



**Universidade Estadual de Maringá**

---

**Marcio José Barboza**

**Desenvolvimento de um dilatômetro interferométrico e  
determinação dos parâmetros termo-ópticos de sistemas  
vítreos em função da temperatura.**

**Orientador**

**Prof. Dr. Antonio Medina Neto**



**Universidade Estadual de Maringá**

---

**Marcio José Barboza**

**Desenvolvimento de um dilatômetro interferométrico e  
determinação dos parâmetros termo-ópticos de sistemas  
vítreos em função da temperatura.**

**Banca Examinadora:**

**Prof. Dr. Antonio Medina Neto – UEM (Orientador)**

**Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo – UNESP**

**Prof. Dr. Antonio Carlos Bento – UEM**

**Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso – UEM (suplente)**

**Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra – UNICAMP (suplente)**

Esta dissertação será apresentada ao Departamento  
de Física da Universidade Estadual de Maringá para  
obtenção do título de Mestre em Física

---

Maringá –Dezembro de 2006

Dedico este trabalho às pessoas  
que sempre estão do meu lado,  
meus pais.

## AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a Deus;
- Especialmente, ao professor Doutor Antonio Medina Neto, pelo conhecimento que me passou durante minha graduação, por ter me orientado neste trabalho, por sua paciência, compreensão das minhas limitações, atenção e amizade;
- A minha família pelo apoio e por ter me incentivado sempre para que nunca desanimasse;
- A todos os professores que estiveram presentes na minha graduação e também no mestrado;
- Aos meus amigos, alfabeticamente ordenados: Adriano, Andressa, Daniel, Eduardo, Franciana, Franciele, Francine, Nilson, Otávio, Rony, Sheila pela amizade e apoio em tantas coisas. Em especial ao Alysson e Nelson pela amizade, apoio, paciência e contribuição neste trabalho;
- Aos funcionários do DFI-UEM, em especial ao Marcio e ao Jurandir da Oficina da física e à secretária Akiko;
- Ao professor Dr. Keizo Yukimitu do Grupo de Vidros e Cerâmicas da Universidade Estadual Paulista (UNESP) de Ilha Solteira, por nos ter fornecido uma amostra de vidro telureto;
- A Capes, CNPq, Fundação Araucária e UEM pelo apoio financeiro.

## Sumário

<b>RESUMO.....</b>	<b>9</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>10</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>2. ASPECTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>16</b>
2.1. Coeficiente de expansão térmica.....	16
2.2. Coeficiente térmico do caminho óptico.....	24
2.3. Índice de refração (n).....	25
2.4. Índice de refração (n) e a polarizabilidade.....	26
2.5. Coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT).....	32
<b>3. INTERFEROMETRIA ÓPTICA .....</b>	<b>35</b>
3.1. Princípio da superposição .....	35
3.2. Interferência de duas ondas eletromagnéticas monocromáticas.....	35
3.3. Interferência de dois feixes em uma placa paralela.....	37
3.4. Interferência de múltiplos feixes .....	39
<b>4. MONTAGEM EXPERIMENTAL E MÉTODO.....</b>	<b>42</b>
4.1. Montagem experimental.....	42
4.2. Método de medidas de $dS/dT$ e $\alpha$ .....	46
4.3. Caracterização do sistema.....	48
<b>5. AMOSTRAS UTILIZADAS.....</b>	<b>56</b>
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>58</b>
6.1. Coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ).....	58
6.2. Coeficiente térmico do caminho óptico ( $dS/dT$ ) .....	60
6.3. Cálculo do dn/dT e do coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica.....	64
<b>7. CONCLUSÕES.....</b>	<b>70</b>
<b>8. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>72</b>

## Índice de Figuras

Figura 2.1 – Variação da energia potencial com a distância interatômica. A linha tracejada indica a posição média dos átomos.....	17
Figura 2.2 – Coeficiente de expansão térmica do grafite “pyrolytic” e nitrato de Boro [12].....	18
Figura 2.3 – (a) Representação de uma rede quadrada de unidades de $MO_4$ , os círculos escuros representam os cátions (M) e os brancos os oxigênios. (b) Representação do deslocamento devido à rotação da rede mostrada em (a), resultando na redução do parâmetro de rede.[2, 13] .....	18
Figura 2.4 – Simulação do calor específico molar a volume constante em função da temperatura normalizada pela temperatura de Debye ( $\theta$ ) para sólidos cristalinos, usando a aproximação de Debye.(equação 2.8) [8].....	21
Figura 2.5 – Comparação entre o calor específico (pressão constante) em função da temperatura para o Alumínio e o obtido a partir do modelo de Debye (equação 2.8) usando $\theta_D = 394K$ [8]. Os dados experimentais foram obtidos da referência [25] (—) e medidos em um calorímetro de relaxação térmica em nosso laboratório (o).....	22
Figura 2.6 – Coeficiente de expansão térmico volumétrico em função da temperatura para diferentes metais “nobres”[26]: .....	23
Figura 2.7 – Ilustração do mecanismo de Polarização eletrônica.....	26
Figura 2.8 – Ilustração do mecanismo de Polarização atômica.....	27
Figura 2.9 – Ilustração do mecanismo de Polarização dipolar.....	28
Figura 2.10 – Ilustração do mecanismo de Polarização interfacial.....	29
Figura 2.11– Curva de (a) dispersão e (b) absorção para a sílica ( $SiO_2$ ) vítrea[31] .....	30
Figura 3.1 - Placa plana paralela iluminada por um feixe de luz ilustrando a reflexão.....	38
Figura 3.2 - Placa plana paralela iluminada por um feixe de luz ilustrando a reflexão de múltiplos feixes: .....	39
Figura 3.3 - Simulação da intensidade da luz refletida em função da diferença de fase para o caso de múltiplas reflexões (equação 3.33).....	41
Figura 4.1 - Diagrama esquemático da montagem experimental utilizada. No detalhe: Fotografia mostrando o padrão das franjas de interferência no fotodiodo.....	42
Figura 4.2 – Sinal (ddp) no fotodiodo em função da temperatura para amostra de vidro “Soda-lime” .....	43
Figura 4.3 – À esquerda amostra perfurada, colocada entre duas lamínulas de microscópio, e as reflexões que ocorrem na superfície das lamínulas. À direita, suporte onde são presas as amostras com as lâminas de vidro. No detalhe: Padrão de interferência no fotodiodo.....	44
Figura 4.4 – Sinal (ddp) no fotodiodo em função da temperatura para amostra de aço inox.....	44
Figura 4.5 – Número de máximos e mínimos (m) em função da temperatura obtidos na medida de $dS/dT$ para a amostra de vidro “soda-lime” e na medida de $\alpha$ para a amostra de aço inox.....	45
Figura 4.6 – Interferograma para as amostras de PMMA com (a) 5,521mm e (b) 2,023mm de espessura.....	49
Figura 4.7 – Número de máximos e mínimos (m) em função da temperatura (T) para a amostra de PMMA com (a) 5,521mm e (b) 2,023mm de espessura.....	50

Figura 4.8 – Coeficiente de expansão térmica em função da temperatura para o PMMA . No detalhe: (a) Valores de $\alpha$ próximo à temperatura ambiente e (b) na região da transição vítrea no qual podemos observar o efeito da histerese térmica. ....	50
Figura 4.9 – Calor específico e $\alpha$ em função da temperatura para a amostra de PMMA na região próximo a transição vítrea. ....	52
Figura 4.10 – Coeficiente de expansão térmica linear em função da temperatura para as amostras de alumínio e aço inox AISI 304. As linhas correspondem aos dados encontrados na referência [45]. ...	53
Figura 4.11 – Calor específico a pressão constante e a volume constante em função da temperatura para o alumínio. Linha contínua: valores calculados considerando modelo de Debye e contribuição eletrônica. ....	54
Figura 4.12 – Parâmetro de Grüneisen em função da temperatura para o alumínio. ....	54
Figura 6.1 – Sinal do fotodiodo em função da temperatura (Interferograma) para os vidros telureto e “soda-lime” utilizados para a determinação de $\alpha$ . ....	58
Figura 6.2 – Coeficiente de expansão térmica linear em função da temperatura para os vidros telureto, “soda-lime”, LSCAS e CAS. Linha contínua: ajuste linear. ....	59
Figura 6.3 – Sinal do fotodiodo em função da temperatura (Interferograma) para os vidros telureto e “soda-lime” utilizados para a determinação do $(dS/dT)_{Int}$ . ....	61
Figura 6.4 – Números de máximos e mínimos de interferência em função da temperatura dos vidros telureto, “soda-lime”. ....	61
Figura 6.5 – Valores do $(dS/dT)_{Int}$ em função da temperatura para os vidros telureto, LSCAS CAS e “soda-lime”. ....	62
Figura 6.6 – Valores do $dS/dT$ em função da temperatura para os vidros LSCAS, CAS, telureto e “soda-lime”. ....	63
Figura 6.7 – Valores de $dn/dT$ em função da temperatura para os vidros LSCAS, CAS, “soda-lime” e telureto . ....	64
Figura 6.8 – $dn/dT$ e $\alpha$ em função da concentração molar de CaO para as amostras de $(25-x)Na_2O+xCaO+75SiO_2$ obtidos da referencia [52]. As setas indicam os valores obtidos para nossa amostra “soda-lime”. As linhas pontilhadas são apenas guias visuais. ....	65
Figura 6.9 – Valores do coeficiente térmico de polarizabilidade $\varphi$ em função da temperatura para os vidros telureto, LSCAS, CAS e “soda-lime”. ....	67

## Índice de Tabelas

Tabela 2.I – Parâmetro de Grüneisen de alguns haletos alcalinos. [23] .....	20
Tabela 4.I – Espessura e valores de $\alpha$ (em temperatura ambiente) encontrados na literatura para as amostras utilizadas na caracterização do sistema .....	48
Tabela 5.I – Composição e espessura das amostras dos diferentes sistemas vítreos utilizados.....	57
Tabela 6.I – Índice de refração para as amostras de vidro no comprimento de onda de 632.8nm e em temperatura ambiente .....	64
Tabela 6.II – Valores do coeficiente térmico da polarizabilidade $\phi_i (10^{-6} K^{-1})$ (entre 293–313K e $\lambda = 632,8nm$ ) dos principais óxidos usados como componentes na preparação de vidros [28].....	68
Tabela 6.III – Valores do coeficiente térmico de polarizabilidade calculados ( $\varphi_c$ ) e determinados experimentalmente ( $\varphi_m$ ) .....	68

## Resumo

Neste trabalho desenvolvemos um dilatômetro interferométrico para medidas do coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ) em função da temperatura, para o intervalo de 300 a 450K. A técnica se baseia no fenômeno de interferência da radiação eletromagnética em superfícies paralelas, cujo padrão de franjas é alterado pela variação da espessura da amostra com o aquecimento. O dilatômetro interferométrico apresenta a grande vantagem de ser uma técnica quantitativa, não sendo necessária nenhuma calibração prévia. O sistema foi caracterizado utilizando como amostras padrão: polimetil metacrilato (PMMA), alumínio e aço inox, cujos resultados para  $\alpha$  em função da temperatura estão em excelente acordo com os dados da literatura, mostrando que nossa montagem apresenta precisão na ordem de  $5 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ . Estudado também o comportamento do coeficiente de expansão térmica linear em função da temperatura para os vidros aluminossilicato de cálcio (CAS), aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopado com  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (LSCAS), telureto e “soda-lime”. Associando estes resultados com os obtidos a partir da técnica de interferometria de múltiplos feixes, foram determinados o coeficiente térmico do caminho óptico ( $dS/dT$ ), o coeficiente térmico do índice de refração ( $dn/dT$ ) e o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica ( $\phi$ ). Os parâmetros termo-ópticos para o vidro CAS mostram uma redução significativa quando comparados aos obtidos para LSCAS, o que pode ser atribuído a redução da quantidade de oxigênios não ligados com aumento da concentração de  $\text{SiO}_2$ . Embora o vidro telureto tenha apresentado o maior valor do coeficiente de expansão térmica linear, o valor de  $dS/dT$  é menor que o obtido para o LSCAS e o CAS, este resultado é consequência do valor negativo de  $dn/dT$  apresentado por este vidro, o que foi atribuído à competição entre o efeito da expansão térmica e do coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica.

## Abstract

In this work we developed an interferometric dilatometer to determine the linear thermal expansion coefficient ( $\alpha$ ) as a function of temperature. This technique is based on the interference phenomenon of the electromagnetic radiation in parallel surfaces, whose pattern of fringe is altered by the thickness variation of the sample with the heating. The interferometric dilatometer presents the great advantage of being a quantitative technique, not being necessary any previous calibration. The characterization of the system was carried out using the samples: polymethylmethacrylate (PMMA), aluminum and stainless steel, whose results as a function of temperature are in excellent agreement with the data of the literature, showing that our assembly presents precision in the order of  $5 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ . The behavior of the linear thermal expansion coefficient as a function of temperature was studied for the calcium aluminosilicate (CAS), low silica calcium aluminosilicate doped with  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (LSCAS), tellurite and “soda-lime” glasses. Associating these values with the results obtained by the multiple beams interferometric technique, were determined the temperature coefficient of the optical path length ( $dS/dT$ ), the thermal coefficient of the optical path length ( $dn/dT$ ) and the thermal coefficient of the electronic polarizability ( $\phi$ ). The thermo-optical parameters for the glass CAS shows a significant reduction compared with the obtained for LSCAS. This can be attributed to the reduction of the non-bridging oxygen with the increasing of the  $\text{SiO}_2$  concentration. Although the glass telureto has presented the largest value of the coefficient of linear thermal expansion, the  $dS/dT$  value is smaller than that obtained for LSCAS and CAS. This result is consequence of the negative value of  $dn/dT$  presented by this glass, what was attributed to the competition between the effect of the thermal expansion and the temperature coefficient of the electronic polarizability.

## 1. INTRODUÇÃO

Quando um material, sólido, líquido ou gasoso é submetido a uma variação de temperatura, este sofre uma variação em seu volume. Em geral, quando aquecemos um material o mesmo sofre uma expansão. Contudo, alguns materiais se contraem com o aumento da temperatura, como a água no intervalo de 273 a 277K e a sílica vítrea de 140 a 210K aproximadamente [1]. Em sistemas que apresentam grande anisotropia cristalina, é possível ter uma direção particular na qual ocorre contração enquanto a expansão é observada nas outras direções cristalográficas, este comportamento tem sido relatado, por exemplo, em vários metais a baixas temperaturas [2].

O efeito da expansão térmica está presente no dia a dia da sociedade, como por exemplo, nos fios das redes elétricas, onde folgas são deixadas para que os mesmos não se arrebentem com o decréscimo da temperatura, pois é visível que nos dias frios do inverno, estes estão mais esticados do que nos dias quentes do verão. Outros exemplos são as juntas de dilatação deixadas nos trilhos das estradas de ferro que sofrem a expansão térmica, devido ao aumento da temperatura, evitando assim a deformação dos mesmos. Estes recursos também são empregados em estradas de concreto e nas pontes, evitando rachaduras.

Este também é fator importante na odontologia, pois os materiais utilizados para restauração devem ter as mesmas propriedades de expansão térmica que o dente, para evitar stress que podem levar as rachaduras e processos de infiltração.

O efeito da expansão também é utilizado para conexão com rebites, utilizadas em aviões, antes de serem colocadas no lugar, são resfriadas em gelo seco, para melhor se ajustarem ao se expandir. Também, sensores de temperatura utilizam tiras bimetálicas, construídas por metais diferentes, rigidamente ligados e de diferentes

coeficientes de expansão térmica. Assim, quando há uma variação de temperatura, será forçada a se curvar, pois os metais não se expandem igualmente, essa deformação pode ser usada para interromper ou ligar um circuito elétrico.

Em dispositivos ópticos, o efeito de expansão térmica é de extrema importância, uma vez que está diretamente relacionado à variação do caminho óptico do sistema, além disto, a mudança nos espaçamentos interatômicos altera a distribuição de cargas variando assim a polarização e conseqüentemente o índice de refração. Estes efeitos são de grande interesse para o desenvolvimento de sistemas lasers, principalmente os laser de estado sólido, no qual o meio ativo é submetido a grandes variações de temperatura.

Desde 1960, quando Maiman [3] observou pela primeira vez a emissão laser em cristais de rubi, deu-se início a procura de novos e eficientes meios ativos para lasers. A maioria dos lasers de estado sólido hoje utilizados tem como meio ativo uma matriz cristalina dopada com terras raras ou metais de transição (Ti ou Cr). No entanto, os sistemas vítreos surgiram como uma excelente alternativa, pois os vidros apresentam maior resistência a variações abruptas de temperatura e maior resistência mecânica que a maioria dos cristais e também pelo baixo custo, se comparado aos cristais.

Para utilização como meio ativo é necessário que o material apresente um conjunto de parâmetros físicos tais como grande região de transparência óptica, alta eficiência quântica de luminescência, alta difusividade térmica e condutividade térmica, grande valor de dureza, pequeno coeficiente térmico do caminho óptico e baixo coeficiente de expansão térmica.

Nos últimos anos o Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF) do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá vem desenvolvendo várias técnicas com objetivo de realizar a caracterização termo-óptica de materiais visando à otimização dos mesmos para aplicações ópticas. Inserido neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo central o desenvolvimento de um dilatômetro para determinação do coeficiente de expansão térmico para temperaturas na região de trabalho dos meios ativos de lasers de estado sólido.

Uma das técnicas mais comumente usadas para medir o coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ) é o dilatômetro tipo “Push-rod”, devido a sua facilidade na construção e baixo custo [4]. A amostra é colocada em um forno ou outro

ambiente de temperatura controlada ficando sob uma haste chamada “push rod”. O deslocamento da amostra devido à variação da temperatura é transmitido mecanicamente para a haste “daí o nome push rod”. Em geral, é usado um transdutor LVDT (transdutor linear de voltagem diferencial) que se localiza fora do ambiente aquecido, mantido a temperatura constante, para detectar esse deslocamento. O deslocamento captado pelo LVDT é convertido em sinal elétrico, construindo um gráfico do deslocamento contra temperatura, do qual o  $\alpha$  pode ser calculado.

Há duas configurações mais usadas comercialmente: os Pushrod verticais e horizontais. O dilatômetro horizontal possui a vantagem de melhor uniformidade térmica que o vertical, porém o Pushrod vertical é especialmente utilizado para amostras com grades contrações [5].

O dilatômetro Pushrod não é um método quantitativo absoluto de medida de  $\alpha$  [4]. Esses dilatômetros devem ser primeiro calibrados com uma amostra de  $\alpha$  conhecido, chamadas de amostras de referência ou amostras padrão, geralmente sílica fundida, também se deve levar em conta à expansão do push rod (haste) que também deve possuir  $\alpha$  conhecido. Em geral, esse tipo de dilatômetro possui uma sensibilidade na medida da variação do comprimento da amostra da ordem de  $10^{-5} - 10^{-6}$  m [5].

Outro método muito utilizado para medida de  $\alpha$  é o capacitivo. A capacitância do capacitor de placas paralelas é função da distância de separação entre as placas ( $C = \epsilon A / d$ ), onde  $C$  é a capacitância,  $\epsilon$  é a permissividade do meio,  $A$  é a área das placas do capacitor e  $d$  é a distância de separação das placas. Neste método a amostra é colocada em contato com uma das placas do capacitor e o deslocamento da amostra, devido à variação de temperatura, altera a distância de separação das placas, mudando a capacitância de modo que a expansão da amostra pode ser determinada. Porém, o campo elétrico entre as placas do capacitor não é uniforme, porque a distribuição de cargas sobre a superfície das placas depende da curvatura, inclinação das placas e distorção do campo elétrico nas bordas. Esses efeitos são minimizados utilizando método de três terminais baseado numa ponte de Tompson. Contudo, de posse desta ponte, a capacitância pode ser medida com alta precisão, obtendo uma sensibilidade relativa de  $\Delta l / l = 10^{-10}$ , para uma amostra de 10mm, e o  $\alpha$  pode ser determinado com uma sensibilidade de  $10^{-9} K^{-1}$  e uma precisão de  $\pm 2\%$  [6]. Este

método também utiliza uma amostra de referência, geralmente cobre ou sílica fundida, quando se deseja medir materiais com baixo  $\alpha$  e outro agravante é que essa ponte de Tompson é de alto custo.

Outro método para medida de  $\alpha$  é o interferométrico. Neste método, o caminho óptico percorrido pela luz é paralelo à direção de deslocamento da amostra que está sendo medida. Um padrão de franjas de interferência é obtido com dois feixes de laser, cuja diferença de caminho é a espessura da amostra. Com a variação da temperatura, o padrão de franjas de interferência também varia e esta variação nas franjas é usada para calcular  $\alpha$ . Esta técnica é consideravelmente simples, de baixo custo e dita como uma técnica absoluta de medida de  $\alpha$ , pois não utiliza amostras padrões. Em geral, esse tipo de dilatômetro possui uma sensibilidade na medida da variação do comprimento da amostra da ordem de um quarto do comprimento de onda da luz monocromática que se está utilizando [7] ou seja, da ordem  $\Delta l \sim 10^{-7} m$ , para um laser de He-Ne ( $\lambda=632,8nm$ ). Entretanto na maioria dos dilatômetros interferométricos a principal restrição é o paralelismo das superfícies e em alguns casos polimento para servirem como semi-espelhos.

Devido à técnica interferométrica possuir sensibilidade uma ordem de grandeza maior que a do Pushrod, poder medir amostras de pequenas espessuras, ser uma técnica muito barata e o nosso laboratório já possuir todo o aparato experimental para a construção do dilatômetro, nós optamos pela construção do mesmo utilizando o método interferométrico.

Assim neste trabalho realizamos a montagem e caracterização de um dilatômetro interferométrico para temperaturas entre ambiente e 450K. A caracterização do sistema foi realizada com amostras cujos valores de  $\alpha$  são bem conhecidos na literatura, a partir das quais pudemos comprovar a precisão, sensibilidade e confiabilidade das medidas.

Após o processo de caracterização, o dilatômetro foi utilizado para medidas de coeficiente de expansão térmico de vidros ópticos em função da temperatura. Utilizando as técnicas interferométricas, determinamos também o coeficiente térmico do caminho óptico ( $dS/dT$ ) e combinando estes resultados com os obtidos a partir do dilatômetro, pudemos determinar o coeficiente térmico do índice de refração ( $dn/dT$ ) e o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica ( $\varphi$ ) em função da temperatura para os vidros.

---

No capítulo 2, descrevemos sucintamente os aspectos teóricos necessários para a compreensão das relações entre estes parâmetros físicos. Os princípios básicos da interferometria e as montagens utilizadas são descritas nos capítulos 3 e 4, e os resultados e discussões encontram-se nos capítulos posteriores.

## 2. ASPECTOS TEÓRICOS

### 2.1. Coeficiente de expansão térmica

O coeficiente de expansão térmica é um dos parâmetros mais importantes dos materiais sólidos para o desenvolvimento de novos materiais [4]. A medida de expansão térmica em materiais sólidos também pode nos dar informações tais como temperaturas de transição vítrea para vidros e comportamento de transição de fases estruturais para metais [4]. Quando um material (sólido, líquido ou gasoso) é submetido a uma variação de temperatura, este sofre uma variação em seu volume. Esta expansão (ou contração) térmica corresponde a uma variação do espaçamento interatômico médio do material.

Para tentarmos entender a expansão térmica em sólidos, vamos considerar os átomos da rede como um oscilador clássico e os efeitos dos termos anarmônicos da energia potencial sobre a separação média de um par de átomos, a uma temperatura  $T$ . Nesta aproximação, a energia potencial pode ser escrita como [8]:  $U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4$ , na qual  $c$ ,  $g$  e  $f$  constantes positivas. O termo em  $x^3$  representa a assimetria da repulsão mutua dos átomos e o termo  $x^4$  representa o amortecimento das grandes amplitudes [8]. Se as vibrações fossem simétricas, poderíamos considerar o sistema como um oscilador harmônico simples e o material não sofreria expansão térmica, por não haver variação na posição média do átomo. Isto implica que a expansão térmica deve estar conectada com a anarmonicidade das vibrações como vemos na figura 2.1 [8].

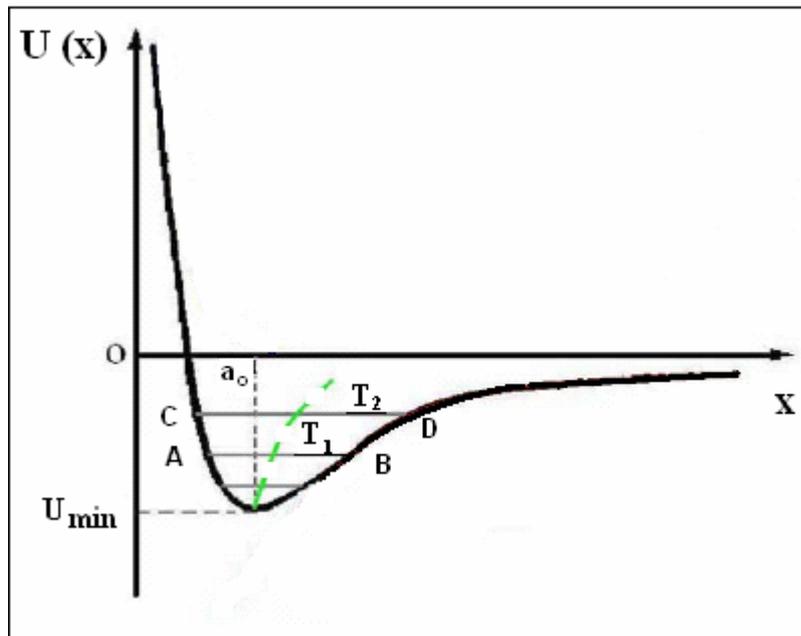


Figura 2.1 – Variação da energia potencial com a distância interatômica. A linha tracejada indica a posição média dos átomos.

Para  $x < a_0$  os átomos se repelem fortemente, resultado da sobreposição das distribuições eletrônicas, enquanto que para  $x > a_0$  os átomos se atraem devido à interação Coulombiana. Assim, quando a energia do sistema é mínima (zero Kelvin), o sistema tende ao equilíbrio estável e a distância interatômica entre os átomos é  $a_0$ . Com o aumento da temperatura, observa-se o aumento na amplitude de vibração e, como a energia potencial é assimétrica, a separação média entre os átomos aumenta, resultando no aumento das distâncias interatômicas o que caracteriza a expansão térmica.

Contudo, em sistemas que apresentam grande anisotropia cristalina, é possível ter uma direção particular na qual o coeficiente de expansão é negativo. Tal comportamento tem sido relatado, por exemplo, em vários metais a baixas temperaturas [2], em cristais fluoretos como  $\text{LiSrAlF}_6$  [9] e  $\text{LiSrGaF}_6$  [10] e em grafite “pyrolytic” [2, 11], o qual possui um coeficiente de expansão térmico negativo para a direção perpendicular ao eixo  $c$ , até mesmo em temperatura ambiente como mostra a figura 2.2.

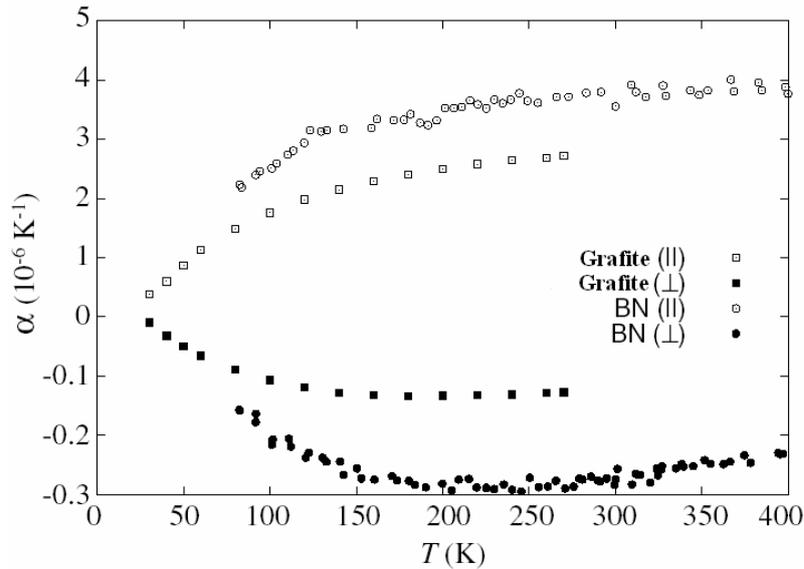


Figura 2.2 – Coeficiente de expansão térmica do grafite “pyrolytic” e nitrato de Boro [2]

Vários mecanismos têm sido propostos para explicar o coeficiente de expansão térmico linear negativo, um artigo de revisão sobre o tema pode ser encontrado na referência [2]. Um dos mecanismos mais aceitos para explicar tal efeito é associado a rotações dos poliedros que constituem uma unidade “rígida” na estrutura cristalina. Por exemplo, em estruturas perovskitas os cátions localizam-se no interior de octaedros formados pelos oxigênios. O aumento de temperatura provoca a rotação destes octaedros de modo que a distância entre os cátions é reduzida, levando a uma contração da estrutura, [12-14] como mostrado na figura 2.3.

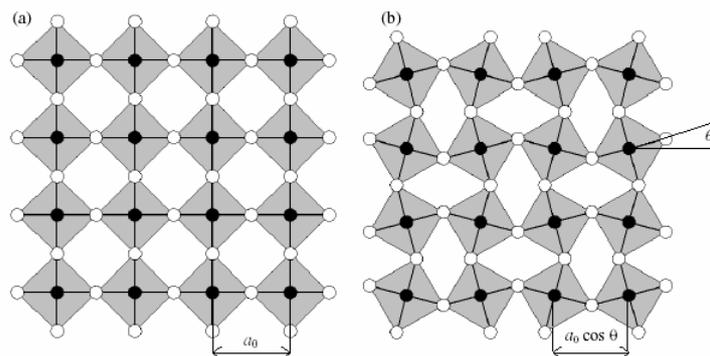


Figura 2.3 – (a) Representação de uma rede quadrada de unidades de  $\text{MO}_4$ , os círculos escuros representam os cátions (M) e os brancos os oxigênios. (b) Representação do deslocamento devido à rotação da rede mostrada em (a), resultando na redução do parâmetro de rede.[2, 12]

Este efeito é considerado o responsável pelo coeficiente de expansão térmico negativo em vários materiais, dentre eles um dos mais estudados é o  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  que apresenta contração de volume para temperaturas entre 0,3K e 1050K [15-19].

Pelo exposto acima, notamos que o coeficiente de expansão térmico, de modo geral, não pode ser tratado como um escalar, mas deve ser representado por um tensor simétrico de ordem dois ( $\alpha_{ij}$ ), no qual os seis coeficientes relacionam as deformações (“strain”) com a diferença de temperatura para cada direção do cristal.[12]

No entanto, para materiais isotrópicos os  $\alpha_{ij}$  são iguais [20] e podemos tratá-lo como um escalar. Como em nosso trabalho, estamos interessados no estudo do coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ) de vidros, os quais são materiais isotrópicos, vamos considerar que a expansão térmica é caracterizada por um único coeficiente que é o mesmo para todas as direções do sólido.

Dentro desta aproximação, vamos tratar a expansão térmica usando os conceitos da termodinâmica, para obtermos seu comportamento em função da temperatura.

O coeficiente de expansão térmica volumétrica  $\beta$  é definido por [21]

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dT} \right)_P \quad (2.1)$$

onde V é o volume, T é a temperatura e P é a pressão. Da relação termodinâmica de Maxwell [22]

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_V \left( \frac{dT}{dV} \right)_P \left( \frac{dV}{dP} \right)_T = -1 \quad (2.2)$$

e da definição da “constante de compressibilidade isotérmica”  $K_T$  [21]

$$K_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dP} \right)_T \quad (2.3)$$

podemos escrever o coeficiente de expansão térmica  $\beta$  como

$$\beta = K_T \left( \frac{dP}{dT} \right)_V \quad (2.4)$$

A derivada  $(dP/dT)_V$  pode ser calculada usando a equação de estado de Mie-Grüneisen [21]  $P(T, V) = P(0, V) + \xi U/V$ , na qual U é a energia interna e  $\xi$  é o coeficiente de Grüneisen dado por [23]:

$$\xi = \sum_i -\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} \quad (2.5)$$

Este mede a variação das freqüências dos modos vibracionais ( $\omega_i$ ) com a variação do volume, assim podemos escrever:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_V = \frac{\xi}{V} \left(\frac{dU}{dT}\right)_V = \frac{\xi}{V} C_V \quad (2.6)$$

na qual  $C_V$  é o calor específico a volume constante.

Em primeira aproximação, para sólidos, podemos considerar que a densidade de estados de fônons é dada pelo modelo de Debye, de modo que  $\xi = -\frac{1}{\theta_D} \left(\frac{d\theta_D}{dV}\right)$ , na qual  $\theta_D$  é a temperatura de Debye e a equação 2.6 pode ser reescrita como:

$$\beta = \frac{K_T \xi}{V} C_V \quad (2.7)$$

Em que  $C_V$  é o calor específico molar de Debye dado por [21]:

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.8)$$

Na qual  $N$  é o número de Avogadro e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

Para sólidos em geral, a “constante de compressibilidade isotérmica” ( $K_T$ ) e o parâmetro de Grüneisen ( $\xi$ ) variam pouco com a temperatura [21]. Na tabela 2.I apresentamos valores  $\xi$  em diferentes temperatura para vários haletos alcalinos [23], na qual podemos observar a fraca dependência deste parâmetro com a temperatura. Portanto a dependência térmica de  $\beta$  deve ser dominada pelo calor específico.

Tabela 2.I – Parâmetro de Grüneisen de alguns haletos alcalinos. [23]

$T$ (K)		LiF	NaCl	NaI	KCl	KBr	KI
0	$\zeta$	1.70	0.90	1.04	0.32	0.29	0.28
20	$\zeta$	1.60	0.96	1.22	0.53	0.74	0.79
65	$\zeta$	1.59	1.39	1.64	1.30	1.42	1.35
283	$\zeta$	1.58	1.57	1.71	1.45	1.49	1.47

Na figura 2.4, mostramos a simulação do calor específico a volume constante em função da temperatura normalizada com a temperatura de Debye, considerando o modelo de Debye (equação (2.8)).

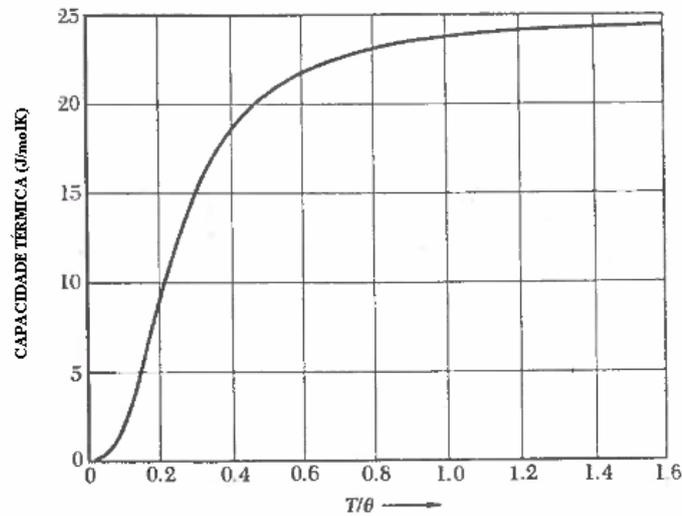


Figura 2.4 – Simulação do calor específico molar a volume constante em função da temperatura normalizada pela temperatura de Debye ( $\theta$ ) para sólidos cristalinos, usando a aproximação de Debye.(equação 2.8) [8].

Neste modelo, na região de baixas temperaturas, quando  $T \ll \theta_D$ , obtemos:

$$C_V = 234Nk_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (2.9)$$

E para altas temperaturas, quando  $T \gg \theta_D$ , obtemos:

$$C_V = 3Nk_B = 24,943 \frac{J}{mol \cdot K} \quad (2.10)$$

O que mostra um bom acordo com os resultados encontrados na literatura. Para comparação mostramos na figura 2.5 o calor específico para o alumínio e a simulação obtida pelo modelo de Debye.

Como podemos observar, principalmente na região de altas temperaturas, existem pequenas diferenças entre os valores medidos e os simulados, o que pode ser atribuído (i) as medidas serem realizadas a pressão constante e não a volume constante, (ii) a dependência das frequências de fônons com a temperatura e (iii) a contribuição ao calor específico devido aos elétrons de condução ( $c_{\text{elétrônico}} = \gamma T$ ), [8] sendo  $\gamma$  o parâmetro de Sommerfeld. No entanto, como primeira aproximação,

podemos assumir que o comportamento do calor específico em função da temperatura é razoavelmente bem descrito por este modelo.

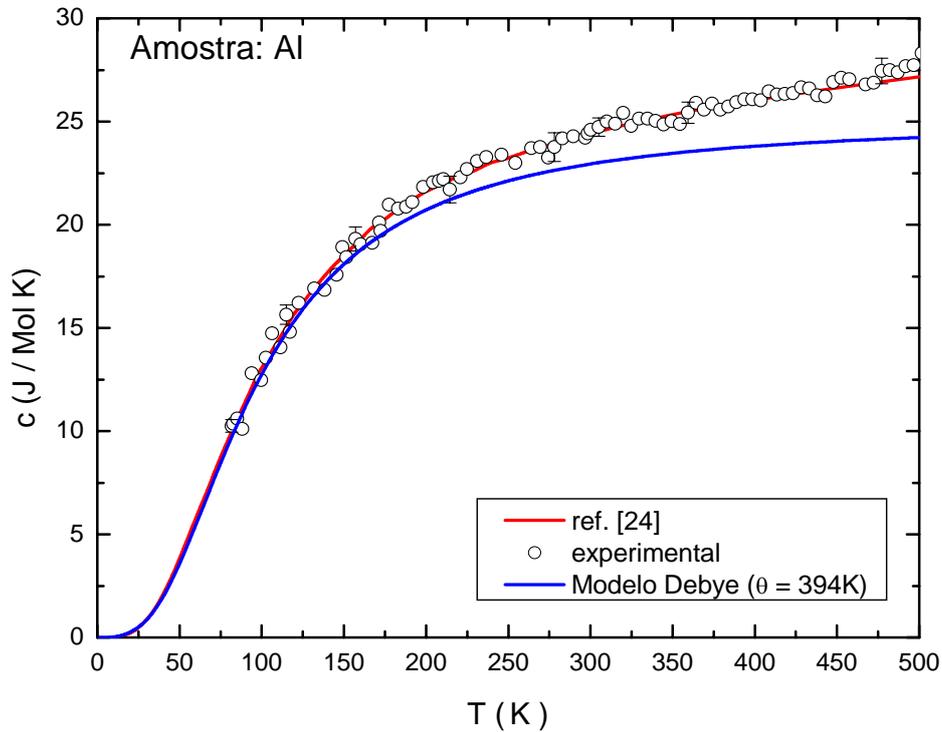


Figura 2.5 – Comparação entre o calor específico (pressão constante) em função da temperatura para o Alumínio e o obtido a partir do modelo de Debye (equação 2.8) usando  $\theta_D = 394K$  [8].

Os dados experimentais foram obtidos da referência [24] (—) e medidos em um calorímetro de relaxação térmica em nosso laboratório (○).

Na figura 2.6 mostramos o coeficiente de expansão térmico volumétrico em função da temperatura para vários metais “nobres”[25]. Comparando estes dados com a figura 2.5, podemos verificar que ambos apresentam a mesma dependência e, portanto, que o comportamento do coeficiente de expansão térmico é governado pelo comportamento do calor específico.

A partir das equações (2.7), (2.9) e (2.10) temos que o coeficiente de expansão térmica para baixas temperaturas ( $T \ll \theta_D$ ) é dado por:

$$\beta = \frac{K_T \xi}{V} C_D \cong 234 \frac{K_T \xi}{V} N k_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (2.11)$$

e para altas temperaturas ( $T \gg \theta_D$ ):

$$\beta \cong \frac{3Nk_B K_T \xi}{V} \quad (2.12)$$

Para materiais isotrópicos, objetivo de nossos estudos, o mesmo comportamento é esperado para o coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha = \beta/3$ ).

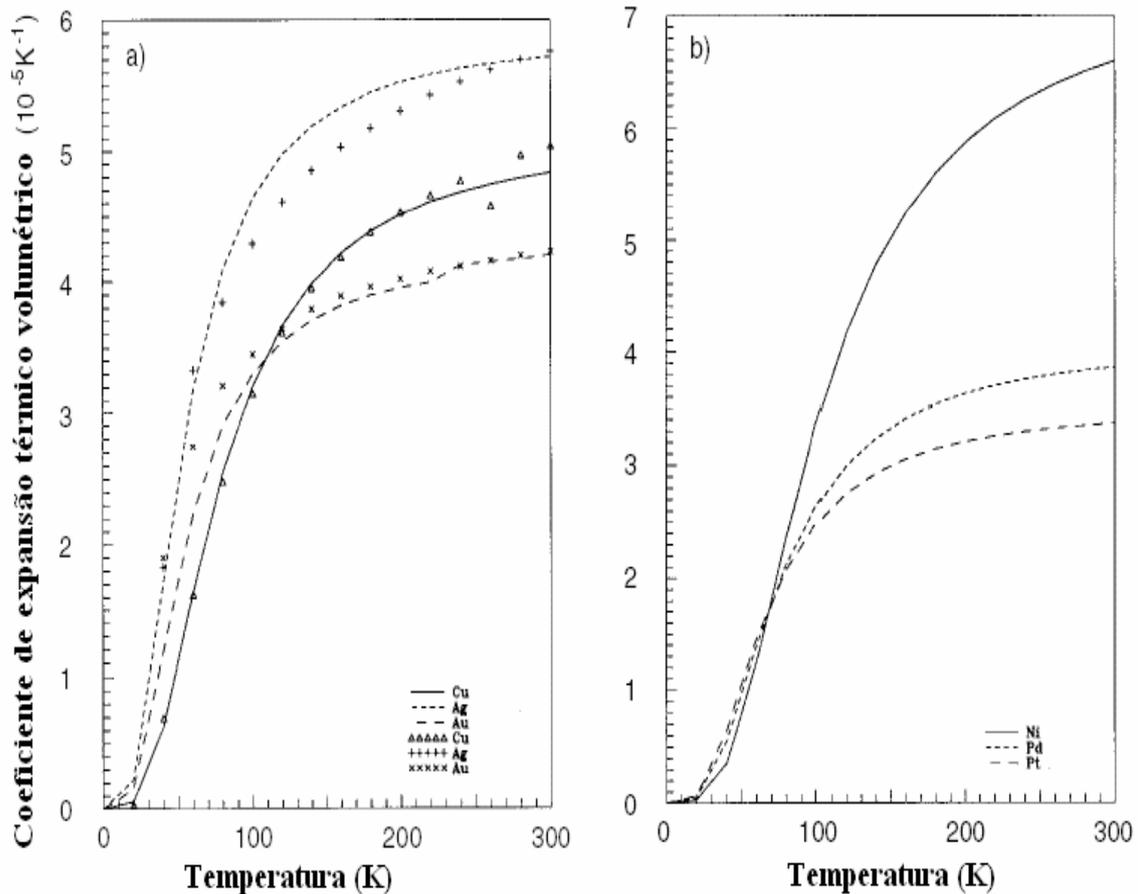


Figura 2.6 – Coeficiente de expansão térmica volumétrica em função da temperatura para diferentes metais “nobres”[25]:

Assumindo que o valor do parâmetro de Grüneisen é da ordem da unidade ( $\xi=1,5$ ), da compressibilidade isotérmica é de  $10^{-11} \text{N}^{-1}\text{m}^2$  [8], do volume molar de  $10\text{cm}^3$  e usando a equação (2.12) podemos estimar que o coeficiente de expansão térmica linear para temperaturas próximas à ambiente é da ordem de  $10^{-5} \text{K}^{-1}$ , o que está em bom acordo com os valores encontrados na literatura, como mostra a figura 2.6.

É interessante observar que para um material com comprimento  $\ell = 1\text{cm}$  e coeficiente de expansão térmica linear  $\alpha \approx 10^{-5} \text{K}^{-1}$ , uma variação de temperatura de 1K resulta em uma deformação  $\Delta\ell \approx 0,1\mu\text{m}$ , o qual é da ordem do comprimento de

onda da luz visível ( $0,4 < \lambda_{\text{visível}} < 0,7\mu\text{m}$ ), portanto a expansão térmica tem um papel fundamental na variação do caminho óptico, como veremos na próxima secção.

## 2.2. Coeficiente térmico do caminho óptico

O coeficiente térmico do caminho óptico,  $ds/dT$ , é o parâmetro que descreve a defasagem da frente de onda da radiação eletromagnética ao passar por um meio submetido a uma variação térmica, o qual é obtido derivando o caminho óptico ( $s$ ) em função da temperatura, sendo o caminho óptico definido como a distância percorrida pela luz em um sistema óptico ao longo de um caminho  $c$  [26], ou seja,

$$s = \int_C n dl, \quad (2.13)$$

na qual  $n$  é o índice de refração. Como tal grandeza depende do sistema óptico em que está sendo medido, o comprimento do caminho óptico pode se apresentar de diversas maneiras. Num sistema simples, em que um feixe de luz atravessa uma placa de material isotrópico, transparente, de espessura  $L$  e índice de refração  $n$  uniforme, o caminho óptico é dado por:

$$s = nL \quad (2.14)$$

Quando provocamos uma variação no comprimento do caminho óptico, induzida por um aumento uniforme na temperatura do meio, temos o que chamamos de coeficiente térmico do caminho óptico, que é obtido derivando o comprimento do caminho óptico  $s$  de um determinado sistema em relação à temperatura. É importante ressaltar que tanto o índice de refração do material quanto sua espessura são dependentes da temperatura. Para o sistema simples considerado acima, o coeficiente térmico do caminho óptico  $ds/dT$  é obtido derivando a equação (2.14) em relação a temperatura  $T$ . Assim temos:

$$\frac{ds}{dT} = L \frac{dn}{dT} + (n-1) \frac{dL}{dT} \quad (2.15)$$

na qual, o termo  $(n-1)$  resulta do fato de que o material ao expandir ocupa uma região do espaço antes vazia (ou com ar) com índice de refração  $n_0 = 1$ . [27, 28] Dividindo a equação (2.15) por  $L$ , temos:

$$\frac{1}{L} \frac{ds}{dT} = (n-1) \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} + \frac{dn}{dT} \quad (2.16)$$

na qual podemos definir  $\frac{dS}{dT} = \frac{1}{L} \frac{ds}{dT}$ , e usando o coeficiente de expansão linear  $\alpha$ , dado por  $\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$ , podemos escrever a equação (2.16) como:

$$\frac{dS}{dT} = (n-1)\alpha + \frac{dn}{dT} \quad (2.17)$$

Assim, podemos observar que a variação do caminho óptico provocada pela variação da temperatura depende do coeficiente de expansão térmica linear, do índice de refração e do coeficiente térmico do índice de refração ( $dn/dT$ ) do meio.

Portanto para compreender o comportamento de  $dS/dT$  em função da temperatura é necessário conhecer a dependência térmica de cada parâmetro separadamente. A exemplo do que fizemos na seção anterior, para o coeficiente de expansão, as demais grandezas serão discutidas a seguir.

### 2.3. Índice de refração (n)

A refração é o desvio que a radiação eletromagnética sofre ao se propagar de um meio a outro, quando a velocidade de propagação é diferente nesses meios. O exemplo mais comum de refração de uma onda é o do desvio da luz ao passar do ar para um líquido.

O índice de refração (n) é definido como a razão entre a velocidade de fase da onda eletromagnética no vácuo e sua velocidade no meio, ou seja,

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.18)$$

Utilizando-se dos conceitos do eletromagnetismo clássico, a partir das equações de Maxwell, o índice de refração pode ser dado em termos da constante dielétrica  $\epsilon$  e permeabilidade magnética  $\mu$  por [26]

$$n = \sqrt{\epsilon\mu} \quad (2.19)$$

Para materiais dielétricos, isotrópicos e não magnéticos, em que  $\mu \approx 1$ , podemos escrever o índice de refração como:

$$n = \sqrt{\epsilon} \quad (2.20)$$

Para compreendermos como o índice de refração depende da temperatura e frequência dos campos aplicados, é necessário estudar as relações entre as grandezas

macroscópicas e microscópicas dos materiais dielétricos, como a polarizabilidade e a susceptibilidade elétrica, e suas dependências com o campo elétrico.

## 2.4. Índice de refração ( $n$ ) e a polarizabilidade

Quando aplicamos um campo elétrico a um dielétrico, a distribuição interna de cargas é alterada pela reorientação dos dipolos permanentes, nos materiais polares, ou pela distorção da nuvem eletrônica gerando dipolos elétricos, nos materiais não polares, que contribuem diretamente para o campo interno total, ou seja, o campo elétrico separa as cargas positivas e negativas do meio (constituindo um dipolo) e estas contribuem, por sua vez, com uma componente adicional para o campo externo.

Sob aplicação do campo elétrico externo  $\mathbf{E}$ , podemos distinguir quatro mecanismos básicos de polarização [29]:

Polarização eletrônica: essa polarização é devida ao deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo do átomo ou ao centro das cargas positivas das moléculas, gerando momentos de dipolos induzidos como podemos ver na figura 2.7. Este efeito de polarização está presente em todos os materiais sujeitos a campos eletromagnéticos que vão desde campos estáticos (DC) até campos na região do Ultravioleta.

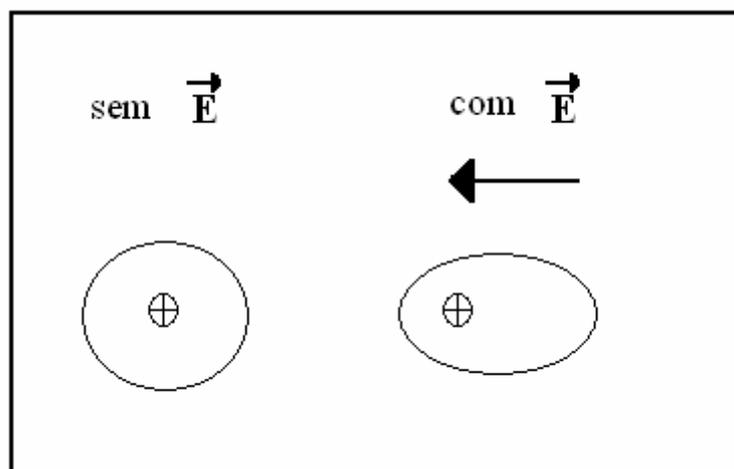


Figura 2.7 – Ilustração do mecanismo de Polarização eletrônica.

Polarização atômica (iônica ou molecular): Essa polarização é resultado de um deslocamento mútuo entre íons constituintes da molécula, pois normalmente átomos de diferentes tipos formam moléculas compartilhando seus elétrons simetricamente e

as nuvens eletrônicas são deslocadas entorno dos átomos com maior poder de polarização e quando aplicamos um campo elétrico, induzimos um deslocamento de suas posições de equilíbrio como vemos na figura 2.8. A contribuição desse mecanismo em geral está presente na faixa de frequências ópticas que varia de zero ao infravermelho.

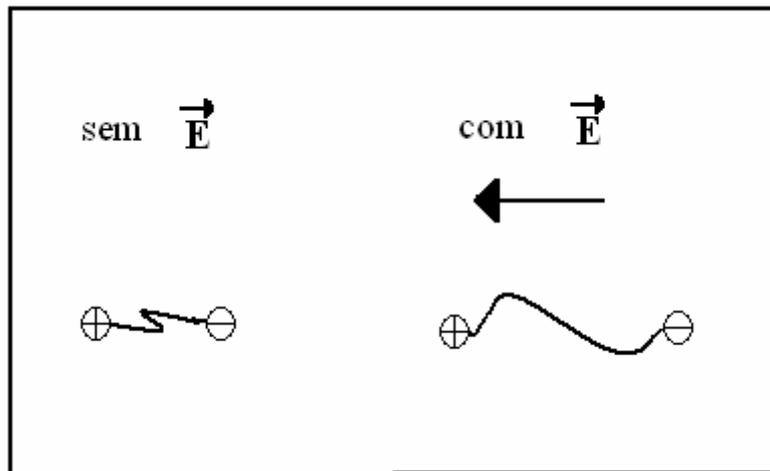


Figura 2.8 – Ilustração do mecanismo de Polarização atômica.

Polarizabilidade dipolar (orientacional): Ocorre devido à distribuição assimétrica de cargas entre átomos distintos que constituem as moléculas, proporcionando o surgimento de momentos de dipolos permanentes, mesmo na ausência de um campo externo. Quando um campo elétrico externo é aplicado, tais momentos de dipolo experimentam um torque que tende a orientá-los na direção do campo, conforme figura 2.9. A contribuição da polarização dipolar ocorre para campos com frequências que vão desde zero até aquelas a partir das quais as moléculas do meio não conseguem mais acompanhar o campo, que são frequências associadas ao espectro de rotação das moléculas que compõem o meio.

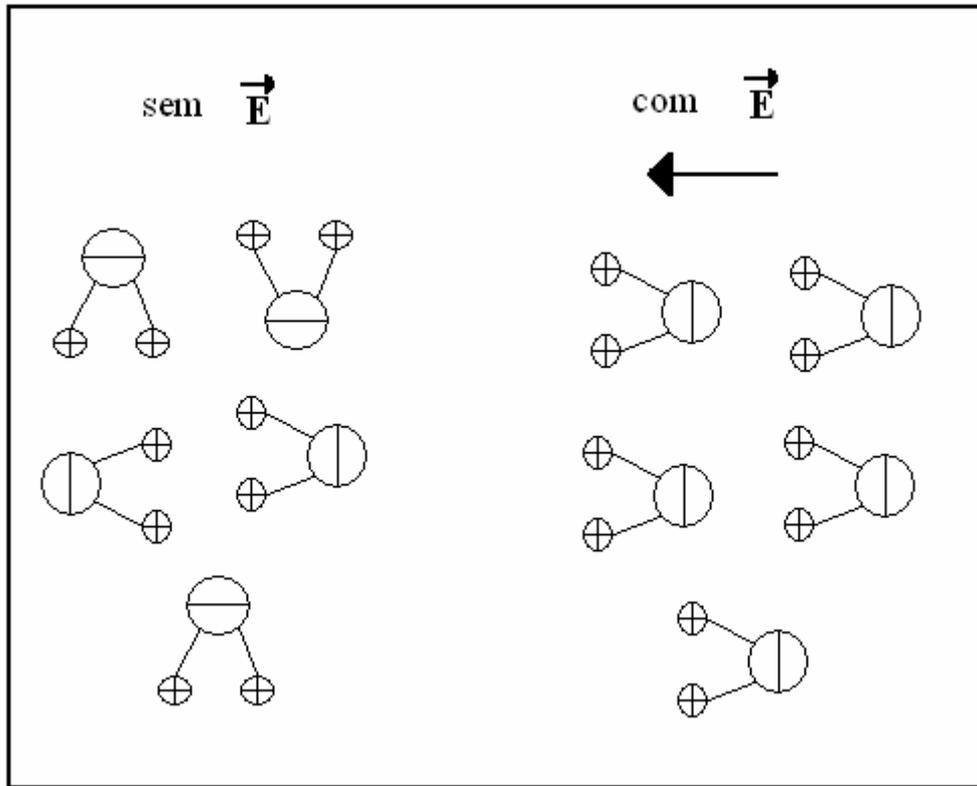


Figura 2.9 – Ilustração do mecanismo de Polarização dipolar.

Diferentemente dos três tipos anteriores, onde a polarização decorre de cargas ligadas localmente aos átomos, moléculas ou nas estruturas de sólidos ou líquidos, usualmente podem existir portadores de carga que podem migrar de um ponto a outro na estrutura do material. Quando tais portadores são impedidos de se moverem, por ficarem presos na estrutura do material, nas interfaces, ou mesmo por não conseguirem se descarregar livremente, temos o surgimento de cargas espaciais ou interfaciais que provocam uma distorção do campo médio macroscópico aumentando a capacitância do material, como por exemplo, nos capacitores. Tal distorção é chamada de polarização interfacial, e é ilustrada na figura 2.10

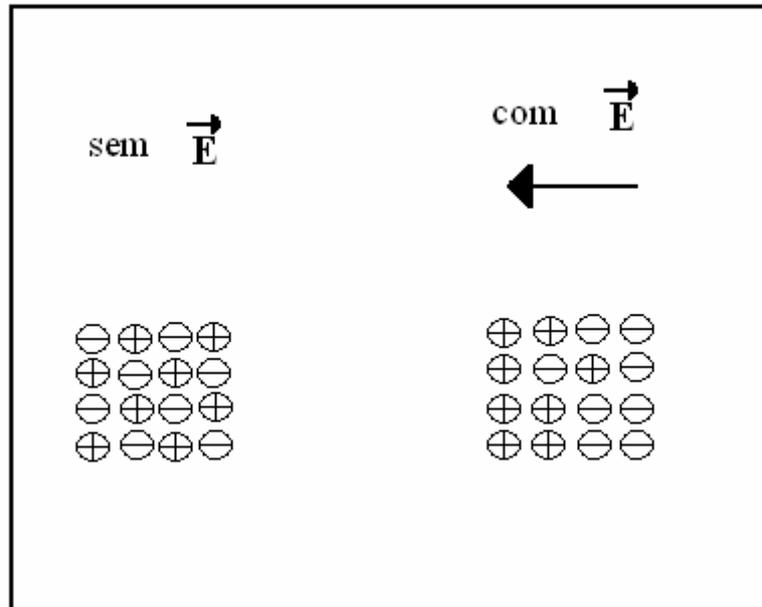


Figura 2.10 – Ilustração do mecanismo de Polarização interfacial.

Sabendo que cada mecanismo descrito atua de forma independente, podemos definir a polarizabilidade total do meio material como a soma dos quatro parâmetros, caracterizada por  $\gamma$ , temos que:

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_a + \gamma_d + \gamma_i \quad (2.21)$$

onde  $\gamma_e$  é a polarizabilidade eletrônica,  $\gamma_a$  é a polarizabilidade atômica,  $\gamma_d$  é a polarizabilidade dipolar e  $\gamma_i$  é a polarizabilidade interfacial.

Para os vidros ópticos, a região do espectro eletromagnético de maior interesse é aquela na qual encontra-se a “janela de transparência” do mesmo, ou seja a região na qual a absorção do material é desprezível. Esta região corresponde a energias (frequências) maiores que a do infravermelho e, portanto apenas a contribuição eletrônica a polarização é importante.

Na figura 2.11, mostramos como exemplo, as curvas de absorção ( $k$ ) e de dispersão ( $n$ ) para a sílica vítrea, na qual podemos observar que na região transparente o índice de refração varia muito pouco com o comprimento de onda (ou frequência) da radiação.

Como os estudos deste trabalho foram realizados na região visível do espectro eletromagnético que coincide com a janela de transparência dos vidros estudados, vamos considerar que a absorção óptica e a dependência com a frequência podem ser

desprezadas e vamos nos concentrar na dependência do índice de refração com a temperatura.

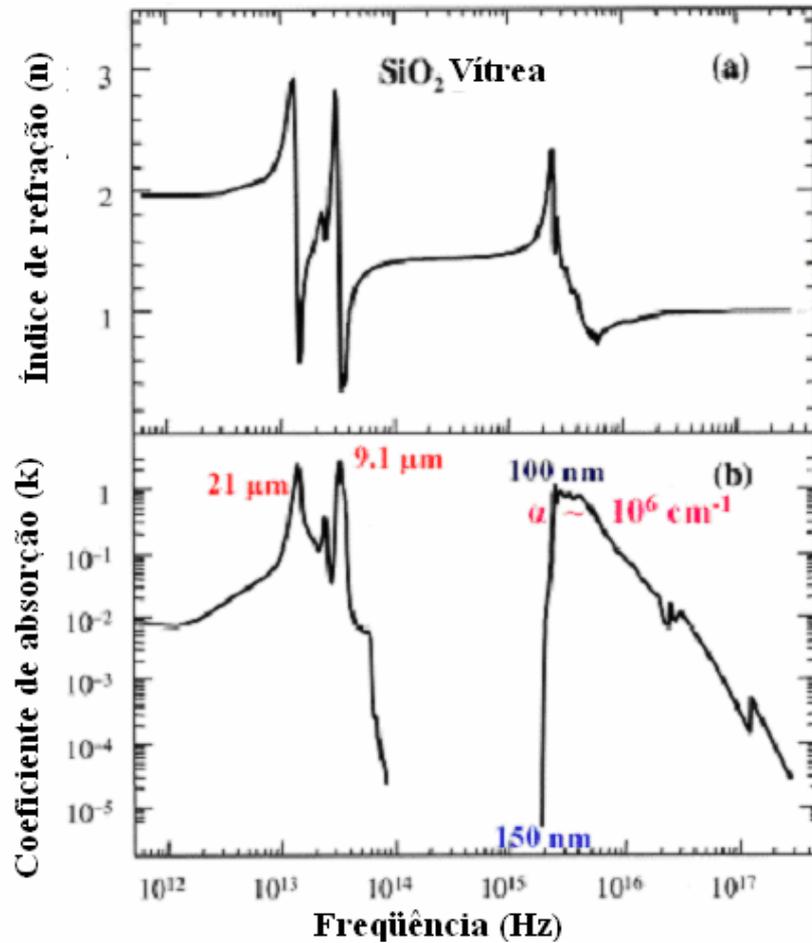


Figura 2.11– Curva de (a) dispersão e (b) absorção para a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) vítrea [30]

Quando um campo elétrico  $\mathbf{E}$  é aplicado a um meio dielétrico, tornando-o polarizado, a polarização elétrica  $\mathbf{P}$  (momento de dipolo por unidade de volume) é dada por

$$\mathbf{P} = \eta \mathbf{E} \quad (2.22)$$

na qual o fator  $\eta$  é chamado de susceptibilidade dielétrica. A susceptibilidade dielétrica  $\eta$  esta relacionada com a constante dielétrica  $\varepsilon$  por

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\eta \quad (2.23)$$

O vetor polarização elétrica também pode ser definido como

$$\mathbf{P} = N\mathbf{p} \quad (2.24)$$

na qual  $N$  é o numero de moléculas por unidade de volume e  $\mathbf{p}$  é o momento de dipolo.

Iremos assumir agora que o momento de dipolo  $\mathbf{p}$ , estabelecido sob influência de um campo  $\mathbf{E}$  é proporcional ao campo interno  $\mathbf{E}'$  do material. Para um material dielétrico, isotrópico e uniforme o campo interno é dado por [29]

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P} \quad (2.25)$$

Assim, o momento de dipolo  $\mathbf{p}$  pode ser escrito como

$$\mathbf{p} = \gamma \mathbf{E}' \quad (2.26)$$

na qual  $\gamma$  é a polarizabilidade do material. A polarizabilidade pode ser entendida como uma resposta do meio ao campo aplicado.

Assim, podemos escrever a polarização total como

$$\mathbf{P} = N\mathbf{p} = N\gamma \mathbf{E}' = N\gamma \left( \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P} \right) \quad (2.27)$$

Resolvendo para  $\mathbf{P}$ , em termos de  $\mathbf{E}$  e usando a igualdade  $\mathbf{P} = \eta \mathbf{E}$ , encontramos uma relação entre a susceptibilidade dielétrica (parâmetro macroscópico) e a polarizabilidade  $\gamma$  (parâmetro microscópico), escrita como

$$\eta = \frac{N\gamma}{1 - \frac{4\pi}{3} N\gamma} \quad (2.28)$$

Uma vez que a constante dielétrica  $\epsilon$  é dada por  $\epsilon = 1 + 4\pi\eta$ , podemos escrever a equação (2.28) como

$$\epsilon = \frac{1 + \frac{8\pi}{3} N\gamma}{1 - \frac{4\pi}{3} N\gamma} \quad (2.29)$$

ou ainda, expressando em termos da constante dielétrica e do número de moléculas da amostra, temos que

$$\gamma = \frac{3}{4\pi N} \left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) \quad (2.30)$$

Esta equação é conhecida como equação de Clausius-Mossoti, pois Mossoti (em 1850), e Clausius (em 1879) estabeleceram que, para qualquer material,  $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$  deveria ser proporcional à densidade. Utilizando a relação de Maxwell para o índice de refração  $\epsilon = n^2$  e a equação de Clausius-Mossoti, Lorentz e Lorenz, mostraram independentemente e quase ao mesmo tempo (1880 e 1881,

respectivamente) que a polarizabilidade média  $\gamma$  está relacionada com o índice de refração  $n$  pela seguinte equação

$$\gamma = \frac{3}{4\pi N} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (2.31)$$

que é conhecida como fórmula de Lorentz-Lorenz.

Ao invés da polarizabilidade total  $\gamma$ , uma outra quantidade chamada de refatividade molar ( $A$ ) é freqüentemente usada. Tal quantidade é essencialmente a polarizabilidade total de um mol de uma determinada substância, sendo definida como

$$A = \frac{4\pi}{3} N_m \gamma \quad (2.32)$$

na qual  $N_m = 6,02 \times 10^{23}$  é o número de Avogadro, ou seja, o número de moléculas em um mol. Se  $W$  é o peso molecular,  $\rho$  a densidade,  $p$  a pressão e  $T$  a temperatura absoluta, o volume molar é definido como

$$\frac{N_m}{N} = \frac{W}{\rho} = \frac{RT}{p} \quad (2.33)$$

Usando as equações (2.32) e (2.33), podemos escrever a refatividade molar como

$$A = \frac{W}{\rho} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) = \frac{RT}{p} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (2.34)$$

a qual mostra a dependência explícita da refatividade  $A$  com o índice de refração e com a densidade  $\rho$ .

Até este ponto, apresentamos as dependências entre o índice de refração, a polarizabilidade, e a densidade. A partir deste ponto, apresentamos a variação do índice de refração com a temperatura e o coeficiente térmico do índice de refração  $dn/dT$ .

## 2.5. Coeficiente térmico do índice de refração ( $dn/dT$ )

O conceito de invariância do índice de refração, introduzido por Gladstone [31] para gases e líquidos e estendido para sólidos isotrópicos por Lorentz e Lorenz (1880) postula a existência de uma relação linear entre o volume  $V$  do meio e o índice de refração, que pode ser escrita como

$$A = V \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (2.35)$$

que é a refatividade  $A$  da substância, ou seja, uma medida da polarizabilidade do meio [31].

Nesta primeira aproximação a polarizabilidade é assumida como sendo independente da temperatura. Assim, sob variação de temperatura, qualquer mudança no índice de refração seria devido a uma mudança na densidade do meio. Como a densidade do meio usualmente decresce com o aumento da temperatura, seria esperado que o índice de refração também sofresse um decréscimo [31].

Este comportamento é geralmente observado em líquidos e em cristais cúbicos. No entanto alguns cristais, como o diamante, exibem comportamento diferente, devido à baixa expansividade, quando examinados próximos às bandas de absorção (onde a polarizabilidade é máxima). Alguns tipos de vidros, cuja polarizabilidade tem valores muito próximos do coeficiente de expansão térmica, como o borato e fosfato, também podem exibir um decréscimo no índice de refração com o aumento da temperatura. Entretanto, a maioria dos vidros silicatos apresentam um aumento no índice de refração em função da temperatura [32].

Ao analisarmos a mudança no índice de refração com a temperatura, podemos verificar que ela é controlada por dois fatores que normalmente competem entre si. Primeiro, o volume do meio muda com a temperatura, normalmente aumentando com o aumento da temperatura, o que causa uma diminuição no número de espécies polarizáveis por unidade de volume e, portanto um decréscimo no índice de refração. Segundo, a polarizabilidade individual também muda com a temperatura, normalmente aumentando em função desta, resultando num aumento do índice de refração [33].

Podemos verificar tais argumentos quantitativamente derivando o índice de refração da equação de Lorentz-Lorenz, conforme Prod'Homme [31]

$$n^2 = \frac{V + 2A}{V - A} \quad (2.36)$$

Diferenciando temos,

$$2n \, dn = \frac{3V \, dA - 3A \, dV}{(V - A)^2} = \frac{3AV}{(V - A)^2} \left( \frac{dA}{A} - \frac{dV}{V} \right) \quad (2.37)$$

Expressando o fator  $3AV/(V - A)^2$  da equação (2.37) em termos de  $n$  temos que

$$\frac{3AV}{(V-A)^2} = \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{3} \quad (2.38)$$

Substituindo (2.38) na equação (2.37) temos

$$2n \, dn = \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{3} \left[ \frac{dA}{A} - \frac{dV}{V} \right] \quad (2.39)$$

Derivando a equação (2.39) em relação a temperatura T temos

$$\frac{dn}{dT} = \left[ \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{6n} \right] \left[ \frac{1}{A} \frac{dA}{dT} - \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \right] \quad (2.40)$$

Da equação (2.40) podemos introduzir o coeficiente de expansão volumétrica

$\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$  e um coeficiente similar  $\varphi = \frac{1}{A} \frac{dA}{dT}$  para polarizabilidade, lembrando que

a refratividade A é proporcional a polarizabilidade. Assim, podemos reescrever a equação (2.40) como

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{6n} (\varphi - \beta) \quad (2.41)$$

na qual podemos verificar que o coeficiente térmico do índice de refração é dominado pelo coeficiente térmico da polarizabilidade  $\varphi$  e pelo coeficiente de expansão térmica  $\beta$ .

### 3. INTERFEROMETRIA ÓPTICA

#### 3.1. Princípio da superposição

O princípio da superposição diz que, quando vários efeitos ocorrem simultaneamente, o efeito resultante é a soma dos efeitos individuais, assim quando duas ou mais ondas se propagam em uma região, elas se superpõem produzindo uma onda resultante. O efeito desta superposição não afeta a propagação das ondas individualmente, mas sim o “deslocamento” momentâneo da grandeza física que sofre a perturbação durante a propagação da onda.

No caso de ondas sonoras, o “deslocamento” se refere ao excesso ou deficiência de pressão na região considerada, para ondas eletromagnéticas, como a luz, o “deslocamento” se refere à intensidade do campo elétrico ou magnético [34].

Quando duas ondas monocromáticas se propagam em uma mesma região do espaço, devido ao efeito de superposição, a intensidade da onda resultante pode apresentar pontos de máximos e mínimos, dependendo da diferença de fase entre as ondas, este efeito é denominado interferência.

#### 3.2. Interferência de duas ondas eletromagnéticas monocromáticas

A intensidade  $I$  da luz é definida como a quantidade de energia que atravessa uma unidade de área perpendicular à direção do fluxo de energia por unidade de tempo. Para uma onda plana podemos escrevê-la como [26] :

$$I = \frac{c}{4\pi} \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \langle \mathbf{E}^2 \rangle \quad (3.1)$$

Se compararmos as intensidades em diferentes pontos de meio material homogêneo (constante dielétrica  $\epsilon$  e permeabilidade magnética  $\mu$  uniformes) podemos considerar a quantidade  $\langle \mathbf{E}^2 \rangle$  como a medida de intensidade.

Considerando duas ondas eletromagnéticas, caracterizadas por seus campos elétricos  $\mathbf{E}_1$  e  $\mathbf{E}_2$ , que se superpõem em um ponto P, o campo elétrico total em P será:

$$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 \quad (3.2)$$

logo

$$\langle E^2 \rangle = \langle \vec{E} \cdot \vec{E} \rangle = \langle E_1^2 \rangle + \langle E_2^2 \rangle + 2\langle \vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 \rangle \quad (3.3)$$

Portanto, a intensidade total no ponto P será:

$$I = I_1 + I_2 + I_{12} \quad (3.4)$$

Na qual

$$I_1 = \langle E_1^2 \rangle, \quad I_2 = \langle E_2^2 \rangle \quad (3.5)$$

são as intensidades das duas ondas, e

$$I_{12} = 2\langle \vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 \rangle \quad (3.6)$$

é o termo de interferência.

Considerando duas ondas monocromáticas de frequência angular  $\omega$ , linearmente polarizadas, da forma:

$$E_1(r, t) = E_{01} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_1 - \omega t + \delta_1) \quad (3.7)$$

$$E_2(r, t) = E_{02} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_2 - \omega t + \delta_2) \quad (3.8)$$

na qual  $k = 2\pi/\lambda$  é o vetor propagação e  $\delta_j$  ( $j=1,2$ ) é a constante de fase.

Então o termo de interferência pode ser escrito como [35]:

$$I_{12} = 2\langle \vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 \rangle = 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta \quad (3.9)$$

onde  $\delta = \vec{k} \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}_1) + (\delta_2 - \delta_1)$  é a diferença de fase das ondas no ponto P.

Portanto

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta \quad (3.10)$$

Assim a intensidade apresenta valor máximo quando  $\cos \delta = 1$ , isto é

$$\left\{ \begin{array}{l} I_{\max} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \\ |\delta| = 0, 2\pi, 4\pi, \dots \end{array} \right. \quad (3.11)$$

e mínimo quando  $\cos \delta = -1$ , ou seja

$$\begin{cases} I_{\min} = I_1 + I_2 - 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \\ |\delta| = \pi, 3\pi, 5\pi \dots \end{cases} \quad (3.12)$$

Para ondas que possuem a mesma intensidade ( $I_2 = I_1$ ) temos [36]:

$$I = 2 I_1 (1 + \cos \delta) = 4 I_1 \cos^2 \frac{\delta}{2} \quad (3.13)$$

Observe que a diferença de fase pode ser escrita como:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda_0} n \Delta r (\hat{k} \cdot \hat{r}) + \Delta \delta_{12} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \Delta s (\hat{k} \cdot \hat{r}) + \Delta \delta_{12}$$

Na qual  $\Delta s$  é a diferença de caminho óptico.

Portanto, a interferência é resultado da diferença de caminho óptico percorrido pelas ondas. Assim para entendermos o efeito de interferência que ocorre em um sistema precisamos começar estudando a diferença de caminho óptico.

Na seção seguinte, vamos estudar em detalhes a diferença de fase entre os feixes refletidos nas superfícies de uma placa paralela, o que constitui o princípio básico para nossa montagem experimental.

### 3.3. Interferência de dois feixes em uma placa paralela

Considere um feixe de luz monocromática (F), que incide em uma placa paralela de material transparente isotrópica, com índice de refração uniforme  $n'$  e com espessura  $L$ , conforme figura 3.1

Ao incidir na superfície da placa parte do feixe é refletido e parte é refratada, propagando-se pela placa até a segunda superfície, na qual é refletido e refratado novamente. Os dois feixes refletidos possuem diferenças de fase devido à diferença de caminho óptico percorrido.

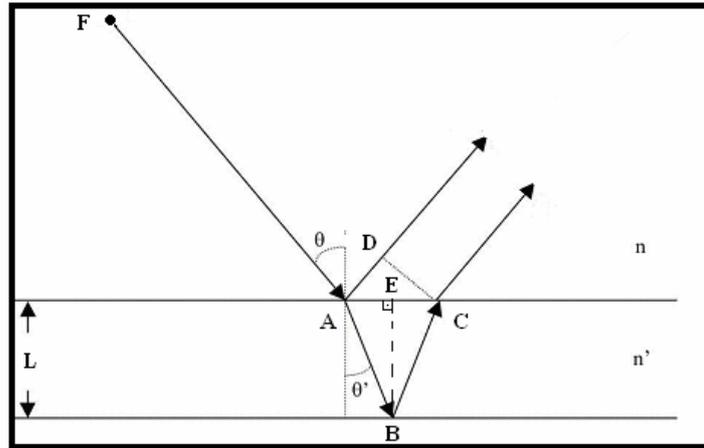


Figura 3.1 - Placa plana paralela iluminada por um feixe de luz ilustrando a reflexão.

Considerando que a placa está imersa no ar ( $n = 1$ ), no ponto  $D$  a fase da onda refletida na primeira superfície é:

$$\phi_1 = \left( \frac{2\pi}{\lambda} \overline{AD} \right) + \phi_A \pm \pi \quad (3.14)$$

Na qual  $\overline{AD}$  é distância percorrida pelo feixe após a reflexão,  $\phi_A$  é a fase da onda incidente (ponto  $A$ ) e o termo  $\pi$  é a mudança de fase devida a reflexão, pois,  $n < n'$ .

Como  $L = \overline{EB}$  é perpendicular a  $\overline{AC}$  temos

$$\overline{AC} = \overline{AE} + \overline{EC} = 2\overline{AE} = 2L \operatorname{tg} \theta' \quad (3.15)$$

do triângulo  $ADC$  temos

$$\overline{AD} = \overline{AC} \operatorname{sen} \theta = 2L \operatorname{tg} \theta' \operatorname{sen} \theta \quad (3.16)$$

usando a lei de Snell

$$n \operatorname{sen} \theta = n' \operatorname{sen} \theta' \quad (3.17)$$

$$\overline{AD} = 2L \operatorname{tg} \theta' \frac{n'}{n} \operatorname{sen} \theta' = 2L \frac{n'}{n} \frac{\operatorname{sen}^2 \theta'}{\cos \theta'} \quad (3.18)$$

Considerando  $n = 1$ , temos:

$$\phi_1 = 2\pi \left( 2L \frac{n'}{\lambda \cos \theta'} \operatorname{sen}^2 \theta' \right) + \phi_A \pm \pi \quad (3.19)$$

O segundo feixe percorre uma distância igual a  $2L / \cos \theta'$  dentro da placa, onde o comprimento de onda é  $\lambda / n'$ . Então, no ponto  $C$ , a fase desta onda será:

$$\phi_2 = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{2Ln'}{\cos \theta'} + \phi_A \quad (3.20)$$

Portanto a diferença de fase dos feixes refletidos é:

$$\delta = \phi_2 - \phi_1 = \frac{4\pi}{\lambda} \frac{Ln'}{\cos \theta'} - \frac{4\pi}{\lambda} \left( \frac{Ln' \operatorname{sen}^2 \theta'}{\cos \theta'} \right) \pm \pi \quad (3.21)$$

Ou seja:

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda} Ln' \cos \theta' \pm \pi \quad (3.22)$$

Considerando que a intensidade do feixe resultante da sobreposição e dado pela equação (3.10), teremos máximos de intensidade quando:

$$2n'L \cos \theta' \pm \frac{\lambda}{2} = m\lambda, \quad m = 0, 1, 2, \dots, \quad (3.23)$$

e mínimos quando :

$$2n'L \cos \theta' \pm \frac{\lambda}{2} = m\lambda, \quad m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots, \quad (3.24)$$

É importante ressaltar que o número  $m$  é proporcional à diferença de caminho óptico, podendo assumir qualquer valor para intensidades intermediárias [36].

### 3.4. Interferência de múltiplos feixes

Consideraremos agora, uma placa com as mesmas condições que a anterior e vamos supor que o feixe de luz sofre múltiplas reflexões nas superfícies da placa, com amplitudes diminuindo. Na figura 3.2 vemos que, se esses feixes que emergem de cada superfície da placa apresentarem diferença de fase, após convergirem por meio de uma lente convergente para um ponto P, teremos interferência.

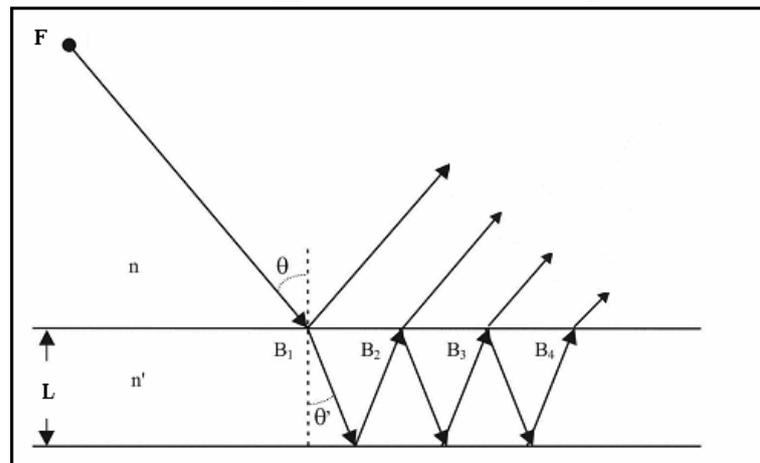


Figura 3.2 - Placa plana paralela iluminada por um feixe de luz ilustrando a reflexão de múltiplos feixes:

Para um feixe de luz que se propaga do ar para a placa, vamos assumir que  $r$  seja o coeficiente de reflexão (razão da amplitude refletida e incidente), e  $t$  o coeficiente de transmissão (razão da amplitude transmitida e amplitude incidente); e  $r'$  e  $t'$  os coeficientes correspondentes à onda se propagando da placa para o ar. As amplitudes complexas das ondas refletidas da placa são então[26]:

$$rA^{(i)}, tt'r'A^{(i)}e^{i\delta}, tt'r'^3A^{(i)}e^{2i\delta}, \dots, tt'r'^{(2p-3)}A^{(i)}e^{i(p-1)\delta}, \dots \quad (3.25)$$

na qual  $\delta$  é a diferença de fase entre dois feixes consecutivos (dada pela equação 3.22) e  $p$  é o numero de reflexões.

Similarmente, a amplitudes complexas das ondas transmitidas através da placa são:

$$tt'A^{(i)}, tt'r'^2A^{(i)}e^{i\delta}, tt'r'^4A^{(i)}e^{2i\delta}, \dots, tt'r'^{2(p-1)}A^{(i)}e^{i(p-1)\delta}, \dots \quad (3.26)$$

Assim, para cada componente polarizada, temos que:

$$tt' = T, \quad r^2 = r'^2 = R, \quad (3.27)$$

na qual  $R$  e  $T$  são, respectivamente a refletividade e transmissividade das superfícies da placa, que para um meio não absorvedor, estão relacionadas por:

$$R + T = 1. \quad (3.28)$$

Se as  $p$  ondas refletidas são superpostas, a amplitude  $A^{(r)}(p)$  do vetor campo elétrico da luz refletida é dado pela expressão[26]:

$$\begin{aligned} A^{(r)}(p) &= \{r + tt'r'A^{(i)}e^{i\delta}(1 + r'^2e^{i\delta} + \dots + r'^{2(p-2)}e^{i(p-2)\delta})\}A^{(i)} \\ &= \left\{ r + \left( \frac{1 - r'^{2(p-1)}e^{i(p-1)\delta}}{1 - r'^2e^{i\delta}} \right) tt'r' \frac{e^{i\delta}}{1} \right\} A^{(i)} \end{aligned} \quad (3.29)$$

Se a placa for suficientemente longa, o número de ondas refletidas  $p$  é grande. Tomando o limite  $p \rightarrow \infty$ , temos que

$$A^{(r)} \equiv A^{(r)}(\infty) = -\frac{r\{1 - (r'^2 + tt')e^{i\delta}\}}{1 - r'^2e^{i\delta}} A^{(i)}, \quad (3.30)$$

De (3.27) e (3.28) nos obtemos que

$$A^{(r)} = \frac{(1 - e^{i\delta})\sqrt{R}}{1 - Re^{i\delta}} A^{(i)}, \quad (3.31)$$

Como a intensidade de luz refletida é dada por  $I^{(r)} = A^{(r)} \cdot A^{(r)*}$ , temos que:

$$I^{(r)} = \frac{(2 - 2 \cos \delta)R}{1 + R^2 - 2R \cos \delta} I^{(i)} = \frac{4R \sin^2 \frac{\delta}{2}}{(1 - R)^2 + 4R \sin^2 \frac{\delta}{2}} I^{(i)} \quad (3.32)$$

na qual  $I^{(i)} = A^{(i)} \cdot A^{(i)*}$  é a intensidade da luz incidente.

A equação (3.32), conhecida como formula de Airy, pode ser escrita como

$$I^{(r)} = \frac{F \operatorname{sen}^2 \frac{\delta}{2}}{1 + F \operatorname{sen}^2 \frac{\delta}{2}} I^{(i)}, \quad (3.33)$$

na qual o parâmetro  $F$  é dado por:[26]

$$F = \frac{4R}{(1 + R)^2} \quad (3.34)$$

e  $R$ , para uma incidência perpendicular, pode ser escrito em termos de  $n$  e  $n'$  como

$$R = \left( \frac{n' - n}{n' + n} \right)^2 \quad (3.35)$$

A figura 3.3 mostra a simulação da intensidade refletida em função da diferença de fase obtida a partir da equação 3.33, na qual podemos observar que as posições de máximos e mínimos de intensidade são as mesmas que para o caso de dois feixes.

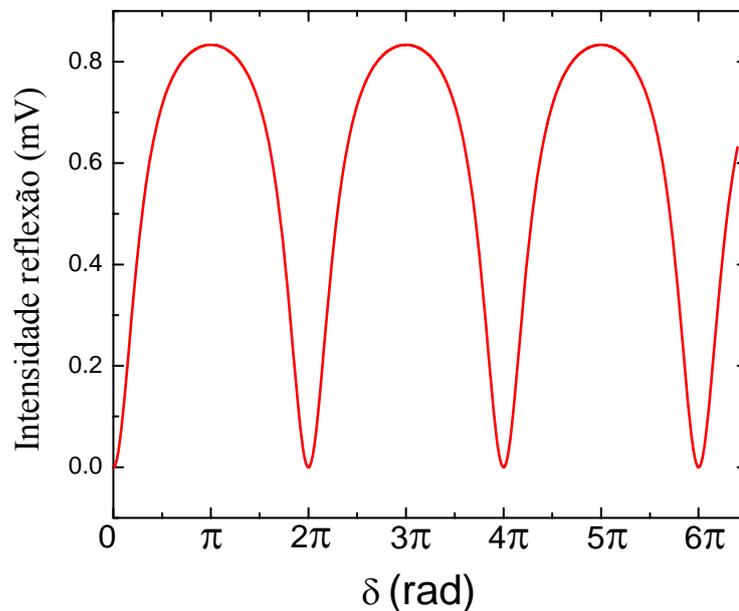


Figura 3.3 - Simulação da intensidade da luz refletida em função da diferença de fase para o caso de múltiplas reflexões (equação 3.33).

## 4. MONTAGEM EXPERIMENTAL E MÉTODO

Neste capítulo apresentamos uma descrição da montagem experimental utilizada neste trabalho, descrevemos os métodos utilizados para a realização das medidas do  $dS/dT$  e do coeficiente de expansão térmica linear em função da temperatura e a caracterização do sistema.

### 4.1. Montagem experimental

A montagem utilizada para as medidas de  $dS/dT$  consiste de um laser de He-Ne ( $\lambda = 632,8\text{nm}$ ) não-polarizado, duas lentes convergentes, lente 1 e lente 2 com distâncias focais de 15cm e 1cm, respectivamente, um forno resistivo de alumínio, um fotodiodo, um controlador de temperatura (Lakeshore Cryonics Inc. -mod. 340), um nanovoltímetro (Keithley- mod. 2182) e um microcomputador conforme ilustra a figura 4.1, abaixo:

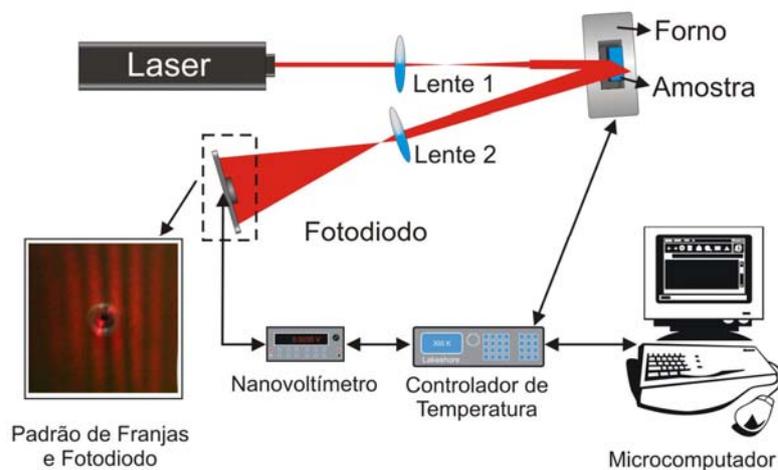


Figura 4.1 - Diagrama esquemático da montagem experimental utilizada. No detalhe: Fotografia mostrando o padrão das franjas de interferência no fotodiodo.

O feixe de laser é expandido pela lente 1, colocada a 3cm do laser, incidindo na amostra, a qual está presa ao suporte e ambos colocados dentro do forno, que se situa a distância aproximadamente de 40cm da lente 1. Este feixe incide quase que perpendicular à amostra ( $\theta \approx 0,8^\circ$  em relação ao ângulo normal à superfície da amostra), de modo que a reflexão na primeira superfície da amostra venha interferir com a reflexão da segunda superfície.

As duas reflexões são expandidas na lente 2, e se propagam até o fotodiodo, que tem 3mm de diâmetro e está à distância de 20cm da lente. Desta forma, o espaçamento entre as franjas no fotodiodo é de aproximadamente 5mm, de modo que a intensidade entre máximos e mínimos seja bem definida. A variação de temperatura do forno é controlada pelo controlador Lakeshore, utilizando um sensor PT-100. Os experimentos foram realizados com a temperatura variando desde temperatura ambiente (em torno de 300K) até 450K, com taxa de aquecimento de 1K/min.

A variação da temperatura na amostra provoca o deslocamento dos máximos e mínimos de intensidade das franjas de interferência, devido à mudança no caminho óptico com a temperatura, gerando assim, a variação na diferença de potencial do fotodiodo. A aquisição do sinal (ddp) do fotodiodo é feita pelo nanovoltímetro, e enviado ao microcomputador para análise. Um exemplo do sinal do fotodiodo em função da temperatura, mostrando os máximos e mínimos de intensidade da luz refletida é mostrado na figura 4.2.

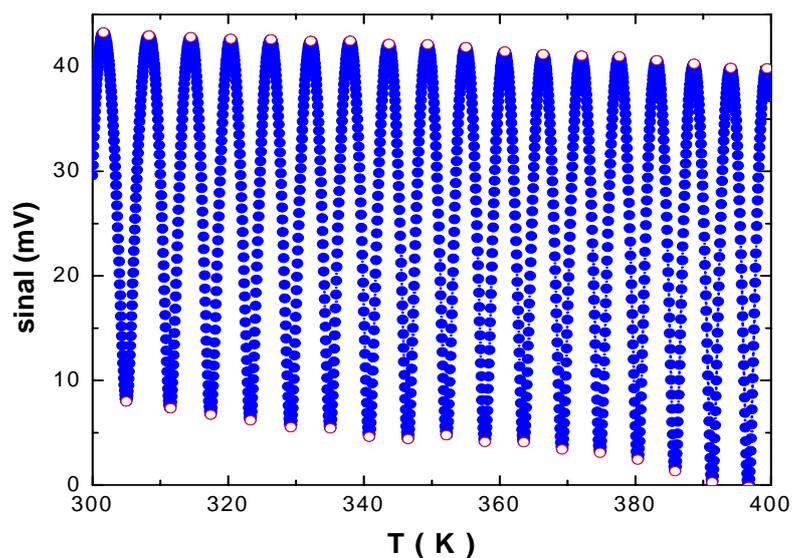


Figura 4.2 – Sinal (ddp) no fotodiodo em função da temperatura para amostra de vidro “Sodalime”

Para as medidas de  $\alpha$  nossa amostra é perfurada com uma broca diamantada de 3mm de diâmetro, e são fixadas duas lamínulas de microscópio, uma em cada superfície da amostra, onde incidimos o feixe de laser. Assim, parte do feixe reflete e parte refrata na primeira lamínula propagando-se pelo ar, até incidir na segunda lamínula, onde é refletido novamente. Os feixes refletidos interferem-se formando o padrão de franjas conforme é mostrado na figura 4.3

A variação da temperatura na amostra provoca o deslocamento dos máximos e mínimos, gerando um sinal no fotodiodo semelhante ao observado nas medidas de  $dS/dT$  como ilustra a figura 4.4

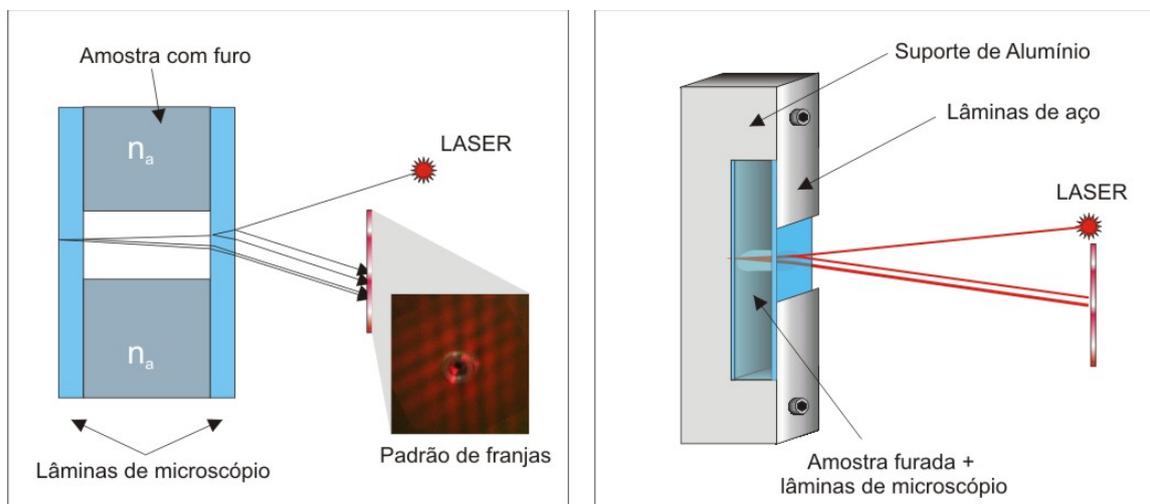


Figura 4.3 – À esquerda amostra perfurada, colocada entre duas lamínulas de microscópio, e as reflexões que ocorrem na superfície das lamínulas. À direita, suporte onde são presas as amostras com as lâminas de vidro. No detalhe: Padrão de interferência no fotodiodo.

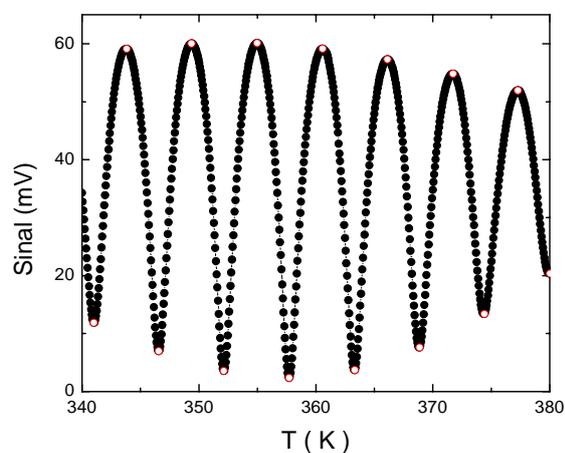


Figura 4.4 – Sinal (ddp) no fotodiodo em função da temperatura para amostra de aço inox.

Através do sinal em função da temperatura (figura 4.2 e 4.4), obtemos os valores das temperaturas onde ocorrem os máximos e mínimos de interferência. Com este resultado, construímos o gráfico do número  $m$  (máximos e mínimos) em função da temperatura, como podemos visualizar na figura 4.5

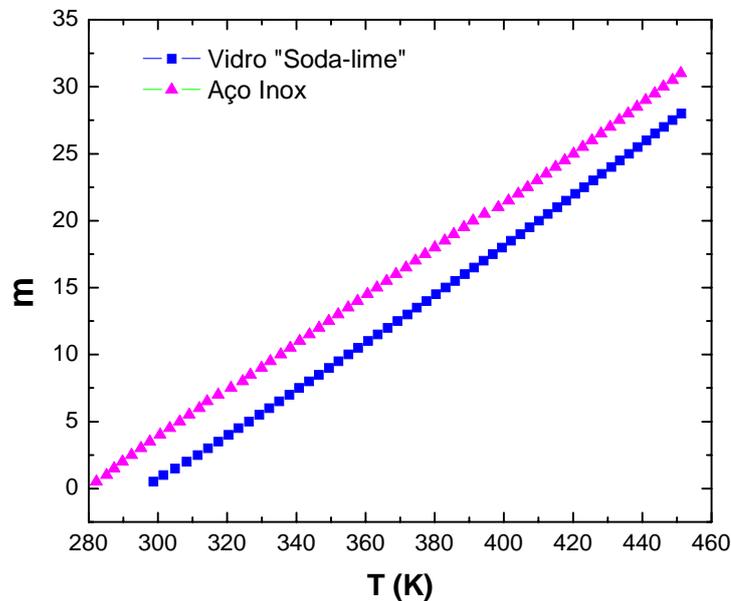


Figura 4.5 – Número de máximos e mínimos ( $m$ ) em função da temperatura obtidos na medida de  $dS/dT$  para a amostra de vidro “soda-lime” e na medida de  $\alpha$  para a amostra de aço inox..

Através dos valores de  $m$  em função da temperatura, obtemos o  $dm/dT$  e calculamos o  $\alpha$  ou  $dS/dT$  para nossas amostras, cujo procedimento será detalhado nas próximas seções (4.2 e 4.3).

Essa montagem interferométrica apresenta sensibilidade ao deslocamento de ar próximo ao forno, enquanto aquecido. Este problema foi minimizado utilizando um “shield” (isolador térmico) no forno.

É importante ressaltar que nesta montagem o papel de interferômetro cabe à amostra, a qual deve estar polida e com as faces paralelas no caso do  $dS/dT$  e apenas paralela no caso das medidas de  $\alpha$ , pois, as amostras são furadas e fixadas uma lamínula de cada lado com pasta térmica, e então, presas ao suporte pelas lâminas de aço, o qual é feito de alumínio.

## 4.2. Método de medidas de $dS/dT$ e $\alpha$ .

Para nossa montagem, que utiliza o princípio de reflexão em uma placa paralela, podemos escrever a diferença de caminho óptico entre os dois feixes refletidos como:

$$\Delta s = 2nL \cos \theta' \quad (4.1)$$

Para um ângulo de incidência pequeno, podemos escrever:

$$\Delta s = 2nL \quad (4.2)$$

Como vimos na seção 3.3, os máximos de mínimos de interferência serão dados pelas condições 3.23 e 3.24, ou seja:

$$\Delta s = \left(m \pm \frac{1}{2}\right)\lambda, \quad \begin{cases} \text{máximos se } m = 0, 1, 2, \dots, \\ \text{mínimos se } m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots, \end{cases}$$

Derivando a equação (4.2) em relação à temperatura T e dividindo por 2L, temos

$$\frac{1}{2L} \left( \frac{d(\Delta s)}{dT} \right) = \left( \frac{dn}{dT} \right) + n\alpha = \frac{\lambda}{2L} \left( \frac{dm}{dT} \right) \quad (4.3)$$

na qual  $\alpha = \frac{1}{L} \left( \frac{dL}{dT} \right)$  é o coeficiente linear de expansão térmica na direção do feixe de laser incidente.

Definindo o coeficiente térmico do caminho óptico da interferometria como

$\left( \frac{dS}{dT} \right)_{Int} = \frac{1}{2L} \left( \frac{d(\Delta s)}{dT} \right)$ , podemos escrever (4.3) como:

$$\left( \frac{dS}{dT} \right)_{Int} = n\alpha + \frac{dn}{dT} = \frac{dS}{dT} + \alpha = \frac{\lambda}{2L} \left( \frac{dm}{dT} \right)_{Int}, \quad (4.4)$$

na qual  $dS/dT$  é o coeficiente térmico do caminho óptico definido na seção 2.2.

Portanto, calculando os valores de  $dm/dT$  do gráfico de m em função da temperatura (figura 4.5) determinamos os valores de  $\left( dS/dT \right)_{Int}$ .

O processo de medida de  $\alpha$  é o mesmo descrito para as medidas de  $\left( dS/dT \right)_{Int}$ . No entanto, o caminho óptico percorrido pela luz é diferente (veja figura 4.3), pois o feixe refratado na primeira superfície se propaga pela lamínula e pelo ar, sendo

refletido na superfície da segunda, de modo que a diferença de caminho óptico entre os feixes é dada por:

$$\Delta s = 2Ln_{ar} + 2\ell n_{\ell} \quad (4.5)$$

na qual  $L$  é a espessura da amostra e  $\ell$  é a espessura da lamínula,  $n_{ar}$  e  $n_{\ell}$  são os índices de refração do ar e da lamínula, respectivamente. Neste caso não estamos considerando as reflexões que podem ocorrer no interior da segunda lamínula.

Considerando as condições de máximos e mínimos de interferência (equação 3.23 e 3.24), derivando em relação a  $T$  e dividindo por  $L$  temos:

$$\frac{1}{L} \frac{d\Delta s}{dT} = 2 \frac{dn_{ar}}{dT} + 2 \frac{n_{ar}}{L} \frac{dL}{dT} + \frac{2}{L} \frac{d\ell}{dT} n_{\ell} + 2 \frac{\ell}{L} \frac{dn_{\ell}}{dT} = \left( \frac{dm}{dT} \right) \frac{\lambda}{L} \quad (4.6)$$

dividindo (4.6) por 2 temos

$$\frac{dn_{ar}}{dT} + \frac{n_{ar}}{L} \frac{dL}{dT} + \frac{1}{L} \frac{d\ell}{dT} n_{\ell} + \frac{\ell}{L} \frac{dn_{\ell}}{dT} = \left( \frac{dm}{dT} \right) \frac{\lambda}{2L} \quad (4.7)$$

$$\frac{dn_{ar}}{dT} + n_{ar} \alpha_L + \frac{1\ell}{L\ell} \frac{d\ell}{dT} n_{\ell} + \frac{\ell}{L} \frac{dn_{\ell}}{dT} = \left( \frac{dm}{dT} \right) \frac{\lambda}{2L} \quad (4.8)$$

sendo  $\alpha_L = \frac{1}{L} \left( \frac{dL}{dT} \right)$  é, então o coeficiente de expansão térmica linear  $\alpha$  da amostra

$$\frac{dn_{ar}}{dT} + n_{ar} \alpha_L + \frac{\ell}{L} n_{\ell} \alpha_{\ell} + \frac{\ell}{L} \frac{dn_{\ell}}{dT} = \left( \frac{dm}{dT} \right) \frac{\lambda}{2L} \quad (4.9)$$

sendo  $\alpha_{\ell} = \frac{1}{\ell} \left( \frac{d\ell}{dT} \right)$  é o coeficiente de expansão térmica linear da lamínula, logo

$$\frac{dn_{ar}}{dT} + n_{ar} \alpha_L + \frac{\ell}{L} \left( n_{\ell} \alpha_{\ell} + \frac{dn_{\ell}}{dT} \right) = \left( \frac{dm}{dT} \right) \frac{\lambda}{2L} \quad (4.10)$$

$$n_{ar} \alpha_L = \frac{\lambda}{2L} \left( \frac{dm}{dT} \right) - \frac{\ell}{L} \left( n_{\ell} \alpha_{\ell} + \frac{dn_{\ell}}{dT} \right) - \frac{dn_{ar}}{dT} \quad (4.11)$$

Considerando na equação (4.11) que  $n_{ar} = 1$ ,  $n_{\ell} \cong 1,5$  [37],  $\ell = 0,18mm$ ,  $\alpha_{\ell} = 9 \times 10^{-6} K^{-1}$  [37],  $\frac{dn_{\ell}}{dT} = 2,9 \times 10^{-6} K^{-1}$  [37],  $\frac{dn_{ar}}{dT} \cong -6 \times 10^{-7} K^{-1}$  [38] e a espessura típica de nossas amostras sendo 3mm, a contribuição do segundo e terceiro termos do lado direito da equação é muito pequena ( $\approx 4 \times 10^{-7} K^{-1}$ ), se comparados com o primeiro termo, de modo que podemos desprezá-los e da equação 4.11 temos que o coeficiente de expansão térmica linear é dado por:

$$\alpha \approx \frac{\lambda}{2L} \left( \frac{dm}{dT} \right) \quad (4.12)$$

A partir dos valores de  $\alpha$  e  $\left( \frac{dS}{dT} \right)_{Int}$  podemos determinar o coeficiente térmico

do caminho óptico  $dS/dT$  e o coeficiente térmico do índice de refração:

$$\frac{dS}{dT} = \left( \frac{dS}{dT} \right)_{Int} - \alpha \quad (4.13a)$$

$$\frac{dn}{dT} = \left( \frac{dS}{dT} \right)_{Int} - n\alpha \quad (4.13b)$$

### 4.3. Caracterização do sistema

A montagem para medida de  $(dS/dT)_{Int}$ , descrita acima, já vem sendo utilizada pelo nosso grupo para estudos das propriedades termo-ópticas de vidros e cristais em função da temperatura e comprimento de onda,[39-42] sendo que a mesma já foi bem caracterizada e vem apresentando excelentes resultados.

A adaptação da montagem para medida de  $\alpha$  foi desenvolvida neste trabalho, e para chegarmos à confiabilidade e reprodutibilidade dos resultados fizemos sua caracterização utilizando amostras padrão, cujos resultados são descritos a seguir.

Para caracterização do sistema utilizamos três tipos de materiais comerciais: polimetil metacrilato – PMMA (Acrílico), alumínio e aço inox AISI (304), cujas características são listadas na tabela 4.I. Estes materiais foram escolhidos por sua grande utilização em nosso cotidiano, facilidade de encontrar amostras com boa qualidade e paralelismo.

Tabela 4.I – Espessura e valores de  $\alpha$  (em temperatura ambiente) encontrados na literatura para as amostras utilizadas na caracterização do sistema

AMOSTRA	ESPESSURA (mm) ( $\pm 0,001$ )	$\alpha$ ( $10^{-6} K^{-1}$ )
PMMA (Acrílico)	5,521 e 2,023	50 a 90[43]
Alumínio	6,313	23 [44]
Aço inox AISI 304	3,031	17,9 [44]

O PMMA apresenta um grande valor para o coeficiente de expansão térmico e sua temperatura de transição vítrea é da ordem de 380K possibilitando a caracterização de nosso sistema com relação à temperatura.

Para realizarmos as medidas de  $\alpha$  no intervalo de temperatura de ambiente (aproximadamente 300K) até 360K, utilizamos a amostra com espessura de 5,521mm, para temperaturas maiores utilizamos a amostra com 2,023mm, pois ao se aproximar da temperatura de transição vítrea a grande expansão térmica faz com que a diferença de temperatura entre os máximos (ou mínimos) seja muito pequena, prejudicando sua determinação.

Na figura 4.6(a) apresentamos o interferograma para a amostra de acrílico comercial com espessura de 5,521mm, na qual podemos ver que para temperaturas próximas a ambiente a diferença de temperatura entre os mínimos é da ordem de 0,54K, enquanto para altas temperaturas é 0,21K. A figura 4.6(b) mostra o interferograma para a amostra com 2,023mm, na qual podemos observar que a separação entre os mínimos é da ordem de 0,03K, possibilitando assim a determinação dos pontos de máximos e mínimos na região da transição.

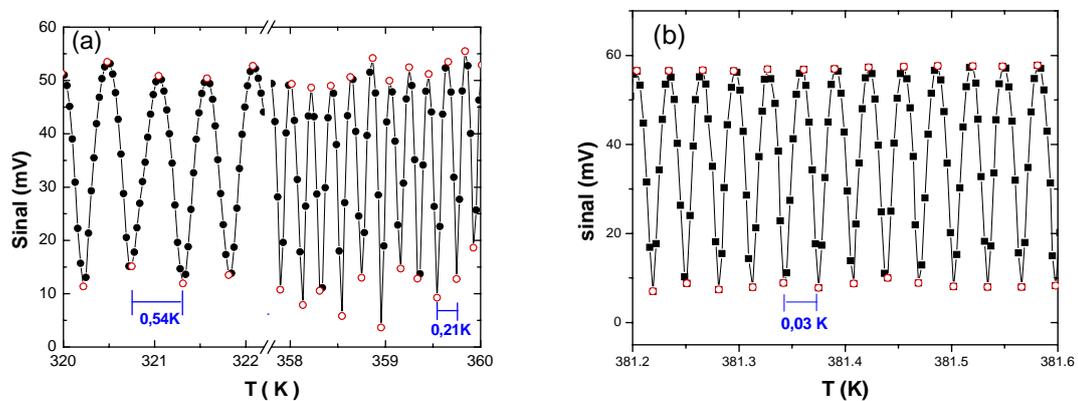


Figura 4.6 – Interferograma para as amostras de PMMA com (a) 5,521mm e (b) 2,023mm de espessura.

A partir dos interferogramas da figura 4.6, determinamos a posição dos máximos e mínimos de intensidade em função da temperatura, os quais são apresentados na figura 4.7

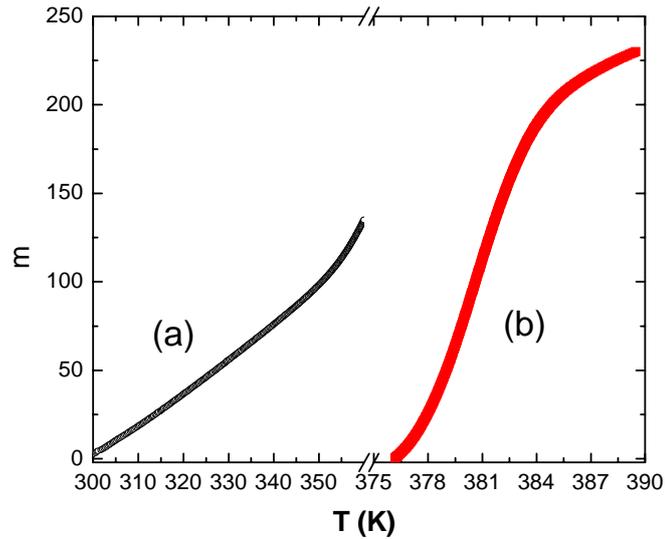


Figura 4.7 – Número de máximos e mínimos ( $m$ ) em função da temperatura ( $T$ ) para a amostra de PMMA com (a) 5,521mm e (b) 2,023mm de espessura.

Com estes resultados determinamos  $dm/dT$  para as amostras e, através da equação (4.12), calculamos os valores de  $\alpha$  para a amostra de PMMA. Na figura 4.8 mostramos o  $\alpha$  em função da temperatura para a amostra de acrílico comercial

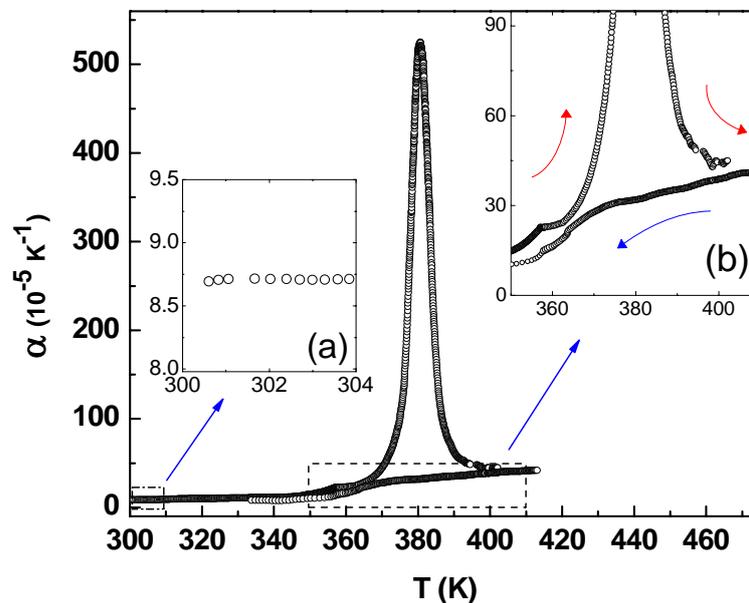


Figura 4.8 – Coeficiente de expansão térmica em função da temperatura para o PMMA . No detalhe: (a) Valores de  $\alpha$  próximo à temperatura ambiente e (b) na região da transição vítrea no qual podemos observar o efeito da histerese térmica.

Na figura 4.8 podemos observar que o valor do  $\alpha$  próximo à temperatura ambiente ( $\approx 300K$ ) é de  $(8,7 \pm 0,1) \times 10^{-5} K^{-1}$  o que está em acordo com os dados da literatura (ver tabela 4.I). Observamos também um pico muito grande, próximo a temperatura de 380K, quando realizamos o aquecimento da amostra pela primeira vez. Este pico não foi observado quando a medida foi realizada resfriando as amostras, nem quando repetimos as medidas com a mesma amostra, seja na subida ou descida de temperatura.

Este fato pode ser relacionado a historia térmica do material, algumas transições vítreas podem vir acompanhadas de uma relaxação entálpica, que é caracterizada por um pico endotérmico [45]. Devido ao processo de fabricação das placas de acrílico o mesmo fica sujeito a tensões internas (stress) por isso observamos a transição vítrea seguida do pico endotérmico próximo a temperatura de transição vítrea  $T_g$ . Porém, esse pico não é observado nas medidas seguintes, devido à amostra já ter sofrido a relaxação estrutural de stress que armazenou quando fabricada.

Na figura 4.9 comparamos os dados da expansão térmica (curva de resfriamento) com os do calor específico, na qual podemos observar a boa concordância na temperatura de transição, definida como o ponto no qual a dependência com a temperatura deixa de ser linear (“onset”).

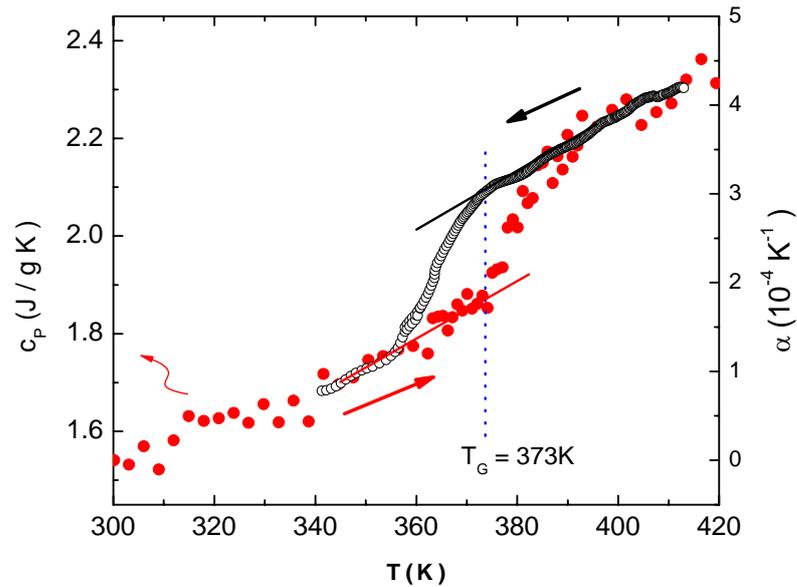


Figura 4.9 – Calor específico e  $\alpha$  em função da temperatura para a amostra de PMMA na região próxima a transição vítrea.

Ainda com o objetivo de caracterizar o sistema, medimos as amostras de alumínio e aço inox, que possuem  $\alpha$  inferior ao do acrílico, conforme tabela 4.I. Para essas amostras, as medidas foram realizadas apenas com a temperatura aumentando. Utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente, determinamos os valores de  $\alpha$  em função da temperatura para estes materiais cujos resultados são mostrados na figura 4.10.

Como podemos observar o coeficiente de expansão térmico tanto para o alumínio quanto para o aço inox, são praticamente constantes, como esperado para esta região de temperatura (equação 2.12) e os valores medidos apresentam excelente concordância com dados obtidos na literatura [44].

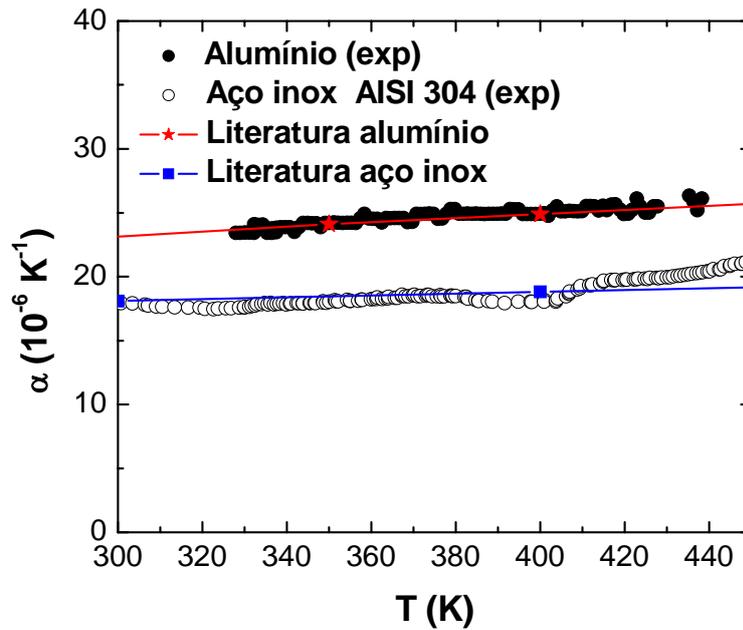


Figura 4.10 – Coeficiente de expansão térmica linear em função da temperatura para as amostras de alumínio e aço inox AISI 304. As linhas correspondem aos dados encontrados na referência [44].

Considerando a relação entre o calor específico molar a volume constante e a pressão constante, dado por: [46]:

$$c_V = c_P - \frac{\beta^2}{\rho K_T} T \quad (4.14)$$

Usando os valores  $\rho=2,7\text{g/cm}^3$  e  $K_T = 1,38 \times 10^{11} \text{ N}^{-1}\text{m}^2$  [47] para o alumínio, os valores de  $\beta$  ( $= 3\alpha$ ) e  $c_P$  obtidos em nossas montagens, podemos determinar o calor específico a volume constante, como mostrado na figura 4.11. Na qual comparamos com os valores esperados considerando o modelo de Debye ( $\theta_D = 394\text{K}$ ) e a contribuição eletrônica ( $c_{\text{elétrons}} = \gamma T = 1,26 \text{ mJ/Mol K}^2$ ) [8]

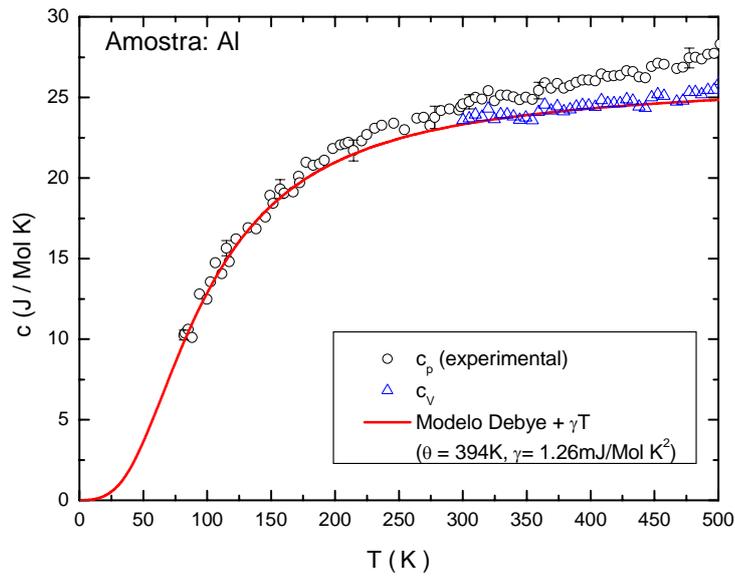


Figura 4.11 – Calor específico a pressão constante e a volume constante em função da temperatura para o alumínio. Linha contínua: valores calculados considerando modelo de Debye e contribuição eletrônica.

A partir dos valores de  $c_v$  e de  $\beta$ , e utilizando a equação 2.7, calculamos o parâmetro de Grüneisen em função da temperatura para o alumínio, mostrado na figura 4.12. O valor encontrado para temperatura ambiente está em bom acordo com o encontrado na literatura  $\xi_{literatura} = 2.18$  [47].

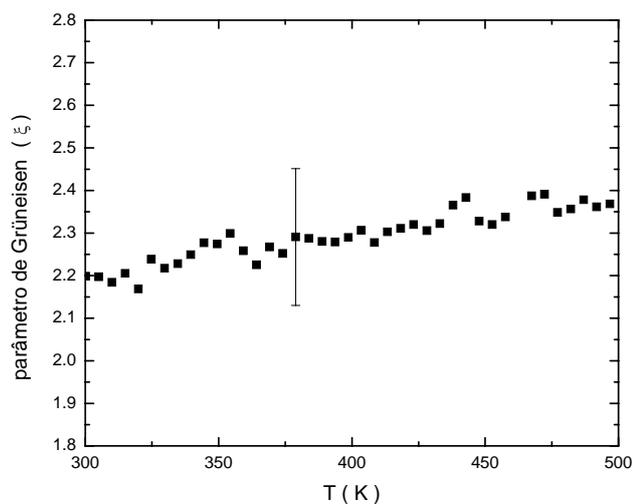


Figura 4.12 – Parâmetro de Grüneisen em função da temperatura para o alumínio.

---

Com estes resultados, podemos concluir que a técnica apresentada é eficiente para medidas de coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ) em função da temperatura para diferentes tipos de amostra, como metais, ligas e polímeros. E passamos agora a descrever os resultados obtidos para as amostras de vidro, objeto de estudo deste trabalho.

## 5. AMOSTRAS UTILIZADAS

Neste trabalho foram utilizadas quatro amostras de diferentes tipos de vidros, cuja composição e espessuras estão listadas na tabela 5.I. Todas as amostras foram cortadas com serra de diamante e polidas opticamente.

As amostras de aluminosilicato de cálcio (CAS) e aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) dopado com 4% de  $Nd_2O_3$ , foram preparadas utilizando um forno de grafite com uma câmara de fusão a vácuo nos laboratórios do GEFF, pelo aluno de doutorado Alysson Steimacher. A importância da preparação das amostras a vácuo está relacionada com a possibilidade de controle das condições de atmosfera, pressão e temperatura. Com esse processo de fusão, as amostras são obtidas sem a presença de  $OH^-$  em sua estrutura.

Os vidros CAS e LSCAS foram preparados de forma a obter aproximadamente 6g de material após a fusão. Foram fundidos em vácuo ( $P < 10^{-3} atm$ ) em cadinho de grafite por aproximadamente duas horas a temperatura de 1600°C e então, submetidas a um choque térmico pelo movimento do cadinho para uma câmara superior resfriada, a qual também é mantida em vácuo. Estas amostras preparadas em vácuo apresentam transmissão na região do infravermelho tão alta quanto a safira [48], podendo ser utilizados como meio ativo de lasers para emissão no infravermelho, os quais têm grandes aplicações na área médica, seja para corte ou remoção de tecidos, ou ainda, em telecomunicações, como geradores de pulsos para fibras ópticas.

Tabela 5.I – Composição e espessura das amostras dos diferentes sistemas vítreos utilizados.

Amostras	Composição	Espessura (mm) (±0,01)
LSCAS	47,4CaO + 37,5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7,0SiO <sub>2</sub> + 4,1MgO + 4Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt. %)	5,45
CAS	35,9CaO + 30Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 30SiO <sub>2</sub> + 4,1MgO (wt. %)	4,12
Telureto	20 Li <sub>2</sub> O + 80 TeO <sub>2</sub> (% mol)	2,93
Soda lime (comercial)	72SiO <sub>2</sub> + 9CaO + 15Na <sub>2</sub> O + 4MgO (wt%) (Composição nominal) [52]	3,82

O vidro telureto utilizado neste trabalho foi preparado pelo Grupo de Vidros e Cerâmicas da Universidade Estadual Paulista (UNESP) de Ilha Solteira e nos foi fornecida pelo professor Dr. Keizo Yukimitu. Sua composição molar nominal é de 20 Li<sub>2</sub>O; 80 TeO<sub>2</sub> e foi preparada[49] usando o método convencional a partir de LiCO<sub>3</sub> (Alfa Aesar, 99%) e TeO<sub>2</sub> (Alfa Aesar,99%). Foram pesados 15 gramas de material e então misturados e fundidos em um cadinho de platina a 900°C por 30 minutos. A amostra obtida apresentou transparência e coloração amarela pálida.

Os vidros teluretos combinam atributos de uma grande região de transmissão, resistência à corrosão, baixa energia de fônion, alto índice de refração e são capazes de incorporar grandes concentrações de terra rara dentro de sua matriz. Estas propriedades vêm permitindo utilizar estes vidros para construção de dispositivos opto-eletrônicos na indústria de telecomunicações, e mais recentemente para o desenvolvimento de meio ativo para a produção de laser de estado sólido [50].

O vidro “soda-lime sílica” (soda-lime) é um dos vidros comerciais mais utilizados, principalmente em janelas, utensílios domésticos e vidraria em geral. Nossa amostra trata-se de um vidro comercial cuja composição nominal está descrita na tabela 5.I.

Para as medidas do coeficiente de expansão térmico as amostras foram furadas com uma broca diamantada de 3mm de diâmetro.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentamos e discutimos os resultados das medidas de  $\alpha$  e  $(dS/dT)_{int}$  em função da temperatura para amostras de vidros utilizados neste trabalho. A partir destes, também calculamos o  $dS/dT$ ,  $dn/dT$  e o coeficiente térmico da polarizabilidade  $\varphi$ .

### 6.1. Coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ )

Na figura 6.1 apresentamos uma região do interferograma para as amostras de vidro telureto e “soda-lime”, utilizados para a determinação de  $\alpha$ .

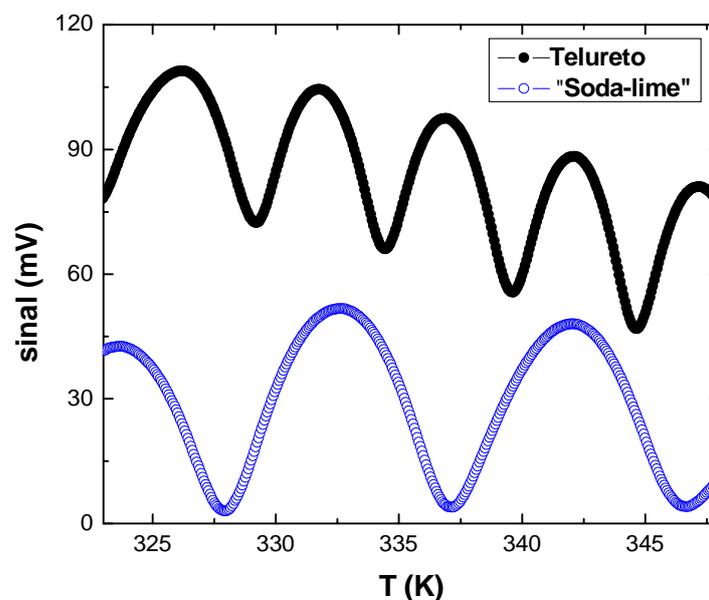


Figura 6.1 – Sinal do fotodiodo em função da temperatura (Interferograma) para os vidros telureto e “soda-lime” utilizados para a determinação de  $\alpha$ .

Como podemos observar, para um mesmo intervalo de temperatura, o número de franjas no interferograma para o vidro telureto é praticamente o dobro do que observado para o “soda-lime”, mesmo com a espessura do primeiro sendo menor que a do segundo, o que indica (ver equação 4.12) que a expansão térmica do telureto é muito maior que a do “soda-lime”.

Como descrito no capítulo 4, determinamos as temperaturas dos máximos e mínimos de interferência e a partir destes obtemos  $dm/dT$ , utilizando a equação (4.12) podemos calcular  $\alpha$  para os diferentes vidros. Para as amostras de “soda-lime”, LSCAS e o CAS foram realizadas várias (no mínimo seis) medidas e tomamos a média das mesmas usando o processo de “smoothing - adjacent averaging”.

Para o telureto, este procedimento não pode ser utilizado, pois a amostra se quebrou durante o processo de perfuração, provavelmente devido a tensões internas. Então, as duas partes foram justapostas quando realizamos as medidas, o que ocasionou problemas no alinhamento óptico. Para essa amostra fizemos várias medidas e tomamos os valores de  $dm/dT$  obtidos da regressão linear em um intervalo de temperatura de 15K. Os resultados obtidos para  $\alpha$  dos diferentes vidros são mostrados na figura 6.2

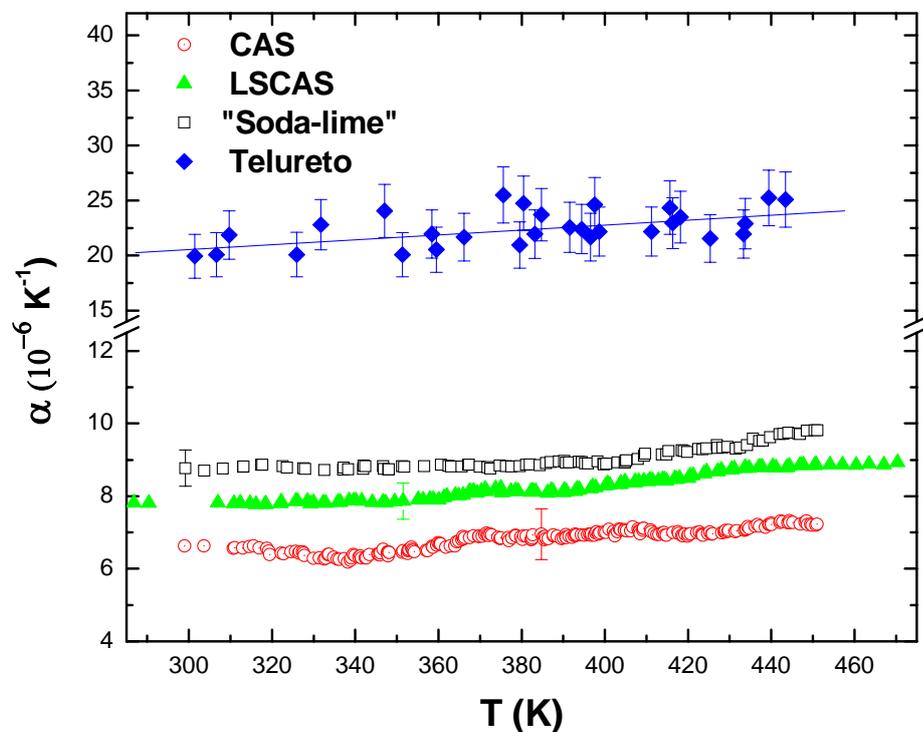


Figura 6.2 – Coeficiente de expansão térmica linear em função da temperatura para os vidros telureto, “soda-lime”, LSCAS e CAS. Linha contínua: ajuste linear.

Como podemos observar, na figura 6.2 o coeficiente de expansão térmica apresenta uma pequena tendência de aumento com a temperatura, como esperado para esta região de temperatura.

Para o vidro “soda-lime” o valor obtido para temperatura ambiente foi de  $(8,8 \pm 0,5) \times 10^{-6} K^{-1}$ , o que está de bom acordo com o encontrado na literatura [37, 51, 52]. Para o LSCAS o valor para temperatura ambiente foi de  $(7,7 \pm 0,5) \times 10^{-6} K^{-1}$  enquanto o valor encontrado na literatura, para uma amostra com composição muito semelhante, é  $7,1 \times 10^{-6} K^{-1}$  [32].

Para o vidro CAS observamos o valor de  $(6,6 \pm 0,7) \times 10^{-6} K^{-1}$ , em temperatura ambiente, não encontramos na literatura dados referentes à expansão térmica para amostras com composições e condições de preparação semelhantes. No entanto, estudos de propriedades termo-ópticas de vidros aluminosilicato[53] mostraram que o aumento da concentração de sílica leva a diminuição de  $\alpha$ , o que é compatível com nossos resultados, quando comparamos os vidros LSCAS e CAS.

Os resultados de  $\alpha$  para o vidro telureto apresentam grande dispersão devido aos problemas de alinhamento, como mencionado anteriormente, apesar disto encontramos para a temperatura ambiente o valor de  $(20 \pm 2) 10^{-6} K^{-1}$ , o que está em bom acordo com os reportados anteriormente  $(22 \times 10^{-6} K^{-1})$ [54]. Devido a esta grande dispersão dos dados, para os cálculos dos parâmetros termo-ópticos ( $dS/dT$  e  $dn/dT$ ) dessa amostra utilizamos os valores de  $\alpha$  obtidos a partir do ajuste utilizando regressão linear ( $\alpha = 1,41575 \times 10^{-5} + 2,1884316 \times 10^{-8} T$ ), cujo resultado é mostrado na figura 6.2.

## 6.2. Coeficiente térmico do caminho óptico ( $dS/dT$ )

Na figura 6.3 apresentamos os interferogramas para as amostras de telureto e “soda-lime”, obtidos na montagem para medida de  $(dS/dT)_{Int}$ , no intervalo de temperatura de 330 a 380K. Neste gráfico, podemos observar que o intervalo de temperatura entre os máximos (ou mínimos) de intensidade para o vidro telureto é bem menor que para o “soda-lime”, indicando que os valores de  $(dS/dT)_{Int}$  para o telureto é bem maior que para o “soda-lime”.

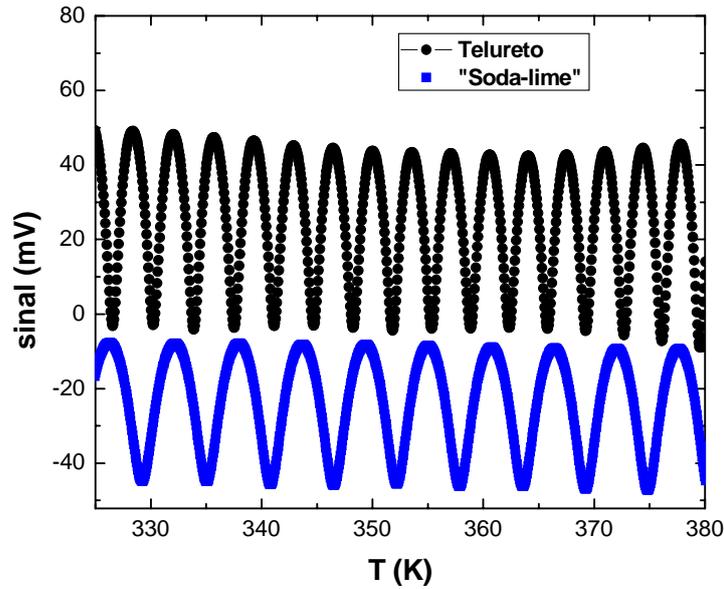


Figura 6.3 – Sinal do fotodiodo em função da temperatura (Interferograma) para os vidros telureto e “soda-lime” utilizados para a determinação do  $(dS/dT)_{Int}$ .

A partir dos interferogramas determinamos as temperaturas dos máximos e mínimos de interferência, como exibidos na figura 6.4, e determinamos  $dm/dT$  para cada amostra. Como discutido anteriormente (secção 4.2), a partir do  $dm/dT$  e da equação (4.4) determinamos  $(dS/dT)_{Int}$  em função da temperatura, cujos resultados são mostrados na figura 6.5 para os diferentes tipos de vidros.

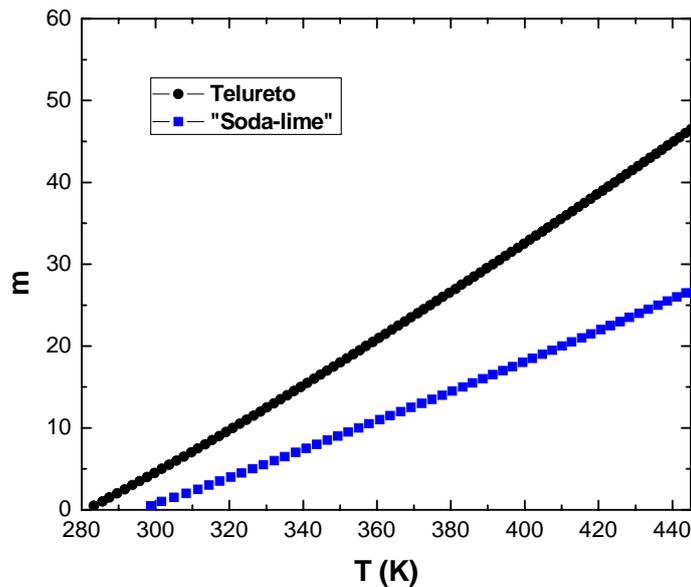


Figura 6.4 – Números de máximos e mínimos de interferência em função da temperatura dos vidros telureto, “soda-lime”.

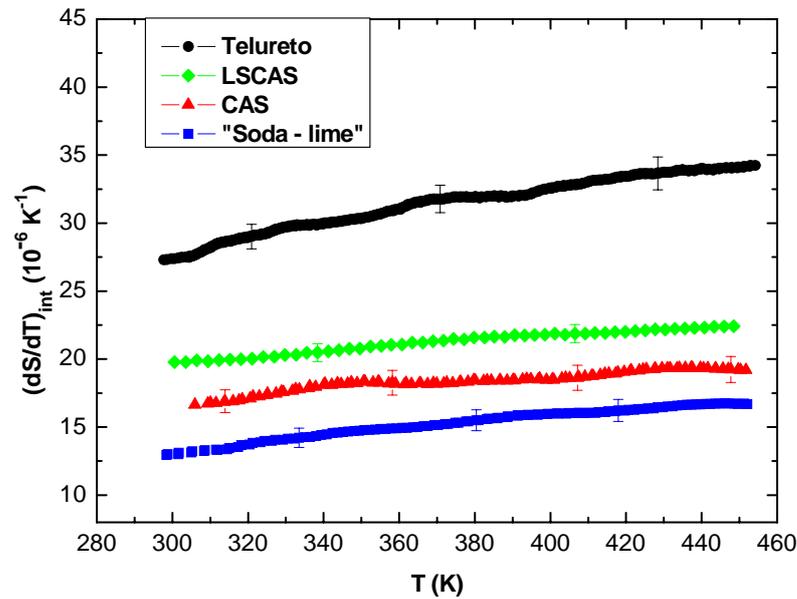


Figura 6.5 – Valores do  $(dS/dT)_{int}$  em função da temperatura para os vidros telureto, LSCAS, CAS e “soda-lime”.

Também neste caso foram realizadas várias (mínimo seis) medidas para cada amostra e os resultados de  $(dS/dT)_{int}$  mostrados na figura 6.5 foram obtidos utilizando a média conforme descrito anteriormente.

Observamos nesta figura, que todas as amostras apresentam aumento aproximadamente linear com a temperatura, para o intervalo de temperatura estudado (ambiente a 450K ).

A partir dos valores de  $(dS/dT)_{int}$  e de  $\alpha$  podemos determinar  $dS/dT$  em função da temperatura utilizando a equação (4.13a), que reproduzimos abaixo para facilitar a leitura:

$$\frac{dS}{dT} = \left( \frac{dS}{dT} \right)_{int} - \alpha$$

Na figura 6.6 mostramos os resultados de  $dS/dT$  obtidos para os vários tipos de vidros estudados neste trabalho. Cabe-nos ressaltar que a partir da técnica interferométrica utilizada não é possível determinar o sinal de  $dS/dT$ , para tanto foram realizadas medidas de Espectroscopia de Lente Térmica, que confirmaram que  $dS/dT$  é positivo para todos os vidros estudados.

É interessante observar que o valor de  $dS/dT$  para o vidro CAS em temperatura ambiente é aproximadamente 20% menor que o obtido para o LSCAS, enquanto estudos recentes realizados nestes materiais mostraram que as propriedades térmicas (difusividade térmica, condutividade térmica e calor específico) e mecânicas (micro-dureza, módulo de Young) não se alteram significativamente [40].

Como podemos observar na tabela 5.I, o vidro CAS possui uma concentração bem maior de  $\text{SiO}_2$ , de modo que esta redução parece estar associada principalmente à quantidade deste composto.

Outro fato interessante é que apesar do vidro telureto apresentar o maior valor do coeficiente de expansão (entre os vidros estudados) os valores de  $dS/dT$  apresentados por ele são menores que aqueles obtidos para os aluminosilicatos. Como  $dS/dT$  é função tanto da expansão térmica quanto da variação térmica do índice de refração, este fato sugere que  $dn/dT$  para este vidro deve ser bem diferente dos demais.

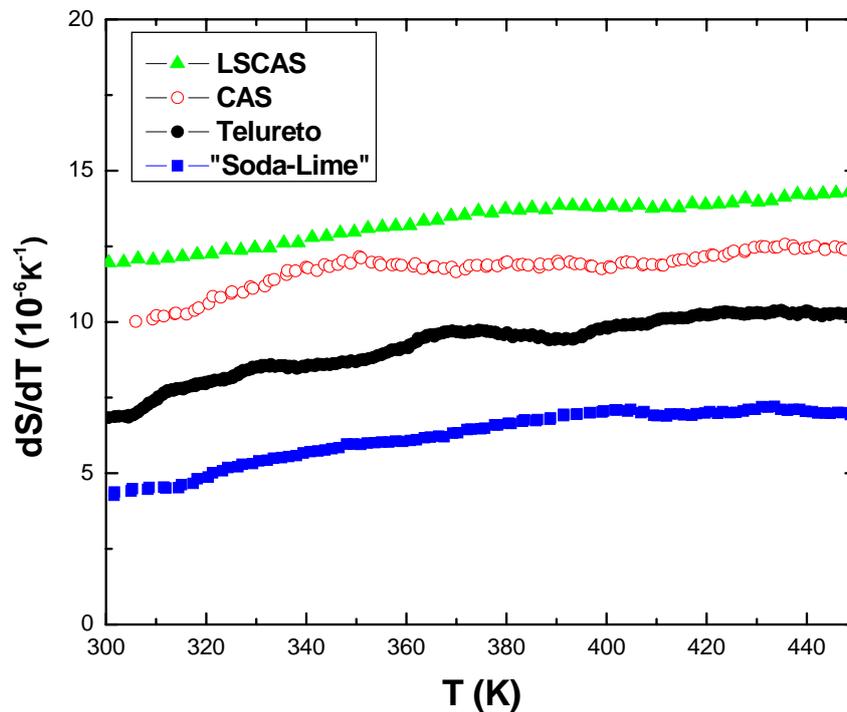


Figura 6.6 – Valores do  $dS/dT$  em função da temperatura para os vidros LSCAS, CAS, telureto e “soda-lime”.

### 6.3. Cálculo do $dn/dT$ e do coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica.

Conhecendo os valores de  $\alpha$  e  $(dS/dT)_{Int}$  em função da temperatura para os diferentes vidros, medimos os valores do índice de refração ( $\lambda = 632,8\text{nm}$ ) utilizando um interferômetro de Michelson-Morley modificado [42], cujos resultados estão listados da tabela 6.I, e a partir da equação (4.13b) determinamos o coeficiente térmico do índice de refração  $dn/dT$  em função da temperatura, os quais são apresentados na figura 6.7.

Tabela 6.I – Índice de refração para as amostras de vidro no comprimento de onda de 632.8nm e em temperatura ambiente.

Amostras	Índice de refração ( $n$ )
Telureto	2,02 ( $\pm 0,01$ ) [42]
LSCAS	1,661 ( $\pm 0,001$ ) [40]
CAS	1,637 ( $\pm 0,001$ ) [40]
“Soda-lime”	1,561 ( $\pm 0,004$ )*

\*Medido neste trabalho

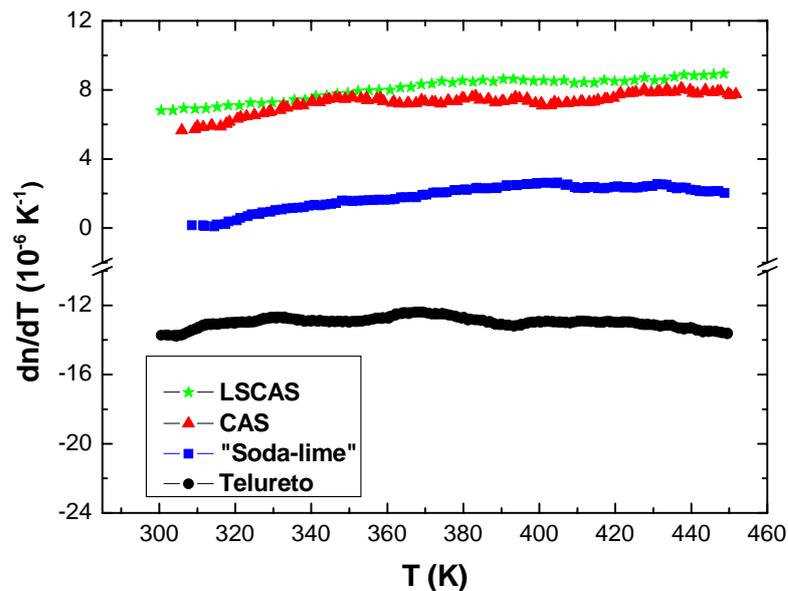


Figura 6.7 – Valores de  $dn/dT$  em função da temperatura para os vidros LSCAS, CAS, “soda-lime” e telureto .

Os resultados de  $dn/dT$  para o vidro CAS mostram uma pequena redução deste parâmetro quando comparado ao LSCAS, comportamento análogo ao observado para o coeficiente de expansão térmico. A redução dos valores destes parâmetros ( $dn/dT$  e  $\alpha$ ) nesta amostra indica que o aumento da quantidade de  $SiO_2$  é um dos fatores responsáveis pela menor variação do caminho óptico em função da temperatura, como mostrado na figura 6.7.

O vidro “soda-lime” apresenta os menores valores para  $|dn/dT|$  dentre as amostras que estudamos, tendendo a zero para temperaturas próximas a ambiente. Estes valores concordam razoavelmente bem com os encontrados com a literatura para os vidros “soda-line silicate”. Na figura 6.8 comparamos nossos resultados de  $dn/dT$  e  $\alpha$  com os obtidos por G Ghosh [51] para amostras com composições próximas a nossa. Para comparação tomamos o valor médio de nossos resultados de  $dn/dT$  e  $\alpha$  no intervalo de 300 a 450K, visto que na referência [51] não se encontra especificado a temperatura para quais foram determinados estes parâmetros.

É interessante observar que, para concentração fixa de  $SiO_2$ ,  $dn/dT$  inverte de sinal, assume valores negativos, com a redução da concentração de  $CaO$  e conseqüente aumento da quantidade de  $Na_2O$ , enquanto o coeficiente de expansão aumenta.

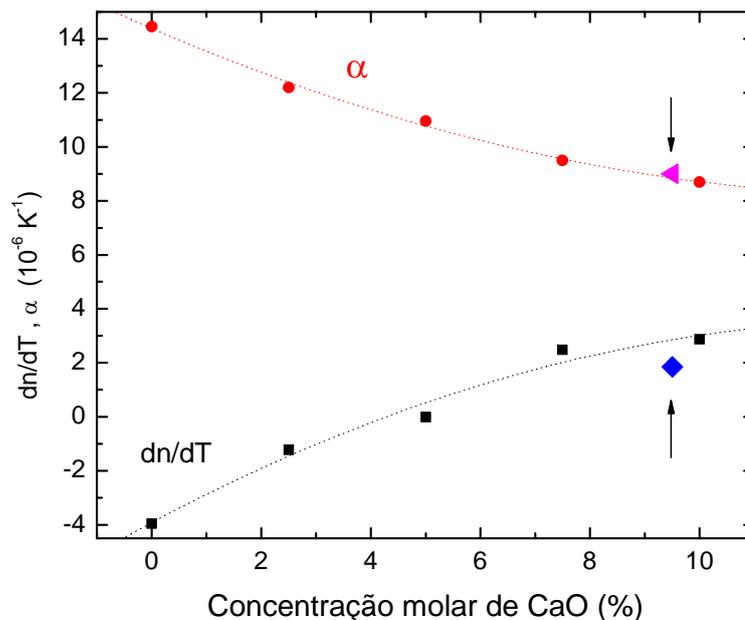


Figura 6.8 –  $dn/dT$  e  $\alpha$  em função da concentração molar de  $CaO$  para as amostras de  $(25-x)Na_2O+xCaO+75SiO_2$  obtidos da referência [51]. As setas indicam os valores obtidos para nossa amostra “soda-lime”. As linhas pontilhadas são apenas guias visuais.

Os valores positivos e negativos para o  $dn/dT$ , podem ser explicados se lembrarmos da equação (2.41):  $(\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n}(\varphi - \beta))$ , na qual podemos ver que o coeficiente térmico do índice de refração  $dn/dT$ , é proporcional à diferença entre o coeficiente térmico da polarizabilidade  $\varphi$  e o coeficiente de expansão térmica volumétrica  $\beta$  (lembrando que  $\beta = 3\alpha$ ). Logo, quando  $\beta > \varphi$ , o  $dn/dT$  é negativo, isto ocorre geralmente em vidros orgânicos, em certos vidros boratos e fosfatos[31]. Quando  $\beta < \varphi$ , o  $dn/dT$  é positivo, este fato ocorre geralmente em vidros com forte ligação entre seus elementos, como por exemplo: vidros óxidos (silicatos e aluminatos) [31].

Valores negativos de  $dn/dT$  também foram obtidos para o telureto, como pode ser observado na figura 6.7, indicando que nesse vidro a expansão térmica é o fator dominante na variação térmica do caminho óptico.

É interessante observar que o valor negativo de  $dn/dT$  é o responsável pela redução no  $dS/dT$  (ver figura 6.6). Este fato é importante, principalmente para o desenvolvimento de sistemas ópticos como: lasers, fibras ópticas, amplificadores ópticos e dispositivos eletro-ópticos em geral, pois através da alteração da composição deste material pode-se provocar variações no coeficiente térmico da polarizabilidade e não no coeficiente de expansão térmica de modo a obter um vidro atérmico ( $dS/dT = 0$ ).

Pela discussão precedente, vemos que um dos parâmetros mais importantes para entender as propriedades termo-ópticas dos sistemas vítreos é a polarizabilidade eletrônica e sua dependência com a temperatura ( $\varphi$ ), o qual pode ser determinado a partir da equação (2.41) usando os resultados de  $dn/dT$  e  $\beta (= 3\alpha)$ , em função da temperatura. A figura 6.9 mostra os valores do coeficiente térmico de polarizabilidade ( $\varphi$ ) em função da temperatura para os diferentes vidros obtidos seguindo este procedimento.

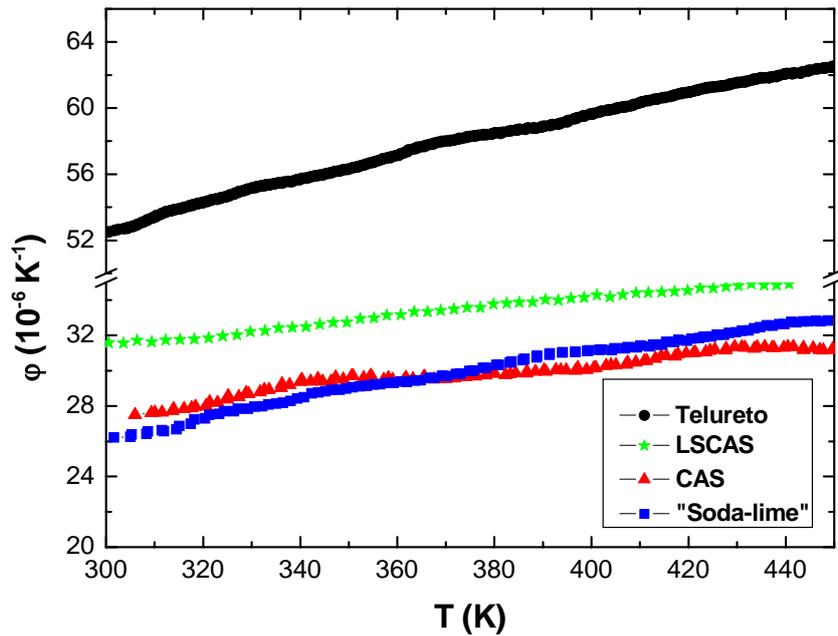


Figura 6.9 – Valores do coeficiente térmico de polarizabilidade  $\varphi$  em função da temperatura para os vidros telureto, LSCAS, CAS e “soda-lime”.

Como podemos observar na figura 6.9, o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica apresentou um aumento linear com a temperatura, para todos os vidros estudados. Para o intervalo de temperatura entre 300K e 450K a variação foi de aproximadamente 13% para os aluminosilicatos (LSCAS e CAS), 20% para o telureto e 25% para o “soda-lime”.

T. Izumitani e H. Toratani [28] propuseram que o coeficiente térmico da polarizabilidade, é uma grandeza aditiva dado pela soma dos coeficientes de cada componente do vidro, ou seja:

$$\varphi = \sum_i \phi_i x_i \quad (6.1)$$

na qual  $\phi_i$ , é o fator aditivo e  $x_i$  é, a porcentagem em moles do componente  $i$ .

Na tabela 6.II, reproduzimos os valores de  $\phi_i$  para temperaturas entre 293 e 313K e comprimento de onda de  $\lambda = 632,8\text{nm}$ , reportados por Izumitani e Toratani [28]

Tabela 6.II – Valores do coeficiente térmico da polarizabilidade  $\phi_i$  ( $10^{-6} K^{-1}$ ) (entre  $293-313K$  e  $\lambda = 632,8nm$ ) dos principais óxidos usados como componentes na preparação de vidros [28]

Componente	$\phi_i$	Componente	$\phi_i$
SiO <sub>2</sub>	17.30	CaO	42.04
BO <sub>0,5</sub>	13.87	ZnO	39.42
AlO <sub>1,5</sub>	22.24	BaO	36.11
NaO <sub>0,5</sub>	50.09	PbO	50.27
KO <sub>0,5</sub>	43.95	TiO <sub>2</sub>	19.37

Utilizando esses valores, e as concentrações molares de nossas amostras, calculamos o coeficiente térmico da polarizabilidade ( $\phi_c$ ), no qual as contribuições do MgO e do Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não foram consideradas, e comparamos com os valores determinados experimentalmente ( $\phi_m$ ) para a temperatura ambiente, cujos resultados são listados na tabela 6.III

Tabela 6.III – Valores do coeficiente térmico de polarizabilidade calculados ( $\phi_c$ ) e determinados experimentalmente ( $\phi_m$ )

Amostras	(concentração molar)	$\phi_c$ ( $10^{-6} K^{-1}$ )	$\phi_m$ ( $10^{-6} K^{-1}$ ) ( $\pm 15\%$ )
CAS	0,417CaO+0,192Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0,325SiO <sub>2</sub> +0,066MgO	27,42	28
LSCAS	0,586CaO+0,255Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0,081SiO <sub>2</sub> +0,070MgO+0,008Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,71	32
“Soda-lime”	0,095CaO+0,705SiO <sub>2</sub> +0,142Na <sub>2</sub> O+0,058MgO	23,30	26
Telureto	0,8TeO <sub>2</sub> +0,20Li <sub>2</sub> O		53

Como podemos verificar, nossos resultados mostram uma excelente concordância com os obtidos a partir do modelo proposto por Izumitani e Toratani [28], apesar de não termos somado a contribuição do MgO, isto pode ser consequência de que nestes vidros o MgO normalmente não ser um “formador de rede” mas sim um “balanceador de carga” e como sua concentração é pequena ele influencia pouco no coeficiente térmico da polarizabilidade.

Para o telureto não encontramos, na literatura, dados do coeficiente térmico da polarizabilidade de seus componentes individuais para podermos comparar com nosso resultado.

Como podemos observar o coeficiente térmico da polarizabilidade para o telureto é praticamente o dobro do obtido para os demais vidros. Este resultado pode ser atribuído a dois fatores: (i) a “estrutura local” do  $\text{TeO}_2$  e (ii) ao menor “band gap” apresentado por este material.

Os vidros teluretos a base de Te, normalmente, apresentam estruturas (de curto alcance) piramidais formando “redes” destes poliedros na qual o comprimento das ligações Te-O podem variar significativamente, de modo que a separação clássica entre oxigênio ligado e não-ligado não pode ser aplicada para os teluretos, sendo encontrado nestes materiais os chamados oxigênios semi-ligados [55]. Como consequência, têm sido observado nestes materiais efeitos induzidos por temperatura como a alterações no número de coordenação do Te, o que resulta em grande mudança na polarizabilidade eletrônica.

O segundo fator importante é que para comprimento de onda com energia próxima à do “band gap” ( $E_g$ ) do material, o coeficiente térmico da polarizabilidade é dominado pela variação de  $E_g$  com a temperatura, ou seja,  $dE_g/dT$  [42]. Considerando que  $E_g$  para o telureto é da ordem de 3,1eV (400nm) enquanto que para os vidros aluminosilicato e silicatos  $E_g$  é maior que 4,5eV (275nm) é esperado que o efeito da variação do “band gap” com a temperatura seja maior para os telureto, o que reflete seu maior coeficiente térmico de polarizabilidade eletrônica.

## 7. CONCLUSÕES

Neste trabalho realizamos a montagem e caracterização de um dilatômetro interferométrico para determinação do coeficiente de expansão térmica linear em função da temperatura, para o intervalo de 300 a 450K.

A caracterização do sistema com amostras padrões (polimetil metacrilato – PMMA (Acrílico), alumínio e aço inox) mostraram boa concordância com dados da literatura, com precisão da ordem de  $5 \times 10^{-7} K^{-1}$ .

Foram determinados o coeficiente de expansão térmico para os vidros aluminossilicato de cálcio (CAS), aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) dopado com 4% de  $Nd_2O_3$ , telureto e “soda-lime”.

Para o LSCAS o valor determinado para  $\alpha$  em temperatura ambiente foi de  $(7,7 \pm 0,5) \times 10^{-6} K^{-1}$  que está em bom acordo com o valor encontrado na literatura,  $(7,1 \times 10^{-6} K^{-1})$ .

Para o vidro CAS o valor obtido foi de  $(6,6 \pm 0,7) \times 10^{-6} K^{-1}$ , em temperatura ambiente, o qual é aproximadamente 15% menor que o obtido para o LSCAS, o que é consequência do aumento da concentração de sílica.

Para o vidro telureto, apesar dos resultados apresentarem grande dispersão devido a problemas com alinhamento, obtivemos uma boa concordância com dados da literatura para as medidas de  $\alpha$ .

Associando os resultados para  $\alpha$  e os obtidos para  $(dS/dT)_{Int}$ , determinamos os valores de  $dS/dT$ , de  $dn/dT$  e do coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica, em função da temperatura.

Os parâmetros termo-ópticos para o vidro CAS mostram uma redução significativa quando comparados aos obtidos para LSCAS, o que foi atribuído à redução da quantidade de oxigênios não ligados devido ao aumento da concentração de SiO<sub>2</sub>.

O vidro telureto apresentou o maior valor para o coeficiente de expansão térmica linear, porém seu  $dS/dT$  é menor que o obtido para o LSCAS e o CAS, este resultado é consequência do valor negativo de  $dn/dT$  apresentado por este vidro, o que foi atribuído à competição entre o efeito da expansão térmica e do coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica.

Com estes resultados, podemos concluir que a técnica apresentada é eficiente para medidas de coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ) em função da temperatura para diferentes tipos de amostra, como metais, ligas, polímeros e vidros. E quando associada a outras técnicas é uma ferramenta poderosa para a determinação das propriedades termo-ópticas de materiais.

## 8. BIBLIOGRAFIA

1. Y. Kikuchi, H. Sudo e N. Kuzuu, *Journal of Applied Physics* **82**, 4121 (1997).
2. G. D. Barrera, J. A. O. Bruno, T. H. K. Barron e N. L. Allan, *Journal of Physics-Condensed Matter* **17**, R217 (2005).
3. T. H. MAIMAN, *Physical Review Letters* **11**, (1960).
4. N. Yamada, R. Abe e M. Okaji, *Measurement Science & Technology* **12**, 2121 (2001).
5. <http://www.anter.com/TN69.htm#COMMONCONFIG>,
6. R. Pott e R. Schefzyk, *Journal of Physics E-Scientific Instruments* **16**, 444 (1983).
7. K. Masuda, D. Erskine e O. L. Anderson, *American Mineralogist* **85**, 279 (2000).
8. C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Jonh Wiley & Sons, Inc., New York (1996).
9. M. D. Perry, S. A. Payne, T. Ditmire, R. Beach, G. J. Quarles, W. Ignatuk, R. Olson e J. Weston, *Laser Focus World* **29**, 85 (1993).
10. A. Grzechnik, Z. I. Azcona, P. Bereciartua, K. Friese e S. Doyle, *Materials Research Bulletin* **40**, 1976 (2005).
11. A. C. Bailey e B. Yates, *Journal of Applied Physics* **41**, 5088 (1970).
12. <http://www.esc.cam.ac.uk/minsci/>,
13. P. R. L. Welche, V. Heine e M. T. Dove, *Physics and Chemistry of Minerals* **26**, 63 (1998).
14. V. Heine, P. R. L. Welche e M. T. Dove, *Journal of the American Ceramic Society* **82**, 1793 (1999).
15. T. A. Mary, J. S. O. Evans, T. Vogt e A. W. Sleight, *Science* **272**, 90 (1996).
16. J. S. O. Evans, T. A. Mary, T. Vogt, M. A. Subramanian e A. W. Sleight, *Chemistry of Materials* **8**, 2809 (1996).
17. L. D. Noailles, H. H. Peng, J. Starkovich e B. Dunn, *Chemistry of Materials* **16**, 1252 (2004).
18. J. S. O. Evans, W. I. F. David e A. W. Sleight, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **55**, 333 (1999).
19. A. K. A. Pryde, K. D. Hammonds, M. T. Dove, V. Heine, J. D. Gale e M. C. Warren, *Journal of Physics-Condensed Matter* **8**, 10973 (1996).
20. K. Wang e R. R. Reeber, *Materials Science & Engineering R-Reports* **23**, 101 (1998).
21. R. C. CERQUEIRA LEITE e A. R. B. CASTRO, *Física do Estado Sólido*, Editora Edgard Blücher Ltda (1978).

22. H. B. Callen, Thermodynamics and introduction to thermostatistics. second ed, Jonh Wiley & Sons, New York (1985).
23. N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, Solid State Physics, Harcourt, Inc. (1976).
24. Y. S. Touloukian e E. H. Buyco, Thermophysical Properties of Matter - Specific Heat Metallic Elements and Alloys. Vol. 4, IFI/Plenum, New York-Washington (1970).
25. J. K. Bária, Czechoslovak Journal of Physics **54**, 575 (2004).
26. M. Born e E. Wolf, Principle of optics, Pergamon Press, Oxford (1984).
27. M. Sparks, Journal of Applied Physics **42**, 5029 (1971).
28. T. Izumitani e H. Toratani, Journal of Non-Crystalline Solids **40**, 611 (1980).
29. E. U. CONDON e H. ODISHAW, Handbook of Physics, Ed. Oxford Univ. Press., NY (1958).
30. M. Fox, Optical Properties of solids, 2001
  
31. L. Prod'homme, Physics and Chemistry of Glasses **1**, 119 (1960).
32. R. M. Waxler e G. W. Cleek, Journal of Research of the National Bureau of Standards Section a-Physics and Chemistry **A 77**, 755 (1973).
33. J. M. Jewell, Journal of Non-Crystalline Solids **146**, 145 (1992).
34. D. Halliday, R. Resnick e J. Walker, Fundamentos de Física, Livros técnicos científicos, Rio de Janeiro (2002).
35. E. Hecht, Óptica, fundacao Calouste Gulbenkian, Lisboa (2002).
36. F. W. SEARS, Óptica. Vol. III, Editora Livro Técnico, Rio de Janeiro (1961).
37. <http://www.kigre.com/glass.shtm>,
38. <http://www.ohara-inc.co.jp>,
39. O. A. Sakai, *Dissertação de mestrado, Aplicação de interferometria óptica no estudo da anisotropia de sistemas uniaxiais em função da temperatura*. 2004, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
40. A. Steimacher, N. G. C. Astrath, A. Novatski, F. Pedrochi, A. C. Bento, M. L. Baesso e A. N. Medina, Journal of Non-Crystalline Solids **352**, 3613 (2006).
41. A. Steimacher, *Dissertação de mestrado, Determinação de propriedades termó-ópticas de vidros e cristais utilizados como meio ativo para lasers de estado-sólido utilizando técnicas de interferometria óptica* 2004, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
42. K. C. d. Silva, *Dissertação de mestrado, Estudo das propriedades termo-ópticas de vidros teluretos e calcogenetos em função da temperatura e do comprimento de onda*. 2006, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
43. <http://www.maropolymeronline.com/Properties/PMMA.asp>,
44. D. E. Gray, American Institute of Physics Handbook. 3º ed, McGraw-Hill, New York (1972).
45. <http://www.micronal.com.br/artigostecnicos/transicaoovitrea.htm>,
46. A. D. Pipard, Elements of Classical Thermodynamics, Universiry Press, Cambridge (1964).
47. V. L. Moruzzi, J. F. Janak e K. Schwarz, Physical Review B **37**, 790 (1988).
48. M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, J. A. Sampaio, E. Pecoraro, L. A. O. Nunes, T. Catunda e S. Gama, Physical Review B **57**, 10545 (1998).

49. K. Yukimitu, R. C. Oliveira, E. B. Araujo, J. C. S. Moraes e L. H. Avanci, *Thermochimica Acta* **426**, 157 (2005).
50. Y. H. Liu, H. Chen, D. D. Chen, Q. Y. Zhang e Z. H. Jiang, *High-Performance Ceramics* **280-283**, 953 (2005).
51. G. Ghosh, *Journal of the American Ceramic Society* **78**, 218 (1995).
52. S.-G. Patent: 6905991 United States, El Khiati, Nathalie// René// Le Bourhis, Eric "Soda-lime-silica glass compositions and applications", 2005 e <http://www.freepatentsonline.com/6905991.html>,
53. J. E. Shelby, *Journal of the American Ceramic Society* **68**, 155 (1985).
54. R. F. Cuevas, L. C. Barbosa, A. M. Depaula, Y. D. Liu, V. C. S. Reynoso, O. L. Alves, N. Aranha e C. L. Cesar, *Journal of Non-Crystalline Solids* **191**, 107 (1995).
55. U. Hoppe, IGugov, H. H B"urger, P. J'ov'ari e A. C. Hannon, *Journal of Physics-Condensed Matter* **17**, 2365 (2005).

