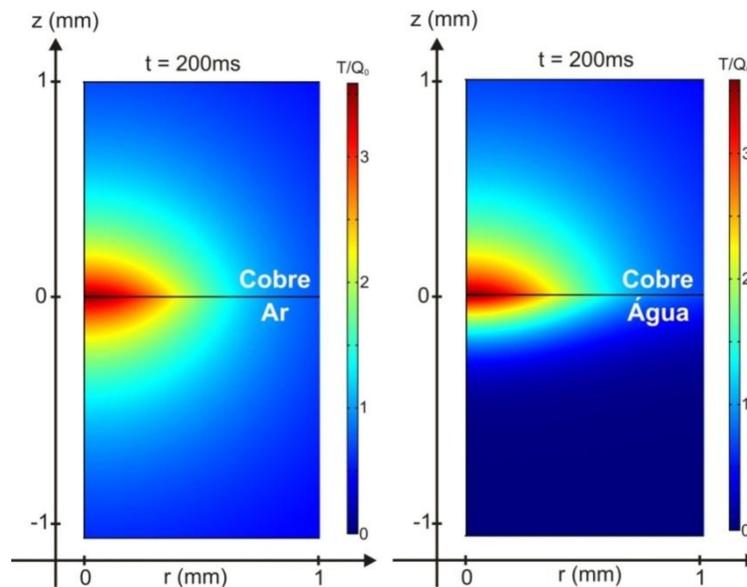


Figura 3.2 - Densidade de temperatura para dois meios utilizando o modelo analítico, Eq.(3.34).

A Fig. 3.3 apresenta algumas curvas para  $t = 200ms$  e  $r = 0$ , ou seja, no centro do feixe de excitação, em função da posição  $z$ . A posição  $z$  é se afastando da superfície da amostra entrando no fluido,  $z < 0$ , ou entrando na amostra,  $z > 0$ .

A Fig. 3.3 (b) apresenta o caso da amostra de cobre em ar e cobre em água, com os símbolos abertos representando o modelo numérico obtido pelo software Comsol e as linhas contínuas representando o modelo semi-analítico. A concordância entre os dois modelos é excelente. O mesmo resultado é obtido para um material com difusividade térmica menor, Fig. 3.3 (a), como mostra a simulação para a amostra de carbono vítreo (GC) também em contato com ar e água. Novamente, podemos ver que a concordância entre os dois modelos, o semi-analítico proposto nesse trabalho e o todo numérico, é excelente.

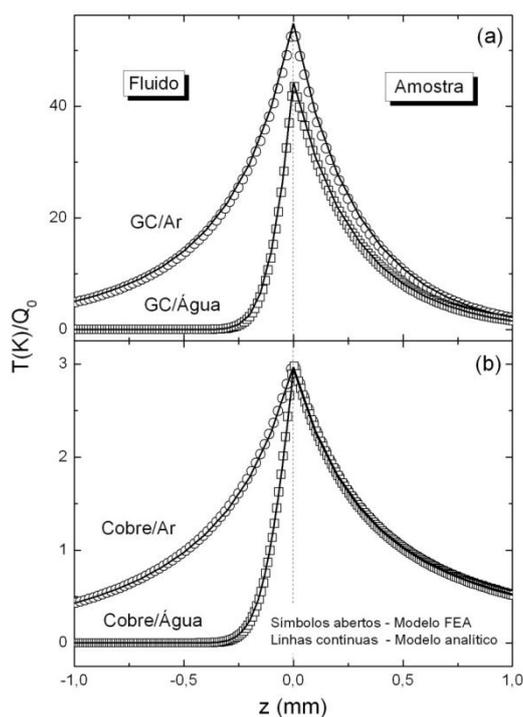


Figura 3.3 - Perfil de temperatura ao longo da direção  $z$  usando a modelagem FEA (símbolos abertos) e a solução analítica (linha contínua), para  $r = 0$  e  $t = 200ms$ . a) GC/ar e GC/água. b) cobre/ar e cobre/água.

### 3.5 Desvio do Feixe

Quando a densidade de um meio muda, o seu índice de refração também sofre uma mudança. De fato, variações de temperatura, pressão e concentração alteram a densidade, influenciando assim na alteração do índice de refração. No caso dos sólidos, essa alteração é pequena. No entanto, para os líquidos, as variações de temperatura e concentração são importantes, e no caso dos gases tanto as variações de temperatura e concentração como as de pressão devem ser consideradas [57].

Segundo Murphy e coautores [20], e Jackson e coautores [22], a contribuição referente à pressão pode ser ignorada neste trabalho. Isso se deve ao fato dos termos adicionais terem importância experimental apenas em altas frequências de modulação, regiões com extensos gradientes de índice de refração (o raio do feixe de excitação é muito maior do que o raio do feixe de prova, modelo unidimensional), e/ou alta potência de pico do feixe de excitação. Neste trabalho, apenas ar e água destilada serão utilizados como fluidos. Consequentemente, a variação de concentração no fluido será

nula. Exemplos onde o gradiente de concentração pode ser verificado por meio da técnica de EM é relatado em [58-61].

A Figura 3.4 mostra uma ilustração da deflexão do feixe de prova quando este passa paralelo a superfície da amostra. Essa deflexão é provocada devido ao aquecimento da amostra pelo feixe de excitação. A superfície aquecida faz com que o calor se difunda pelo fluido em contato.

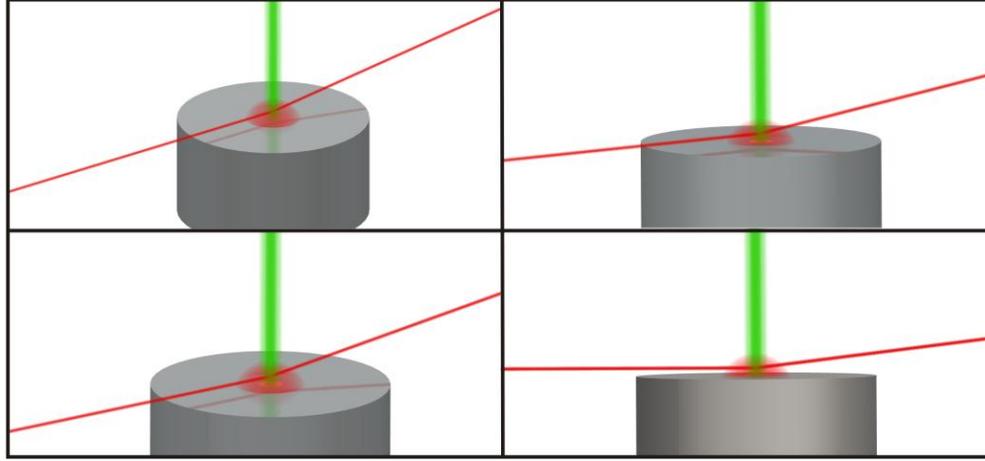


Figura 3.4 - Deflexão do feixe de prova ao atravessar um gradiente de índice de refração.

Essa distribuição de temperatura no fluido da origem a um índice de refração que varia espacialmente, e a deflexão total sofrida pelo feixe de prova é dada por [6,23]

$$\Delta\vec{\phi} = -\frac{1}{n_f} \frac{dn_f}{dT} \int_{\text{caminho}} \vec{\nabla} T_f \times d\vec{l}, \quad (3.35)$$

onde  $n_f^{-1}(dn_f/dT)$  é constante ao longo do caminho,  $dn_f/dT$  é o coeficiente térmico do índice de refração, e  $d\vec{l}$  um incremento no caminho óptico do feixe de prova. A grandeza  $\Delta\vec{\phi}$  pode ser decomposta em duas componentes, a deflexão normal ( $\phi_N$ ) e a transversal ( $\phi_T$ ) a superfície da amostra. A Fig. 3.5 mostra a componente normal e a transversal, bem como a distância entre o feixe de prova e a superfície da amostra,  $h$ , e a distância  $y$  entre o feixe de excitação e o feixe de prova.

$$\phi_N = -\frac{1}{n_f} \frac{dn_f}{dT} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dT_f(x, y, z, t)}{dz} dx \quad (3.36)$$

$$\phi_T = \frac{1}{n_f} \frac{dn_f}{dT} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dT_f(x, y, z, t)}{dy} dx. \quad (3.37)$$

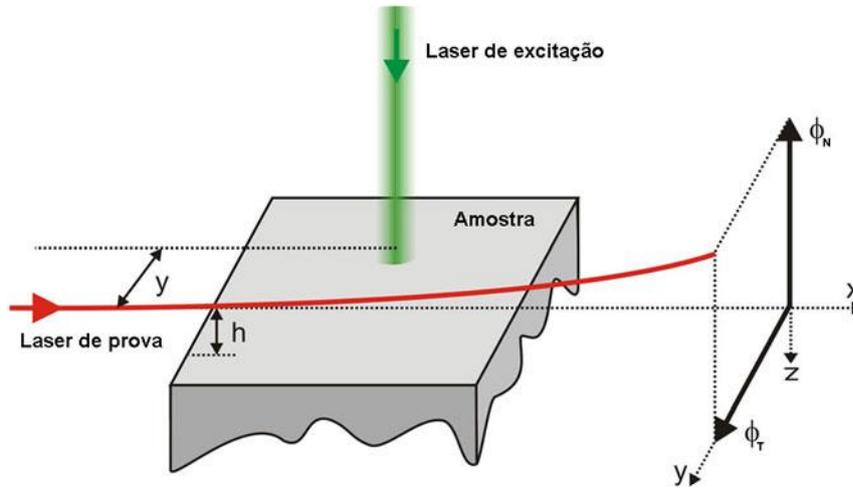


Figura 3.5 – Geometria para o método de deflexão fototérmica.  $y$  e  $h$  representam o deslocamento transversal e normal, respectivamente.

Usando a relação matemática [6]

$$\int_{-\infty}^{\infty} T(x, y, z, t) dx = 2 \int_0^{\infty} T(\alpha, z, t) \cos(\alpha y) d\alpha, \quad (3.38)$$

podemos reescrever as Eqs. (3.36) e (3.37) como

$$\phi_N(y, z, t) = -\frac{2}{n_f} \frac{dn_f}{dT} \int_0^{\infty} \frac{\partial T_f(\alpha, z, t)}{\partial z} \cos(\alpha y) d\alpha \quad (3.39)$$

e

$$\phi_T(y, z, t) = -\frac{2}{n_f} \frac{dn_f}{dT} \int_0^{\infty} T_f(\alpha, z, t) \operatorname{sen}(\alpha y) \alpha d\alpha. \quad (3.40)$$

$T_f(\alpha, z, t)$  é dado pela Eq. (3.30). Essas são as equações que fornecem o ângulo de deflexão do feixe de prova, na direção normal ( $\phi_N$ ) e transversal ( $\phi_T$ ), quando este atravessa um gradiente de índice de refração. Para maiores detalhes sobre a obtenção dessas equações veja o Apêndice A.

### 3.6 Medida do Deslocamento do Feixe

O deslocamento do feixe no plano detector, a uma distância  $L$  da região do efeito miragem, é descrito pelo ângulo de deflexão. Conforme ilustra a Fig. 3.6, podemos definir o sinal de miragem normal à superfície da amostra como

$$S_N = L \tan(\phi_N). \quad (3.41)$$

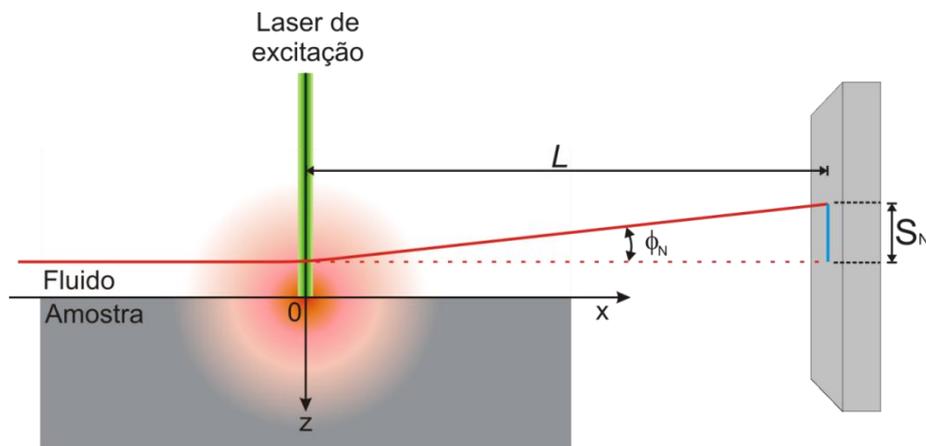


Figura 3.6 – Deslocamento do feixe na superfície do detector.

Para ângulos pequenos, a tangente pode ser escrita aproximadamente pelo próprio ângulo. Dessa forma, o deslocamento normal ( $j = N$ ) e o transversal ( $j = T$ ) do feixe de prova no plano do detector são representados por

$$S_j = L\phi_j, \quad (3.42)$$

em que  $S_j$  e  $L$  são dados em  $m$  e  $\phi_j$  em  $rad$ , pelas Eqs. (3.39) ou (3.40).

A Eq. (3.42) pode ser usada para ajustar os dados experimentais, fornecendo informações sobre a difusividade e condutividade térmica da amostra, quando um fluido com propriedades termo-ópticas conhecidas é utilizado.

As Figs. 3.7 e 3.8 apresentam simulações do sinal de deflexão fototérmica normal e transversal obtidos pela Eq. (3.42) em função da posição transversal ( $y$ ) do feixe de prova. Nestas simulações utilizamos como amostra teste aço inox e como fluido ar e água. A distância  $h$  entre o feixe de prova e a amostra foi mantida fixa em  $h = 200\mu m$  e o tempo em  $t = 50ms$ . As propriedades térmicas destes materiais são mostradas na Tabela II.

Tabela II: Parâmetros usados nas simulações. <sup>a</sup>Ref. [55].

Amostra	$i$	$D_i$ ( $m^2/s$ )	$\rho_i c_{pi}$ ( $J/m^3K$ )
Aço Inox <sup>a</sup>	$s$	$4,07 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^6$
Cobre <sup>a</sup>	$s$	$1,12 \times 10^{-4}$	$3,43 \times 10^6$
Ar <sup>a</sup>	$f$	$2,2 \times 10^{-5}$	1186
Água <sup>a</sup>	$f$	$1,45 \times 10^{-7}$	$4,17 \times 10^6$

A Fig. 3.7 mostra o acoplamento entre aço inox e ar. Neste caso, o sinal transversal ( $S_T(t)$ , círculos abertos) é nulo em  $y = 0$ , ou seja, quando o feixe de prova passa pelo centro do feixe de excitação tem-se apenas a contribuição da componente normal, cujo sinal é máximo ( $S_N(t)$ , quadrados abertos). À medida que o feixe de prova se afasta do feixe de excitação, ou seja, aumentando o deslocamento transversal  $y$ , ambas as componentes contribuem para formação do sinal total ( $S(t)$ , linha contínua).  $S(t)$  é dado pelo valor absoluto do sinal normal e transversal. Neste caso, a difusividade térmica de ambos, amostra e fluido, são da mesma ordem.

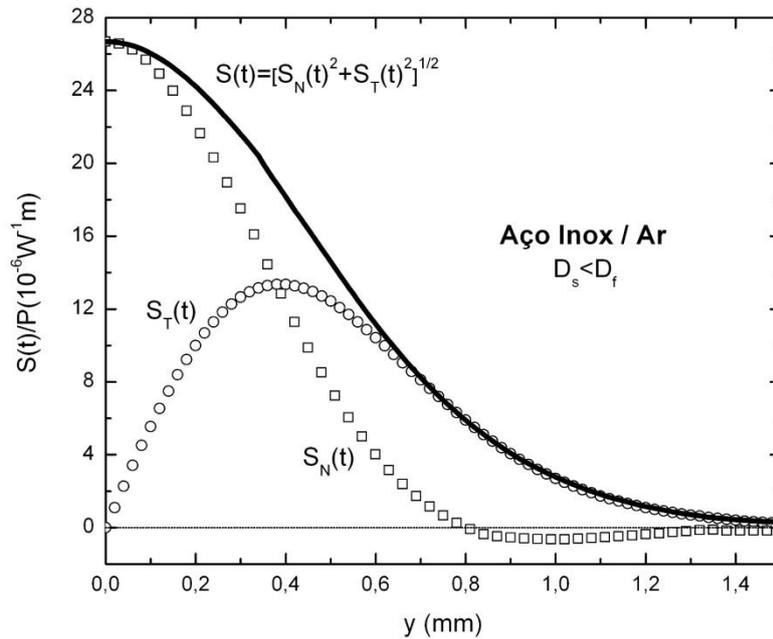


Figura 3.7 – Perfil de deflexão total ( $S(t)$ ) linha contínua, normal ( $S_N(t)$ ) quadrados abertos, e transversal ( $S_T(t)$ ) círculos abertos, em função da posição transversal ( $y$ ) do feixe de prova para a amostra de aço inox em ar, com  $t = 50ms$  e  $h = 200\mu m$ .

Por outro lado, quando o fluido de acoplamento é a água, Fig. 3.8, o sinal de deflexão normal ( $S_N(t)$ , quadrados abertos) é dominante em toda região, e o sinal

transversal ( $S_T(t)$ , círculos abertos) é mínimo comparado ao normal. Novamente, a deflexão total para  $y = 0$  é formada apenas pela componente normal. Note que a amplitude do sinal é amplificada quando trocamos o fluido. Isso se deve ao fato do coeficiente térmico do índice de refração da água ser muito maior que o do ar.

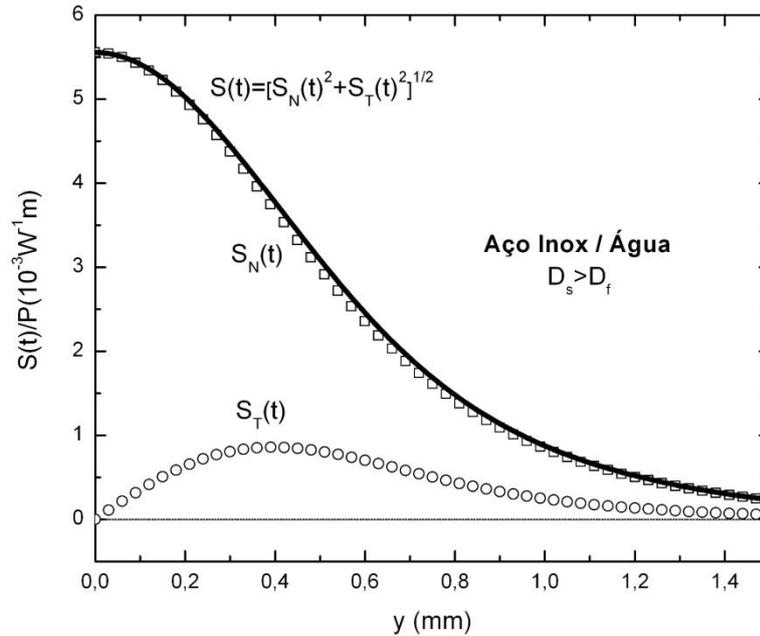


Figura 3.8 – Perfil de deflexão total ( $S(t)$ ) linha contínua, normal ( $S_N(t)$ ) quadrados abertos, e transversal ( $S_T(t)$ ) círculos abertos, em função da posição transversal ( $y$ ) do feixe de prova para amostra de aço inox em água, com  $t = 50ms$  e  $h = 200\mu m$ .

Experimentalmente, é desejável simplificar essas soluções teóricas. Isso pode ser feito eliminando a contribuição do sinal transversal, fazendo  $y = 0$  - o feixe de prova está no mesmo plano do feixe de excitação.

Nas Figs. 3.9 e 3.10 o sinal normal, normalizado pela potência do feixe de excitação  $S_N(t) / P$ , é simulado em função do tempo, para a amostra de aço inox em ar e água como fluido e para a amostra de aço inox e cobre em ar como fluido. Em todos os casos, a distância  $h$  foi mantida fixa em  $h = 100\mu m$  e  $y = 0$ . As propriedades térmicas destes materiais são mostradas na Tabela II.

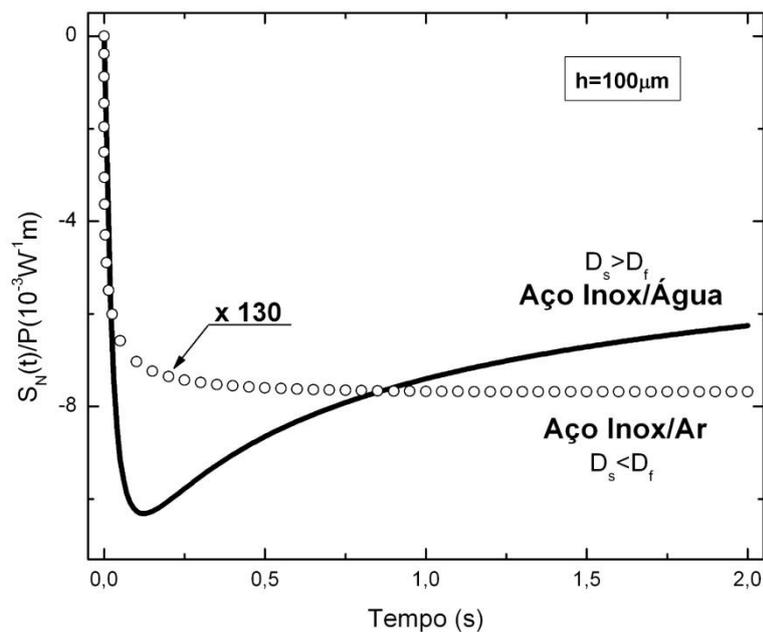


Figura 3.9 – Efeito do fluido de acoplamento no sinal de EM em função do tempo. Círculos abertos, aço inox em ar, linha contínua, aço inox em água.

Podemos observar um típico transiente de deflexão para o aço inox em ar (círculos abertos). Quando o fluido é trocado, nesse caso por água, o transiente apresenta um comportamento interessante (linha contínua). A deflexão apresenta um máximo próximo de  $t = 150ms$ , e então diminui até atingir o estado estacionário. A explicação para isso está na diferença entre as difusividades dos fluidos. Quando o fluido é ar, a difusividade do aço é menor que a do fluido. Quando o fluido é água, a difusividade do aço é maior que a do fluido. No caso do aço inox em água, o calor se difunde rapidamente na amostra, tanto na direção radial quanto azimutal e, imediatamente, o calor é transferido para o fluido em contato. Como a difusividade térmica é menor do que da amostra, o calor se difunde mais lentamente, apresentando um gradiente menos pronunciado (similar ao caso da amostra de cobre em ar e água, como foi observado na Fig. 3.2). Isso faz com que o gradiente de temperatura no fluido tenha uma derivada, Eq. (3.39), mais suave do que quando o ar é o fluido, e isso contribui de forma diferente no sinal de deflexão com o passar do tempo.

Este efeito também pode ser obtido utilizando um material que tenha a difusividade térmica maior que a do ar. A Fig. 3.10 simula o sinal de deflexão normal para o aço inox (círculos abertos) e cobre (linha contínua) em ar. O transiente do cobre apresenta o comportamento típico de uma amostra que possui difusividade térmica maior do que a do fluido.

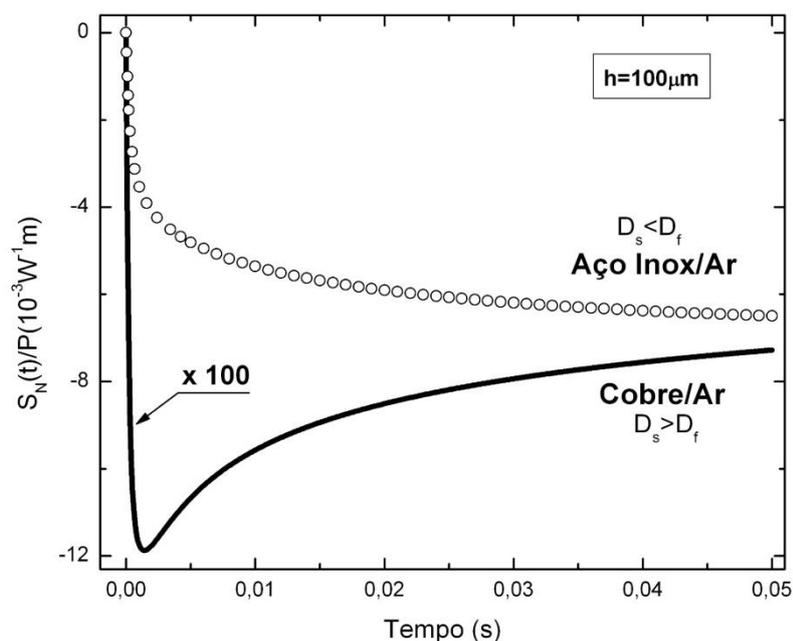


Figura 3.10 – Efeito da difusividade da amostra no sinal de EM em função do tempo. Círculos abertos, aço inox em ar, linha contínua, cobre em ar.

O efeito observado nos transientes é que a difusividade térmica da amostra é maior do que a do fluido é mais pronunciado quando o feixe de excitação é mais focado. Isso é esperado porque favorece a difusão de calor radial dentro da amostra e, em seguida, a condução de calor entre os meios. Esse efeito também aparece quando feixes de excitação com dimensões maiores em escalas de tempo mais longas são utilizados. No entanto, quanto maior o raio de excitação, menor será a influência da difusão de calor radial sobre o comportamento do sinal. Neste caso, o sistema pode ser muito bem representado por soluções unidimensionais das equações de difusão de calor. Porém, o uso de modelos unidimensionais no domínio da frequência [6-7,20] com feixes de excitação extremamente focados, possivelmente, levaria a erros na determinação da difusividade térmica.

Outro detalhe que chama a atenção é a amplitude do sinal em ar e água. Na Fig. 3.9, quando o fluido é água, a amplitude do sinal é amplificada. Já na Fig. 3.10, para a amostra de cobre em ar, o transiente apresenta o mesmo comportamento, mas devido ao fluido, o sinal é mínimo. Isso demonstra que o coeficiente térmico do índice de refração do fluido altera significativamente a amplitude do sinal gerado.

De fato, o comportamento do sinal depende dos parâmetros geométricos do sistema de detecção. Alterando o raio de excitação, como mencionado anteriormente,

ou a distância do feixe de prova à superfície da amostra, é possível alterar o comportamento do transiente.

Na Figura 3.11 podemos observar a evolução transiente temporal do sinal normal de deflexão fototérmica (a) e da temperatura (b), para o acoplamento cobre/água variando  $h$  de  $0 \leq h \leq 600 \mu\text{m}$  com um feixe de excitação de  $600 \mu\text{m}$  de raio.

A medida que aumentamos a distância entre o feixe de prova e a amostra, Fig. 3.11 (a), o transiente começa a perder aquele comportamento interessante. Isso pode ser explicado pela variação de temperatura que é muito maior no fluido próximo a superfície da amostra, diminuindo a medida que a distância  $h$  aumenta, como mostra a Fig. 3.11 (b).

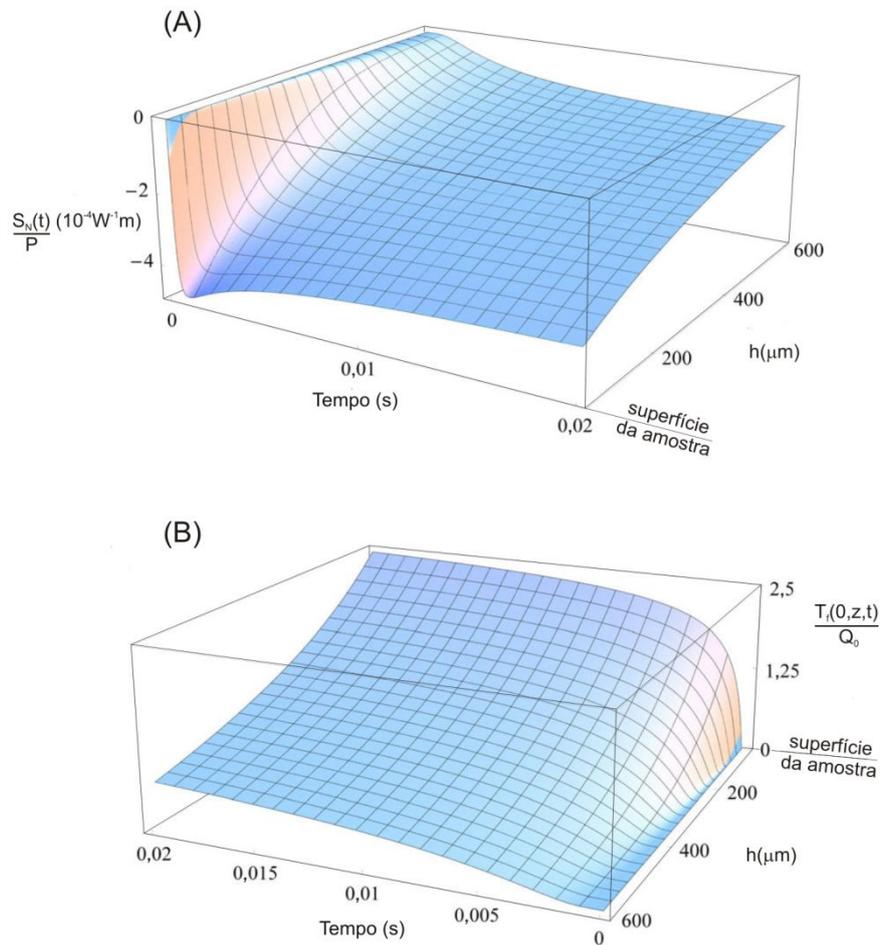


Figura 3.11 – Evolução temporal do Sinal Normal de Deflexão Fototérmica (a) e da Temperatura (b) com a distância entre a superfície da amostra e o feixe de prova.

A distância entre o feixe de prova e a superfície da amostra,  $h$ , tem uma forte influência sobre os transientes. A temperatura e o transiente tornam-se menos acentuados quando  $h$  aumenta e, à medida que a difusividade da amostra se aproxima

da do fluido. Com o aumento da distância ou com a diminuição da difusividade térmica do fluido, o tempo que o gradiente de temperatura leva para alterar a propagação do feixe de prova aumenta. Isso pode ser observado na Fig. 3.11 (a).

Para este trabalho, apenas o sinal normal à superfície da amostra é considerado. Isso simplifica tanto a solução teórica do problema como a configuração experimental. Para isso, o feixe de prova será posicionado em  $y = 0$ , ou seja, o centro do feixe de prova intercepta o centro do feixe de excitação. Dessa forma, podemos substituir  $y = 0$  na Eq. (3.39). Na integral (3.30) somente  $H_f(\alpha, z, \tau)$  depende de  $z$ . Assim, tomando a derivada e ajustando os outros termos, podemos escrever

$$\phi_N(0, z, t) = \frac{\theta}{(k_s^2 - k_f^2)} \int_0^t \frac{(2\tau D_f - z^2) e^{-\frac{z^2}{4\tau D_f}}}{4\sqrt{\pi\tau^5 D_f^3}} \Phi(\alpha, t - \tau) d\tau, \quad (3.43)$$

em que

$$\theta = -\frac{P}{\pi n_f} \frac{dn_f}{dT}, \quad (3.44)$$

e

$$\Phi(\alpha, t - \tau) = \int_0^\infty \frac{1}{\alpha} e^{-\left(\frac{1}{8}\omega_{0e}^2 + \tau D_f\right)\alpha^2} I(\alpha, t - \tau) d\alpha. \quad (3.45)$$

Usando a relação

$$\int_0^\infty \frac{1}{\alpha} e^{-\gamma\alpha^2} \text{Erf}(i\sqrt{\beta}\alpha) d\alpha = \text{senh}^{-1}\left(\frac{\beta}{\sqrt{\gamma}}\right), \quad (3.46)$$

para  $\gamma$  e  $\beta$  números reais ( $\mathbb{R}$ ) e positivos, podemos reescrever a Eq. (3.45) como

$$\begin{aligned} \Phi(t) = & k_s \text{senh}^{-1}\left(\sqrt{\frac{D_s t}{\tau D_f + \omega_{0e}^2/8}}\right) - \frac{k_f}{\sqrt{k_f^2 D_s - k_s^2 D_f}} \times \\ & \times \left[ \sqrt{k_f^2 D_s - k_s^2 D_f} \text{senh}^{-1}\sqrt{\frac{D_f t}{\tau D_f + \omega_{0e}^2/8}} + \right. \\ & + k_s \sqrt{D_s - D_f} \text{senh}^{-1}\sqrt{\frac{(D_s - \xi)t}{\xi t + \tau D_f + \omega_{0e}^2/8}} - \\ & \left. - k_s \sqrt{D_s - D_f} \text{senh}^{-1}\sqrt{\frac{(D_f - \xi)t}{\xi t + \tau D_f + \omega_{0e}^2/8}} \right], \end{aligned} \quad (3.47)$$

em que  $\xi$  é dado pela Eq. (3.29).

O ângulo de deflexão normal é dado pela Eq. (3.43), com  $\theta$  e  $\Phi(t)$  dados pelas Eqs. (3.44) e (3.47), respectivamente. Nesta solução temos como parâmetro  $\omega_{0e}$ , o raio do feixe de excitação na superfície da amostra, e a distância entre o feixe de prova e a superfície da amostra ( $h$ ), que é representada pelo parâmetro  $z$  na Eq. (3.43).

Em nenhum momento foi necessário incluir o raio do feixe de prova no cálculo do seu desvio. Isso porque consideramos até aqui o feixe de prova como uma linha sem dimensões. De fato, experimentalmente, as dimensões do feixe devem ser não nulas e necessitam ser consideradas.

### 3.7 Média do Ângulo de Deflexão

Usualmente, o feixe de prova é tratado como sendo um conjunto de raios sendo defletidos. Cada raio recebe uma deflexão diferente ao passar pelo gradiente de temperatura. Este efeito é contabilizado inserindo um peso nessa distribuição e calculando a média dos ângulos de deflexão por meio de uma integração espacial. Assim, o novo ângulo é dado por essa definição de média em termos de uma integral, e o sinal será proporcional a esse novo ângulo médio [10] dado por

$$\phi_{NM}(y_0, z_0, t) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} P(y - y_0, z - z_0) \phi_N(y, z, t) dy dz}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} P(y - y_0, z - z_0) dy dz}. \quad (3.48)$$

A média é tomada na direção normal ( $z$ ) e transversal ( $y$ ).  $\phi_N$  é o ângulo de deflexão normal a superfície da amostra, dado pela Eq. (3.43).  $P(y - y_0, z - z_0)$  representa a distribuição de intensidade para um feixe de prova com perfil gaussiano, e é dado por

$$P(y - y_0, z - z_0) = C e^{-2\left[\frac{(z-z_0)^2 + (y-y_0)^2}{\omega_{0p}^2}\right]}, \quad (3.49)$$

com  $C$  sendo uma constante de normalização. Assim, da Eq. (3.42) obtemos a equação que descreve o deslocamento do feixe de prova na direção normal à superfície da amostra levando em consideração o raio deste como

$$S_{NM} = L\phi_{NM}. \quad (3.50)$$

No Apêndice B algumas simulações são apresentadas comparando o sinal normal sem dimensão (3.42) com o sinal normal tomando a média dos ângulos de deflexão (3.50). A idéia é verificar os limites dos raios dos feixes de prova e excitação, e da distância entre o feixe de prova e a amostra que podemos utilizar experimentalmente, para criar uma região onde o erro experimental devido a essas dimensões seja minimizado. As simulações estabeleceram alguns limites a serem seguidos na configuração experimental. São eles: distância entre o feixe de prova e a superfície da amostra,  $h \geq 200\mu m$ ; raio do feixe de excitação,  $500\mu m \leq \omega_{0e} \leq 700\mu m$ ; e o raio do feixe de prova,  $\omega_{0p} \leq 70\mu m$ .

Concluimos que o modelo teórico tridimensional, proposto neste capítulo, para o método de Efeito Miragem resolvido no tempo pode ser utilizado no ajuste dos dados experimentais a fim de se obter os parâmetros termofísicos de amostras sólidas opacas.

# CAPÍTULO 4

## Amostras e Montagem Experimental

Neste capítulo apresentaremos algumas características das amostras utilizadas, detalhes sobre a montagem experimental desenvolvida neste trabalho para técnica de Efeito Miragem resolvido no tempo, e uma maneira de se determinar a distância  $h$  entre o feixe de prova e a superfície da amostra. Alguns detalhes técnicos, assim como a função de alguns componentes usados na montagem, são apresentados a fim de facilitar a compreensão dos processos e dos equipamentos utilizados.

### 4.1 Amostras

Neste trabalho utilizamos alguns materiais para verificar o modelo teórico proposto. O modelo considera a amostra como um meio semi-infinito e altamente absorvedor. Experimentalmente, altos valores de difusividade térmica podem levar a interferências de ondas térmicas nas bordas das amostras e, conseqüentemente, a tendências pouco usuais no sinal de EM. Uma maneira de contornar este problema é utilizando amostras grandes o suficiente para que o efeito de borda não interfira nas medidas ou ainda, diminuir o tempo de exposição da amostra a fonte de excitação.

Assim, amostras de cobre, nylon, latão, inox e alumínio foram preparadas em cilindros com diâmetro de aproximadamente  $50mm$  e espessuras entre  $10mm$  e  $25mm$ . A amostra de carbono vítreo (*Glassy Carbon*) possui diâmetro de  $15mm$  e espessura de  $3mm$ . Ar e água foram usados como fluido. As amostras tiveram suas superfícies polidas. A Fig. 4.1 apresenta algumas dessas amostras. A Tabela IV fornece as propriedades físicas de todos os materiais utilizados, amostras e fluidos.

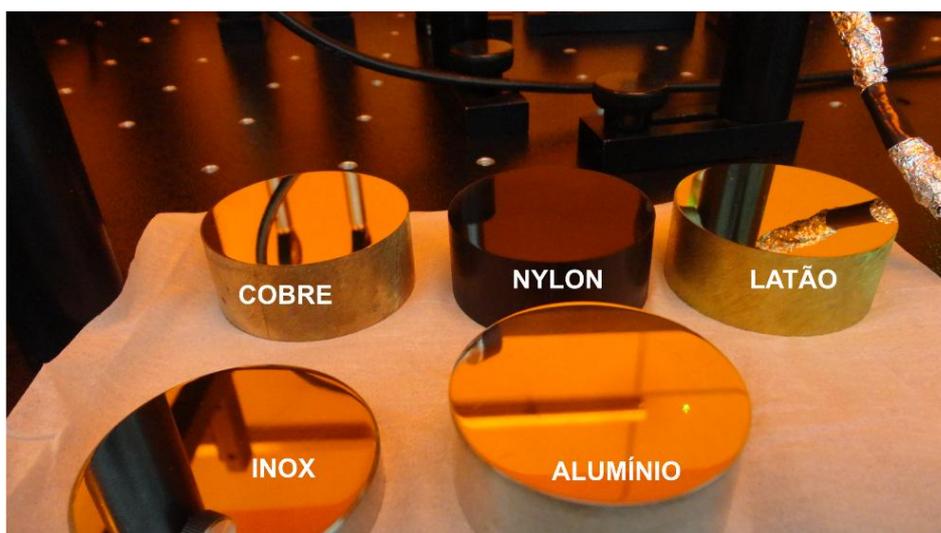


Figura 4.1 – Amostras utilizadas nos experimentos de deflexão fototérmica resolvida no tempo.

Tabela IV: Parâmetros físicos das amostras e fluidos. <sup>a</sup>Ref. [55], <sup>b</sup>Ref. [56].

Amostra	$i$	$D_i$ ( $m^2/s$ )	$\rho_i c_{pi}$ ( $J/m^3 K$ )
Nylon (6.6) <sup>a</sup>	$s$	$1,18 \times 10^{-7}$	$1,938 \times 10^6$
Água <sup>a</sup>	$f$	$1,45 \times 10^{-7}$	$4,17 \times 10^6$
Aço Inox <sup>a</sup>	$s$	$4,07 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^6$
Glassy Carbon <sup>b</sup>	$s$	$5,1 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^6$
Ar <sup>a</sup>	$f$	$2,2 \times 10^{-5}$	1186
Latão <sup>a</sup>	$s$	$3,06 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^6$
Alumínio (2024) <sup>a</sup>	$s$	$4,76 \times 10^{-5}$	$2,549 \times 10^6$
Cobre <sup>a</sup>	$s$	$1,12 \times 10^{-4}$	$3,43 \times 10^6$

## 4.2 Montagem Experimental Desenvolvida

### 4.2.1 Efeito Miragem em Função do Tempo

A montagem experimental desenvolvida neste trabalho para medidas do Efeito Miragem em função do tempo é apresentada na Fig. 4.2. Como feixe excitação, foi utilizado um laser de estado sólido em  $532nm$  ( $2W$ , Verdi G, Coherent). Um obturador mecânico tipo íris (04-IES-001, Melles Griot) controlou o tempo de exposição da

amostra ao feixe do laser de excitação. Este obturador é composto por cinco lâminas que se abrem radialmente. Assim, é possível observar se o laser está centralizado no ponto de convergência das lâminas. É necessária muita atenção neste momento, pois, devido à velocidade de abertura do obturador é possível ter um atraso na geração do sinal. Isto pode interferir nos valores dos dados do início do transiente. Esta região está diretamente ligada ao valor da distância  $h$  para o ajuste dos dados experimentais. A fim de reduzir ainda mais o atraso na excitação, uma lente convergente (L2) com distância focal de 10cm foi utilizada para focalizar o feixe de excitação no ponto em que ele é interrompido pelo obturador.

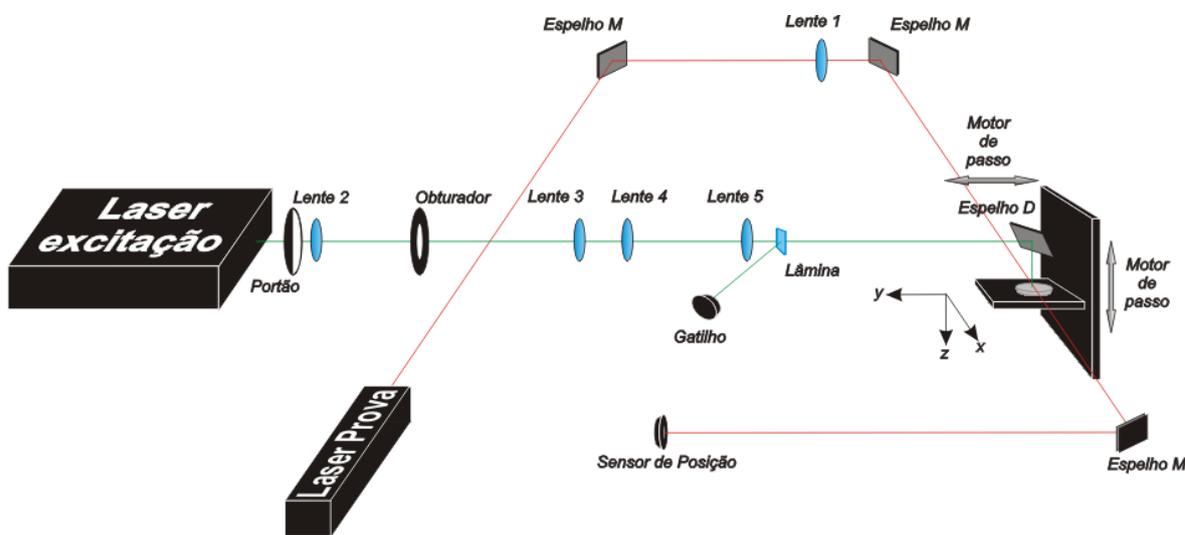


Figura 4.2 - Esquema da configuração experimental para técnica de efeito miragem em função do tempo.

A alta potência do feixe de excitação pode danificar as lâminas do obturador. Assim, na saída do feixe colocamos um portão, fabricado no próprio laboratório, para bloquear o feixe nos intervalos de tempo entre as medidas. Esse portão possui um motor de passo controlado por um microcomputador por meio de uma conexão com a placa controladora (Keithley, modelo KPCI-3108). Ele é aberto alguns milissegundos antes do obturador e se fecha logo após o obturador ser fechado.

Outra lente convergente (L3) com distância focal de 20cm foi adicionada ao caminho do feixe. Essa lente é necessária para medidas da distância entre o feixe de prova e a superfície da amostra no modo da frequência. Maiores detalhes podem ser obtidos no Apêndice C.

Duas lentes convergentes, L4 com distância focal de 12,5cm e L5 com distância focal de 4,5cm são adicionadas ao sistema. Com essas lentes o raio do feixe de

excitação ( $\omega_{0e}$ ) se mantém aproximadamente constante na região em que a amostra é transladada, ou seja, quando a distância  $h$  é alterada.

Uma lâmina de microscópio foi adicionada ao caminho óptico do feixe de excitação com o objetivo de se obter uma reflexão deste para acionar o gatilho, fotodetector conectado ao osciloscópio, que determina o início da aquisição do sinal de Efeito Miragem pelo osciloscópio (Tektronics, TDS 1001B).

Um espelho dielétrico (ED) altamente refletor para faixa de emissão do laser de excitação foi utilizado para direcionar o feixe até a amostra, perpendicularmente a sua superfície. Um laser de He-Ne em  $632,8nm$  ( $1mW$ , 25-LHP-213-249, Melles Griot) foi utilizado como feixe de prova. Este feixe laser é focado por uma lente convergente (L1) com distância focal de 17cm e é direcionado por espelhos (E) passando paralelamente à superfície da amostra, onde o raio é ( $\omega_{0p}$ ). Um sensor de posição monitora a deflexão do feixe sofrida pelo efeito miragem no fluido. Um sinal de tensão proporcional ao deslocamento do feixe é enviado ao osciloscópio. O sensor de posição é um detector de efeito lateral (Spot-On, 13PSA102, Melles Griot). Neste equipamento as dimensões do fotodetector são  $4 \times 4mm$ , podendo detectar feixes com diâmetro entre  $50\mu m$  e  $3000\mu m$ . A resolução é de  $\pm 0,5\mu m$  e pode ser calibrado para feixes na faixa de  $350nm$  a  $1050nm$ . O tempo de resposta é de  $20\mu s$  e o deslocamento mínimo detectável é de  $1mV(CW) / 5mV(Pulsado)$ . O fator de conversão  $F_c$  é de  $2,5mV$  para cada  $1\mu m$  de deslocamento, e sua precisão é de  $\pm 5\%$  [62]. O sensor é conectado ao osciloscópio por um cabo coaxial (conector BNC), e ao microcomputador por meio da porta USB.

Dessa forma, basta utilizar o fator de conversão para obtermos o sinal de deflexão em volts. Partindo da Eq. (3.50), podemos escrever

$$S_{NPDS} = F_c S_{NM} = L F_c \phi_{NM}, \quad (4.1)$$

em que  $S_{NPDS}$  é o sinal de deflexão fototérmica normal dado em volts,  $L$  é a distância da região de miragem ao sensor de posição,  $F_c$  é o fator de conversão do deslocamento do feixe em  $m$  para um correspondente valor em *volts*, e  $\phi_{NM}$  é o ângulo de deflexão normal sofrido pelo feixe de prova ao passar pela região com variação no índice de refração, Eq. (3.48). A relação entre o deslocamento ( $m$ ) e a tensão (*volts*) depende somente do tipo de sensor utilizado [22].

Um translador é utilizado para variar a distância entre o feixe de prova e a superfície da amostra ( $h$ ). Este translador (LNR50, Thorlabs) possui precisão de  $0,1\mu m$  por passo e conexão USB. Um segundo translador, adaptado com um micrômetro e

motor de passo, construído no laboratório, é controlado pela placa Keithley, com precisão de  $0,37\mu m$  por passo, ele desloca o espelho ED de forma a coincidir o centro do feixe de excitação com o centro do feixe de prova ( $y = 0$ ).

Esse arranjo experimental foi montado sobre uma mesa óptica de  $0,8m \times 1,6m$ . Para medir o raio de excitação na superfície da amostra e, de prova na região de EM e no sensor de posição, foi utilizado um analisador de feixe (BP 104 UV, Thorlabs). Na Tabela V temos os parâmetros utilizados neste trabalho.

Tabela V: Parâmetros geométricos da montagem experimental.

Parâmetro	Valor
$\omega_{0e}$	$(595 \pm 1)\mu m$
$\omega_{0p}$	$(58 \pm 1)\mu m$
$L$	$(43,5 \pm 0,1)cm$

A aquisição dos dados é completamente automatizada. Todos os equipamentos são controlados por computador por meio de um software desenvolvido neste trabalho. Mais detalhes podem ser obtidos no Apêndice C.

Várias configurações diferentes para técnica de Efeito Miragem foram investigadas e, em muitos casos, abandonadas ao longo do período de realização deste trabalho. Inúmeros problemas foram detectados e solucionados. Alguns exemplos são apresentados abaixo.

**Ruído devido a vibrações mecânicas** – Todos os equipamentos que possuem sistema de refrigeração acoplado foram retirados da mesa. Os motores de passo do portão e do translador para deslocamento do feixe de excitação são despolarizados durante a medida.

**Ruído elétrico** – O cabo de sinal do sensor de posição foi encapado e aterrado. Os cabos de dados foram separados dos cabos elétricos.

**Ruído devido ao deslocamento de ar** – Fabricamos uma caixa de acrílico que cobre todo o sistema para evitar que o deslocamento de ar gerado pelo ar-condicionado afetasse as medidas.

## 4.2.2 Medindo $h$ – Método da Potência

A distância entre o feixe de prova e a superfície da amostra ( $h$ ) é um parâmetro fundamental para medidas quantitativas das propriedades da amostra. Vários artigos relatam a dificuldade de se obter essa medida. J. H. Rohling e coautores [46] apresentaram um método para obter esse parâmetro por meio de medidas em função da frequência, mas devido algumas limitações este método não pode ser empregado em nosso trabalho. Maiores detalhes são apresentados no Apêndice D. A solução encontrada foi utilizar o método da potência. Neste método utilizamos a própria amostra para bloquear metade da intensidade do feixe de prova. O sensor de posição utilizado nos experimentos, além de detectar a posição do feixe no sensor também fornece a potência do mesmo. Assim, por meio de um procedimento bem simples e rápido, embora aproximado, podemos definir o valor de  $h$  como veremos nos resultados experimentais para a amostra de carbono vítreo.

A Figura 4.3 apresenta a sequência de processos realizados para definir o valor para o parâmetro  $h$ . Esses processos são:

- (a) A amostra é fixada no porta-amostra paralelamente ao feixe de prova. Verifica-se a potência do feixe laser no sensor quando este não é bloqueado;
- (b) Usando o translador, aproximamos a amostra do feixe até que esta bloqueie parte do feixe. A potência do feixe medida no sensor deve ser metade da medida no item (a). Neste momento é necessário girar a amostra levemente em torno de seu eixo central para maximizar a potência que chega ao sensor, pois a amostra pode estar inclinada, ou seja, não está paralela ao feixe de prova. Após a maximização, deve-se transladar a amostra novamente até que o sensor detecte apenas metade da potência inicial;
- (c) Após a conclusão do ajuste no item (b) a superfície da amostra deve estar na posição  $z = 0$ , ou seja, no centro do feixe de prova, pois apenas metade da intensidade deste chega até o sensor. Neste momento, movemos o translador da distância desejada para dar início as medidas.

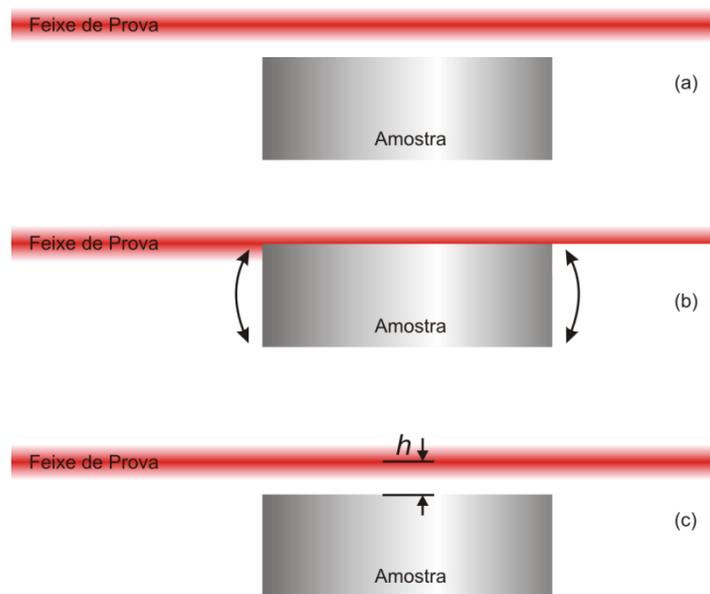


Figura 4.3 – Determinação de  $h$  pelo método da potência. (a) Amostra permite a passagem do feixe de prova. (b) Amostra é transladada bloqueando parte da intensidade do feixe. (c) Amostra é transladada de uma distância  $h$  do centro do feixe de prova.

Com este método é possível estabelecer o valor de  $h$  em poucos minutos, tornando a rotina de medida muito ágil.

#### 4.2.5 Transientes em Ar e Água

O fluido tem um papel fundamental na técnica de EM. É no fluido que será formado o gradiente de índice de refração que fará com que o feixe de prova seja defletido.

Inicialmente, neste trabalho, todas as medidas estavam sendo realizadas utilizando ar como fluido. Ao iniciar os experimentos com amostras de cobre e alumínio, cuja difusividade térmica é maior que a do ar, comprovamos que a análise das simulações do Capítulo 3 estavam corretas, pois a amplitude do sinal era muito pequena. Dessa forma, foi necessário utilizar um fluido que permitisse realizar as medidas dessas amostras. Vários trabalhos relatam procedimentos utilizando como fluido o tetracloreto de carbono ( $CCl_4$ ) devido aos seus baixos valores de condutividade térmica, calor específico, difusividade térmica e, principalmente, sua elevada taxa de variação do índice de refração com a temperatura [5,22,63-65]. Em nosso trabalho decidimos utilizar água destilada como fluido. Água não possui todas as qualidades que

o  $CCl_4$  apresenta. No entanto, devido o custo e à necessidade de um grande volume, foi o mais indicado.

Para medidas em ar, foi desenvolvido o porta-amostra da Fig. 4.4, onde é possível girar a amostra em torno do eixo y, fazendo com que a superfície da amostra fique paralela ao feixe de prova.

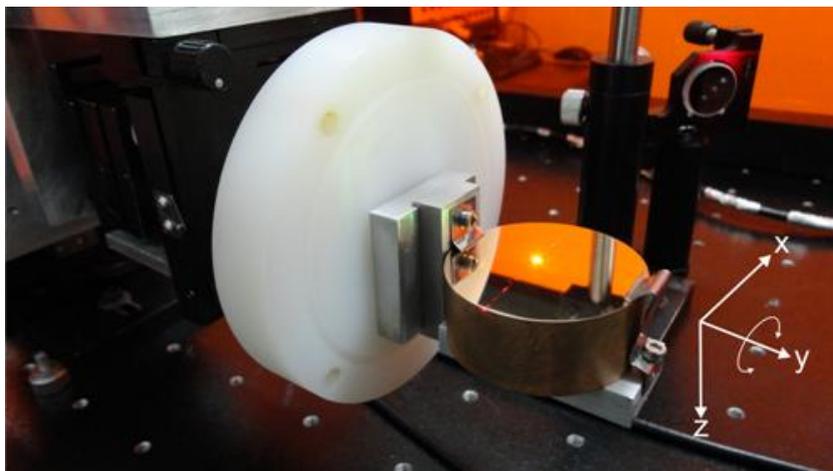


Figura 4.4 – Porta-amostra para medidas de efeito miragem em ar.

Para medidas utilizando água como fluido, foi adaptada uma câmara fechada com janelas ópticas. Esta câmara pode ser vista na Fig. 4.5. Ela se encaixa ao suporte da Fig. 4.4, permitindo que seja possível ajustar o paralelismo entre a superfície da amostra e o feixe de prova sem mover a câmara. Dessa forma, o alinhamento entre as janelas e os feixes não sofrerão alterações devido ao ajuste da posição da amostra.

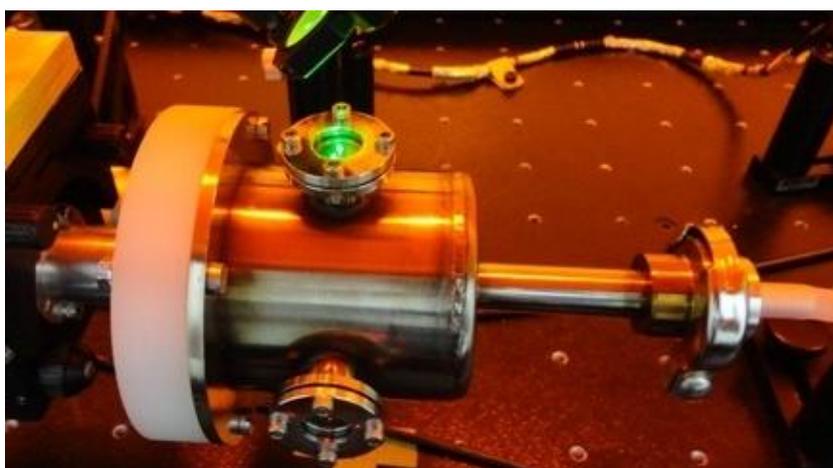


Figura 4.5 – Câmara para medidas de efeito miragem em água.

Essa câmara possui três janelas, a superior para o feixe de excitação, e duas laterais, para permitir a passagem do feixe de prova.

# CAPÍTULO 5

## Resultados

Neste capítulo serão apresentadas as medidas de Efeito Miragem resolvido no tempo utilizando o arranjo experimental descrito no Capítulo 4. Os parâmetros do sistema foram apresentados na Tabela V e das amostras e fluidos na Tabela IV. O modelo teórico proposto para amostras com alto coeficiente de absorção óptica (HAM), apresentado no Capítulo 3, foi utilizado para ajustar os dados experimentais por meio da Eq. (4.1), que leva em consideração o fator de conversão do sinal devido ao sensor de posição utilizado. Para todas as amostras os experimentos foram realizados utilizando o mesmo procedimento e a temperatura no laboratório foi ajustada em  $22^{\circ}C$  para evitar variações externas sobre o valor do  $dn_f/dT$  dos fluidos (ver Apêndice E). Cada amostra será analisada separadamente e o modelo teórico será empregado para determinar as propriedades térmicas de cada amostra.

### 5.1 Ajuste dos Dados Experimentais

A Fig. 5.1 apresenta um transiente experimental que foi obtido para o carbono vítreo em ar. Podemos observar que quando o feixe de excitação aquece o material o feixe de prova é defletido até entrar no regime estacionário. Nesse transiente o feixe de prova estava a aproximadamente  $300\mu m$  da superfície da amostra. Consideramos esse valor aproximado por ser determinado pelo método da potência. Os parâmetros físicos da amostra foram obtidos pelo ajuste dos dados experimentais com a expressão do sinal, Eq. (4.1).

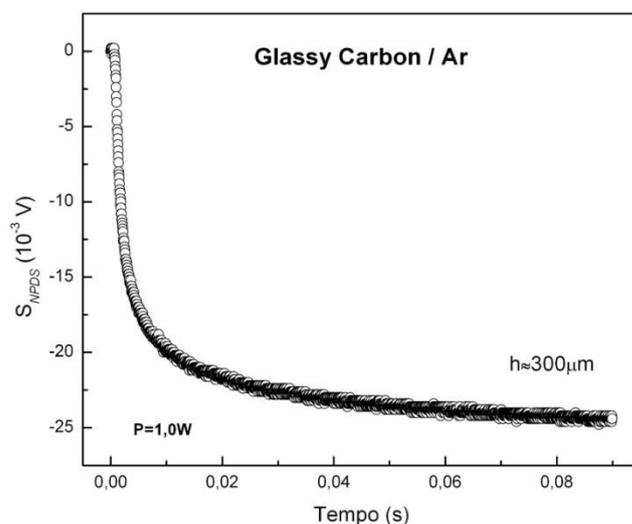


Figura 5.1 - Sinal Normal de EM para amostra de carbono vítreo utilizando como fluido o ar e potência de excitação de  $1,0W$ . A distância entre o feixe de prova e a superfície da amostra é de aproximadamente  $300\mu m$ .

No entanto, essa distância  $h$  tem uma grande influência no ajuste teórico. A maneira encontrada para eliminar o fator distância inicial é fazer vários transientes em várias distâncias  $h$  diferentes, sempre mantendo um  $h_0$  que não é conhecido mais um  $\delta h$  que conhecemos. O valor de  $\delta h$  é escolhido por um translador com precisão de  $0,1\mu m$ . Assim,  $h = h_0 + \delta h$ .

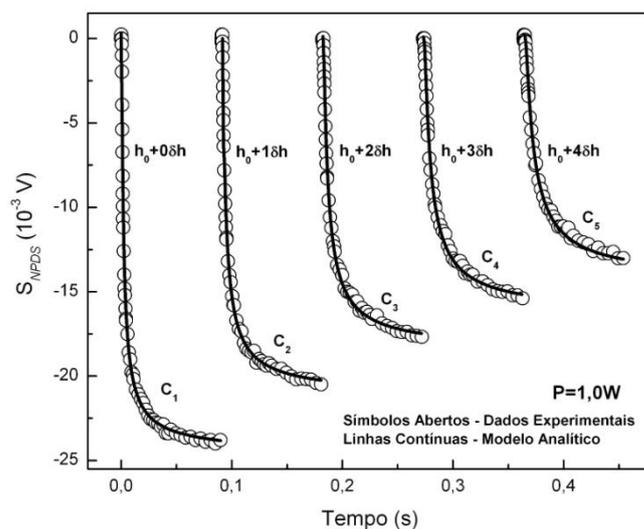


Figura 5.2 - Sinal Normal de EM em cinco posições diferentes para amostra de carbono vítreo utilizando como fluido o ar e potência de excitação de  $1,0W$ .

A Fig. 5.2 apresenta cinco transientes obtidos para cinco distâncias  $h$  diferentes entre o feixe de prova e a superfície da amostra. Os transientes são deslocados teoricamente no tempo por uma rotina apresentada na Eq.(5.1),

$$Dados\ Experimentais \Rightarrow \left[ \begin{array}{l} C_1 \ t \ , \\ C_2 \ t+t_f \ C_1 \ +1 \ , \\ C_3 \ t+t_f \ C_1 \ +t_f \ C_2 \ +2 \ , \\ C_4 \ t+t_f \ C_1 \ +t_f \ C_2 \ +t_f \ C_3 \ +3 \ , \\ C_5 \ t+t_f \ C_1 \ +t_f \ C_2 \ +t_f \ C_3 \ +t_f \ C_4 \ +4 \end{array} \right] , \quad (5.1)$$

em que  $t_f(C_X)$  representa o tempo final da curva  $C_X$ . As cinco curvas são ajustadas simultaneamente pela rotina apresentada na Eq.(5.2), onde um conjunto de expressões para o sinal, Eq. (4.1), ajusta os dados experimentais, deixando como parâmetro de ajuste a distância inicial  $h_0$ , que é comum a todas as curvas, a difusividade térmica  $D_s$  e a amplitude do sinal que também são comuns. A potência de excitação foi mantida constante em todas as medidas.

$$Modelo \ \theta, h_0, D_s \Rightarrow \left[ \begin{array}{l} se \left[ t \leq t_f \ C_1 \quad \rightarrow S_{NPDS} \ t, h_0 + 0\delta h \right] , \\ se \left[ t_f \ C_1 \ < t \leq t_f \ C_2 \quad \rightarrow S_{NPDS} \ t - t_i \ C_2 \ , h_0 + 1\delta h \right] , \\ se \left[ t_f \ C_2 \ < t \leq t_f \ C_3 \quad \rightarrow S_{NPDS} \ t - t_i \ C_3 \ , h_0 + 2\delta h \right] , \\ se \left[ t_f \ C_3 \ < t \leq t_f \ C_4 \quad \rightarrow S_{NPDS} \ t - t_i \ C_4 \ , h_0 + 3\delta h \right] , \\ \quad \quad \quad \rightarrow S_{NPDS} \ t - t_i \ C_5 \ , h_0 + 4\delta h \end{array} \right] , \quad (5.2)$$

Esse procedimento de ajuste dos dados experimentais foi utilizado em todas as amostras apresentadas neste capítulo.

## 5.2 Amostra – Glassy Carbon

Para a amostra de carbono vítreo, apenas medidas em ar foram realizadas. Isso porque a amostra é muito porosa. A distância entre o feixe de prova e a superfície da amostra foi determinada pelo método fornecido por Rohling e coautores [46] - ver Apêndice D. Na Fig. 5.3 (a) temos uma sequência de transientes (círculos abertos) para diferentes distâncias do feixe de prova a amostra, todos realizados com a mesma potência de excitação,  $P = 0,45W$ . As linhas contínuas representam as curvas numéricas de ajuste dos dados experimentais.

Podemos observar que a deflexão do feixe de prova captada no sensor aumenta devido ao elevado gradiente de temperatura gerado em um curto intervalo de tempo. Este sinal de deflexão logo se aproxima do estado estacionário, como mostra a figura. Cada curva representa uma média de 8 (oito) transientes. Os transientes foram tomados variando  $h$  de  $(294 \pm 5) \mu m$  a  $(1094 \pm 5) \mu m$ , com intervalo de  $100 \mu m$  entre cada um. A distância  $h$  foi obtida por meio do ajuste, como veremos a seguir.

O ajuste feito por meio do método apresentado na seção anterior, Eq.(5.2). Lembramos aqui que o valor de  $h$  pode ser obtido experimentalmente pelo método apresentado no Apêndice D, ou ainda pelo método aproximado apresentado em 4.2.2. No entanto, liberando esse parâmetro para o ajuste, podemos comparar a estabilidade do modelo no ajuste de múltiplos parâmetros.

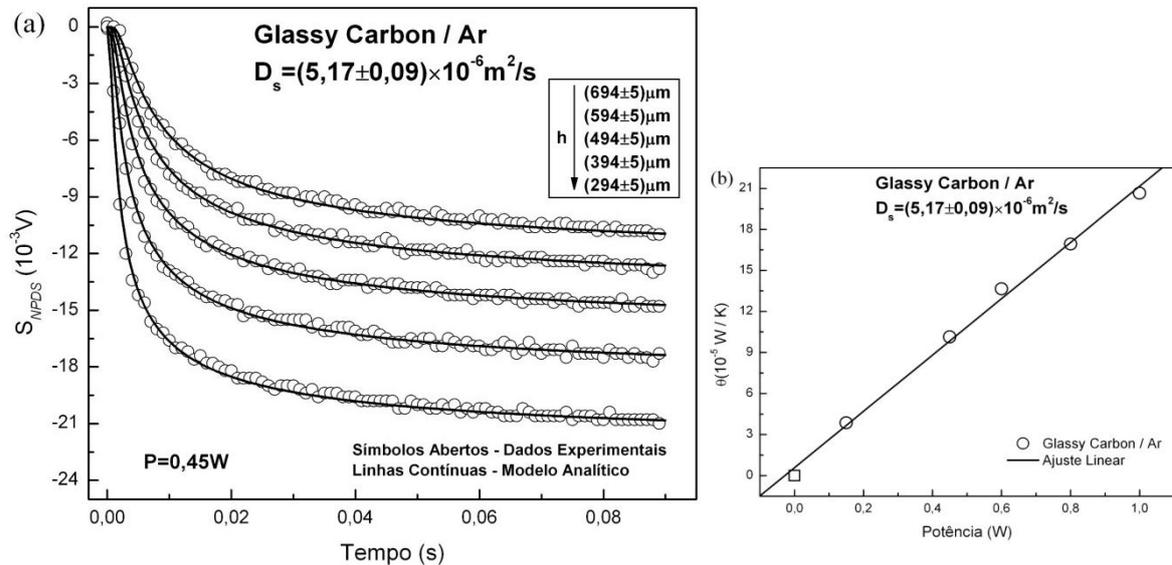


Figura 5.3 - (a) Sinal Normal de EM para amostra de carbono vítreo a várias distâncias do feixe de prova utilizando como fluido o ar e potência de excitação de  $0,45W$ . As linhas contínuas representam as curvas numéricas do ajuste dos dados experimentais. (b)  $\theta$  em função da potência de excitação. A linha contínua é o ajuste linear.

A difusividade fornecida pelo ajuste foi de  $D_s = (5,17 \pm 0,09) \times 10^{-6} m^2/s$ . Esse valor é uma média dos valores obtidos do ajuste dos transientes tomados utilizando cinco valores diferentes para potência de excitação. Este valor apresenta boa concordância com os encontrados na literatura para o mesmo material (Tabela IV). O valor da distância entre o feixe de prova e a amostra,  $(294 \pm 5) \mu m$ , está muito próximo do medido por meio do método da frequência apresentado no Apêndice D, onde encontramos os valores de  $(302 \pm 3) \mu m$  para o sinal e  $(299 \pm 3) \mu m$  para a fase.

Na Fig. 5.3 (b), os valores de  $\theta$  são mostrados em função da potência de excitação. O comportamento de  $\theta$  é linear com a potência, o que indica que o sistema está em boa condição de alinhamento. O valor  $\theta/P = (2,05 \pm 0,06) \times 10^{-7} K^{-1}$  foi obtido pela inclinação do ajuste linear. Os pequenos desvios podem estar relacionados a variações no coeficiente térmico do índice de refração, devido à variação na temperatura ambiente (veja Apêndice E).

## 5.3 Amostra – Aço Inox

### 5.3.1 Medidas em Ar

A Fig. 5.4 (a) apresenta uma sequência de transientes da amostra de inox em ar para diferentes distâncias do feixe de prova a amostra (círculos abertos), todos realizados com a mesma potência do feixe de excitação,  $P = 1,0W$ .

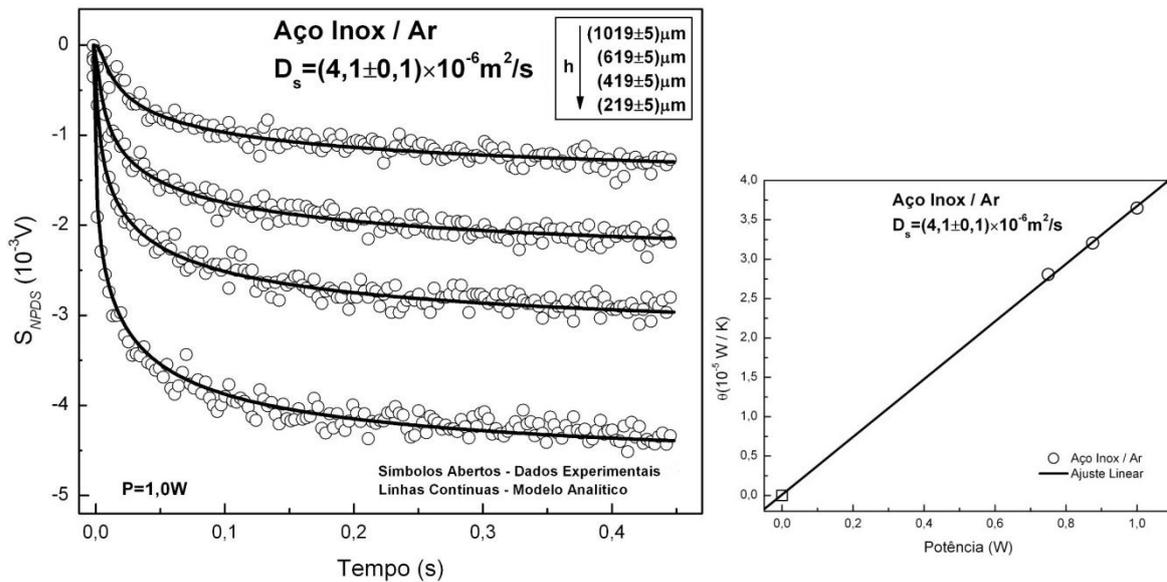


Figura 5.4 – (a) Sinal Normal de EM para amostra de aço inox a várias distâncias do feixe de prova utilizando como fluido o ar e potência de excitação de  $1,0W$ . As linhas contínuas representam as curvas numéricas do ajuste dos dados experimentais. (b)  $\theta$  em função da potência de excitação. A linha contínua é o ajuste linear dos dados.

Para distância  $h$  foi definido o valor de  $200\mu m$  por meio do método da potência. Pelo ajuste, linhas contínuas, o valor  $h = (219 \pm 5)\mu m$  foi determinado. Assim, os transientes foram tomados variando  $h$  de  $(219 \pm 5)\mu m$  a  $(1019 \pm 5)\mu m$ , com intervalo de  $100\mu m$  entre cada um. A difusividade média obtida pelos ajustes foi de

$D_s = (4,1 \pm 0,1) \times 10^{-6} m^2/s$ . Este valor é uma média dos valores obtidos do ajuste dos transientes tomados utilizando três valores diferentes para potência de excitação. Este valor está em boa concordância com os valores encontrados na literatura para o mesmo material (Tabela IV). Na Figura 5.4 (b) temos os valores de  $\theta$  em função da potência de excitação. O gráfico apresenta um comportamento linear, com  $\theta/P = (3,66 \pm 0,05) \times 10^{-8} K^{-1}$ , obtido pela inclinação do ajuste linear.

### 5.3.2 Medidas em Água

Nas medidas usando água como fluido, a distância  $h$  entre o feixe de prova e a superfície da amostra também foi determinada por meio do método da potência, que foi fixada em  $200\mu m$ . A Fig. 5.5 apresenta uma sequência de transientes utilizando um intervalo de tempo longo para diferentes distâncias do feixe a amostra, todos realizados com a mesma potência do feixe de excitação,  $P = 0,16W$ .

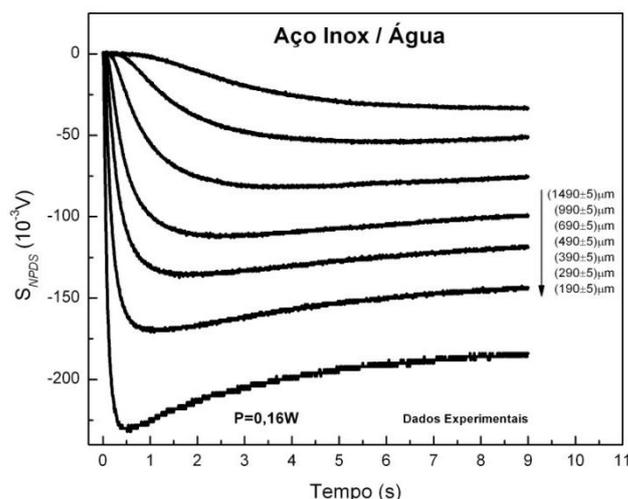


Figura 5.5 – Sinal Normal de EM para amostra de aço inox a várias distâncias do feixe de prova utilizando como fluido a água. A potência de excitação foi de  $0,16W$ .

Podemos observar que a deflexão do feixe de prova apresenta um comportamento diferente próximo de  $0,5s$  para o transiente com  $h = (190 \pm 5)\mu m$ . Este comportamento é típico de uma amostra cuja difusividade térmica é maior do que a do fluido, como foi observado nas simulações do Capítulo 3. O sinal de deflexão  $S_{NPDS}$  inicialmente diminui devido a existência de um elevado gradiente de temperatura, então, a rápida difusão de calor na amostra, quando comparada a do fluido e, a condução de calor da superfície da amostra para o fluido, fazem com que o gradiente

de temperatura no fluido seja menos pronunciado do que no ar, e com o passar do tempo o sinal de deflexão diminui. Esse sinal de deflexão logo se aproxima do estado estacionário, como mostra a Fig. 5.5. Esse comportamento também será observado em outras amostras.

A Fig. 5.6 (a) apresenta alguns transientes obtidos em um intervalo de tempo curto obtidos com excitação de  $0,13W$  (círculos abertos), e as linhas contínuas representam as curvas numéricas de ajuste dos dados experimentais. Dos ajustes, o valor  $h = (190 \pm 5) \mu m$ . Os transientes foram tomados variando  $h$  de  $(190 \pm 5) \mu m$  a  $(1490 \pm 5) \mu m$ , com intervalo de  $100 \mu m$  entre cada um - apenas alguns transientes são mostrados na figura. Note que o intervalo de tempo do transiente utilizado para o ajuste dos dados é menor na Fig. 5.6 (a) que nos dados apresentados na Fig. 5.5. Todos os ajustes foram realizados com intervalo de tempo curto, pois, efeitos de borda e/ou convecção podem alterar o comportamento dos transientes quando se utiliza intervalo de tempo longo, e estes não são computados no modelo proposto.

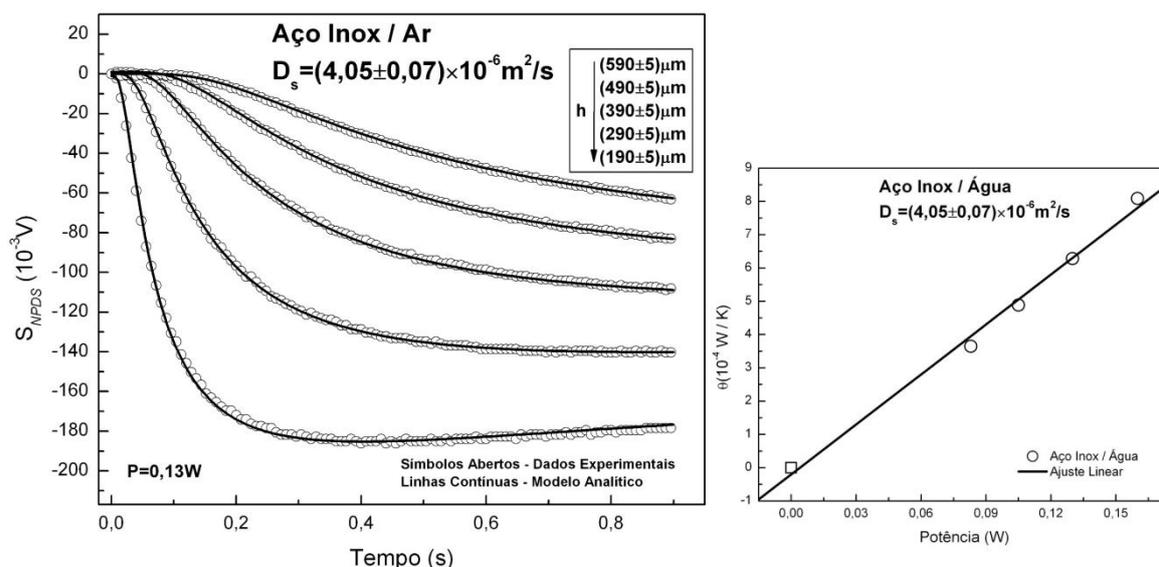


Figura 5.6 – (a) Sinal Normal de EM para amostra de aço inox a várias distâncias do feixe de prova utilizando como fluido a água e potência de excitação de  $0,13W$ . As linhas contínuas representam as curvas numéricas do ajuste dos dados experimentais. (b)  $\theta$  em função da potência de excitação. A linha contínua é o ajuste linear dos dados.

A difusividade obtida pelo ajuste foi de  $D_s = (4,05 \pm 0,07) \times 10^{-6} m^2/s$ . Esse valor é uma média dos valores obtidos do ajuste dos transientes tomados utilizando quatro valores diferentes para potência de excitação, e está em boa concordância com os valores encontrados na literatura para o mesmo material (Tabela IV). Fig. 5.6 (b)

mostra o comportamento linear de  $\theta$  em função da potência de excitação -  $\theta/P = (5,0 \pm 0,2) \times 10^{-6} K^{-1}$ .

## 5.4 Amostra – Nylon

### 5.4.1 Medidas em Ar

As medidas na amostra de Nylon em ar são mostradas na Fig. 5.7 (a) (círculos abertos). Os transientes foram obtidos com a mesma potência do feixe de excitação,  $P = 0,05W$ . No ajuste, linhas contínuas,  $h = (351 \pm 5) \mu m$  foi encontrado. Assim, os transientes foram tomados variando  $h$  de  $(351 \pm 5) \mu m$  a  $(651 \pm 5) \mu m$ , com intervalo de  $100 \mu m$  entre cada um.

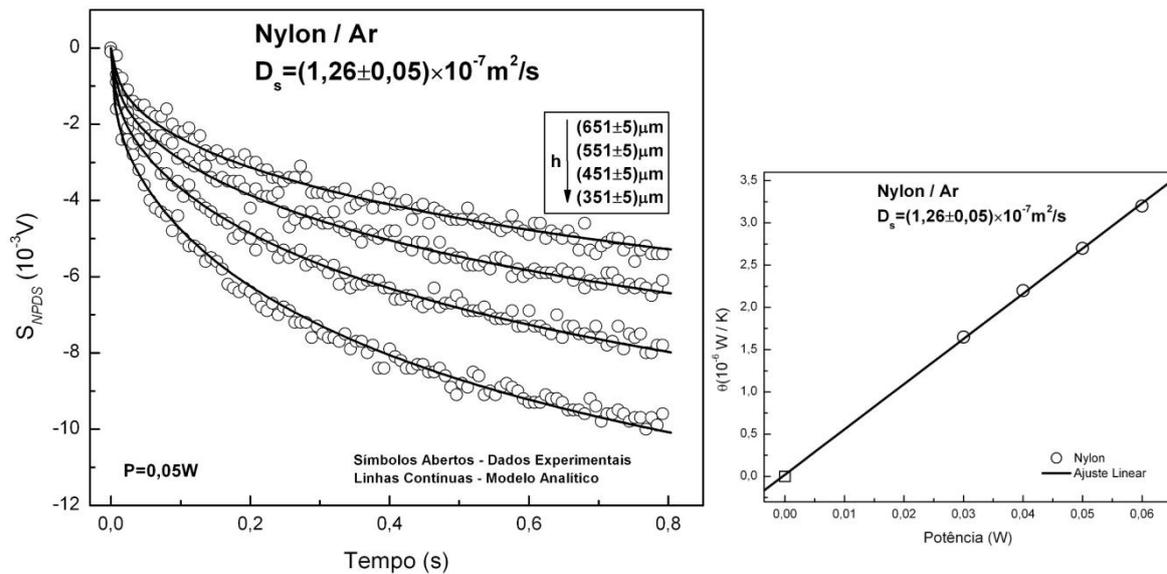


Figura 5.7 – (a) Sinal Normal de EM para amostra de nylon a várias distâncias do feixe de prova utilizando como fluido o ar e potência de excitação de  $0,05W$ . As linhas contínuas representam as curvas numéricas do ajuste dos dados experimentais. (b)  $\theta$  em função da potência de excitação. A linha contínua é o ajuste linear dos dados.

A difusividade térmica média obtida pelos ajustes foi de  $D_s = (1,26 \pm 0,05) \times 10^{-7} m^2/s$ . Este valor apresenta boa concordância com os valores encontrados na literatura para o mesmo material (Tabela IV). Na Fig. 5.7 (b) o comportamento linear de  $\theta$  com a potência de excitação é verificado -  $\theta/P = (5,35 \pm 0,07) \times 10^{-8} K^{-1}$ .

## 5.4.2 Medidas em Água

Para as medidas usando água como fluido, e  $P = 0,01W$ , os resultados são mostrados na Fig. 5.8 (a). Note que a deflexão do feixe de prova apresenta o mesmo comportamento que os obtidos utilizando ar como fluido. Este comportamento é devido à difusividade térmica da amostra ser menor que a do fluido nos dois casos, ar ou água. Nos ajustes, linhas contínuas, verificamos que  $h = (357 \pm 5)\mu m$ . Os transientes foram tomados variando  $h$  de  $(357 \pm 5)\mu m$  a  $(657 \pm 5)\mu m$ , com intervalo de  $100\mu m$  entre cada um. As linhas contínuas representam as curvas numéricas de ajuste dos dados experimentais.

A difusividade obtida pelo ajuste foi de  $D_s = (1,29 \pm 0,04) \times 10^{-7} m^2/s$ , esta é uma média dos valores obtidos do ajuste dos transientes tomados utilizando três valores diferentes para potência de excitação. Este valor apresenta boa concordância com os valores encontrados na literatura para o mesmo material (Tabela IV).

Na Figura 5.8 (b), temos os valores de  $\theta$  em função da potência de excitação. O gráfico apresenta um comportamento linear, o que indica que o sistema possui uma boa condição de alinhamento, com  $\theta/P = (7,0 \pm 0,4) \times 10^{-6} K^{-1}$ , obtido pela inclinação do ajuste linear.

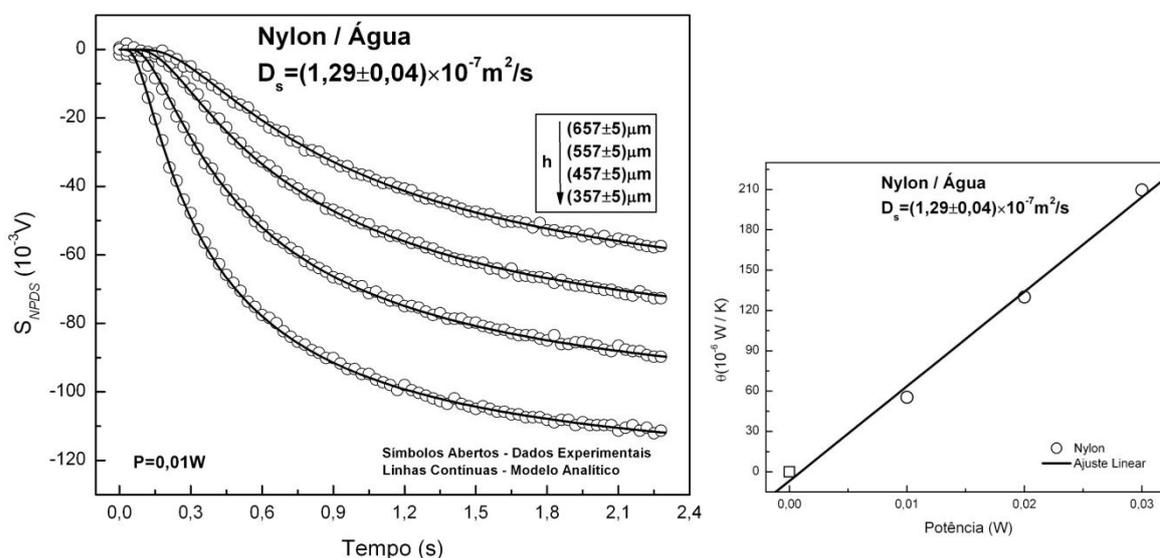


Figura 5.8 – (a) Sinal Normal de EM para amostra de nylon a várias distâncias do feixe de prova utilizando como fluido a água e potência de excitação de  $0,01W$ . As linhas contínuas representam as curvas numéricas do ajuste dos dados experimentais. (b)  $\theta$  em função da potência de excitação. A linha contínua é o ajuste linear dos dados.

## 5.5 Amostras – Latão, Alumínio e Cobre

As difusividades térmicas das amostras de latão, alumínio e cobre são maiores que a do ar. Nos testes realizados, mesmo com elevados valores para potência de excitação ( $> 5,0W$ ), os sinais de deflexão obtidos foram muito pequenos, dentro do limite de detecção do aparato. Dessa forma, as medidas foram realizadas nessas amostras usando água como fluido.

As Figs. 5.9 (a), (b) e (c) apresentam os transientes obtidos para diferentes distâncias do feixe de prova as amostras, círculos abertos, realizados com a potência de excitação de  $P = 0,09W$  para o latão,  $P = 0,27W$  para o alumínio, e  $P = 0,30W$  para o cobre. Dos ajustes, linhas contínuas, os valores  $h = (199 \pm 5)\mu m$ ,  $(184 \pm 5)\mu m$  e  $(185 \pm 5)\mu m$  foram obtidos para o latão, alumínio e cobre, respectivamente. Os transientes foram tomados variando  $h$  em intervalo de  $100\mu m$ . Note que em  $t \approx 0,2s$  os transientes apresentam o comportamento característico de uma amostra cuja difusividade térmica é maior que a do fluido. Esse comportamento é mais evidente para  $h$  mais próximo da superfície das amostras.

Os experimentos foram realizados com as amostras sendo excitadas em várias potências, e os valores médios das difusividades térmicas obtidas dos ajustes foram de  $D_s = (2,70 \pm 0,04) \times 10^{-5} m^2/s$ ,  $D_s = (4,4 \pm 0,2) \times 10^{-5} m^2/s$ , e  $D_s = (1,05 \pm 0,09) \times 10^{-4} m^2/s$  para o latão, alumínio e cobre, respectivamente. Esses valores estão em boa concordância com os valores encontrados na literatura para esses materiais (Tabela IV).

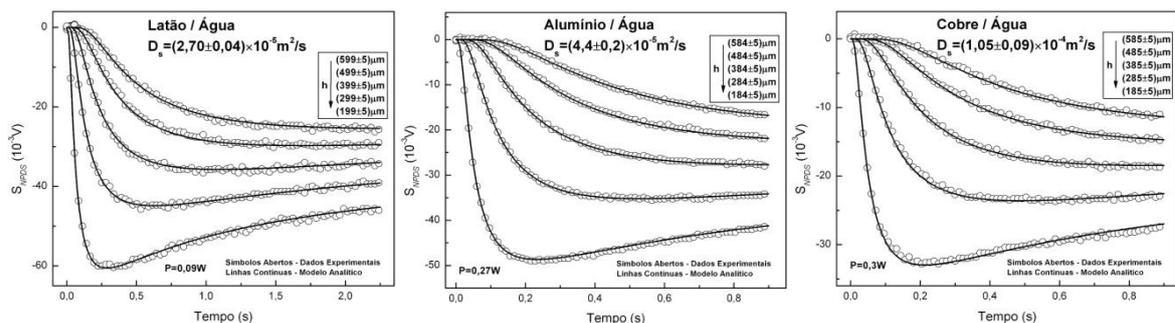


Figura 5.9 – Sinal Normal de EM para as amostras de latão (a), alumínio (b) e cobre (c) a várias distâncias do feixe de prova utilizando como fluido a água e potência de excitação de  $0,09W$ ,  $0,27W$  e  $0,30W$ . As linhas contínuas representam as curvas numéricas do ajuste dos dados experimentais.

Os valores de  $\theta$  também mostraram comportamento linear com a potência - não mostrado aqui.

## 5.6 Resultados

A Tabela VI apresenta os valores obtidos para a difusividade térmica das amostras utilizando como fluido ar e água, e os valores encontrados na literatura. A concordância entre os valores obtidos pelo EM resolvido no tempo e os dados da literatura é evidente.

Tabela VI: Valores da difusividade térmica das amostras em ar e água, e valores encontrados na literatura.

<sup>a</sup>Ref. [55], <sup>b</sup>Ref. [56].

Amostra	$D_{Medido} (Ar)$ ( $m^2/s$ )	$D_{Medido} (Água)$ ( $m^2/s$ )	$D_{Literatura}$ ( $m^2/s$ )
Nylon (6.6) <sup>a</sup>	$(1,26 \pm 0,05) \times 10^{-7}$	$(1,29 \pm 0,04) \times 10^{-7}$	$1,18 \times 10^{-7}$
Inox (316) <sup>a</sup>	$(4,1 \pm 0,1) \times 10^{-6}$	$(4,05 \pm 0,07) \times 10^{-6}$	$4,07 \times 10^{-6}$
Glassy Carbon <sup>b</sup>	$(5,17 \pm 0,09) \times 10^{-6}$		$5,1 \times 10^{-6}$
Latão <sup>a</sup>		$(2,70 \pm 0,04) \times 10^{-5}$	$3,06 \times 10^{-5}$
Alumínio (2024) <sup>a</sup>		$(4,4 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$4,76 \times 10^{-5}$
Cobre <sup>a</sup>		$(1,05 \pm 0,09) \times 10^{-4}$	$1,12 \times 10^{-4}$

As principais vantagens deste método são: a ausência de contato, a sensibilidade e a versatilidade. Uma característica muito importante desta técnica é que a amostra pode ser extremamente absorvedora, rugosa e pode estar mergulhada em meios líquidos, condições que trariam problemas para outras técnicas.

O EM também tem como atrativo a alta sensibilidade para medir baixas absorções, pois, ao contrário das medidas de transmissão óptica, ele é sensível somente aos fótons absorvidos pela amostra, não sendo influenciado por efeitos de luz espalhada.

O comportamento diferente observado nos transientes quando a difusividade da amostra é maior do que a do fluido é de extrema importância, pois este efeito não é observado para medidas em função da frequência, o que pode induzir erros na medida das propriedades do material.

O EM resolvido no tempo pode ser usado para obter propriedades ópticas e termofísicas dos materiais, com a vantagem de poder ser utilizado no estudo de materiais transparentes e opacos, e mais importante, de maneira absoluta.

# CAPÍTULO 6

## Conclusão

Neste trabalho apresentamos o modelo teórico tridimensional proposto e a montagem experimental desenvolvida para o método de Efeito Miragem Resolvido no Tempo. As equações de condução de calor para dois meios semi-infinitos constituídos por uma amostra opaca, com absorção superficial, e um fluido não absorvedor foram resolvidas considerando o acoplamento térmico entre eles. Soluções analíticas para o perfil de temperatura induzido na amostra e no fluido assumindo a descontinuidade da delta no fluxo de energia na interface foram obtidas. O modelo considera uma simetria cilíndrica com geometria tridimensional para a fonte de excitação com feixe laser de perfil de intensidade gaussiano.

A solução analítica foi comparada com a modelagem numérica obtida por meio da Análise de Elementos Finitos, mostrando excelente concordância entre os métodos. O sinal de deflexão fototérmica foi calculado e a expressão para o sinal fototérmico normal e transversal no sensor de posição foi obtida.

A influência do fluido de acoplamento sobre o sinal fototérmico foi investigada e o comportamento interessante encontrado nos transientes, que acontece quando feixes de excitação focados são usados, é previsto pelo modelo teórico e é uma fonte de erro nos modelos mais aproximados, sendo dependente da difusividade e acoplamento entre a amostra e fluido. Experiências usando ar e água como fluidos foram realizadas em plástico e metais e os resultados para a difusividade térmica concordaram bem com os valores da literatura.

As dimensões do feixe de prova e de excitação, e a distância do feixe de prova à superfície da amostra foram analisadas, e os melhores valores para esses parâmetros foram definidos para se utilizar como parâmetros experimentais do sistema.

O método quantitativo aqui apresentado descreve absolutamente o comportamento de um transiente para um material opaco, e a formação desse transiente

está diretamente ligada à difusividade térmica do material. Não há limitações quanto aos valores da difusividade térmica da amostra ou do fluido de acoplamento. Além disso, as propriedades térmicas do fluido podem ser determinadas usando este modelo para amostras com propriedades físicas bem conhecidas.

Em conclusão, o modelo para espectroscopia de Deflexão Fototérmica resolvida no tempo, ou Efeito Miragem resolvido no tempo, demonstrou quantificar a difusividade térmica de amostras opacas com excelente concordância com a literatura. Dada a confiabilidade nos resultados do modelo, é possível aplicá-lo em sistemas com o objetivo de obter propriedades ópticas e termofísicas de amostras e fluidos desconhecidos.

# Trabalhos Publicados

## Trabalhos Publicados Relacionados a Tese

APPLIED PHYSICS LETTERS **100**, 091908 (2012)

### A 3-dimensional time-resolved photothermal deflection “Mirage” method

N. G. C. Astrath,<sup>1,a)</sup> L. C. Malacarne,<sup>1,b)</sup> G. V. B. Lukasiewicz,<sup>1</sup> H. S. Bernabe,<sup>1</sup>  
J. H. Rohling,<sup>1</sup> M. L. Baesso,<sup>1</sup> J. Shen,<sup>2</sup> and S. E. Bialkowski<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR 87020-900, Brazil*

<sup>2</sup>*Institute for Fuel Cell Innovation, National Research Council Canada, Vancouver, British Columbia  
V6P-1W5, Canada*

<sup>3</sup>*Department of Chemistry and Biochemistry, Utah State University, Logan, Utah 84322-0300, USA*

(Received 21 October 2011; accepted 13 February 2012; published online 2 March 2012)

A three-dimensional time-resolved theory and experiment for photothermal deflection spectroscopy is developed. The heat conduction equations for two semi-infinite media consisting of an opaque sample and a fluid are solved considering temperature and energy flux balance conditions for a Gaussian heat source. The time dependent perpendicular deflection signal is calculated and compared to experimental measurements on glassy carbon and copper samples. Excellent agreement with literature values for thermal diffusivity of the samples is found. The transient behavior is analyzed for different coupling fluids. © 2012 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.3691253>]

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **111**, 093502 (2012)

### Time-resolved mirage method: A three-dimensional theory and experiments

N. G. C. Astrath,<sup>1,a)</sup> L. C. Malacarne,<sup>1,b)</sup> H. S. Bernabe,<sup>1</sup> M. L. Baesso,<sup>1</sup> and C. Jacinto<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná 87020-900, Brazil*

<sup>2</sup>*Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, Alagoas 57072-970, Brazil*

(Received 28 February 2012; accepted 25 March 2012; published online 1 May 2012)

A general time-resolved three-dimensional theory of the photothermal beam deflection for the measurement of thermal properties of opaque materials is presented. We derive the analytical solutions for the laser induced temperature profiles in the sample and in the fluid above the sample assuming flux discontinuity at the interface sample/fluid. We compare the analytical solutions with all numerical modeling using finite element analysis. The photothermal deflection signal is calculated and an expression is provided for the transverse photothermal signal at a position-sensing detector. We use the model and the experimental method to investigate opaque plastic and metals, and the results for the thermal properties of the samples are in an excellent agreement in the literature values. © 2012 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4707940>]



### Photocatalytic reduction of Hg(II) on TiO<sub>2</sub> and Ag/TiO<sub>2</sub> prepared by the sol-gel and impregnation methods

G.G. Lenzi<sup>a,\*</sup>, C.V.B. Fávero<sup>a</sup>, L.M.S. Colpini<sup>b</sup>, H. Bernabe<sup>c</sup>, M.L. Baesso<sup>c</sup>, S. Specchia<sup>d</sup>, O.A.A. Santos<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brazil

<sup>b</sup> Universidade Federal do Paraná, Campus de Palotina, Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis, Rua Pioneiro, 2153, Jardim Dallas, 85950-000 Palotina, Paraná, Brazil

<sup>c</sup> Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Física, Av. Colombo, 5790, 87020-900 Maringá, Paraná, Brazil

<sup>d</sup> Politecnico di Torino, Materials Science and Chemical Engineering Department, Corso Duca degli Abruzzi, 24, 10138 Torino, Italy

#### ARTICLE INFO

##### Article history:

Received 24 September 2010

Received in revised form 29 November 2010

Accepted 30 November 2010

Available online xxxxx

##### Keywords:

Photocatalytic reduction

Mercury

Sol-gel catalyst

#### ABSTRACT

Heterogeneous photocatalysis is a convenient tool for mercury(II) reduction, because it uses inexpensive chemicals and near-UV light. However, structural features of titania (band gap at 3.2 eV) make extending its optical absorption in the visible region difficult. This key factor results in low photocatalytic efficiency, as about only 5% of the solar spectrum is used. This study focuses on the characterization and evaluation of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>. The titania preparation method (commercial and sol-gel), the presence of metal on the surface of the oxide (2% wt. Ag), and the calcination temperature (350 and 500 °C) were evaluated. The characterization techniques used were: temperature-programmed reduction (TPR), determination of specific surface area (BET method), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and photoacoustic spectroscopy. The photocatalytic reduction of Hg<sup>2+</sup> to Hg<sup>0</sup> was performed by aqueous solution containing formic acid. The results showed that the presence of Ag on the surface of TiO<sub>2</sub> (commercial and sol-gel) decreased the band gap energy and increased the photoactivity efficiency, i.e., all the Hg<sup>2+</sup> in the solution was reduced to Hg<sup>0</sup>.

© 2010 Published by Elsevier B.V.

APPLIED PHYSICS LETTERS 99, 221909 (2011)

### Energy-level and optical properties of nitrogen doped TiO<sub>2</sub>: An experimental and theoretical study

P. P. González-Borrero,<sup>1,2,a)</sup> H. S. Bernabé,<sup>2</sup> N. G. C. Astrath,<sup>2</sup> A. C. Bento,<sup>2</sup> M. L. Baesso,<sup>2</sup> M. V. Castro Meira,<sup>3,4</sup> J. S. de Almeida,<sup>3</sup> and A. Ferreira da Silva<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Estadual do Centro-Oeste, 85040-080 Guarapuava, PR, Brazil

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 87020-900 Maringá, PR, Brazil

<sup>3</sup>Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40210-340 Salvador, BA, Brazil

<sup>4</sup>CETEC-Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, 44380 000 Cruz das Almas, BA, Brazil

(Received 29 April 2011; accepted 5 November 2011; published online 30 November 2011)

Photoacoustic spectroscopy was used to study nitrogen-doped titanium dioxide film. The energy positions of defect and impurity centre levels are reported. The energy levels were obtained using the excitation method and the mechanisms of the photoacoustic signal generation are discussed. The visible light absorption of the yellow film was explained considering electronic transitions between localized states within the band gap and the transitions from these states into the conduction band. Moreover, first principles calculations revealed that nitrogen doping and oxygen vacancies in titanium dioxide induce defect levels within the gap which account for the absorption in the visible light. © 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3664104]

## Bibliografia

- [1] Y. Zhang, J. Christofferson, A. Shakouri, D. Li, A. Majumdar, Y. Wu, R. Fan, and P. Yang, "Characterization of Heat Transfer Along a Silicon Nanowire Using Thermoreflectance Technique," IEEE TRANSACTIONS ON NANOTECHNOLOGY, **5**, 67 (2006).
- [2] J. S. Wilson and P. E. Raad, "A transient self-adaptive technique for modeling thermal problems with large variations in physical scales," International Journal of Heat and Mass Transfer **47**, 3707 (2004).
- [3] N. G. C. Astrath, L. C. Malacarne, G. V. B. Lukasiewicz, H. S. Bernabe, J.H. Rohling, M. L. Baesso, J. Shen, and S. E. Bialkowski, "A 3-dimensional time-resolved photothermal deflection "Mirage" method," Appl. Phys. Lett. **100**, 091908 (2012).
- [4] A. C. Boccara, D. Fournier, and J. Badoz, "Thermo-optical spectroscopy: Detection by the "mirage effect"," Appl. Phys. Lett. **36**, 130 (1980).
- [5] A. C. Boccara, D. Fournier, W. Jackson, and N. M. Amer, "Sensitive photothermal deflection technique for measuring absorption in optically thin media," Opt. Lett. **5**, 377 (1980).
- [6] A. Salazar, A. Sanchez-Lavega, and J. Fernandez, "Theory of thermal diffusivity determination by the "mirage" technique in solids," J. Appl. Phys. **65**, 4150 (1989).
- [7] M. Bertolotti, R. L. Voti, G. Liakhou, and C. Sibilìa, "On the photodeflection method applied to low thermal diffusivity measurements," Rev. Sci. Instrum. **64**, 1576 (1993).
- [8] A. Salazar and A. Sanchez-Lavega, "Comments on "On the photothermal method applied to low thermal diffusivity measurements" [Rev. Sci. Instrum. 64, 1576 (1993)]," Rev. Sci. Instrum. **66**, 275 (1995).
- [9] M. T. Demko, S. R. Hostler, and A. R. Abramson, "The numerical mirage method for photothermal characterization of materials," Rev. Sci. Instrum. **79**, 044902 (2008).
- [10] S. E. Bialkowski, *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis* (Wiley, New York, 1996).

- [11] A. Rosencwaig and A. Gersho, “*Theory of the photoacoustic effect with solids,*” *J. Appl. Phys.* **47**, 64 (1976).
- [12] R. R. Pezarini, “*Aplicação de Técnicas Fototérmicas para o Estudo da Transição de Fase de Primeira Ordem na Liga NiTi,*” Dissertação de Mestrado, UEM (2011).
- [13] A. O. Guimarães, “*Estudos Espectroscópicos e Caracterização Térmica de Materiais por Técnicas Fototérmicas,*” Dissertação de Mestrado, UNICAMP (2004).
- [14] R. Santos and L. C. M. Miranda, “*Theory of the photothermal radiometry with solids,*” *J. Appl. Phys.* **52**, 4194 (1981).
- [15] E. N. da Silva, “*Montagem e Aplicação da Interferometria de Ondas Térmicas ao Estudo de filmes Espessos e Imagens de Defeitos em Sólidos Amorfo,*” Dissertação de Mestrado, UEM (2011).
- [16] F. Sato, “*Desenvolvimento da Técnica de Espelho Térmico,*” Tese de Doutorado, UEM (2009).
- [17] O. A. Sierra, “*Caracterização Termo-Óptica de Polímeros em Função da Temperatura via Espectroscopia de Lente Térmica e Espelho Térmico,*” Dissertação de Mestrado, UEM (2011).
- [18] H. J. Eichler, F. Massmann, E. Biselli, K. Richter, M. Glotz, L. Konetzke, and X. Yang, “*Laser-induced free-carrier and temperature gratings in silicon,*” *Phys. Rev. B* **36**, 3247 (1987).
- [19] P. R. B. Pedreira, “*Desenvolvimento de um Protótipo de Lente Térmica Resolvida no Tempo para Estudos de Líquidos em Condições Transitórias em Tempo Real,*” Tese de Doutorado, UEM (2005).
- [20] J. C. Murphy and L. C. Aamodt, “*Photothermal spectroscopy using optical beam probing: Mirage effect,*” *J. Appl. Phys.* **51**, 4580 (1980).
- [21] L. C. Aamodt and J. C. Murphy, “*Optically detected photothermal imaging,*” *Appl. Phys. Lett.* **38**, 196 (1981).
- [22] W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara and D. Fournier, “*Photothermal deflection spectroscopy and detection,*” *Appl. Opt.* **20**, 1333 (1981).
- [23] L. C. Aamodt and J. C. Murphy, “*Photothermal measurements using a localized excitation source,*” *J. Appl. Phys.* **52**, 4903 (1981).
- [24] J. C. Murphy and L. C. Aamodt, “*Signal enhancement in photothermal imaging produced by three-dimensional heat flow,*” *Appl. Phys. Lett.* **39**, 519 (1981).

- [25] M. Commandre and P. Roche, “*Characterization of optical coatings by photothermal deflection,*” *Appl. Opt.* **35**, 5021 (1996).
- [26] L. C. Aamodt and J. C. Murphy, “*Thermal effects in photothermal spectroscopy and photothermal imaging,*” *J. Appl. Phys.* **54**, 581 (1983).
- [27] A. Mandelis, “*Absolute optical absorption coefficient measurements using transverse photothermal deflection spectroscopy,*” *J. Appl. Phys.* **54**, 3404 (1983).
- [28] G. Rousset, F. Charbonnier, and F. Lepoutre, “*Influence of radiative and convective transfers in a photothermal experiment,*” *J. Appl. Phys.* **56**, 2093 (1984).
- [29] F. Lepoutre, D. Fournier, and A. C. Boccara, “*Nondestructive control of weldings using the mirage detection,*” *J. Appl. Phys.* **57**, 1009 (1985).
- [30] K. Pech, F. K. Fotiou, and M. D. Morris, “*Characterization of the Photothermal Deflection Densitometer,*” *Anal. Chem.* **57**, 1359 (1985).
- [31] J. A. Sell, D. M. Heffelfinger, P. L. G. Ventzek, and R. M. Gilgenbach, “*Photoacoustic and photothermal beam deflection as a probe of laser ablation of materials,*” *J. Appl. Phys.* **69**, 1330 (1991).
- [32] S. I. Yun and H. J. Seo, “*Photothermal beam deflection technique for the study of solids?,*” *Chinese J. Phys.* **30**, 753 (1992).
- [33] F. P. Incropera, *Fundamentos de transferencia de calor*, (Prentice Hall, México, 1999).
- [34] J. H. Rohling, “*Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio,*” Tese de Doutorado, UEM (2004).
- [35] D. Fournier, A. C. Boccara, N. M. Amer, and R. Gerlach, “*Sensitive in situ trace-gas detection by photothermal deflection spectroscopy,*” *Appl. Phys. Lett.* **37**, 519 (1980).
- [36] B. Zimering and A. C. Boccara, “*Compact design for real time in situ atmospheric trace gas detection based on mirage effect (photothermal deflection) spectroscopy,*” *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 1891 (1996).
- [37] A. Salazar, A. Sanchez-Lavega, A. Ocariz, J. Guitonny, G. C. Pandey, D. Fournier, and A. C. Boccara, “*Thermal diffusivity of anisotropic materials by photothermal methods,*” *J. Appl. Phys.* **79**, 3984 (1996).

- [38] M. Soltanolkotabi and R. Gupta, "Photothermal phase-shift spectroscopy in a flowing medium: experiment," *Appl. Opt.* **37**, 7137 (1998).
- [39] A. Mathew, "Optical absorption studies in ion implanted and amorphous semiconductors - Investigations in some tetrahedrally co-ordinated and chalcogenide materials," Thesis of Doctor, Cochin - India (2004).
- [40] A. Salazar, A. Sanchez-Lavega, and J. Fernandez, "Thermal diffusivity measurements in solids by the "mirage" technique: Experimental results," *J. Appl. Phys.* **69**, 1216 (1991).
- [41] U. C. Archiopoli, N. Mingolo, and O. E. Martinez, "Two-dimensional imaging of thermal diffusivity in metals by scanning photodeflection detection," *J. Appl. Phys.* **107**, 023520 (2010).
- [42] M. S. Moorhead, "Estimating the Thermal Properties of Thin Film and Multilayer Structures Using Photothermal Deflection Spectroscopy," Thesis of Doctor, Cornell (2009).
- [43] H. Vargas, L.C.M. Miranda, "Photothermal techniques applied to thermophysical properties measurements (plenary)," *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 794 (2003).
- [44] J. Zhao, J. Shen, and C. Hu, "Continuous-wave photothermal deflection spectroscopy with fundamental and harmonic responses," *Opt. Lett.* **27**, 1755 (2002).
- [45] A. Salazar and A. S. Lavega, "Thermal diffusivity measurements using linear relations from photothermal wave experiments," *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 2896 (1994).
- [46] J. H. Rohling; J. Shen; J. Zhou and C. E. Gu, "Probe beam size effect on the measurement of the distance between the probe beam and the sample in photothermal deflection," *Opt. Lett.* **31**, 44 (2006).
- [47] M. A. Schweitzer and J. F. Power, "Optical Depth Profiling of Thin Films by Impulse Mirage Effect Spectroscopy. Part II: Measurements Using Wide-Band Modulated Excitation," *Appl. Spect.* **48**, 1076 (1994).
- [48] J. Zhao, J. Shen, C. Hu, J. Zhou, and M. L. Baesso, "Time-resolved, photothermal-deflection spectrometry with step optical excitation," *J. Opt. Soc. Am. B* **21**, 1065 (2004).

- [49] J. Zhou, J. Zhao, J. Shen, and M. L. Baesso, “*Time-resolved, photothermal-deflection spectrometry with step optical excitation: experiments,*” *J. Opt. Soc. Am. B* **22**, 2409 (2005).
- [50] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy* (John Wiley & Sons, 1980).
- [51] G. V. B. Lukasiewicz, “*Modelo teórico das técnicas de lente térmica e espelho térmico com acoplamento térmico Amostra-Fluido,*” Dissertação de Mestrado, UEM (2011).
- [52] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, (Prentice Hall, 1995).
- [53] E. Butkov, *Física Matemática*, (Granabara Dois S. A., Rio de Janeiro, 1978).
- [54] L. C. Malacarne, N. G. C. Astrath, G. V. B. Lukasiewicz, E. K. Lenzi, M. L. Baesso, and S. E. Bialkowski, “*Time-Resolved Thermal Lens and Thermal Mirror Spectroscopy with Sample Fluid Heat Coupling: A Complete Model for Material Characterization,*” *Appl. Spect.* **65**, 99 (2011).
- [55] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th ed.* (CRC, Cleveland, 1977).
- [56] N. G. C. Astrath, F. B. G. Astrath, J. Shen, J. Zhou, C. E. Gu, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, A. C. Bento, and M. L. Baesso, “*Top-hat cw laser induced thermal mirror: a complete model for material characterization,*” *Appl. Phys. B.* **94**, 473 (2009).
- [57] G. A. Santarine e A. C. M. Stein-Barana, “*Visualização e caracterização de campos ultra-sônicos via óptica de schlieren,*” <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702000000100012>. [Online] Abril 03, 2000. [Cited: Julho 10, 2012.] [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-46702000000100012&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702000000100012&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt). ISSN 0100-4670.
- [58] M. Z. Silva, F. Lepoutre, and P. Korpiun, “*The influence of mass diffusion on the photothermal signals detected via the mirage effect: I. Theory,*” *J. Phys. Condens. Matter* **7**, 9385 (1995).
- [59] J. M. Rosolen, “*Efeito Mirage aplicado a eletroquímica,*” Dissertação de Mestrado, UNICAMP (1991).
- [60] J. H. Rohling, J. Shen, J. Zhou, C. E. Gu, A. N. Medina, and M. L. Baesso, “*Application of the diffraction theory for photothermal deflection to the measurement of the temperature coefficient of the refractive index of a binary gas mixture,*” *J. Appl. Phys.* **99**, 103107 (2006).

- [61] J. H. Rohling, J. Shen, C. Wang, J. Zhou, and C. E. Gu, “*Determination of binary diffusion coefficients of gases using photothermal deflection technique,*” *Appl. Phys. B.* **87**, 355 (2007).
- [62] Melles Griot, *User's Manual - SpotOn Analog USB*, (Carlsbad, 2007).
- [63] D. Fournier, A. C. Boccara, and J. Badoz, “*Photothermal deflection Fourier transform spectroscopy: a tool for high-sensitivity absorption and dichroism measurements,*” *Appl. Opt.* **21**, 74 (1982).
- [64] B. R. Weinberger, C. B. Roxlo, S. Etemad, G. L. Baker, and J. Orenstein, “*Optical Absorption in Polyacetylene: A Direct Measurement Using Photothermal Deflection Spectroscopy,*” *Phys. Rev. Lett.* **53**, 86 (1984).
- [65] N. A. George, “*Photoacoustic and Photothermal Deflection Studies on Certain Selected Photonic Materials,*” Thesis of Doctor (Cochin, India, 2001).
- [66] W. A. McGahan and K. D. Cole, “*Solutions of the heat conduction equation in multilayers for photothermal deflection experiments,*” *J. Appl. Phys.* **72**, 1362 (1992).
- [67] J. Rantala, L. Wei, P. K. Kuo, J. Jaarinen, M. Luukkala, and R. L. Thomas, “*Determination of thermal diffusivity of low-diffusivity materials using the mirage method with multiparameter fitting,*” *J. Appl. Phys.* **73**, 2714 (1993).
- [68] T. H. Jamieson, “*Thermal effects in optical systems,*” *Opt. Eng.* **20**, 156 (1981).
- [69] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics* (Pentice Hall, New Jersey, 1999).
- [70] E. Capelas de Oliveira e J. Vaz, *Equações diferenciais, teorema dos resíduos e as transformadas integrais* (SBMAC, São Carlos, 2008).

# Apêndice A

## Cálculo do Desvio do Feixe

O índice de refração de um meio é dado pela relação entre a velocidade da luz no vácuo ( $c$ ) e a velocidade da luz no meio em questão ( $v$ ). Em regiões com índices de refração mais baixos ( $n \approx 1$ ) a luz tem velocidade maior, ou seja, próximo a velocidade da luz no vácuo. Essa relação pode ser descrita por  $n = c/v$ . A velocidade de propagação da luz em um meio material depende de sua frequência por  $v = \lambda f$ , em que  $\lambda$  é comprimento de onda em  $m$  e,  $f$  é a frequência da onda em Hz. Assim, dependendo do comprimento de onda utilizado, teremos valores diferentes para a velocidade com que o feixe se desloca no meio, conseqüentemente, um desvio maior ou menor do feixe que o atravessa.

A distribuição de temperatura no fluido da origem a um índice de refração que varia espacialmente, e pode ser representado por

$$n_f(\vec{r}, z, t) = n_{f0} + \Delta n_f(\vec{r}, z, t), \quad (\text{A.1})$$

em que  $n_f$  é o índice de refração do fluido e,  $n_{f0}$  é o índice de refração do fluido a temperatura ambiente. Expandido o último termo teremos

$$\Delta n_f(\vec{r}, z, t) = n_{f0} + \left. \frac{dn_f}{dT} \right|_{T_{\text{ambiente}}} T_f(\vec{r}, z, t) + \dots \quad (\text{A.2})$$

O desvio do feixe pode ser calculado com base na geometria da Fig. A.1, onde consideramos  $d\vec{l}$  um incremento no caminho do feixe,  $\phi$  o ângulo de incidência,  $\delta\phi$  o incremento ao ângulo de incidência após a deflexão,  $\vec{\nabla}n_f$ , o gradiente do índice de refração,  $n_f$ , o índice de refração do fluido, e  $\delta n_f$ , o incremento ao índice de refração no percurso do feixe de prova.

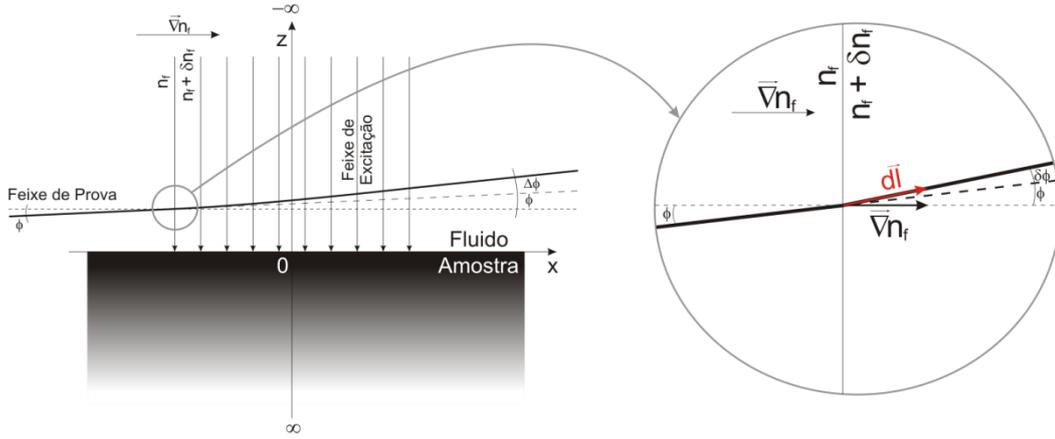


Figura A.1 - Ilustração da deflexão do feixe de prova e definição de parâmetros abordados no texto.

Aplicando-se a *Lei de Snell* teremos

$$n_f \text{ sen } (\phi) = (n_f + \delta n_f) \text{ sen } (\phi + \delta\phi), \quad (\text{A.3})$$

porém, como  $\delta\phi$  e  $\delta n_f$  são muito pequenos ( $\delta\phi$  e  $\delta n_f \approx 0$ ), teremos que

$$\delta\phi = -\frac{\delta n_f \text{ sen } \phi}{n_f \cos \phi}. \quad (\text{A.4})$$

Mas  $\delta n_f$  pode ser escrito como

$$\delta n_f = \vec{\nabla} n_f \cdot d\vec{l} = |\vec{\nabla} n_f| |d\vec{l}| \cos(\phi + \delta\phi), \quad (\text{A.5})$$

substituindo (A.5) em (A.4), teremos

$$\delta\phi = -\frac{1}{n_f} |\vec{\nabla} n_f| |d\vec{l}| \text{ sen } \phi, \quad (\text{A.6})$$

que pode ser representado por

$$\delta\vec{\phi} = -\frac{1}{n_f} \vec{\nabla} n_f \times d\vec{l}, \quad (\text{A.7})$$

(a notação vetorial angular,  $\vec{\alpha} = \hat{m}\alpha$ , representa o ângulo de magnitude  $\alpha$ , produzido pela rotação da mão direita sobre o vetor unitário  $\hat{m}$ ) [23]. A deflexão total sofrida pelo feixe de prova é obtida integrando-se a Eq. (A.7) e, usando a Eq. (A.2) teremos [6,23]

$$\Delta\vec{\phi} = -\frac{1}{n_f} \frac{dn_f}{dT} \int_c \vec{\nabla} T_f \times d\vec{l}, \quad (\text{A.8})$$

sendo  $c$  o caminho do feixe de prova. A grandeza  $\Delta\vec{\phi}$ , calculada na Eq. (A.8), pode ser decomposta em duas componentes, a deflexão normal ( $\phi_N$ ) e a transversal ( $\phi_T$ ) a superfície da amostra. A contribuição de cada uma delas é obtida pelo produto vetorial

$$\vec{\nabla} T_f \times d\vec{l} = \left( \frac{\delta T_f}{\delta z} \hat{j} - \frac{\delta T_f}{\delta y} \hat{k} \right) dx. \quad (\text{A.9})$$

Das Eqs.(A.8) e (A.9) obtemos as equações do ângulo de deflexão normal e transversal

$$\phi_N = -\frac{1}{n_f} \frac{dn_f}{dT} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dT_f(x, y, z, t)}{dz} dx \quad (\text{A.10})$$

e

$$\phi_T = \frac{1}{n_f} \frac{dn_f}{dT} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dT_f(x, y, z, t)}{dy} dx. \quad (\text{A.11})$$

Usando a relação matemática [6]

$$\int_{-\infty}^{\infty} T(x, y, z, t) dx = 2 \int_0^{\infty} T(\alpha, z, t) \cos(\alpha y) d\alpha, \quad (\text{A.12})$$

podemos reescrever as Eqs. (A.10) e (A.11) como

$$\phi_N(y, z, t) = -\frac{2}{n_f} \frac{dn_f}{dT} \int_0^{\infty} \frac{\partial T_f(\alpha, z, t)}{\partial z} \cos(\alpha y) d\alpha \quad (\text{A.13})$$

e

$$\phi_T(y, z, t) = -\frac{2}{n_f} \frac{dn_f}{dT} \int_0^{\infty} T_f(\alpha, z, t) \text{sen}(\alpha y) \alpha d\alpha, \quad (\text{A.14})$$

em que  $T_f(\alpha, z, t)$  é dado pela equação (3.30).

Essas são as equações que fornecem o ângulo de deflexão do feixe de prova, na direção normal ( $\phi_N$ ) e transversal ( $\phi_T$ ), quando este atravessa um gradiente de índice de refração.

# Apêndice B

## Simulação do Sinal de Deflexão Normal

Neste apêndice será feita uma comparação entre os resultados obtidos de algumas simulações para o sinal de normal sem dimensão, Eq. (3.42), com o sinal normal tomando a média dos ângulos de deflexão, Eq. (3.50). A idéia é verificar os limites dos raios dos feixes de prova e excitação, e da distância entre o feixe de prova e a amostra que podemos utilizar experimentalmente, para criar uma região onde o erro experimental devido a essas dimensões seja minimizado. As simulações foram realizadas utilizando como amostra teste aço inox e ar como fluido. As propriedades térmicas destes materiais são mostradas na Tabela VII.

Tabela VII: Parâmetros usados nas simulações. <sup>a</sup>Ref. [55].

Amostra	$i$	$D_i$ ( $m^2/s$ )	$\rho_i c_{pi}$ ( $J/m^3 K$ )
Aço Inox <sup>a</sup>	$s$	$4,07 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^{-6}$
Ar <sup>a</sup>	$f$	$2,2 \times 10^{-5}$	1186

As simulações foram realizadas no software Wolfran Mathematica. Nos gráficos, as legendas são compostas por vários termos que definem o modelo utilizado e, a distância do feixe de prova à superfície da amostra ou, a medida do raio de excitação. Em cada gráfico será mencionado qual o parâmetro utilizado. A sigla MI refere-se ao Modelo Ideal, equação (3.42), e MM ao Modelo com Média, equação (3.50), onde o feixe é modelado como um conjunto de raios e toma-se a média da deflexão destes para o sinal de deslocamento.

Em todas as simulações manteremos  $L = 0,5m$  e  $t = 200ms$ . O sinal de deslocamento normal apresenta valores negativos, mas isso é devido a orientação adotada para o eixo z, como pode ser observado na Fig. 3.5. Desta forma, o deslocamento do feixe é no sentido de se afastar da superfície da amostra.

## B.1 Simulação Variando o Parâmetro $h$

Nesta primeira simulação os valores do raio de excitação e de prova foram fixados em  $\omega_{0e} = 500\mu m$  e  $\omega_{0p} = 70\mu m$ , respectivamente. Para  $h$  foi estabelecido os seguintes valores:  $130\mu m$ ,  $150\mu m$ ,  $200\mu m$ ,  $300\mu m$ ,  $500\mu m$  e  $700\mu m$ , como apresentado na Fig. B.1. Nesta figura a legenda apresenta o modelo utilizado e os valores de  $h$ .

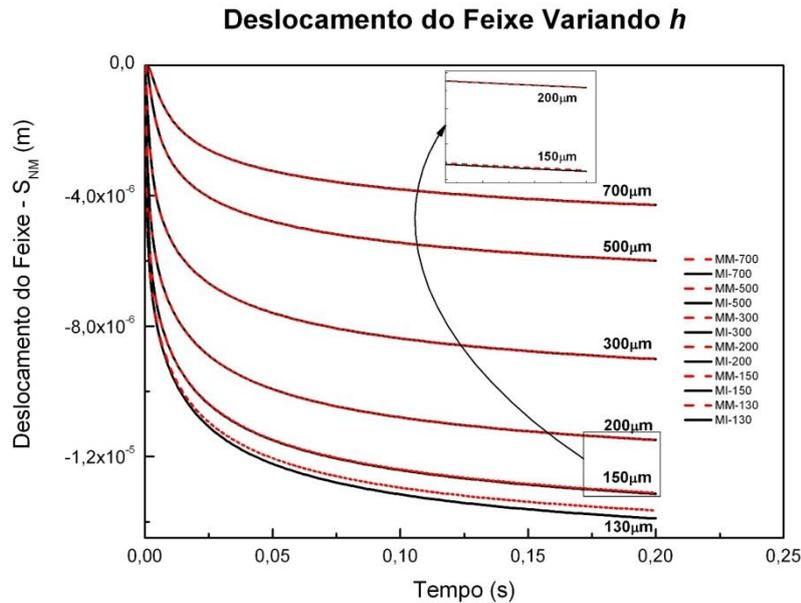


Figura B.1 – Gráfico do deslocamento do feixe de prova em função do tempo para várias distâncias  $h$ , representadas pelos números ao lado das siglas na legenda.

Analisando o gráfico, verificamos que para  $h < 200\mu m$  o MM apresenta-se deslocado em relação ao MI.

## B.2 Simulação Variando o Raio de Excitação

Na segunda simulação a distância  $h$  e o raio de prova foram fixados em  $h = 200\mu m$  e  $\omega_{0p} = 70\mu m$ , respectivamente. Para o raio de excitação foi estabelecido os seguintes valores:  $300\mu m$ ,  $500\mu m$ ,  $700\mu m$  e  $900\mu m$ , como pode ser observado na Fig. B.2. Nesta figura os números da legenda representam o raio de excitação.

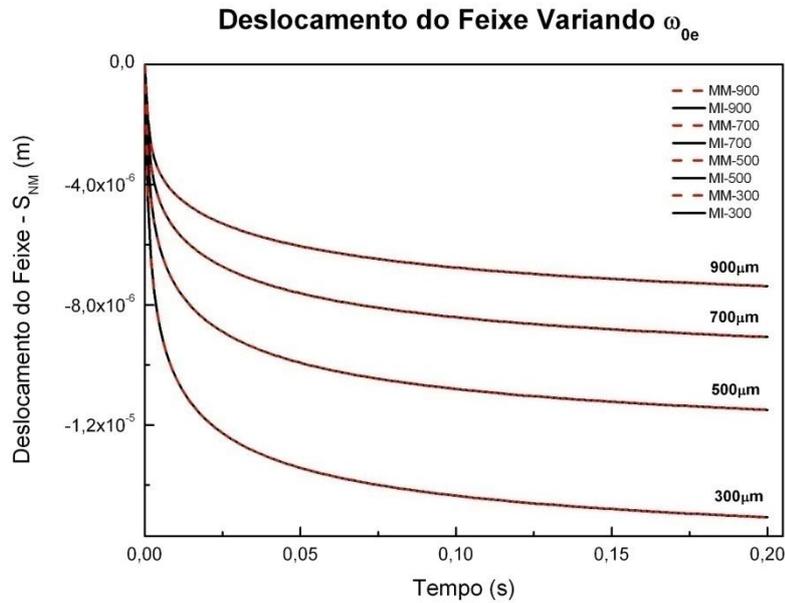


Figura B.2 - Gráfico do deslocamento do feixe de prova em função do tempo para várias medidas do raio de excitação ( $\omega_{0e}$ ), representado pelos números ao lado das siglas na legenda.

Podemos observar que o MM se ajustam perfeitamente ao MI para qualquer valor do raio de excitação.

### B.3 Simulação Variando o Raio de Prova

Nesta última simulação o raio de excitação foi fixado em  $\omega_{0e} = 600\mu m$ . Os dois modelos serão analisados para dois valores do raio do feixe de prova:  $70\mu m$  e  $110\mu m$ . Para isso, será feita a simulação de cada raio em três posições diferentes:  $h = 200\mu m$ ,  $h = 400\mu m$  e  $h = 600\mu m$ . Na Fig. B.3,  $\omega_{0p} = 70\mu m$ , o MM se ajusta perfeitamente ao MI em todas as posições.

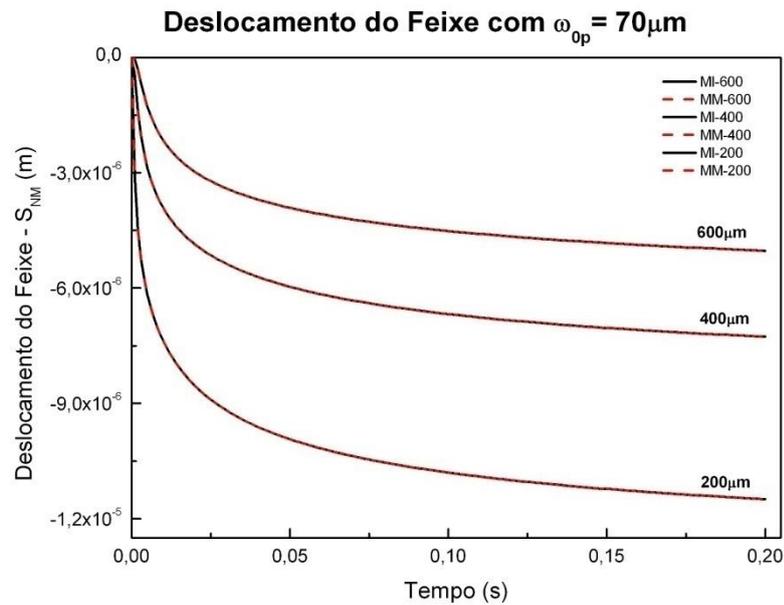


Figura B.3 - Gráfico do deslocamento do feixe de prova em função do tempo para algumas distâncias  $h$  do feixe à superfície da amostra.  $\omega_{0p} = 70\mu m$ . Os números ao lado das siglas representam a distância  $h$  entre o feixe e a superfície da amostra.

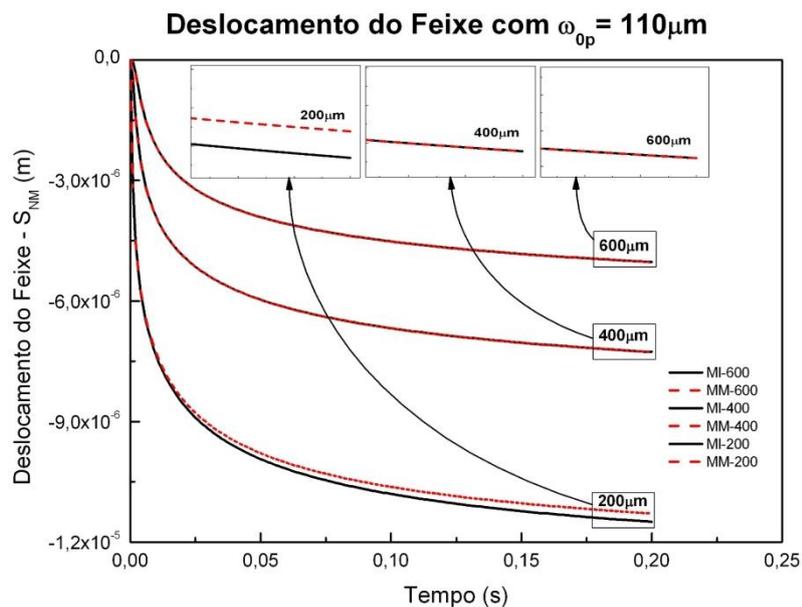


Figura B.4 - Gráfico do deslocamento do feixe de prova em função do tempo para algumas distâncias  $h$  do feixe à superfície da amostra.  $\omega_{0p} = 110\mu m$ . Os números ao lado das siglas representam a distância  $h$  entre o feixe e a superfície da amostra.

Na Fig. B.4,  $\omega_{0p} = 110\mu m$ , observamos que MM não se ajusta ao MI quando o feixe de prova está muito próximo da superfície da amostra,  $h = 200\mu m$ .

Por meio das simulações realizadas podemos concluir que o modelo MM se ajusta perfeitamente ao modelo MI para distâncias  $h \geq 200\mu m$  quando utilizamos como raio de prova  $\omega_{0p} = 70\mu m$ .

Quando alteramos o raio do feixe de excitação notamos que o modelo MM se ajusta perfeitamente para todos os valores utilizados. Entretanto, uma atenção especial deve ser dada com relação a magnitude do sinal, quanto menor o raio de excitação, maior será o sinal medido, conseqüentemente, quando for interessante, podemos reduzir a potência e o raio de excitação sem que haja grandes alterações na magnitude do sinal, porém, quanto menor o raio, maior será a dificuldade de alinhar o sistema, assim, utilizaremos o seguinte intervalo,  $500\mu m \leq \omega_{0e} \leq 700\mu m$ .

Variando o raio do feixe de prova, constatamos que o modelo MM se ajusta perfeitamente até  $\omega_{0p} \leq 70\mu m$ , começando a discordar para valores maiores.

Com esses dados chegamos a conclusão que o modelo MM pode ser utilizado para ajustar os dados experimentais, entretanto, devemos manter os parâmetros geométricos experimentais dentro da faixa estabelecida, caso contrário, os valores obtidos para os parâmetros físicos medidos talvez não representem a realidade.

# Apêndice C

## Programa para Aquisição do Sinal de Efeito Miragem

Foi desenvolvido um programa que controla os equipamentos e lê os dados do osciloscópio. A tela de trabalho deste programa é apresentada na Fig. C.1.

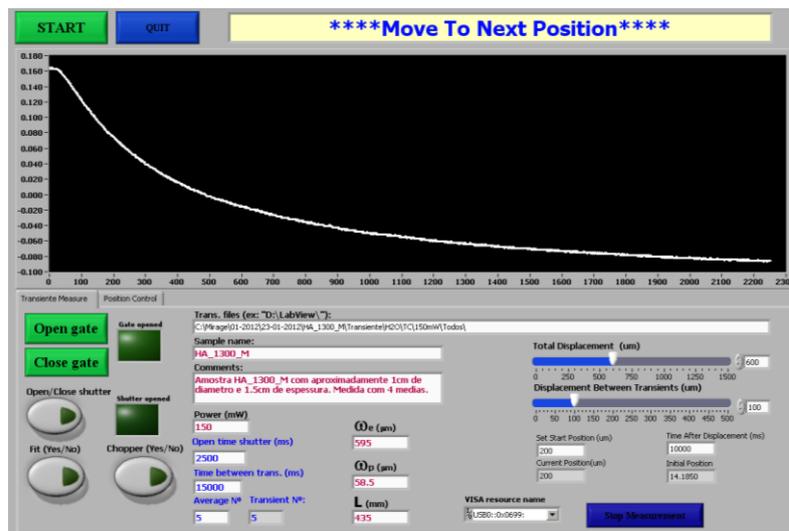


Figura C.1 - Tela do programa desenvolvido para medidas de transientes do efeito miragem.

Com este programa podemos: Mover a amostra no eixo  $z$ , variando a distância  $h$ , e a posição do feixe de excitação no eixo  $y$ , maximizando o sinal de deflexão normal; Definir qual o tempo de abertura do obturador, ou seja, a duração do transiente; Definir o tempo entre cada transiente, ajustando de modo que o tempo seja suficiente para que a amostra relaxe termicamente entre um pulso e outro do feixe de excitação, assim, o calor gerado entre uma medida e outra não é acumulado; Definir o número de médias para cada transiente; E estipular quantos transientes serão realizados e suas devidas posições, ou seja, qual o valor de  $h$  para cada um deles.

Ele trabalha de forma automática, fazendo o número de médias solicitado na posição desejada e, ao concluir, desloca a amostra para próxima posição e inicia a nova medida. No final da sequência a amostra retorna para a posição inicial para que seja alterada a potência de excitação ou, para que a amostra seja substituída.

# Apêndice D

## Efeito Miragem em Função da Frequência

No Efeito Miragem um dos principais parâmetros necessário para medidas quantitativas das propriedades da amostra, é a medida da distância entre o feixe de prova e a superfície da amostra ( $h$ ). Vários artigos relatam a dificuldade de se obter essa medida, J. H. Rohling e coautores [46] apresentam um método para se obter esse parâmetro por meio de medidas em função da frequência, mas o tratamento unidimensional utilizado não pode ser aplicado a todas as amostras, como mencionamos anteriormente.

Nossa montagem foi preparada de forma que seja possível realizar medidas em função da frequência e tempo sem a necessidade de grandes alterações durante o processo de medida.

### D.1 Montagem Experimental

A Fig. D.1 representa o arranjo experimental no modo da frequência utilizado para medir  $h$ . Nesta montagem mantemos todos os componentes da técnica para medidas em função do tempo, com exceção do osciloscópio e obturador mecânico, que permanecem em suas posições iniciais, porém, desligados. Estes foram substituídos por: um amplificador sintonizado (Lock-in) modelo SR830 DSP da marca Stanford Research Systems, conectado ao microcomputador por meio da porta serial para transferência de dados; e por um modulador mecânico (chopper) da marca Thorlabs, modelo MC2000, que contém uma pá que gira de maneira estável gerando um sinal de referência na frequência de modulação ( $20Hz$  à  $1KHz$ ) que alimenta o canal de referência do amplificador sintonizado, este conectado ao microcomputador por meio de uma porta USB.

Na medida da distância do feixe de prova a superfície da amostra, é necessário que o feixe de excitação tenha um raio  $\omega_{0e} = 2,5cm$  na amostra [46], para isso foi mantido apenas as lentes L2 e L3 no caminho do feixe de excitação, como mostra a Fig. D.1.

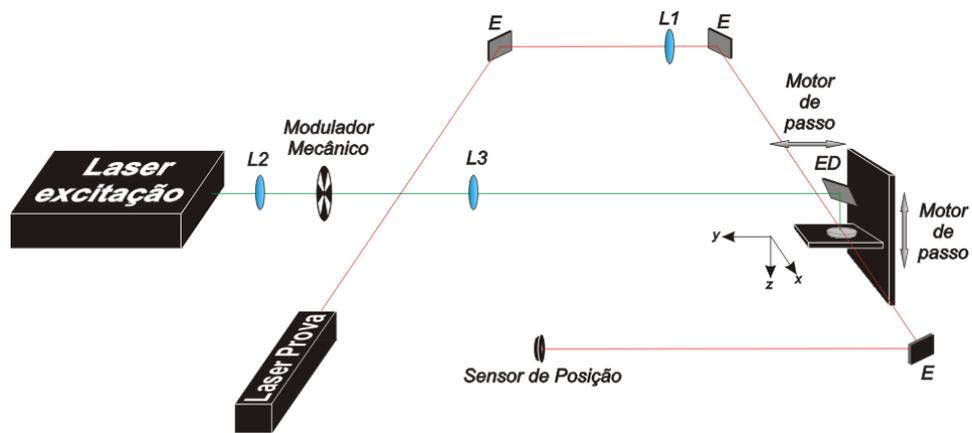


Figura D.1 – Esquema da configuração experimental para técnica de efeito miragem em função da frequência.

O sensor de posição agora é conectado ao amplificador por um cabo coaxial (conector BNC), e ao microcomputador por meio da porta USB.

Um programa foi desenvolvido para adquirir o sinal enviado pelo amplificador e controlar os demais equipamentos, Fig. D.2. Desta forma é possível controlar: a frequência de modulação do feixe de excitação por meio de uma conexão USB; adquirir o sinal do amplificador pela porta serial; controlar o translador utilizado para variar a distância  $h$  entre o feixe de prova e a amostra, e o segundo translador que desloca o espelho ED de forma a coincidir o centro do feixe de excitação com o centro do feixe de prova ( $y = 0$ ).

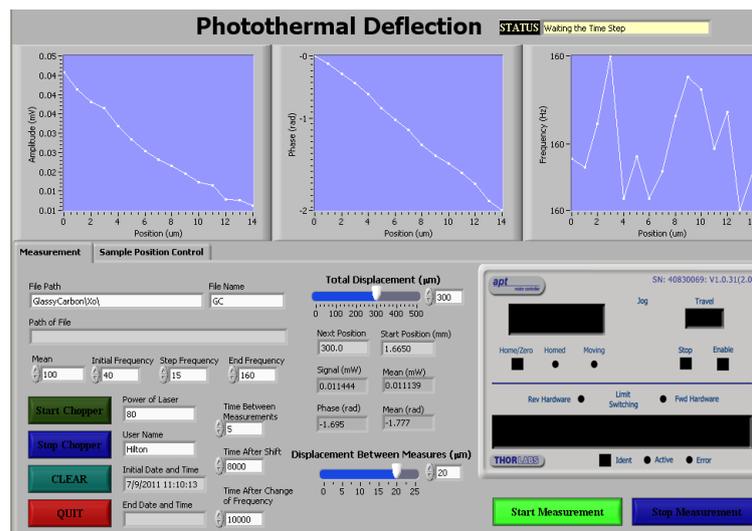


Figura D.2 – Tela do programa desenvolvido para medidas em função da frequência.

O deslocamento do feixe de excitação também é amplamente utilizado [7,23-24,66-67], é conhecido como Método de Varredura Transversa (Transverse Scan

Method). Nele a posição  $y$  do feixe de excitação é a variável. Medidas da componente normal, Eq. (3.39), Fig. D.3, e da componente transversal, Eq. (3.40), Fig. D.4, podem ser realizadas.

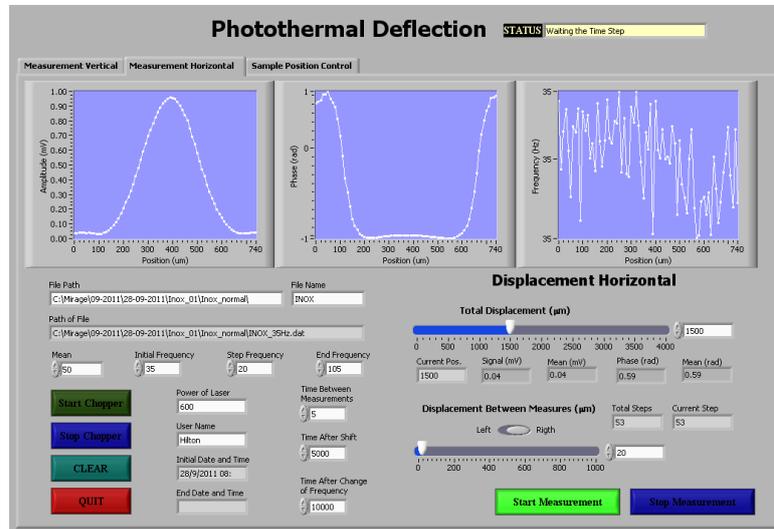


Figura D.3 - Tela do programa desenvolvido para medidas do deslocamento normal em função da frequência.

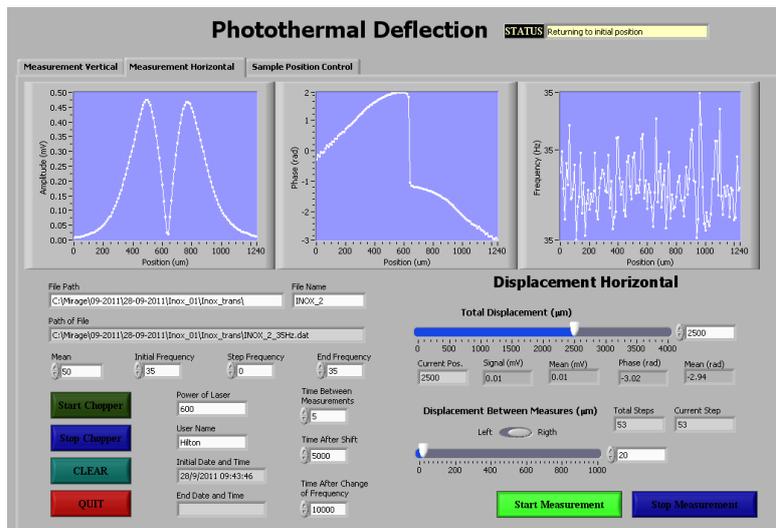


Figura D.4 - Tela do programa desenvolvido para medidas do deslocamento transversal em função da frequência.

Neste programa é possível realizar medidas do sinal e da fase variando a frequência em uma posição fixa da amostra e do feixe de excitação, ou mantendo uma dada frequência e variando a posição  $y$  do feixe de excitação, Figs. D.3 e D.4. Também é possível manter a frequência e variar a distância  $h$  entre o feixe de prova e a superfície da amostra, Fig. D.2.

## D.2 Medindo $h$ – Método da Frequência

A medida da distância entre o feixe de prova e a amostra ( $h$ ), como relata J. H. Rohling e coautores [46], é feita definindo-se uma posição inicial ( $h_0$ ), desconhecida, para iniciar o processo de medida. Em seguida, fixa-se uma frequência inicial de modulação ( $30\text{Hz}$  à  $70\text{Hz}$ ) e faz-se a medida do sinal e da fase variando o parâmetro ( $h$ ), partindo de  $h_0$  até  $h = h_0 + h'$ , onde  $h'$  é um valor que vai de  $0 \leq h' \leq 300\mu\text{m}$ , ele representa a distância movida pelo translador a partir de  $h_0$  até o ponto em que a medida está sendo realizada, esse deslocamento é feito em intervalos de distância (passos) entre cada ponto medido, esses passos podem variar de  $10\mu\text{m}$  à  $30\mu\text{m}$ . Ao concluir a sequência de medidas, a amostra retorna ao ponto inicial  $h_0$  e a frequência de modulação é alterada para que se inicie uma nova medida. A frequência de modulação final está entre  $110\text{Hz}$  à  $160\text{Hz}$ , com um passo que pode variar de  $5\text{Hz}$  à  $30\text{Hz}$ .

Dessa forma, teremos um número de medidas igual ao número de frequências escolhidas, para o sinal e fase. Esses dados foram exportados para o software Origin 7.5, onde foi feito o ajuste de cada medida segundo as Eqs. (D.1) para o sinal

$$A(h, f) = C(h_0, f) e^{\left\{ \frac{h'}{\mu_f} \right\}}, \quad (\text{D.1})$$

e (D.2) para a fase

$$\varphi(h, f) = E(h_0, f) - \frac{h'}{\mu_f}. \quad (\text{D.2})$$

$A(h, f)$  é a amplitude do sinal em *volts*,  $\varphi(h, f)$  é a fase em *rad*,  $C$  e  $E$  são constantes,  $h'$  é a distância em metros da posição inicial  $h_0$ ,  $\mu_f = (D_f/\pi f)^{1/2}$  é o comprimento de difusão térmica em *m*,  $D_f$  a difusividade do fluido em  $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ , e  $f$  a frequência em *Hz*.

As Figs. D.5 e D.6 apresentam os ajustes realizados nas medidas do sinal e da fase para a amostra de carbono vítreo utilizando como fluido o ar e frequência de modulação de  $100\text{Hz}$ . Dos ajustes obtemos os valores de  $C(h_0, f)$ ,  $E(h_0, f)$  e  $\mu_f$ , para cada frequência. Com os valores de  $\mu_f$  determinamos os valores de  $D_f$  para cada medida, como os apresentados nas figuras.

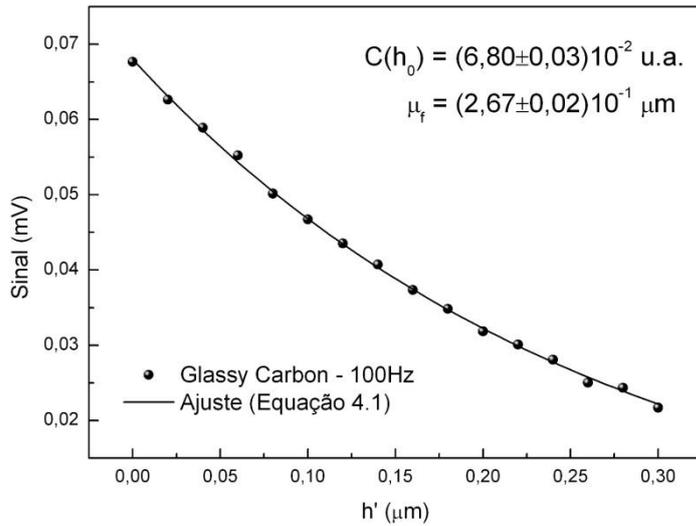


Figura D.5 – Gráfico do sinal de deflexão em função da posição para a amostra de carbono vítreo e ajuste dos dados pela Eq. D.1, excitação modulada em 100Hz.

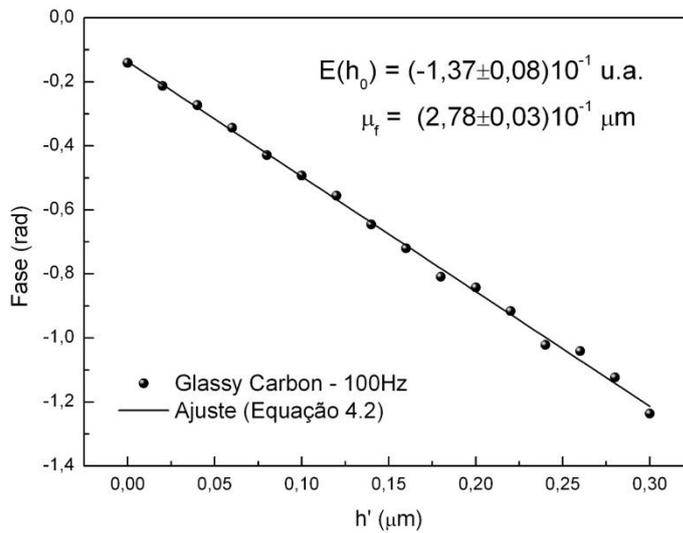


Figura D.6 – Gráfico da fase de deflexão em função da posição para a amostra de carbono vítreo e ajuste dos dados pela Eq. D.2, excitação modulada em 100Hz.

Resta agora, montar os gráficos de  $C(z_0, f)$  e  $E(z_0, f)$  em função da frequência, e ajustá-los com as Eqs. (D.3)

$$C(h_0, f) = \frac{B}{\sqrt{D_f}} e^{\left(-\sqrt{\frac{\pi f}{D_f}} h_0\right)}, \quad (\text{D.3})$$

e (D.4)

$$E(h_0, f) = \frac{\pi}{2} - \sqrt{\frac{\pi f}{D_f}} h_0, \quad (\text{D.4})$$

respectivamente, sendo  $B$  uma constante. A partir deste ajuste obteremos o valor de  $h_0$ , distância entre o feixe de prova e a superfície da amostra, e da difusividade do fluido, para o sinal, Fig. D.7, e fase, Fig. D.8. Esses valores são apresentados na Tabela VIII.

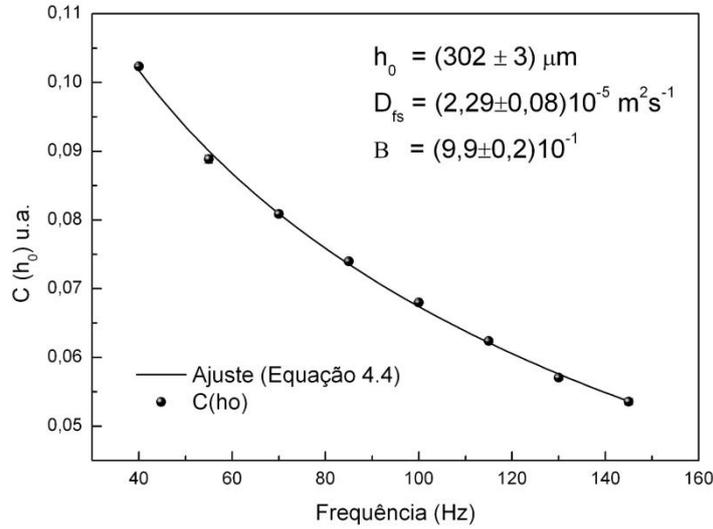


Figura D.7 – Gráfico de  $C(h_0)$  em função da frequência e ajuste dos dados.

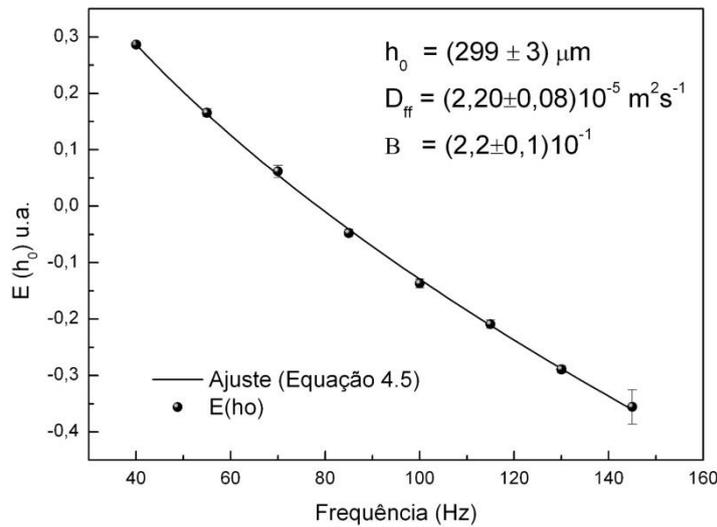


Figura D.8 - Gráfico de  $E(h_0)$  em função da frequência e ajuste dos dados.

Tabela VIII: Valores da distância entre o feixe de prova e a superfície da amostra e da difusividade térmica do fluido, e valor encontrado na literatura. <sup>a</sup>Ref. [55].

Parâmetro	Sinal	Fase	Literatura <sup>a</sup>
Distância $h$ ( $\mu\text{m}$ )	$302 \pm 3$	$299 \pm 3$	
Difusividade do Ar ( $10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$ )	$2,29 \pm 0,08$	$2,20 \pm 0,08$	2,2

O sinal está diretamente relacionado à intensidade do feixe de excitação, assim, são necessários vários testes até encontrar a potência ideal. Tanto que o valor da difusividade do ar por meio da análise da fase concorda perfeitamente com o valor da literatura, enquanto que o obtido por meio do sinal possui um pequeno desvio (Tabela VIII).

Outra dificuldade encontrada está relacionada com a amostra a ser utilizada. J. H. Rohling e coautores [46] utilizaram uma amostra padrão para analisar diferentes fluidos. Em nosso caso, desejamos utilizar diferentes materiais para comprovar o modelo teórico apresentado no Capítulo 3. Quando substituímos a amostra de carbono vítreo pela de aço inox os dados não se ajustam corretamente, comprovando as limitações do modelo unidimensional.

A Fig. D.9 apresenta a montagem experimental completa para medidas em função da frequência e tempo.

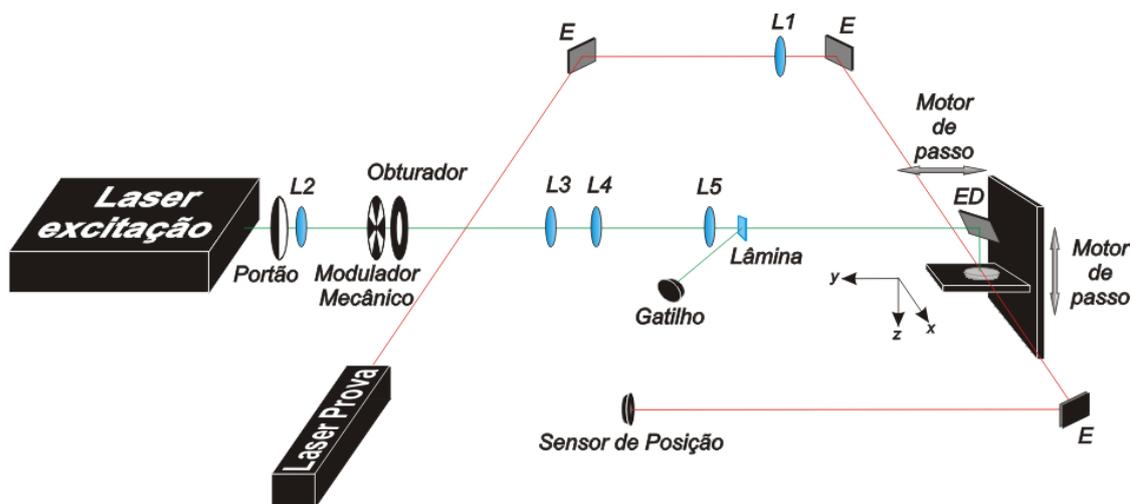


Figura D.9 - Esquema da configuração experimental para técnica de efeito miragem em função da frequência e do tempo.

# Apêndice E

## Variação do Índice de Refração do Ar com a Temperatura

Pequenas variações na temperatura ambiente podem fazer com que o valor de  $\theta$ , Eq. (3.44), sofra alterações devido ao coeficiente térmico do índice de refração, consequentemente, a difusividade medida para a amostra também pode oscilar.

O índice de refração do ar para uma dada temperatura  $T$  e pressão constante de  $760\text{ mmHg}$ , varia com a temperatura por meio da relação [68]

$$n_{ar}(T) - 1 = n_{ar}(15^\circ C) - 1 \left( \frac{1,0549}{1 + 0,00366T} \right), \quad (\text{E.1})$$

em que  $n_{ar}(15^\circ C)$  é o índice de refração do ar para  $T = 15^\circ C$ . O valor de  $n_{ar}(15^\circ C)$  em função do comprimento de onda  $\lambda$  é dado por

$$(n_{ar}(15^\circ C) - 1)10^8 = 83421 + \frac{2406030}{130 - \nu^2} + \frac{15996}{38,9 - \nu^2}, \quad (\text{E.2})$$

sendo  $\nu = \lambda^{-1}$ . O coeficiente térmico do índice de refração  $dn_{ar}/dT$  é obtido pela Eq.(E.1) em conjunto com a Eq. (E.2). A Fig. E.1 apresenta o gráfico de  $dn_{ar}/dT$  em função da temperatura para o feixe de laser de He-Ne ( $\lambda = 632,8\text{nm}$ ).

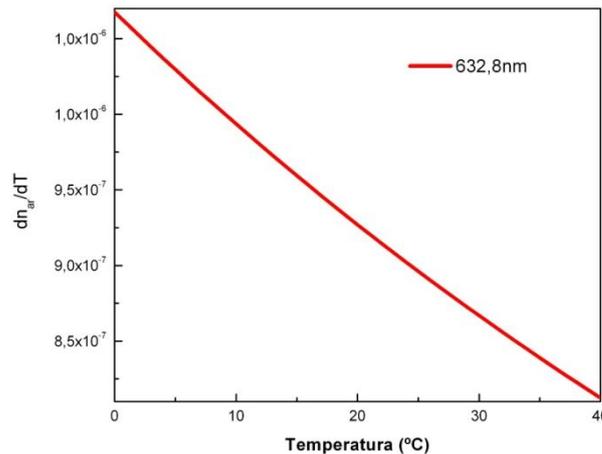
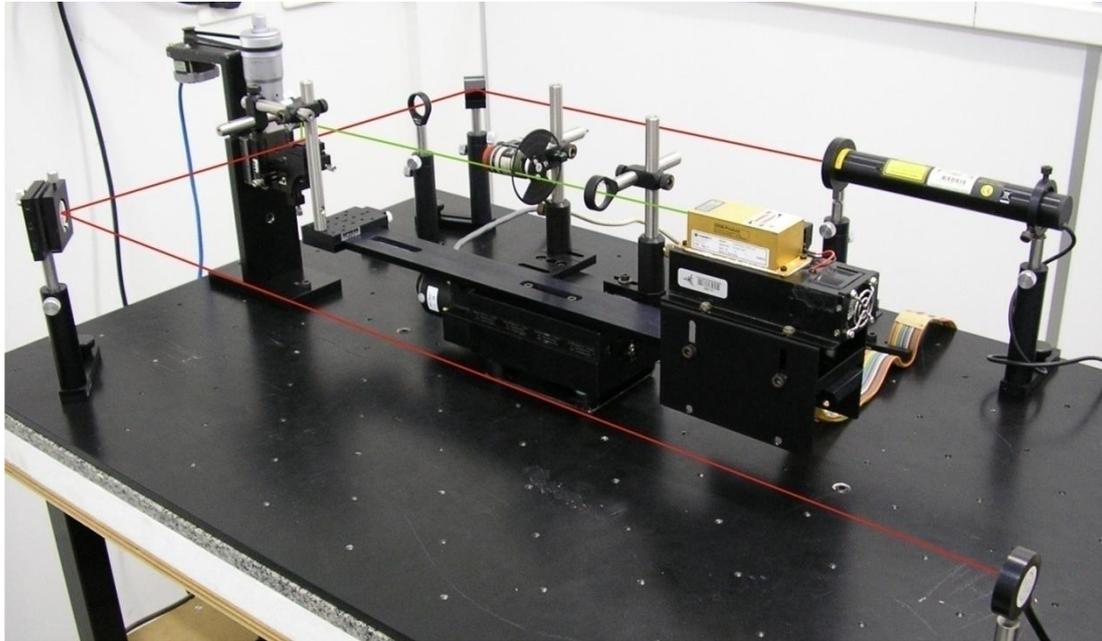


Figura E.1 - Gráfico do  $dn_{ar}/dT$  em função da temperatura  $T$  para o laser de He-Ne.

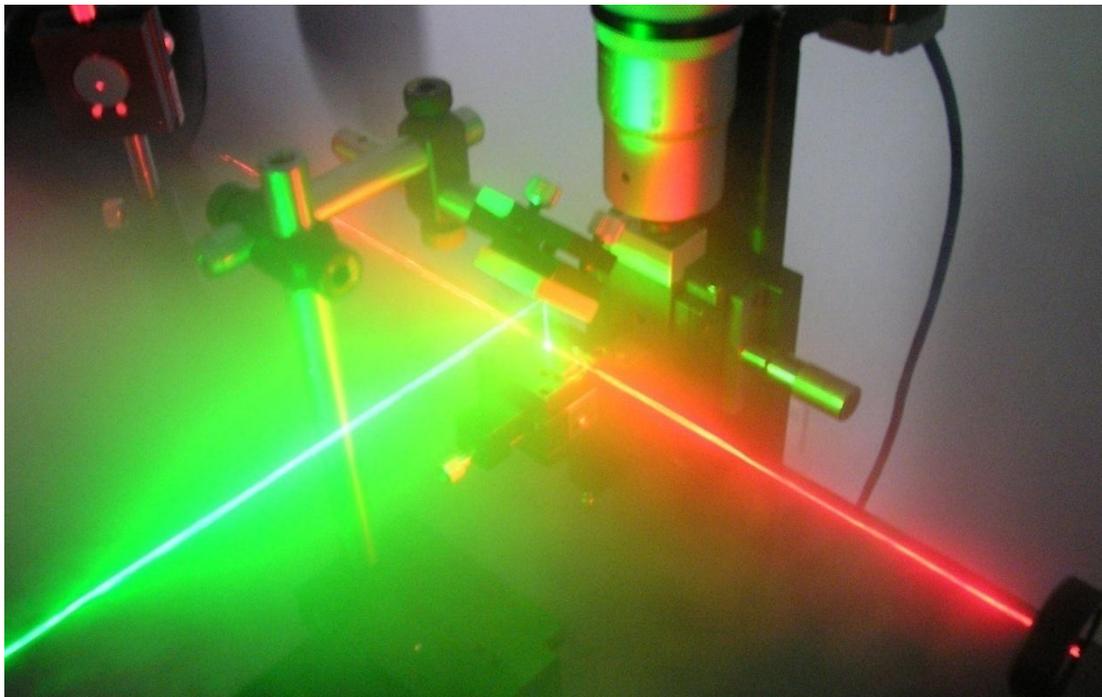
Verificamos que a variação de  $dn_{ar}/dT$  com a temperatura ambiente não é expressiva, mas o controle desta irá favorecer a reprodutibilidade das medidas.

# Apêndice F

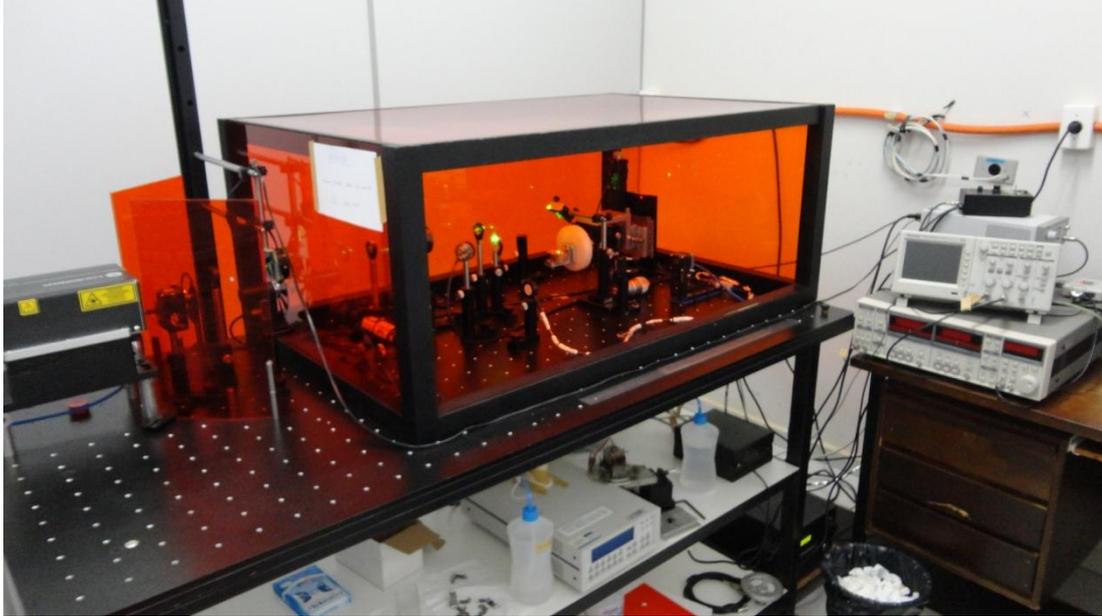
## Fotografias do Aparato Experimental



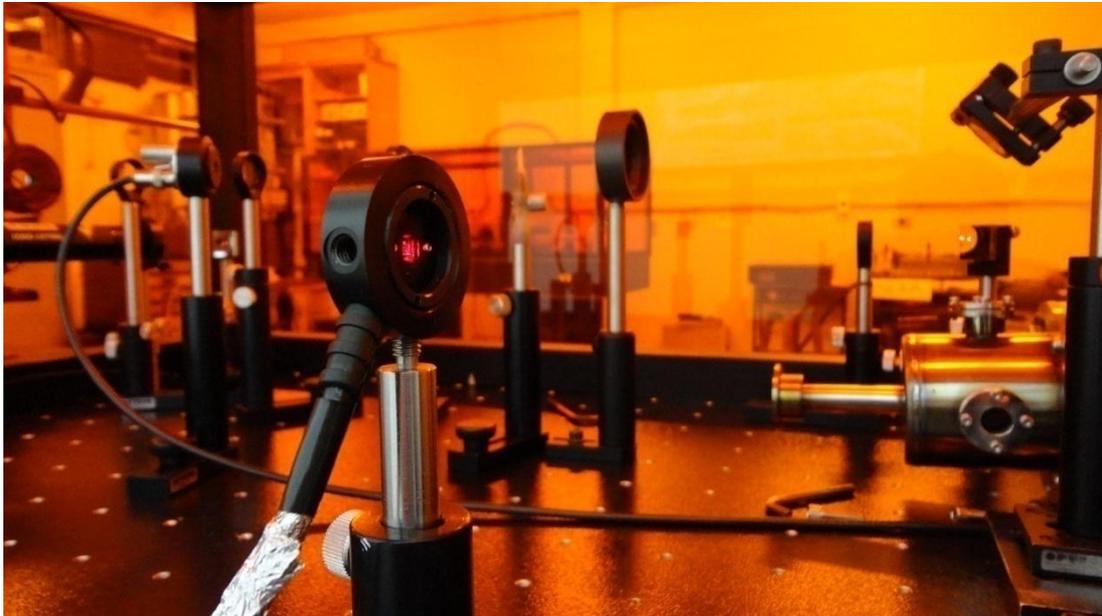
*Figura F.1 – Primeira montagem. Sistema em função da frequência.*



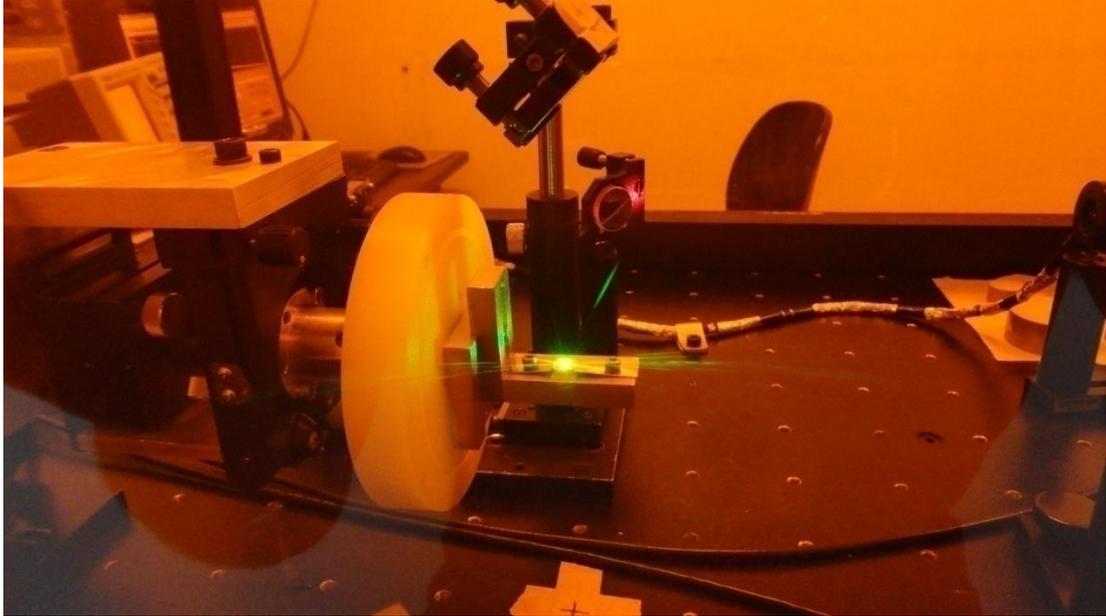
*Figura F.2 – Feixe de excitação e feixe de prova.*



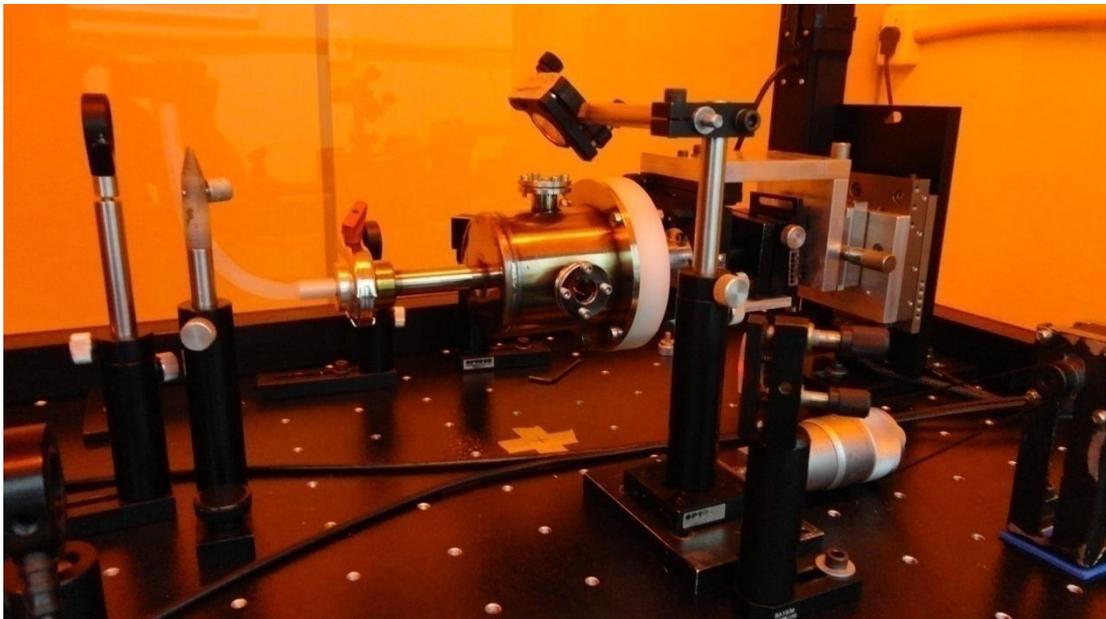
*Figura F.3 – Montagem atual.*



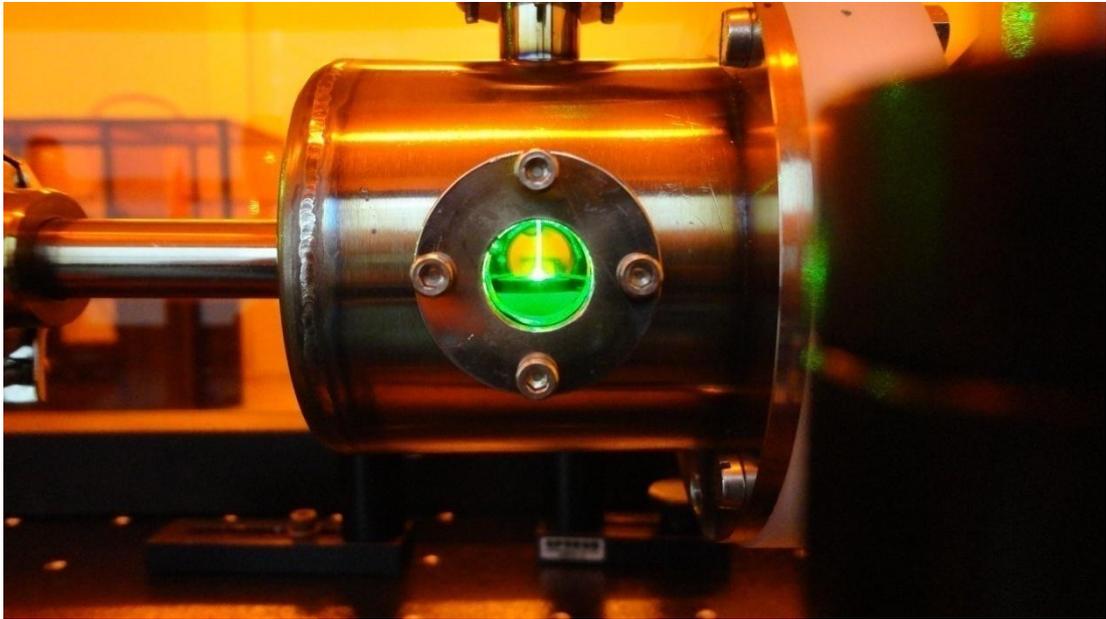
*Figura F.4 – Feixe de prova incidindo sobre o sensor de posição.*



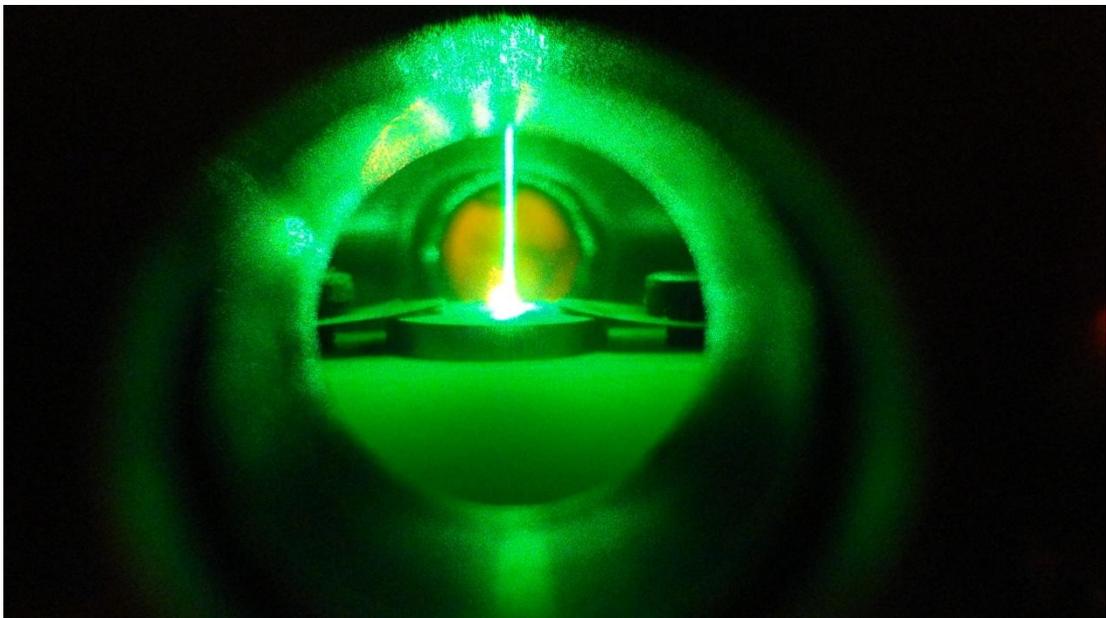
*Figura F.5 – Porta amostra para medidas em ar.*



*Figura F.6 – Porta amostra para medidas em água.*



*Figura F.7 – Porta amostra para medidas em água.*



*Figura F.8 – Amostra sendo excitada em água.*