UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

GUSTAVO VINICIUS BASSI LUKASIEVICZ

EFEITOS DE ACOPLAMENTO TÉRMICO NAS TÉCNICAS DE LENTE TÉRMICA E ESPELHO TÉRMICO

Orientador: Prof. Dr. Luis Carlos Malacarne Coorientador: Prof. Dr. Stephen E. Bialkowski

> MARINGÁ 2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

GUSTAVO VINICIUS BASSI LUKASIEVICZ

EFEITOS DE ACOPLAMENTO TÉRMICO NAS TÉCNICAS DE LENTE TÉRMICA E ESPELHO TÉRMICO

Tese de doutorado apresentada à Universidade Estadual de Maringá para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Luis Carlos Malacarne Coorientador: Prof. Dr. Stephen E. Bialkowski

> MARINGÁ 2014

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

Lukasievicz, Gustavo Vinicius Bassi L954e Efeitos de acoplamento térmico nas técnicas de lente térmica e espelho térmico / Gustavo Vinicius Bassi Lukasievicz. -- Maringá, 2014. 102 f. : il. col., figs., tab. Orientador: Prof. Dr. Luis Carlos Malacarne. Co-orientador: Prof. Dr. Stphen E. Bialkowiski. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2014. 1. Lente térmica. 2. Espelho térmico. 3. Transferência de calor. 4. Método dos elementos finitos I. Malacarne, Luis Carlos, orient. II. Bialkowiski, Stphen E., coorient. III.Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título. CDD 21.ed. 530.412

ECSL-001279

Dedico este trabalho a todos os professores que contribuíram para minha formação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Jorge e Izabel, pelos cuidados, incentivo e amor;

À namorada e amiga Elizandra, pelo carinho, compreensão, paciência e incentivo;

Ao meu orientador, professor Luis Carlos Malacarne, pela motivação e dedicação neste trabalho, pela amizade e pelo exemplo de profissional que é para mim;

Aos professores Nelson G. C. Astrath e Stephen E. Bialkowski, pela amizade e pelas contribuições dedicadas a esta pesquisa;

Ao professor Paulo R. B. Pedreira, pela orientação ao longo da graduação, acompanhando minhas primeiras medidas no laboratório;

Aos professores do grupo, Mauro Luciano Baesso, Antonio Carlos Bento, Antonio Medina Neto, Jurandir Hillmann Rohling e Francielle Sato, pelas conversas, pela amizade e por manterem os laboratórios funcionando;

Aos amigos da pós-graduação em Física, pelas conversas e risadas.

Aos funcionários do DFI-UEM, pela colaboração;

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

Enfim, a todos que contribuíram de uma forma direta ou indireta para a execução deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo teórico e experimental do efeito de acoplamento térmico entre amostra sólida e fluido adjacente nas técnicas de Lente Térmica (LT) e de Espelho Térmico (ET). A equação de difusão de calor é resolvida para obter uma solução semianalítica para a temperatura na amostra e no fluido considerando a excitação laser contínua e a pulsada. A equação termoelástica é utilizada para a obtenção da deformação induzida na superfície da amostra. As soluções para a temperatura e a deformação superficial, considerando amostras com baixa absorção óptica ($A_{e} \leq 100m^{-1}$) e com alta absorção óptica $(A_{\mu} \ge 10^5 m^{-1})$, apresentam ótima concordância com os resultados obtidos por meio de Método de Elementos Finitos (MEF). As soluções são utilizadas para modelar os efeitos de LT e ET, considerando tanto a contribuição da amostra quanto a do fluido. Como resultado, verifica-se que a transferência de calor de uma amostra para o ar não expressa diferença relevante na mudança de fase do feixe de prova quando comparada com a solução sem fluxo de calor, a não ser no caso de amostras extremamente finas. Porém, quando a água é utilizada como fluido circundante à amostra, um efeito significante de mudança de fase surge no feixe de prova devido ao fluido. Resultados experimentais em aço inoxidável imerso em ar e em água são utilizados para demonstrar o potencial da técnica de ET para determinar as propriedades térmicas tanto da amostra quanto do fluido. Uma análise teórica do efeito da forma do pulso laser na técnica de ET é apresentada. Experimentos de ET em vidros ópticos mostram que a técnica é útil na determinação quantitativa da difusividade térmica de materiais com baixa absorção óptica.

Palavras-chave: Lente térmica. Espelho térmico. Transferência de calor. Método dos elementos finitos.

ABSTRACT

This work presents a theoretical and experimental study in Thermal Lens (TL) and Thermal Mirror (TM) techniques by taking sample-fluid heat coupling into account. The heatconduction equation is solved to obtain a semi-analytical solution to the temperature in the sample and in the surrounding fluid in the case of continuous and pulsed laser excitation. The thermoelastic equation is used to obtain the displacement induced on the sample surface. The solutions to the temperature and surface displacement, for samples with low optical absorption $(A_a \le 100m^{-1})$ and high optical absorption $(A_a \ge 10^5 m^{-1})$, are in excellent agreement with the results obtained using Finite Element Method (FEM). The solutions are used to model the TL and TM effects considering the contribution of the sample and the fluid. The heat transfer between the sample and the air coupling fluid does not introduce an important effect over the induced probe beam phase shift when compared to the solution obtained without considering axial heat flux, unless to extremely thin samples. However, when using water as the surrounding fluid, heat coupling led to a significant effect in fluid phase shift. Experimental results using stainless steel in air and water are used to demonstrate the potentiality of the TM technique to determine the thermal properties of both the sample and the fluid. A theoretical analysis of the pulse laser profile in the TM technique is presented. TM experiments performed in optical glasses show that the technique is useful for quantitative determination of the thermal diffusivity of materials with low optical absorption.

Keywords: Thermal lens. Thermal mirror. Heat transfer. Finite element method.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. CONSIDERAÇÕES GERAIS	4
2.1 EFEITO FOTOTÉRMICO	4
2.2 ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA	6
2.3 ESPECTROSCOPIA DE ESPELHO TÉRMICO	8
2.4 PERFIL DE TEMPERATURA	10
2.5 PERFIL DE DESLOCAMENTO	16
2.6 PROPAGAÇÃO DO FEIXE DE PROVA	19
2.7 MÉTODO DOS ELEMENTOS FINITOS	23
3. LENTE TÉRMICA E ESPELHO TÉRMICO EM AMOSTRAS COM BA	AIXA
ABSORÇÃO ÓPTICA	
3.1 PERFIL DE TEMPERATURA	26
3.1.1 Excitação contínua	29
3.1.2 Excitação pulsada	34
3.2 DIFERENÇA DE FASE E INTENSIDADE DO FEIXE	
3.2.1 Excitação contínua	
3.2.1.1 Lente térmica	
3.2.1.2 Espelho térmico	41
3.2.2 Excitação pulsada	43
3.2.2.1 Lente térmica	43
3.2.2.2 Espelho térmico	45
3.3 CONCLUSÃO	47
4. ESPELHO TÉRMICO EM SÓLIDOS OPACOS	48
4.1 PERFIL DE TEMPERATURA	48
4.1.1 Excitação contínua	50
4.1.2 Excitação pulsada	55
4.2 DIFERENÇA DE FASE E INTENSIDADE DO FEIXE	60

4.3 ARRANJO EXPERIMENTAL	64
4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1.1 Aço inoxidável imerso em ar	67
4.1.2 Aço inoxidável imerso em água	69
4.5 CONCLUSÃO	72

5. ANÁLISE DA FORMA DO PULSO LASER NA TÉCNICA DE ESPELHO TÉRMICO

TÉRMICO	
5.1 PERFIL DE TEMPERATURA	
5.2 PERFIL DE DESLOCAMENTO	77
5.3 ARRANJO EXPERIMENTAL	
5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	
5.5 CONCLUSÃO	85
6. CONCLUSÕES	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
TRABALHOS PUBLICADOS	97

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os fenômenos fototérmicos resultam da interação da luz com a matéria e podem causar vários efeitos em sólidos, líquidos e gases [1-4]. Por exemplo, essas interações podem provocar ondas acústicas, induzir o aumento da emissão infravermelho, criar uma deformação superficial em uma amostra sólida, gerar um gradiente do índice de refração, dentre outros fenômenos. As técnicas fototérmicas utilizam desses efeitos para determinar propriedades térmicas, ópticas e mecânicas de materiais.

A espectroscopia de Lente Térmica (LT) [5-8] é uma técnica remota, não destrutiva e de alta sensibilidade para medidas de absorção óptica e de propriedades termo-ópticas de materiais semitransparentes. Essa técnica tem sido aplicada na caracterização de vários materiais como vidros [9-17], cristais [18], polímeros [19-21], óleos [22, 23], biodiesel [24, 25], proteínas [26] e cristais líquidos [27, 28]. No estudo de sólidos, a técnica de LT vêm sendo utilizada principalmente na determinação da difusividade térmica, da eficiência quântica de fluorescência e do coeficiente de variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT).

A espectroscopia de Espelho Térmico (ET) foi recentemente proposta por pesquisadores do Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos (GEFF) da UEM [29-32] para ser utilizada como método complementar à técnica de LT. O ET é uma técnica fototérmica que mede a deformação superficial nanométrica induzida por laser para determinação de propriedades termo-ópticas-estruturais de materiais sólidos, com qualquer coeficiente de absorção óptica. Logo, essa técnica pode ser utilizada na caracterização de materiais semitransparentes, como vidros [33-35] e polímeros [36], bem como na de materiais opacos, como metais [37]. Essa técnica pode ser utilizada para determinação da difusividade térmica, da eficiência quântica de fluorescência e do coeficiente de expansão térmico linear de sólidos.

Nas últimas décadas vêm ocorrendo melhorias contínuas da descrição teórica e do aparato experimental das técnicas fototérmicas [1-4]. Condições de contorno mais realistas e aproximações numéricas, por exemplo, têm possibilitado a modelagem teórica de sistemas mais complexos [38-42], permitindo uma compreensão mais detalhada dos efeitos e contribuindo para o desenvolvimento de novas técnicas de caracterização.

Embora algumas abordagens do efeito de acoplamento térmico entre amostra e fluido já tenham sido desenvolvidas para as técnicas de fotoacústica [43], efeito miragem [44-46] e LT [47], esses modelos, geralmente, descrevem apenas a solução sob excitação modulada, no regime da frequência. De fato, existem poucos trabalhos teóricos que descrevem a temperatura com uma visão tridimensional sob excitação contínua e pulsada, considerando condições de contorno realistas impostas pela geometria experimental.

O efeito de acoplamento térmico entre amostra sólida e o fluido adjacente, além de ser fundamental para a descrição de várias técnicas fototérmicas, é importante em sistemas ópticos de alta potência [48-50]. Isso porque os efeitos de transferência de calor de sistemas ópticos para o fluido podem induzir mudança do caminho óptico do feixe laser. É nesse contexto que se insere este trabalho, que tem como objetivo principal descrever o efeito de fluxo de calor entre o fluido transparente e a amostra sólida com baixa ou alta absorção óptica.

Para tanto, neste trabalho, uma solução tridimensional para a temperatura na amostra sólida e no fluido adjacente será obtida para excitação contínua e pulsada – até então, apenas soluções numéricas eram disponíveis para a descrição do efeito. Esse estudo possibilita a aplicação das técnicas de LT e ET na caracterização de propriedades térmicas e ópticas de fluidos transparentes, a partir do uso de amostra padrão como fonte geradora do gradiente térmico. Além disso, o efeito de LT gerado no fluido adjacente a amostra sólida vêm sendo negligenciado nas técnicas de LT e ET. Este estudo permite avaliar a influência do aquecimento do fluido nos sinais de LT e ET, e assim, estimar o erro induzido na determinação das propriedades do material devido a esta aproximação.

Para uma compreensão mais profunda dos temas abordados nesta pesquisa, o trabalho será dividido em capítulos. O capítulo 2 apresentará algumas considerações gerais sobre o efeito fototérmico e as técnicas de LT e ET, assim como descreverá a equação de difusão de calor, a equação termoelástica, as condições de contorno, a condição inicial e os termos de fonte. Na sequência, será realizada uma abordagem de como a variação de temperatura e a

deformação superficial na amostra contribuem para a mudança de fase e para a propagação do laser de prova.

No capítulo 3, os modelos teóricos de LT e ET serão desenvolvidos para o caso de amostra sólida com baixa absorção óptica em contato com um fluido não absorvedor. Primeiramente, as soluções analíticas para a temperatura da amostra e do fluido serão obtidas por meio da equação de difusão de calor, considerando a excitação contínua e a pulsada. As soluções analíticas para a temperatura serão comparadas com os resultados obtidos por meio do Método dos Elementos Finitos (MEF), o qual impõe condições de contorno mais realistas ao sistema, como espessura e diâmetro finito da amostra. Em seguida, expressões analíticas para os sinais de LT e de ET serão obtidas e simulações serão realizadas para determinar a influência do fluido adjacente nas respectivas técnicas.

O capítulo 4, por sua vez, apresentará um estudo teórico e experimental da técnica de ET em amostra opaca considerando o fluxo de calor da amostra para o meio adjacente. As soluções obtidas para a temperatura e o deslocamento superficial serão comparadas com MEF e a descrição teórica do sinal de ET será realizada para o caso de excitação contínua. Na sequência, serão apresentados os resultados referentes às propriedades térmicas da água e do aço inoxidável 420, obtidos com a técnica de ET para o aço inoxidável imerso em água e em ar.

Por fim, o capítulo 5 exibirá um estudo teórico e experimental da técnica de ET induzido por excitação pulsada. A equação de difusão de calor será resolvida para três diferentes perfis temporais de excitação: gaussiano, retangular e aproximação da delta de Dirac. Em seguida, a deformação induzida na amostra será obtida para as três formas de pulsos e o efeito do termo de inércia no sinal de ET será discutido. Posteriormente, medidas experimentais de ET em quatro vidros ópticos serão realizadas para obter a difusividade térmica e validar o modelo teórico apresentado.

CAPÍTULO 2

CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1 EFEITO FOTOTÉRMICO

O efeito fototérmico, observado desde a antiguidade, pode ser notado em situações cotidianas. Em um dia ensolarado a areia pode estar a uma temperatura tão elevada de modo que não seja possível caminhar descalço sem queimar os pés. Isso ocorre devido à absorção da radiação solar e à consequente elevação de temperatura, isto é, quando a taxa de energia absorvida é maior que a taxa de energia dissipada (seja por radiação ou difusão de calor), a temperatura da areia aumenta. A taxa de difusão de calor sobe com a diferença de temperatura entre a superfície da areia e o meio que a circunda (solo e ar). Sob iluminação constante, a areia atinge uma situação de equilíbrio térmico, em que a energia gerada pelo efeito fototérmico é balanceada pelo calor dissipado. Outro exemplo de efeito fototérmico do cotidiano é o aquecimento do corpo humano devido à absorção da radiação emitida por uma fogueira ou pelo Sol.

Mesmo os fenômenos fototérmicos sendo observados há muito tempo, foi necessário uma maior compreensão do efeito para utilizar-se as técnicas fototérmicas em medidas espectroscópicas e na caracterização de materiais. Muitos dos avanços só foram possíveis com o desenvolvimento do laser, que possibilitou uma drástica mudança nos procedimentos utilizados no estudo da interação da radiação com a matéria. Uma de suas características é produzir uma região bem definida de aquecimento devido a sua distribuição espacial de intensidade.

O efeito fototérmico consiste na mudança do estado térmico da amostra induzida por radiação eletromagnética. A energia absorvida de um feixe luminoso e não reemitida resulta em um aumento da energia interna na amostra e, consequentemente, na elevação da temperatura na amostra e no fluido ao seu redor (Figura 2.1). A variação de temperatura induz mudanças das propriedades termodinâmicas relacionadas à temperatura, tanto na amostra

quanto no fluido adjacente, como densidade (ρ) , índice de refração (n), condutividade térmica (k), calor específico (c), coeficiente de expansão térmico linear (α_T) , razão de Poisson (ν) , entre outras. Medidas de variação de temperatura, pressão ou densidade que ocorrem devido à absorção da radiação eletromagnética são à base dos métodos fototérmicos [1-4].



Figura 2.1 – Interação da radiação com a amostra absorvedora, produzindo o efeito fototérmico.

Há três princípios que devem ser considerados para se obter uma descrição quantitativa de um sinal fototérmico. O primeiro diz respeito à descrição da absorção óptica seguida pelo processo de relaxação do estado excitado: a energia pode ser transferida para a amostra por absorção óptica e por espalhamento inelástico, como o espalhamento Raman, no entanto, o espalhamento é ineficiente e a quantidade de energia perdida é geralmente pequena, de forma que ela pode ser desconsiderada. A segunda parte se refere à descrição da variação de temperatura: o gradiente de temperatura induzido pela absorção gera uma transferência de calor que tende a deixar a amostra em equilíbrio térmico com o meio. A terceira parte está relacionada ao processo de geração do sinal, que é diferente para cada técnica.

Uma variedade de métodos é utilizada para monitorar o estado térmico de uma amostra. Métodos calorimétricos, por exemplo, utilizam sensores de temperatura para medir diretamente a mudança de temperatura da amostra [51, 52]. Ainda, a temperatura pode ser medida indiretamente por meio de métodos que monitoram a emissão de infravermelho, como é o caso da radiometria fototérmica [53, 54]. Também, sensores de pressão, como microfones, são utilizados para monitorar a mudança de pressão que ocorre devido a um aquecimento periódico, como na espectroscopia fotoacústica [4, 43].

A LT [5-8], o ET [29-32] e a deflexão fototérmica ou efeito miragem [44-46] são exemplos de métodos que utilizam um feixe de prova para monitorar a mudança de densidade

associado ao aquecimento. O ET monitora a expansão induzida na superfície de uma amostra sólida; a deflexão fototérmica, o gradiente do índice de refração no fluido induzido pela variação de temperatura; e a LT, ambos os efeitos somados a uma contribuição para o *stress* gerado pelo aquecimento, no caso de amostras sólidas [50]. Essas técnicas medem a dependência espacial e temporal da mudança do índice de refração na amostra e no meio. Essa mudança do estado inicial altera a propagação de um feixe de luz usado para monitorar o efeito. Fotodetectores são utilizados para monitorar a potência do feixe de prova. Esses sinais dependem da característica temporal da fonte de excitação e são classificados, em geral, de três formas diferentes: pulsado, contínuo e modulado.

A fonte de excitação pulsada produz um sinal transiente que possui máxima amplitude logo após a excitação e que diminui para uma situação de equilíbrio governada pela difusão térmica. A excitação contínua produz sinal que aumenta em magnitude até atingir uma situação de equilíbrio, na qual a taxa de geração de calor é igual à de difusão. Para ambos os casos, a amplitude do sinal pode ser medida diretamente utilizando um osciloscópio e o sinal transiente pode ser gravado para ajuste com o modelo teórico. A excitação modulada produz um sinal oscilante que depende da frequência de excitação. Nesse caso, o sinal resultante pode ser processado utilizando um amplificador *lock-in*.

Este trabalho apresenta um estudo teórico e experimental do efeito de acoplamento térmico entre amostra sólida e fluido nas técnicas de LT e ET no caso de excitação contínua e pulsada. Sendo assim, uma breve descrição de ambas as técnicas será apresentada nas próximas seções.

2.2 ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA

O efeito de lente térmica foi descoberto por James Gordon e colaboradores em 1964 [5]. Ao inserir amostras no interior da cavidade de um laser de He-Ne, foi observada uma mudança da divergência do feixe na saída do laser: a intensidade no centro do feixe variava em uma escala temporal da ordem de milissegundos. A duração desse transiente sugeriu que esse efeito era de origem térmica, e não eletrônica. O aparato experimental havia sido planejado com a intenção de ser utilizado como uma fonte de alta irradiância para a espectroscopia Raman. O efeito foi observado em líquidos polares, apolares e em duas amostras sólidas (vidro e acrílico). O modelo teórico proposto considera que a energia absorvida pela amostra induz um aumento de temperatura, resultando em gradiente do índice de refração, que, por sua vez afeta a propagação do feixe laser. Ou seja, um efeito térmico gera uma divergência ou convergência do feixe laser, por esse motivo, o efeito foi denominado lente térmica.

Várias configurações experimentais e modelos teóricos de LT foram propostos nas últimas décadas [5-8, 55]. Neste trabalho, será utilizado o modelo proposto por Shen e colaboradores [7], muito utilizado atualmente. Nessa configuração, são utilizados dois feixes lasers no modo descasado¹: um deles (laser de prova), em modo contínuo (cw), TEM_{00} gaussiano, baixa potência, atravessa a amostra e percorre uma distância Z_2 até um fotodetector; o outro (laser de excitação), mais intenso e focado, concêntrico com o feixe de prova na amostra, gera uma LT, que faz o feixe de prova divergir ou convergir dependendo da amostra. A intensidade do centro do feixe de prova é monitorado com o fotodetector em função do tempo, obtendo dados que, ajustados com o modelo teórico correspondente, fornecem informações relacionadas às propriedades da amostra. Nesse modelo, a teoria de difração de Fresnel é utilizada para descrever a intensidade do centro do feixe de prova em um campo distante no plano do detector.

A posição da primeira superfície da amostra é estabelecida como a origem das coordenadas (z=0) e a direção do eixo z é definida como a direção do eixo óptico do laser de prova. O raio do feixe de prova e do feixe de excitação na amostra é ω_{1p} e ω_{0e} , respectivamente. O raio na cintura do feixe de prova é ω_{0p} e está localizado a uma distância Z_1 da amostra (Figura 2.2).



Figura 2.2 – Representação da posição geométrica dos feixes lasers em um experimento de LT em modo descasado.

¹ A técnica de LT no modo descasado utiliza dois feixes lasers concêntricos com raios diferentes na posição da amostra.

O modelo de LT proposto por Shen e colaboradores [7] considera a dependência temporal do efeito de LT para uma amostra de baixa absorção óptica, sem fluxo de calor para o meio e induzido por laser de onda contínua (cw). Neste trabalho, no capítulo 3, será apresentada uma modelagem teórica considerando tanto a condução de calor entre amostra e fluido, quanto a excitação contínua ou pulsada para amostra com baixa absorção óptica. As simulações para a temperatura e o sinal de LT serão realizadas utilizando as propriedades físicas típicas do vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) imerso em ar e em água.

2.3 ESPECTROSCOPIA DE ESPELHO TÉRMICO

Algumas técnicas fototérmicas utilizam a deformação superficial gerada na amostra induzida pela variação de temperatura para a caracterização de materiais, como, por exemplo, as técnicas denominadas de espelho térmico [29-32] e de deslocamento fototérmico [56-61]. A diferença básica entre essas duas técnicas é a detecção do feixe de prova. Uma revisão dos métodos de detecção para deformação superficial pode ser encontrada na tese de doutorado de F. Sato [32].

No experimento de deslocamento fototérmico, a deformação na superfície é detectada monitorando o desvio do feixe de prova refletido na amostra antes e depois da incidência do feixe de excitação. A detecção óptica pode ser feita por um sensor de posição. Nessa técnica, deve ser conhecida a distância entre o centro do feixe de prova e de excitação na superfície da amostra. Além disso, o diâmetro do feixe de prova deve ser muito menor que o do feixe de excitação. O sinal resultante dessa técnica depende da distância entre os feixes lasers e os respectivos raios, condições experimentais difíceis de medir e de controlar.

A espectroscopia de Espelho Térmico (ET) é relativamente mais simples. Os dois feixes lasers são concêntricos e o feixe de prova geralmente é maior que o de excitação. Nesse caso, o feixe de prova não é focado na amostra, evitando aquecimento além de provar um área maior da deformação. Assim como na LT, o feixe de excitação incide na amostra focado e parte da energia do feixe é absorvida, gerando aumento de temperatura e provocando uma deformação superficial. O feixe de prova, quase colinear com o feixe de excitação, tem parte de sua intensidade refletida na primeira superfície da amostra. Ao incidir o feixe de excitação na amostra e induzir a deformação superficial, o feixe de prova passa a ter sua frente de onda distorcida, causando uma alteração em sua fase. Dependendo do coeficiente de expansão

térmico linear (α_T) do sólido, há a formação de um espelho térmico convexo $(\alpha_T > 0)$ ou côncavo $(\alpha_T < 0)$, divergindo ou convergindo o feixe de prova, respectivamente (Figura 2.3).



Figura 2.3 – Deformação da amostra induzindo divergência ou convergência do feixe de prova.

As configurações experimentais das técnicas de ET e LT são semelhantes, como mostram as Figuras 2.2 e 2.3. A diferença básica é que, no ET, a porção do feixe de prova monitorado é aquele refletido na primeira superfície da amostra, enquanto que, na LT, o feixe transmitido é monitorado. Dessa maneira, o ET pode ser visto como uma técnica complementar a de LT, o que é muito conveniente do ponto de vista experimental, visto que ambos os experimentos podem ser realizados com os mesmos equipamentos. De fato, as duas técnicas podem ser medidas simultaneamente utilizando os mesmos lasers de excitação e de prova.

Vários trabalhos relacionados ao modelo teórico de ET têm sido realizados pelo GEFF nos últimos anos. Por exemplo, modelo de ET considerando amostra semi-infinita, baixa absorção óptica e com fonte de excitação de onda contínua gaussiana TEM_{00} [29]; modelo para amostra semi-infinita para qualquer coeficiente de absorção óptica [30-32]; modelo teórico de ET para amostra finita, baixa absorção e fonte de excitação gaussiana [33, 34]; modelo com fonte de excitação contínua tipo degrau [35, 37].

Neste trabalho será apresentado o modelo teórico e os resultados experimentais de ET considerando o fluxo de calor entre amostra sólida e fluido para os casos limites de amostra com baixa absorção óptica e opaca. Este estudo é importante para estimar o efeito de LT formado no fluido adjacente à amostra, além de possibilitar a aplicação da técnica no estudo de propriedades físicas de fluidos transparentes, usando-se amostra padrão como fonte geradora do gradiente térmico no fluido. Também será estudada a técnica de ET utilizando

excitação pulsada. Nesse caso, uma análise teórica do efeito da forma do pulso laser será considerada e medidas experimentais em vidros ópticos serão realizadas para a obtenção da difusividade térmica de materiais com baixa absorção óptica.

O procedimento que será utilizado para a obtenção do modelo teórico de LT e ET pode ser dividido da seguinte maneira:

- 1. Uma expressão para o aumento local de temperatura T(r, z, t) será obtida para as condições de contorno e termos de fonte particulares do sistema;
- Para a LT, a distribuição de temperatura será utilizada para o cálculo da variação de caminho óptico induzido no feixe de prova. No caso do ET, por meio da equação termoelástica [56, 62], será obtida uma expressão para o perfil de deslocamento gerado na amostra;
- Após considerar a mudança de fase induzida no feixe de prova, a teoria de difração de Fresnel será utilizada para calcular a intensidade do centro do feixe no plano do fotodetector.

2.4 PERFIL DE TEMPERATURA

Para analisar o acoplamento térmico entre a amostra sólida e o fluido adjacente não absorvedor é assumido dois meios semi-infinitos com a interface em z = 0, com o fluido contido em $-\infty < z < 0$ e com a amostra em $0 < z < \infty$, como mostra a Figura 2.4.



Figura 2.4 – Sistema de coordenadas adotada para resolver a equação diferencial de condução de calor.

O perfil de temperatura gerado pelo laser de excitação na amostra, $T_s(r, z, t)$, e no fluido transparente livre de convecção, $T_f(r, z, t)$, é descrito pelas equações de difusão de calor [63]

$$\frac{\partial T_s(r,z,t)}{\partial t} - D_s \nabla^2 T_s(r,z,t) = Q(r,z,t)$$
(2.1)

e

$$\frac{\partial T_f(r,z,t)}{\partial t} - D_f \nabla^2 T_f(r,z,t) = 0.$$
(2.2)

em que $D_i = \frac{k_i}{\rho_i c_i}$ é a difusividade térmica do material *i* (*i* = *s* para a amostra e *i* = *f* para o fluido). c_i , ρ_i , k_i são o calor específico, a densidade de massa e a condutividade térmica do material *i*, respectivamente.

Observe que, é assumido um fluido não absorvedor, de tal forma que o termo de fonte na equação de difusão de calor do fluido é zero, equação (2.2). Nesse caso, assume-se que a variação de temperatura induzido pela absorção óptica do fluido é muito pequena comparada à variação induzida pela condução de calor da amostra sólida para o fluido.

É assumido nos cálculos um feixe laser com simetria cilíndrica, com distribuição de intensidade gaussiana e não divergente dentro da amostra. Essa aproximação é razoável se a amostra sólida estiver posicionada na cintura do feixe de excitação e possuir espessura muito menor que a distância confocal do laser de excitação.

O termo de fonte para um feixe com distribuição de intensidade gaussiana TEM_{00} pode ser escrito como $Q(r, z, t) = Q_0 exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}\right)Q(z)Q(t)$, com $Q_0 = \frac{2A_e\phi(1-R)}{\rho_s c_s \pi \omega_{0e}^2}$, em

que A_e e *R*, respectivamente, são o coeficiente de absorção óptica e refletância da amostra no comprimento de onda do feixe de excitação, ω_{0e} é o raio do feixe de excitação na amostra e ϕ é a fração de energia absorvida convertida em calor. No caso de não haver emissão da energia absorvida e toda energia ser convertida em calor, $\phi = 1$.

De modo geral, na maioria dos materiais, há um decaimento na intensidade da fonte obedecendo à lei de Beer-Lambert, $Q(z) = e^{-A_e z}$. Soluções simplificadas para a temperatura no sistema podem ser obtidas nos limites de amostra com baixos $(A_e \le 100m^{-1})$ e altos $(A_e > 10^5 m^{-1})$ valores de coeficiente de absorção óptica. No caso de amostras com o coeficiente de absorção óptica pequeno, a atenuação do feixe de excitação ao longo da amostra pode ser desconsiderada sem diferença significante na mudança de temperatura. Nessa aproximação, $Q(z) = e^{-A_r z} \approx 1$. Belançon [64] mostrou que, para $A_e \leq 100m^{-1}$, essa aproximação gera erros menores que 3% na difusividade térmica encontrada do ajuste teórico.

Para amostras opacas é considerado que a energia é absorvida na superfície da amostra e a aproximação $A_e \rightarrow \infty$ pode ser aplicada para obter a expressão para a temperatura do sistema.² A aproximação de alta absorção óptica pode ser aplicada para $A_e > 10^5 m^{-1}$. O erro induzido pelo ajuste teórico do transiente de ET nesse caso é menor que 2% em cada um dos parâmetros [64].

Uma solução analítica para a temperatura considerando o acoplamento térmico e a lei de Beer-Lambert não foi obtida neste trabalho, pois, nesse caso, não foi possível obter uma expressão analítica para a transformada inversa de Laplace.

O termo Q(t) considera a forma do pulso laser. Será considerada aqui a excitação contínua e a pulsada: para a primeira, $Q(t) = P_0$ para $t \ge 0$, sendo P_0 a potência do laser de excitação; no caso da segunda, $Q(t) = E_0 f(t)$, sendo E_0 a energia do pulso laser e f(t)uma função que considera a forma temporal do pulso e possui unidade de s^{-1} . Neste trabalho, serão consideradas quatro formas temporais diferentes de pulso laser: a gaussiana, a retangular, a aproximação delta de Dirac e a excitação contínua.

$$Q(t) = \begin{cases} \text{Contínuo:} & P_0 \\ \text{Delta de Dirac:} & E_0 \delta(t) \\ \text{Função Gaussiana:} & E_0 \frac{2exp\left[-(t-\zeta)^2/\tau_p^2\right]}{\sqrt{\pi}\tau_p\left[1+Erf\left(\zeta/\tau_p\right)\right]} \\ \text{Função Retangular:} & E_0 \frac{H(\tau_p-t)H(t)}{\tau_p} \end{cases}$$
(2.3)

² No limite $A_e \rightarrow \infty$, tem-se

$$Limite\left[A_{e}e^{-A_{e}z}, A_{e} \to \infty\right] = 2\delta(z)$$

Logo, nesse limite, pode-se substituir a Lei de Beer por:

$$e^{-A_{e^z}} \rightarrow \frac{2\delta(z)}{A_e}$$

em que τ_p é a largura do pulso, ζ é o tempo para a máxima intensidade do pulso gaussiano, $Erf(x) \in H(x)$ são as funções erro³ e *Heaviside step*,⁴ respectivamente.

Será mostrado, no capítulo 5, que no caso de um pulso com largura muito menor que a constante de tempo térmica característica da amostra, $t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D_s}$, a aproximação da delta de Dirac é válida.

É assumido que a mudança de temperatura não é afetada pela expansão da amostra e que as transições não radiativas que geram o aquecimento são instantâneas. Além disso, considera-se que as propriedades mecânicas e térmicas da amostra são independentes da temperatura. Essa aproximação limita a aplicação das soluções obtidas apenas para pequenas variações de temperatura. No entanto, como a mudança de temperatura nas técnicas de LT e de ET geralmente é pequena, essas aproximações podem ser utilizadas.

Assume-se que a variação de temperatura na amostra e no fluido é homogênea e igual a zero em t = 0. Além disso, considera-se que a amostra é radialmente grande e o aquecimento gerado pelo laser de excitação não alcança a borda da amostra durante o período

de observação. A aproximação é válida para tempos $t \le \frac{r_{\min}^2}{4D_s}$, em que r_{\min} é a distância entre

a posição do feixe laser e a borda da amostra. Dessa forma, a condição inicial e as condições de contorno podem ser escritas como:

Balanço do fluxo de calor

$$T_s(r,0,t) = T_f(r,0,t)$$

 $T_s(r,z,0) = T_f(r,z,0) = 0$ (2.4)
 $T_s(\infty, z,t) = T_s(r,\infty,t) = 0$
 $T_f(\infty, z,t) = T_f(r,-\infty,t) = 0.$

As duas primeiras relações consideram o balanço do fluxo de calor e a continuidade da temperatura na interface (z=0). As expressões restantes estão relacionadas à condição inicial e às condições de contorno nas bordas.

³ A função erro é definida como $Erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{x} e^{-t^{2}} dt$.

⁴ A função *Heaviside step* é definida como $H(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x > 0 \end{cases}$

O balanço do fluxo de calor na interface pode ser obtido integrando a equação de difusão de calor na coordenada z através da interface fluido/amostra de $-\varepsilon$ até ε e tomando o limite de $\varepsilon \rightarrow 0$, processo semelhante ao utilizado em mecânica quântica para resolver a equação de Schrödinger,

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \left(-\rho_i c_i D_i \frac{\partial^2 T_i(r, z, t)}{\partial z^2} = \begin{cases} \rho_s c_s Q_0 Q(r) Q(t) e^{-A_e z} & z \ge 0\\ 0 & z < 0 \end{cases} \right) dz,$$
(2.5)

$$k_{f} \frac{\partial T_{f}(r,z,t)}{\partial z} \bigg|_{z=0} - k_{s} \frac{\partial T_{s}(r,z,t)}{\partial z} \bigg|_{z=0} = \rho_{s} c_{s} Q_{0} Q(r) Q(t) \lim_{\varepsilon \to 0} \int_{0}^{\varepsilon} e^{-A_{e} z} dz.$$
(2.6)

Fazendo a integral, obtém-se

$$k_{f} \frac{\partial T_{f}(r,z,t)}{\partial z} \bigg|_{z=0} - k_{s} \frac{\partial T_{s}(r,z,t)}{\partial z} \bigg|_{z=0} = \rho_{s} c_{s} Q_{0} Q(r) Q(t) \lim_{\varepsilon \to 0} \left(\frac{1 - e^{-A_{e}\varepsilon}}{A_{e}} \right).$$
(2.7)

No limite de $\varepsilon \rightarrow 0$ com o coeficiente de absorção óptica finito, o balanço do fluxo de calor na interface é dado por

$$k_{f} \left. \frac{\partial T_{f}(r,z,t)}{\partial z} \right|_{z=0} - k_{s} \left. \frac{\partial T_{s}(r,z,t)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0.$$
(2.8)

No limite de coeficiente de absorção óptica infinito, $A_e \rightarrow \infty$, o termo da exponencial se torna zero, o termo A_e se cancela com o A_e do fator Q_0 e o balanço do fluxo de calor na interface é dado por

$$k_{f} \frac{\partial T_{f}(r,z,t)}{\partial z} \bigg|_{z=0} - k_{s} \frac{\partial T_{s}(r,z,t)}{\partial z} \bigg|_{z=0} = \rho_{s} c_{s} \frac{Q_{0}}{A_{e}} Q(r) Q(t).$$
(2.9)

Observe que não há continuidade do fluxo de calor na interface amostra/fluido no limite de $A_e \rightarrow \infty$. Isso se deve ao fato do termo de fonte ser não nulo apenas na interface amostra/fluido (z = 0).

É possível obter as soluções $T_s(r,z,t)$ e $T_f(r,z,t)$ utilizando o método de transformadas [65, 66], que consiste em obter uma equação mais simples por meio de transformadas, resolver essa nova equação e, então, calcular a transformada inversa da solução, obtendo a solução original.

No sistema de coordenadas cilíndricas, o laplaciano pode ser escrito como [67]

$$\nabla^2 = \nabla_r^2 + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$
 (2.10)

Substituindo a equação (2.10) nas equações (2.1) e (2.2), obtém-se

$$\frac{\partial T_s(r,z,t)}{\partial t} - D_s \nabla_r^2 T_s(r,z,t) - D_s \frac{\partial^2 T_s(r,z,t)}{\partial z^2} = Q_0 exp \left(-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2} \right) Q(z)Q(t), \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial T_f(r,z,t)}{\partial t} - D_f \nabla_r^2 T_f(r,z,t) - D_f \frac{\partial^2 T_f(r,z,t)}{\partial z^2} = 0.$$
(2.12)

Serão utilizadas as transformadas de Laplace na variável temporal e de Hankel na radial. A transformada de Hankel é apropriada devido à simetria radial, visto que o operador derivativo se transforma em uma constante no espaço de Hankel. Dado que todos os termos de fonte que serão estudados possuem a mesma simetria radial para a distribuição espacial de intensidade, será aplicada a transformada de Hankel nas equações de difusão de calor nesta seção e a transformada inversa será feita nos respectivos capítulos.

Aplicando a transformada de Hankel⁵ nas equações (2.11) e (2.12), obtém-se

$$\frac{\partial T_s(\alpha, z, t)}{\partial t} + \alpha^2 D_s T_s(\alpha, z, t) - D_s \frac{\partial^2 T_s(\alpha, z, t)}{\partial z^2} = Q_0 Q(\alpha) Q(z) Q(t), \qquad (2.13)$$

$$\frac{\partial T_f(\alpha, z, t)}{\partial t} + \alpha^2 D_f T_f(\alpha, z, t) - D_f \frac{\partial^2 T_f(\alpha, z, t)}{\partial z^2} = 0.$$
(2.14)

com

$$Q(\alpha) = \mathcal{H}[e^{-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}}] = \int_0^\infty e^{-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}} J_0(\alpha r) r dr = \frac{\omega_{0e}^2}{4} e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2\alpha^2}.$$
 (2.15)

⁵ A Transformada de Hankel de uma função f(r) e sua inversa são dadas por

$$\mathcal{H}[f(r)] = f(\alpha) = \int_{0}^{\infty} f(r) J_{0}(\alpha r) r dr \quad e \quad \mathcal{H}^{-1}[f(\alpha)] = f(r) = \int_{0}^{\infty} f(\alpha) J_{0}(\alpha r) \alpha d\alpha,$$

em que J_n é a função de Bessel de primeira espécie. A transformada de Hankel possui a seguinte propriedade se $\lim_{r\to\infty} f(r) = 0$:

$$\{\nabla_r^2\}f(r) = \{\partial_{r,r} + r^{-1}\partial_r\}f(r) = \int_0^\infty [-\alpha^2 f(\alpha)]J_0(\alpha r)\alpha d\alpha = \mathcal{H}^{-1}\{-\alpha^2 f(\alpha)\},$$

ou seja,

$$\mathcal{H}\left\{\left(\partial_{r,r}+r^{-1}\partial_{r}\right)f(r)\right\}=-\alpha^{2}f(\alpha).$$

2.5 PERFIL DE DESLOCAMENTO

A teoria da elasticidade pode ser utilizada para obter o deslocamento superficial na amostra devido a uma distribuição de temperatura não uniforme induzida pelo laser de excitação. A deformação na amostra é obtida resolvendo a equação termoelástica dependente do tempo dada por [56, 62]

$$(1-2\nu)\nabla^{2}\mathbf{u}(r,z,t) + \nabla\left(\nabla \cdot \mathbf{u}(r,z,t)\right) = \frac{2(1+\nu)(1-2\nu)\rho}{E} \frac{\partial^{2}\mathbf{u}(r,z,t)}{\partial t^{2}} + 2(1+\nu)\alpha_{T}\nabla T(r,z,t),$$

$$(2.16)$$

sendo $\mathbf{u}(r, z, t)$ o vetor deslocamento, v a razão de Poisson, E o módulo de Young e α_T o coeficiente de expansão térmico linear – a Figura 2.5 mostra uma representação do vetor \mathbf{u} . O primeiro termo do lado direito da equação representa o termo de onda, que descreve a inércia do sistema. O segundo termo do lado direito diz respeito ao termo de fonte da equação, o que gera o deslocamento do material, neste caso, o gradiente da variação da temperatura.

Li [59] e Astrath [33] resolveram a equação acima negligenciando o primeiro termo no lado direito da equação, que é conhecido como termo de inércia. Essa aproximação é conhecida como aproximação quase-estática, na qual se assume que a resposta elástica do material é instantânea com a variação de temperatura e que a dinâmica do sistema é governada apenas pelo termo de fonte. Nesse caso, a dependência temporal do vetor deslocamento \mathbf{u} é governada apenas pela variação de temperatura, visto que, nenhum outro termo da equação (2.16) depende explicitamente do tempo.



Figura 2.5 – Vetores de deslocamento. A linha tracejada representa a superfície da amostra antes da deformação. As setas indicam o deslocamento de um ponto da superfície após o sólido ser aquecido localmente pelo feixe de excitação.

A solução da equação (2.16) na aproximação quase-estática pode ser expressa em coordenadas cilíndricas⁶ introduzindo o potencial de deslocamento termoelástico Ψ e a função de Love ψ , sendo Ψ a solução da equação de Poisson (solução particular)

$$\nabla^2 \Psi(r, z, t) = \chi T(r, z, t)$$
(2.17)

com

$$\chi = \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \alpha_T \tag{2.18}$$

e ψ , função de Love, é a solução da equação biharmônica (solução homogênea)

$$\nabla^2 \nabla^2 \psi(r, z, t) = 0. \tag{2.19}$$

Utilizando as soluções das equações (2.17) e (2.19), as relações de tensão e de deslocamento são obtidas por meio das seguintes expressões [33, 62]:

$$u_{i}(r,z,t) = \partial_{i}\Psi(r,z,t) + \frac{1}{1-2\nu} \Big[2(1-\nu)\delta_{zi}\nabla^{2} - \partial_{zi} \Big]\psi(r,z,t)$$

$$(2.20)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{E}{(1+\nu)} \Big[\partial_{ij} - \delta_{ij} \nabla^2 \Big] \Psi(r, z, t) + \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \Big[\partial_z \Big(\nu \delta_{ij} \nabla^2 - \partial_{ij} \Big) + (1-\nu) \nabla^2 \Big(\delta_{iz} \partial_j + \delta_{jz} \partial_i \Big) \Big] \psi(r, z, t),$$
(2.21)

sendo δ_{ij} a função delta de Kronecker⁷.

A solução da equação de Poisson pode ser escrita como

$$\Psi(r,z,t) = -\chi \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \frac{T(\alpha,\lambda,t)}{\alpha^{2} + \lambda^{2}} \cos(\lambda z) J_{0}(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda.$$
(2.22)

Pode-se verificar a solução $\Psi(r, z, t)$ aplicando o laplaciano em coordenadas cilíndricas na equação acima.

A solução geral da equação biharmônica é a função de Love, dada por

$$\Psi(r,z,t) = \int_{0}^{\infty} \left[(A + \alpha z B) e^{-\alpha z} + (F + \alpha z G) e^{\alpha z} \right] \alpha^{-2} J_{0}(\alpha r) d\alpha, \qquad (2.23)$$

em que A, B, F e G são constantes definidas pelas condições de contorno. Supondo que a amostra esteja livre de tensão em suas superfícies, as condições de contorno são

⁷ A delta de Kronecker é definida como $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$

 $^{^{6}}$ É conveniente escrevermos o laplaciano em coordenadas cilíndricas devido à geometria do feixe de excitação.

$$\sigma_{rz}|_{z=0,L} = 0$$
 e $\sigma_{zz}|_{z=0,L} = 0,$ (2.24)

sendo σ_{rz} e σ_{zz} as componentes de tensões perpendiculares à superfície da amostra. Os demais componentes de tensão não são nulos. Como exemplo, considere-se a componente de tensão $\sigma_{zr}|_{z=0}$, localizada na superfície da amostra em uma posição radial qualquer e apontando na direção *r*, onde também há amostra, ou seja, esse ponto não está livre para movimentar-se nessa direção.

Substituindo $\Psi = \psi$ nas equações (2.20) e (2.21) e aplicando as condições de contorno (2.24), obtém-se

$$u_{z}(r, z=0, t) = -2(1+\nu)\alpha_{T} \int_{0}^{\infty} \alpha^{2} \vartheta(\alpha, t) J_{0}(\alpha r) d\alpha, \qquad (2.25)$$

com

$$\mathcal{G}(\alpha,t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{0}^{\infty} \frac{T_{s}(\alpha,\lambda,t)}{(\alpha^{2}+\lambda^{2})} \frac{\left\{-\left[2L\alpha+\sinh(2L\alpha)\right]+\left[2L\sinh(L\alpha)\right]\lambda\sin(L\lambda)\right\}}{1+2L^{2}\alpha^{2}-\cosh(2L\alpha)} d\lambda, \quad (2.26)$$

em que $T_s(\alpha, \lambda, t)$ é a temperatura da amostra no espaço de Hankel-Fourier-t.

Na aproximação de amostra semi-infinita, as constantes $F \in G$ são zero, caso contrário, a função ψ diverge para $z \rightarrow \infty$. Nesse caso, as duas condições de contorno para as tensões em z = 0 são suficientes para determinar as constantes $A \in B$. Na aproximação semi-infinita, a deformação superficial é dada por

$$u_{z}(r,0,t) = -2(1+\nu)\alpha_{T}\int_{0}^{\infty}\alpha^{2}f(\alpha,t)J_{0}(\alpha r)d\alpha , \qquad (2.27)$$

com

$$f(\alpha,t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \frac{T_s(\alpha,\lambda,t)}{(\alpha^2 + \lambda^2)} d\lambda.$$
(2.28)

Como esperado, observa-se que, fazendo o limite de $L \rightarrow \infty$ na equação (2.26), obtém-se o mesmo resultado apresentado em (2.28)

$$\lim_{L \to \infty} \left[\frac{\begin{cases} -\left[2L\alpha + \sinh(2L\alpha)\right] + \left[2L\sinh(L\alpha)\right]\lambda\sin(L\lambda) \\ +2\left[L\alpha\cosh(L\alpha) + \sinh(L\alpha)\right]\cos(L\lambda) \\ 1 + 2L^{2}\alpha^{2} - \cosh(2L\alpha) \end{cases} \right] = 1.$$
(2.29)

No caso de acoplamento térmico da amostra sólida com o fluido adjacente, será utilizada a aproximação de amostra semi-infinita para se obter a temperatura do sistema e, consequentemente, a deformação induzida na amostra.

2.6 PROPAGAÇÃO DO FEIXE DE PROVA

A variação de temperatura, espacial e temporal, induz um gradiente do índice de refração, *stress* térmico e expansão na amostra. Esses efeitos acoplados fazem com que a amostra se comporte como um elemento óptico, provocando uma alteração na frente de onda do feixe de prova (Figura 2.6). A mudança de fase induzida no feixe de prova na técnica de LT é dada pela diferença de caminho óptico percorrido pelo feixe multiplicada pelo número de ondas, ou seja,

$$\Phi_{LT}(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \int \Delta s(r,z,t) dz, \qquad (2.30)$$

em que $\Delta s(r, z, t)$ é a variação do caminho óptico do feixe de prova devido ao aquecimento gerado pelo feixe de excitação e λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova.



Figura 2.6 – Representação da variação do caminho óptico do feixe laser. O aumento de temperatura provoca a mudança no índice de refração, o *stress* térmico e a expansão na amostra.

A variação do caminho óptico é dada por

$$\Delta s(r, z, t) = s(r, z, t) - s(0, z, t).$$
(2.31)

Expandindo s(r, z, t) em função da temperatura, obtém-se

$$s(r,z,t) = s_0 + \frac{ds}{dT}T(r,z,t), \qquad (2.32)$$

em que T(r,z,t) é o aumento de temperatura e s_0 é o caminho óptico na temperatura inicial. As expressões (2.31) e (2.32) nos conduz à relação

$$\Delta s(r,z,t) = \frac{ds}{dT} \Big[T(r,z,t) - T(0,z,t) \Big].$$
(2.33)

A mudança de fase do feixe de prova induzida pela amostra pode ser obtida substituindo a equação (2.33) em (2.30) e integrando-a sobre a espessura da amostra

$$\Phi_{LT(s)}(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \frac{ds}{dT} \int_0^L \left[T(r,z,t) - T(0,z,t) \right] dz, \qquad (2.34)$$

sendo $\frac{ds}{dT}$ o coeficiente de variação do caminho óptico com a temperatura. O termo $\frac{ds}{dT}$ possui uma contribuição térmica para a variação do índice de refração, do *stress* térmico e da expansão gerada na amostra, podendo ser escrito nos limites de amostra fina como [50]

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{L\to0} = \left(\frac{dn_s}{dT}\right)_{th} + \frac{n_s^3 E\alpha_T}{4} \left(q_{\parallel} + q_{\perp}\right) + \left(n_s - 1\right) \left(1 - \nu\right) \alpha_T$$
(2.35)

e amostra grossa como

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{L\to\infty} = \left(\frac{dn_s}{dT}\right)_{th} + \frac{n_s^3 E\alpha_T}{4(1-\nu)} \left(q_{\parallel} + 3q_{\perp}\right), \tag{2.36}$$

sendo que q_{\parallel} e q_{\perp} se referem aos coeficientes de *stress* óptico para o stress aplicado paralelo e perpendicular ao eixo de polarização, respectivamente.

Para o caso de baixa absorção óptica, a equação (2.34) pode ser reescrita como

$$\Phi_{LT(s)}(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \frac{ds}{dT} 2 \int_0^{L/2} \left[T(r,z,t) - T(0,z,t) \right] dz, \qquad (2.37)$$

nesse caso, a integração é feita no intervalo $0 < z < \frac{L}{2}$ e o resultado é multiplicado por um fator 2. Isso só é possível porque o integrando é par em torno de L/2. Para amostra líquidas, o $\frac{ds}{dT}$ é igual ao $\frac{dn}{dT}$ (taxa de variação do índice de refração com a temperatura).

A contribuição para a mudança de fase induzida pela LT no fluido adjacente à amostra pode ser escrita como

$$\Phi_{LT(f)}(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \left(\frac{dn}{dT}\right)_f 2\int_{-\infty}^0 \left[T_f(r,z,t) - T_f(0,z,t)\right] dz, \qquad (2.38)$$

sendo que a integração do caminho é feita de $-\infty$ até a interface fluido/amostra. O fator 2 considera o fato do feixe atravessar a camada de fluido duas vezes. No caso da LT, o feixe atravessa os dois lados da amostra. No caso de ET, o feixe passa pela camada de líquido antes e depois de ser refletido na superfície da amostra.

Na técnica de ET, a superfície deformada atua como um elemento óptico, causando uma diferença de fase na frente de onda do laser refletido (Figura 2.7). Essa diferença de fase é dada por duas vezes a deformação da superfície multiplicada pelo número de onda

$$\Phi_{ET}(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} 2u_z(r,0,t), \qquad (2.39)$$

em que $u_z(r,0,t)$ é o componente z do vetor deslocamento na superfície da amostra no instante t. Nesse caso, a diferença de fase do feixe de prova no ET depende diretamente da deformação superficial e essa deformação depende da temperatura na amostra. A diferença de fase também pode ser escrita como

$$\Phi_{ET}(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} 2 \Big[u_z(r,0,t) - u_z(0,0,t) \Big].$$
(2.40)

Na primeira definição, equação (2.39), a diferença de fase é relativa à superfície da amostra antes do efeito, $u_z(0,0,0) = 0$. Já na definição (2.40), ela é relativa ao pico da deformação no tempo t, $u_z(0,0,t)$. A diferença entre as duas definições é um fator de fase constante em um tempo t e não introduz mudança no resultado final para a intensidade do centro do feixe de prova no plano do detector.

A mudança de fase total induzida no laser de prova é a soma da contribuição de LT ou ET na amostra $\Phi_{(s)}$ mais a LT gerada no fluido adjacente $\Phi_{LT(f)}$,

$$\Phi(r,t) = \Phi_{(s)}(r,t) + \Phi_{LT(f)}(r,t).$$
(2.41)

Durante uma medida de LT ou ET, a intensidade do centro do feixe de prova no plano do detector é monitorada. As mudanças ocorridas na amostra devido ao feixe de excitação induzem uma convergência ou uma divergência do feixe de prova, acarretando em uma variação de intensidade no centro do feixe. A teoria de difração de Fresnel é utilizada para encontrar a intensidade do centro do feixe de prova. A amplitude do campo elétrico no centro do feixe de prova com perfil gaussiano, na posição do fotodetector e localizado a uma distância Z_2 da amostra, pode ser escrita como [7, 55]

$$U(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty e^{-(1+iV)g} e^{-i\Phi(g,t)} dg, \qquad (2.42)$$

em que $g = (r / \omega_{1p})^2$ e

$$V = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c}\right)^2 \right].$$
 (2.43)

 Z_1 é a distância do foco do feixe de prova até a amostra, Z_2 é a distância da amostra até o plano do fotodetector, Z_c é a distância confocal do feixe de prova e V é um parâmetro geométrico da montagem experimental das técnicas de LT e ET. $\Phi(g,t)$ é a diferença de fase induzida no laser de prova, equação (2.41), com $\Phi_{(s)}(r,t)$ dado ela equação (2.37) para a LT e pela equação (2.39) ou (2.40) para o ET.



Figura 2.7 – Representação da deformação superficial em uma amostra opaca gerando mudança de fase no feixe de prova.

A intensidade do centro do feixe de prova no plano do detector é $I(t) = |U(Z_1 + Z_2, t)|^2$. Logo, o sinal normalizado de LT ou ET pode ser escrito como

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \frac{\left|\int_0^\infty exp\left[-(1+iV)g - i\Phi(g,t)\right]dg\right|^2}{\left|\int_0^\infty exp\left[-(1+iV)g\right]dg\right|^2}.$$
(2.44)

2.7 MÉTODO DOS ELEMENTOS FINITOS

A fim de verificar a precisão das soluções obtidas, as soluções analíticas para a temperatura e a deformação serão comparadas com os resultados obtidos numericamente, utilizando o Método de Elementos Finitos (MEF) [68]. O *software Comsol Multiphysics* [69] faz uso do MEF para encontrar a solução numérica da equação de difusão de calor e da equação termoelástica com as condições de contorno e inicial impostas pela configuração experimental. Assim, pode-se obter a temperatura e a deformação para uma amostra finita de raio R e espessura L. O *software* resolve a equação de difusão de calor dada por

$$\rho c \frac{\partial T(r,z,t)}{\partial t} - k \nabla^2 T(r,z,t) = \rho c Q(r,z,t) - \underline{\rho c \mathbf{v}} \nabla T(r,z,t), \qquad (2.45)$$

em que \mathbf{v} é o fluxo de velocidade. Note-se que a equação acima difere das demais pelo segundo termo do lado direito dela, o qual considera a convecção ou o fluxo de massa devido à transferência de calor, que não é considerado nas soluções deste trabalho.

O termo de fonte $\rho cQ(r, z, t)$ da equação (2.45) possui unidade de $\frac{W}{m^3}$ e pode ser escrito como $\rho cQ(r, z, t) = \frac{2A_e\phi(1-R)}{\pi\omega_{0e}^2} exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}\right)e^{-A_e z}Q(t)$, com Q(t) dado pela

equação (2.3), possuindo unidade de potência (W).

O MEF surgiu como uma nova possibilidade para resolver problemas da teoria da elasticidade. Nesse método, o domínio é dividido em um número finito de pequenas regiões denominadas elementos finitos, tornando o meio contínuo em discreto. Essa divisão recebe o nome de rede de elementos finitos, Figura 2.8. O número de elementos pode ser aumentado para a obtenção de melhor resolução espacial da solução. Os pontos de intersecção das linhas da rede são chamados de nós.

A modelagem no *software* consiste em desenhar a geometria do sistema e especificar as condições de contorno e fontes de calor. O problema é primeiramente resolvido com uma malha de poucos elementos finitos, a qual é refinada até que o resultado obtido seja independente do tamanho dos elementos nela contido. A temperatura T(r, z, t) e o vetor deslocamento $\mathbf{u}(r, z, t)$ podem ser obtidos para um determinado tempo, para uma série de tempos ou no estado estacionário.



Figura 2.8 – Representação de uma rede de elementos finitos no *software Comsol Multiphysics*. A imagem corresponde a um corte transversal no sistema. Uma imagem tridimensional é obtida rotacionando a figura em torno do eixo de simetria (eixo z). O feixe laser atravessa o fluido e a amostra ao longo do eixo z.

A Tabela 2.1 mostra as propriedades físicas das amostras sólidas e dos fluidos (ar e água) usados nas simulações. Os parâmetros do vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) foi utilizado para a amostra com baixa absorção óptica e as propriedades do aço inoxidável 420, para a amostra opaca. As simulações numéricas foram feitas no *software Comsol Multiphysics 4.2a*.

Tabela 2.1 – Propriedades térmicas e mecânicas de um vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) [70], do aço inoxidável 420 [71], além das propriedades dos fluidos, ar e água [72].

Parâmetros	Unidades	Valores	Parâmetros	Unidades	Valores
k _{vidro}	(W/m K)	1,4	k _{Inox420}	(W/m K)	24,9
D_{vidro}	$(10^{-7} \text{ m}^2/\text{s})$	5	$D_{Inox420}$	$(10^{-6} \text{ m}^2/\text{s})$	6,94
$ ho_{\scriptscriptstyle vidro}$	(kg/m^3)	3000	$ ho_{lnox420}$	(kg/m^3)	7800
c_{vidro}	(J/kg K)	933	C _{Inox 420}	(J/kg K)	460
$(\alpha_{T})_{vidro}$	(10^{-6} K^{-1})	7,5	$(\alpha_{T})_{Inox420}$	(10^{-6} K^{-1})	10,3
V_{vidro}		0,25	$V_{Inox420}$		0,28
$E_{\scriptscriptstyle vidro}$	(10 ⁹ Pa)	110	$E_{Inox420}$	(10 ⁹ Pa)	200
$\left(ds/dT \right)_{vidro}$	(10^{-6} K^{-1})	10	$A_{e-Inox420}$	(10^7 m^{-1})	1
k _{ar}	(W/m K)	0,026	$k_{_{\acute{a}gua}}$	(W/m K)	0,605
D_{ar}	$(10^{-5} \text{ m}^2/\text{s})$	2,19	$D_{\acute{a}gua}$	$(10^{-7} \text{ m}^2/\text{s})$	1,45
$ ho_{ar}$	(kg/m^3)	1,18	$ ho_{{}_{{}_{{}_{{}_{{}_{{}_{{}_{{}_{{}_{{$	(kg/m^3)	998
C _{ar}	(J/kg K)	1005	$c_{\acute{a}gua}$	(J/kg K)	4182
$\left(dn/dT \right)_{ar}$	(10^{-6} K^{-1})	-1	$\left(dn/dT ight)_{{}_{\!$	(10^{-4} K^{-1})	-0,95

CAPÍTULO 3

LENTE TÉRMICA E ESPELHO TÉRMICO EM AMOSTRAS COM BAIXA ABSORÇÃO ÓPTICA

Neste capítulo, a equação de difusão de calor será resolvida para uma amostra com baixa absorção óptica considerando a excitação contínua e a pulsada. As soluções encontradas serão comparadas com os resultados numéricos obtidos por meio de MEF. Em seguida, será obtida uma expressão semianalítica para a deformação superficial da amostra e para a diferença de fase induzida no feixe de prova e, também, o sinal resultante de LT e ET.

3.1 PERFIL DE TEMPERATURA

Como vimos na seção 2.4, na maioria dos materiais, há um decaimento na intensidade do feixe luminoso obedecendo à lei de Beer-Lambert, de tal forma que a dependência em z do termo de fonte é dada por $Q(z) = e^{-A_e z}$. No caso particular de amostra com baixa absorção óptica, pode-se utilizar a aproximação $Q(z) \approx 1$. Aplicando a transformada de Laplace⁸ em (2.13) e (2.14), e utilizando as condições iniciais (2.4), obtém-se

$$sT_{s}(\alpha, z, s) - \underline{T_{s}(\alpha, z, 0)} + \alpha^{2} D_{s} T_{s}(\alpha, z, s) - D_{s} \frac{\partial^{2} T_{s}(\alpha, z, s)}{\partial z^{2}} = Q_{0} Q(\alpha) Q(s), \qquad (3.1)$$

$$sT_f(\alpha, z, s) - \underline{T_f(\alpha, z, 0)} + \alpha^2 D_f T_f(\alpha, z, s) - D_f \frac{\partial^2 T_f(\alpha, z, s)}{\partial z^2} = 0.$$
(3.2)

em que Q(s) é a transformada de Laplace de Q(t).

⁸ A transformada de Laplace de uma função f(t) é definida como

$$\mathscr{L}[f(t)] = F(s) = \int_{0}^{\infty} f(t)e^{-st}dt$$

e possui a seguinte propriedade:

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

Reorganizando as equações (3.1) e (3.2), obtém-se

$$D_{s} \frac{\partial^{2} T_{s}(\alpha, z, s)}{\partial z^{2}} = \left(s + D_{s} \alpha^{2}\right) T_{s}(\alpha, z, s) - Q_{0} Q(\alpha) Q(s), \qquad (3.3)$$

$$D_f \frac{\partial^2 T_f(\alpha, z, s)}{\partial z^2} = \left(s + D_f \alpha^2\right) T_f(\alpha, z, s).$$
(3.4)

Resolvendo as equações diferenciais (3.3) e (3.4) e, em seguida, aplicando as condições de contorno (2.4),

$$k_{s} \frac{\partial T_{s}(r,z,t)}{\partial z} \bigg|_{z=0} = k_{f} \frac{\partial T_{f}(r,z,t)}{\partial z} \bigg|_{z=0},$$

$$T_{s}(r,0,t) = T_{f}(r,0,t),$$

$$T_{s}(r,\infty,t) = T_{f}(r,-\infty,t) = 0,$$
(3.5)

pode-se escrever a solução das equações de condução de calor no espaço de Laplace-z-Hankel como

$$T_{s}(\alpha, z, s) = -k_{f}\sqrt{D_{s}}Q_{0}Q(\alpha)F(s)\frac{exp\left[-z\sqrt{\left(s+D_{s}\alpha^{2}\right)/D_{s}}\right]}{\sqrt{s+D_{s}\alpha^{2}}} + Q_{0}Q(\alpha)\frac{Q(s)}{\left(s+D_{s}\alpha^{2}\right)},$$
(3.6)

$$T_f(\alpha, z, s) = k_s \sqrt{D_f} Q_0 Q(\alpha) F(s) \frac{exp\left[z\sqrt{(s+D_f\alpha^2)/D_f}\right]}{\sqrt{s+D_f\alpha^2}},$$
(3.7)

com

$$F(s) = Q(s) \left[\frac{\sqrt{s + D_f \alpha^2}}{\sqrt{s + D_s \alpha^2} \left(k_s \sqrt{D_f} \sqrt{s + D_s \alpha^2} + k_f \sqrt{D_s} \sqrt{s + D_f \alpha^2} \right)} \right].$$
(3.8)

Pode-se, ainda, reescrever F(s) em termo da constante ξ , obtendo-se, então,

$$F(s) = Q(s) \left[\frac{k_s \sqrt{D_f}}{k_s^2 D_f - k_f^2 D_s} \frac{\sqrt{s + D_f \alpha^2}}{(s + \xi \alpha^2)} - \frac{k_f \sqrt{D_s}}{k_s^2 D_f - k_f^2 D_s} \frac{s + D_f \alpha^2}{\sqrt{s + D_s \alpha^2} (s + \xi \alpha^2)} \right],$$
(3.9)

em que

$$\xi = \frac{\left(k_s^2 - k_f^2\right) D_s D_f}{k_s^2 D_f - k_f^2 D_s}.$$
(3.10)

É conveniente escrever F(s) em termos da constante ξ devido ao cálculo da transformada inversa de Laplace.
Lembrando que $Q(\alpha)$ é dado pela equação (2.15) e Q(s) é a transformada de Laplace de Q(t). No caso de excitação contínua, tem-se

$$Q(s)_{cw} = \mathcal{K}\left[Q(t) = P_0\right] = \frac{P_0}{s},$$
(3.11)

e, no caso da aproximação da delta de Dirac para excitação pulsada,

$$Q(s)_{Pulsado} = \mathscr{K} \Big[E_0 \delta(t) \Big] = E_0.$$
(3.12)

O perfil de temperatura é obtido fazendo as transformadas inversas de Laplace e Hankel. Utilizou-se o teorema da convolução para fazer a transformada inversa de Laplace. O teorema da convolução afirma que se temos uma função no espaço de Laplace que pode ser escrita como a multiplicação de outras duas funções (N(s) = L(s)M(s)), a inversa dessa função é dada por [65, 66]

$$N(s) \to N(t) = \int_{0}^{t} L(\tau) M(t-\tau) d\tau, \qquad (3.13)$$

sendo $L(t) \in M(t)$ as transformadas inversas de $L(s) \in M(s)$, respectivamente.

Pode-se reescrever a temperatura na amostra e no fluido no espaço de Hankel-z-Laplace como

$$T_s(\alpha, z, s) = -k_f \sqrt{D_s} Q_0 Q(\alpha) F(s) L(s) + Q_0 Q(\alpha) G(s), \qquad (3.14)$$

$$T_f(\alpha, z, s) = k_s \sqrt{D_f} Q(\alpha) F(s) K(s).$$
(3.15)

Com L(s), K(s), G(s) e F(s) e suas transformadas inversas de Laplace L(t), K(t), G(t) e F(t)dadas por

$$L(s) = \frac{exp\left[-z\sqrt{\left(s+D_s\alpha^2\right)/D_s}\right]}{\sqrt{\left(s+D_s\alpha^2\right)}} \xrightarrow{Inversa \ de \ Laplace} L(t) = \frac{exp\left[-\frac{z^2}{4D_st}-D_s\alpha^2t\right]}{\sqrt{\pi t}}; \ z \ge 0,$$
(3.16)

$$K(s) = \frac{exp\left[z\sqrt{(s+D_f\alpha^2)/D_f}\right]}{\sqrt{(s+D_f\alpha^2)}} \xrightarrow{\text{Inversa de Laplace}} K(t) = \frac{exp\left[-\frac{z^2}{4D_ft} - D_f\alpha^2t\right]}{\sqrt{\pi t}}; \ z \le 0,$$
(3.17)

$$G(s) = \frac{Q(s)}{\left(s + D_s \alpha^2\right)} \stackrel{Inversa \ de \ Laplace}{\Rightarrow} G(t) = \begin{cases} P_0 \int_0^t e^{-D_s \tau \alpha^2} d\tau & cw \\ E_0 e^{-D_s t \alpha^2} & pulsado \end{cases}$$
(3.18)

$$F(s) = Q(s) \left[\frac{k_s \sqrt{D_f}}{k_s^2 D_f - k_f^2 D_s} \frac{\sqrt{s + D_f \alpha^2}}{(s + \xi \alpha^2)} - \frac{k_f \sqrt{D_s}}{k_s^2 D_f - k_f^2 D_s} \frac{s + D_f \alpha^2}{\sqrt{s + D_s \alpha^2} (s + \xi \alpha^2)} \right]^{Inversa \ de \ Laplace} \Rightarrow$$

$$F(t)_{cw} = P_0 \frac{1}{(k_s^2 - k_f^2) D_s \alpha} \left[k_s Erf \left(\alpha \sqrt{D_f t} \right) - k_f Erf \left(\alpha \sqrt{D_s t} \right) \right] + P_0 \frac{\sqrt{D_f - D_s}}{\sqrt{k_s^2 D_f - k_f^2 D_s}} \frac{k_s^2 e^{-\xi \alpha^2 t}}{(k_s^2 - k_f^2) D_s \alpha} \left[Erf \left(\alpha \sqrt{(D_s - \xi)t} \right) - Erf \left(\alpha \sqrt{(D_f - \xi)t} \right) \right], \qquad (3.19)$$

$$\begin{split} F(t)_{Pulsado} &= E_0 \frac{1}{\left(k_s^2 D_f - k_f^2 D_s\right) \sqrt{\pi t}} \left[k_s \sqrt{D_f} \exp\left(-D_f \alpha^2 t\right) - k_f \sqrt{D_s} \exp\left(-D_s \alpha^2 t\right)\right] \\ &- E_0 \frac{\left(D_f - \xi\right) e^{-\xi \alpha^2 t} \alpha}{\left(k_s^2 D_f - k_f^2 D_s\right)} \left[\frac{k_f \sqrt{D_s}}{\sqrt{D_s - \xi}} \operatorname{Erf}\left(\alpha \sqrt{\left(D_s - \xi\right)t}\right) - \frac{k_s \sqrt{D_f}}{\sqrt{D_f - \xi}} \operatorname{Erf}\left(\alpha \sqrt{\left(D_f - \xi\right)t}\right)\right], \end{split}$$

em que Erf(x) é a função erro. Fazendo-se a transformada inversa de Laplace nas equações (3.14) e (3.15) e utilizando o teorema da convolução no primeiro termo do lado direito das equações, obtém-se

$$T_s(\alpha, z, t) = -k_f \sqrt{D_s} Q_0 Q(\alpha) \int_0^t F(\tau) L(t-\tau) d\tau + Q_0 Q(\alpha) G(t), \qquad (3.20)$$

e

$$T_f(\alpha, z, t) = k_s \sqrt{D_f} Q_0 Q(\alpha) \int_0^t F(\tau) K(t-\tau) d\tau.$$
(3.21)

O gradiente de temperatura é obtido por meio da transformada inversa de Hankel,

$$T_s(r,z,t) = \int_0^\infty T_s(\alpha, z, t) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha, \qquad (3.22)$$

$$T_f(r,z,t) = \int_0^\infty T_f(\alpha,z,t) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha.$$
(3.23)

3.1.1 Excitação contínua

No caso de excitação contínua, as equações (3.20) e (3.21) podem ser reescritas como

$$T_{s}(\alpha, z, t) = Q_{0}P_{0}Q(\alpha)\int_{0}^{t} \left[e^{-D_{s}\alpha^{2}\tau} - \frac{k_{f}\sqrt{D_{s}}}{\sqrt{\pi(t-\tau)}} \frac{F(\tau)_{cw}}{P_{0}} e^{-\frac{z^{2}}{4D_{s}(t-\tau)} - D_{s}\alpha^{2}(t-\tau)} \right] d\tau, \qquad (3.24)$$

e

$$T_{f}(\alpha, z, t) = Q_{0}P_{0}Q(\alpha)\int_{0}^{t} \left[\frac{k_{s}\sqrt{D_{f}}}{\sqrt{\pi(t-\tau)}}\frac{F(\tau)_{cw}}{P_{0}}e^{-\frac{z^{2}}{4D_{f}(t-\tau)}-D_{f}\alpha^{2}(t-\tau)}\right]d\tau.$$
(3.25)

Observe que, para $k_f = 0$, não há condução de calor da amostra para o fluido, ou seja, a amostra estaria no vácuo. Nesse caso, a equação (3.24) pode ser escrita como

$$T_{0s}(\alpha,t) = Q_0 P_0 Q(\alpha) \int_0^t e^{-D_s \alpha^2 \tau} d\tau = Q_0 P_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} \int_0^t e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2 \alpha^2} e^{-D_s \alpha^2 \tau} d\tau.$$
(3.26)

Fazendo a transformada inversa de Hankel na equação (3.26), obtém-se

$$T_{0s}(r,t) = Q_0 P_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} \int_0^t \left(\int_0^\infty e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2 \alpha^2} e^{-D_s \alpha^2 \tau} J_0[\alpha r] \alpha d\alpha \right) d\tau$$
(3.27)

ou

$$T_{0s}(r,t) = Q_0 P_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} \int_0^t \left(\frac{4e^{-\frac{2r^2}{8D_s \tau + \omega_{0e}^2}}}{8D_s \tau + \omega_{0e}^2} \right) d\tau = \int_0^t \frac{Q_0 P_0}{\left(1 + 2\frac{\tau}{t_c}\right)} exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2} - \frac{2r^2}{t_c} \right) d\tau, \qquad (3.28)$$

com $t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D_s}$. t_c é denominado constante de tempo térmica característica da amostra. Resolvendo a integral da equação (3.28), obtém-se

$$T_{0s}(r,z,t) = \frac{Q_0 P_0 \omega_{0e}^2}{8D_s} \left[Ei \left(-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2} \right) - Ei \left(-\frac{2r^2}{8D_s t + \omega_{0e}^2} \right) \right],$$
(3.29)

em que Ei(x) é a função exponencial integral.⁹ A equação (3.29) é, como esperado, a solução da equação de difusão de calor (com fonte de calor gaussiana) sem considerar fluxo de calor entre amostra e fluido. A expressão (3.29) foi obtida no primeiro artigo de LT publicado por Gordon e colaboradores em 1965 [5].

Como visto na seção 2.5, para se obter o perfil de deslocamento na superfície da amostra é necessário conhecer o perfil de temperatura no espaço das transformadas de Hankel-Fourier cosseno-tempo. Para obter tal quantidade, pode-se aplicar a transformada de Fourier Cosseno¹⁰ na equação (3.24), obtendo-se

⁹ A função exponencial Integral é definida como $Ei(x) = -\int_{-x}^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt$.

¹⁰ A transformada de Fourier Cosseno é definida como

$$f(\lambda) = F_C \left\{ f(z) \right\} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty f(z) \cos(\lambda z) dz.$$

$$T_{s}(\alpha,\lambda,t) = Q_{0}P_{0}Q(\alpha)\int_{0}^{t} \left[\sqrt{2\pi}\delta(\lambda)e^{-D_{s}\alpha^{2}\tau} - k_{f}D_{s}\frac{F(\tau)_{cw}}{P_{0}}\sqrt{\frac{2}{\pi}}e^{-D_{s}(\alpha^{2}+\lambda^{2})(t-\tau)}\right]d\tau.$$
(3.30)

As simulações a seguir foram obtidas por meio das expressões deduzidas nessa seção para excitação contínua em uma amostra de vidro com baixa absorção óptica imersa em ar e água. As propriedades dos materiais utilizados nas simulações são apresentadas na Tabela 2.1. Os parâmetros adicionais usados nas simulações são: $\omega_{0e} = 50 \mu m$, $Q_0 P_0 = \frac{2A_e \phi (1-R) P_0}{\rho_s c_s \pi \omega_{0e}^2} = 1000 K s^{-1}$, $L_{vidro} = 1mm$, $L_{fluido} = 10mm$, R = 10mm, sendo L a

espessura e R o raio geométrico da amostra.

As Figuras 3.1 e 3.2 mostram os perfis de temperatura tridimensional no vidro e no fluido, ar e água respectivamente, após um tempo t = 200ms de exposição ao laser de excitação. A interface vidro/fluido se encontra em z = 0 e a intensidade máxima do laser de excitação em r = 0.



Figura 3.1 – Perfil de temperatura no vidro e no ar em t = 200ms. Resultados obtidos com as equações (3.24) e (3.25).



Figura 3.2 – Perfil de temperatura no vidro e na água para t = 200ms. Resultados obtidos com as equações (3.24) e (3.25).

A Figura 3.3 mostra o perfil de temperatura axial no vidro e no fluido, ar e água, para r = 0 e um tempo de exposição de 120ms. Os círculos representam a temperatura obtida com a solução analítica obtida neste trabalho, equações (3.24) e (3.25), e as linhas representam a solução obtida por meio de MEF. Para o caso do vidro imerso em água, a solução analítica da temperatura na amostra só é válida para amostra com espessura maior que 1mm. Isso porque, para amostras mais finas que essa, o fluxo de calor em uma das superfícies do vidro começa a afetar a temperatura da interface oposta e o modelo semi-infinito não é válido. A temperatura do sistema é simétrica em torno de $z = 500 \mu m = L_{vidro}/2$, visto que, essa posição corresponde ao centro do vidro. Para o caso de acoplamento vidro/ar, a solução da temperatura na amostra diverge ligeiramente da solução sem considerar fluxo de calor para $z \le 100 \mu m$.

As Figuras 3.4 e 3.5 mostram, após o tempo de exposição ao feixe de excitação de 120ms, a temperatura no fluido em função da posição radial r para diferentes distâncias z da interface vidro/fluido. Os círculos representam a temperatura obtida com a solução analítica e as linhas a solução obtida por meio de MEF.

Os resultados para a temperatura obtidos utilizando MEF mostram que a solução analítica para dois meios semi-infinitos pode ser utilizada para descrever a temperatura para uma amostra com espessura finita.



Figura 3.3 – Perfil de temperatura axial no vidro e no fluido. A linha contínua representa o resultado obtido por meio de MEF e os círculos, a solução analítica, equações (3.24) e (3.25), após um tempo de 120ms de exposição ao laser de excitação.



Figura 3.4 – Perfil de temperatura radial no ar para diferentes distâncias da superfície do vidro.



Figura 3.5 – Perfil de temperatura radial na água para diferentes distâncias da interface.

3.1.2 Excitação pulsada

No caso de excitação pulsada, na aproximação da delta de Dirac, as equações (3.20) e (3.21) podem ser reescritas como

$$T_{s}(\alpha, z, t) = Q_{0}E_{0}Q(\alpha)e^{-D_{s}\alpha^{2}t} - Q_{0}E_{0}Q(\alpha)\int_{0}^{t} \left[\frac{k_{f}\sqrt{D_{s}}}{\sqrt{\pi(t-\tau)}}\frac{F(\tau)_{Pulsado}}{E_{0}}e^{-\frac{z^{2}}{4D_{s}(t-\tau)}-D_{s}\alpha^{2}(t-\tau)}\right]d\tau, \quad (3.31)$$

e

$$T_{f}(\alpha, z, t) = Q_{0}E_{0}Q(\alpha)\int_{0}^{t} \left[\frac{k_{s}\sqrt{D_{f}}}{\sqrt{\pi(t-\tau)}}\frac{F(\tau)_{Pulsado}}{E_{0}}e^{-\frac{z^{2}}{4D_{f}(t-\tau)}-D_{f}\alpha^{2}(t-\tau)}}\right]d\tau.$$
(3.32)

Para $k_f = 0$, a expressão (3.31) recupera a aproximação de fluxo de calor nulo na superfície da amostra e obtém-se

$$T_{0s}(r,t) = Q_0 E_0 \int_0^\infty Q(\alpha) e^{-D_s \alpha^2 t} J_0(\alpha r) \alpha d\alpha$$
(3.33)

ou

$$T_{0s}(r,t) = \frac{Q_0 E_0}{\left(1 + 2 \frac{t}{t_c}\right)} exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}{1 + 2 \frac{t}{t_c}}\right) = \frac{Q_0 E_0 \omega_{0e}^2}{8D_s t + \omega_{0e}^2} exp\left(-\frac{2r^2}{8D_s t + \omega_{0e}^2}\right),$$
(3.34)

Observa-se que a equação acima recupera a expressão para a temperatura sem considerar fluxo de calor para o meio.¹¹

A temperatura no espaço de Hankel-Fourier-t é dada por

$$T_{s}(\alpha,\lambda,t) = Q_{0}E_{0}Q(\alpha)\sqrt{2\pi}\delta(\lambda)e^{-D_{s}\alpha^{2}t} - Q_{0}E_{0}Q(\alpha)\int_{0}^{t} \left[k_{f}D_{s}\frac{F(\tau)_{Pulsado}}{E_{0}}\sqrt{\frac{2}{\pi}}e^{-D_{s}(\alpha^{2}+\lambda^{2})(t-\tau)}\right]d\tau. \quad (3.35)$$

Os gráficos apresentados a seguir mostram os perfis de temperatura de um vidro sob excitação pulsada imerso em ar e em água. Os parâmetros usados nas simulações são:

$$\omega_{0e} = 100 \,\mu m$$
, $Q_0 E_0 = \frac{2A_e \phi (1-R)E_0}{\rho_s c_s \pi \omega_{0e}^2} = 1K$, $L_{vidro} = 1mm$, $L_{fluido} = 10mm$ e $R = 10mm$. Para as

simulações no *Comsol Multiphysics* foi considerado um pulso com perfil temporal gaussiano com largura de pulso $\tau_p = 10ns$ e $\zeta = 30ns$.

As Figuras 3.6 e 3.7 mostram o perfil de temperatura tridimensional $(T \times r \times z)$ no vidro imerso em ar e em água, respectivamente, após um tempo t = 1ms do pulso laser.

As Figuras 3.8 e 3.9 mostram a variação de temperatura em função da coordenada z, para r = 0 e após diferentes tempos do pulso laser. Observa-se que as soluções obtidas pelas soluções analíticas, equações (3.31) e (3.32), concordam com as obtidas por meio de MEF. No caso de acoplamento vidro/ar, a temperatura na amostra pode ser descrita pela solução sem considerar fluxo de calor da amostra para o fluido adjacente.

¹¹ Para mais detalhes, veja a página 272 da referência 1.



Figura 3.6 – Perfil de temperatura no vidro e no ar para t = 1ms. Resultados obtidos a partir das equações (3.31) e (3.32).



Figura 3.7 – Perfil de temperatura no vidro e na água para t = 1ms. Resultados obtidos a partir das equações (3.31) e (3.32).



Figura 3.8 – Perfil de temperatura axial no ar e no vidro após um tempo t do pulso laser.



Figura 3.9 – Perfil de temperatura axial na água e no vidro após um tempo t do pulso laser.

3.2 DIFERENÇA DE FASE E INTENSIDADE DO FEIXE

Nesta seção serão obtidas as expressões para a mudança de fase do feixe de prova e a intensidade do sinal de LT e ET considerando as excitações contínua e pulsada. Primeiramente, na seção 3.2.1 serão obtidas as expressões considerando a excitação contínua. Em seguida, na seção 3.2.2 serão realizados os cálculos para a excitação pulsada.

3.2.1 Excitação contínua

3.2.1.1 Lente térmica

Na técnica de LT, o gradiente de temperatura na amostra e no fluido induz um gradiente do índice de refração, atuando como um elemento óptico e causando uma divergência ou convergência no feixe de prova que atravessa a amostra e percorre até o fotodetector. Para obter a mudança de fase induzida no feixe de prova devido à amostra de espessura L, é utilizada a equação (2.37),

$$\Phi_{LT(s)}(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \frac{ds}{dT} 2 \int_0^{L/2} \left[T_s(r,z,t) - T_s(0,z,t) \right] dz, \qquad (3.36)$$

e a contribuição do fluido é obtido pela equação (2.38),

$$\Phi_{LT(f)}(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \left(\frac{dn}{dT}\right)_f 2\int_{-\infty}^0 \left[T_f(r,z,t) - T_f(0,z,t)\right] dz.$$
(3.37)

O fator 2 na equação acima considera a camada de fluido em ambos os lados da amostra. Para o caso de amostra com baixa absorção óptica, a temperatura nos dois lados da amostra é aproximadamente igual. Por essa razão, a fase induzida por cada camada de fluido pode ser considerada equivalente. A mudança de fase total induzida no laser de prova é a soma das contribuições de LT ou ET na amostra e de LT no fluido

$$\Phi(r,t) = \Phi_{(s)}(r,t) + \Phi_{LT(f)}(r,t).$$
(3.38)

Substituindo a expressão da temperatura na amostra, equações (3.22) e (3.24), na equação (3.36), fazendo a integração em *z* e introduzindo as variáveis adimensionais $g = (r / \omega_{1p})^2$ e $m = \omega_{1p}^2 / \omega_{0e}^2$, obtém-se a mudança de fase induzida no feixe de prova pela amostra

$$\Phi_{LT(s)-cw}(g,t) = \theta_{LT(s)-cw} \frac{\omega_{0e}^2}{4} \int_0^\infty e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2 \alpha^2} \int_0^t A(\alpha,t) d\tau \Big[J_0 \Big(\alpha \omega_{0e} \sqrt{mg} \Big) - 1 \Big] \alpha \, d\alpha,$$
(3.39)

com

$$A(\alpha,t) = \frac{L}{2} e^{-D_{s}\alpha^{2}\tau} - \frac{k_{f}D_{s}}{\left(k_{s}^{2}D_{f} - k_{f}^{2}D_{s}\right)\alpha\xi} Erf\left(\frac{L}{4\sqrt{D_{s}\left(t-\tau\right)}}\right) \times \left[D_{f}\left(k_{s}Erf\left(\alpha\sqrt{D_{f}\tau}\right) - k_{f}Erf\left(\alpha\sqrt{D_{s}\tau}\right)\right) - \left(D_{f} - \xi\right)e^{-\xi\alpha^{2}\tau}\left(\frac{k_{s}\sqrt{D_{f}}}{\sqrt{D_{f}-\xi}} Erf\left(\alpha\sqrt{\tau}\sqrt{D_{f}-\xi}\right) - \frac{k_{f}\sqrt{D_{s}}}{\sqrt{D_{s}-\xi}} Erf\left(\alpha\sqrt{\tau}\sqrt{D_{s}-\xi}\right)\right)\right].$$
(3.40)

Substituindo a expressão da temperatura do fluido, equações (3.23) e (3.25), na equação (3.37) e fazendo a integral em z e em τ , obtém-se a mudança de fase devido ao fluido

$$\Phi_{LT(f)-cw}(g,t) = \theta_{LT(f)-cw} \frac{\omega_{0e}^2}{4} \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2\alpha^2} k_s D_f B(\alpha,t)}{\left(k_s^2 D_f - k_f^2 D_s\right) \alpha^2 \xi} \Big[J_0 \Big(\alpha \omega_{0e} \sqrt{mg} \Big) - 1 \Big] d\alpha,$$
(3.41)

com

$$B(\alpha,t) = k_{s} Erf\left(\alpha \sqrt{D_{f}t}\right) - k_{f} Erf\left(\alpha \sqrt{D_{s}t}\right)$$
$$-e^{-\xi \alpha^{2}t} \times \left[\frac{k_{s} \sqrt{D_{f}}}{\sqrt{D_{f}-\xi}} Erf\left(\alpha \sqrt{(D_{f}-\xi)t}\right) - \frac{k_{f} \sqrt{D_{s}}}{\sqrt{D_{s}-\xi}} Erf\left(\alpha \sqrt{(D_{s}-\xi)t}\right)\right],$$
(3.42)

em que $\theta_{LT(s)-cw} = \frac{4\pi}{\lambda_p} \left(\frac{ds}{dT}\right) Q_0 P_0$ e $\theta_{LT(f)-cw} = \frac{4\pi}{\lambda_p} \left(\frac{dn}{dT}\right)_f Q_0 P_0$.

O sinal de LT é a intensidade no centro do feixe de prova no plano do fotodetector. Obtém-se essa grandeza teoricamente por meio da equação (2.44). Utilizando as expressões para a mudança de fase (3.39) e (3.41), pode-se simular o sinal de LT considerando a contribuição do fluido e da amostra sólida.

A Figura 3.10 mostra um transiente de LT para o vidro imerso em ar. As propriedades térmicas e ópticas são descritas na Tabela 2.1, $\omega_{0e} = 50 \mu m$, m = 40, V = 3, $L_{vidro} = 1mm$ e

$$Q_0 P_0 = \frac{2A_e \phi (1-R) P_0}{\rho_s c_s \pi \omega_{0e}^2} = 1000 \, K \, s^{-1}.$$
 Os círculos representam o sinal de LT sem considerar

acoplamento térmico, a linha vermelha é a contribuição do vidro para o sinal de LT considerando o fluxo de calor para o ar, a linha azul é a contribuição do ar e a linha em preto considera a contribuição do vidro mais a do ar. A intensidade do transiente considerando acoplamento térmico desvia ligeiramente do valor sem considerar fluxo de calor.

A Figura 3.11 mostra a intensidade do sinal de LT considerando o acoplamento térmico vidro/água. Observa-se que a contribuição do vidro para a mudança de fase diminui

quando comparada ao modelo sem fluxo de calor. Além disso, ao utilizar água em torno da amostra, um grande efeito aparece, pois a mudança de fase devido à água é da mesma ordem e de sinal contrário à mudança de fase devido ao vidro. Nesse caso, é necessário utilizar o modelo completo para descrever o sinal de LT.



Figura 3.10 - Sinal de LT normalizado para o vidro imerso em o ar, considerando excitação contínua.



Figura 3.11 – Sinal de LT normalizado para o vidro imerso em água para o caso de excitação contínua.

3.2.1.2 Espelho térmico

Na técnica de ET, a contribuição da amostra para a mudança de fase do feixe de prova é induzido pelo deslocamento superficial. O componente z do vetor deslocamento na aproximação semi-infinita é dado pela equação (2.27). Substituindo a temperatura no espaço de Hankel-Fourier-t, equação (3.30), na equação (2.28) e, então, $f(\alpha,t)$ em (2.27), obtém-se a expressão para o componente z do vetor deslocamento em uma amostra com baixa absorção óptica sob excitação contínua, considerando o fluxo de calor da amostra para o fluido:

$$u_{z-cw}(r,0,t) = -2(1+\nu)\alpha_T Q_0 P_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} \int_0^\infty e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2\alpha^2} \left(\int_0^t e^{-D_s\alpha^2\tau} d\tau\right) J_0(\alpha r) d\alpha$$

$$+2(1+\nu)\alpha_T Q_0 P_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} k_f D_s \int_0^\infty \alpha e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2\alpha^2} \int_0^t \frac{F(\tau)_{cw}}{P_0} Erfc \left[\alpha \sqrt{D_s(t-\tau)}\right] d\tau J_0(\alpha r) d\alpha,$$
(3.43)

em que $F(\tau)_{cw}$ é dado pela equação (3.19). O primeiro termo da equação (3.43) representa a expressão para a deformação sem considerar acoplamento térmico.

Para encontrar a mudança de fase induzida no feixe de prova pela superfície da amostra, substitui-se a equação da deformação superficial, equação (3.43), na equação (2.40), obtendo-se

$$\Phi_{ET(s)-cw}(g,t) = \theta_{ET(s)-cw} \frac{\omega_{0e}^2}{4} \int_0^\infty e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2 \alpha^2} \int_0^t C(\alpha,t) d\tau \Big[J_0 \Big(\alpha \omega_{0e} \sqrt{mg} \Big) - 1 \Big] \alpha d\alpha,$$
(3.44)

com

$$C(\alpha,t) = \frac{e^{-D_{s}\alpha^{2}\tau}}{\alpha} - \frac{k_{f}D_{s}Erfc\left(\alpha\sqrt{D_{s}(t-\tau)}\right)}{\left(k_{s}^{2}D_{f} - k_{f}^{2}D_{s}\right)\alpha\xi} \times \left\{ D_{f}\left[k_{s}Erf\left(\alpha\sqrt{D_{f}\tau}\right) - k_{f}Erf\left(\alpha\sqrt{D_{s}\tau}\right)\right] - \frac{k_{f}\sqrt{D_{s}}}{e^{\xi\alpha^{2}\tau}} \left[\frac{k\sqrt{D_{f}}}{\sqrt{D_{f}-\xi}}Erf\left(\alpha\sqrt{\left(D_{f}-\xi\right)\tau}\right) - \frac{k_{f}\sqrt{D_{s}}}{\sqrt{D_{s}-\xi}}Erf\left(\alpha\sqrt{\left(D_{s}-\xi\right)\tau}\right)\right] \right\},$$
(3.45)

em que $\theta_{ET(s)-cw} = -\frac{4\pi}{\lambda_p} \Big[2(1+\nu)\alpha_T \Big] Q_0 P_0.$

As Figuras 3.12 e 3.13 mostram o sinal de ET normalizado para uma amostra de vidro no ar e na água, respectivamente. Em ambos os casos, o efeito de LT no fluido é perceptível, porém, no caso da água, esse efeito é muito mais significativo.



Figura 3.12 – Sinal de ET normalizado para um vidro imerso em ar no caso de excitação contínua.



Figura 3.13 – Sinal de ET normalizado para um vidro imerso em água considerando excitação contínua.

3.2.2 Excitação pulsada

3.2.2.1 Lente térmica

No caso de excitação pulsada, as expressões para a mudança de fase induzida no feixe de prova são obtidas da mesma maneira que para o caso de excitação contínua, utilizando as equações (2.37), (2.38) e (2.40). A mudança de fase induzida pela amostra na técnica de LT é dada por

$$\Phi_{LT(s)-P}(g,t) = \theta_{LT(s)-P} \frac{\omega_{0e}^{2}}{4} \int_{0}^{\infty} \left[\frac{L}{2} e^{-D_{s}\alpha^{2}t} - \int_{0}^{t} k_{f} D_{s} \frac{F(\tau)_{Pulsado}}{E_{0}} Erf\left[\frac{L}{4\sqrt{D_{s}(t-\tau)}}\right] e^{-D_{s}\alpha^{2}(t-\tau)} d\tau \right]. \quad (3.46)$$
$$\times e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^{2}\alpha^{2}} \left[J_{0}\left(\alpha\omega_{0e}\sqrt{mg}\right) - 1 \right] \alpha d\alpha$$

A contribuição do fluido para a mudança de fase induzida no feixe de prova pode ser escrita como

$$\Phi_{LT(f)-P}(g,t) = \theta_{LT(f)-P} \frac{\omega_{0e}^2}{4} \int_0^\infty e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2 \alpha^2} k_s D_f e^{-D_f \alpha^2 t} R(\alpha,t) \Big[J_0(\alpha \omega_{0e} \sqrt{mg}) - 1 \Big] d\alpha,$$
(3.47)

com

$$R(\alpha,t) = e^{(D_f - \xi)\alpha^2 t} \times \left[\frac{Erf\left(\alpha\sqrt{(D_f - \xi)t}\right) - Erf\left(\alpha\sqrt{(D_s - \xi)t}\right)}{\sqrt{k_s^2 D_f - k_f^2 D_s}\sqrt{D_f - D_s}} \right],$$
(3.48)

em que $\theta_{LT(s)-P} = \frac{4\pi}{\lambda_p} \left(\frac{ds}{dT}\right) Q_0 E_0$ e $\theta_{LT(f)-P} = \frac{4\pi}{\lambda_p} \left(\frac{dn}{dT}\right)_f Q_0 E_0$. Para a contribuição do fluido,

 $\Phi_{LT(f)-P}(g,t)$, é possível resolver a integral em τ , restando apenas uma integração numérica em α .

Os parâmetros utilizados nas simulações são: $\omega_{0e} = 100 \,\mu m$, m = 40, V = 5, $L_{vidro} = 1 \,mm$ e $Q_0 E_0 = \frac{2A_e \phi (1-R) E_0}{\rho_s c_s \pi \omega_{0e}^2} = 1K$. As soluções analíticas obtidas consideram a

aproximação da delta de Dirac para o pulso laser. O sinal de LT foi normalizado pela expressão da intensidade sem considerar a mudança de fase no feixe de prova, ou seja, para um tempo anterior ao pulso laser, equação (2.44). A Figura 3.14 mostra o sinal de LT considerando a excitação pulsada para o vidro imerso em ar. Nota-se que, nesse caso, o sinal de LT total (contribuição do vidro mais ar) é descrito eficientemente pela solução sem considerar acoplamento térmico.

A Figura 3.15 mostra o sinal de LT para o vidro imerso em água. Observa-se um efeito significativo da LT criada na água. Para um tempo *t* muito pequeno, logo após o pulso laser, a contribuição total do sinal é apenas induzido pelo vidro. Conforme o calor se difunde para a água, a contribuição do líquido se torna mais relevante. Para t > 25ms, a contribuição da água se torna maior que a do vidro e o sinal total de LT se torna menor que o sinal inicial (menor que 1). Ou seja, inicialmente, devido ao (ds/dT) positivo do vidro, o feixe de prova converge aumentando a intensidade no fotodetector, em seguida, com o aquecimento da água e o valor negativo do $(dn/dT)_{dgua}$, o feixe diverge diminuindo a intensidade no detector.



Figura 3.14 - Sinal de LT normalizado para o vidro imerso em ar considerando a excitação pulsada.



Figura 3.15 - Sinal de LT normalizado para o vidro imerso em água considerando a excitação pulsada.

3.2.2.2 Espelho térmico

No caso de excitação pulsada, o componente z do vetor deslocamento pode ser obtido por meio da seguinte equação:

$$u_{z-Pulsado}(r,0,t) = -2(1+\nu)\alpha_T Q_0 E_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} \int_0^\infty e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2\alpha^2} e^{-D_s\alpha^2 t} J_0(\alpha r) d\alpha$$

$$+2(1+\nu)\alpha_T Q_0 E_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} k_f D_s \int_0^\infty \alpha e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2\alpha^2} \int_0^t \frac{F(\tau)_{Pulsado}}{E_0} Erfc \left[\alpha \sqrt{D_s(t-\tau)}\right] d\tau J_0(\alpha r) d\alpha.$$
(3.49)

A equação (3.49) foi obtida substituindo a expressão da temperatura da amostra no espaço de Hankel-Fourier-t, equação (3.35), na equação (2.27). Uma expressão para a mudança de fase no feixe de prova induzida pela deformação superficial é encontrada por meio da equação (2.40), obtendo-se

$$\Phi_{ET(s)-P}(g,t) = \theta_{ET(s)-P} \frac{\omega_{0e}^2}{4} \int_0^\infty \left[\frac{e^{-D_s \alpha^2 t}}{\alpha} - \int_0^t k_f D_s \frac{F(\tau)_{Pulsado}}{E_0} Erfc \left[\alpha \sqrt{D_s(t-\tau)} \right] d\tau \right], \qquad (3.50)$$

$$\times e^{-\frac{1}{8} \omega_{0e}^2 \alpha^2} \left[J_0 \left(\alpha \omega_{0e} \sqrt{mg} \right) - 1 \right] \alpha d\alpha$$

em que $\theta_{ET(s)-P} = -\frac{4\pi}{\lambda_p} \Big[2(1+\nu)\alpha_T \Big] Q_0 E_0.$

As Figuras 3.16 e 3.17 mostram o sinal de ET normalizado para o vidro imerso em ar e em água, respectivamente. Devido ao valor positivo do coeficiente de expansão térmico do vidro, a amostra expande com o aumento de temperatura, formando um espelho convexo na primeira superfície da amostra, que faz com que o feixe inicialmente sofra uma divergência, diminuindo a intensidade da luz no fotodetector. Com a difusão de calor da amostra para o fluido, ele também contribui para a divergência do feixe. No caso do ar, o fluido contribui muito pouco e o sinal é predominantemente governado pela contribuição da amostra. No caso da água, a contribuição do líquido para a divergência do feixe de prova é tão intensa quanto a contribuição do vidro.



Figura 3.16 – Sinal de ET normalizado para o vidro imerso em ar para o caso de excitação pulsada.



Figura 3.17 – Sinal de ET normalizado para o vidro imerso em água considerando excitação pulsada.

3.3 CONCLUSÃO

Soluções analíticas para a variação de temperatura e para a deformação superficial foram obtidas considerando o efeito de fluxo de calor entre uma amostra sólida com baixa absorção imersa em um fluido não absorvedor. Os resultados obtidos por meio da solução analítica concordam com os resultados obtidos via método dos elementos finitos, tanto para excitação contínua quanto para excitação pulsada.

A quantidade de calor transferida do vidro para o fluido é maior no caso de acoplamento térmico vidro/água do que no caso de vidro/ar. Por essa razão se observa uma diminuição maior na temperatura do vidro quando imerso em água. Isso ocorre devido ao valor da condutividade térmica da água ser maior que do ar. Por outro lado, devido ao calor específico da água ser relativamente maior que o do ar, a variação de temperatura na água é menor. No entanto, o valor do dn/dT da água é duas ordens de grandeza maior que o do ar, isso resulta em um efeito de LT na água muito maior que o induzido pelo ar, mesmo com a variação de temperatura da água sendo menor.

Os sinais de LT e ET foram obtidos considerando a contribuição do vidro e do fluido. Para o acoplamento vidro LSCAS/ar, os resultados mostraram que a transferência de calor do vidro para o ar não introduz um efeito significante no sinal total quando comparado com a solução sem considerar o acoplamento térmico. Para um vidro com espessura de 1mm, o efeito de LT no ar corresponde a aproximadamente 2% da contribuição de LT ou ET da amostra vítrea, tanto para a excitação contínua quanto para a pulsada. Para a interface vidro/água, o efeito de LT na água é significativo. Para vidros com espessuras ou valores de ds/dT menores, a contribuição do vidro para o sinal de LT e ET diminui e o efeito de LT no fluido pode se tornar relevante.

CAPÍTULO 4

ESPELHO TÉRMICO EM SÓLIDOS OPACOS

Neste capítulo a equação de difusão de calor será resolvida considerando excitações contínua e pulsada em amostras opacas. Em seguida, utilizando a expressão da temperatura, será obtida a deformação induzida na amostra, a mudança de fase induzida no feixe de prova e a intensidade do sinal de espelho térmico. As soluções analíticas encontradas serão comparadas com os resultados numéricos obtidos por meio de MEF. Resultados experimentais de aço inoxidável imerso em ar e em água serão utilizados para demonstrar a eficiência da técnica de ET na caracterização térmica de sólidos opacos e do fluido adjacente.

4.1 PERFIL DE TEMPERATURA

No caso de amostra opaca, assume-se que a absorção da luz ocorre inteiramente na interface (z=0), $A_e \rightarrow \infty$. Dessa forma, para z > 0 e z < 0, as equações de difusão de calor (2.13) e (2.14) podem ser reescritas como

$$\frac{\partial T_s(\alpha, z, t)}{\partial t} + \alpha^2 D_s T_s(\alpha, z, t) - D_s \frac{\partial^2 T_s(\alpha, z, t)}{\partial z^2} = 0, \quad z > 0,$$
(4.1)

$$\frac{\partial T_f(\alpha, z, t)}{\partial t} + \alpha^2 D_f T_f(\alpha, z, t) - D_f \frac{\partial^2 T_f(\alpha, z, t)}{\partial z^2} = 0, \quad z < 0.$$
(4.2)

Aplicando a transformada de Laplace em (4.1) e (4.2) e utilizando as condições iniciais (2.4), obtém-se

$$sT_{s}(\alpha, z, s) - \underline{T_{s}(\alpha, z, 0)} + \alpha^{2} D_{s} T_{s}(\alpha, z, s) - D_{s} \frac{\partial^{2} T_{s}(\alpha, z, s)}{\partial z^{2}} = 0, \qquad z > 0, \qquad (4.3)$$

$$sT_f(\alpha, z, s) - \underline{T_f(\alpha, z, 0)} + \alpha^2 D_f T_f(\alpha, z, s) - D_f \frac{\partial^2 T_f(\alpha, z, s)}{\partial z^2} = 0, \quad z < 0.$$
(4.4)

Reorganizando as equações (4.3) e (4.4), obtém-se

$$D_{s} \frac{\partial^{2} T_{s}(\alpha, z, s)}{\partial z^{2}} = \left(s + \alpha^{2} D_{s}\right) T_{s}(\alpha, z, s), \qquad z > 0, \qquad (4.5)$$

$$D_f \frac{\partial^2 T_f(\alpha, z, s)}{\partial z^2} = \left(s + \alpha^2 D_f\right) T_f(\alpha, z, s), \qquad z < 0.$$
(4.6)

Resolvendo as equações diferenciais (4.5) e (4.6) e aplicando as condições de contorno (2.4) com o balanço do fluxo de calor dado por (2.9), pode-se escrever a solução das equações de condução de calor no espaço de Laplace-z-Hankel como

$$T_{i}(\alpha, z, s) = \frac{k_{s} Q_{0} Q(\alpha)}{A_{e} \sqrt{D_{s} / D_{f}}} I(\alpha, s) H(\alpha, s, D_{i}), \qquad (4.7)$$

em que

$$I(\alpha,s) = Q(s) \left[\frac{k_s \sqrt{D_f}}{k_s^2 D_f - k_f^2 D_s} \frac{\sqrt{s + D_s \alpha^2}}{\left(s + \xi \alpha^2\right)} - \frac{k_f \sqrt{D_s}}{k_s^2 D_f - k_f^2 D_s} \frac{\sqrt{s + D_f \alpha^2}}{\left(s + \xi \alpha^2\right)} \right], \tag{4.8}$$

com ξ dado por (3.10) e

$$H(\alpha, s, D_i) = exp(-|z|\sqrt{\alpha^2 + s/D_i}).$$
(4.9)

A transformada inversa de Laplace pode ser feita por meio do teorema da convolução, como já realizado anteriormente para amostra com baixa absorção óptica, obtendo-se

$$T_i(\alpha, z, t) = \frac{k_s Q_0 Q(\alpha)}{A_e \sqrt{D_s / D_f}} \int_0^t I(\alpha, t - \tau) H(\alpha, \tau, D_i) d\tau.$$
(4.10)

Sendo $H(\alpha,t,D_i) \in I(\alpha,t)$ as inversas de Laplace de $H(\alpha,s,D_i) \in I(\alpha,s)$, dadas por

$$H(\alpha, s, D_{i}) = exp\left[-|z|\sqrt{\alpha^{2} + s/D_{i}}\right] \stackrel{Inversa \ de \ Laplace}{\Rightarrow} H(\alpha, t, D_{i}) = \delta(t) \qquad para \quad z = 0$$

$$e \quad H(\alpha, t, D_{i}) = \frac{|z|exp\left[-\frac{z^{2}}{4D_{i}t} - D_{i}\alpha^{2}t\right]}{\sqrt{4\pi\tau^{3}D_{i}}} \quad para \quad z \neq 0,$$

$$(4.11)$$

$$I(\alpha, s) = Q(s) \left[\frac{k_s \sqrt{D_f}}{k_s^2 D_f - k_f^2 D_s} \frac{\sqrt{s + D_s \alpha^2}}{(s + \xi \alpha^2)} - \frac{k_f \sqrt{D_s}}{k_s^2 D_f - k_f^2 D_s} \frac{\sqrt{s + D_f \alpha^2}}{(s + \xi \alpha^2)} \right]^{Inversa \ de \ Laplace} \Rightarrow$$

$$I(\alpha, t)_{cw} = P_0 \frac{k_s \sqrt{D_f}}{(k_s^2 D_f - k_f^2 D_s) \alpha \xi} \left[\sqrt{D_s} Erf\left(\alpha \sqrt{D_s t}\right) - e^{-t\alpha^2 \xi} \sqrt{D_s - \xi} Erf\left(\alpha \sqrt{D_s - \xi} \sqrt{t}\right) \right]$$

$$-P_0 \frac{k_f \sqrt{D_s}}{(k_s^2 D_f - k_f^2 D_s) \alpha \xi} \left[\sqrt{D_f} Erf\left(\alpha \sqrt{D_f t}\right) - e^{-t\alpha^2 \xi} \sqrt{D_f - \xi} Erf\left(\alpha \sqrt{D_f - \xi} \sqrt{t}\right) \right]$$

$$e \qquad (4.12)$$

$$I(\alpha,t)_{Pulsado} = E_0 \frac{k_s \sqrt{D_f}}{\left(k_s^2 D_f - k_f^2 D_s\right)} \left[\frac{e^{-D_s \alpha^2 t}}{\sqrt{\pi t}} + e^{-t\alpha^2 \xi} \alpha \sqrt{D_s - \xi} Erf\left(\alpha \sqrt{D_s - \xi} \sqrt{t}\right) \right]$$
$$-E_0 \frac{k_f \sqrt{D_s}}{\left(k_s^2 D_f - k_f^2 D_s\right)} \left[\frac{e^{-D_f \alpha^2 t}}{\sqrt{\pi t}} + e^{-t\alpha^2 \xi} \alpha \sqrt{D_f - \xi} Erf\left(\alpha \sqrt{D_f - \xi} \sqrt{t}\right) \right].$$

O gradiente de temperatura é obtido por meio da transformada inversa de Hankel,

$$T_i(r,z,t) = \int_0^\infty T_i(\alpha,z,t) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha.$$
(4.13)

4.1.1 Excitação contínua

A temperatura no caso de excitação contínua é dada pelas equações (4.10) e (4.13), com $I(\alpha,t-\tau)$ sendo descrito por $I(\alpha,t)_{cw}$ na equação (4.12) e $H(\alpha,\tau,D_i)$ pela equação (4.11).

Para verificar a precisão do modelo semi-infinito em descrever o efeito de acoplamento térmico em amostras finitas, a temperatura e o deslocamento obtidos com o modelo semi-infinito são comparados com MEF para uma amostra de aço inoxidável 420 com espessura *L* em contato com o ar e a água. Os parâmetros utilizados nas simulações são:

$$\omega_{0e} = 50 \mu m \quad \text{e} \quad \frac{Q_0 P_0}{A_e} = \frac{2P_0 (1-R)\phi}{c_s \rho_s \pi \omega_{0e}^2} = 1K \, m \, s^{-1}. \quad \text{A} \quad \text{amostra foi modelada no Comsol}$$

Multiphysics com espessura $L_{Inox} = 3mm$, raio geométrico R = 10mm e camada de fluido $L_{fluido} = 10mm$. As propriedades térmicas, ópticas e mecânicas usadas nas simulações são apresentadas na Tabela 2.1.

A seguir são apresentados os resultados para a temperatura utilizando a água como fluido que circunda a amostra. Os dados simulados utilizando as equações obtidas neste capítulo são representados por círculos e as linhas contínuas representam as simulações obtidas a partir de MEF. A Figura 4.1 mostra o perfil de temperatura ao longo do eixo z (r=0) para diferentes tempos de excitação. Os resultados obtidos por meio do MEF são consistentes com as soluções analíticas.



Figura 4.1 – Perfil de temperatura ao longo do eixo z (água/aço inoxidável) utilizando MEF e a solução considerando fluxo de calor para o meio, equação (4.13).

A Figura 4.2 mostra a temperatura ao longo do eixo z em diferentes posições radiais para um tempo de exposição do laser de excitação na amostra igual a 100ms. Observa-se que os dados da solução analítica estão de acordo com os resultados obtidos por MEF. A Figura 4.3 mostra o perfil de temperatura radial na água para diferentes distâncias z da superfície da amostra após um tempo de exposição t = 100ms.

A Figura 4.4 mostra o perfil de temperatura na amostra e na água. Esse gráfico foi obtido com comandos padrões do *software Wolfram Mathematica* 7.0 por meio da equação (4.13).



Figura 4.2 – Perfil de temperatura ao longo do eixo z (água/aço inoxidável) para diferentes posições radiais.



Figura 4.3 – Perfil de temperatura radial na água para diferentes distâncias da superfície do aço inoxidável para um tempo de exposição ao laser de excitação de 100ms.



Figura 4.4 – Perfil de temperatura no aço inoxidável e na água após 100ms de exposição ao feixe de excitação. Resultado encontrado utilizando a solução analítica.

A diferença de temperatura em diferentes fluidos adjacentes pode ser visualizada nas Figuras 4.5 e 4.6, as quais mostram o perfil de temperatura ao longo do eixo z no aço inoxidável e em diferentes fluidos (aço/água e aço/ar) para r = 0 e tempos de excitação igual a 1ms e 100ms, respectivamente. As linhas contínuas representam os dados de temperatura obtidos por meio de MEF e os círculos, por meio da solução analítica. As linhas tracejadas, por sua vez, representam a solução sem considerar acoplamento térmico entre amostra sólida e fluido. Observe que, no caso de acoplamento térmico entre aço inoxidável imerso em ar ou em água, a temperatura na amostra é descrita com precisão pela solução que não considera acoplamento térmico, equação 11 da referência [31]. Além disso, a variação de temperatura na água é menor que no ar. No entanto, o valor do dn/dT da água é duas ordens de grandeza maior que o do ar. Como será visto na próxima seção, isso resulta em um efeito de LT na água muito maior que o induzido pelo ar, mesmo com a variação de temperatura da água sendo menor.



Figura 4.5 – Perfil de temperatura axial no aço inoxidável 420 e no fluido em r = 0 e t = 1ms. A linha representa o resultado obtido utilizando MEF, os círculos são a solução considerando o fluxo de calor e a linha tracejada é a solução sem acoplamento térmico.



Figura 4.6 – Perfil de temperatura no aço inoxidável 420 e no fluido em r = 0 e t = 100ms.

Os resultados obtidos por meio de MEF mostram que a solução analítica apresentada neste trabalho, considerando a aproximação semi-infinita, pode ser utilizada para descrever o perfil de temperatura no sólido opaco e no fluido adjacente. Além disso, a solução para a temperatura na amostra sem considerar fluxo de calor descreve a temperatura na amostra com precisão.

4.1.2 Excitação pulsada

No caso de excitação pulsada para amostras opacas, a temperatura do sistema é obtida pelas equações (4.10) e (4.13) com $I(\alpha,t)_{Pulsado}$ dado pela equação (4.12). As Figuras 4.7 e 4.8 mostram o perfil tridimensional de temperatura na amostra e no fluido (água/aço e ar/aço, respectivamente) em função da coordenada radial *r* e axial *z* para um tempo fixo, t = 1ms. Os parâmetros utilizados nas simulações são: $\omega_{0e} = 100 \mu m$ e $\frac{Q_0 E_0}{A_e} = \frac{2E_0(1-R)\phi}{c_s \rho_s \pi \omega_{0e}^2} = 1 \times 10^{-5} K m$. Para as simulações realizadas no *Comsol Multiphysics* foi considerado um pulso com perfil temporal gaussiano com largura de pulso $\tau_p = 10ns$, $\zeta = 30ns$, $L_{Inox} = 3mm$, $L_{fluido} = 10mm$ e R = 10mm. As propriedades do aço inoxidável 420 e dos fluidos são apresentadas na Tabela 2.1.

As Figuras 4.9 e 4.10 mostram a temperatura na amostra e no fluido (água/aço e ar/aço, respectivamente) ao longo do eixo z (r = 0) para diferentes tempos de excitação. Para o caso água/aço, observa-se que a temperatura máxima do sistema não está localizada na interface. Neste caso, é considerado que a energia do pulso é transferida para a superfície do aço durante o pulso laser. O calor se propaga da interface para ambos os meios, aço e água, gerando um aumentando de temperatura. O calor se difunde mais rapidamente no aço inoxidável que na água, fazendo com que a temperatura máxima do sistema, o calor se difunde para ambos os lados. Por exemplo, para o tempo de 10ms, a temperatura máxima na água está próximo a $z = -50\mu m$. Nesse caso, o calor flui em direção à interface para $-50\mu m < z < 0$ e sentido contrário para $z < -50\mu m$.

As Figuras 4.11 e 4.12 mostram a temperatura no fluido (água e ar, respectivamente) para diferentes distâncias z da interface para t = 1ms.



Figura 4.7 – Perfil de temperatura na água e no aço inoxidável para t = 1ms.



Figura 4.8 – Perfil de temperatura no ar e no aço inoxidável para t = 1ms.



Figura 4.9 – Perfil de temperatura ao longo do eixo z (água/aço inoxidável) utilizando MEF e a solução considerando fluxo de calor para o meio para excitação pulsada.



Figura 4.10 – Perfil de temperatura ao longo do eixo z (ar/aço inoxidável) para excitação pulsada. As linhas tracejadas coincidem com as linhas contínuas para a temperatura na amostra.



Figura 4.11 – Perfil radial de temperatura na água a diferentes distâncias z da interface água/aço.



Figura 4.12 – Perfil radial de temperatura no ar a diferentes distâncias z da interface ar/aço.

A Figura 4.13 mostra a temperatura em função do tempo na posição da amostra r = 0e z = 0 para diferentes coeficientes de absorção óptica. Círculos representam o modelo teórico com $\delta(t)$ e $\delta(z)$ no termo de fonte. As linhas representam a solução obtida por MEF, considerando a lei de Beer-Lambert, um pulso gaussiano de largura $\tau_p = 10ns$ e intensidade máxima em $\zeta = 30ns$. Observa-se que a temperatura no instante t = 0 diverge na aproximação considerando as duas deltas de Dirac, $\delta(t)$ e $\delta(z)$. No entanto, essa solução pode ser utilizada para descrever a temperatura para t > 300ns e $A_e > 1 \times 10^6 m^{-1}$. No gráfico inserido na Figura 4.13, a curva da temperatura para $A_e = 1 \times 10^8 m^{-1}$ coincide com a curva considerando a absorção superficial.



Figura. 4.13 – Temperatura em função do tempo para uma amostra de aço inoxidável no vácuo para diferentes valores de coeficiente de absorção óptica. A temperatura é referente ao ponto r = 0 e z = 0.

Para o caso de amostra com alta absorção óptica considerando a incidência de laser pulsado, a variação de temperatura na interface durante o pulso laser pode ser muito grande, com isso, a refletividade do material pode variar um valor considerável em tempos curtos. Dessa forma, o sinal de ET em amostra opaca utilizando excitação pulsada não será discutido neste trabalho. Estudos adicionais estão sendo realizados e serão discutidos em trabalhos futuros.

4.2 DIFERENÇA DE FASE E INTENSIDADE DO FEIXE

Para calcular o componente z do vetor deslocamento na superfície da amostra $u_z(r, z, t)$, equação (2.27), é necessário conhecer a temperatura na amostra no espaço de Hankel-Fourier-t. Para o caso de amostra opaca com acoplamento térmico amostra/fluido sob excitação contínua, a expressão para a temperatura é descrito por

$$T_{s}(\alpha,\lambda,t) = \int_{0}^{t} \frac{Q_{0}Q(\alpha)}{A_{e}} \frac{\sqrt{2D_{f}}}{\pi\sqrt{\tau}} e^{-D_{s}(\alpha^{2}+\lambda^{2})\tau} k_{s} \left(e^{D_{s}\lambda^{2}\tau} - \sqrt{D_{s}\pi\tau}\lambda Erfi\left[\sqrt{D_{s}}\lambda\sqrt{\tau}\right]\right) I(\alpha,t-\tau)_{cw} d\tau, (4.14)$$

em que $I(\alpha,t)_{cw}$ é dado pela expressão (4.12). Logo, a função $f(\alpha,t)$ (equação (2.28)) é dada por

$$f(\alpha,t) = \frac{Q_0 Q(\alpha)}{A_e} \int_0^t \sqrt{D_f} k_s \left(\frac{e^{-D_s \alpha^2 \tau}}{\alpha \sqrt{\pi} \sqrt{\tau}} - \sqrt{D_s} Erfc \left[\sqrt{D_s} \alpha \sqrt{\tau} \right] \right) I(\alpha,t-\tau)_{cw} d\tau.$$
(4.15)

Substituindo a equação (4.15) em (2.27), obtemos a expressão para o deslocamento superficial na direção *z*, considerando o fluxo de calor entre a amostra e o fluido adjacente,

$$u_{z}(r,0,t) = -2(1+\nu)\alpha_{T} \frac{Q_{0}}{A_{e}} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{t} \sqrt{D_{f}} k_{s} \left(\frac{e^{-D_{s}\alpha^{2}\tau}}{\alpha\sqrt{\pi\tau}} - \sqrt{D_{s}} Erfc \left[\sqrt{\tau D_{s}} \alpha \right] \right) I(t-\tau)_{cw} \alpha^{2} Q(\alpha) J_{0}(\alpha r) d\tau d\alpha, (4.16)$$

a equação é integrada numericamente, primeiro em τ e, depois, em α .

Na técnica de ET, a mudança de fase é devido ao deslocamento que a superfície da amostra sofre em consequência da mudança de temperatura. A mudança de fase no feixe de prova induzido pela deformação na superfície é dada por

$$\Phi_{ET}(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} 2 \Big[u_z(r,0,t) - u_z(0,0,t) \Big].$$
(4.17)

A mudança de fase total é obtida somando a contribuição do ET na amostra com o efeito de LT no fluido,

$$\Phi(r,t) = \Phi_{ET}(r,t) + \Phi_{LT(f)}(r,t).$$
(4.18)

Substituindo o deslocamento superficial na amostra, dado pela equação (4.16), na equação (4.17) e introduzindo as variáveis adimensionais $g = (r/\omega_{1p})^2$ e $m = (\omega_{1p}/\omega_{0e})^2$, obtém-se a mudança de fase induzida no feixe de prova devido ao efeito de ET

$$\Phi_{ET}\left(g,t\right) = \theta_{TM} 4D_s k_s \sqrt{D_f} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{t} e^{-\frac{1}{8}\omega_b^2 \alpha^2} \left(\frac{e^{-D_s \alpha^2 \tau}}{\alpha \sqrt{\pi \tau}} - \sqrt{D_s} Erfc\left[\sqrt{\tau D_s} \alpha\right]\right) \frac{I(\alpha, t-\tau)_{cw}}{P_0} \alpha^2 \left(J_0\left[\alpha \omega_{0e} \sqrt{mg}\right] - 1\right) d\tau d\alpha,$$
(4.19)

em que

$$\theta_{ET} = -\frac{P_0 (1-R)(1+\nu)\alpha_T \phi}{k_s \lambda_p}.$$
(4.20)

As Figuras 4.14 e 4.15 mostram a mudança de fase induzida no feixe de prova a menos de uma constante $4\pi/\lambda_p$, após 100ms de exposição ao laser de excitação. A diferença entre o caso, considerando o fluxo de calor para o ar e não havendo fluxo, é muito pequena, como pode ser observado na Figura 4.14. No caso do acoplamento térmico amostra água, essa diferença é mais pronunciada. Observa-se uma excelente concordância entre a solução analítica e os resultados obtidos utilizando MEF (Figura 4.15).



Figura 4.14 – Deslocamento relativo na superfície do aço inoxidável 420 considerando o fluxo de calor para o fluido e sem considerar o fluxo. Os gráficos foram obtidos por meio da equação (4.16).



Figura 4.15 – Deslocamento relativo na superfície do aço inoxidável 420 considerando o acoplamento térmico com o fluido. As linhas representam os resultados obtidos por meio de MEF e os círculos, o modelo teórico, equação (4.16).

A mudança de fase induzida no feixe de prova devido ao efeito de LT no fluido é dada pela equação (2.38),

$$\Phi_{LT(f)}(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \left(\frac{dn}{dT}\right)_f 2\int_{-\infty}^0 \left[T_f(r,z,t) - T_f(0,z,t)\right] dz.$$
(4.21)

Substituindo a expressão da temperatura do fluido, dada pela equação (4.13), na equação acima e fazendo a integração em z, obtém-se a mudança de fase devido ao fluido:

$$\Phi_{LT(f)}(g,t) = \theta_f D_s D_f \int_0^\infty \int_0^t \frac{e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2 \alpha^2} e^{-\tau \alpha^2 D_f}}{\sqrt{\pi D_s \tau}} \frac{I(\alpha,t-\tau)_{cw}}{P_0} \alpha \Big(J_0 \Big[\alpha \omega_{0e} \sqrt{mg} \Big] - 1 \Big) d\tau d\alpha$$
(4.22)

com

$$\theta_f = \frac{2P_0(1-R)}{\lambda_p} \left(\frac{dn}{dT}\right)_f \phi.$$
(4.23)

Conhecida a mudança de fase no laser de prova, obtém-se o sinal de ET por meio da equação (2.44), com a fase dada pela equação (4.18), tendo, assim:

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \frac{\left| \int_{0}^{\infty} \exp\left[-(1+iV) g - i\Phi_{ET}(g,t) - i\Phi_{LT(f)}(g,t) \right] dg \right|^{2}}{\left| \int_{0}^{\infty} \exp\left[-(1+iV) g \right] dg \right|^{2}}.$$
(4.24)

A equação é integrada numericamente em τ , α e g.

As Figuras 4.16 e 4.17 mostram o sinal de ET normalizado para a amostra de aço inoxidável em ar e em água respectivamente (as propriedades físicas utilizadas na simulação são mostradas na Tabela 2.1). Em ambos os casos o efeito de LT no fluido é perceptível, porém, no caso da água, a contribuição do fluido é muito mais significativo. Isso ocorre devido ao valor do dn/dT da água ser duas ordens de grandeza maior que o do ar. No caso de acoplamento aço/ar, o sinal de ET desvia ligeiramente do esperado sem considerar acoplamento térmico. Essa diferença leva a um desvio no ajuste da difusividade térmica e do parâmetro θ_{ET} em torno de 4% quando utilizando o modelo sem acoplamento. Esse erro induzido é menor que o erro experimental.

Nota-se, na Figura 4.17, que a contribuição principal do sinal se deve à água. A contribuição dada pelo aço inoxidável considerando o fluxo de calor e sem considerar o fluxo de calor é relativamente pequena comparada com a contribuição do fluido. Nesse caso, para a contribuição do aço, pode-se utilizar a expressão para a fase sem considerar o acoplamento térmico. Dessa forma, os ajustes teóricos dos transientes se tornam muito mais rápido.



Figura 4.16 – Sinal de ET normalizado para o aço inoxidável imerso em ar.


Figura 4.17 – Sinal de ET normalizado para o aço inoxidável imerso em água.

4.3 ARRANJO EXPERIMENTAL

Utilizou-se como Laser de Excitação (LE) um laser contínuo de Argônio no modo TEM₀₀ (*Coherent*, modelo *Innova 90C*) no comprimento de onda 514,5nm. O LE passa por duas lentes convergentes de mesma distância focal (f = 10cm), conforme mostra a Figura 4.18. A primeira lente (L1) focaliza o LE diretamente no obturador óptico (Ob), o que garante o menor tempo de abertura do LE e, consequentemente, o menor atraso possível. O obturador óptico (*Thorlabs*, Modelo SH05) controla a incidência do LE sobre a amostra e é acionado por meio do controlador (*Thorlabs*, modelo SC10), que é controlado por um computador.

O LE é alinhado de forma a passar pelo centro da lente convergente (L3) com distância focal f = 35cm. A lente L3 focaliza o LE quase perpendicularmente sobre a amostra (S). Após ser refletido por ela, o LE chega ao fotodetector (PD1) (*Thorlabs*, modelo PDA10A), que é utilizado como gatilho para o osciloscópio (*Tektronix*, modelo TDS 1001B) salvar o sinal de ET detectado no fotodetector (PD2) (*Thorlabs*, modelo DET100A/M).

Utilizou-se como Laser de Prova (LP) um laser de He-Ne, emitindo no comprimento de onda de 632,8nm (*Melles-Griot*, modelo 25-LHR-151-249) com 15mW de potência nominal. O LP pode ser atenuado por filtros de densidade neutra, para diminuir a potência do feixe que chega até a amostra (S) e o fotodetector (PD2). Uma lente convergente (L4) de foco

f = 15cm é utilizada para focar o LP, que tem sua cintura antes da amostra. O espelho M4 desvia o LP em direção a amostra, M4 é posicionado de forma a incidir o LP concêntrico com o LE sobre a superfície da amostra. Esse espelho deve ser ajustado minimizando o ângulo entre o LP e o LE. Nessa configuração, o ângulo de inclinação é menor que 1,5°. O LP, após ser refletido pela amostra, percorre uma distância Z_2 até o fotodetector (PD2). PD2 é equipado com um orifício de 2mm de diâmetro e um filtro interferométrico (*Thorlabs*, modelo FL632.8-10), possibilitando, assim, a detecção apenas do centro do LP e evitando que parte do feixe de excitação seja detectado. Para fazer a leitura da potência dos lasers, foi utilizado o sensor S121C e o controlador PM100D da *Thorlabs*. Todo esse arranjo experimental foi montado sobre uma mesa óptica, da marca *Melles Griot*, tamanho 1,8m x 2,0m.



Figura 4.18 – Configuração experimental para a técnica de espelho térmico. M_i representa um espelho plano, L_i uma lente convergente, PD_i um fotodetector, Ob o obturador óptico, F_i um filtro de densidade neutra, S a amostra, F_L o fluido adjacente à amostra e JO uma janela óptica.

Após a superfície da amostra ser posicionada na cintura do LE (z_{0e}), o sinal do LP é maximizado em PD2 por meio de ajustes no espelho M8. Durante esse processo, o LE não incide na amostra. Após isso, o LE é liberado sobre a amostra e a intensidade do LP sobre PD2 aumenta ou diminui, dependendo das propriedades da amostra e do fluido adjacente. Nesse momento, maximiza-se o efeito em PD2 com um ajuste fino em L3.

Durante a medida de ET, a potência no centro do feixe de prova é monitorada em função do tempo. O sinal transiente é transferido para um computador. Os ajustes dos dados

com o modelo teórico fornecem informações relacionadas às propriedades da amostra e do fluido adjacente.

Para mostrar a aplicabilidade da técnica no estudo de fluidos transparentes, foram realizadas medidas de ET em uma amostra opaca de aço inoxidável 420 imersa em água Milli-Q e ar. A amostra foi adquirida por meio da empresa Comércio de Chapas Maringá Ltda. A amostra possui 3,05±0,01mm de espessura e 2cm de diâmetro. Uma das superfícies foi polida para a realização do experimento. As propriedades térmicas do aço inoxidável 420 e dos fluidos estão descritas na Tabela 2.1 e a amostra utilizada neste trabalho é apresentada na Figura 4.19.



Figura 4.19 – Amostra de aço inoxidável AISI 420.

Nas medidas com o aço inoxidável imerso em água, utilizou-se um suporte com uma janela óptica de sílica fundida, como mostra a Figura 4.20.



Figura 4.20 – Esquema da posição geométrica dos feixes em um experimento de ET com os lasers passando pela janela óptica, pelo fluido e refletindo na amostra.

Para o ajuste teórico de ET, é necessário estabelecer os parâmetros geométricos da configuração experimental, tais como *m*, *V* e ω_{0e} . Esses parâmetros são obtidos medindo-se o

raio do feixe de excitação e de prova para diferentes posições *z* de propagação. Utilizou-se o medidor de perfil que fornece diretamente o raio do feixe (*Thorlabs*, *Optical Beam Profiler*, modelo BP104-UV). Os parâmetros geométricos dos feixes de excitação e de prova utilizados na montagem experimental são: $\omega_{0e} = 74 \mu m$, $\omega_{1p} = 424 \mu m$, $Z_C = 1,97cm$, $Z_1 = 13,5cm$, $Z_2 = 3,0m$, m = 32,8 e V = 6,9.

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, são apresentados os resultados experimentais da técnica de ET para o estudo do acoplamento térmico entre a amostra opaca e o fluido adjacente. Foram realizadas medidas de ET da amostra de aço inoxidável 420 em contato com o ar e com a água Milli-Q. As medidas realizadas em ar foram ajustadas com o modelo de ET de alta absorção sem considerar o fluxo de calor. Os dados não foram ajustados com o modelo completo, considerando o acoplamento térmico entre aço e ar, devido a contribuição do ar para o sinal total ser pequena. O erro induzido devido ao ajuste de vários parâmetros simultaneamente poderia ser até mesmo maior que o erro induzido ao não considerar o efeito do ar adjacente. Dos ajustes teóricos, foram obtidos os parâmetros θ_{ET} e a difusividade térmica da amostra D_s . As medidas de ET utilizando água como fluido adjacente foram ajustadas com o modelo considerando o fluxo de calor, nesse caso, os parâmetros do aço inoxidável foram mantidos fixos nos ajustes. Dos ajustes teóricos, foram obtidos para difusividade térmica da água (D_f) e o parâmetro θ_f . Tais resultados são utilizados para discutir a validade do modelo teórico apresentado nesta pesquisa.

A refletância da amostra foi determinada medindo a potência incidente e refletida na superfície da amostra no comprimento de onda do laser de excitação ($\lambda_e = 514, 5nm$). Para o aço inoxidável imerso em água, a refletância obtida foi 0,47 e, imerso em ar, foi 0,53.

4.4.1 Aço inoxidável imerso em ar

A Figura 4.21 mostra os sinais de ET normalizados e resolvidos no tempo para diferentes potências de excitação ajustados com o modelo de alta absorção sem ser considerado acoplamento térmico, já que a contribuição do ar é pequena e pode ser negligenciada. Os parâmetros geométricos (m, V e ω_{0e}) utilizados para o ajuste teórico são exibidos na figura. Pode-se observar que, para t>10ms, os transientes já estão próximos do estado estacionário.



Figura 4.21 – Sinal de ET normalizado e resolvido no tempo para a amostra de aço inoxidável 420 em contato com o ar para diferentes potências do feixe de excitação (P_0) . Os dados experimentais foram ajustados com o modelo de alta absorção sem considerar o fluxo de calor.

O valor médio da difusividade térmica obtida dos ajustes é $D_s = (6, 4\pm 0, 6)10^{-6} m^2/s$. A difusividade térmica calculada a partir dos valores da condutividade térmica, densidade de massa e calor específico encontrados na literatura [71] é $6,94 \times 10^{-6} m^2/s$. O valor obtido experimentalmente concorda com o valor da difusividade térmica presente na literatura.

A Figura 4.22 mostra os valores de θ_{ET} obtidos pelo ajuste teórico em função da potência de excitação P_e . Acrescentou-se, nesse gráfico, o ponto (0,0) e pode-se observar que ele descreve um comportamento linear, sendo $\theta_{ET} / P_e = (-0, 62 \pm 0, 06)W^{-1}$ obtido pela inclinação do ajuste linear. Como citado, a refletância da amostra imersa em ar é 0,53. Assim, foi considerado como potência de excitação 47% da potência incidente na amostra.



Figura 4.22 – θ_{ET} em função da potência P_e obtido a partir do ajuste teórico, utilizando o modelo sem considerar o fluxo de calor da amostra para o ar.

É interessante observar que os parâmetros da amostra obtidos em ar podem ser utilizados para estudar propriedades físicas de outros líquidos com baixa absorção óptica.

4.4.2 Aço inoxidável imerso em água

A Figura 4.23 mostra o sinal de ET da amostra de aço inoxidável 420 imerso em água Milli-Q. Os transientes estão próximos do estado estacionário após 140ms de exposição ao laser de excitação. Esse tempo longo para a formação do transiente diminui o erro na medida em razão de possíveis atrasos no sistema experimental, tais como o tempo de resposta do detector e o tempo de abertura do obturador.

Os dados foram ajustados com o modelo de alta absorção óptica considerando o acoplamento térmico. O ajuste teórico do modelo de ET com acoplamento térmico permite determinar, simultaneamente, propriedades do fluido e da amostra, pois ele permite ajustar quatro parâmetros: D_s , θ_{ET} , D_f e θ_f . No entanto, ao fixar os parâmetros do fluido ou da amostra, reduz-se a incerteza no processo de ajuste com multi-parâmetros.

Mantendo fixos os parâmetros da amostra $\theta_{ET} / P_e = (-0, 62W^{-1})$ e $D_s = 6,4 \times 10^{-6} m^2/s$ e ajustando os parâmetros do fluido, foi obtida a difusividade térmica da água $D_s = (1,5\pm0,1)10^{-7} m^2/s$ e $\theta_f / P_e = (-269 K^{-1} m^{-1})$.



Figura 4.23 – Sinal normalizado de ET resolvido no tempo para a amostra de aço inoxidável 420 em contato com a água Milli-Q para diferentes potências do laser de excitação.

Para determinar a difusividade térmica da água em um experimento de LT, é necessário potências da ordem de 1W. Nesse experimento, utilizando a água como fluido adjacente ao aço inoxidável foi possível determinar o mesmo parâmetro com potência duas ordens de grandeza menor.

A Figura 4.24 mostra os valores de θ_f obtidos pelo ajuste teórico em função da potência de excitação. Foi acrescentado nesse gráfico o ponto (0,0) e observa-se que ele descreve um comportamento linear, sendo $\theta_f / P_e = (-269 K^{-1} m^{-1})$ obtido pela inclinação do ajuste linear.

A definição do parâmetro θ_f é dada pela equação (4.23). Considerando que toda energia absorvida é convertida em calor, $\phi = 1$, por meio do parâmetro θ_f , obtém-se $(dn/dT)_{agua} = -0.85 \times 10^{-4} K^{-1}$. Esse valor está de acordo com os dados da literatura para a temperatura de 20°C, na qual as medidas foram realizadas.

Mantendo fixos os parâmetros de uma amostra absorvedora padrão, pode-se determinar a difusividade térmica e a taxa de variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT) da água por meio da técnica de ET.

Figura 4.24 – θ_f em função da potência de excitação P_e obtido do ajuste teórico considerando o fluxo de calor da amostra para o fluido, os parâmetros θ_{ET} e D_s foram mantidos fixos.

A Figura 4.25 mostra o sinal de ET da amostra de aço inoxidável 420 inserida em água Milli-Q e em ar. Observa-se que o tempo de formação do transiente de ET é muito maior no caso em que a água é utilizada como fluido adjacente à amostra. Isso diminui o erro devido a atrasos na abertura do obturador. Além disso, com a amostra imersa em água, uma potência de excitação muito menor é necessária para gerar uma amplitude de sinal equivalente ao da amostra em ar ou em vácuo. Isso ocorre devido ao valor do dn/dT da água ser duas ordens de grandeza maior que o do ar.

Os resultados apresentados aqui indicam que a técnica de ET pode ser utilizada para estudar as propriedades de líquidos com baixa absorção óptica utilizando uma amostra sólida bem conhecida como meio absorvedor. Alternativamente, pode-se estudar a amostra sólida utilizando um fluido com alto valor de dn/dT como meio adjacente para amplificar e prolongar o tempo de formação de ET. O modelo apresentado permite determinar simultaneamente os parâmetros da amostra e do fluido. No entanto, sabendo os parâmetros do fluido ou da amostra, é possível reduzir o erro induzido devido ao ajuste de vários parâmetros simultaneamente.

Figura 4.25 – Sinal normalizado de ET resolvido no tempo para a amostra de aço inoxidável 420 em contato com a água Milli-Q e com o ar.

4.5 CONCLUSÃO

As soluções analíticas para o perfil de temperatura e para o deslocamento termoelástico foram obtidas considerando o acoplamento térmico entre um fluido transparente e uma amostra opaca. As soluções foram comparadas com os resultados obtidos utilizando método dos elementos finitos, mostrando ótima concordância com os mesmos. Para a interface aço inoxidável/ar ou aço inoxidável/água, os resultados mostraram que a contribuição da amostra não muda significativamente quando comparado com a solução sem acoplamento térmico. Verificou-se que, no caso de acoplamento aço inoxidável/ar, o efeito de LT no ar é aproximadamente 4% da contribuição de ET do aço. Por outro lado, para a interface aço inoxidável/água, o efeito de LT na água circundante à amostra é muito maior que o efeito de ET no aço. Os valores da difusividade térmica do aço inoxidável 420 e da água Milli-Q foram obtidos com boa concordância com valores encontrados na literatura. Foi mostrado que a técnica pode ser utilizada para obter propriedades térmicas e ópticas tanto do sólido opaco quanto do líquido transparente adjacente à amostra. No entanto, o modelo teórico apresentado neste trabalho pode ser aplicado apenas em casos que a variação de temperatura no fluido induzida pela condução de calor é muito maior que a variação devido a absorção óptica do fluido.

CAPÍTULO 5

ANÁLISE DA FORMA DO PULSO LASER NA TÉCNICA DE ESPELHO TÉRMICO

Um modelo teórico para a técnica de ET utilizando excitação laser pulsada será desenvolvido neste capítulo para amostras com baixa absorção óptica. Soluções analíticas para a temperatura e deformação termoelástica na amostra serão obtidas para três diferentes formas de pulsos e os resultados serão comparados com MEF.

O modelo teórico envolve resolver a equação de difusão de calor na amostra para determinar o aumento de temperatura devido ao pulso laser. A deformação superficial é obtida, então, utilizando a equação termoelástica. Finalmente, a mudança de intensidade no centro do feixe de prova no plano de detector é obtida por meio da teoria de difração de Fresnel.

No capítulo 3, a temperatura na amostra e no fluido adjacente considerando a excitação pulsada foi analisada. Neste capítulo, será estudado o efeito da forma do pulso gaussiano, retangular e a aproximação da delta de Dirac. Nesse capítulo, o efeito de acoplamento térmico foi negligenciado.

5.1 PERFIL DE TEMPERATURA

A mudança de temperatura na amostra é dada pela solução da equação de difusão de calor, equação (2.1). No caso particular de amostra com baixa absorção óptica, $Q(z) \approx 1$, tem-se

$$\frac{\partial T_s(r,z,t)}{\partial t} - D_s \nabla^2 T_s(r,z,t) = Q_0 Q(r) Q(t).$$
(5.1)

O termo Q(t), que considera a forma do pulso laser, será resolvido para os três casos seguintes (Figura 5.1):

$$Q(t) = \begin{cases} \text{Delta de Dirac}: & E_0 \delta(t) \\ \text{Função Gaussiana}: & E_0 \frac{2exp\left[-(t-\zeta)^2/\tau_p^2\right]}{\sqrt{\pi}\tau_p\left[1+Erf\left(\zeta/\tau_p\right)\right]}, \\ \text{Função Retangular}: & E_0 \frac{H(\tau_p-t)H(t)}{\tau_p} \end{cases}$$
(5.2)

em que E_0 é a energia do pulso, τ_p é a largura do pulso, ζ é o tempo para a máxima intensidade do pulso gaussiano e H(x) é a função *Heaviside step*. Para a função retangular, assume-se que a intensidade liga e desliga instantaneamente em t=0 e $t=\tau_p$, respectivamente. Devido à condição inicial, considera-se que a energia é absorvida pela amostra apenas para $t \ge 0$. Logo, a função gaussiana é normalizada de 0 até ∞ . A solução para a função gaussiana é apropriada para $\zeta > 2\tau_p$, nesse caso, 99,7% da energia é fornecida para a amostra para $t \ge 0$.

Figura 5.1 – Diferentes formas do pulso laser: gaussiano, retangular e aproximação da delta de Dirac.

Assume-se o valor de zero para a temperatura inicial, $T_s(r, z, 0) = 0$, e o fluxo de calor da amostra para o fluido adjacente foi desconsiderado $(\partial T_s(r, z, t)/\partial z|_{z=0} = 0)$. A variação de temperatura pode ser obtida aplicando as transformadas de Laplace, Hankel e Fourier Cosseno sobre as variáveis *t*, *r* e *z*, respectivamente. A solução da equação de difusão é dada por

75

$$T_{s}(\alpha,\lambda,s) = Q_{0} \frac{\omega_{0e}^{2}}{4} e^{-\frac{1}{8}\alpha^{2}\omega_{0e}^{2}} \sqrt{2\pi}\delta(\lambda) \frac{Q(s)}{s + D_{s}(\alpha^{2} + \lambda^{2})}$$
(5.3)

com

$$Q(s) = \begin{cases} \text{Delta de Dirac} : & E_0 \\ \text{Função Gaussiana} : & E_0 \frac{exp\left[\frac{s}{4}\left(-4\zeta + s\,\tau_p^{-2}\right)\right] Erfc\left(-\frac{\zeta}{\tau_p} + \frac{s\,\tau_p}{2}\right)}{\left(1 + Erf\left[\zeta/\tau_p\right]\right)} & (5.4) \\ \text{Função Retangular} : & E_0 \frac{\left[1 - exp\left(-s\,\tau_p\right)\right]}{s\,\tau_p} & (5.4) \end{cases}$$

Fazendo a transformada inversa de Fourier Cosseno, Laplace e Hankel respectivamente, a temperatura na amostra pode ser escrita como

$$T_{s}(r,t) = Q_{0}E_{0}\frac{\omega_{0e}^{2}}{4}\int_{0}^{\infty}e^{-\frac{1}{8}\alpha^{2}\omega_{0e}^{2}}e^{-D_{s}\alpha^{2}t}g(\tau_{p},\zeta)J_{0}(\alpha r)\alpha d\alpha$$
(5.5)

com

$$g\left(\tau_{p},\zeta\right) = \begin{cases} 1, & \text{Delta de Dirac} \\ \frac{e^{\frac{1}{4}D_{s}\alpha^{2}\left(4\zeta+D_{s}\alpha^{2}\tau_{p}^{2}\right)}\left[Erf\left(\frac{\zeta}{\tau_{p}}+\frac{1}{2}D_{s}\alpha^{2}\tau_{p}\right)-Erf\left(\frac{\zeta-t}{\tau_{p}}+\frac{1}{2}D_{s}\alpha^{2}\tau_{p}\right)\right]}{1+erf\left(\zeta/\tau_{p}\right)}, & \text{Gaussiana} \\ \frac{e^{D_{s}\alpha^{2}t}-1+\left(e^{D_{s}\alpha^{2}\tau_{p}}-e^{D_{s}\alpha^{2}t}\right)H\left(t-\tau_{p}\right)}{D_{s}\alpha^{2}\tau_{p}}, & \text{Retangular.} \end{cases}$$

$$(5.6)$$

No caso da aproximação da delta de Dirac, é possível integrar em α , obtendo-se

$$T_{delta\ de\ Dirac}\left(r,t\right) = Q_{0}E_{0}\omega_{0e}^{2}\frac{e^{-\frac{2r^{2}/\omega_{0e}^{2}}{8D_{s}t/\omega_{0e}^{2}+1}}}{8D_{s}t+\omega_{0e}^{2}} = Q_{0}E_{0}\frac{e^{-\frac{2r^{2}/\omega_{0e}^{2}}{1+2t/t_{c}}}}{1+2t/t_{c}}$$
(5.7)

com $t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D_s}$. A mudança de temperatura para as outras formas de pulso foram obtidas por integração numérica no *software Wolfram Mathematica* 7.

A Figura 5.2 mostra a mudança de temperatura em função do tempo em r=0utilizando a equação (5.5) e MEF por meio do software *Comsol Multiphysics 4.2a*. Em detalhe no gráfico inserido na figura, observa-se o aumento de temperatura durante o pulso laser. Os parâmetros usados nas simulações são $D = 5 \times 10^{-7} m^2 s^{-1}$, $k = 1,4Wm^{-1}K^{-1}$,

$$c = 933J kg^{-1}K^{-1}$$
, $\rho = 3000 kg m^{-3}$, $\alpha_T = 7.5 \times 10^{-6} K^{-1}$, $v = 0.25$, $E = 110 GPa$,

$$\omega_{0e} = 100 \,\mu m$$
, $Q_0 E_0 = \frac{2A_e \phi (1-R)E_0}{\rho_s c_s \pi \omega_{0e}^2} = 1K$ e $t_c = 5ms$. Os resultados demonstram boa

concordância entre o modelo teórico e a simulação numérica. Como esperado, quando a largura do pulso laser é muito menor que a constante de tempo térmica característica $(\tau_p \ll t_c)$ as três soluções coincidem após o pulso e a aproximação da delta de Dirac é válida.

Figura 5.2 – Temperatura no vidro para as três formas de pulso em r = 0, largura do pulso laser para excitação gaussiana e retangular é $\tau_p = 10ns$.

A Figura 5.3 mostra a temperatura no vidro em função do tempo em r=0 para diferentes larguras de pulsos. Os resultados foram obtidos por meio da equação (5.5) para um pulso com perfil temporal gaussiano. Observa-se que a solução considerando a aproximação da delta de Dirac começa a divergir da solução gaussiana a partir de pulsos com largura $\tau_p = 10\mu s$. Nesse caso, a difusão de calor no vidro é relevante durante o pulso laser e o resultado para a temperatura obtidos com as duas soluções, gaussiana e aproximação da delta de Dirac, começam a divergir.

Figura 5.3 – Temperatura no vidro em r = 0 para diferentes larguras de pulsos gaussianos.

5.2 PERFIL DE DESLOCAMENTO

A deformação induzida na amostra pela variação de temperatura é obtida resolvendo a equação termoelástica (2.16). Na aproximação quase-estática, a solução para a amostra finita de espessura L é dada pela equação (2.25)

$$u_{z}(r, z=0, t) = -2(1+\nu)\alpha_{T} \int_{0}^{\infty} \alpha^{2} \vartheta(\alpha, t) J_{0}(\alpha r) d\alpha$$
(5.8)

com

$$\mathcal{G}(\alpha,t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{0}^{\infty} \frac{T_{s}(\alpha,\lambda,t)}{(\alpha^{2}+\lambda^{2})} \frac{\left\{-\left[2L\alpha+\sinh(2L\alpha)\right]+\left[2L\sinh(L\alpha)\right]\lambda\sin(L\lambda)\right\}}{1+2L^{2}\alpha^{2}-\cosh(2L\alpha)}d\lambda.$$
(5.9)

Aplicando a temperatura no espaço de Hankel-Fourier-t na equação (5.9) e fazendo a integral em λ , obtém-se que o componente z do vetor deslocamento na superfície da amostra é dado por

$$u_{z}\left(r,z=0,t\right) = -2\left(1+\nu\right)\alpha_{T}Q_{0}E_{0}\frac{\omega_{0e}^{2}}{4}\int_{0}^{\infty}e^{-\frac{1}{8}\alpha^{2}\omega_{0e}^{2}}e^{-D_{s}\alpha^{2}t}\left[\frac{\cosh(L\alpha)-1}{L\alpha+\sinh(L\alpha)}\right]g\left(\tau_{p},\zeta\right)J_{0}\left(\alpha r\right)d\alpha.$$
(5.10)

Na aproximação de amostra semi-infinita $(L \to \infty)$, $\left(\frac{\cosh(L\alpha) - 1}{L\alpha + \sinh(L\alpha)}\right) \to 1$, obtém-se uma

solução simplificada e útil em algumas situações. A vantagem de utilizar essa aproximação é o menor tempo necessário para o cálculo das integrações numéricas. No caso de amostra semi-infinita e de excitação delta de Dirac no termo de fonte, uma simples forma analítica é encontrada para a deformação superficial:

$$u_{z\,SI-delta\,de\,Dirac}\left(r,z=0,t\right) = -2\left(1+\nu\right)\alpha_{T}Q_{0}E_{0}\frac{\omega_{0e}^{2}}{4}\sqrt{2\pi}\frac{e^{-\frac{r^{2}/\omega_{0e}^{2}}{8D_{s}t/\omega_{0e}^{2}+1}}}{\sqrt{8D_{s}t+\omega_{0e}^{2}}}I_{0}\left(\frac{r^{2}/\omega_{0e}^{2}}{8D_{s}t/\omega_{0e}^{2}+1}\right),\quad(5.11)$$

em que $I_n(x)$ é a função de Bessel modificada de primeira espécie.

Para testar a aproximação quase-estática, foi comparada a deformação na superfície de uma amostra vítrea utilizando o modelo analítico, equação (5.10), e os resultados obtidos por MEF considerando o termo de inércia (primeiro termo do lado direito na equação (2.16)).

A Figura 5.4 mostra a deformação induzida na superfície da amostra obtida pela equação (5.10) e simulada por MEF considerando o termo de inércia. A figura revela excelente concordância entre as soluções para $t = 100 \mu s$. Observa-se que a solução do modelo finito se aproxima da solução semi-infinita com o aumento da espessura da amostra. O pico da deformação para uma amostra de 1mm de espessura difere por menos de 10% do pico da deformação para o modelo semi-infinito, enquanto que, para a espessura de 10mm, a diferença é menor que 1%.

As Figuras 5.5 e 5.6 mostram a deformação superficial induzida no vidro obtida por meio de MEF considerando o termo de inércia. Verifica-se uma onda de superfície logo após o pulso laser (largura do pulso 10ns centrado no tempo de 30ns). A magnitude da onda superficial depende das propriedades mecânicas do material. A onda superficial no material é descrito matematicamente na equação termoelástica pelo termo de inércia, equação (2.16), o qual é inversamente proporcional ao módulo de Young. Logo, para materiais com maior rigidez, a contribuição do termo de onda diminui. A contribuição do termo de inércia para a deformação na superfície do vidro desaparece antes de 500ns. Para t > 500ns, a deformação é governada apenas pelo gradiente de temperatura na amostra e a solução quase-estática obtida neste trabalho descreve a deformação superficial na amostra.

Figura 5.4 – Deformação superficial no plano xy para diferentes espessuras L do vidro em z = 0, y = 0 e $t = 100 \mu s$. A curva pontilhada representa a solução de amostra semi-infinita obtida pela equação (5.11).

Figura 5.5 – Evolução temporal da superfície do vidro sob excitação pulsada considerando o termo de inércia.

Figura 5.6 - Evolução radial e temporal da deformação superficial do vidro sob excitação pulsada.

Na técnica de ET, a deformação na superfície da amostra produz uma mudança de fase na parte refletida do feixe de prova igual a $\Phi_{TM}(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} 2[u_z(r,0,t) - u_z(0,0,t)]$. Substituindo o componente z do vetor deslocamento, equação (5.10), na expressão da mudança de fase, obtém-se a fase induzida no feixe de prova

$$\Phi_{TM}(r,t) = \theta_{TM} 4D_s \int_0^\infty e^{-\frac{1}{8}\alpha^2 \omega_{0e}^2} e^{-D_s \alpha^2 t} \left[\frac{\cosh(L\alpha) - 1}{L\alpha + \sinh(L\alpha)} \right] g(\tau_p,\zeta) \left[J_0(\alpha r) - 1 \right] d\alpha.$$
(5.12)

Fazendo a mudança de variável de r para g, obtém-se

$$\Phi_{TM}\left(g,t\right) = \theta_{TM} 4D_s \int_0^\infty e^{-\frac{1}{8}\alpha^2 a_{0e}^2} e^{-D_s \alpha^2 t} \left[\frac{\cosh(L\alpha) - 1}{L\alpha + \sinh(L\alpha)}\right] g\left(\tau_p,\zeta\right) \left[J_0\left(\alpha \omega_{0e}\sqrt{mg}\right) - 1\right] d\alpha,$$
(5.13)

com $g = (r/\omega_{1p})^2$ e $m = (\omega_{1p}/\omega_{0e})^2$. O parâmetro $\theta_{TM} = -E_e A_e \alpha_T (1+\nu) \phi/\lambda_p k$, com $E_e = E_0 (1-R)$, é a amplitude do efeito de espelho térmico.

O sinal de ET é proporcional à intensidade do centro do feixe de prova no plano do fotodetector em um campo distante, dado pela equação (2.44)

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \frac{\left| \int_{0}^{\infty} exp[-(1+iV)g - i\Phi_{TM}(g,t)] dg \right|^{2}}{\left| \int_{0}^{\infty} exp[-(1+iV)g] dg \right|^{2}},$$
(5.14)

com V dado pela equação (2.43). A equação (5.14) requer integração numérica sobre α e g.

O modelo de ET apresentado neste trabalho considera a aproximação quase-estática na equação termoelástica. Por meio de MEF, foi obtida uma solução completa do sinal de ET considerando, também, o termo de inércia. A Figura 5.7 compara o modelo analítico aproximado com a solução completa. Observa-se que o sinal considerando o termo de inércia oscila em torno da solução aproximada. Essas oscilações desaparecem para $t \ge 500ns$ em uma amostra de 1mm de espessura. Consequentemente, a solução quase-estática pode ser utilizada para ajustar os dados experimentais, visto que os sinais transientes são da ordem de 200ms.

Figura 5.7 – Sinal de ET normalizado para um vidro padrão considerando o termo de inércia e para a aproximação quase-estática. Excitação com pulso gaussiano de largura de 10ns, amostra com 1mm de espessura e 8mm de raio. As linhas representam a solução obtida por MEF e os círculos, pelo modelo analítico.

5.3 ARRANJO EXPERIMENTAL

A Figura 5.8 mostra o aparato experimental usado para o experimento de ET com excitação pulsada. Um laser pulsado (*Lambda Physik*, Modelo *Compex Pro* 102) operando em 514,5nm e 532,0 nm com largura de pulso de 20 ns foi usado como laser de excitação. O feixe de excitação foi focado na superfície da amostra com uma lente de distância focal de 50 cm.

Um laser de He-Ne contínuo TEM_{00} com comprimento de onda 632,8nm (*JDS Uniphase*, Modelo 1108P), quase colinear ao feixe de excitação ($\gamma < 1.5^{\circ}$), focado por uma lente L₂ (f = 25cm), foi utilizado para provar a deformação na superfície da amostra.

A variação de intensidade do centro do feixe de prova após a reflexão na superfície da amostra foi medida por um conjunto composto de um orifício (2mm de diâmetro), um filtro interferométrico (*Thorlabs*, Modelo FL632.8-10) e uma fotomultiplicadora. O filtro é usado para prevenir o laser de excitação de ser detectado pelo tubo da fotomultiplicadora (*Hamamatsu*, Modelo R212). A fotomultiplicadora foi alimentada por uma fonte de alta tensão (*Pacific*, Modelo 204). Um gerador de onda quadrada (*Wavetek*, Modelo 184) foi usado para disparar o laser pulsado e o osciloscópio digital (*Tektronix*, Modelo TDS 2022B) a uma repetição de 2Hz. O osciloscópio grava o sinal de ET e os dados são transferidos para um computador para serem ajustados com o modelo teórico.

Figura 5.8 – Configuração experimental da técnica de ET. L_i , M_i e *PM* representam lentes, espelhos e fotomultiplicadora, respectivamente.

Os parâmetros geométricos dos feixes de excitação e de prova utilizados na montagem experimental são: $\omega_{0e} = 118 \mu m$, $\omega_{1p} = 708 \mu m$, $Z_c = 4,70 cm$, $Z_1 = 37,2 cm$, $Z_2 = 3,9 m$, m = 36 e V = 8,69. Os raios dos feixes foram medidos em diferentes posições z com a câmera (*Ophir*, Beamstar-FX-50) e os parâmetros foram utilizados para calcular a distância confocal $Z_c = \pi \omega_{0p}^2 / \lambda_p$, m e V. A energia do feixe de excitação foi medida com um sensor piroelétrico (*Ophir*, Modelo PE9F-SH).

5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para testar o modelo teórico, foram realizadas medidas de ET em quatro vidros bem conhecidos com baixa absorção óptica. Essas amostras são: aluminosilicato de cálcio dopado com 1 *wt*% de Nd₂O₃ (CAS) [73], aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica dopado com 2 *wt*% Nd₂O₃ (LSCAS) [70], vidro soda lime dopado com 2 *wt*% Fe₂O₃ [8] e vidro ZBLAN dopado com 0,1 wt% CoF₂ [10].

A Figura 5.9 mostra alguns exemplos de transiente de ET para diferentes vidros sob excitação pulsada com energia de pulso $E_0 = 1,75$ mJ no comprimento de onda 514,5nm. O tempo de resposta da fotomultiplicadora, para a resistência de carga utilizada, foi de aproximadamente 20µs nessas medidas. Não foram observadas as oscilações no sinal de ET, previstas pelo modelo teórico devido ao tempo de resposta relativamente longo do detector. Em consequência do coeficiente de expansão térmica desses vidros ser positivo, a deformação superficial produzida pelo laser pulsado atua como um espelho convexo, diminuindo a intensidade do sinal no início e, então, retornando ao valor inicial conforme o calor se difunde na amostra. O tempo de decaimento depende da difusividade térmica do material.

Figura 5.9 – Sinal de ET normalizado I(t) para amostras vítreas. Círculos: dados experimentais; linhas sólidas: curvas de ajustes.

A difusividade térmica D e o parâmetro θ_{TM} foram obtidos do ajuste teórico por meio da função "*NonlinearModelFit*" no *software Wolfram Mathematica* 7. O modelo teórico utilizado no ajuste considera uma amostra finita e a aproximação da delta de Dirac na forma do pulso. Os dados experimentais não foram ajustados com o modelo considerando um pulso gaussiano, pois a largura do pulso laser é muito menor que o tempo característico de formação do ET (t_c). As médias dos parâmetros obtidos dos ajustes são apresentadas na Tabela 5.1.

Amostras	D	D	$-\theta_{TM}/E_e$	$-\theta_{TM}/E_e$	$-\theta_{TM}/E_e$	L
	$(10^{-7} \text{ m}^2/\text{s})$	$(10^{-7} \text{ m}^2/\text{s})$	$(10^3 \text{ W}^{-1}\text{m}^{-1})$	$(10^3 \mathrm{W}^{-1}\mathrm{m}^{-1})$	$(10^3 \mathrm{W}^{-1}\mathrm{m}^{-1})$	(mm)
			(λ _{ex} =514,5nm)	(λ _{ex} =532,0nm)	(λ _{ex} =532,0nm)	
	(Medido)	(Literatura)	(Medido)	(Medido)	(Literatura)[35]	(Medido)
CAS	4,7±0,3	5,0 [73]	0,27±0,03	-	-	1,94±0,01
LSCAS	5,0±0,4	5,3 [70, 73]	0,49±0,04	0,89±0,04	0,97	$1,50\pm0,01$
Soda-lime	4,9±0,3	5,0 [8]	$0,60{\pm}0,04$	0,81±0,04	0,81	2,75±0,01
ZBLAN	2,3±0,3	2,6 [10]	-	1,33±0,03	1,26	$1,17\pm0,01$

Tabela 5.1 – Difusividade térmica D e parâmetro θ_{TM}/E_e obtidos da técnica de ET.

A amplitude do efeito de espelho térmico (θ_{TM}) é diretamente relacionada com o coeficiente de absorção óptica e com o coeficiente de expansão térmico, e a evolução temporal desse efeito depende das propriedades de difusão térmica. Logo, a medida do efeito transiente permite o acesso às propriedades térmicas, ópticas e mecânicas do material. Como os parâmetros ópticos dessas amostras mudam para diferentes comprimentos de onda de excitação, diferentes valores de θ_{TM} foram obtidos nos comprimentos de onda 514,5nm e 532,0nm. No entanto, a mesma difusividade térmica foi obtida em ambos os comprimentos de onda. Todos os valores diferem por menos de 10% dos valores encontrados na literatura. Assim, esse método tem se mostrado útil para a caracterização de vidros com baixa absorção óptica.

5.5 CONCLUSÃO

Neste capítulo, foi apresentado um estudo teórico e experimental da técnica de ET resolvida no tempo em sólidos com baixo coeficiente de absorção óptica usando excitação laser pulsada. Expressões matemáticas para a temperatura e a deformação superficial em uma amostra finita foram obtidas para três formas de pulsos: gaussiano, retangular e aproximação da delta de Dirac. As soluções analíticas apresentaram ótima concordância com os resultados obtidos por método do elementos finitos. As simulações mostraram que a aproximação da delta de Dirac é válida nos casos em que a largura do pulso laser é muito menor que o tempo de difusão térmico do vidro. Além disso, foi observado que a onda superficial gerada no vidro devido ao pulso laser desaparece para tempo muito curto comparado com a duração do transiente de ET, de tal forma que a aproximação quase-estática pode ser utilizada para ajustar os transientes obtidos experimentalmente. Experimentos de ET foram realizados em quatro vidros ópticos utilizando excitação pulsada e os parâmetros dos ajustes apresentaram boa concordância com os dados da literatura.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi apresentado um modelo teórico descrevendo o efeito de acoplamento térmico entre um fluido não absorvedor e uma amostra sólida com baixa absorção óptica ou opaca. Uma solução tridimensional para a temperatura na amostra e no fluido adjacente foi obtida para excitação contínua e pulsada. A deformação superficial no sólido induzido pela variação de temperatura foi obtida considerando o fluxo de calor entre amostra e fluido adjacente.

As soluções analíticas para a temperatura e para o deslocamento superficial foram comparadas com os resultados obtidos por meio do método dos elementos finitos, mostrando excelente concordância com os mesmos. Uma solução analítica, em termos de uma integral numérica, foi obtida para descrever os sinais de LT e ET considerando o fluxo de calor entre amostra e fluido. Verificou-se que, para a interface vidro/ar, o efeito de LT no ar foi de aproximadamente 2% da contribuição do vidro na intensidade do sinal, tanto para a excitação contínua quanto para a pulsada. No entanto, para a interface vidro/água, um efeito de LT muito mais significativo surgiu, mudando totalmente a forma do sinal.

Para a interface aço inoxidável/ar ou aço inoxidável/água, os resultados mostraram que a contribuição da amostra não muda significativamente quando comparado com a solução sem considerar acoplamento térmico. Para a interface aço inoxidável/água, o efeito de LT na água circundante é muito maior que o efeito de ET na amostra. Com a aplicação da técnica de ET na amostra de aço inoxidável 420 imerso em ar e em água Milli-Q, foram determinados os valores da difusividade térmica do aço e da água com boa concordância com os valores encontrados na literatura. Foi mostrado que a técnica de ET aplicada em sólidos opacos imersos em um fluido não absorvedor pode ser utilizada para obter propriedades térmicas e ópticas da amostra e do líquido adjacente.

As soluções para a temperatura do fluido obtidas nesse trabalho pode ser utilizada em outros métodos fototérmicos, como no efeito miragem dependente do tempo. Nesse caso,

pode-se estudar, também, propriedades dos fluidos adjacentes, utilizando uma amostra conhecida como fonte de geração de calor.

Por fim, foi apresentada uma análise teórica e experimental da espectroscopia de ET resolvida no tempo para detectar deformação da ordem de nanômetro em sólidos com baixo coeficiente de absorção óptica usando laser pulsado. Uma expressão para temperatura e deformação superficial em amostra finita foi obtida para três formas de pulsos: gaussiano, retangular e aproximação da delta de Dirac. Experimentos foram realizados em vidros ópticos e os parâmetros dos ajustes apresentaram boa concordância com os dados da literatura. A técnica mostrou-se útil para a determinação quantitativa de propriedades físicas de sólidos com baixa absorção óptica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. E. Bialkowski. In: J.D. Winefordner, editor. *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis*. New York: John Wiley and Sons, 1996.
- [2] A. Mandelis. Progress in Photoacoustic and Photothermal Science and Technology. New York: Elsevier, 1991.
- [3] D. P. Almond, P. M. Patel. *Photothermal Science and Techniques*. London: Chapman & Hall, 1996.
- [4] H. Vargas, L. C. M. Miranda. *Photoacoustic and related photothermal techniques*.
 Physics Reports. 1988. 161(2): 43-101.
- [5] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. More, S. P. S. Porto, J. R. Whinnery. Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples. J. Appl. Phys. 1965. 36(1): 3-8.
- [6] S. J. Sheldon, L. V. Knight, J. M. Thorne. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. Applied Optics. 1982. 21(9): 1663-1669.
- [7] J. Shen, R. D. Lowe, R. D. Snook. A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. Chem. Phys. 1992. 165(2-3), 385-396.
- [8] M. L. Baesso, J. Shen, R. D. Snook. Modemismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths. J. Appl. Phys. 1994. 75(8): 3732-3737.
- [9] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, J. A. Sampaio, E. Pecoraro, L. A. O. Nunes, T. Catunda, S. Gama. Absolute thermal lens method to determine fluorescence

quantum efficiency and concentration quenching of solids. Physical Review B. 1998. **57**(17): 10545-10549.

- S. M. Lima, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandes, M. L. Baesso, A. C. Bento,
 L. C. M. Miranda. *Temperature dependence of thermo-optical properties of fluoride* glasses determined by thermal lens spectrometry. Physical Review B. 1999. 60(22): 15173-15178.
- [11] S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, M. L. Baesso. Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurement in optical glasses: a review. J. Non-Cryst. Solids. 2000. 273(1-3): 215-227.
- [12] C. Jacinto, S. L. Oliveira, L. A. O. Nunes, T. Catunda, M. J. V. Bell. Thermal lens study of the OH influence on the fluorescence efficiency of Yb³⁺-doped phosphate glasses. Applied Physics Letters. 2005. 86(7): 071911.
- [13] N. G. C. Astrath, J. H. Rohling, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, C. Jacinto, T. Catunda, S. M. Lima, F. G. Gandra, M. J. V. Bell, V. Anjos. *Time-resolved thermal lens measurements of the thermo-optical properties of glasses at low temperature down to 20 K.* Physical Review B. 2005. **71**(21): 214202.
- [14] N. G. C. Astrath, F. B. G. Astrath, J. Shen, J. Zhou, P. R. B. Pedreira, L. C. Malacarne,
 A. C. Bento, M. L. Baesso. *Top-hat cw-laser-induced time-resolved mode-mismatched thermal lens spectroscopy for quantitative analysis of low-absorption materials*.
 Optics letters. 2008. **33**(13): 1464-1466.
- [15] M. P. Belancon, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, A. N. Medina, M. L. Baesso, A.
 M. Farias, M. J. Barbosa, N. G. C. Astrath, J. Shen. *Thermal mirror and thermal lens techniques for semitransparent material characterization*. Journal of Physics: Conference Series. 2010. 214: 012016.

- [16] O. O. Dada, M. R. Jorgensen, S. E. Bialkowski. *Continuous laser-excited photothermal spectrometry of CdS_xSe_{1-x} Doped Glasses*. Applied Spectroscopy. 2007.
 61(12): 1373-1378.
- [17] P. R. Joshi, O. O. Dada, S. E. Białkowski. *Pulsed laser excited photothermal lens* spectrometry of CdS_xSe_{1-x} Doped Glasses. Applied Spectroscopy. 2009. 63(7): 815-821.
- [18] C. Jacinto, A. A. Andrade, T. Catunda, S. M. Lima, M. L. Baesso. *Thermal lens spectroscopy of Nd:YAG*. Applied Physics Letters. 2005. 86(3): 034104.
- [19] J. H. Rohling, A. M. F. Caldeira, J. R. D. Pereira, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, L. C. M. Miranda, A. F. Rubira. *Thermal lens scanning of the glass transition in polymers*. J. Appl. Phys. 2001. **89**(4): 2220-2226.
- [20] J. H. Rohling, A. N. Medina, A. C. Bento, J. R. D. Pereira, A. F. Rubira, M. L. Baesso,
 L. C. M. Miranda. *Differential thermal lens temperature scanning approach to glass transition analysis in polymers: application to polycarbonate*. J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. 34(3): 407-412.
- [21] M. Pons, S. Nonell, I. García-Moreno, Á. Costela, R. Sastre. *Time-resolved thermal lens study on the heat dissipation effects in solid polymeric matrices used as laser dyes*. Appl. Phys. B. 2002. **75**(6-7): 687-694.
- [22] T. A. S. Albuquerque, P. R. B. Pedreira, A. N. Medina, J. R. D. Pereira, A. C. Bento,
 M. L. Baesso. *Time resolved thermal lens in edible oils*. Review of scientific instruments. 2003. 74(1): 694-696.
- [23] S. M. Lima, E. S. Bannwart, R. G. Oliveira, L. H. C. Andrade, P. V. Del Ré, N. Jorge,
 F. Pedrochi, R. Constantini, A. N. Medina, M. L. Baesso. *Evaluation of the thermal diffusivity of vegetable oils during frying by Thermal Lens Spectrometry*. Eur. Phys. J. Special Topics. 2008. 153: 531-534.

- [24] M. P. P. Castro, A. A. Andrade, R. W. A. Franco, P. C. M. L. Miranda, M. Sthel, H. Vargas, R. Constantino, M. L. Baesso. *Thermal properties measurements in biodiesel oils using photothermal techniques*. Chemical Physics Letters. 2005. **411**(1-3): 18-22.
- [25] M. Ventura, E. Simionatto, L. H. C. Andrade, E. L. Simionatto, D. Riva, S. M. Lima. *The use of thermal lens spectroscopy to assess oil-biodiesel blends*. Fuel. 2013. 103: 506-511.
- [26] E. Sehn. Dinâmica da desnaturação térmica das proteínas do sangue e fotoestabilidade de formulações de uso tópico: Estudo quantitativo com métodos fototérmicos. 2009. 123 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.
- [27] H. Ono, K. Takeda, K. Fujiwara. *Thermal lens produced in a nematic liquid crystal*.Applied Spectroscopy. 1995. 49(8): 1189-1192.
- [28] M. L. Baesso, J. R. D. Pereira, A. C. Bento, A. J. Palangana, A. M. Mansanares, L. R. Evangelista. *Thermal lens spectrometry to study of complex fluids*. Braz. J. Phys. 1998. 28(4).
- [29] N. G. C. Astrath, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, A. C. Bento, M. L. Baesso, J. Shen. *Time-resolved thermal mirror for nanoscale surface displacement detection in low absorbing solids*. Appl. Phys. Lett. 2007. **91**(19), 191908.
- [30] L. C. Malacarne, F. Sato, P. R. B. Pedreira, A. C. Bento, R. S. Mendes, M. L. Baesso,
 N. G. C. Astrath, J. Shen. *Nanoscale surface displacement detection in high absorbing* solids by time-resolved thermal mirror. Appl. Phys. Lett. 2008. 92(13): 131903.
- [31] F. Sato, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, M. P. Belancon, R. S. Mendes, M. L. Baesso, N. G. C. Astrath, J. Shen. *Time-resolved thermal mirror method: A theoretical study*. J. Appl. Phys. 2008. **104**(5): 053520.

- [32] F. Sato. Desenvolvimento da técnica de espelho térmico. 2009. 125 f. Tese
 (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.
- [33] N. G. C. Astrath, L. C. Malacarne, V. S. Zanuto, M. P. Belancon, R. S. Mendes, M. L. Baesso, C. Jacinto. *Finite-size effect on the surface deformation thermal mirror method.* J. Opt. Soc. Am. B. 2011. 28(7): 1735-1739.
- [34] V. S. Zanuto, L. S. Herculano, M. L. Baesso, G. V. B. Lukasievicz, C. Jacinto, L. C. Malacarne, N. G. C. Astrath. *Thermal mirror spectrometry: An experimental investigation of optical glasses*. Optical Materials. 2013. 35(5), 1129-1133.
- [35] F. B. G. Astrath, N. G. C Astrath, J. Shen, J. Zhou, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira,
 M. L. Baesso. *Time-resolved thermal mirror technique with top-hat cw laser excitation*. Opt. Express. 2008. 16(16): 12214-12219.
- [36] O. A. Sierra. Caracterização termo-óptica de polímeros em função da temperatura via espectroscopia de lente térmica e espelho térmico. 2011. 86 f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.
- [37] 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, M. L. Baesso. *Top-hat cw laser induced thermal mirror: a complete model for material characterization*. Appl. Phys. B. 2009. **94**(3): 473-481.
- [38] O. O. Dada, S. E. Białkowski. Finite Element Analysis Modeling of Pulsed-Laser Excited Photothermal Deflection (Mirage Effect) from Aerosols. Applied Spectroscopy. 2008. 62(12): 1326-1335.
- [39] G. Chen, X. Xu. Experimental and 3D Finite Element Studies of CW Laser Forming of Thin Stainless Steel Sheets. J. Manuf. Sci. Eng. 2000. 123(1): 66-73.

- [40] B. Baumann, B. Kost, H. Groninga, M. Wolff. *Eigenmode analysis of photoacoustic sensors via finite element method*. Review of scientific instruments. 2006. 77(4): 044901.
- [41] B. Baumann, M. Wolff, B. Kost, H. Groninga. *Finite element calculation of photoacoustic signals*. Applied optics. 2007. 48(7):1120-1125.
- [42] B. Parvitte, C. Risser, R. Vallon, V. Zéninari. *Quantitative simulation of photoacoustic signals using finite element modelling software*. Appl. Phys. B. 2013. **111**(3): 383-389.
- [43] A. Rosencwaig, A. Gersho. *Theory of the photoacoustic effect with solids*. J. Appl. Phys. 1976. 47(1): 64-69.
- [44] A. Salazar, A. SánchezLavega, J. Fernández. Theory of thermal diffusivity determination by the "mirage" technique in solids. J. Appl. Phys. 1989. 65(11): 4150-4156.
- [45] M. Bertolotti, R. Li Voti, G. Liakhou, C. Sibilia. On the photodeflection method applied to low thermal diffusivity measurements. Rev. Sci. Instrum. 1993. 64(6): 1576-1583.
- [46] W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara, D. Fournier. *Photothermal deflection spectroscopy and detection*. Applied Optics. 1981. 20(8): 1333-1344.
- [47] J. Shen, M. L. Baesso, R. D. Snook. Three-dimensional model for cw laser-induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry and time-resolved measurements of thin-film samples. J. Appl. Phys. 1994. 75(8): 3738-3748.
- [48] T. Stephens, D. C. Johnson, M. T. Languirand. *Beam Path Conditioning for High-Power Laser Systems*. The Lincoln Laboratory Journal. 1990. 3(2): 225-244.
- [49] W. Winkler, K. Danzmann, A. Rudiger, R. Schilling. *Heating by optical absorption and the performance of interferometric gravitational-wave detectors*. Physical Review A. 1991. 44(11): 7022-7036.

- [50] L. C. Malacarne, N. G. C. Astrath, M. L. Baesso. Unified theoretical model for calculating laser-induced wavefront distortion in optical materials. J. Opt. Soc. Am. B. 2012. 29(7): 1772-1777.
- [51] D. Dadarlat. Contact and non-contact photothermal calorimetry for investigation of condensed matter. J. Therm Anal Calorim. 2012. 110(1):27-35.
- [52] A. N. Medina, A. M. F. Caldeira, A. C. Bento, M. L. Baesso, J. A. Sampaio, T. Catunda, F. G. Gandra. *Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses*. J. Non-Cryst. Solids. 2002. **304**(1-3): 299-305.
- [53] A. C. Tam, B. Sullivan. *Remote sensing application of pulsed photothermal radiometry*. Appl. Phys. Lett. 1983. **43**(4): 333-335.
- [54] R. E. Inhof, D. J. S. Birch, F. R. Thornley, J. R. Gilchrist, T. A. Strivens. *Optothermal transient emission radiometry*. J. Phys. E: Sci. instrum. 1984. 17(6): 521-525.
- [55] P. R. B. Pedreira. Desenvolvimento de um protótipo de lente térmica resolvida no tempo para estudos de líquidos em condições transitórias em tempo real. 2005. 181 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.
- [56] G. L. Bennis, R. Vyas, R. Gupta, S. Ang, W. D. Brown. Thermal diffusivity measurement of solid materials by the pulsed photothermal displacement technique. J. Appl. Phys. 1998. 84(7): 3602-3610.
- [57] J. Cheng, L. Wu, S. Zhang. *Thermoelastic response of pulsed photothermal deformation of thin plates.* J. Appl. Phys. 1994. **76**(2): 716-722.
- [58] S. Chen, C. P. Grigoropoulos, H. K. Park, P. Kerstens, A. C. Tam. Photothermal displacement measurement of transient melting and surface deformation during pulsed laser heating. Appl. Phys. Lett. 1998. 73(15): 2093-2095.

- [59] B. C. Li. *Three-dimensional theory of pulsed photothermal deformation*. J. Appl. Phys. 1990. 68(2): 482-487.
- [60] P. S. Jeon, J. H. Kim, H. J. Kim, J. Yoo. The measurement of thermal diffusivities for semi-infinite solids using the photothermal displacement method, Thermochim. Acta. 2009. 494(1-2): 65-70.
- [61] B. Li, Z. Zhen, S. He. Modulated photothermal deformation is solids, J. Phys. D: Appl. Phys. 1991. 24(12): 2196-2201.
- [62] W. Nowacki. *Thermoelasticity*. Oxford: Pergamon, 1982. v. 3, p.11.
- [63] H. S. Carslaw, J. C. Jaeger. *Conduction of heat in solids*. Oxford: Clarendon Press, 1959.
- [64] M. P. Belançon. Análise das técnicas de espelho térmico e de lente térmica para o estudo de materiais semitransparentes e opacos. 2009. 86 f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.
- [65] E. Butkov. *Física Matemática*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S. A., 1978.
- [66] M. L. Boas. Mathematical Methods in the Physical Sciences. New York: John Wiley&Sons, 1961.
- [67] D. J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. New Jersey: Prentice Hall, 1999.
- [68] G. L. Narasaiah. *Finite Element Analysis*. Hyderabad: BS Publications, 2008.
- [69] Disponível em: http://www.comsol.com/. Acesso em: 01 nov. 2013.
- [70] E. Pelicon, J. H. Rohling, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, D. F. Souza, S. L. Oliveira, J. A. Sampaio, S. M. Lima, L. A. O. Nunes, T. Catunda. *Temperature dependence of fluorescence quantum efficiency of optical glasses determined by thermal lens spectroscopy*. J. Non-Cryst. Solids. 2002. **304**(1-3): 244-250.

- [71] Azom.com. "Stainless Steel Grade 420". Disponível em: http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=972>. Acesso em: 16 mai. 2012.
- [72] D. R. Lide. CRC Handbook of chemistry and physics. 88 ed. Cleveland: CRC Press, 1977.
- [73] A. Steimacher, N. G. C. Astrath, A. Novatski, F. Pedrochi, A. C. Bento, M. L. Baesso,
 A. N. Medina. *Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses*. J. Non-Cryst. Solids. 2006. 352(32-35): 3613-3617.

TRABALHOS PUBLICADOS

A) TRABALHOS PUBLICADOS RELACIONADOS À TESE

- N. G. C. Astrath, L. C. Malacarne, G. V. B. Lukasievicz, M. P. Belancon, M. L. Baesso, P. R. Joshi, S. E. Bialkowski. *Pulsed-laser excited thermal lens spectroscopy with sample-fluid heat coupling*. J. Appl. Phys. 2010. 107(8): 083512.
- L. C. Malacarne, N. G. C. Astrath, G. V. B. Lukasievicz, E. K. Lenzi, M. L. Baesso, S. E. Bialkowski. *Time-Resolved Thermal Lens and Thermal Mirror Spectroscopy with Sample-Fluid Heat Coupling: A Complete Model for Material Characterization*. Appl. Spectrosc. 2011. 65(1): 99-104.
- G. V. B. Lukasievicz, L. C. Malacarne, N. G. C. Astrath, V. S. Zanuto, L. S. Herculano, S. E. Bialkowski. A Theoretical and Experimental Study of Time-Resolved Thermal Mirror with Non-Absorbing Heat Coupling Fluids. Appl. Spectrosc. 2012. 66(12): 1461-1467.
- G. V. B. Lukasievicz, N. G. C. Astrath , L. C. Malacarne, L. S. Herculano, V. S. Zanuto, M. L. Baesso, S. E. Bialkowski. *Pulsed-Laser Time-Resolved Thermal Mirror Technique in Low-Absorbance Homogeneous Linear Elastic Materials*. Appl. Spectrosc. 2013. 67(10): 1111-1116.

Pulsed-laser excited thermal lens spectroscopy with sample-fluid heat coupling

Nelson G. C. Astrath,^{1,a)} Luis C. Malacarne,^{1,a)} Gustavo V. B. Lukasievicz,¹ Marcos P. Belancon,¹ Mauro L. Baesso,¹ Prakash R. Joshi,² and Stephen E. Bialkowski² ¹Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Parana, 87020-900, Brazil ²Department of Chemistry and Biochemistry, Utah State University, Logan, Utah 84322-0300, USA

(Received 24 January 2010; accepted 26 February 2010; published online 28 April 2010)

Analytical and finite element analysis modeling methods of the pulsed-laser excited photothermal (PT) lens signal of solids samples surrounded by air are presented. The analytical and finite element analysis solutions for the temperatures induced in the sample and in the air were found to agree over the range of conditions in this report. Model results show that the air contribution to the total PT lens signal is significant in many cases. In fact, these solutions open up the possibility of applying the pulsed excited thermal lens method for accurate prediction of the heat transfer to the coupling fluid and subsequently to study the gas surrounding the samples by using a known material solid sample. © 2010 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3372726]

I. INTRODUCTION

Photothermal (PT) effects are employed in several highsensitivity measurement techniques used for material characterization.^{1–3} Basically, the PT effect is produced by light-induced heating of a sample. This heating may cause a number of different effects in solid, liquid, and gas samples. For instance, the induced temperature change: generates acoustic waves inside the sample which propagate out to the surroundings;¹ induces increased infrared emission;¹ changes the refractive index of the sample;^{4–9} and creates surface deformation.^{10–13}

Information on the temperature rise in the sample as well as its thermophysical parameters can be obtained with a number of different methods.^{1–16} The utility and sensitivity for the PT methods are related to how realistically the experimental description can be theoretically modeled.^{17,18} Generally, simple and applicable theoretical models are obtained by introducing modeling approximations that lead to analytical solutions. In some cases, these approximations can be accounted for by using appropriated experimental setups. However, it is not always feasible. In most practical situations, heat is transferred from the sample to the surroundings along the axial dimension. This is particularly true when the heated sample contacts the air or another coupling fluid.

It was recently shown that sample-to-air heat coupling in the thermal lens (TL) experiment could significantly affect the predicted TL signal.^{19–21} In fact, the fluid thermal coupling is treated as a perturbation to the TL signal. This perturbation could become stronger as the sample thickness is reduced and/or depending on the thermo-optical properties of the sample/fluid system.

It is difficult to obtain analytical theoretical models of the TL signals when the experimental apparatus varies from that of ideal cases. Heat coupling to the surroundings and realistic boundary conditions mimicking real experimental conditions often results in intractable analytical solutions.

^{a)}Electronic addresses: astrathNGC@pq.cnpq.br and lcmala@dfi.uem.br.

0021-8979/2010/107(8)/083512/6/\$30.00

107, 083512-1

© 2010 American Institute of Physics

Such models can be achieved with approximations. But the lack of a more complete theory makes validation difficult. In this sense, finite element methods provide numerical solutions to the heat transfer equations with the realistic boundary conditions imposed by the experimental geometry. Finite elemental analysis (FEA) software has been recently^{19–21} applied to describe complex heat coupling conditions have been compared to the FEA modeling. FEA has shown to be a powerful tool to model cw and pulsed PT methods.

This work presents an analytical theoretical description of the pulsed-laser excited TL by accounting for heat transfer both within the sample and out to the surroundings. In particular, we examine the case of a slab sample, for example a glass or plastic plate, in air. Analytical results are compared with the FEA solutions. We find that these two methods are in excellent agreement. Subsequently, the analytical model then used to quantify the effect of the heat transfer from the sample surface to the air coupling fluid on the TL signal. The results show that the air signal contribution to the total PT lens signal is significant in many cases.

II. THEORY

The TL effect is based on heat deposition in a sample by nonradiative decay process following sample light absorption. As is true for most experiments, this is modeled as sample heating from a pulsed Gaussian profile laser. The Gaussian profile produces a temperature gradient perpendicular to the laser beam, which in turn results in a refractive index gradient behaving like an optical lens. The propagation of a second "probe" laser beam through the TL is affected, resulting in a change in its intensity profile measured some distance from the sample. By measuring the probe laser intensity variation, the information on physical properties of the sample can be obtained.⁵

The radii of the excitation and probe beams in the sample are ω_{0e} and ω_{1P} , respectively. The excitation and probe laser beams propagate in the *z* direction and the

Time-Resolved Thermal Lens and Thermal Mirror Spectroscopy with Sample-Fluid Heat Coupling: A Complete Model for Material Characterization

LUIS C. MALACARNE,* NELSON G. C. ASTRATH,* GUSTAVO V. B. LUKASIEVICZ, ERVIN K. LENZI, MAURO L. BAESSO, and STEPHEN E. BIALKOWSKI

Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 87020-900, Brazil (L.C.M., N.G.C.A., G.V.B.L., E.K.L., M.L.B.); and Department of Chemistry and Biochemistry, Utah State University, Logan, Utah 84322-0300 (S.E.B.)

This work presents a theoretical study of a heat transfer effect, taking into account the heat transfer within the heated sample and out to the surrounding medium. The analytical solution is used to model the thermal lens and thermal mirror effects and the results are compared with the finite element analysis (FEA) software solution. The FEA modeling results were found to be in excellent agreement with the analytical solutions. Our results also show that the heat transfer between the sample surface and the air coupling fluid does not introduce an important effect over the induced phase shift in the sample when compared to the solution obtained without considering axial heat flux. On the other hand, the thermal lens created in the air coupling fluid has a significant effect on the predicted time-dependent photothermal signals. When water is used as fluid, the heat coupling leads to a more significant effect in both sample and fluid phase shift. Our results could be used to obtain physical properties of low optical absorption fluids by using a reference solid sample in both thermal lens and thermal mirror experiments.

Index Headings: Photothermal: Thermal mirror: Thermal lens: Spectroscopy; Heat transfer; Finite element analysis; FEA.

INTRODUCTION

Laser-induced photothermal techniques-photothermal deflection,1 Z-scan,2 mirage effect,3 thermal lens (TL),4-6 and thermal mirror (TM)7.8-are often used to determine thermal, optical, and mechanics properties of materials mainly due to their nondestructive and remote measurement characteristics. TL and TM have been explored as fast and highly sensitive photothermal techniques for the measurement of the thermal and optical properties of solid materials.1-21 These techniques have been applied to determine optical and thermal properties of a wide range of material including glasses, oils, polymers, and liquid crystals.14-19 The TL technique has also been demonstrated to be a powerful method for chemical analysis.10-13

A thermal mirror method7,8,20 was recently proposed to be used concurrently with the TL, leading to the determination of additional information about physical properties of high and low absorbing samples. It has also been shown that the effect of surface heat transfer from sample to the surroundings could be meaningful in the determination of physical parameters by laser-excited photothermal lens spectroscopy.²²⁻²⁵ In the low optical absorption case, the heat coupling contribution to the TL technique was analytically obtained for a particular case where $k_f \sqrt{D} \ll k \sqrt{D_f}$, in which $k(k_f)$ and $D(D_f)$ are the thermal

Volume 65, Number 1, 2011

conductivity and the thermal diffusivity of the sample (fluid), respectively.25

In this work, we present a solution for the temperature profile that overcomes the $k_f \sqrt{D} \ll k \sqrt{D_f}$ restriction. We use this temperature solution to determine the thermoelastic displacement profile. We show that the interface effect occurs in a finite characteristic length. For a sample with thickness larger than this characteristic length, the TL and TM phase shift in the sample and in the surrounding fluid is obtained. Our results are compared with finite elemental analysis (FEA) modeling, leading to an excellent agreement.

THEORY

In the experiments performed in a mode-mismatched TL and TM configuration, as shown in Ref. 7, a continuous wave (cw) Gaussian excitation laser beam irradiates a weakly absorbing sample of thickness l, causing a time-dependent temperature gradient and a corresponding thermoelastic displacement. A weak TEM00 Gaussian beam, almost collinearly arranged with the excitation laser beam, travels through the sample and probes the TL and TM. The radii of the excitation and probe beams in the sample are ω and ω_{1P} , respectively. The probe beam propagates in the z-direction, and the sample is placed at z = 0. The distance between the sample and the detector plane is Z2, and the distance between the sample and the probe beam waist of a radius ω_{0P} is Z₁. In this configuration, it is assumed that the sample dimensions are large compared with the excitation beam radius to avoid edge effects, the interface effects are short compared with the sample thickness, and the excitation laser energy absorbed by the sample is low so that the excitation laser can be considered to be uniform along the zdirection.

Thermoelastic Displacement. In the quasi-static approximation, the thermoelastic equation for the surface displacement caused by a laser-induced nonuniform temperature distribution is given by:26

$$(1 - 2v)\nabla^2 \mathbf{u}(r, z, t) + \nabla \cdot [\nabla \cdot \mathbf{u}(r, z, t)]$$

= 2(1 + v)\alpha_T \nabla T(r, z, t) (1)

The boundary conditions at the free surface, for a semi-infinite sample configuration, are $\sigma_{rz}|_{z=0} = 0$ and $\sigma_{zz}|_{z=0} = 0$. Here $\mathbf{u}(r, \mathbf{u})$ z, t) is the displacement vector, $\alpha_{\rm T}$ is the linear thermal expansion coefficient, v is the Poisson's ratio, and σ_{rz} and σ_{zz} are the normal stress components.

The solution of Eq. 1 can be expressed in cylindrical coordinates, due to the geometry of the Gaussian pump laser beam, by introducing the scalar displacement potential Ψ and the Love function ψ governed by the Poisson equation:

0003-7028/11/6501-009982.00/0 © 2011 Society for Applied Spectroscopy

Received 10 August 2010; accepted 8 October 2010. * Authors to whom correspondence should be sent. E-mail: lcmala@dfi. uem.br; AstrathNGC@pq.cnpq.br. DOI: 10.1366/10.06096
A Theoretical and Experimental Study of Time-Resolved Thermal Mirror with Non-Absorbing Heat-Coupling Fluids

Gustavo V. B. Lukasievicz,^{a-c} Luis C. Malacarne,^{a,#} Nelson G. C. Astrath,^a Vitor S. Zanuto,^a Leandro S. Herculano,^a Stephen E. Bialkowski^c

^a Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR 87020-900, Brazil

^b CAPES Foundation, Ministry of Education of Brazil, Brazilia, DF 70040-020, Brazil ^c Department of Chemistry and Biochemistry, Utah State University, Logan, UT 84322-0300, USA

A theoretical and experimental study taking sample-fluid heat coupling into account in time-resolved photothermal mirror experiments is presented. Thermoelastic equations were solved to obtain a semianalytical solution to the phase shift induced by the sample and the surrounding fluid. The solution was used to model the thermal mirror effects and found to be in excellent agreement with the finite element method analysis and experiment. Heat transferred to the air-coupling fluid did not introduce important effects in the phase shift when compared with the solution obtained, without considering heat flux. However, when using water as the fluid, heat coupling led to a significant effect in fluid phase shift. Experimental results using stainless steel in air and water were used to demonstrate the potentiality of the thermal mirror technique to determine the thermal properties of both the sample and the fluid.

Index Headings: Photothermal; Thermal mirror; Thermal lens; Heat transfer; Finite element method; FEM.

INTRODUCTION

The basis of photothermal effect is the change in the thermal state of the sample induced by electromagnetic radiation. Optical energy absorbed and not emitted increases the heat within the sample. Deformation and a temperature increase in the sample and surrounding fluid occur as a consequence of this heating.1 Photothermal techniques-mirage,2-4 optothermal radiometry,5 thermal lens (TL),6-8 and thermal mirror (TM)9-11-have this as the foundation to determine thermal, optical, and mechanical proprieties of materials. Recently, we have shown that TL and TM spectroscopies can be used to study the sample-fluid heat-coupling problem in the case of low-optical-absorbing material by using continuous12 or pulsed excitation.13 Similar to the mirage method, the TM technique can be used to (1) determine thermal and optical proprieties of transparent fluids by using a reference solid material as absorber medium, and (2) determine thermal and mechanics proprieties of solid material, knowing the transparent fluids.

This work extends previous studies by presenting an analytical theoretical description of the mode-mismatched TM effect in opaque materials. It accounts for heat transfer both within the sample and out to the surrounding fluid under continuous excitation. Our analytical results are compared with finite element method analysis (FEM) solutions. The analytical time- and space-dependent heat transfer and thermoelastic displacement are in excellent agreement with FEM models. Finally, experimental results with stainless steel as the solid

Volume 66, Number 12, 2012

sample and with air or water as the surrounding fluid are described and compared with the model results.

THEORY

The mode-mismatched thermal mirror scheme is presented in Fig. 1. A continuous-wave TEM₀₀ Gaussian laser beam irradiates a high-absorption sample, causing localized deformation. The absorbed energy also heats the fluid in contact with the sample surface, inducing a TL effect in the fluid. A second, low-power TEM₀₀ Gaussian laser beam, almost collinear with the excitation beam, probes the TM on the sample surface and the TL in the fluid. The radii of the excitation and probe beams on the sample surface are wooe and ω1p, respectively. After the reflection from the sample surface, the probe beam propagates to the photodetector at a distance of Z2. The distance between the probe beam waist and the sample is Z_1 .

The theoretical analysis of this problem involves determining the temperature rise in the sample caused by laser heating, heat coupling to the fluid, and the calculation of the phase shift and intensity of the probe beam at the detector plane. The temperature change is used as the source term for the thermoelastic equation. It is assumed that the sample dimensions are large compared with the excitation beam radius to avoid edge effects. Probe beam sample heating is negligible compared with the excitation beam and has no contribution to the generation of the TM effect. Finally, a non-absorbing fluid is assumed so that the TL effect is only because of heat transfer from the sample.

Temperature Gradient. The temperature changes are generally small in these TM experiments. The fluid density change induced by surface heating is similarly small. Subsequently, convection effects can be safely neglected without affecting the accuracy of the results.1

The temperature change distributions T_i (r,z,t), inside two semi-infinite media with boundary boundaries at z = 0, with the opaque sample in the $0 \le z < \infty$ region and the convectionfree fluid in the $-\infty < z < 0$ region, are given by the solution of the heat-conduction differential equations:

$$\frac{\partial T_s(r,z,t)}{\partial t} - D_s \nabla^2 T_s(r,z,t) = Q(r,z)$$
(1)

$$\frac{\partial T_f(r,z,t)}{\partial t} - D_f \nabla^2 T_f(r,z,t) = 0 \qquad (2)$$

where $D_i = k_i / \rho_i c_i$ is the thermal diffusivity (i = s for sample and i = f for fluid). c_i , ρ_i , and k_i are the specific heat, mass

0003-7028/12/6612-1461/0 © 2012 Society for Applied Spectroscopy

APPLIED SPECTROSCOPY 1461

Received 23 May 2012; accepted 7 September 2012. * Author to whom correspondence should be sent. E-mail: lcmala@dfi. uem.br. DOI: 10.1366/12-06743

Pulsed-Laser Time-Resolved Thermal Mirror Technique in Low-Absorbance Homogeneous Linear Elastic Materials

Gustavo V. B. Lukasievicz,^{a,b,c} Nelson G. C. Astrath,^{a,b,c} Luis C. Malacarne,^b Leandro S. Herculano,^b Vitor S. Zanuto,^b Mauro L. Baesso,^b Stephen E. Białkowski^{a,*}

^a Department of Chemistry and Biochemistry, Utah State University, Logan, Utah 84322-0300 USA

^b Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR 87020-900 Brazil

e CAPES Foundation, Ministry of Education of Brazil, Brasília, DF 70040-020 Brazil

A theoretical model for a time-resolved photothermal mirror technique using pulsed-laser excitation was developed for low absorption samples. Analytical solutions to the temperature and thermoelastic deformation equations are found for three characteristic pulse profiles and are compared to finite element analysis methods results for finite samples. An analytical expression for the intensity of the center of a continuous probe laser at the detector plane is derived using the Fresnel diffraction theory, which allows modeling of experimental results. Experiments are performed in optical glasses, and the models are fitted to the data. The parameters of the fit are in good agreement with previous literature data for absorption, thermal diffusion, and thermal expansion of the materials tested. The combined modeling and experimental techniques are shown to be useful for quantitative determination of the physical properties of low absorption homogeneous linear elastic materials amples.

Index Headings: Thermal Mirror; Pulsed excitation; Thermoelastic displacement; Thermo-optical properties.

INTRODUCTION

Photothermal techniques are useful for materials characterization. They are powerful and accurate noncontact methods used to determine thermophysical properties.¹⁻³ In particular, photothermal displacement^{4–9} and thermal mirror (TM)^{10–17} techniques have been used to determine the structural, thermal, and optical properties of materials by exploiting the laser surface deformation that occurs upon laser-induced sample heating. Focusing an excitation laser on a solid material induces the effect. Optical energy absorbed and not emitted increases the heat within the sample. The subsequent temperature increase causes thermal expansion or contraction that is detected at the surface.

The basic difference between these two techniques is the detection of the probe beam. In the photothermal displacement technique, the surface slope is detected by monitoring the deflection of the probe beam reflected from the sample surface. The focus of the probe laser must be offset relative to that of the excitation by a known distance. In addition, the spot size of the probe laser beam should be much smaller than the pump beam. The resulting signals depend on both the excitation to probe laser offset and the focus spot size of both laser beams. These experimental conditions are often difficult to measure and control. The thermal mirror technique is relatively simple. The two beams are concentric, and the probe beam may even have a larger beam radius than that of the excitation laser. In

Volume 67, Number 10, 2013

this case, the surface deformation acts as a convex or concave mirror, defocusing or focusing the probe beam reflected from the sample surface. It is also possible to simultaneously measure both the thermal mirror in reflection and thermal lens in transmission. It is straightforward to determine thermophysical properties of the sample by monitoring the center of the probe beam as a function of time and fitting the data with the theoretical model.

The TM experiment has been described for continuous (cw) Gaussian^{10–15} and top-hat^{16,17} excitation laser profiles. In this work we present a theoretical analysis of the surface deformation produced using a Gaussian (TEM₀₀) laser with different pulse profiles. Dirac delta, rectangular, and Gaussian functions are used to model the time-dependent laser pulse. The analytical solutions for temperature and thermoelastic displacement are compared to and found to be in excellent agreement with finite element method (FEM) analysis. Experimental results using optical glasses with low optical absorption coefficient ($A_e < 200 \text{ m}^{-1}$) are performed and fitted with the model to obtain the thermophysical parameter properties.

THEORY

The theoretical analysis involves solving the heat conduction equation to determine the temperature rise caused by the pulsed laser. The surface displacement is subsequently found using the thermoelastic equation based on this temperature change. Finally, the intensity change for the probe beam center at the detector plane is found using Fresnel diffraction theory. This intensity change is the analytical signal. The socalled "mode-mismatched"¹⁸ thermal mirror scheme is presented in Fig. 1.

The temperature change within the sample is given by the solution of the heat conduction equation,

$$\frac{\partial T(r,z,t)}{\partial t} - D\nabla^2 T(r,z,t) = Q_0 \exp(-2r^2/\omega_{0e}^2)Q(t), \quad (1)$$

where D is the thermal diffusivity of the sample given by $D = k/c\rho$, and k, c, and ρ are the thermal conductivity, specific heat, and mass density, respectively. It is assumed that the sample is radially infinite $(T(\infty, z, t) = 0)$, that the temperature change is unaffected by expansion, and that there is no heat conduction from the sample to the surrounding fluid $(\partial T(r, z, t)/\partial z|_{z=0} = 0)$. The latter is a good approximation when air is the surrounding fluid.¹⁹ The initial temperature change is assumed to be zero, T(r, z, 0) = 0. Here $Q_0 = 2E_0A_e(1-R)\varphi/c\rho\pi\omega_{Q_e}^2$, E_0 is the pulse laser energy, A_e is the optical absorption coefficient at the

0003-7028/13/6710-1111/0 © 2013 Society for Applied Spectroscopy

APPLIED SPECTROSCOPY 1111

Received 4 March 2013; accepted 13 May 2013. * Author to whom correspondence should be sent. E-mail: stephen. bialkowski@usu.edu. DOI: 10.1366/13-07068

B) DEMAIS TRABALHOS PUBLICADOS

- N. G. C. Astrath, L. C. Malacarne, G. V. B. Lukasievicz, H. S. Bernabe, J. H. Rohling, M. L. Baesso, J. Shen, S. E. Bialkowski. A 3-dimensional time-resolved photothermal deflection "Mirage" method. Applied Physics Letters. 2012. 100(9): 091908.
- N. G. C. Astrath, G. V. B. Lukasievicz, L. C. Malacarne, S. E. Bialkowski. Surface deformation effects induced by radiation pressure and electrostriction forces in dielectric solids. Applied Physics Letters. 2013. 102(23): 231903.
- L. S. Herculano, L. C. Malacarne, V. S. Zanuto, G. V. B. Lukasievicz, O. A. Capeloto, N. G. C. Astrath. *Investigation of the Photobleaching Process of Eosin Y in Aqueous Solution by Thermal Lens Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry B. 2013. 117(6): 1932-1937.
- V. S. Zanuto, L. S. Herculano, M. L. Baesso, G. V. B. Lukasievicz, C. Jacinto, L. C. Malacarne, N. G. C. Astrath. *Thermal mirror spectrometry: An experimental investigation of optical glasses*. Optical Materials. 2013. 35(5): 1129-1133.
- O. S. Aréstegui, P. Y. N. Poma, L. S. Herculano, G. V. B. Lukasievicz, F. B. G. Astrath, L. C. Malacarne, M. L. Baesso, S. E. Bialkowski, N. G. C. Astrath. *Photothermal lens and mirror characterization of polymers*. Aceito no Applied Spectroscopy.