



Universidade Estadual de Maringá

Pós-graduação em Física



Francielle Sato

Desenvolvimento da Técnica de Espelho Térmico

Orientador: **Prof. Dr. Luís Carlos Malacarne**

Co-orientador: **Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso**



Maringá-Pr, 06 de Abril de 2009.

Francielle Sato

**Desenvolvimento da Técnica de Espelho
Térmico**

Orientador: **Prof. Dr. Luís Carlos Malacarne**

Co-orientador: **Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso**

Tese apresentada ao Departamento de Física da
Universidade Estadual de Maringá, como requisito
parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

Dedico a minha

preciosa família:

Jorge, Shirley e Joyce.

*Direi do Senhor:
Ele é o meu Deus, o meu refúgio, a
minha fortaleza, e nele confiarei.*

Salmo 91:2

Agradecimentos

A Deus por me abençoar durante toda minha vida;

Aos meus pais pela educação, cuidados e principalmente pela confiança incondicional;

A minha irmã (Idi..), maluquinha que só ela, mas a melhor irmã que eu poderia ter;

Ao meu Imo por fazer o possível e o impossível;

Ao Professor Malacarne pela dedicação e paciência durante a orientação deste trabalho;

Ao Professor Mauro pela orientação que me ajudou a crescer e amadurecer durante estes 7 anos de convivência;

Ao Professor Medina por sempre arranjar tempo para me ouvir, desde as sandices dos finais de tarde até os angustiantes momentos de escolha;

Aos professores Pedreira, Bento e Jurandir por toda a paciência do mundo em tentarem me explicar o inexplicável e por incentivarem durante todo o curso;

Aos amigos que guardo do lado esquerdo do peito Manoel, Liz, Gisele, Vanessa, Lie, Érica, Josiane e Andressão, que são parte da minha família do coração;

Aos amigos que guardo do lado direito do peito Roselão, Ivan, Giselão, Yednak, e Alcir (Moacir, Altair..) por compartilharem comigo todos os momentos de angústia e insanidade coletiva que nos cercaram durante o doutorado;

A minha tia Linda não só no nome, mas também no coração e minha querida amiga Theresa que tanto me cederam seus ouvidos e abraços;

Ao pessoal da velha guarda: Fran e Alysson Steidrochi Pedromacher, Nelson, Sabrina e Maeda por não me deixarem envelhecer sozinha;

Ao Mister Marcos Paulo (teórico – experimental) que conciliou minha difícil relação com o mathematica;

Ao pessoal do GEF, em especial: Marcinho, RRRRony, Carioca, Irmão (Gustavo), Sinho, Otávio Jaca e Aninha, sem vocês tudo teria sido muito monótono!

Aos meus amigos “Pudim” e “Quindim”, companheiros que mostraram como é realmente fazer ciência;

Aos funcionários do DFI e, em especial, à Akiqinho e Lúcia, pela dedicação;

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

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho apresentamos a técnica de espelho térmico resolvido no tempo para estudo das propriedades físicas de materiais sólidos. Desenvolvemos um modelo completo para a descrição do perfil de temperatura e da respectiva deformação termoelástica induzida por um feixe de excitação com perfil Gaussiano.

Quando o feixe laser de excitação incide na superfície do material, provoca um gradiente de temperatura e uma conseqüente deformação superficial da ordem de poucos nanômetros. O perfil de temperatura e deformação na superfície da amostra são descritas por meio da solução da equação de difusão de calor e da equação termoelástica, respectivamente.

A deformação induzida na amostra atua como um espelho côncavo ou convexo para um segundo feixe laser, denominado feixe de prova, incidente na amostra. Este feixe é então refletido pela superfície deformada e, se propaga até um detector, o qual monitora a variação da intensidade com o tempo. A propagação do feixe de prova é tratada por meio da teoria de difração de Fresnel. Com a expressão de intensidade em função do tempo e o respectivo ajuste com o modelo teórico podemos obter propriedades ópticas, térmicas e mecânicas do material.

O modelo teórico proposto para o espelho térmico chamado de Modelo da Lei de Beer (BLM), é uma expressão semi-analítica escrita em termos de uma integral numérica, resultando em complexas interações matemáticas. Para simplificar os cálculos são propostos dois modelos que equivalem a aproximações para o modelo da Lei de Beer, no limite para altos e baixos valores do coeficiente de absorção óptica, os quais denominamos de modelo para alta absorção (HAM) e para baixa absorção (LAM), respectivamente.

A influência dos parâmetros experimentais bem como a aplicação dos três modelos para materiais sólidos de diferentes valores de absorção óptica, são discutidos. Os resultados obtidos são comparados com os valores obtidos na literatura por meio de outras técnicas, e mostraram estar em boa concordância dentro do erro experimental, evidenciando que a técnica de espelho térmico pode ser utilizada para caracterização de materiais sólidos.

Abstract

A general and complete theoretical model of the time-resolved thermal mirror method for the measurement of thermo-optical-mechanical properties of solid materials is developed. The experimental apparatus is based on two Gaussian profile lasers beam, with different radii, incident on the material surface. An excitation beam induces a temperature gradient on the sample and consequent surface deformation in order of a few nanometers. The temperature and the deformation profile on the surface are derived by the solutions of the heat diffusion and the thermoelastic equation, respectively.

A second laser beam is reflected by the deformed surface which its intensity center at the detector is monitored by a photo-detector and calculated using the Fresnel diffraction theory. This reflected time-resolved signal provides the foregoing properties.

The thermal mirror theoretical model called Beer's Law Model (BLM) is a numeric expression with a complex mathematic interactions. To simplify the calculations, two simplified models that correspond to the BLM in high optical absorption limit, High Absorption Model (HAM), and in low optical absorption limit, Low Absorption Model (LAM), are showed.

The influence of experimental parameters, as well as, the three thermal mirror models application in solid materials with different optical absorption are discussed through experimental measurements using transparent samples (LSCAS glasses doped with neodymium and titanium) and opaque sample (manganese metal).

The thermal diffusivity is obtained by the thermal mirror method is in good agreement with the values from the thermal lens spectroscopy. This result shows that the thermal mirror can be used an useful method for solid material characterization.

Sumário

Agradecimentos	5
Resumo	7
Abstract	8
Sumário	9
Capítulo1.	11
Introdução	11
Capítulo2.	14
Considerações Gerais	14
2.1. Fenômeno Fototérmico	14
2.2. Feixes Gaussianos	16
2.3. Métodos de detecção para deformação superficial	20
Capítulo3.	28
Desenvolvimento do modelo teórico para o Espelho Térmico.....	28
3.1. Perfil de Temperatura	28
3.2. Perfil de deformação.....	47
3.3. Diferença de Fase	65
3.4. Propagação do Feixe de Prova	68
Capítulo4.	80
Amostras e Montagens Experimentais.....	80
4.1. Amostras.....	80
4.2. Espectroscopia de Lente Térmica	84
4.3. Determinação dos Parâmetros Geométricos para as Técnicas de Espelho Térmico e Lente Térmica	86
4.4. Arranjo Experimental para a Técnica de Espelho Térmico	91
4.5. Arranjo Experimental para Técnica de Lente Térmica	94
Capítulo5.	96
Aplicações Experimentais	96
5.1. Modelo LAM aplicado na amostra de vidro LSCAS dopado com 2% Nd ₂ O ₃	97
5.2. Modelo BLM aplicado em amostras de vidro LSCAS dopados com 2.5% de TiO ₂	103

5.3. Modelo HAM Aplicado a Amostra de Manganês Metálico	106
Capítulo6.	109
Conclusão	109
Apêndice	111
<i>A. Espectroscopia de Lente Térmica</i>	111
A.1. Perfil de Temperatura.....	113
A.2. Determinação da Variação do Caminho Óptico do Feixe de Prova (ds/dT)	115
A.3. Diferença de Fase	116
A.4. Propagação do Feixe de Prova	117
Referências	120

Capítulo 1.

Introdução

Durante a interação da radiação eletromagnética com a matéria, a radiação pode ser refletida, transmitida, absorvida e/ ou espalhada, ainda podendo ocorrer processos, tais como luminescência (absorção e emissão) e reações fotoquímicas.

Após ser absorvida a energia eletromagnética pode ser convertida em calor induzindo mudança de temperatura, bem como a variação dos parâmetros termodinâmicos ou ópticos, como o índice de refração do meio [1, 2].

Uma diversidade de técnicas aplicam diretamente esse conceito de interação, monitorando o fenômeno de absorção da energia luminosa e conversão em energia térmica, chamados de fenômenos fototérmicos. Tais fenômenos baseiam-se no processo de mudança do estado térmico do material mediante uma foto-indução.

O precursor do efeito fototérmico foi o efeito fotoacústico, descoberto por Alexander Graham Bell em 1880 no seu trabalho do fonofone, que por limitações práticas, como o uso do próprio ouvido como detector, tornou-se apenas uma curiosidade científica [3]. Rosencwaig e Gersho desenvolveram o modelo teórico da Espectroscopia Fotoacústica em sólidos [4] por meio da espectroscopia em sólidos, contribuindo assim para ampliar a aplicação dos métodos baseados nos fenômenos fototérmicos.

O desenvolvimento do laser na década de 60 se tornou o grande responsável pela aplicação com êxito da espectroscopia fototérmica. Sendo amplamente utilizado por ser uma fonte de luz para excitação que produz uma região bem definida de aquecimento, essencial para as técnicas fototérmicas. A escolha do laser é determinada pela potência necessária para produzir o aquecimento adequado.

Em 1964, Gordon e colaboradores observaram o efeito de divergência e/ou convergência de um feixe laser ao atravessar uma amostra líquida colocada dentro da cavidade de um laser a gás [5]. Este fenômeno fototérmico foi denominado de lente térmica, produzido pelo calor induzido por um feixe laser de perfil gaussiano. A espectroscopia de lente térmica marcou a trajetória da evolução dos métodos fototérmicos como sendo uma das técnicas para detectar a energia térmica produzida por transições não-radiativas [1].

Durante as últimas décadas, as técnicas fototérmicas têm sido amplamente utilizadas em áreas como a Física, Química e Biologia, sendo consideradas técnicas que permitem o estudo de amostras orgânicas e inorgânicas, mesmo quando as mesmas são altamente transparentes.

Nos materiais orgânicos técnicas fototérmicas têm sido aplicadas, por exemplo, para estudo de processos que ocorrem na escala de poucos microsegundos como no caso de reações fotoquímicas [1, 6]. E nos inorgânicos, por exemplo, em vidros, têm sido amplamente utilizados na caracterização das propriedades térmicas e ópticas [7-12].

Durante a formação de um fenômeno fototérmico em material sólido, quando um feixe luminoso incide em sua superfície, pode causar uma deformação superficial, isto porque parte da energia absorvida é convertida em calor resultando em uma expansão local no material.

A deflexão fototérmica (DF) é um método fototérmico que pode ser empregado na detecção da deformação, bem como para a caracterização de materiais sólidos [3, 13-17].

A técnica consiste basicamente em um feixe laser para excitação da amostra e outro para monitorar a deformação, chamado de feixe de prova, focado e de diâmetro menor que o do feixe de excitação. O feixe de prova sofre uma deflexão ao atingir a superfície deformada, sendo posteriormente detectado por um sensor de posição ou um interferômetro [3, 16]. Neste sistema o alinhamento em relação à posição dos dois feixes torna-se bastante crítico.

Este trabalho tem como objetivo propor um método fototérmico também baseado na análise das deformações superficiais de materiais sólidos, contendo aspectos experimentais e teóricos. Obtemos desde uma solução para o problema de alinhamento entre os feixes até um modelo teórico que trata o

fenômeno fototérmico associado à temperatura e a conseqüente mudança de aspectos mecânicos da superfície do material. Esta técnica é conhecida como espelho térmico (ET).

Podemos dividir este trabalho em três partes. Primeiramente, faremos considerações gerais sobre o fenômeno fototérmico e feixes gaussianos, peças fundamentais para o desenvolvimento do modelo teórico do espelho térmico. Seguindo, fazemos uma breve apresentação de técnicas fototérmicas baseadas no estudo da deformação superficial, com o intuito de demonstrar as diferenças entre estas e o espelho térmico, quanto ao arranjo experimental simplificado e o tratamento teórico do efeito.

Na segunda parte mostraremos o tratamento matemático para o efeito de espelho térmico, que buscou considerar as possíveis causas e conseqüências da deformação superficial do material. Desde a apresentação do perfil de temperatura e deformação, a mudança de fase do feixe refletido pela superfície deformada, e por fim obtendo uma equação para ajuste dos dados experimentais.

Um fato de suma importância neste trabalho é a aplicação do modelo teórico para materiais com qualquer valor de coeficiente de absorção óptica, incluindo materiais opacos que podem atingir valores maiores que 10^5m^{-1} , como veremos para o caso do metal. Nesta etapa apresentaremos simulações para o modelo teórico do espelho térmico o qual dividimos em três casos: o modelo completo chamado de *Beer's Law Model* (BLM), a aproximação do BLM para baixas absorções, o *Low Absorption Model* (LAM) e a aproximação do BLM para altas absorções chamado de *High Absorption Model* (HAM).

Na terceira parte são apresentadas algumas aplicações experimentais para constatação da validade do modelo teórico do espelho térmico em materiais sólidos com diferentes valores do coeficiente de absorção óptica. Os materiais utilizados foram: o vidro LSCAS dopado com 2% de Nd_2O_3 ($\sim 100\text{m}^{-1}$), dopado com 2.5% de TiO_2 ($\sim 500\text{m}^{-1}$) e o manganês metálico ($\sim 10^8\text{m}^{-1}$). Estes materiais foram escolhidos por abrangerem um grande intervalo de valores para a absorção óptica. Para as amostras de vidros os resultados obtidos foram comparados aos obtidos por lente térmica, técnica que foi realizada conjuntamente com o espelho térmico.

Capítulo 2.

Considerações Gerais

Neste capítulo são apresentadas algumas considerações sobre fenômenos fototérmicos, feixes gaussianos e alguns métodos de detecção para deformação superficial. Fatores estes, que são de grande importância para o entendimento do método de espelho térmico.

2.1. Fenômeno Fototérmico

Efeitos fototérmicos são gerados quando um feixe luminoso incide no material, sendo parte da energia luminosa absorvida e convertida em calor [18]. Esta geração de energia térmica pode ocorrer a partir de diversos processos de decaimento, podendo ser radiativos e não radiativos, como indicados na Figura 2.1.

Os processos de decaimento não térmicos (fluorescência, fosforescência, efeitos fotoquímicos e fotovoltaicos, etc.) podem contribuir para a geração de calor, de tal forma que as contribuições térmicas e não térmicas se somam produzindo calor na amostra [18].

O aquecimento fototérmico pode ser produzido com o uso de lasers, lâmpadas de arco xenônio ou outras fontes intensas de luz. Essas fontes luminosas são usadas devido a algumas razões, tais como [18]:

- O aquecimento fototérmico pode possibilitar métodos sensíveis por detecção de absorção óptica em materiais;
- Informações provenientes dos mecanismos de relaxação podem ser obtidas;
- Aquecimentos muito localizados ou muito rápidos podem ser buscados para a obtenção de novas medidas ou produzir novos efeitos. O aquecimento fototérmico pode resultar em muitos efeitos distintos na amostra, sendo que a

forma de detecção está vinculada aos mecanismos de decaimento. Alguns desses efeitos são mostrados na Figura 2.2.

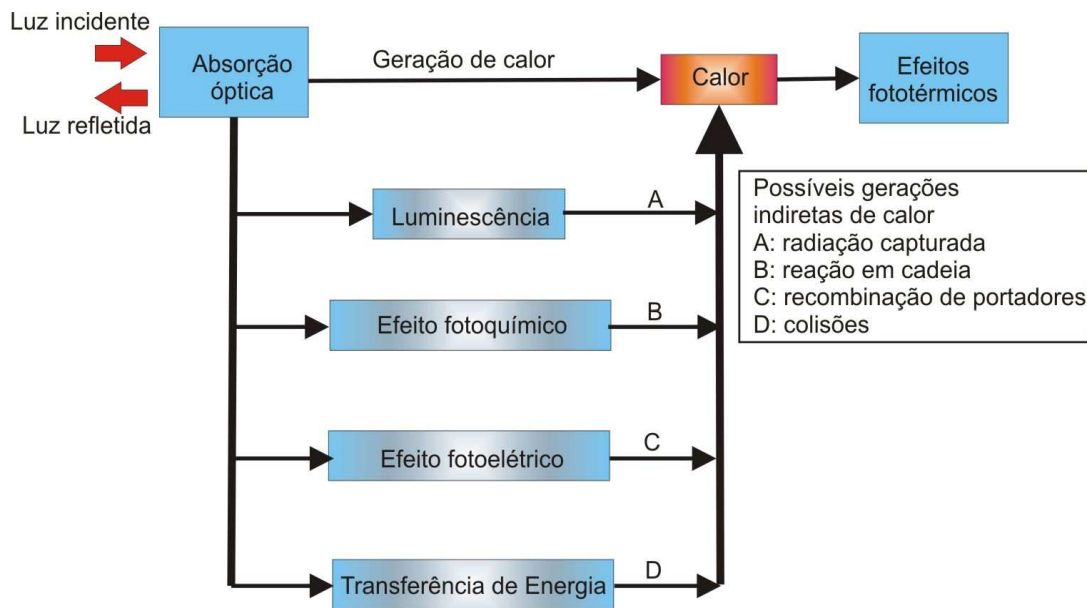


Figura 2.1: Processos de geração de calor na amostra[19].

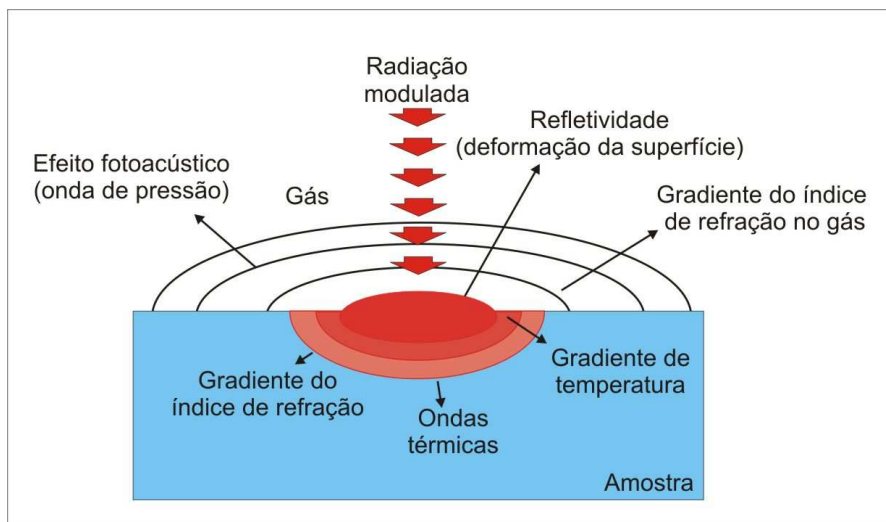


Figura 2.2: Alguns efeitos comuns ao aquecimento fototérmico, devido à excitação por uma fonte de luz modulada, que podem ser usados para detectar a energia de absorção óptica por relaxação térmica [19].

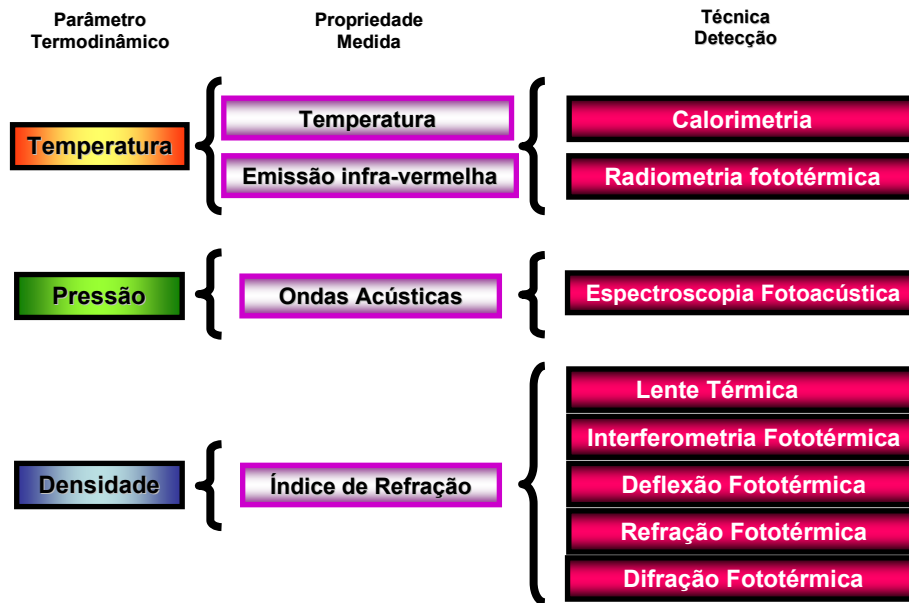


Figura 2.3: Técnicas fototérmicas de detecção para medir diferentes propriedades de materiais em meio a um fenômeno fototérmico.

Cada um desses efeitos gera uma ou mais técnicas de detecção fototérmica. No caso da fotoacústica, o sistema de detecção pode estar em contato direto com a amostra, assim como na piezelétrica [2] e na fotopiroelétrica.

Há outras técnicas em que o sistema de detecção não está em contato direto com a amostra, como é o caso das técnicas como a lente térmica, o efeito miragem, a espectroscopia de microondas, o deslocamento superficial fototérmico, etc. Algumas delas estão dispostas em um esquema na Figura 2.3, onde temos o parâmetro que sofre a mudança durante o fenômeno fototérmico, o parâmetro que podemos medir devido à mudança e a técnica para a detecção associada.

2.2. Feixes Gaussianos

Aqui faremos um breve comentário a respeito das características de feixes gaussianos, uma vez que o laser é a ferramenta imprescindível neste trabalho. E também para facilitar o entendimento dos próximos capítulos, quanto à nomenclatura e os parâmetros geométricos para o feixe gaussiano no

modo TEM_{00} . A Figura 2.4 mostra um feixe gaussiano (modo TEM_{00}) e outros modos.

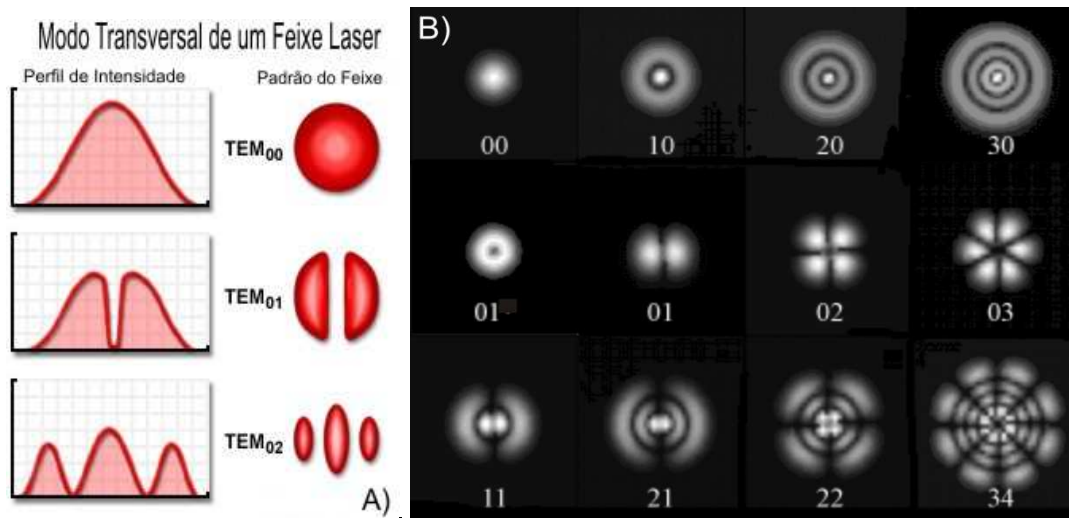


Figura 2.4: A) Perfil de intensidade e padrão de um feixe gaussiano (modo TEM_{00}) e nos modos TEM_{01} e TEM_{02} [20]. B) Padrões para os modos de propagação de um feixe laser [21].

A distribuição da intensidade de um laser dito gaussiano, em qualquer plano transversal é uma função Gaussiana cilíndricamente simétrica. Tal distribuição para um feixe com potência P_0 pode ser descrita por [22] :

$$I(r, z) = \frac{2P_0}{\pi[\omega(z)]^2} e^{-\frac{2r^2}{[\omega(z)]^2}} \quad (2.1)$$

Sendo $\omega(z)$ o raio a uma distância a partir do eixo do feixe onde a intensidade cai de $1/e^2$ ($\sim 13.5\%$) de seu valor máximo. As frações da potência total de um feixe gaussiano que estão contidas na abertura radial de $r = \omega_0$, $r = 1,5\omega_0$, e $r = 2\omega_0$ são iguais a 86,5%, 98,9% e 99,9%, respectivamente [22].

Feixes gaussianos são aproximações paraxiais para a equação de onda, ou seja, quando sua divergência é considerada relativamente pequena a aproximação ocorre com a omissão de uma derivada de segunda ordem na equação de propagação (obtida das equações de Maxwell), resultando em uma

equação diferencial de primeira ordem da qual pode ser obtida a seguinte solução [23] :

$$U(r, z) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} e^{-\frac{r^2}{[\omega(z)]^2}} \exp\left(-i \left[\kappa z - \arctan \frac{z}{z_c} + \frac{\kappa r^2}{2R(z)} \right]\right) \quad (2.2)$$

A eq. (2.2) é a amplitude complexa do campo elétrico para uma luz monocromática se propagando na direção z . Sendo $|E_0|$ o valor máximo de amplitude e ω_0 o raio do feixe na cintura (na cintura o raio tem seu valor mínimo no plano $z = 0$) e $\kappa = 2\pi/\lambda$ é o número de onda.

$R(z)$ é o raio de curvatura da frente de onda depois de propagar uma distância z do centro da fase, que é dado por:

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi \omega_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right] \quad (2.3)$$

E z_c é a distância confocal que determina a distância na qual o feixe pode se propagar sem divergência significativa. Dentro deste intervalo o feixe tem raio menor ou igual a $\sqrt{2}\omega_0$. z_c é definido matematicamente como:

$$z_c = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad (2.4)$$

Sendo λ é comprimento de onda do feixe.

O raio do feixe varia ao longo de direção de propagação como uma hipérbole, que tem a forma:

$$\omega(z) = \omega_0 \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

$\omega(z)$ cresce gradualmente com z até atingir $\sqrt{2}\omega_0$ em $z = z_c$, e continua crescendo monotonicamente com z (Figura 2.5). Para $z \gg z_c$ podemos dizer

que o raio do feixe tem uma relação linear com z dada por $\omega(z) \approx (\omega_0/z_c)z$. Sendo assim, calculamos a divergência do feixe por meio da expressão [24] :

$$\theta_0 = \frac{d\omega(z)}{dz} = \frac{\omega_0}{z_c} = \frac{\lambda}{\pi\omega_0} \quad (2.6)$$

Podemos dizer que para $z \gg z_c$ o raio do feixe cresce linearmente com z fazendo um cone de ângulo θ_0 .

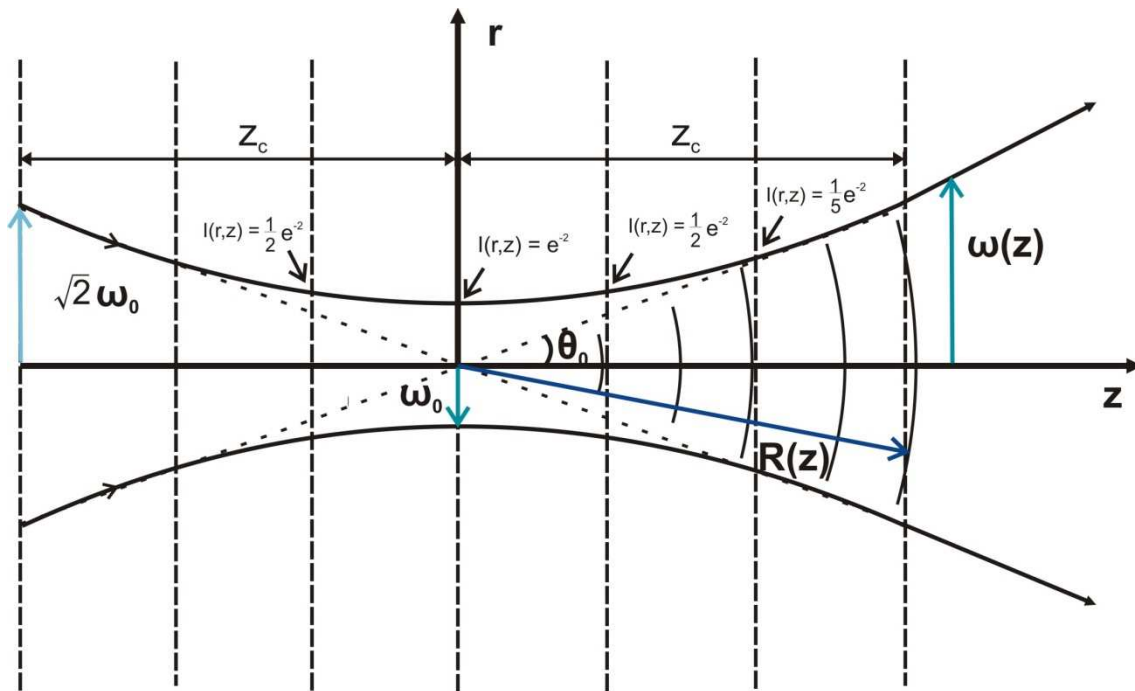


Figura 2.5: Distribuição da amplitude para um feixe gaussiano com indicações da intensidade $I(r,z)$ ao longo do eixo de propagação z . ω_0 é o raio do feixe na cintura, z_c é a distância confocal, $R(z)$ é o raio de curvatura, $\omega(z)$ é o raio em qualquer posição ao longo de z e θ_0 é a divergência do feixe.

As frentes das ondas são aproximadamente planas em regiões próximas à cintura do feixe, e gradualmente vão tornando-se esféricas longe da cintura. À medida que se distanciam crescem em ambas as direções [25].

2.3. Métodos de detecção para deformação superficial

Podemos dizer que os métodos fototérmicos sejam mais sensíveis à absorção óptica do que os métodos de transmissão, por amplificar significativamente o contraste do sinal óptico medido, dependendo das propriedades térmicas e ópticas da amostra, da potência da fonte de luz usada para excitá-la, bem como dos parâmetros geométricos do sistema.

A técnica fototérmica conhecida como deflexão fototérmica, utiliza dois lasers como fonte de luz, um para excitação e o outro para “provar”, ou seja, monitorar o efeito induzido no material, ambos focados em sua superfície. Tal técnica pode ser utilizada para análise de materiais sólidos, líquidos ou gasosos.

A amostra pode absorver parte da radiação, aquecendo o gás ou o líquido depositado sobre sua superfície, e assim induzindo uma deflexão, ou seja, um desvio do feixe de prova devido à variação de temperatura da superfície.

Para estudo de materiais sólidos é necessário que o líquido ou gás depositado sobre sua superfície tenha propriedades conhecidas para que se possa avaliar o efeito do aquecimento gerado na amostra.

O ângulo de desvio do feixe de prova está relacionado com a variação do índice de refração gerado na superfície da amostra devido ao aquecimento. Este desvio é detectado por um sensor de posição, que permite quantificar a deflexão do feixe. A detecção também pode ser feita por meio de um interferômetro [26].

Este efeito é conhecido como efeito miragem, demonstrado por Boccara e colaboradores em 1979 [27]. Um esquema da técnica pode ser visualizado na Figura 2.6. Nesta figura os feixes de excitação e de prova são perpendiculares. Há também montagens para avaliar o efeito miragem em que os feixes são colineares.

As técnicas fototérmicas baseadas na deformação superficial de materiais sólidos são amplamente empregadas para estudo quantitativo e qualitativo das propriedades térmicas e ópticas de materiais sólidos [3, 13-15, 17, 28].

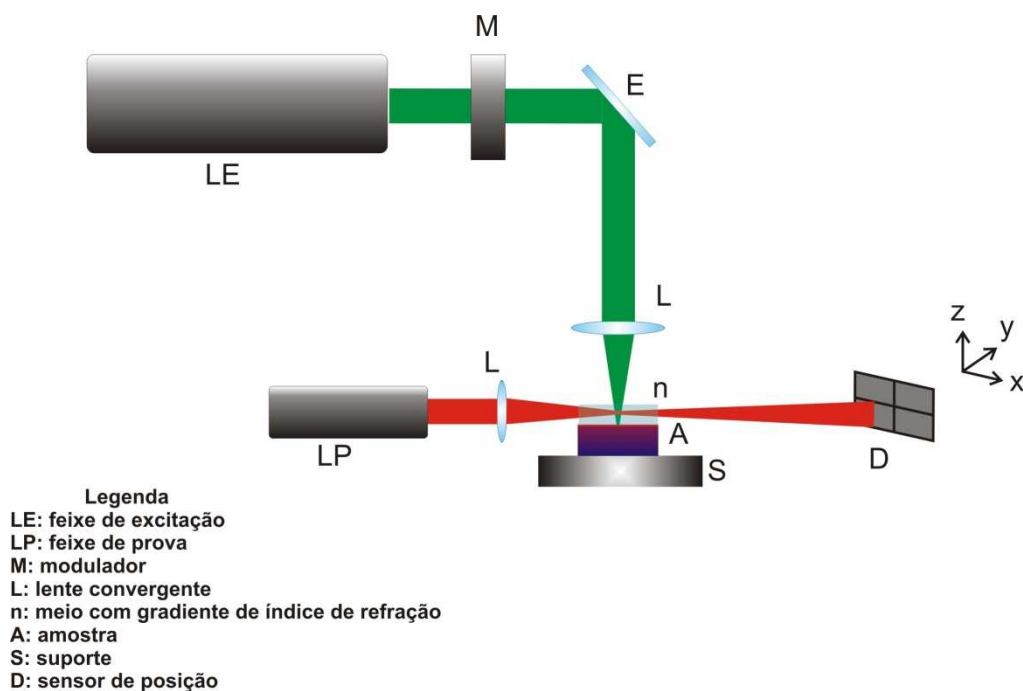


Figura 2.6: Esquema da técnica de deflexão fototérmica (efeito miragem)[3].

Uma técnica que estuda a deformação superficial via efeito fototérmico é o deslocamento fototérmico, também baseado no emprego de lasers, um feixe para excitar a amostra deformando sua superfície e um de prova, ambos focados na superfície. A detecção óptica deste deslocamento pode ser feita por um sensor interferométrico ou de posição. No caso da utilização de um sensor de posição, o sinal detectado é dependente do deslocamento da superfície (u_z) e do ângulo de incidência do feixe de prova.

Uma boa aproximação para este sinal é considerá-lo proporcional a inclinação de deslocamento superficial, du_z/dr . Sendo r a direção radial na amostra, perpendicular à direção de incidência do feixe de excitação. Um esquema da técnica de deslocamento fototérmico pode ser visualizado na Figura 2.7.

Os principais parâmetros que limitam a sensibilidade das medidas de deformação em ambos os casos de detecção (interferométrico e de posição) são, a intensidade do feixe de prova e o ruído espacial. Para maximizar o sinal da deformação é necessário que os feixes de excitação e prova sejam extremamente focalizados na amostra.

O feixe de prova precisa ter menor diâmetro que o de excitação para permitir uma interpretação teórica simplificada do dado experimental. O

aumento da sensibilidade pode ser via a maximização da distância entre a amostra e sensor de posição. O valor máximo para esta distância é determinado pela estabilidade do feixe de prova que precisa ter seu diâmetro menor do que o tamanho do sensor.

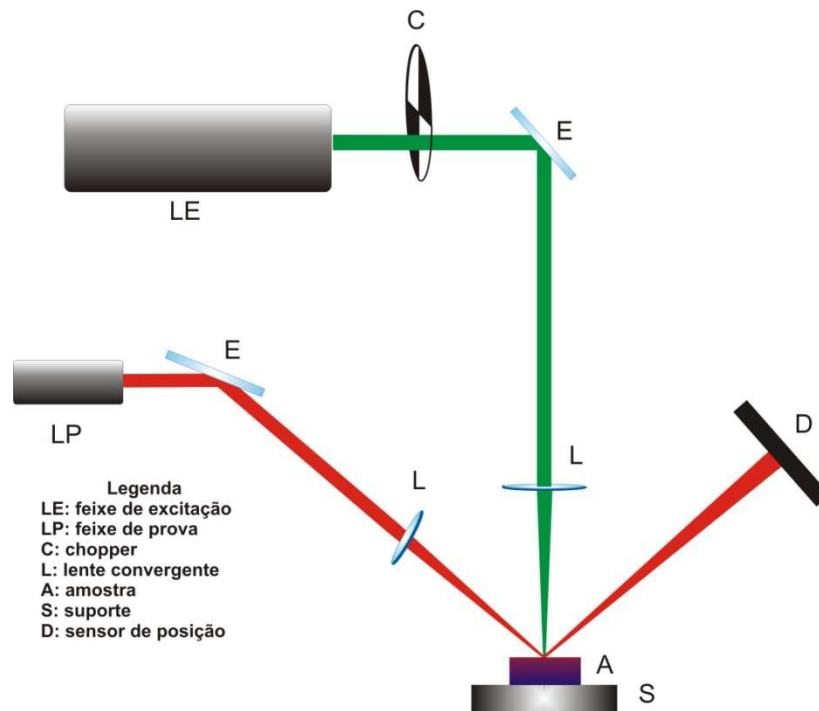


Figura 2.7: Esquema da técnica de deslocamento fototérmico utilizando um sensor de posição[3] .

A técnica de espelho térmico tem sido aperfeiçoada em nosso grupo de pesquisa (Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos - GEFF), e vem se enquadrando como uma técnica fototérmica versátil para caracterização de materiais sólidos, não somente transparentes como também opacos, o que engloba um vasto campo de materiais com altos e baixos valores de absorção óptica [29, 30].

O espelho térmico tem como referência alguns trabalhos já existentes que analisam a deformação superficial em materiais sólidos, via efeito fototérmico. A seguir, vamos apresentar comentários sobre alguns destes trabalhos.

Em 1990, Kuo e Munidasa [15] publicaram o primeiro trabalho utilizando um feixe de prova mais largo e não focado para detectar a deformação

fototérmica, facilitando assim o alinhamento entre os feixes. O feixe de excitação foi focado para ter um diâmetro da ordem de $15\mu\text{m}$ e o de prova com aproximadamente $800\mu\text{m}$ para ser maior do que a deformação da superfície.

A técnica foi baseada em método interferométrico. O feixe de excitação incidente na amostra foi empregado para deformar a superfície. O feixe de prova incide na superfície deformada e na não deformada do material, fazendo com que parte deste feixe tenha sua frente de onda distorcida devido à deformação e a outra parte não sofre distorção e estas se superpõem. Assim, depois de refletido o feixe de prova, evidencia a formação de uma figura de interferência. O sinal de interferência no detector é dependente da altura da deformação superficial e do coeficiente de reflexão conforme mostra a Figura 2.8. Neste caso, as equações termoelásticas não foram consideradas, somente a altura da deformação.

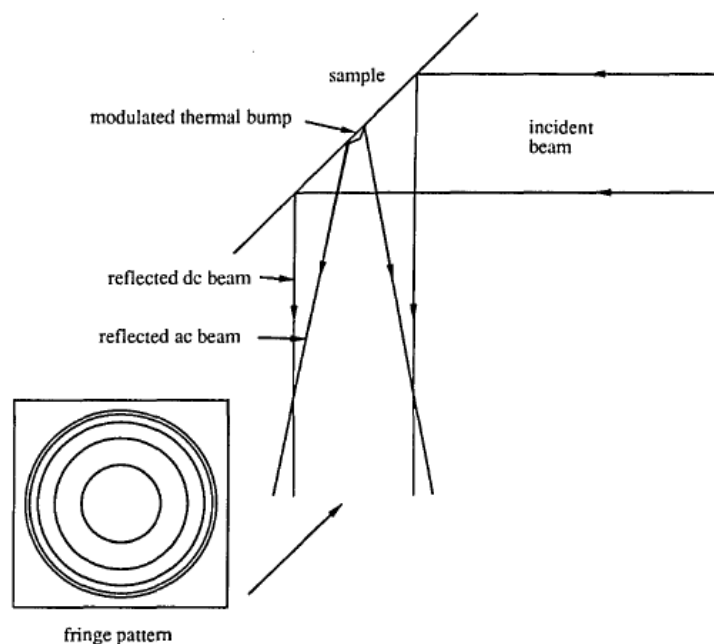


Figura 2.8: Propagação do feixe de prova refletido pela superfície da amostra, no detalhe o padrão de franjas obtidas entre as ondas afetadas e não afetadas pela deformação da superfície da amostra [15].

No modelo teórico é considerado que o perfil de distribuição da temperatura tem o mesmo raio que a superfície deformada. O trabalho ainda considera a propagação dos feixes de comportamento gaussiano facilitando assim os cálculos de difração. A limitação da técnica está no conceito de

interferência empregado, pois o tamanho do feixe de prova tem que ser aparentemente maior do a que área termicamente deformada [31].

Em 1992, Saito e colaboradores [32] desenvolvem a técnica chamada divergência fototérmica (PTD), também com feixe de prova não focado e sob a condição de ter tamanho maior do que o feixe de excitação na amostra. Neste trabalho os feixes são gaussianos, sendo a deformação na superfície também considerada de forma gaussiana. Desta forma o perfil espacial da deformação superficial é descrita por uma equação gaussiana, na qual se determina a altura da deformação (δ), conforme mostra a Figura 2.9. Porém os autores já trazem um apêndice no trabalho com um tratamento mais rigoroso para a deformação, levando em consideração termos de tensão.

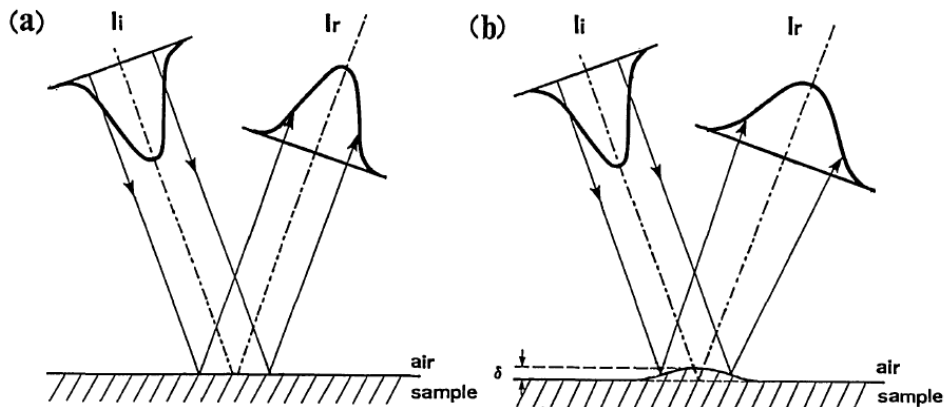


Figura 2.9: Esquema da incidência e reflexão dos feixes gaussianos de prova antes (figura a) e depois (figura b) da deformação, (δ), na superfície da amostra. A incidência é quase normal [32].

O sinal de PTD é obtido por meio da subtração entre a intensidade do feixe refletido pela superfície, antes e depois de ser excitada. A distribuição espacial do feixe refletido pela superfície não deformada é considerada igual ao incidente. Depois de excitar a amostra com um feixe modulado e monocromático, o feixe de prova incidente é diferente do refletido devido à expansão da superfície que causa uma divergência espacial no feixe refletido.

Outro trabalho relevante é o desenvolvido por Wu [31] em 1996. Wu mostrou que a técnica de lente térmica na superfície (STL) é tão sensível quanto à espectroscopia fototérmica de deflexão (PDS), contando com alinhamento óptico menos crítico, ilustrado na Figura 2.10. Em ambas as

técnicas há um feixe de excitação incidente na amostra que provoca deformação na superfície e um de prova que é refletido pela superfície deformada e posteriormente detectado.

A vantagem que os autores mencionam em relação a PDS, é que na PDS o feixe de prova é focado na amostra sendo seu tamanho muito pequeno em relação à dimensão lateral da superfície deformada. Já na STL o feixe de prova também é focado, porém é no mínimo do mesmo tamanho ou maior do que toda a dimensão da superfície deformada.

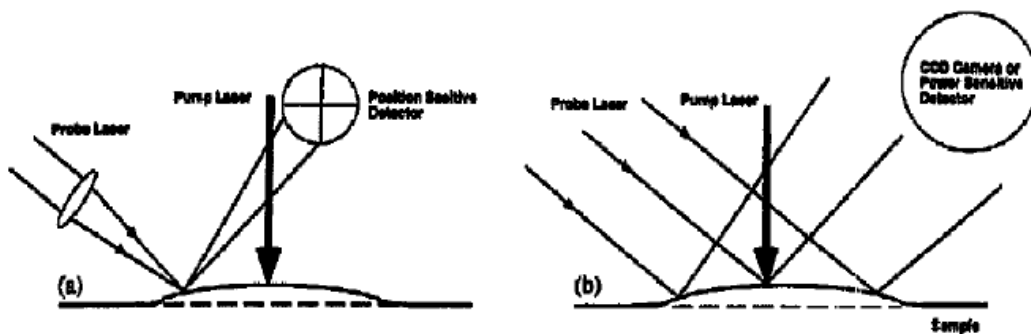


Figura 2.10: Esquema de detecção da superfície deformada por processo fototérmico utilizando PDS (a) e STL (b) [31].

Assim, a superfície deformada atua como um espelho não esférico distorcendo a frente de onda do feixe refletido. No desenvolvimento teórico do trabalho é apresentada uma expressão para o campo elétrico do feixe de prova refletido no detector em função da altura da deformação térmica na superfície, assumindo que sua forma seja gaussiana, porém com uma distorção na fase.

O trabalho de Li, 1991, [16] contribuiu de maneira significativa para o desenvolvimento do modelo teórico do método de espelho térmico.

Li apresenta o modelo teórico tridimensional para deformação fototérmica pulsada (PPTD), sendo o feixe de excitação pulsado (Figura 2.11). Em seu trabalho, Li mostra as soluções numéricas para as equações de condução de calor e termoelástica. Considerando que a deformação da superfície ocorre num curto intervalo de tempo, e que o acoplamento termoelástico é um processo quase-estático, ou seja, os termos de inércia da equação termoelástica podem ser desprezados (suposição de Duhamel).

Em seu trabalho, Li utiliza um feixe de excitação e um de prova, ambos de perfil de intensidade gaussiana. O laser de prova é focado na amostra e seu

diâmetro é de tamanho menor que a dimensão lateral da amostra. Apesar de o alinhamento ser mais crítico do que os descritos anteriormente, Li obtém boa concordância entre seu modelo teórico, para estudar a deformação superficial de materiais sólidos, e seus resultados experimentais.

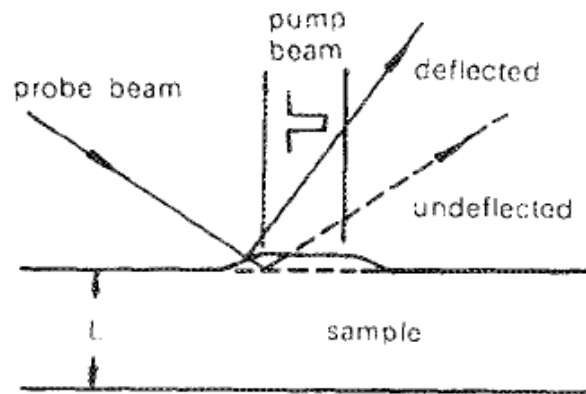


Figura 2.11: Esquema do efeito de PPTD [16].

Feito este breve comentário sobre alguns trabalhos que envolvem o estudo em superfícies deformadas por aquecimento via laser, vamos retornar ao nosso trabalho.

Baseado no efeito fototérmico, o efeito de espelho térmico ocorre quando um feixe de excitação incide focado em um material sólido, e parte da sua energia é convertida em calor, resultando em uma expansão e conseqüente deformação local em sua superfície, mostrado na Figura 2.12.

Tal deformação atua de forma similar a um espelho. Um segundo feixe, de prova, atinge a deformação da superfície sendo então refletido e tem sua frente de onda distorcida causando uma alteração em sua fase. Dependendo da natureza do material sólido há a formação de um espelho térmico côncavo ou convexo na superfície da amostra, divergindo ou convergindo o feixe de prova, respectivamente, conforme ilustra a Figura 2.13.

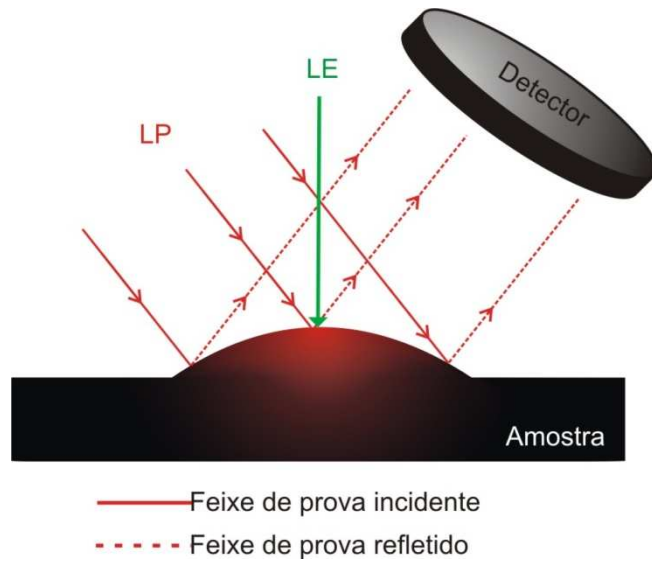


Figura 2.12: Ilustração da formação do efeito de espelho térmico devido à incidência do feixe de excitação (LE). O feixe de prova (LP) monitora este efeito sendo refletido pela superfície deformada da amostra.

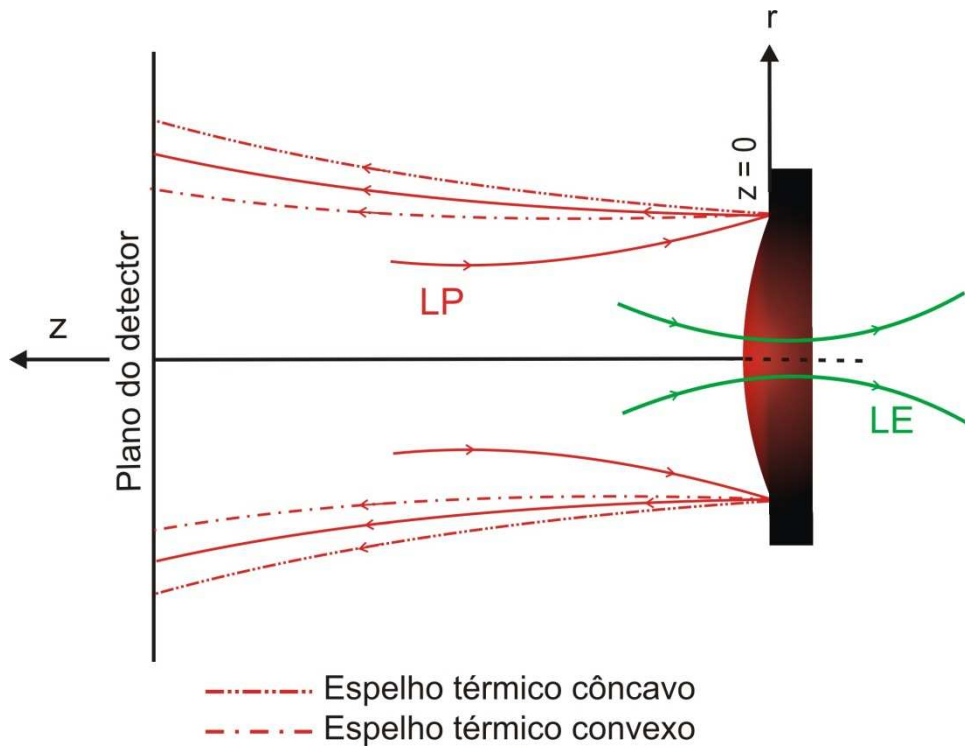


Figura 2.13: Formação de espelho térmico na superfície da amostra, mostrando a divergência ou convergência do feixe de prova.

Capítulo3.

Desenvolvimento do modelo teórico para o Espelho Térmico

Neste capítulo é apresentado o desenvolvimento do modelo teórico para o método de espelho térmico. Iniciando com o cálculo do perfil de temperatura e de deformação na amostra, desde a superfície e a contribuição de regiões ao longo de sua espessura, seguido da descrição da diferença de fase induzida na frente do feixe de prova refletido pela superfície deformada e a obtenção do sinal transiente do espelho térmico.

3.1. Perfil de Temperatura

O efeito na deformação superficial é resultado da variação da temperatura numa região próxima da superfície, de forma que podemos considerar, para efeito de simplicidade matemática, para amostras não muito finas como um meio semi-infinito.

Considerando o sistema em coordenada cilíndricas, o perfil de temperatura dentro de uma amostra semi-infinita, é descrito como a solução da equação diferencial de condução de calor [29, 33]. Tal equação dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t} T(r, z, t) - \frac{k}{c\rho} \nabla^2 T(r, z, t) = Q(r, z) \quad (3.1)$$

Sendo k , c e ρ condutividade térmica, calor específico e densidade de massa, respectivamente. Determinamos $z = 0$ como sendo a superfície da amostra, como mostrado no esquema da Figura 3.1.

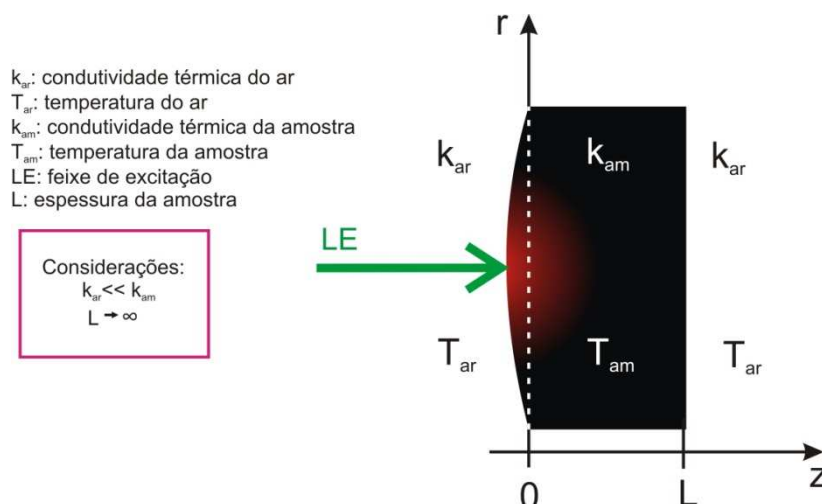


Figura 3.1: Sistemas de coordenada adotado para resolver a equação de diferencial de condução de calor.

As condições iniciais e de contorno são descritas por:

$$\left. \begin{aligned}
 T(r, z, 0) &= 0 \\
 T(\infty, z, t) &= 0 \\
 \frac{\partial}{\partial z} T(r, z, t) \Big|_{z=0} &= 0
 \end{aligned} \right\} \quad (3.2)$$

O fluxo de calor na interface amostra-ar pode ser considerado nulo, desde que a condutividade térmica do ar seja muito menor do que a da amostra [29].

O termo de fonte, $Q(r, z)$, calor induzido pela absorção parcial do feixe de excitação na amostra, para um laser de perfil gaussiano é:

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

Com

$$Q_0 = \frac{2P_e A_e}{\rho c \pi \omega_{0e}^2} \varphi, \quad (3.4)$$

Sendo $Q(z)$ a dependência do termo de fonte em z , que analisaremos detalhadamente mais adiante, A_e o coeficiente de absorção óptica no comprimento de onda do feixe de excitação, P_e a potência do laser de excitação, ω_{0e} seu o raio na cintura e φ a fração de energia convertida em calor. Em materiais luminescentes, parte da energia do feixe de excitação (hc/λ_{ex}) é absorvida e convertida em calor e parte convertida em luz, gerando emissão com energia média $hc/\langle\lambda_{em}\rangle$, neste caso φ é dada por [11]:

$$\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda_{ex}}{\langle\lambda_{em}\rangle} \quad (3.5)$$

η é a eficiência quântica de luminescência, λ_{ex} é comprimento de onda excitação e $\langle\lambda_{em}\rangle$ é comprimento de onda médio da emissão de luminescência. Quando $\eta = 0$, significa que toda a energia absorvida foi convertida em calor.

Retornando à equação de condução de calor, para obter a solução $T(r,z,t)$ utilizaremos o método de transformadas. Este método consiste basicamente, em obter uma outra equação mais simples, resolver esta nova equação e então calcular a transformada inversa da solução da equação transformada, obtendo assim a solução original.

Foram utilizadas as transformadas de Laplace, Fourier cosseno e de Hankel. A aplicação de Laplace é geralmente com relação ao tempo, a de Fourier cosseno foi utilizada por satisfazer as condições de contorno na superfície ($z = 0$). E a transformada de Hankel é apropriada ao nosso sistema devido à simetria radial, visto que o operador derivativo se transforma em uma constante no espaço de Hankel.

A transformada de Laplace é dada por:

$$F(s) = L[f(t)] = \int_{\infty}^0 e^{-st} f(t) dt \quad (3.6)$$

Assim aplicando a transformada de Laplace em ambos os membros da equação (3.1), obtendo:

$$sT(r, z, s) - \frac{k}{c\rho} \nabla^2 T(r, z, s) = \frac{Q(r, z)}{s} \quad (3.7)$$

No sistema de coordenadas cilíndrica o laplaciano pode ser escrito como:

$$\nabla^2 = \nabla_r^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + r^{-1} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (3.8)$$

Substituindo (3.8) em (3.7),

$$sT(r, z, s) - \frac{k}{c\rho} \nabla_r^2 T(r, z, s) - \frac{k}{c\rho} \frac{\partial^2}{\partial z^2} [T(r, z, s)] = \frac{Q(r, z)}{s} \quad (3.9)$$

Para continuar buscando a solução para $T(r, z, t)$, aplicamos uma segunda transformada, a de Fourier em cossenos (F_c), de modo a satisfazer as condições de contorno,

$$F_c(\lambda) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty f(z) \cos(\lambda z) dz \quad (3.10)$$

na equação (3.9) temos:

$$F_c \left\{ \frac{\partial^2}{\partial z^2} f(z) \right\} = -\lambda^2 F_c \{f(\lambda)\} - \sqrt{\frac{2}{\pi}} f'(0) \quad (3.11)$$

$$sT(r, \lambda, s) - \frac{k}{c\rho} \nabla_r^2 T(r, \lambda, s) + \frac{k}{c\rho} \lambda^2 T(r, \lambda, s) = \frac{Q(r, \lambda)}{s} \quad (3.12)$$

Com

$$Q(r, \lambda) = Q(r)Q(\lambda) \quad (3.13)$$

$$Q(\lambda) = F_c \{Q(z)\} \quad (3.14)$$

$$Q(r) = Q_0 e^{-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}} \quad (3.15)$$

Aplicando a transformada de Hankel,

$$F(\alpha) = H\{f(r)\} = \int_0^{\infty} f(r) J_0(\alpha r) r dr, \quad (3.16)$$

na equação (3.12) juntamente com a propriedade:

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + r^{-1} \frac{\partial}{\partial r} \right\} f(r) = \int_0^{\infty} (-\alpha^2 F(\alpha)) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha \quad (3.17)$$

Obtemos:

$$s\tilde{T}(\alpha, \lambda, s) + \frac{k}{c\rho} (\alpha^2 + \lambda^2) \tilde{T}(\alpha, \lambda, s) = \frac{Q(\alpha, \lambda)}{s} \quad (3.18)$$

Sendo $\tilde{T}(\alpha, \lambda, s)$ a transformada para de $T(r, z, t)$ e

$$Q(\alpha, \lambda) = Q_0 Q(\lambda) \int_0^{\infty} e^{-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}} J_0(\alpha r) r dr = Q_0 Q(\lambda) \frac{\omega_{0e}^2}{4} e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2 \alpha^2} \quad (3.19)$$

J_0 é a função de Bessel de primeira espécie.

Depois de utilizar três transformações integrais, podemos reescrever a solução $T(r, z, t)$ no espaço de Laplace-Fourier-Hankel como:

$$\tilde{T}(\alpha, \lambda, s) = \frac{Q(\alpha, \lambda)}{s(s + (k/c\rho)(\alpha^2 + \lambda^2))} \quad (3.20)$$

Com

$$Q(\alpha, \lambda) = Q(\alpha)Q(\lambda) \quad (3.21)$$

$$Q(\alpha) = Q_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2 \alpha^2}$$

Agora tomaremos o caminho contrário, que é aplicar as transformadas inversas em $\tilde{T}(\alpha, \lambda, s)$ a fim de obter a $T(r, z, t)$ novamente. Começaremos retornando ao espaço-t, aplicando a transformada inversa de Laplace em (3.20) temos:

$$T(\alpha, \lambda, t) = Q(\alpha, \lambda) \frac{1 - e^{-\frac{k}{\rho c}(\alpha^2 + \lambda^2)t}}{\frac{k}{\rho c}(\alpha^2 + \lambda^2)} . \quad (3.22)$$

Usando que

$$\frac{1 - e^{-\frac{k}{\rho c}(\alpha^2 + \lambda^2)t}}{\frac{k}{\rho c}(\alpha^2 + \lambda^2)} = \int_0^t e^{-\frac{k}{\rho c}(\alpha^2 + \lambda^2)\tau} d\tau , \quad (3.23)$$

podemos escrever $T(\alpha, \lambda, t)$ no espaço de Hankel-Fourier como:

$$T(\alpha, \lambda, t) = \int_0^t Q(\alpha, \lambda) e^{-\frac{k}{\rho c}(\alpha^2 + \lambda^2)\tau} d\tau . \quad (3.24)$$

Agora, na equação (3.24) aplicamos a transformada inversa de Hankel ($H^{-1}\{F(\alpha)\}$), para retornar ao espaço-r:

$$f(r) = H^{-1}\{F(\alpha)\} = \int_0^\infty F(\alpha) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha \quad (3.25)$$

$$T(r, \lambda, t) = Q_0 \int_0^t Q(\lambda) e^{-\frac{\omega_{0e}^2 \lambda^2 2\tau}{8 t_c}} \left(\frac{e^{-\frac{2r^2 / \omega_{0e}^2}{\left(1 + \frac{2\tau}{t_c}\right)}}}{1 + \frac{2\tau}{t_c}} \right) d\tau \quad (3.26)$$

Com $t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}$, denominado tempo característico de formação do espelho térmico e $D = \frac{k}{\rho c}$ ou em termos de t_c , $D = \frac{\omega_{0e}^2}{4t_c}$, chamado de difusividade térmica.

Temos a solução para a equação de condução de calor no espaço r-Fourier-t, então nos resta aplicar a transformada inversa de Fourier em cossenos, $f(z)$, dada por:

$$f(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty F_c(\lambda) \cos(z\lambda) d\lambda \quad (3.27)$$

Antes de aplicarmos a $f(z)$, vamos definir $Q(z)$, para casos limites de valores de A_e tendendo a zero e a infinito:

$$Q(z) \begin{cases} A_e \rightarrow 0, & 1 & \text{Modelo de baixa absorção (LAM)} \\ e^{-A_e z} & & \text{Modelo da Lei de Beer (BLM)} \\ A_e \rightarrow \infty, & \left(\frac{2}{A_e}\right) \delta(z) & \text{Modelo para alta absorção (HAM)} \end{cases} \quad (3.28)$$

O BLM é o modelo completo para estudo da deformação superficial para qualquer valor de A_e , o HAM e o LAM são aproximações para casos limites. Estas aproximações foram feitas a fim de simplificar os cálculos matemáticos que veremos mais adiante.

Definidos $Q(z)$, vamos determinar a solução $T(r, z, t)$ para cada modelo, aplicando $f(z)$ em (3.26):

a) LAM

Calculando $Q(\lambda)$ através da transformada de Fourier em cossenos no caso $A_e \rightarrow 0$ (eq. (3.28)), temos:

$$Q(\lambda) = F_c \{Q(z)\} = F_c \{1\} = \sqrt{2\pi} \delta(\lambda) \quad (3.29)$$

Substituindo (3.29) em (3.26), obtemos:

$$T(r, \lambda, t) = Q_0 \int_0^t \sqrt{2\pi} \delta(\lambda) e^{-\frac{\omega_{0e}^2 \lambda^2 2\tau}{8} \frac{2\tau}{t_c}} \left(\frac{e^{-\frac{2r^2 / \omega_{0e}^2}{\left(1 + \frac{2\tau}{t_c}\right)}}}{\left(1 + \frac{2\tau}{t_c}\right)} \right) d\tau \quad (3.30)$$

Usando a transformada inversa de Fourier em cossenos, dada por:

$$f(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty T(r, \lambda, t) \cos(z\lambda) d\lambda.$$

Temos então que $T(r, z, t)$ será:

$$T(r, z, t) = Q_0 \int_0^t \left(\frac{e^{-\frac{2r^2 / \omega_{0e}^2}{\left(1 + \frac{2\tau}{t_c}\right)}}}{\left(1 + \frac{2\tau}{t_c}\right)} \right) d\tau \quad (3.31)$$

Substituindo $Q_0 = \frac{2P_e A_e}{\rho c \pi \omega_{0e}^2} \varphi$ em (3.31) e chamando $T_0 = \frac{P_e \varphi}{\pi \rho c}$, obtemos:

$$T_{LAM}(r, t) = T_0 \int_0^t \frac{2A_e}{\omega_{0e}^2} e^{\left(\frac{-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1+\frac{2\tau}{t_c}}}{\left(1+\frac{2\tau}{t_c}\right)} \right)} d\tau \quad (3.32)$$

b) HAM

Calculando $Q(\lambda)$ através da transformada de Fourier em cossenos no caso $A_e \rightarrow \infty$ (eq. (3.28)), temos:

$$Q(\lambda) = F_c\{Q(z)\} = F_c\left\{\frac{2}{A_e}\delta(z)\right\} = \frac{2}{A_e\sqrt{2\pi}} \quad (3.33)$$

Substituindo (3.33) em (3.26), obtemos:

$$T(r, \lambda, t) = Q_0 \int_0^t \frac{2}{A_e\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\omega_{0e}^2 \lambda^2 2\tau}{8 t_c}} e^{\left(\frac{-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1+\frac{2\tau}{t_c}}}{\left(1+\frac{2\tau}{t_c}\right)} \right)} d\tau \quad (3.34)$$

Aplicando a transformada inversa de Fourier em cossenos em (3.34), obtemos a $T(r, z, t)$, dada por:

$$T(r, z, t) = Q_0 \frac{2}{A_e} \int_0^t \frac{e^{-\frac{z^2 t_c}{\omega_{0e}^2 \tau}}}{\sqrt{\pi} \sqrt{\omega_{0e}^2 \tau / t_c}} e^{\left(\frac{-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1+\frac{2\tau}{t_c}}}{\left(1+\frac{2\tau}{t_c}\right)} \right)} d\tau \quad (3.35)$$

Substituindo $Q_0 = \frac{2P_e A_e}{\rho c \pi \omega_{0e}^2} \varphi$ em (3.35) e chamando $T_0 = \frac{P_e \varphi}{\pi \rho c}$, obtemos:

$$T_{HAM}(r, z, t) = T_0 \int_0^t \frac{4e^{-\frac{z^2 t_c}{\omega_{0e}^2 \tau}}}{\sqrt{\pi} \sqrt{\omega_{0e}^2 \tau} / t_c} \left(\frac{e^{-\frac{2r^2 / \omega_{0e}^2}{\left(1 + \frac{2\tau}{t_c}\right)}}}{\omega_{0e}^2 \left(1 + \frac{2\tau}{t_c}\right)} \right) d\tau \quad (3.36)$$

c) BLM

Calculando $Q(\lambda)$ através da transformada de Fourier em cossenos no caso $A_e = e^{-A_e z}$ (eq. (3.28)), temos:

$$Q(\lambda) = F_c\{Q(z)\} = F_c\{e^{-A_e z}\} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{A_e}{A_e^2 + \lambda^2} \quad (3.37)$$

Substituindo (3.37) em (3.26), obtemos:

$$T(r, \lambda, t) = Q_0 \int_0^t \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{A_e}{A_e^2 + \lambda^2} e^{-\frac{\omega_{0e}^2 \lambda^2 2\tau}{8 t_c}} \left(\frac{e^{-\frac{2r^2 / \omega_{0e}^2}{\left(1 + \frac{2\tau}{t_c}\right)}}}{\left(1 + \frac{2\tau}{t_c}\right)} \right) d\tau \quad (3.38)$$

Depois de aplicar a transformada inversa de Fourier em cossenos em (3.38), e usando o teorema da convolução os termos que eram dependentes de λ tornam-se:

$$\int_0^\infty \frac{1}{2} e^{-sA_e} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{\sqrt{2} e^{-\frac{(z+s)^2 t_c}{\omega_{0e}^2 \tau}} \sqrt{t_c}}{\omega_{0e} \sqrt{\tau}} + \frac{\sqrt{2} e^{-\frac{(z-s)^2 t_c}{\omega_{0e}^2 \tau}} \sqrt{t_c}}{\omega_{0e} \sqrt{\tau}} \right) ds \quad (3.39)$$

Resolvendo (3.39) e substituindo o resultado em (3.38), chegamos em:

$$T(r, z, t) = \frac{1}{2} Q_0 \int_0^t e^{\frac{1}{4} A_e \left(-4z + \frac{A_e \omega_{0e}^2 \tau}{t_c} \right)} \left(\frac{e^{-\frac{2r^2 / \omega_{0e}^2}{\left(1 + \frac{2\tau}{t_c}\right)}}}{\left(1 + (2\tau/t_c)\right)} \right) \left(\operatorname{Erfc} \left(\frac{A_e \omega_{0e}^2 \tau - 2zt_c}{2\omega_{0e} \sqrt{t_c \tau}} \right) + e^{2zA_e} \right) \times$$

$$\times \operatorname{Erfc} \left(\frac{A_e \omega_{0e}^2 \tau + 2zt_c}{2\omega_{0e} \sqrt{t_c \tau}} \right) d\tau \quad (3.40)$$

Substituindo $Q_0 = \frac{2P_e A_e}{\rho C \pi \omega_{0e}^2} \varphi$ em (3.40) e chamando $T_0 = \frac{P_e \varphi}{\pi \rho C}$, obtemos:

$$T_{BLM}(r, z, t) = T_0 \int_0^t \frac{A_e e^{\frac{A_e \left(A_e \omega_{0e}^2 \tau - 4z \right)}{4 \left(\frac{t}{t_c} \right)}}}{\omega_{0e}^2 \left(1 + (2\tau/t_c) \right)} e^{-\frac{2r^2 / \omega_{0e}^2}{\left(1 + \frac{2\tau}{t_c}\right)}} \left(\operatorname{Erfc} \left(\frac{A_e \omega_{0e}^2 \tau - 2zt_c}{2\sqrt{\omega_{0e}^2 t_c \tau}} \right) + e^{2zA_e} \right) \times$$

$$\times \operatorname{Erfc} \left(\frac{A_e \omega_{0e}^2 \tau + 2zt_c}{2\sqrt{\omega_{0e}^2 t_c \tau}} \right) d\tau \quad (3.41)$$

Sendo $\operatorname{Erfc}(x)$ a função erro complementar.

Definido os três modelos para o perfil de temperatura vamos analisar como os parâmetros envolvidos desempenham seu papel dentro de cada modelo. As simulações foram feitas utilizando os dados da Tabela 3-1 para as amostras de vidro LSCAS dopados com titânio (LSCAS-TiO₂) nas concentrações de 0,5%, 2,5% e 3,5%.

Apesar da utilização dos parâmetros dependentes do material, dos vidros posteriormente do metal manganês, a mesma análise pode ser realizada em qualquer situação, pois qualitativamente, os resultados serão os mesmos. Além disso, utilizando tais parâmetros, obtemos valores reais para a variação de temperatura nas amostras, o que não seria possível se as variáveis fossem escalonadas.

	Vidro LSCAS dopado com TiO2			Manganês
	0,5 (% em massa)	2,5 (% em massa)	3,5 (% em massa)	
P_e (mW)	20	20	20	5
A_e (m ⁻¹)	77	544	1061	8 x 10 ⁷
D (10 ⁻³ m ² /s)	6	6	6	22
k (W/mK)	1,5	1,5	1,5	7,8
ω_{0e} (μm)	44	44	44	44
t_c (ms)	0,81	0,81	0,81	0,22
φ	0,87	0,7	0,72	1
α_T (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	7,7	7,7	7,7	23,0
ν	0,9	0,29	0,29	0,24

Tabela 3-1: Parâmetros utilizados para as simulações, sendo P_e a potência incidente na amostra, A_e o coeficiente de absorção óptica, D a difusividade térmica, k a condutividade térmica, ω_{0e} o raio do feixe de excitação na amostra, t_c o tempo característico do espelho térmico, φ eficiência quântica de luminescência, α_T coeficiente de expansão térmica linear* e ν a razão de Poisson** [30, 34, 35].

Trataremos inicialmente os casos particulares para alta e baixa absorção para então compararmos com o modelo completo BLM.

No caso LAM o comportamento da distribuição de temperatura, $T_{LAM}(r,t)$, para $A_e = 77\text{m}^{-1}$ e sua dependência com o tempo t , tempo de exposição da amostra ao feixe de excitação, pode ser visualizado na figura Figura 3.2. A simulação foi feita com a eq.(3.32).

* Quando a temperatura de uma substância varia, a energia armazenada nas ligações intramoleculares entre os átomos também muda. Como resultado, os sólidos tipicamente expandem em resposta ao aquecimento ou contraem ao resfriamento. Esta variação dimensional é expressa em termos do coeficiente de expansão térmico. Em uma direção é chamado de linear, descrito por $\alpha_T = (dL/dT)$ $\alpha_T = dL/dT$, sendo L a espessura da amostra.

** Quando um material é tensionado há uma deformação longitudinal, no entanto, qualquer material elástico ao ser “esticado” sofre também uma deformação transversal sendo proporcional à deformação longitudinal aplicada.

A razão entre a deformação transversal associada a uma deformação longitudinal na direção da tensão, chama-se o coeficiente (ou razão) de Poisson, $\nu = Def_{trans} / Def_{long}$, sendo Def_{trans} e Def_{long} as deformações transversal e longitudinal no material, respectivamente.

A Figura 3.3 mostra a evolução temporal de $T_{LAM}(r,t)$ para distintos valores de A_e . Observamos que independente de quanto é a variação de temperatura, o intervalo de tempo no qual ocorre o aumento de temperatura mais rápido na superfície, neste caso, é em t/t_c próximo de 30. Deste valor em diante a variação de temperatura é menor tendendo ao estado estacionário.

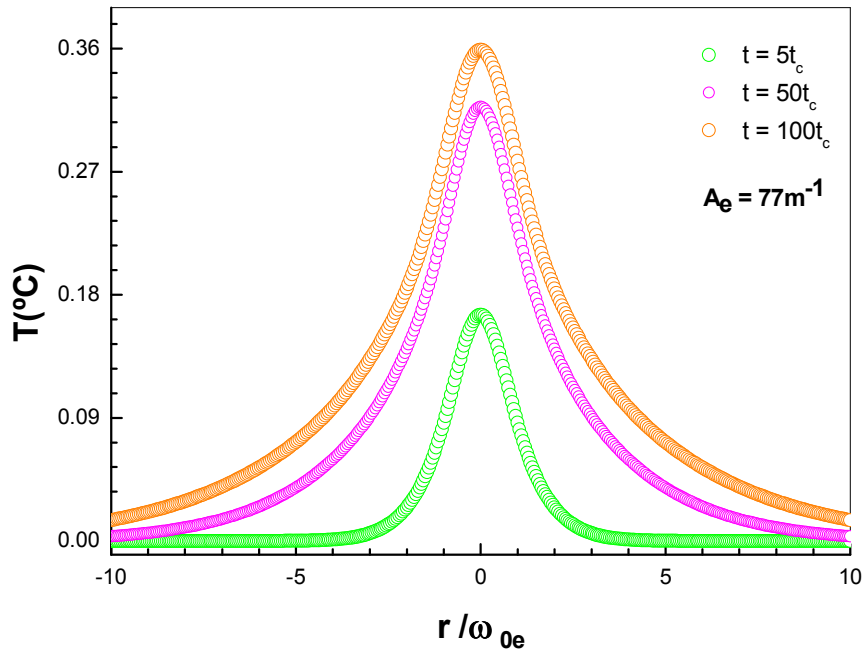


Figura 3.2: Simulação do perfil de temperatura $T_{LAM}(r,t)$ em função de r variando o parâmetro t , para a amostra de vidro LSCAS dopada com 0,5% TiO_2 ($z = 0$), sendo $t_c = 0,81ms$. Os dados utilizados estão na Tabela 3-1. Modelo LAM.

O perfil de $T_{HAM}(r,z,t)$ para valores de z desde a superfície até 0,5mm ao longo da espessura da amostra é descrito pela Figura 3.4. De acordo com a simulação, para regiões ao longo da amostra, $T_{HAM}(r,z,t)$ é atenuada até se tornar nula para $z = 0,3mm$ no caso da amostra de manganês que tem um alto valor para o coeficiente de absorção óptica.

A Figura 3.5, assim como foi feito para o modelo LAM, mostra o comportamento de $T_{HAM}(r,z,t)$ na superfície em função do tempo de realização do experimento. Vemos nesta figura que há um aumento mais rápido da temperatura do que para $T_{LAM}(r,t)$, sendo t/t_c próximo de 1, devido a alta condutividade térmica do manganês. Após este intervalo de tempo a temperatura tende a entrar em regime estacionário.

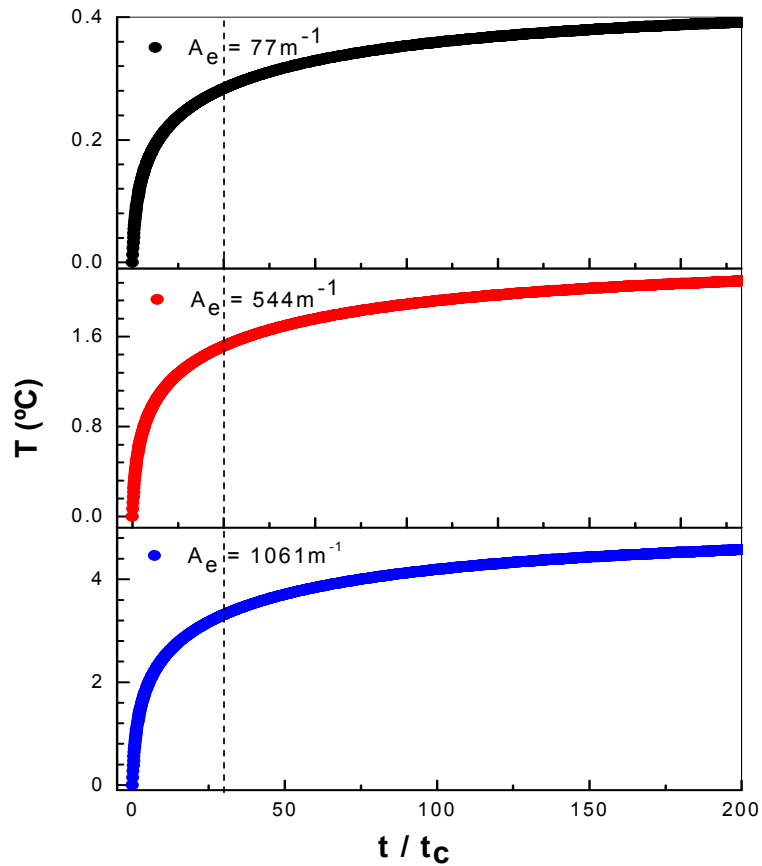


Figura 3.3: Simulação para $T_{LAM}(r,t)$ em função de t para diferentes valores de A_e , para as amostras de vidro LSCAS dopados com 0,5%, 2,5% e 3,5% TiO_2 ($z=r=0$). Os dados utilizados estão na Tabela 3-1. Modelo LAM

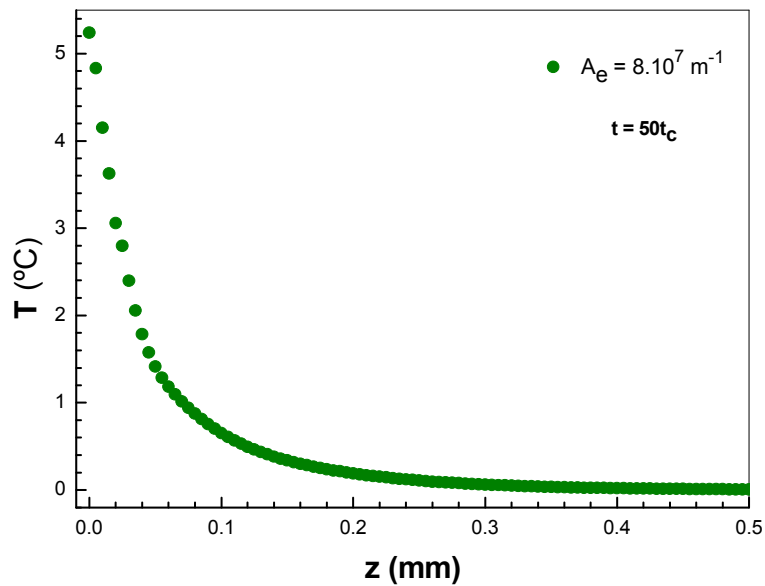


Figura 3.4: Simulação do perfil de temperatura $T_{HAM}(r,z,t)$ em função de z para a amostra de manganês metálico para $t = 50t_c$. Os dados utilizados estão na Tabela 3-1. Modelo HAM.

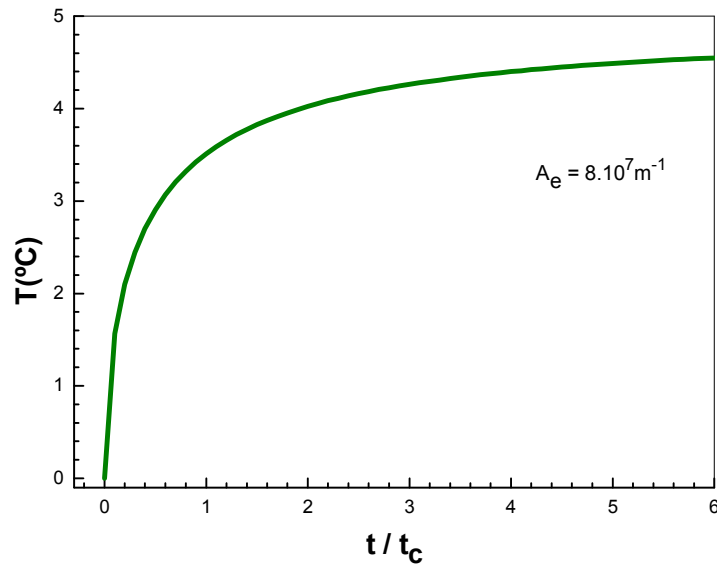


Figura 3.5: Simulação do perfil de temperatura $T_{HAM}(r,z,t)$ em função de t para a amostra de manganês metálico ($z = r = 0$). Os dados utilizados estão na Tabela 3-1. Modelo HAM.

Consideradas as aproximações para o modelo completo (BLM) faremos uma análise comparativa entre os três modelos, quanto ao comportamento da temperatura e os limites dos valores de A_e para a aplicação dos modelos aproximados. Continuaremos usando para as simulações os vidros LSCAS dopados com TiO_2 e o manganês metálico. Os parâmetros utilizados estão na Tabela 3-1.

A Figura 3.6 mostra o perfil de temperatura simulado para as amostras de vidro LSCAS – TiO_2 para os modelos BLM e LAM. Na Figura 3.6 (a) o perfil de temperatura foi calculado na superfície da amostra para o modelo BLM pela eq. (3.41) e para o LAM pela eq. (3.32). Nota-se que para $A_e = 77m^{-1}$ os modelos estão em boa concordância, já para valores mais altos de A_e , o LAM apresenta uma diferença considerável em relação ao BLM. Ao longo da espessura esta divergência se amplia (Figura 3.6(b)) já que a variação de temperatura dentro da amostra sofre uma atenuação maior para o modelo BLM.

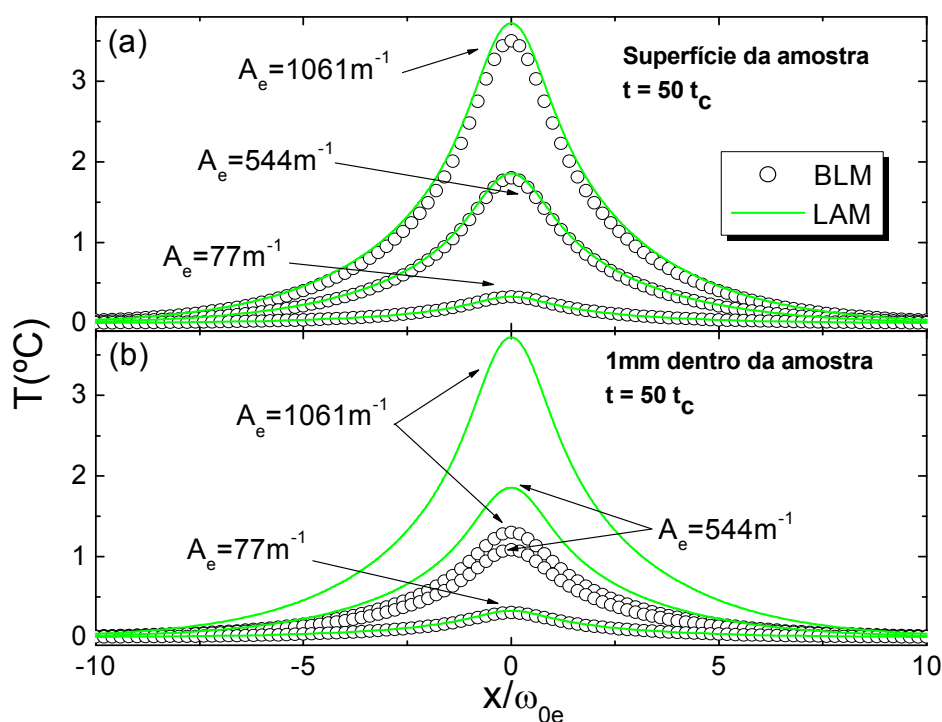


Figura 3.6: Perfil de temperatura para as três concentrações de vidro LSCAS – TiO₂: (a) na superfície da amostra ($z = 0$) e (b) 1mm dentro da amostra ($z = 1$), com $y = 0$

O efeito da atenuação da temperatura ao longo da amostra pode ser observado na Figura 3.7. As curvas em (a) mostram a dependência com o tempo t e com o coeficiente de absorção óptica ao longo da amostra para as amostras de LSCAS com três concentrações diferentes de TiO₂. Como observado anteriormente, para altos valores de A_e , como no caso da amostra de LSCAS – 3,5%TiO₂, há mais divergência entre os modelos LAM e BLM. Para $t = t_c$ com espessura de aproximadamente 0,1mm, os dois modelos apresentam o mesmo comportamento para a temperatura, com o aumento dos valores de t a divergência se desloca para valores maiores de profundidade, e finalmente, com $t = 50t_c$ os modelos já não têm o mesmo comportamento para $T(r,z,t)$.

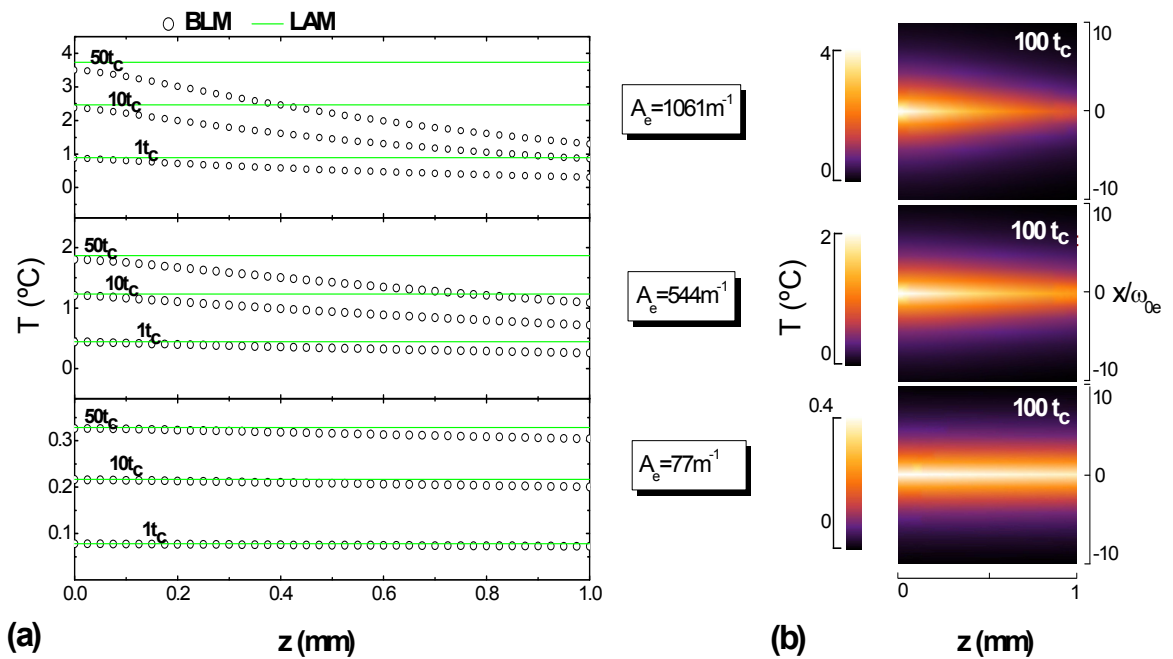


Figura 3.7: Perfil de temperatura para as três concentrações do vidro LSCAS – TiO_2 para diferentes intervalo de tempo de exposição t ($y = 0$). (a) atenuação da temperatura para diferentes intervalo de tempo t e (b) mostra a densidade da atenuação da temperatura ao longo da amostra para $t = 100t_c$ calculada pelo modelo BLM.

A Figura 3.7(b) mostra a densidade de atenuação para a temperatura calculada com o modelo BLM para as três concentrações de LSCAS – TiO_2 . Isto foi feito durante um intervalo de tempo de exposição ao feixe de excitação de $t = 100t_c$ em uma amostra de 1mm. O comportamento de $T_{BLM}(r, z, t)$ ao longo da espessura da amostra, mostra que para $A_e = 77\text{m}^{-1}$ a variação de temperatura é a menor e se mantém quase constante. À medida que os valores de A_e aumentam o perfil de temperatura já não é mais uniforme, ocorrendo uma atenuação significativa ao longo da amostra. Nota-se ainda, que a variação de temperatura na amostra aumenta com A_e .

Para o limite de altas absorções as propriedades do Mn [34] foram utilizadas para gerar o perfil de temperatura para as simulações entre os modelos BLM e HAM. A Figura 3.8 mostra a comparação do perfil de temperatura entre BLM e HAM na superfície do Mn. Neste caso, os dois modelos estão em boa concordância para $t = 50t_c$.

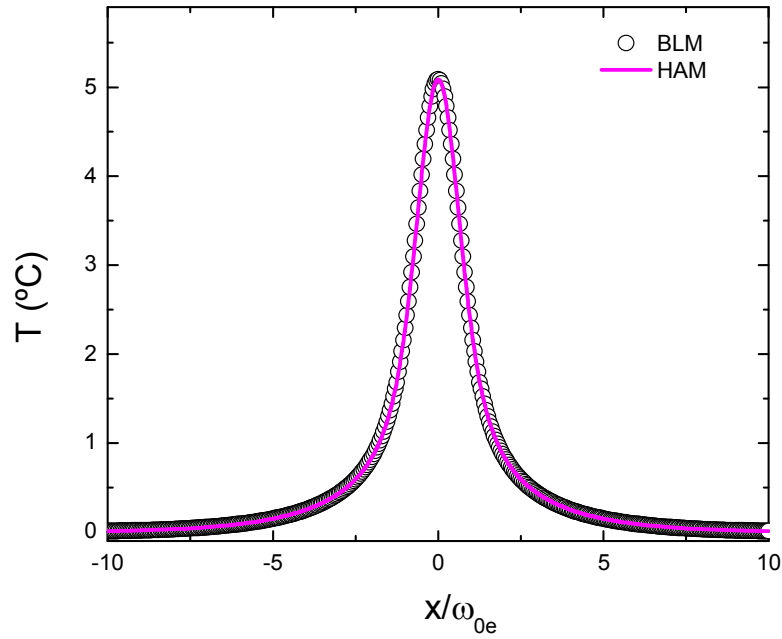


Figura 3.8: Perfil de temperatura para o metal manganês na superfície da amostra ($z = 0$) e $t = 50t_c$, comparando os modelos BLM e HAM.

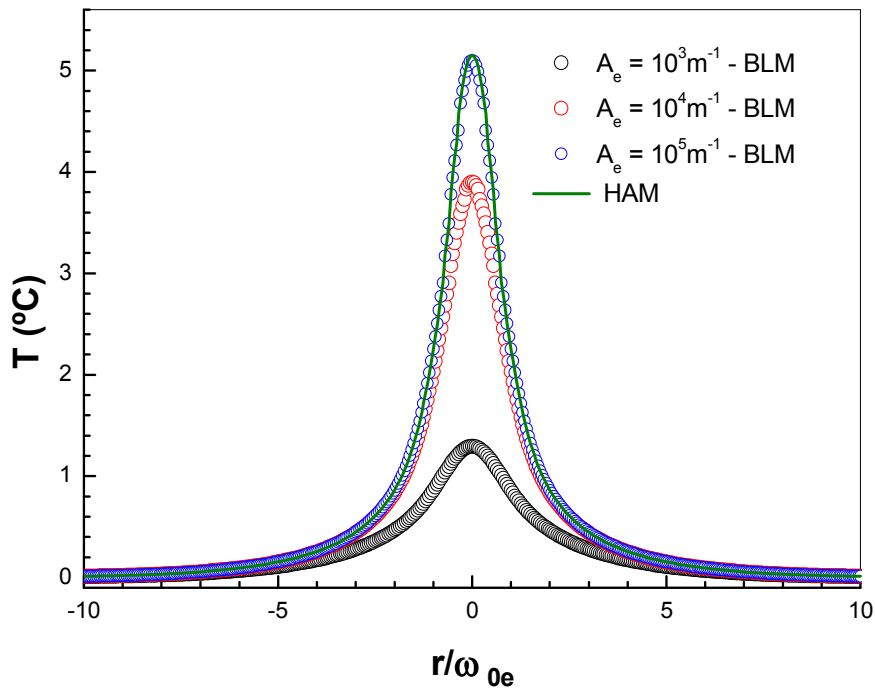


Figura 3.9: Simulação do perfil de temperatura para $T_{HAM}(0,0,50t_c)$ e $T_{BLM}(0,0,50t_c)$. Os dados utilizados estão na Tabela 3-1 para o manganês metálico. Modelo HAM e BLM.

Na Figura 3.9 os dados utilizados para a simulação foram os do manganês (Tabela 3-1), variando-se os valores do coeficiente de absorção óptica. Pode-se verificar que quando os valores de A_e tendem a infinito, neste caso, da ordem de 10^7m^{-1} o modelo BLM e HAM se equivalem, mostrando que o HAM é uma boa aproximação para BLM no caso de altas absorções.

A Figura 3.10 mostra um panorama geral dos intervalos de A_e para uso das aproximações do modelo BLM. A curvas (a) e (b) mostram que para $A_e < 200 \text{m}^{-1}$ e $A_e > 10^7 \text{m}^{-1}$ há boa concordância entre o LAM e o BLM e entre o BLM e o HAM, respectivamente. Isto evidencia que os modelos LAM e HAM são boas aproximações para o BLM. Em intervalos intermediários aos mencionados anteriormente faz-se necessário o uso do modelo da Lei de Beer.

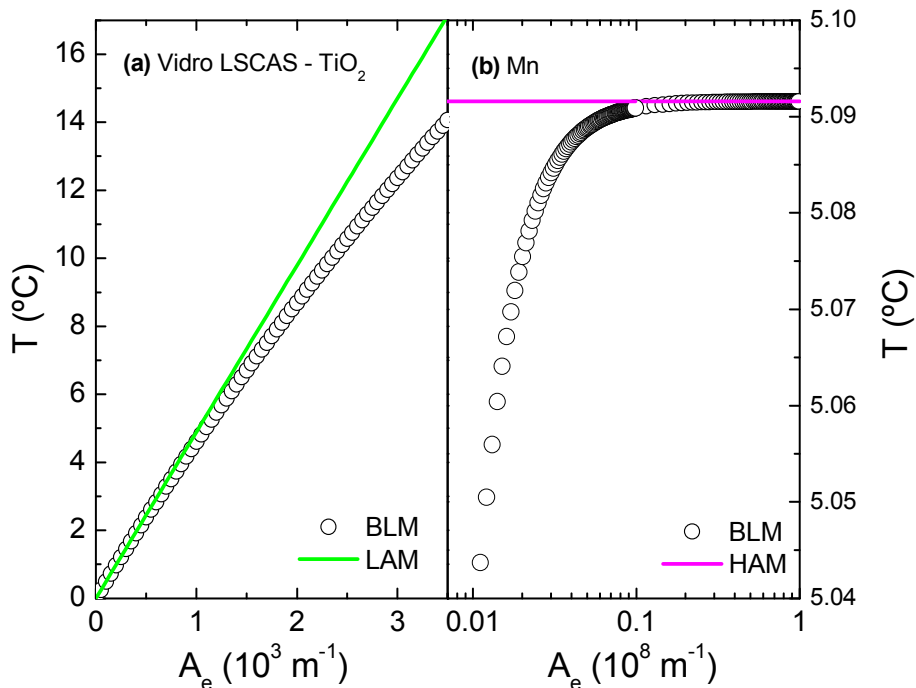


Figura 3.10: Temperatura na superfície da amostra para $x = y = z = 0$ em função de A_e para $t = 100t_c$. Os parâmetros utilizados para a simulação das duas amostras estão mostrados na Tabela 3-1: Parâmetros utilizados para as simulações, sendo Pe a potência incidente na amostra, A_e o coeficiente de absorção óptica, D a difusividade térmica, k a condutividade térmica, ω_{0e_0} raio do feixe de excitação na amostra, t_c o tempo característico do espelho térmico, φ eficiência quântica de luminescência, α_T coeficiente de expansão térmica linear* e ν_a razão de Poisson** foram: a) do vidro LSCAS dopado com TiO_2 e (b) do manganês metálico.

3.2. Perfil de deformação

Determinado o perfil de temperatura na superfície da amostra, é necessário encontrar o perfil de deformação. Ou seja, a deformação que a superfície sofreu com o aumento de temperatura devido à incidência do feixe de excitação.

Considerando o sistema em coordenadas cilíndricas, na aproximação quase-estática, a equação termoelástica é dada por [36]:

$$(1 - 2\nu) \nabla^2 \vec{u} + \nabla(\nabla \cdot \vec{u}) = 2(1 + \nu)\alpha_T \nabla T(r, z, t) \quad (3.42)$$

As condições de contorno na superfície ($z = 0$), na região que é livre de tensão, são [28]:

$$\sigma_{rz} |_{z=0} = 0 \quad (3.43)$$

$$\sigma_{zz} |_{z=0} = 0 \quad (3.44)$$

Sendo \vec{u} o vetor deformação (Figura 3.11), α_T o coeficiente de expansão térmica linear, ν a razão de Poisson e σ_{rz} e σ_{zz} as componentes normais de tensão (Figura 3.12).

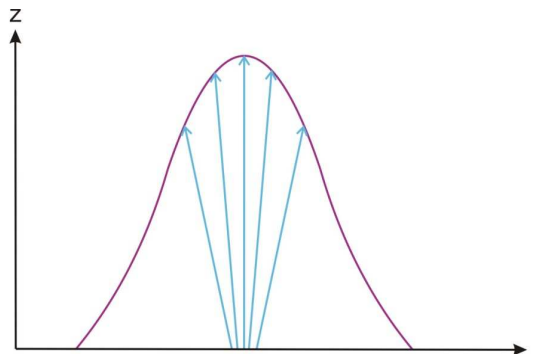


Figura 3.11: Vetores de deslocamento (setas em azul) indicam o deslocamento de um ponto da superfície ($z = 0$) quando aquecida localmente pelo feixe de excitação.

Levando-se em consideração que a deformação da superfície tem simetria axial tal qual sua fonte geradora, a temperatura, podemos expressar a solução da equação (3.42) em coordenadas cilíndricas, introduzindo o potencial de deslocamento escalar, Φ , e a da função de Love, ψ [36].

Sendo Φ a solução da equação de Poisson:

$$\nabla^2 \Phi(r, z, t) = \chi T(r, z, t) \quad (3.45)$$

com
$$\chi = \alpha_T \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right). \quad (3.46)$$

E a função de Love, ψ , é a solução da equação biarmônica:

$$\nabla^2 \nabla^2 \psi(r, z, t) = 0 \quad (3.47)$$

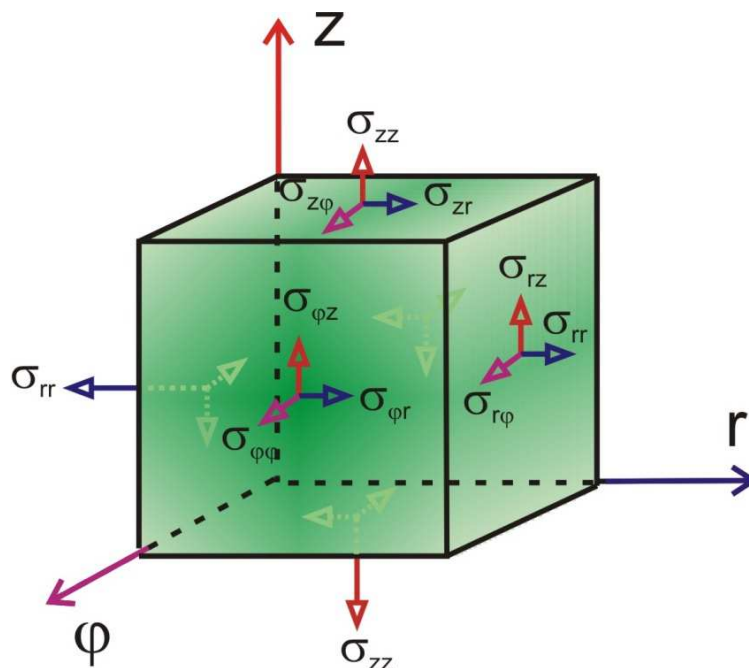


Figura 3.12: Componentes da tensão, sendo σ_{ij} uma componente da tensão, o índice i indica qual a normal de um plano, e o índice j indica a direção da componente a partir deste plano.

As relações de tensão na superfície são dadas por:

$$\bar{\sigma}_{zz} = \frac{E}{1+\nu} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} - \nabla^2 \Phi \right) \quad (3.48)$$

$$\bar{\sigma}_{rz} = \frac{E}{1+\nu} \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial z} \right] \quad (3.49)$$

$$\bar{\sigma}_{zz} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \frac{\partial}{\partial z} \left[(2-\nu) \nabla^2 \psi - \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] \quad (3.50)$$

$$\bar{\sigma}_{rz} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \frac{\partial}{\partial r} \left[(1-\nu) \nabla^2 \psi - \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] \quad (3.51)$$

Sendo E o módulo de Young, parâmetro mecânico que proporciona a medida de rigidez do material sólido.

Neste caso, a temperatura mantém sua simetria ao longo do eixo z obtendo as componentes da tensão nas direções r e z [36].

As relações de (3.48) a (3.51) satisfazem as seguintes condições de contorno no plano $z = 0$:

$$\sigma_{zz} |_{z=0} = \bar{\sigma}_{zz} |_{z=0} + \bar{\sigma}_{zz} |_{z=0} = 0 \quad (3.52)$$

$$\sigma_{rz} |_{z=0} = \bar{\sigma}_{rz} |_{z=0} + \bar{\sigma}_{rz} |_{z=0} = 0 \quad (3.53)$$

A deformação na superfície é dada por:

$$\vec{u}(r, z, t) = \bar{u}(r, z, t) + \bar{u}(r, z, t) \quad (3.54)$$

$$\bar{u}_z(r, z, t) = \frac{\partial \Phi}{\partial z} \quad (3.55)$$

$$\bar{u}_r(r, z, t) = \frac{\partial \Phi}{\partial r} \quad (3.56)$$

$$\bar{u}_z(r, z, t) = \frac{1}{1-2\nu} \left[2(1-\nu)\nabla^2 - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \psi \quad (3.57)$$

$$\bar{u}_r(r, z, t) = \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{\partial \psi}{\partial z} \right] \quad (3.58)$$

Resolvendo as equações (3.45) e (3.47) com a aplicação das condições de contorno sobre a tensão, mencionadas anteriormente, podemos obter uma solução para a equação termoelástica, (eq.(3.42)), e assim determinar o perfil da deformação superficial na amostra, devido à incidência do feixe de excitação.

Começando pela equação de Poisson (eq.(3.45)), podemos reescrever $T(r, z, t)$ no espaço de Hankel-Fourier-t, $T(\alpha, \lambda, t)$, por meio de suas transformadas inversas, tal como feito no perfil de temperatura:

$$T(r, z, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty T(\alpha, \lambda, t) \cos(\lambda z) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda \quad (3.59)$$

Sendo $T(\alpha, \lambda, t)$, a mesma descrita na eq.(3.24).

Para satisfazer a equação de Poisson temos que:

$$\Phi(r, z, t) = -\chi \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{(\alpha^2 + \lambda^2)} \cos(\lambda z) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda \quad (3.60)$$

Podemos verificar a solução $\Phi(r, z, t)$, aplicando-lhe o laplaciano em coordenadas cilíndricas, eq. (3.8), e teremos:

$$\nabla^2 \Phi(r, z, t) = \chi \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty T(\alpha, \lambda, t) [-(\alpha^2 + \lambda^2) \cos(\lambda z) J_0(\alpha r)] \alpha d\alpha d\lambda \quad (3.61)$$

Assim para que a igualdade da eq. (3.45) seja verdadeira temos que a sua solução é da forma da eq.(3.60).

De posse desta solução podemos encontrar os termos de tensão $\bar{\sigma}_{zz}$, $\bar{\sigma}_{rz}$ e a deformação \bar{u}_z . A componente da deformação em r , \bar{u}_r , tem uma contribuição muito pequena quando comparada a \bar{u}_z , e assim pode ser desprezada.

Partindo da eq.(3.48), temos:

$$\bar{\sigma}_{zz} = \frac{E}{1+\nu} \left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \nabla^2 \right] \Phi(r, z, t) = \frac{E}{1+\nu} \left[-\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] \Phi(r, z, t) \quad (3.62)$$

Como as derivadas parciais são em relação a r , somente o termo $J_0(\alpha r)$ da $\Phi(r, z, t)$ será relevante, assim:

$$-\frac{\partial^2 [J_0(\alpha r)]}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial [J_0(\alpha r)]}{\partial r} = \alpha^2 J_0(\alpha r) \quad (3.63)$$

Substituindo em (3.62) :

$$\bar{\sigma}_{zz} = -\chi \left(\frac{E}{1+\nu} \right) \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{(\alpha^2 + \lambda^2)} \cos(\lambda z) \alpha^3 J_0(\alpha r) d\lambda d\alpha \quad (3.64)$$

Em $z = 0$

$$\bar{\sigma}_{zz} = -\chi \left(\frac{E}{1+\nu} \right) \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{(\alpha^2 + \lambda^2)} \alpha^3 J_0(\alpha r) d\lambda d\alpha \quad (3.65)$$

Para o termo de tensão $\bar{\sigma}_{rz}$, eq. (3.49), no qual as derivadas parciais, em relação à r e z , o termo relevante será $\cos(\lambda z)J_0(\alpha r)$ da $\Phi(r, z, t)$, desta forma:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{\partial}{\partial z} [\cos(\lambda z)J_0(\alpha r)] \right] = \alpha \lambda \text{sen}(\lambda z)J_1(\alpha r) \quad (3.66)$$

Substituindo em (3.49),

$$\bar{\sigma}_{rz} = -\chi \left(\frac{E}{1+\nu} \right) \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{(\alpha^2 + \lambda^2)} \alpha^2 \lambda \text{sen}(\lambda z)J_1(\alpha r) d\lambda d\alpha \quad (3.67)$$

Em $z = 0$

$$\bar{\sigma}_{rz} = 0 \quad (3.68)$$

O próximo passo é tratar a equação biarmônica descrita pela eq.(3.47). Sua solução geral é a dada pela função de Love e pode ser escrita como:

$$\psi(r, z) = \int_0^\infty (C + \alpha z G) e^{-\alpha z} J_0(\alpha r) d\alpha \quad (3.69)$$

Com C e G sendo constantes que satisfazem as condições de contorno para os termos de tensão, descritos nas equações (3.52) e (3.53). Assim, iniciaremos o procedimento para obtenção destas constantes com a eq. (3.52), que mostra:

$$\left. \begin{aligned} \bar{\sigma}_{zz} |_{z=0} + \bar{\sigma}_{zz} |_{z=0} &= 0 \\ \bar{\sigma}_{zz} |_{z=0} &= -\bar{\sigma}_{zz} |_{z=0} \end{aligned} \right\} \quad (3.70)$$

Utilizando a eq. (3.65) em (3.70), obtemos:

$$\bar{\sigma}_{zz} = \chi \left(\frac{E}{1+\nu} \right) \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{(\alpha^2 + \lambda^2)} \alpha^3 J_0(\alpha r) d\lambda d\alpha \quad (3.71)$$

Agora da condição de contorno exposta em (3.53), temos:

$$\bar{\sigma}_{rz}|_{z=0} + \bar{\sigma}_{rz}|_{z=0} = 0$$

sendo $\bar{\sigma}_{rz}|_{z=0} = 0$, chegamos a

$$\bar{\sigma}_{rz}|_{z=0} = 0 \quad (3.72)$$

Lembrando das relações para $\bar{\sigma}_{zz}$ e $\bar{\sigma}_{rz}$ descritas em (3.50) e (3.51) e da equação de Love, (3.69), podemos escrever que:

$$\bar{\sigma}_{zz} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \int_0^\infty \alpha^3 e^{-\alpha z} (C + G + G\alpha z - 2G\nu) J_0(\alpha r) d\alpha \quad (3.73)$$

e

$$\bar{\sigma}_{rz} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \int_0^\infty \alpha^3 e^{-\alpha z} (C + G\alpha z - 2G\nu) J_1(\alpha r) d\alpha \quad (3.74)$$

Combinando a eq. (3.72) com a eq.(3.74), temos:

$$\bar{\sigma}_{rz}|_{z=0} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \int_0^\infty \alpha^3 (C - 2G\nu) J_1(\alpha r) d\alpha = 0 \quad (3.75)$$

$$\left. \begin{array}{l} C - 2G\nu = 0 \\ C = 2G\nu \end{array} \right\} \quad (3.76)$$

Substituindo C, eq.(3.76), em (3.73),

$$\bar{\sigma}_{zz} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \int_0^{\infty} \alpha^3 G(1+\alpha z) J_0(\alpha r) d\alpha \quad (3.77)$$

em $z = 0$;

$$\bar{\sigma}_{zz}|_{z=0} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \int_0^{\infty} \alpha^3 G J_0(\alpha r) d\alpha \quad (3.78)$$

Usando a igualdade de (3.71) e (3.78)

$$\frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} G = \frac{E}{(1+\nu)} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} d\lambda \quad (3.79)$$

e chamando

$$f(\alpha, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} d\lambda \quad (3.80)$$

obtemos:

$$G = \alpha (1-2\nu) f(\alpha, t). \quad (3.81)$$

Assim podemos reescrever C em função da $f(\alpha, t)$, substituindo (3.81) em (3.76):

$$C = 2\nu\chi (1-2\nu) f(\alpha, t) \quad (3.82)$$

Agora vamos reescrever a equação de Love (3.69), usando (3.81) e (3.82),

$$\psi = \chi \int_0^{\infty} (1-2\nu)(\alpha z + 2\nu) f(\alpha, t) e^{-\alpha z} J_0(\alpha r) d\alpha \quad (3.83)$$

A deformação total $u_z(r, z, t)$ é dado por:

$$u_z(r, z, t) = \bar{u}_z(r, z, t) + \bar{\bar{u}}_z(r, z, t) \quad (3.84)$$

Agora nosso trabalho é encontrar \bar{u}_z e $\bar{\bar{u}}_z$. Vamos partir de \bar{u}_z fazendo a substituição de (3.60) em (3.55) temos:

$$\bar{u}_z(r, z, t) = \chi \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \left[\int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \lambda \text{sen}(\lambda z) d\lambda \right] J_0(\alpha r) \alpha d\alpha \quad (3.85)$$

Em $z = 0$,

$$\bar{u}_z(r, 0, t) = 0 \quad (3.86)$$

Para $\bar{\bar{u}}_z$ substituiremos (3.83) em (3.57), assim:

$$\bar{\bar{u}}_z(r, z, t) = \frac{1}{1-2\nu} \left[2(1-\nu) \nabla^2 - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \left[\chi \int_0^\infty (1-2\nu)(\alpha z + 2\nu) f(\alpha, t) e^{-\alpha z} J_0(\alpha r) d\alpha \right]$$

$$\bar{\bar{u}}_z(r, z, t) = -\chi \int_0^\infty \alpha^2 (\alpha z - 2\nu + 2) f(\alpha, t) e^{-\alpha z} J_0(\alpha r) d\alpha \quad (3.87)$$

Em $z = 0$, temos:

$$\bar{\bar{u}}_z(r, 0, t) = -2\chi(1-\nu) \int_0^\infty \alpha^2 f(\alpha, t) J_0(\alpha r) d\alpha \quad (3.88)$$

Com as equações (3.84), (3.86) e (3.88) podemos escrever a deformação total em $z = 0$, $u_z(r, z, t)$:

$$u_z(r, 0, t) = -2\chi(1-\nu) \int_0^\infty \alpha^2 f(\alpha, t) J_0(\alpha r) d\alpha \quad (3.89)$$

Sendo:

$$f(\alpha, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left\{ \int_0^\infty \left[\int_0^t Q(\alpha, \lambda) e^{-D(\alpha^2 + \lambda^2)\tau} d\tau \right] (\alpha^2 + \lambda^2)^{-1} d\lambda \right\} \quad (3.90)$$

E lembrando que:

$$T(\alpha, \lambda, t) = \int_0^t Q(\alpha, \lambda) e^{-D(\alpha^2 + \lambda^2)\tau} d\tau \quad (3.24)$$

$$\left. \begin{aligned} Q(\alpha, \lambda) &= Q(\alpha)Q(\lambda) \\ Q(\alpha) &= Q_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4} e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2\alpha^2} \end{aligned} \right\} \quad (3.21)$$

$$Q(\lambda) = F_c \{ Q(z) \} \quad (3.14)$$

$$Q_0 = \frac{2P_e A_e}{\rho c \pi \omega_{0e}^2} \varphi \quad (3.4)$$

$$D = \frac{k}{\rho c} = \frac{\omega_{0e}^2}{4t_c} \quad (3.91)$$

Assim como no caso do perfil de temperatura, vamos considerar os mesmo 3 casos para o termo de $Q(z)$, eq. (3.28), para determinar a $u_z(r, z, t)$:

a) LAM

$$Q(\lambda) = F_c \{ Q(z) \} = F_c \{ 1 \} = \sqrt{2\pi} \delta(\lambda)$$

A partir de (3.90), podemos obter a $f(\alpha, t)$ para o caso de baixa absorção:

$$f(\alpha, t) = Q(\alpha) \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\int_0^\infty \int_0^t \frac{e^{-\frac{\omega_{0e}^2}{4t_c}(\alpha^2 + \lambda^2)\tau}}{(\alpha^2 + \lambda^2)} d\tau d\lambda \right) \quad (3.92)$$

Integrando em λ e substituindo $Q(\alpha)$ ((3.21)) em (3.89) obtemos:

$$f(\alpha, t) = \int_0^t Q_0 \frac{\omega_{0e}^2}{4\alpha^2} \left(e^{-\frac{\omega_{0e}^2 \alpha^2}{8}} \right) \left(e^{-\frac{\alpha^2 \omega_{0e}^2 \tau}{4t_c}} \right) d\tau \quad (3.93)$$

Substituindo (3.93) em (3.89):

$$u_z(r, 0, t) = -2\chi(1-\nu)Q_0 \int_0^t \left(\int_0^\infty \frac{\omega_{0e}^2}{4} \left(e^{-\frac{\omega_{0e}^2 \alpha^2}{8}} \right) \left(e^{-\frac{\alpha^2 \omega_{0e}^2 \tau}{4t_c}} \right) J_0(\alpha r) d\alpha \right) d\tau \quad (3.94)$$

E por fim integrando em α , temos perfil de deformação total para o modelo LAM:

$$u_{z(LAM)}(r, 0, t) = -\alpha_T(1+\nu)T_0 A_e \int_0^t \left(\frac{2\pi / \omega_{0e}^2}{1 + (2\tau / t_c)} \right)^{\frac{1}{2}} I_0 \left(\frac{r^2 / \omega_{0e}^2}{1 + (2\tau / t_c)} \right) d\tau \quad (3.95)$$

Lembrando que $Q_0 = \frac{2P_e A_e}{\rho c \pi \omega_{0e}^2} \varphi$, α_T é o coeficiente de expansão térmica e

$$\chi = \alpha_T \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \quad (3.46)$$

$$T_0 = \frac{P_e \varphi}{\pi \rho c} \quad (3.96)$$

Sendo $I_n(x)$ a função de Bessel modificada de primeira ordem.

b) HAM

$$Q(\lambda) = F_c\{Q(z)\} = F_c\left\{\frac{2}{A_e}\delta(z)\right\} = \frac{2}{A_e\sqrt{2\pi}}$$

A partir de (3.90) , podemos obter a $f(\alpha,t)$ para o caso de alta absorção:

$$f(\alpha,t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^t Q(\alpha) \left(\frac{2}{\sqrt{2\pi}A_e}\right) e^{\frac{-\omega_{0e}^2(\alpha^2+\lambda^2)\tau}{4t_c}} (\alpha^2 + \lambda^2)^{-1} d\tau d\lambda \quad (3.97)$$

Integrando (3.97) em λ :

$$f(\alpha,t) = \int_0^t Q(\alpha) \frac{1}{\alpha A_e} \left(\operatorname{Erfc}\left(\frac{\alpha \omega_{0e}^2 \sqrt{\tau}}{2\sqrt{t_c}}\right) \right) d\tau \quad (3.98)$$

Substituindo (3.21), (3.46), (3.96) e (3.98) em (3.89) obtemos o perfil de deformação total para o modelo HAM:

$$u_{z(HAM)}(r,0,t) = -\alpha_\tau(1+\nu)T_0 \int_0^\infty \int_0^t \operatorname{Erfc}\left(\frac{\alpha \omega_{0e}^2 \sqrt{\tau}}{2\sqrt{t_c}}\right) \left(e^{-\frac{\omega_{0e}^2 \alpha^2}{8}} \right) \frac{J_0(\alpha r)}{\alpha} d\tau d\alpha \quad (3.99)$$

c) BLM

$$Q(\lambda) = F_c\{Q(z)\} = F_c\left\{e^{-A_e z}\right\} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{A_e}{A_e^2 + \lambda^2}$$

A partir de (3.90) podemos obter a $f(\alpha,t)$ para o modelo da Lei de Beer:

$$f(\alpha, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^t Q(\alpha) \frac{A_e \sqrt{2/\pi}}{A_e^2 + \lambda^2} \left(e^{-\frac{\omega_{0e}^2}{4t_c} (\alpha^2 + \lambda^2) \tau} \right) (\alpha^2 + \lambda^2)^{-1} d\tau d\lambda \quad (3.100)$$

Integrando (3.100) em λ :

$$f(\alpha, t) = \int_0^t Q(\alpha) \frac{-A_e \operatorname{Erfc} \left(\frac{\alpha \omega_{0e}^2 \sqrt{\tau}}{2\sqrt{t_c}} \right) + e^{-\frac{(\alpha^2 - A_e^2) \omega_{0e}^2 \tau}{4t_c}} \alpha \operatorname{Erfc} \left(\frac{A_e \omega_{0e} \sqrt{\tau}}{2\sqrt{t_c}} \right)}{\alpha^3 - \alpha A_e^2} d\tau \quad (3.101)$$

Substituindo (3.21), (3.46), (3.96) e (3.101) em (3.89) obtemos o perfil de deformação total para o modelo BLM:

$$u_{z(BLM)}(r, 0, t) = -\alpha_T (1 + \nu) A_e T_0 \int_0^\infty \int_0^t \frac{1}{\alpha^3 - \alpha A_e^2} \left(-A_e \operatorname{Erfc} \left(\frac{\alpha \omega_{0e}^2 \sqrt{\tau}}{2\sqrt{t_c}} \right) + e^{-\frac{(\alpha^2 - A_e^2) \omega_{0e}^2 \tau}{4t_c}} \times \right. \\ \left. \times \alpha \operatorname{Erfc} \left(\frac{A_e \omega_{0e} \sqrt{\tau}}{2\sqrt{t_c}} \right) \right) \left(e^{-\frac{\alpha^2 \omega_{0e}^2}{8} \tau} \right) J_0(\alpha r) d\tau d\alpha \quad (3.102)$$

Da mesma forma que foi feito para o perfil de temperatura, faremos uma análise de como os parâmetros influenciam o comportamento de $u(r, z, t)$. Para as simulações da deformação superficial, também foram utilizados parâmetros dependentes do material, equivalendo a situação para a temperatura, na qual a mesma análise pode ser realizada em qualquer material, pois qualitativamente, os resultados serão os mesmos. Como mencionado anteriormente.

Vamos considerar para as simulações de $u(r, z, t)$ as equações seguintes:

$$u_{z(LAM)}(r, z, t) = -\alpha_T (1 + \nu) T_0 A_e \int_0^\infty (2 + z\alpha - 2\nu) \frac{e^{-\frac{1}{8} \alpha^2 \omega_{0e}^2 \tau} e^{-\frac{\alpha^2 \omega_{0e}^2 (2t + t_c)}{8t_c}} t_c}{\alpha^2} e^{-\alpha z} J_0(\alpha r) d\alpha \quad (3.103)$$

$$\begin{aligned}
u_{z(HAM)}(r, z, t) = & -\alpha_T(1+\nu)T_0 \int_0^\infty \int_0^t \frac{(\alpha z)}{t_c} e^{-\frac{\omega_{0e}^2 \alpha^2}{8}} \frac{1}{8\alpha} \left[t\alpha^2 \omega_{0e}^2 \operatorname{Erfc}\left(\frac{\alpha \omega_{0e}^2 \sqrt{t}}{2\sqrt{t_c}}\right) + \right. \\
& \left. - \frac{2e^{-\frac{t\alpha^2 \omega_{0e}^2}{4t_c}}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t_c} t \omega_{0e} \alpha + \operatorname{Erf}\left(\frac{\omega_{0e}^2 \sqrt{t} \alpha}{2\sqrt{t_c}}\right) t_c \right] \frac{J_0(\alpha r)}{\alpha} e^{-\alpha z} d\alpha
\end{aligned}
\tag{3.104}$$

$$\begin{aligned}
u_{z(BLM)}(r, z, t) = & -\alpha_T(1+\nu)A_e T_0 \int_0^\infty \left(\frac{tA_e \omega_{0e}^2 \operatorname{Erfc}\left(\sqrt{t} \omega_{0e} \alpha / 2\sqrt{t_c}\right) + \frac{2e^{-\frac{t\omega_{0e}^2 \alpha^2}{4t_c}}}{\sqrt{\pi(\alpha^4 - \alpha^2 \beta^2)}} \sqrt{t_c} t A_e \omega_{0e}}{\alpha^3 - \alpha A_e} + \right. \\
& \left. \left. \left(\frac{(-3\alpha^2 A_e + A_e^3) \operatorname{Erf}\left(\sqrt{t} \omega_{0e} \alpha / 2\sqrt{t_c}\right) + 2\alpha^3 \left(1 - e^{-\frac{t(\alpha^2 - A_e^2) \omega_{0e}^2}{4t_c}} \operatorname{Erfc}\left(\sqrt{t} \omega_{0e} A_e / (2\sqrt{t_c})\right)\right)}{\alpha^3 (\alpha^2 - A_e^2)^2} \right) \right) \right) \\
& \times \frac{z\alpha e^{-\frac{\alpha^2 \omega_{0e}^2}{8}}}{4} e^{-z\alpha} J_0(r\alpha) d\alpha
\end{aligned}
\tag{3.105}$$

O comportamento de $u_{zBLM}(r, z, t)$ com relação ao intervalo de tempo e a contribuição de regiões ao longo da amostra, são analisadas utilizando simulações com os dados da amostra LSCAS-3,5%TiO₂ que estão mostrada na Tabela 3-1.

A Figura 3.13 mostra a evolução temporal da deformação da superfície. Os parâmetros utilizados para esta simulação estão na Tabela 3-1 referentes a amostra de vidro LSCAS-3,5%TiO₂, utilizando o BLM (eq. (3.105)). Quando t aumenta vê-se um aumento na amplitude da deformação da superfície.

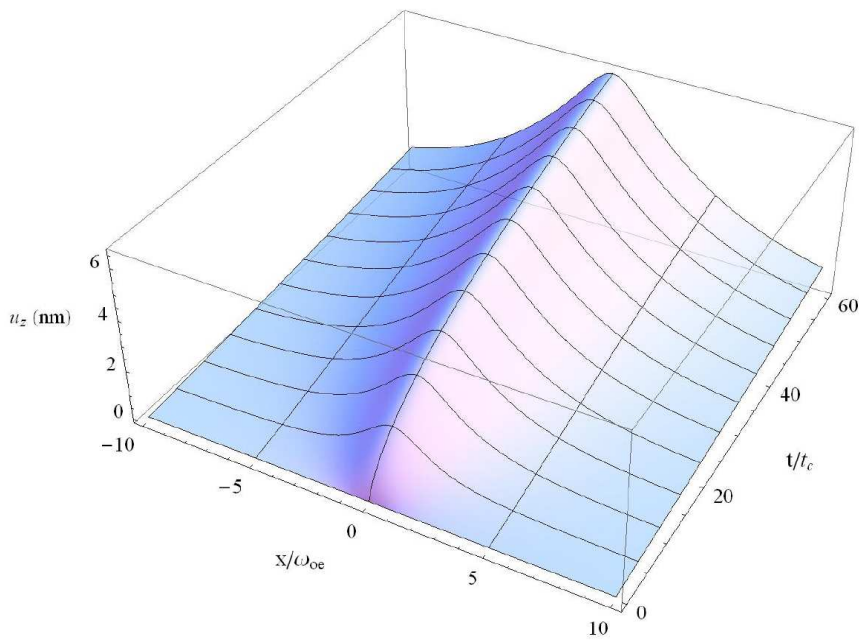


Figura 3.13: Simulação da evolução temporal da deformação simulada na superfície para a amostra de vidro LSCAS – 3,5%TiO₂ (Tabela 3-1) no plano x-z para $y = 0$. Modelo BLM.

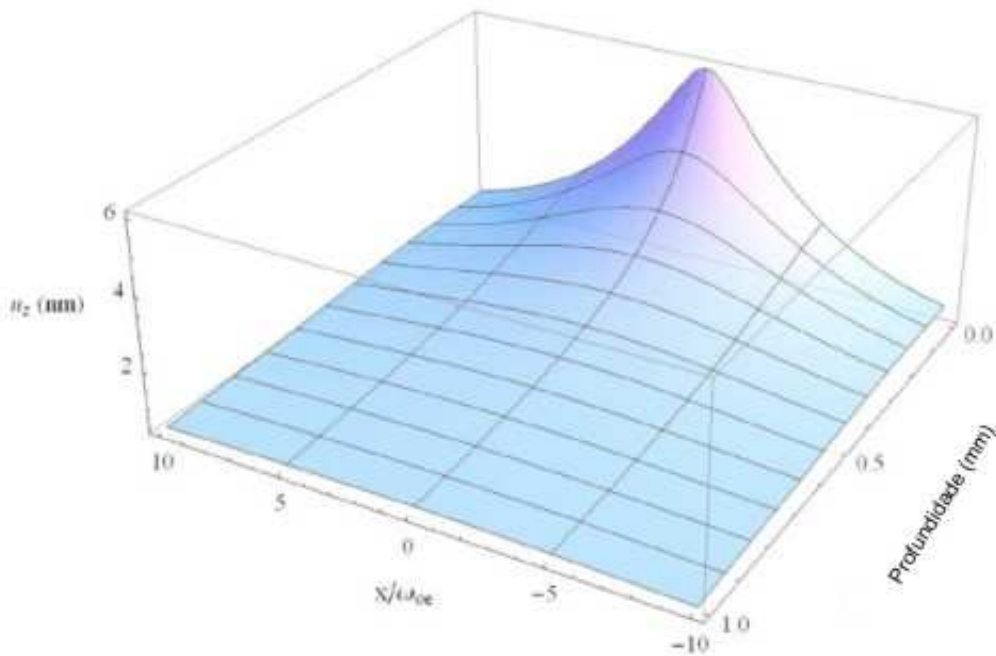


Figura 3.14: Simulação de um perfil de deformação desde a superfície até 1mm de espessura da amostra no plano x-z para $y = 0$. Os parâmetros utilizados foram da amostra de vidro LSCAS-3,5%TiO₂ mostrados na Tabela 3-1. Modelo BLM.

A Figura 3.14 mostra o perfil de deformação desde a superfície até 1mm ao longo da amostra, para o vidro LSCAS-3,5%TiO₂ (Tabela 3-1), simulada com o modelo BLM através da eq. (3.105). A deformação induzida se torna praticamente nula para 0,5mm, confirmando a aproximação para uma amostra semi-infinita considerada neste trabalho, no qual as amostras de vidros utilizadas não são muito finas, com espessuras da ordem de 1mm.

Devido às condições de tensão na superfície da amostra e dentro desta, a deformação é maior na superfície, onde é livre de tensão, e vai se atenuando ao longo da espessura da amostra, regiões nas quais os termos de tensão têm maior contribuição, oferecendo resistência à deformação.

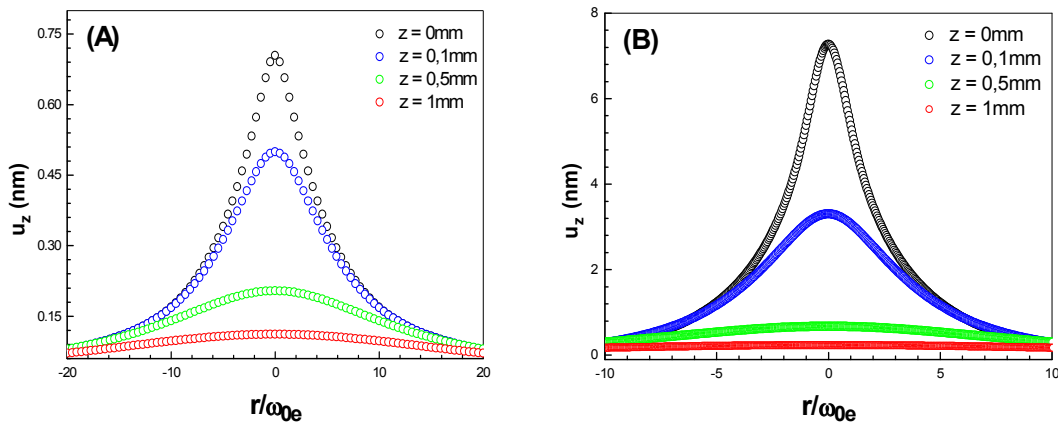


Figura 3.15: Simulação do comportamento da deformação: (A) $u_{zLAM}(r,z,t)$ e (B) $u_{zHAM}(r,z,t)$ para diferentes valores de z com $t = 50t_c$. Os valores utilizados para a simulação são da amostra LSCAS com 0,5%TiO₂ e do Manganês para o LAM e o HAM respectivamente, mostrados na Tabela 3-1.

A Figura 3.15 mostra a simulação do comportamento para $u_{zLAM}(r,z,t)$ e $u_{zHAM}(r,z,t)$ utilizando as equações (3.103) e (3.104) para os modelos aproximados LAM e HAM, respectivamente. Como esperado a deformação segue o mesmo comportamento que o modelo BLM, mostrando ser uma boa aproximação para o modelo completo dentro dos valores limites pertinentes para o coeficiente de absorção óptica.

A Figura 3.16 mostra a deformação da superfície calculada para os modelos BLM (eq. (3.102)) e LAM (eq. (3.95)) para os vidros LSCAS dopados com TiO₂. Podemos observar que a amplitude da deformação ao longo da

direção perpendicular à superfície é da ordem de poucos nanômetros no centro e vai diminuindo a medida que se afasta dele.

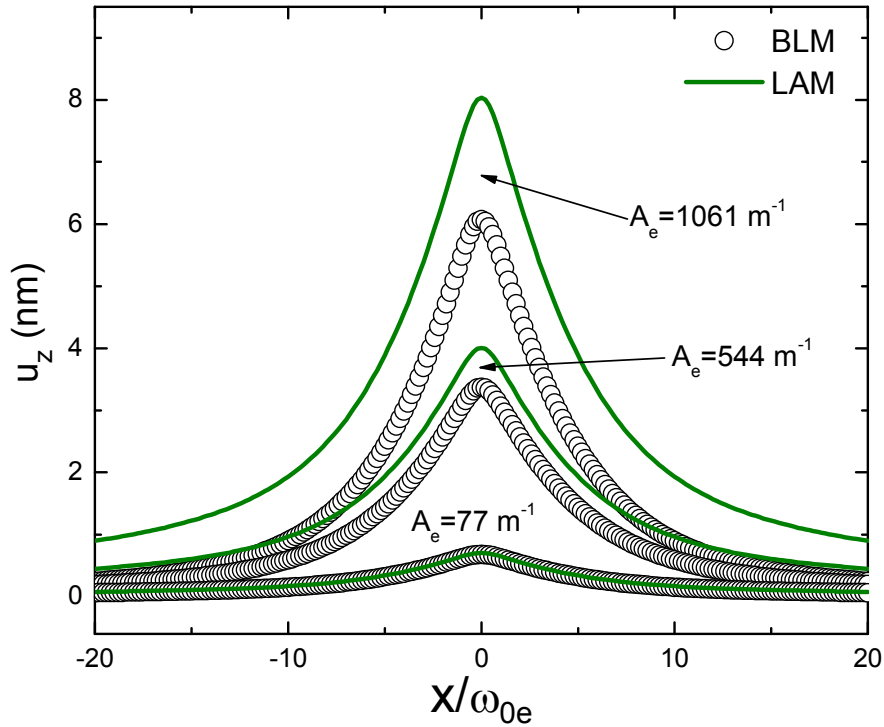


Figura 3.16: Simulação do perfil de deformação dos modelos LAM e BLM para três valores diferentes de A_e das amostras de vidro LSCAS dopados com TiO_2 no plano x - z para $y = 0$, sendo $t = 50t_c$.

Existe boa concordância entre os dois modelos com $A_e = 77 \text{ m}^{-1}$. Para os valores maiores do coeficiente de absorção há uma diferença entre os modelos de aproximadamente 25% para $A_e = 1061 \text{ m}^{-1}$ e 13% para $A_e = 544 \text{ m}^{-1}$.

Na Figura 3.6(a), para o mesmo tempo de exposição ao feixe de excitação, $t = 50t_c$, a distribuição de temperatura na superfície tem menor divergência entre BLM e LAM do que para a deformação (Figura 3.16). Isto se deve ao fato que a deformação na superfície depende também da variação da temperatura no corpo da amostra.

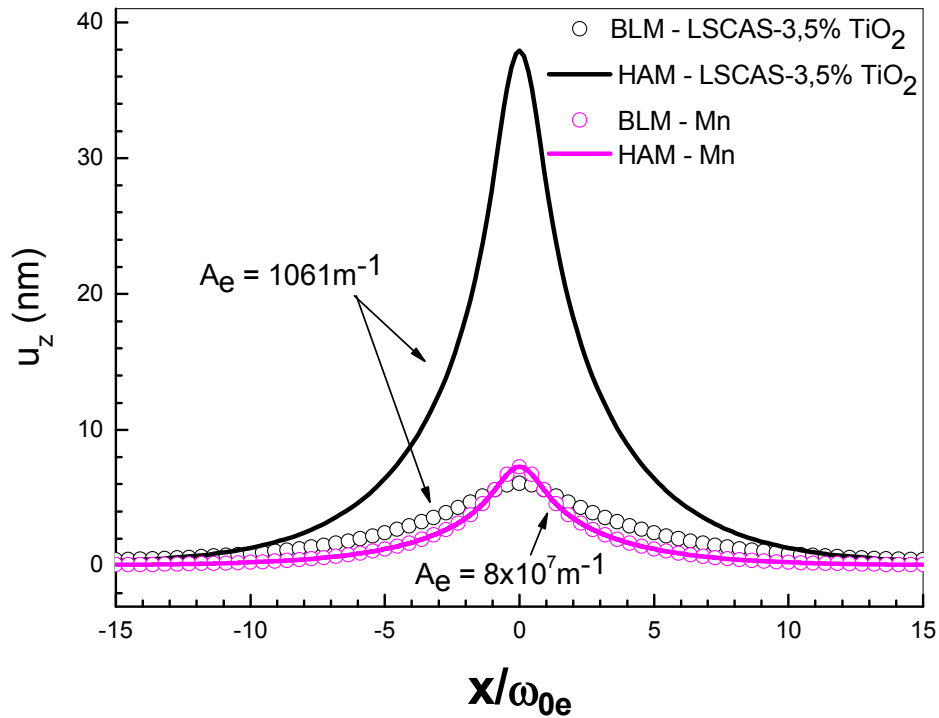


Figura 3.17: Simulação do perfil de deformação dos modelos HAM e BLM das amostras de vidro LSCAS – 3,5%TiO₂ e o do Mn metálico no plano x-z para $y = 0$, $t = 50t_c$. Os dados estão mostrados na Tabela 3-1.

A Figura 3.17 mostra que para a deformação $u_z(r,0,t)$ para os modelos HAM e BLM estão em concordância para valores altos de A_e como no caso do Mn. Já para a amostra de vidro, o modelo HAM empregado no ajuste assume um comportamento que não condiz com a deformação real, menor que 10nm, extrapolando para quase 40nm.

Um ponto importante entre a distribuição de temperatura e o perfil de deformação é a forma da curva, como mostra a Figura 3.18. A curva de $T(r,z,t)$ é mais estreita do que $u_z(r,z,t)$, devido à inércia mecânica da superfície ao expandir sob a ação da temperatura [29].

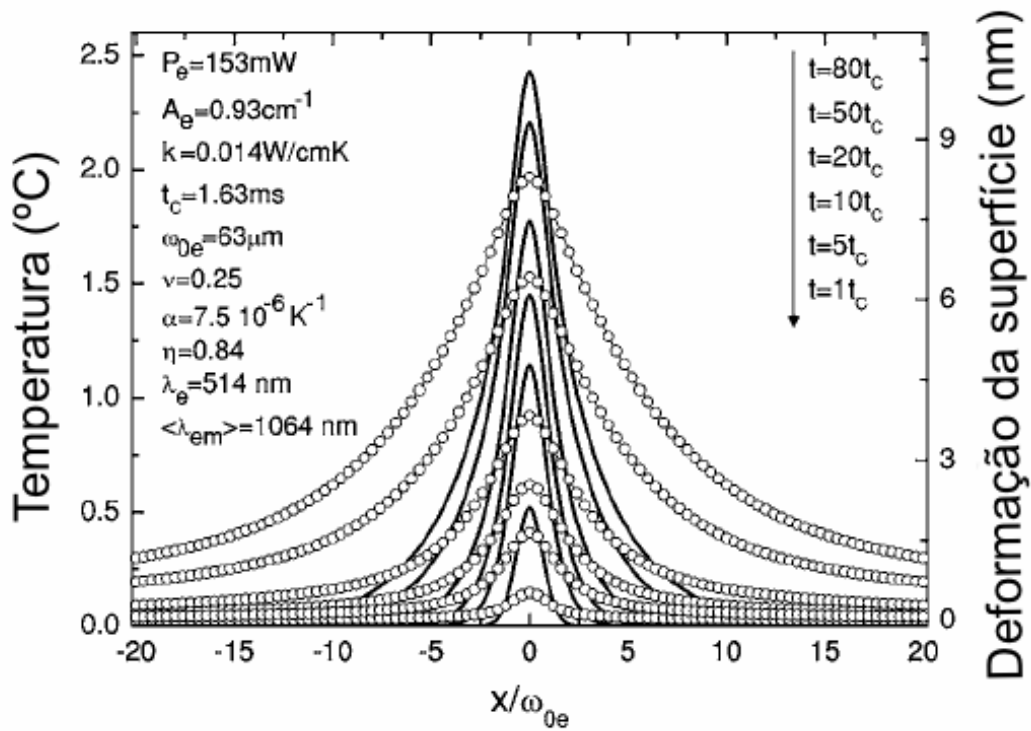


Figura 3.18: Perfil de temperatura (linha sólida) e a deformação da superfície (círculos abertos) para a amostra vidro LSCAS dopado com 2% de Nd_2O_3 no plano $x-z$ para $y = 0$, para o modelo LAM. Os dados estão mostrados na figura [29].

3.3. Diferença de Fase

No efeito de espelho térmico, a superfície deformada atua como um elemento óptico causando uma diferença de fase na frente de onda do feixe refletido, uma pequena perturbação na forma de um atraso de fase adicional na frente de onda esférica [25]. Esta diferença de fase é dada pela deformação da superfície vezes o número de onda. Para uma posição qualquer na superfície deformada da amostra tem-se [35] (Figura 3.19):

$$\phi(r, 0, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} 2u_z(r, 0, t) \quad (3.106)$$

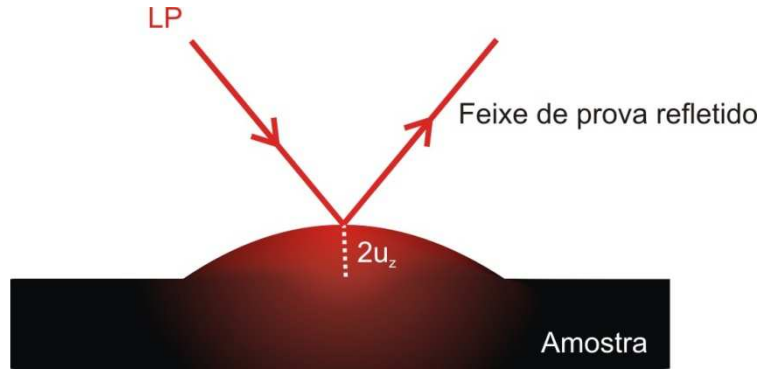


Figura 3.19: Representação da influência da deformação na fase do feixe de prova refletido, sendo LP o feixe de prova.

Por substituição direta das equações do perfil de deformação ((3.95),(3.99) e (3.102)) em (3.106), LAM, HAM e BLM, respectivamente, e então obtemos a diferença de fase, $\phi(r,t)$, nos três modelos:

a) LAM

$$\phi(r,t) = -\frac{4\pi}{\lambda_p} \left[\alpha_T (1+\nu) T_0 A_e \int_0^t \left(\frac{2\pi / \omega_{0e}^2}{1 + (2\tau/t_c)} \right)^{\frac{1}{2}} I_0 \left(\frac{r^2 / \omega_{0e}^2}{1 + (2\tau/t_c)} \right) d\tau \right] \quad (3.107)$$

Integrando em relação a τ , temos:

$$\begin{aligned} \phi_{LAM}(r,t) = & \frac{4\pi}{\lambda_p} (-(1+\nu)\alpha_T T_0 A_e \sqrt{2\pi t_c}) \left\{ \frac{\omega e^{-r^2/\omega_{0e}^2} \left[(2r^2 + \omega_{0e}^2) I_0 \left(\frac{r^2}{\omega_{0e}^2} \right) + 2r^2 I_1 \left(\frac{r^2}{\omega_{0e}^2} \right) \right]}{\omega_{0e}^4} + \right. \\ & \frac{1}{\omega_{0e}^2 \sqrt{1 + 2t/t_c}} \exp \left(-\frac{r^2}{\omega_{0e}^2} \left(\frac{t_c}{2t+t_c} \right) \right) \left[2t\omega_{0e}^2 I_0 \left(\frac{r^2}{\omega_{0e}^2} \frac{t_c}{2t+t_c} \right) + (2r^2 + \omega_{0e}^2) \times \right. \\ & \left. \left. \times I_0 \left(\frac{r^2}{\omega_{0e}^2} \frac{t_c}{2t+t_c} \right) \right] + 2r^2 I_1 \left(\frac{r^2}{\omega_{0e}^2} \frac{t_c}{2t+t_c} \right) \right\} \quad (3.108) \end{aligned}$$

b) HAM

$$\phi(r,t) = -\frac{4}{\pi} \left[\alpha_{\tau}(1+\nu) T_0 \int_0^{\infty} \int_0^t \operatorname{Erfc} \left(\frac{\alpha \omega_{0e}^2 \sqrt{\tau}}{2\sqrt{t_c}} \right) \left(e^{-\frac{\omega_{0e}^2 \alpha^2}{8}} \right) \frac{J_0(\alpha r)}{\alpha} d\tau d\alpha \right] \quad (3.109)$$

Integrando em relação a τ :

$$\begin{aligned} \phi_{HAM}(r,t) = & -\frac{4\pi}{\lambda_p} \left(-(1+\nu) \alpha_{\tau} \frac{T_0}{\omega_{0e}^2} \right) \int_0^{\infty} \alpha^2 e^{-\frac{\omega_{0e}^2 \alpha^2}{8}} \left[\frac{\omega_{0e}^2 t}{\alpha} \operatorname{Erfc} \left(\frac{\alpha \omega_{0e} \sqrt{\tau}}{2\sqrt{t_c}} \right) + \right. \\ & \left. - \frac{2\omega_{0e} e^{-\frac{\omega_{0e}^2 \alpha^2 t}{4t_c}}}{\alpha^2 \sqrt{\pi}} \sqrt{tt_c} + \frac{2t_c}{\alpha^3} \operatorname{Erf} \left(\frac{\alpha \omega_{0e} \sqrt{t}}{2\sqrt{t_c}} \right) \right] J_0(\alpha r) d\alpha \end{aligned} \quad (3.110)$$

c) BLM

$$\begin{aligned} \phi(r,t) = & -\frac{4\pi}{\lambda_p} \left[\alpha_{\tau}(1+\nu) A_e T_0 \int_0^{\infty} \int_0^t Q(\alpha) \frac{1}{\alpha^3 - \alpha A_e^2} \left(-A_e \operatorname{Erfc} \left(\frac{\alpha \omega_{0e}^2 \sqrt{\tau}}{2\sqrt{t_c}} \right) + \right. \right. \\ & \left. \left. + \left(e^{-\frac{(\alpha^2 - A_e^2) \omega_{0e}^2 \tau}{4t_c}} \right) \alpha \operatorname{Erfc} \left(\frac{A_e \omega_{0e} \sqrt{\tau}}{2\sqrt{t_c}} \right) \right) \left(e^{-\frac{\alpha^2 \omega_{0e}^2 \tau}{8}} \right) J_0(\alpha r) d\tau d\alpha \right] \end{aligned} \quad (3.111)$$

Integrando em relação a τ :

$$\begin{aligned} \phi_{BLM}(r,t) = & \frac{4\pi}{\lambda_p} \left(-\alpha_{\tau}(1+\nu) \frac{A_e T_0}{\omega_{0e}^2} \right) \int_0^{\infty} e^{-\frac{\alpha^2 \omega_{0e}^2}{8}} \left(\frac{2\omega_{0e} \sqrt{tt_c} A_e e^{-\frac{\alpha^2 \omega_{0e}^2 t}{4t_c}}}{\sqrt{\pi} (\alpha^4 - \alpha^2 A_e^2)} - \frac{A_e \omega_{0e}^2 \operatorname{Erfc} \left(\frac{\alpha \omega_{0e} \sqrt{t}}{2\sqrt{t_c}} \right) t}{\alpha^3 - \alpha A_e^2} \right. \\ & \left. + \frac{2t_c}{\alpha^3 (\alpha^2 - \alpha A_e^2)^2} \left((A_e^3 - 3\alpha^2 A_e) \operatorname{Erf} \left(\frac{\alpha \omega_{0e} \sqrt{t}}{2\sqrt{t_c}} \right) + 2\alpha^3 \left(-e^{-\frac{(\alpha^2 - A_e^2) \omega_{0e}^2}{4(t_c/t)}} \right) \right) \right. \\ & \left. \times \operatorname{Erfc} \left(\frac{A_e \omega_{0e} \sqrt{t}}{2\sqrt{t_c}} \right) \right) J_0(\alpha r) d\alpha \end{aligned} \quad (3.112)$$

3.4. Propagação do Feixe de Prova

Considerando então o feixe de prova após ser refletido pelo espelho térmico gerado na superfície da amostra, a sua propagação é tratada com a teoria de difração de Fresnel. A difração de Fresnel por aberturas circulares na emissão de um feixe de laser, é comumente encontrada em seu sistema operacional [37]. A solução é baseada na aproximação de Fresnel e no princípio de Huygens, no qual, a amplitude complexa de uma onda em um ponto no plano de saída é o resultado da superposição das ondas esféricas que emanam de todos os pontos do plano de entrada [38]. Matematicamente podemos descrever da seguinte maneira:

$$U_{PS}(t) = \frac{i}{\lambda} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} U_{PE}(r, t) \left(\frac{1 + \cos 2\alpha}{2} \right) \frac{1}{|\bar{z}_2 - \bar{r}|} e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} |\bar{z}_2 - \bar{r}|} r dr d\theta \quad (3.113)$$

$U_{PS}(t)$ é a amplitude e a fase da onda no plano de saída (detector), $U_{PE}(r, t)$ é a amplitude e a fase complexa das ondas no plano de entrada, depois de refletida pela superfície deformada da amostra. A segunda quantidade do integrando em (3.113) é o fator de inclinação e a terceira é a atenuação da onda após percorrer uma distância $|\bar{z}_2 - \bar{r}|$ e o último termo é a fase complexa da onda.

Podemos fazer algumas aproximações para (3.113) [39]:

- Desde que somente pequenos ângulos α sejam envolvidos, podemos

aproximar o termo $\frac{1 + \cos \alpha}{2} \approx 1$;

- Considerando as dimensões transversais do feixe muito menores que a distância entre os planos de entrada e saída, ou seja, $r \ll z_2$, temos

$|\bar{z}_2 - \bar{r}| \approx z_2$;

- Expandindo o termo na exponencial, $(2\pi/\lambda)|\bar{z}_2 - \bar{r}|$ chegamos a

seguinte aproximação: $\frac{2\pi}{\lambda} |\bar{z}_2 - \bar{r}| = \frac{2\pi}{\lambda} (z_2^2 + r^2)^{1/2} \approx \frac{2\pi}{\lambda} \left(z_2 + \frac{r^2}{2z_2} \right)$. Esta

expansão é chamada de grau de aproximação de Fresnel.

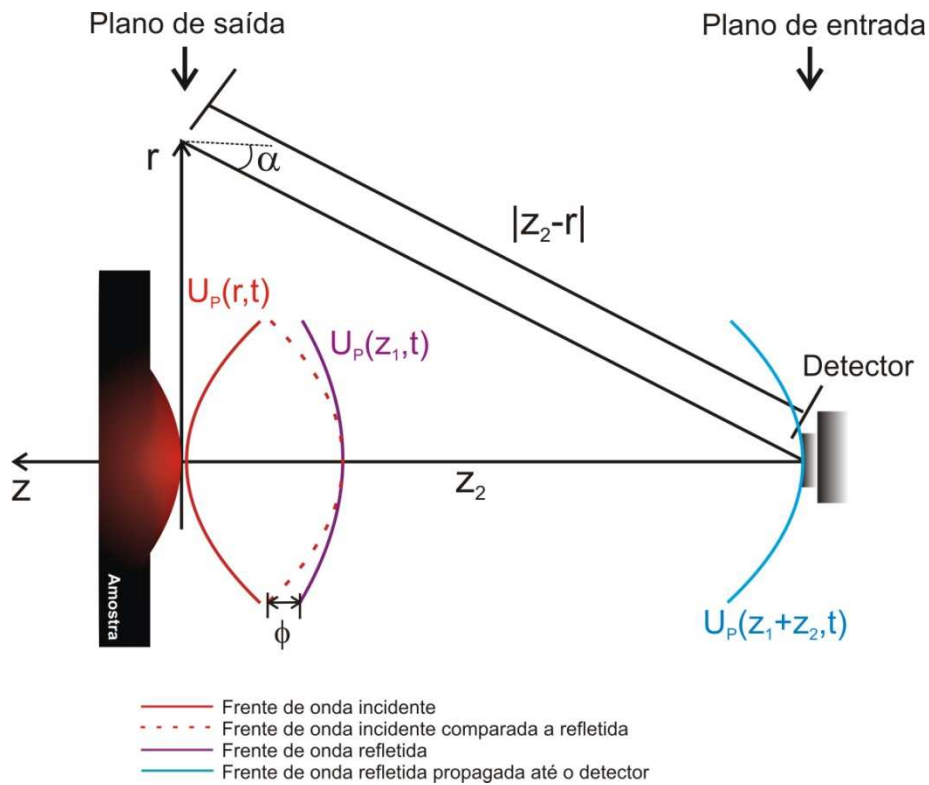


Figura 3.20: Descrição dos símbolos da integral de difração eq. (3.113).

Com estas aproximações a eq. (3.113) fica da seguinte forma:

$$U_{PS}(t) = A \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} U_{PE}(r,t) e^{-i \frac{\pi}{\lambda} \frac{r^2}{z_2}} r dr d\theta \quad (3.114)$$

Todas as constantes estão representadas por A .

Podemos determinar $U_{PE}(r,t)$ assumindo que o feixe é composto por ondas esféricas com raio de curvatura R e distribuição gaussiana dada por:

$$|U_{PE}(r,t)| = \tilde{A} e^{-\frac{r^2}{\omega^2}} \quad (3.115)$$

Com \tilde{A} sendo uma constante e ω o raio do feixe.

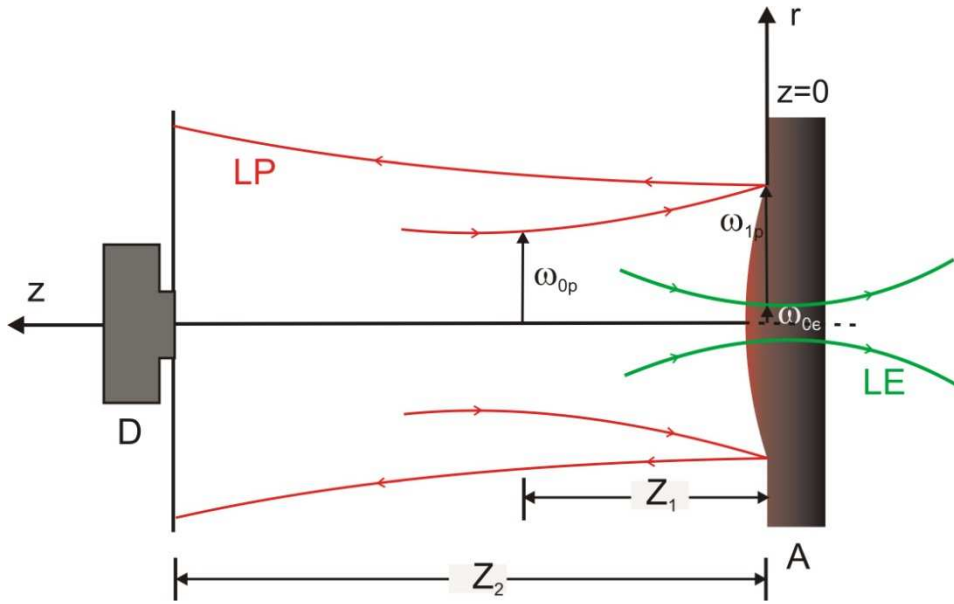


Figura 3.21 :Esquema das posições geométricas dos feixes na montagem do ET. LE é o laser de excitação, LP é o laser de prova, D é o detector, z_1 é a distância entre a cintura do feixe de prova e a superfície da amostra. z_2 é a distância entre a amostra e o detector, w_{0p} é o raio na cintura do feixe de prova, w_{1p} é o raio do feixe de prova na superfície da amostra, w_{0e} é o raio do feixe de excitação na superfície da amostra e $z = 0$ é a superfície da amostra.

Por analogia vamos escrever a amplitude complexa do campo elétrico do feixe de prova, $U_p(r,t)$, para a configuração do espelho térmico (Figura 3.21) antes de atingir a amostra. De acordo com Siegman, para um feixe gaussiano no modo TEM₀₀ a expressão é dada por [39] :

$$U_p(r,t) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{w_{1p}} \left(e^{-\frac{r^2}{w_{1p}^2}} \right) e^{-\frac{i}{\lambda_p} \left(2\pi z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}} \right)} \quad (3.116)$$

Sendo P_p a potência incidente e R_{1p} é o raio de curvatura em z_1 e λ_p comprimento de onda, todos referentes ao feixe de prova. O termo $\sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{w_{1p}}$ é um fator de normalização, $e^{-\frac{r^2}{w_{1p}^2}}$ é a distribuição gaussiana e $e^{-\frac{i}{\lambda_p} \left(2\pi z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}} \right)}$

caracteriza uma onda esférica. Considerando que o feixe esteja confinado numa região onde $R_{1P} \gg r$.

$U_p(r, t)$ imediatamente após ser refletido pela superfície deformada da amostra com uma diferença de fase de $\phi(r, t)$ pode ser escrita como [40, 41]:

$$U_p(r, z_1, t) = B \exp \left[-i \left(\frac{\pi}{\lambda_P} \frac{r^2}{R_{1P}} + \phi(r, t) \right) - \frac{r^2}{\omega_{1P}^2} \right] \quad (3.117)$$

Com $B = \left(\frac{1}{\omega_{1P}} \right) \sqrt{2P_P/\pi} e^{-i \frac{2\pi z_1}{\lambda_P}}$. A potência absorvida pelo feixe de prova é considerada desprezível se comparada a potência do feixe de excitação.

O feixe de prova refletido pela superfície deformada da amostra que se propaga até o detector, pode ser tratado com um fenômeno de difração de Fresnel. Baseado no que vimos sobre difração de Fresnel e no princípio de Huygens, a amplitude complexa do centro do feixe de prova no detector em coordenadas cilíndricas pode ser escrita como [25, 38, 39, 42]:

$$U_P(r, z_1 + z_2, t) = \frac{i}{\lambda_P z_2} e^{-i \left(\frac{2\pi z_2}{\lambda_P} \right)} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} U_p(r, z_1, t) e^{-\frac{i\pi r^2}{\lambda_P z_2}} r dr d\theta \quad (3.118)$$

Ou ainda,

$$U_P(r, z_1 + z_2, t) = \frac{i}{\lambda_P z_2} e^{-i \left(\frac{2\pi z_2}{\lambda_P} \right)} \int_0^{\infty} B \exp \left[-i \left(\frac{\pi}{\lambda_P} \frac{r^2}{R_{1P}} + \phi(r, t) \right) - \frac{r^2}{\omega_{1P}^2} \right] e^{-\frac{i\pi r^2}{\lambda_P z_2}} 2\pi r dr \quad (3.119)$$

Fazendo

$$g = \left(\frac{r}{\omega_{1P}} \right)^2 \Rightarrow dg = \frac{2r}{\omega_{1P}^2} dr, \quad (3.120)$$

$$C_1 = B \left(\frac{i\pi\omega_{1P}^2}{\lambda_P Z_2} \right) e^{-i\frac{2\pi}{\lambda_P} Z_2}, \quad (3.121)$$

e substituindo na eq. (3.119)

$$U_P(z_1 + z_2, t) = C_1 \int_0^\infty \exp \left[-g - i \left(\frac{\pi}{\lambda_P} \left(\frac{\omega_{1P}^2}{R_{1P}} + \frac{\omega_{1P}^2}{z_2} \right) g + \phi(g, t) \right) \right] dg \quad (3.122)$$

Devido à distribuição gaussiana do feixe de prova, valem as igualdades [43]:

$$\omega_{1P}^2 = \omega_{0P}^2 \left[1 + \left(\frac{z_1}{z_{cP}} \right)^2 \right] \quad (3.123)$$

$$R_{1P} = \frac{z_1^2 + z_{cP}^2}{z_1} \quad (3.124)$$

$$z_{cP} = \frac{\pi\omega_{0P}^2}{\lambda_P} \quad (3.125)$$

z_{cP} é a distância confocal do feixe de prova.

Utilizando (3.123) e (3.124), podemos reescrever (3.122) da seguinte forma:

$$U_P(z_1 + z_2, t) = C_1 \int_0^\infty \exp \left[-g - i \left(\frac{z_1}{z_{cP}} + \frac{z_{cP}}{z_2} \left(1 + \left(\frac{z_1}{z_{cP}} \right)^2 \right) \right) g + \phi(g, t) \right] dg \quad (3.126)$$

Agora, definindo o parâmetro:

$$V = \frac{z_1}{z_{cP}} + \frac{z_{cP}}{z_2} \left(1 + \left(\frac{z_1}{z_{cP}} \right)^2 \right) \quad (3.127)$$

V é um parâmetro geométrico da montagem experimental do espelho térmico.

Assim, (3.124) torna-se:

$$U_P(z_1 + z_2, t) = C_1 \int_0^{\infty} e^{-(1+iV)g} e^{-i\phi(g,t)} dg \quad (3.128)$$

Para concluir a expressão de $U_P(z_1 + z_2, t)$, devemos encontrar a $\phi(g, t)$ para cada um dos três modelos, LAM, HAM e BLM. Para isso usaremos a igualdade $\frac{\omega_{0e}^2}{4t_c} = \frac{k}{\rho c}$ e a mudança de $g = \left(\frac{r}{\omega_{1P}} \right)^2$ nas equações (3.108), (3.110) e (3.112), e assim encontraremos:

a) LAM

$$\begin{aligned} \phi_{LAM}(g, t) = \theta_{ET} \omega_{0e}^2 \sqrt{2\pi} \left\{ \exp\left(-\frac{gm}{1+2t/t_c}\right) \left(1 + \frac{2t}{t_c}\right)^{-1/2} \left[\left(1 + 2gm + \frac{2t}{t_c}\right) I_0\left(\frac{gm}{1+2t/t_c}\right) \right. \right. \\ \left. \left. + 2gml_1\left(\frac{gm}{1+2t/t_c}\right) \right] - e^{-gm} [(1+2gm)I_0(gm) + 2gml_1(gm)] \right\} \end{aligned} \quad (3.129)$$

b) HAM

$$\begin{aligned} \phi_{HAM}(g, t) = \frac{\theta_{ET}}{t_c A_e} \int_0^{\infty} \alpha^2 \left(e^{-\frac{1}{8}\alpha^2 \omega_{0e}^2} \right) \left[\frac{t\omega_{0e}^2}{\alpha} \left(\frac{\sqrt{t}\alpha\omega_{0e}}{2\sqrt{t_c}} \right) + \frac{2t_c}{\alpha^3} \operatorname{Erf}\left(\frac{\sqrt{t}\alpha\omega_{0e}}{2\sqrt{t_c}}\right) - \right. \\ \left. + \frac{2\sqrt{t_c}\omega_{0e} \exp[-t\alpha^2\omega_{0e}^2/4t_c]}{\alpha^2 \sqrt{\pi}} \right] J_0(\sqrt{mg}\omega_{0e}\alpha) d\alpha \end{aligned} \quad (3.130)$$

c) BLM

$$\begin{aligned}
 \phi_{BLM}(g, t) = & \frac{\theta_{ET}}{t_c} \int_0^{\infty} \alpha^2 \left(e^{-\frac{1}{8}\alpha^2 \omega_{0e}^2} \right) \left\{ \frac{2\sqrt{t} A_e \exp[-\alpha^2 \omega_{0e}^2 t / 4t_c]}{\sqrt{\pi(\alpha^4 - \alpha^2 A_e^2)}} - \frac{t A_e \omega_{0e}^2 \operatorname{Erfc}(\sqrt{t} \alpha \omega_{0e} / 2\sqrt{t_c})}{\alpha^3 - \alpha A_e^2} \right\} + \\
 & + \frac{2t_c}{\alpha^3 (\alpha^2 - A_e^2)^2} \left[(A_e^3 - 3\alpha^2 A_e) \operatorname{Erf} \left(\frac{\sqrt{t} \omega_{0e} \alpha}{2\sqrt{t_c}} \right) + 2\alpha^3 \left(1 - \exp \left[\frac{(A_e^2 - \alpha^2) \omega_{0e}^2}{4t_c/t} \right] \right) \times \right. \\
 & \left. \times \operatorname{Erfc} \left(\frac{\sqrt{t} A_e \omega_{0e}}{2\sqrt{t_c}} \right) \right] \left. \right\} J_0(\sqrt{mg} \omega_{0e} \alpha) d\alpha
 \end{aligned} \tag{3.131}$$

A função $\operatorname{Erf}(x)$ é a função erro.

Os parâmetros θ_{ET} e m são dados por:

$$\theta_{ET} = -\frac{P_e A_e \alpha_T (1 + \nu)}{\lambda_p k} \varphi \tag{3.132}$$

$$m = \frac{\omega_{1p}^2}{\omega_{0e}^2} \tag{3.133}$$

θ_{ET} está correlacionado com propriedades térmicas, ópticas e mecânicas da amostra. Já o parâmetro m , indica o grau de sensibilidade da técnica dado pela razão entre os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra ao quadrado.

Os parâmetros m e V são parâmetros geométricos, dependem da configuração do sistema de medida. m é conhecido também como o grau de descasamento do sistema. Quando $m = 1$ os raios dos feixes de prova e de excitação são iguais.

Dependendo da configuração do sistema de medida podemos obter diversos valores para m . A sensibilidade associada a este parâmetro requer cuidados ao ser calculada, podemos obter um mesmo valor de m em situações diferentes, podemos ter $m = 1$ para dois raios de feixes exageradamente

grandes e iguais ou para raios extremamente pequenos e iguais. Para valores diferentes de um podemos obter um mesmo valor de m variando os raios dos feixes.

Considerando o caso em que $r = \omega_{1p}$ e assumindo que $g = 1$. A dependência com o tempo da diferença de fase por unidade de θ_{ET} para o modelo é $\phi_{BLM}(1,t)/\theta_{ET}$, a qual foi calculada pela eq. (3.131) e está representada na Figura 3.22 para a amostra de vidro LSCAS – 3,5%TiO₂. Na Figura 3.22(a) o raio do feixe de excitação na amostra foi mantido fixo, $\omega_{0e} = 44\mu\text{m}$. Para esta simulação de $\phi_{BLM}(1,t)/\theta_{ET}$, ω_{1p} foi variado para se obter valores para m de 1 até 80, calculado pela eq. (3.133).

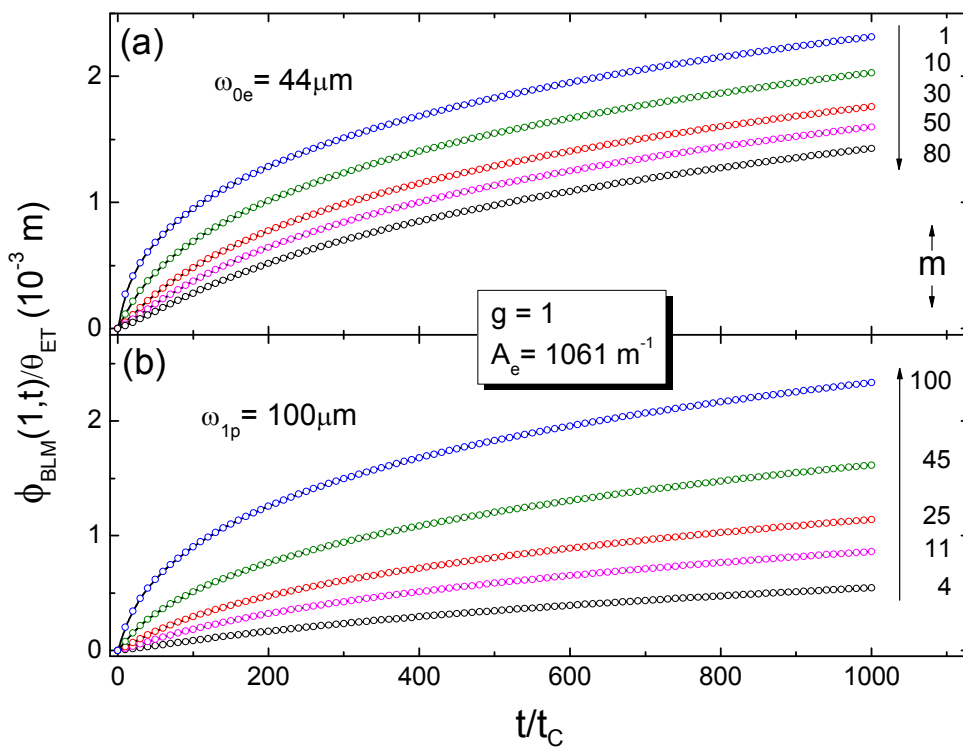


Figura 3.22: Variação da diferença de fase por unidade de θ_{ET} com t/t_c usando a eq. (3.131).

Os parâmetros utilizados para a simulação são da amostra de vidro LSCAS – 3,5%TiO₂ (Tabela 3-1).

Neste caso, para $m = 80$ a variação da diferença de fase com o tempo é menor do que para $m = 1$, ou seja, temos que para os maiores valores de m o

efeito de espelho térmico é menor e assim menos sensível nesta situação. Para $m = 80$ com $\omega_{0e} = 44\mu\text{m}$ temos um $\omega_{1P} = 393\mu\text{m}$, aproximadamente nove vezes maior que o raio do LE na amostra.

Na Figura 3.22(b) o raio de prova ω_{1P} foi mantido constante no valor de $100\mu\text{m}$ e ω_{0e} foi variado obtendo valores para m de 4 até 100, também calculado pela eq. (3.133). Reduzindo o valor de ω_{0e} aumenta o valor de m e a variação de $\phi_{BLM}(1,t)/\theta_{ET}$ também aumenta com o tempo, ou seja, a sensibilidade do sistema é maximizada para esta situação. Sendo $m = 100$ para um raio $\omega_{1P} = 100\mu\text{m}$ temos $\omega_{0e} = 10\mu\text{m}$, o raio do feixe de prova é dez vezes maior que o raio do feixe de excitação na amostra, aumentando a sensibilidade do sistema. Assim, independente do valor de m podemos maximizar ou minimizar a sensibilidade dependendo da configuração do sistema de medida.

Substituindo as eqs.(3.129), (3.130) e (3.131) em (3.128) e integrando numericamente sobre g , a intensidade $I(t)$ do feixe de prova no detector pode ser calculada por:

$$I(t) = |U(Z_1 + Z_2, t)|^2 \quad (3.134)$$

Assim teremos a $I(t)$ para o BLM e seus modelos aproximados LAM e HAM.

Pelo fato da equação para $I(t)$ ser semi-analítica faz-se necessário, programas matemáticos para ajustes dos dados experimentais, capazes de executar os cálculos numéricos com considerável precisão, mediante os parâmetros geométricos e experimentais fornecidos. Os ajustes teóricos têm sido desenvolvidos e executados no programa *Mathematica* versão 5.2, licença L3206-5660.

De acordo com a eq. (3.134), o sinal do espelho térmico evolui com o tempo, o que chamamos de resolvido no tempo ou transiente. Por meio do parâmetro t_c , mencionado anteriormente, podemos obter a difusividade térmica do material (D), grandeza relacionada com a transferência de calor num gradiente de temperatura, de importância fundamental para caracterização de

materiais sólidos.

Outro parâmetro muito importante também no método de espelho térmico é o θ_{ET} , que além de conter informações importantes sobre as características térmicas, ópticas e mecânicas do material ainda exerce grande influência sobre a forma da curva da $I(t)$, tal como t_c , para os 3 modelos.

A Figura 3.23 é uma simulação feita utilizando os parâmetros do vidro LSCAS – 3,5%TiO₂ (Tabela 3-1) para o BLM que mostra a intensidade do centro do feixe de prova no detector em função do tempo e a influência dos parâmetros θ_{ET} e t_c sobre as formas dos sinais. Os valores de m e V foram calculados utilizando as equações (3.133).

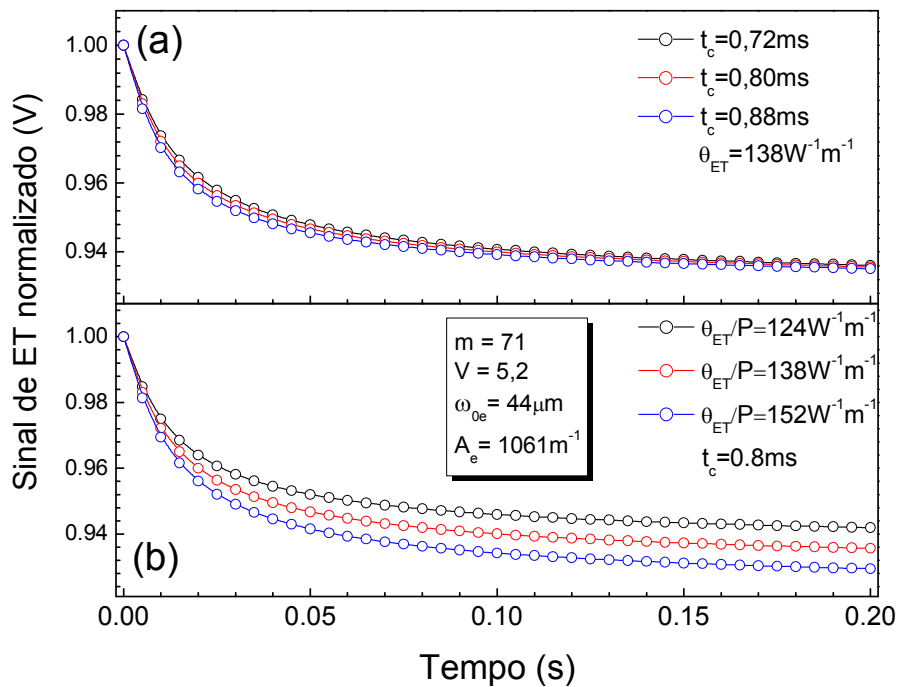


Figura 3.23: Sinal de ET calculado usando o modelo BLM para a amostra de vidro LSCAS – 3,5%TiO₂ (Tabela 3-1): (a) para diferentes valores de t_c (b) para diferentes valores de θ_{ET} . No detalhe estão mostrados os valores dos parâmetros utilizados.

A Figura 3.23(a) mostra a mudança na forma do sinal de ET normalizado para diferentes valores de t_c . Para a região entre $t = 0s$ e $t = 0,05s$ temos que a curvatura se torna mais acentuada para valores maiores de t_c . Nesta configuração para valores menores de t_c esta região vai perdendo a forma de

curva para e se transformar em uma curva mais quadrada. Isto acontece para materiais com grande difusividade térmica (D).

A Figura 3.23(b) mostra a variação do parâmetro θ_{ET} na forma do sinal de espelho térmico normalizado. Para os maiores valores de θ_{ET} podemos notar que o sinal aumenta ao longo de t , ou seja, o efeito de espelho térmico gerado é maximizado com o aumento do θ_{ET} , de tal modo que o θ_{ET} pode ser relacionado com a amplitude do sinal transiente de espelho térmico. Assim, a variação da amplitude do sinal está relacionada a qualquer mudança das propriedades térmicas (condutividade térmica, expansão térmica), óptica (coeficiente de absorção óptica), mecânica (razão de Poisson) e também se o material for luminescente num determinado comprimento de onda, uma vez que esta contribuição está contida no parâmetro θ_{ET} .

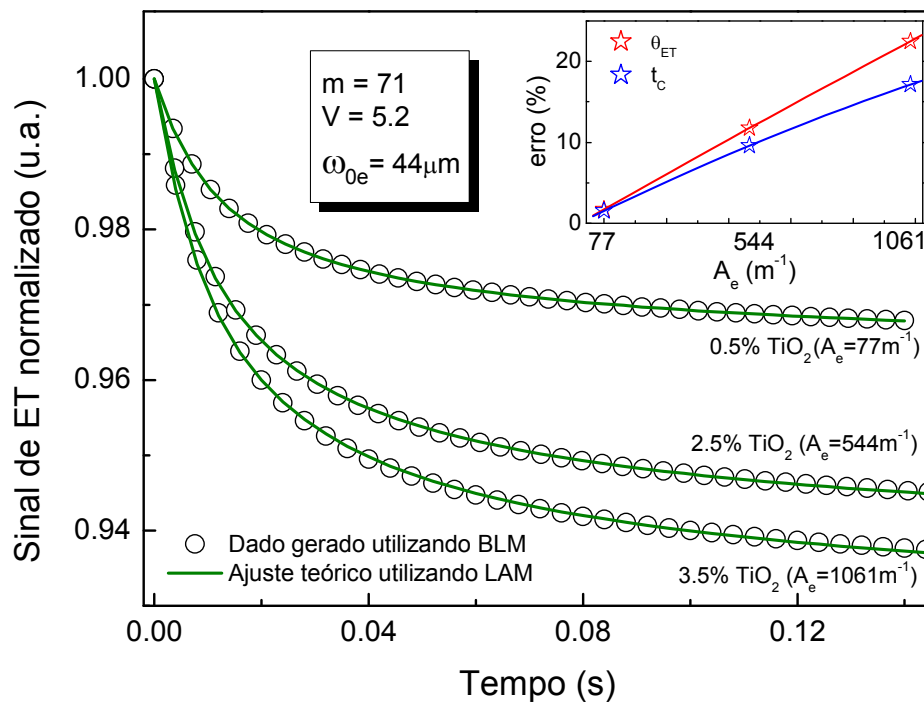


Figura 3.24: Sinal de espelho térmico normalizado resolvido no tempo gerado pelo modelo BLM para os vidros LSCAS-TiO₂ e o ajuste teórico usando o modelo LAM. O detalhe mostra a comparação do erro relativo de θ_{ET} e com o de t_c para os dados gerados pelo BLM e ajustados por LAM.

A Figura 3.24 simula dados gerados com o modelo BLM e ajustado com o LAM. Neste caso como é uma simulação, os dados foram gerados por meio dos parâmetros da Tabela 3-1 para os vidros LSCAS dopados com TiO_2 . Os valores de m e V estão mostrados no detalhe da figura.

Com o objetivo de verificar o erro induzido ao usarmos o LAM para o ajuste de dados experimentais, geramos transientes para um conjunto de parâmetros $\{ \theta_{ET}, t_c \}$ utilizando o BLM. Após isto, o LAM foi utilizado para ajustar estes transientes e obtivemos um novo conjunto de parâmetros $\{ \theta_{ET}', t_c' \}$.

Verificamos que apesar dos ajustes visualmente parecem bons como mostra a Figura 3.24, a diferença entre $\{ \theta_{ET}, t_c \}$ e $\{ \theta_{ET}', t_c' \}$ cresce com o aumento do coeficiente de absorção óptica, como mostrado no detalhe da Figura 3.24, demonstrando que o LAM é uma boa aproximação somente para $A_e \sim 100\text{m}^{-1}$.

Para qualquer intervalo de A_e podemos usar o modelo BLM, os modelos HAM e LAM expressam os casos limites de BLM, e podem ser utilizados nestes casos especiais com a finalidade de diminuir o tempo de ajustes, pois o BLM é modelo mais complexo em termos de cálculo numérico.

Capítulo 4.

Amostras e Montagens Experimentais

Neste capítulo apresentaremos algumas características das amostras utilizadas neste trabalho para aplicações do espelho térmico, bem como as montagens experimentais para a técnica de espelho térmico e também para espectroscopia de lente térmica. Técnica esta que será empregada para comparação de propriedades em comum entre as duas técnicas.

4.1. Amostras

Neste trabalho utilizamos amostras de vidro e metal para estudar o efeito de espelho térmico tanto no âmbito teórico como no experimental.

As amostras de vidro foram preparadas em um forno a vácuo, disponível em nosso grupo (Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos - GEFF) da Universidade Estadual de Maringá.

O vidro utilizado é o aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS), que possui reconhecidas características fotônicas, como alta energia da banda de condução ($\sim 3,5\text{eV}$), alta condutividade térmica [8, 44], alta temperatura de transição vítrea T_g [8, 45], boa resistência contra choques térmicos [45] e energia de fônons da ordem de 800cm^{-1} , a qual é menor do que a dos outros vidros silicatos [46]. Neste trabalho utilizamos os vidros LSCAS dopados com titânio (TiO_2) e neodímio (Nd_2O_3).

- *Vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) dopado com titânio (TiO_2)*

Pesquisas relacionadas ao estudo das propriedades termo-ópticas e a preparação dos vidros LSCAS dopados TiO_2 vêm sendo realizadas pelo GEFV visando à possibilidade de uso desses materiais como meios ativos para laser de femtosegundos e laser sintonizáveis na região do visível até infravermelho próximo [12].

A composição da amostra utilizada foi (% em massa): 41,5% de Al_2O_3 , 47,4% de CaO , 7% de SiO_2 e $(4,1 - x)\%$ de MgO , com $x = 2,5\%$ de TiO_2 .

A Tabela 4-1 mostra alguns dos parâmetros térmicos, ópticos e mecânicos em função da concentração das amostras. Os valores de A_e foram obtidos com um laser de bombeio operando em 350nm.

(% em massa de TiO_2)	A_e (m^{-1})	D ($10^{-3} cm^2/s$)	k (W/mK)	α_T ($10^{-6}K^{-1}$)	ν
0,5%	77	6	1,5	7,7	0,29
2,5%	544	6	1,5	7,7	0,29
3,5%	1061	6	1,5	7,7	0,29

Tabela 4-1: Valores de parâmetros físicos das amostras LSCAS dopadas com TiO_2 em diferentes concentrações para o coeficiente de absorção óptica (A_e), da difusividade térmica (D), da condutividade térmica (k), do coeficiente de expansão térmico linear (α_T) e da razão de Poisson (ν) [30].



Figura 4.1: Amostra de vidro LSCAS dopado com 2,5% de TiO_2 .

- Vidro aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) dopado com neodímio (Nd_2O_3)

O vidro LSCAS dopado com neodímio em geral apresenta alta eficiência quântica de luminescência, comparável a dos vidros utilizados como meio ativo de lasers [22].

A Tabela 4-2 mostra algumas das propriedades ópticas, térmicas e mecânicas destes vidros [8, 9] obtidos na literatura.

TABLE I. Measured values of the physical parameters of our calcium aluminosilicate glass samples, as a function of the Nd_2O_3 doping concentration.

Nd_2O_3 doping concentration (wt %)	ρ (g/cm^3)	H (kg/mm^2)	α ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)	c (J/gK)	κ (mW/cmK)
0.0	2.928 ± 0.002	865 ± 25	5.69 ± 0.05	0.929 ± 0.007	15.48 ± 0.31
0.5	2.936 ± 0.002	862 ± 25	5.63 ± 0.05	0.923 ± 0.007	15.25 ± 0.30
1.0	2.959 ± 0.002	851 ± 19	5.67 ± 0.11	0.929 ± 0.007	15.59 ± 0.43
1.5	2.973 ± 0.002	847 ± 16	5.65 ± 0.09	0.920 ± 0.007	15.45 ± 0.38
2.0	2.979 ± 0.002	832 ± 20	5.55 ± 0.04	0.928 ± 0.007	15.34 ± 0.31
2.5	2.998 ± 0.002	824 ± 21	5.44 ± 0.04	0.916 ± 0.007	14.94 ± 0.30
3.0	2.999 ± 0.002	819 ± 22	5.55 ± 0.04	0.926 ± 0.007	15.41 ± 0.31
3.5	3.017 ± 0.002	815 ± 22	5.44 ± 0.03	0.911 ± 0.007	14.95 ± 0.30
4.0	3.024 ± 0.002	804 ± 20	5.39 ± 0.03	0.914 ± 0.007	14.90 ± 0.30
4.5	3.012 ± 0.002	800 ± 16	5.36 ± 0.03	0.915 ± 0.007	14.77 ± 0.29
5.0	3.008 ± 0.002	798 ± 22	5.22 ± 0.03	0.913 ± 0.007	14.33 ± 0.29

Tabela 4-2: Valores dos parâmetros físicos para a densidade de massa (ρ), dureza (H), difusividade térmica (α), calor específico (c) e condutividade térmica (κ) para o vidro LSCAS dopado com Nd_2O_3 em diferentes concentrações [9].

Os reagentes utilizados na preparação do vidro foram CaCO_3 , Al_2O_3 , MgO , SiO_2 e Nd_2O_3 com as seguintes composições (% em massa): 47,4 CaO , (41,52 - x) Al_2O_3 , 7,0 SiO_2 , 4,1 MgO , x Nd_2O_3 sendo $x = 2$ (concentração utilizada).

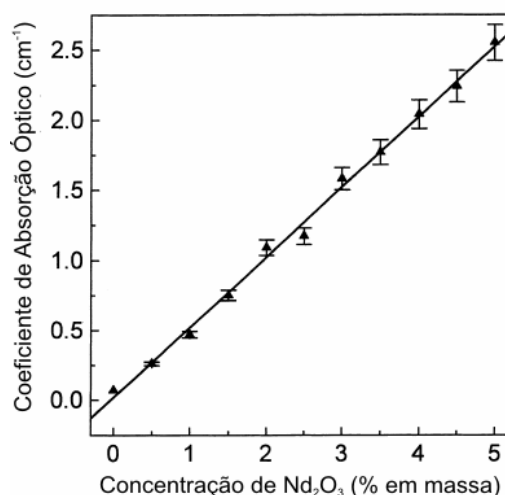


Figura 4.2: Coeficiente de absorção óptica em função da concentração de Nd_2O_3 [8].

O comportamento do coeficiente de absorção óptica em 590nm está mostrado na Figura 4.2, obtido da literatura. Este mesmo comportamento linear com a concentração foi observado usando um laser de Argônio em 514nm



Figura 4.3: Amostra de vidro LSCAS dopado com 2% de Nd_2O_3 .

- *Manganês*

Os metais, em geral, são os elementos naturais que apresentam maior condutividade térmica e elétrica, de brilho intenso e alta densidade [47].

Neste trabalho utilizamos o manganês metálico eletrolítico, fornecido pelo Prof. Mauricio Antonio Custódio de Melo do Departamento de Física da UEM.

Uma das principais características do manganês metálico, é de ser um metal duro e facilmente oxidável [48]. Na forma dióxido de manganês (MnO_2), o manganês eletrolítico é usado como cátodo e despolarizador em baterias de pilha seca, também chamadas de pilhas tipo Leclanché [49]. A composição, de acordo com o fabricante [50], é: manganês (Mn) > 99,5%, carbono (C) < 0,04%, fósforo (P) < 0,005%, ferro (Fe) < 0,02% e silício (Si) < 0,01%.

A Tabela 4-3 mostra algumas das propriedades do manganês metálico estudado [34]:

$A_e (m^{-1})$	$D (10^{-3} cm^2/s)$	$\kappa (W/mK)$	$\alpha_T (10^{-6} K^{-1})$	ν
8×10^7	22	7,8	23	0,24

Tabela 4-3: Valores dos parâmetros do manganês metálico: coeficiente de absorção óptica (A_e), difusividade térmica (D), condutividade térmica (κ), coeficiente de expansão térmico (α_T) e razão de Poisson (ν).



Figura 4.4: Ilustração da amostra de manganês [51].

Tanto as amostras de vidro como a de manganês foram polidas tentando obter maior homogeneidade e o menor espalhamento possível.

4.2. Espectroscopia de Lente Térmica

A lente térmica foi utilizada conjuntamente com o espelho térmico, para efeito de comparação entre os parâmetros obtidos pelas duas técnicas, visto que as duas possuem alguns parâmetros iguais.

A configuração utilizada neste trabalho para a lente térmica foi o modo descasado, constituída por dois feixes um para excitação e outro de prova com raios diferentes na amostra.

O fenômeno de lente térmica acontece com a incidência do feixe de excitação gerando um gradiente de temperatura dentro da amostra. Este gradiente de temperatura induz uma mudança no índice de refração, fazendo com que a região iluminada se comporte como uma lente. Devido à formação desta lente a propagação do feixe de prova na amostra será alterada, resultando em uma variação de sua intensidade $I(t)$.

No modelo teórico utilizado para o modo descasado temos que a intensidade do centro do feixe de prova no detector pode ser expressa por [7, 52]:

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta_{LT}}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{((1+2m)^2 + V^2)(t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (4.1)$$

Sendo:

$$\theta_{LT} = -\frac{P_e A_e L_0}{k \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right) \varphi \quad (4.2)$$

$$t_{c_{LT}} = \frac{\omega_{0e}^2}{4D} \quad (4.3)$$

$$V = \frac{z_1}{z_2} + \frac{z_{cp}}{z_2} \left(\left(\frac{z_1}{z_2} \right)^2 + 1 \right) \quad (4.4)$$

$$m = \frac{\omega_{1P}^2}{\omega_{0e}^2} \quad (4.5)$$

V e m são os parâmetros geométricos do sistema fixos durante os ajustes dos dados experimentais. θ_{LT} é chamado de parâmetro termo-óptico sendo dependente do coeficiente de absorção óptica (A_e), da potência incidente do feixe de excitação (P_e), da condutividade térmica (k), do comprimento de onda do feixe de prova (λ_p), da espessura inicial da amostra (L_0), da fração de energia absorvida convertida em calor (φ) e do coeficiente térmico da variação de caminho óptico (ds/dT). Vemos que alguns parâmetros são comuns aos do parâmetro θ_{ET} , o que permite utilizar a lente térmica como uma técnica para comparação dos dados obtidos por espelho térmico. D é a difusividade térmica do material.

Os parâmetros ω_{0e} , ω_{1P} , z_1 , z_2 e z_{cp} são os mesmo descritos no espelho térmico.

Maiores detalhes sobre a espectroscopia de lente térmica encontram-se no apêndice A.

4.3. Determinação dos Parâmetros Geométricos para as Técnicas de Espelho Térmico e Lente Térmica

Para o ajuste teórico, tanto da lente térmica (LT) como do espelho térmico (ET) é necessário estabelecer os parâmetros geométricos da configuração experimental, tais parâmetros estão presentes na equação de ajuste teórico das duas técnicas, como m e V ou fazem parte do desenvolvimento dos modelos teóricos, como ω_{1P} , Z_{cp} , etc.

O procedimento adotado foi determinar o perfil de intensidade dos feixes de prova e de excitação, encontrando então, a posição da cintura dos feixes e o valor do raio nessa posição. Para determinar este perfil, que inicialmente sabemos ser gaussiano, utilizamos o método denominado pelo autor como “*scanning knife-edge*” [53]. Esta técnica é recomendada para medições de raios acima de $1\mu\text{m}$. O aparato experimental é mostrado na Figura 4.5. Este método consiste em medir o raio do feixe em diferentes posições ao longo do eixo z (direção de propagação dos feixes), tomando como a origem o centro da lente que irá convergir o feixe. Dependendo da distância focal da lente obteremos variados perfis de intensidade para um mesmo laser.

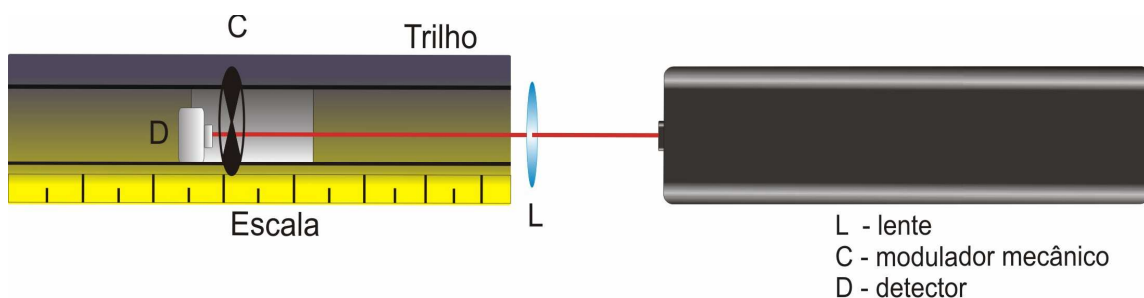


Figura 4.5: Esquema da montagem experimental para medida de perfil de um laser de feixe gaussiano.

Um modulador mecânico, de duas pás foi utilizado para interromper o feixe nas posições escolhidas. A medida do perfil depende da velocidade angular do modulador $\omega = 2\pi f$, sendo f sua frequência e R o raio do centro de rotação até a posição em que o feixe incide na pá. Um fotodetector é posicionado atrás do modulador de forma a captar o feixe por completo. É

importante que o fotodetector seja posicionado o mais próximo das pás e que essa distância seja fixa, para minimizar os efeitos de espalhamento. O conjunto modulador e fotodetector é deslocado ao longo de um trilho. Este fotodetector está conectado no osciloscópio (*Hewlet Packard 54615B, 500MHz*) que monitora a intensidade do feixe em uma determinada posição.

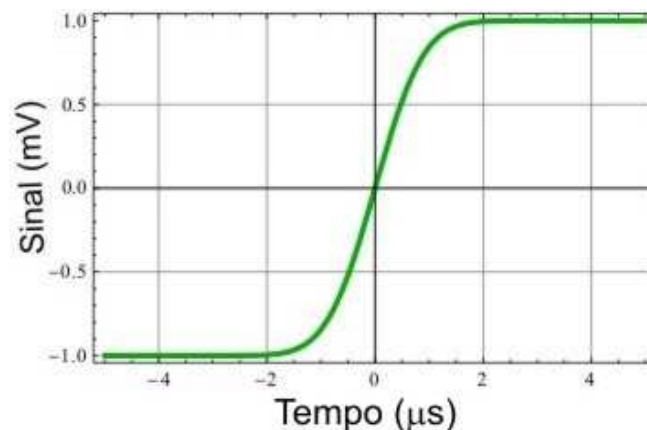


Figura 4.6: Ilustração de uma curva obtida no osciloscópio para medida do raio do feixe em uma determinada posição, conhecida como função erro ($Erf(x)$).

Na curva obtida no osciloscópio (Figura 4.6) determinamos o intervalo de tempo para a variação da potência transmitida do feixe. Este intervalo de tempo foi determinado considerando-se a variação entre 10% e 90% da potência transmitida do feixe. Para isto é necessário o cálculo desta potência transmitida do feixe. Estes valores podem ser alterados, como de 20% a 80%, por exemplo. Sabemos que a distribuição gaussiana de um feixe no modo TEM_{00} é dada por:

$$I(x, y) = \frac{2P_0}{\pi\omega^2} e^{-\frac{2x^2+2y^2}{\omega^2}} \quad (4.6)$$

P_0 é a potência total do feixe, (x, y) são as coordenadas no plano vertical do eixo do feixe sendo a origem do feixe localizada no centro do feixe e ω é o raio em qualquer plano transversal quando a intensidade do feixe, $I(x, t)$, que cai por um fator $1/e^2 \approx 0.135$, na distância radial $\omega = r$. Deste modo 86% da potência é transportada dentro de um círculo de raio ω , sendo interpretado

como o raio, ou largura, do feixe.

Quando o feixe é verticalmente modulado a potência transmitida é dada por:

$$P(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_x^{\infty} \frac{2P_0}{\pi\omega^2} e^{-\frac{2x^2+2y^2}{\omega^2}} dx dy = P_0 \int_x^{\infty} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\omega} e^{-\frac{2x^2}{\omega^2}} dx \quad (4.7)$$

$P(x)$ ou $P(x)/P_0$ é a função erro. Assim podemos encontrar o raio ω a partir da curva $P(x)/P_0$, esta curva é a visualizada no osciloscópio (Figura 4.6). Assumindo que $R \gg \omega$, o raio do feixe em qualquer posição ao longo de z pode ser encontrado por:

$$\omega = 0.7803\omega R(t_2 - t_1) \quad (4.8)$$

Sendo fator 0.7803 o valor da integral (eq. (4.7)) e $(t_2 - t_1)$ o intervalo da variação de $P(x)/P_0$ de 0.9 até 0.1.

Com a eq. (4.8) podemos obter o perfil de distribuição gaussiana para o feixe ao longo de z . A Figura 4.7 mostra um perfil para o feixe de excitação e um para o de prova, obtidos por este método.

Depois de obtido o perfil, precisamos encontrar seus parâmetros geométricos, para isso ajustamos a curva do perfil com a seguinte equação:

$$y = \sqrt{M} \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z - z_0}{z_c}\right)^2} \quad (4.9)$$

Com

$$z_c = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda} \quad (4.10)$$

ω_0 é o raio na cintura, z_0 é a posição da cintura ao longo de z , z_c é a distância confocal devido à lente, λ é comprimento de onda do feixe e M^2 é chamado de fator de propagação do feixe, é o valor que indica quão próximo um laser esta de ser um feixe gaussiano ideal. Os feixes gaussianos ideais possuem o fator M igual a um. Portanto, quanto mais próximo o valor de M estiver de um

mais ele será gaussiano.

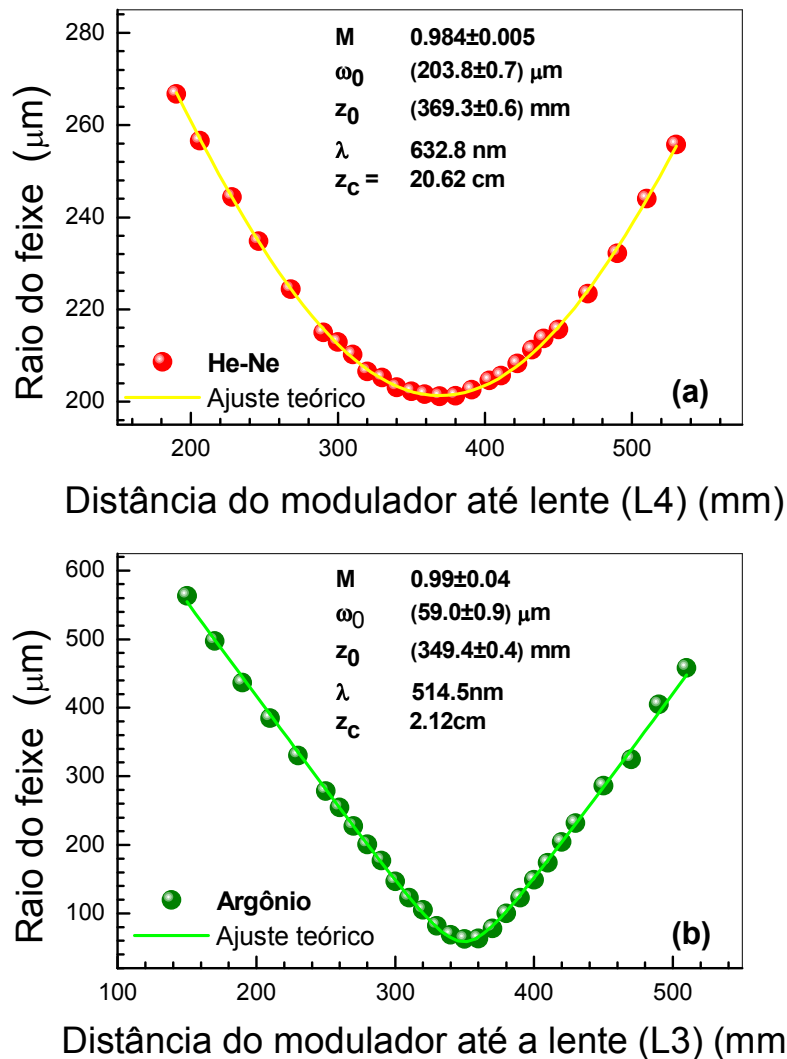


Figura 4.7: Perfil dos feixes gaussianos: de prova (He-Ne) (a) e de excitação (Argônio) (b). Os dados experimentais foram ajustados com a eq. (4.9), os valores dos parâmetros obtido do ajustes estão mostrados na figura.

Tendo ω_0 , z_c e z_0 , podemos encontrar valores de ω para qualquer posição ao longo de z (eq.(2.5)) e assim os parâmetros geométricos do sistema, m e V , mencionados anteriormente.

Abaixo estão as tabelas com os valores dos parâmetros geométricos obtidos para as técnicas de espelho térmico e lente térmica:

- Amostra: Vidro LSCAS dopado com 2%Nd₂O₃

	LE		LP	
Potência nominal	P_{ex}	60mW	P_{pr}	2mW
Raio na cintura	ω_{0e}	(59 ± 1)μm	ω_{0P}	(203,8 ± 0,7)μm
Raio na amostra	ω_{0e}	(59 ± 1)μm	ω_{1P}	(241 ± 2)μm
Distância confocal	z_{ce}	(2,12 ± 0.08)cm	z_{cp}	(20,62 ± 0.08)cm
Comprimento de onda	λ_{ex}	514,5nm	λ_P	632,8nm
Fator M	M	0,99 ± 0,04	M	0,984 ± 0,005
m	V		Z ₁	Z ₂
16,75	0,69		(13,10 ± 0,05)cm	(512,20±0,05)cm

Tabela 4-4: Parâmetros utilizados para as medidas com a amostra LSCAS – 2%Nd₂O₃ para ET e LT. z_{0e} (distância da cintura do LE até a amostra) = (34,0 ± 0,4)cm. V e m são os parâmetros geométricos fixos no ajuste teórico, z_1 é a distância da cintura do LP até a amostra e z_2 é a distância entre a amostra e o detector do LP.

- Amostra: Vidro LSCAS dopado com 2,5% de TiO₂

	LE		LP	
Potência nominal	P_{ex}	30mW	P_{pr}	2mW
Raio na cintura	ω_{0e}	(44,5 ± 0,3)μm	ω_{0P}	(199 ± 1)μm
Raio na amostra	ω_{0e}	(44,5 ± 0,3)μm	ω_{1P}	(291,1 ± 0,6)μm
Distância confocal	z_{ce}	(1,75 ± 0,05)cm	z_{cp}	(2,81 ± 0,08)cm
Comprimento de onda	λ_{ex}	350nm	λ_P	632,8nm
Fator M	M	0,98 ± 0,01	M	0,86 ± 0,01
m	V		Z ₁	Z ₂
41,85	1,14		(21,20 ± 0,05)cm	(509,60±0,05)cm

Tabela 4-5: Parâmetros utilizados para as medidas com a amostra LSCAS – 2,5%TiO₂ para ET e LT. z_{0e} (distância da cintura do LE até a amostra) = (20,5 ± 0,1)cm. V e m são os parâmetros geométricos fixos no ajuste teórico, z_1 é a distância da cintura do LP até a amostra e z_2 é a distância entre a amostra e o detector do LP.

- Manganês metálico

	LE		LP	
Potência nominal	P_{ex}	60mW	P_{pr}	2mW
Raio na cintura	ω_{0e}	$(57 \pm 1)\mu\text{m}$	ω_{0P}	$(69,8 \pm 0,6)\mu\text{m}$
Raio na amostra	ω_{0e}	$(57 \pm 1)\mu\text{m}$	ω_{1P}	$(305 \pm 1)\mu\text{m}$
Distância confocal	z_{ce}	$(1,4 \pm 0,1)\text{cm}$	z_{cp}	$(2,3 \pm 0,5)\text{cm}$
Comprimento de onda	λ_{ex}	514,5nm	λ_P	632,8nm
Fator M	M	$0,98 \pm 0,03$	M	$0,97 \pm 0,04$
m	V		Z_1	Z_2
28,66	4,26		$(10,10 \pm 0,05)\text{cm}$	$(550,10 \pm 0,05)\text{cm}$

Tabela 4-6: Parâmetros utilizados para as medidas com a amostra de Mn para ET. z_{0e} (distância da cintura do LE até a amostra) = $(23,8 \pm 0,5)\text{cm}$. V e m são os parâmetros geométricos fixos no ajuste teórico, z_1 é a distância da cintura do LP até a amostra e z_2 é a distância entre a amostra e o detector do LP.

4.4. Arranjo Experimental para a Técnica de Espelho Térmico

O arranjo experimental utilizado neste trabalho para o ET está esquematizado na Figura 4.8.

O laser contínuo de Argônio no modo TEM₀₀ *Coherent modelo Innova 90 Plus* foi utilizado como feixe de excitação (LE) nos comprimentos de onda de 514,5nm e 350nm. LE passa por duas lentes convergentes de mesma distância focal ($f = 10\text{cm}$). A primeira lente (L1) foca o LE diretamente no modulador mecânico (CH) para garantir o menor atraso possível neste dispositivo quando o LE o atravessa durante a medida, e a segunda lente (L2) tem a função de fazer com que o LE saia paralelo novamente após ser focado por L1.

\Em alguns experimentos substituímos o modulador por um obturador, *Melles Griot*, que controla a incidência do LE, acionado por sinais digitais provenientes da porta de comunicação paralela do microcomputador. Um cuidado a ser tomado, é no sentido de minimizar o possível atraso na geração do sinal, devido à velocidade de abertura do obturador. Isto pode interferir nos valores dos dados do início do transiente, que é a região mais importante para

o ajuste teórico dos dados obtidos. O obturador utilizado é composto por cinco lâminas que se abrem radialmente e, assim, é possível observar se o laser está centralizado no ponto de convergência das lâminas.

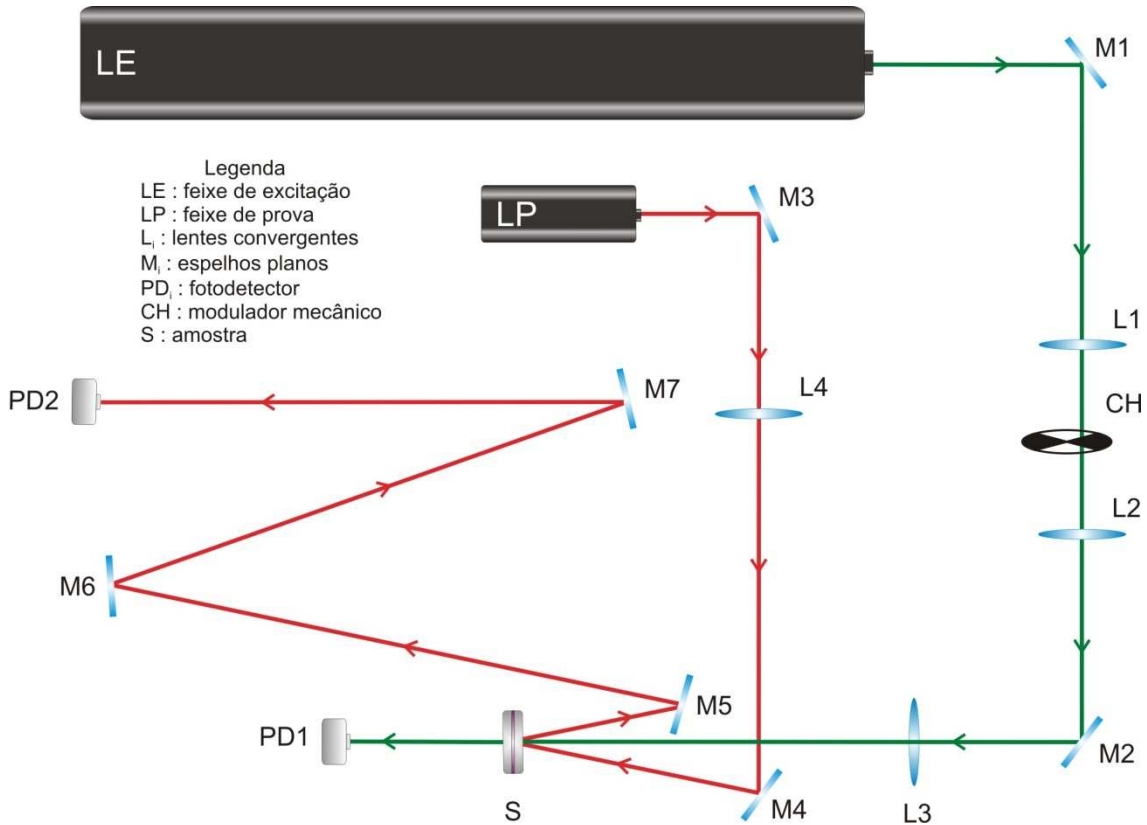


Figura 4.8: Esquema da configuração experimental para a técnica de espelho térmico.

O modulador mecânico é mais utilizado quando é necessário obter um número maior de médias em uma medida e assim obter dados experimentais com a menor relação sinal ruído possível. O *LE* foi focado com uma lente convergente (*L3*) de foco $f = 25\text{cm}$, diretamente na amostra (*S*), atingindo-a perpendicularmente. O *LE* é alinhado de forma a passar pelo centro de *L3*. Depois que atravessa a amostra o *LE*, chega ao fotodetector (*PD1*) que foi utilizado como gatilho para iniciar a transferência do sinal de ET detectado no fotodetector (*PD2*). A amostra está no mesmo plano focal que *LE* e é posicionada em um porta-amostra com ajuste fino nas três direções, *x*, *y* e *z*, facilitando o seu posicionamento e o alinhamento do sistema. Ambos possuem resposta linear para a variação de intensidade da luz, com tempo de resposta na escala de micro segundos.

Como laser prova (LP) foi utilizado o laser de He-Ne, *Uniphase* com 5mW de potência nominal, no comprimento de onda de 632,8nm. LP pode ser atenuado por filtros de densidade neutra posicionados, geralmente, entre L4 e M3, utilizados em casos em que a amostra absorva o comprimento de onda de LP. Uma lente convergente (L4) de foco $f = 40\text{cm}$ é utilizada para focar o LP, porém este tem seu foco antes da amostra, para que nesta posição seu tamanho seja maior do que o LE. A distância entre o foco do LP e a amostra é z_1 , mencionada anteriormente (Figura 3.21). As Tabela 4-4, Tabela 4-5 e Tabela 4-6 apresentam estes valores, pois a configuração experimental foi mudada no decorrer deste trabalho, resultando em diferentes parâmetros geométricos.

O espelho M3 desvia o LP até atingir M7, este é o espelho que requer o melhor alinhamento, pois é ele garante que o ângulo de inclinação do LP em relação à LE, seja pequeno o suficiente para que LP e LE possam ser considerados colineares. Nesta configuração o ângulo de inclinação é menor que 2° . O feixe do LP refletido incide do espelho M5 até M7 até alcançar o PD2. z_2 é a distância entre a amostra e o PD2. Quanto maior z_2 maior é o diâmetro do LP em PD2, permitindo assim que o seu centro do feixe seja maximizado. PD2 é equipado com um diafragma de 2mm de diâmetro possibilitando analisar somente o centro do LP.

Depois da amostra posicionada em z_{0e} (distância de L3 até amostra), o sinal do LP é maximizado em PD2 por meio dos ajustes do espelho M7. Durante este processo o LE não incide na amostra. Depois de maximizar LP, LE é liberado para excitar a amostra e o sinal em PD2 aumenta ou diminui, dependendo se houver a formação de um espelho térmico côncavo ou convexo na superfície da amostra. Neste momento pode-se amplificar o efeito em PD2 com um ajuste fino em L3, sempre tomando os devidos cuidados para que esse ajuste fino não faça com que LE se mantenha no centro de L3.

Todo este arranjo experimental foi montado sobre uma mesa óptica, da marca *Melles Griot*, tamanho 1,8m x 2,0m.

Quando o feixe já maximizado do LP atinge PD2, simultaneamente o sinal do LE aciona em PD1 e o sistema de aquisição é iniciado. PD2 está conectado ao osciloscópio, *Hewlet Packard 54615B*, 500MHz, e este por sua vez detecta o sinal gerado em função do tempo em PD2. A curva transiente

característica do tempo de formação do ET é transferida para um computador por meio de um sistema de aquisição constituído por uma placa de comunicação do tipo GPIB (*Ziatech padrão IEE488*) e executado no sistema operacional Windows.

4.5. Arranjo Experimental para Técnica de Lente Térmica

O arranjo experimental utilizado neste trabalho para o ET está esquematizado na Figura 4.9.

Como podemos observar praticamente o mesmo arranjo experimental foi utilizado para LT, diferindo somente no sinal que chega ao fotodiodo *PD2*, sendo este o *LP* transmitido e não o refletido pela amostra. Neste arranjo é possível fazer experimentos nas mesmas condições para as duas técnicas em uma mesma amostra.

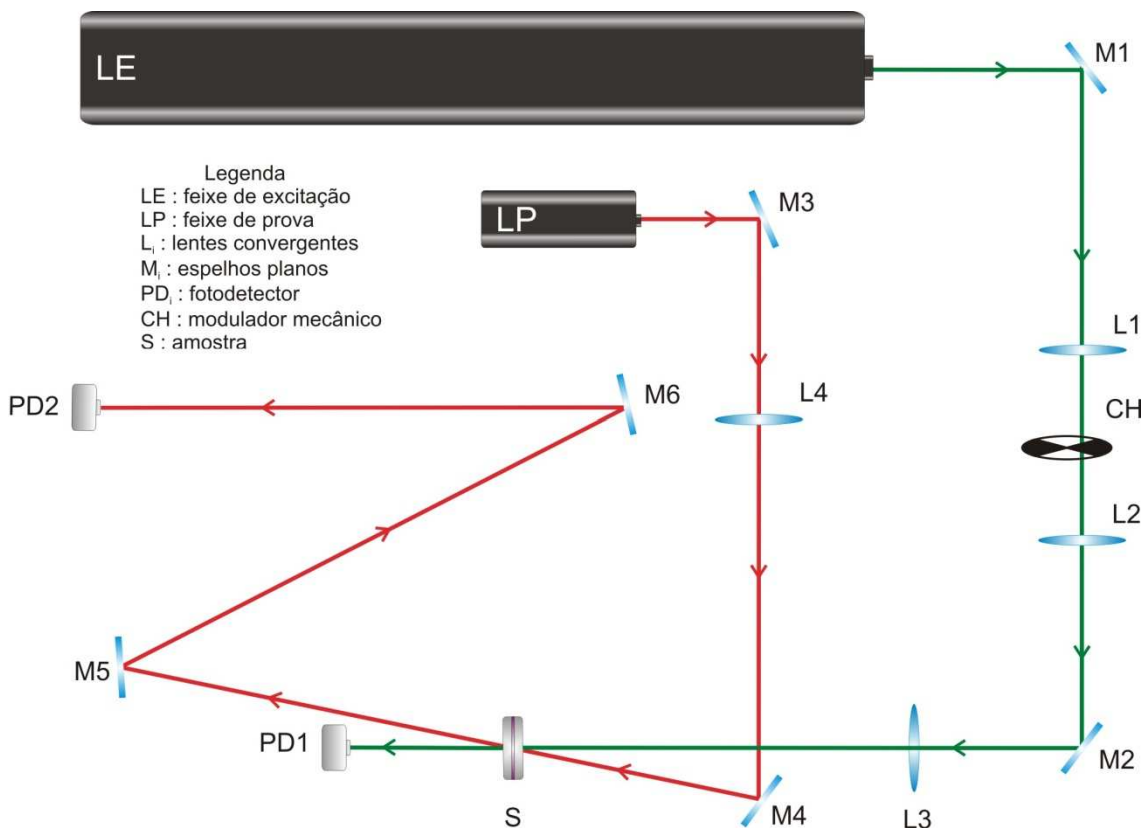


Figura 4.9: Esquema da configuração experimental para a técnica de lente térmica.

Depois do sistema alinhado da mesma forma descrita para o ET, temos que o sinal no *PD2* proveniente do *LP*. Torna-se mais divergente ao passar pela amostra com a lente térmica formada e, portanto o sinal diminui. Caso contrário quando a formação de uma lente térmica for convergente na amostra o sinal aumenta. Portanto, o processo de alinhamento do sinal de LT, consiste em minimizar o sinal do *LP* após passar pela LT na amostra, quando ds/dT for negativo, ou maximizá-lo se ds/dT for positivo.

Capítulo 5.

Aplicações Experimentais

Neste capítulo faremos algumas aplicações dos modelos para baixa absorção (LAM), alta absorção (HAM) e o completo (BLM), utilizando o arranjo experimental descrito no Capítulo 4, os parâmetros do sistema estão mostrados nas tabelas Tabela 4-4, Tabela 4-5 e Tabela 4-6. As amostras utilizadas foram os vidros LSCAS dopados com TiO_2 e Nd_2O_3 e o manganês metálico.

Para comparar os resultados obtidos pelo método de espelho térmico vamos utilizar a técnica já consolidada espectroscopia de lente térmica, LT, que envolve praticamente os mesmos parâmetros que o ET. Os experimentos de ET e de LT foram realizados nas mesmas condições experimentais. A configuração do sistema de medida foi organizada de modo a permitir que as duas técnicas fossem utilizadas sem que a amostra e os elementos ópticos da montagem experimental não fossem removidos.

Os sub-índices “ET” se referem a parâmetros obtidos pelo espelho térmico e “LT” aos da lente térmica.

Para todas as amostras os experimentos foram realizados utilizando o modulador mecânico (Figura 4.8 e Figura 4.9), a frequência do modulador foi ajustada de modo a garantir que o tempo fosse suficiente para que amostra relaxasse termicamente entre um pulso e outro do feixe de excitação, assim não acumulando o calor gerado entre uma medida e outra.

5.1. Modelo LAM aplicado na amostra de vidro LSCAS dopado com 2% Nd_2O_3

Primeiramente, a partir dos resultados experimentais do ET podemos obter θ_{ET} , t_{cET} , difusividade térmica D_{ET} e a eficiência quântica de luminescência η_{ET} (eq. (3.5)), para a amostra de vidro LSCAS – 2% Nd_2O_3 de espessura 1,5mm. A Figura 5.1 mostra o sinal de ET normalizado para esta amostra, ajustado com o modelo aproximado LAM. Na figura estão mostrados os parâmetros geométricos (m e V) utilizados para o ajuste e os obtidos pelo ajuste (θ_{ET}/P_e e D_{ET}).

Para esta amostra o modelo LAM ajusta bem o dado experimental como pode ser observado na Figura 5.1. Os parâmetros utilizados estão dispostos na Tabela 4-4.

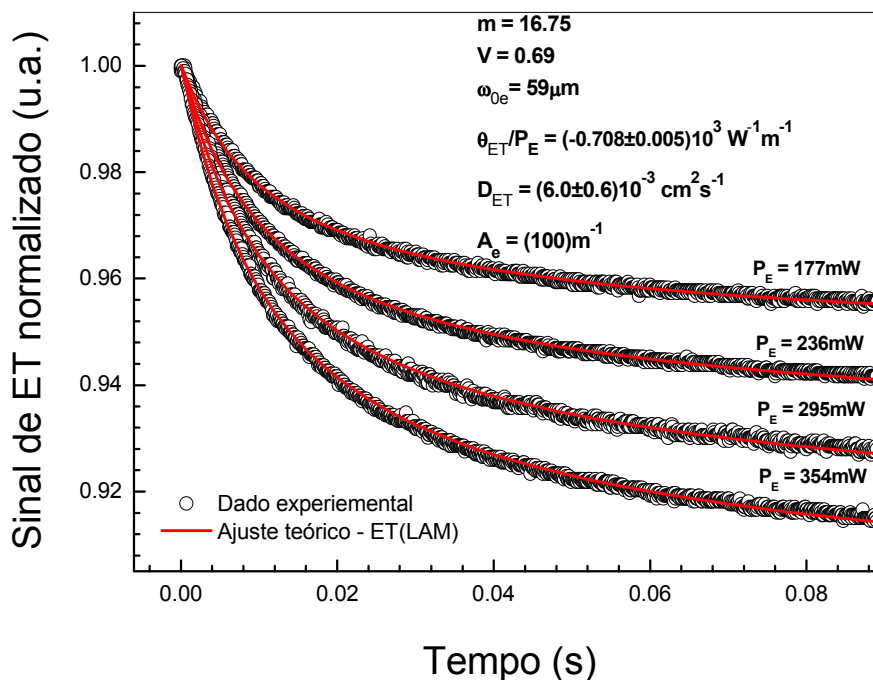


Figura 5.1: Sinal normalizado de ET resolvido no tempo para amostra de vidro LSCAS – 2% Nd_2O_3 para diferentes potências do feixe de excitação (P_E). Os dados experimentais foram ajustados teoricamente com o modelo LAM.

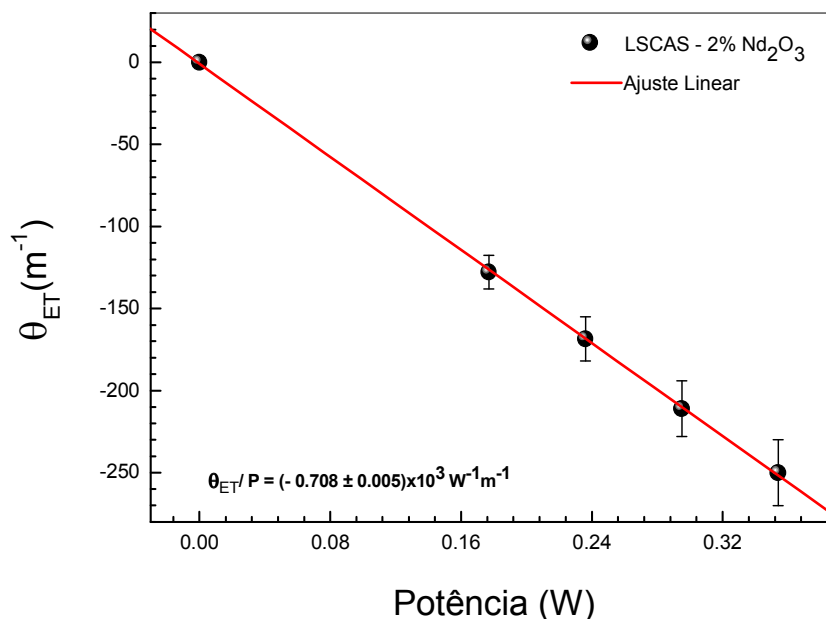


Figura 5.2: θ_{ET} em função da potência P_E obtido utilizando-se o modelo LAM para o ajuste do dado experimental do vidro LSCAS – 2%Nd₂O₃.

A Figura 5.2 mostra os valores de θ_{ET} em função da potência de excitação obtidos pelo ajuste com o LAM. Vê-se que o gráfico descreve um comportamento linear, o que também indica que o sistema de medida está em boa condição de alinhamento, sendo $\theta_{ET}/P_e = (-0,708 \pm 0,005) \times 10^3 \text{W}^{-1} \text{m}^{-1}$, obtido pela inclinação do ajuste linear.

É possível também, por meio do comportamento do θ_{ET}/P_e de uma determinada amostra em função da concentração de um dopante ou em função da temperatura, por exemplo, fazer uma análise qualitativa do material.

Uma outra característica importante é a difusividade térmica do material, que indica como o calor se difunde pela amostra. Relacionamos esta propriedade com o raio do feixe de excitação na amostra e o tempo característico t_{cET} :

$$D_{ET} = \frac{\omega_{0e}^2}{4t_{cET}} = \frac{k}{\rho c} \quad (5.1)$$

De acordo com a eq. (5.1), a unidade de D_{ET} é de (comprimento)² / tempo, que pode por analogia ser comparada à da aceleração que dá uma idéia de quão rápido o calor pode se difundir no material.

Para a amostra de vidro LSCAS-2%Nd₂O₃ a D_{ET} em função da potência de excitação é dada na Figura 5.3.

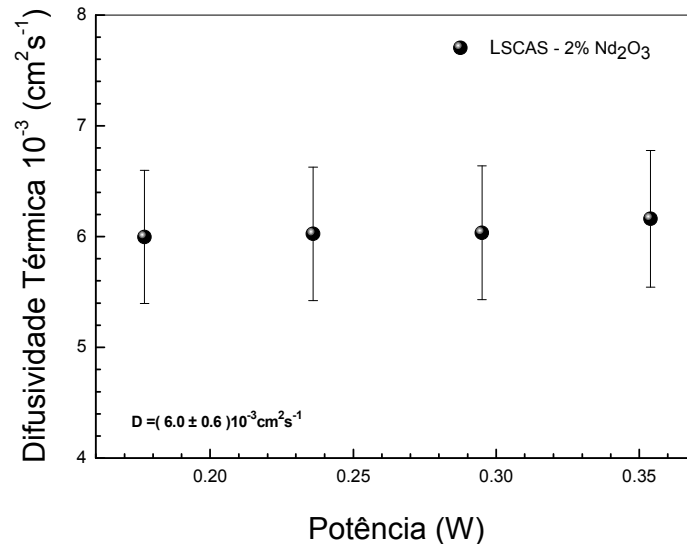


Figura 5.3: Difusividade térmica D_{ET} em função da potência P_E obtida utilizando o modelo LAM para o ajuste do dado experimental do vidro LSCAS – 2%Nd₂O₃.

Notamos que não há variação da D_{ET} com a potência, Figura 5.3, e o seu valor médio é de $(6,0 \pm 0,6) 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. O erro na medida foi de aproximadamente 10%, levando em conta os erros nas medidas dos parâmetros obtidos pela medida do perfil dos feixes de excitação e prova e do ajuste teórico de $t_{c_{ET}}$.

A precisão no ajuste teórico de um transiente do espelho térmico para a obtenção do parâmetro $t_{c_{ET}}$ é de grande relevância, principalmente no início da curva. Um atraso no sistema de medida tais como, tempo de resposta do detector ou de um obturador para disparo do feixe de excitação na amostra, pode gerar um ajuste errôneo de $t_{c_{ET}}$. Na montagem experimental deste trabalho esses atrasos foram minimizados colocando-se o modulador mecânico (Figura 4.8) entre duas lentes de mesma distância focal, assim a primeira lente

atravessada pelo feixe de excitação, foca o feixe no modulador, minimizando os possíveis atrasos. E a segunda lente tem a função de fazer com que o feixe de excitação a atravesse e saia o mais paralelo possível.

Para um estudo qualitativo a técnica de espelho térmico pode ser utilizada também na análise do comportamento da D_{ET} em função de uma outra variável tal como, variação de temperatura na amostra.

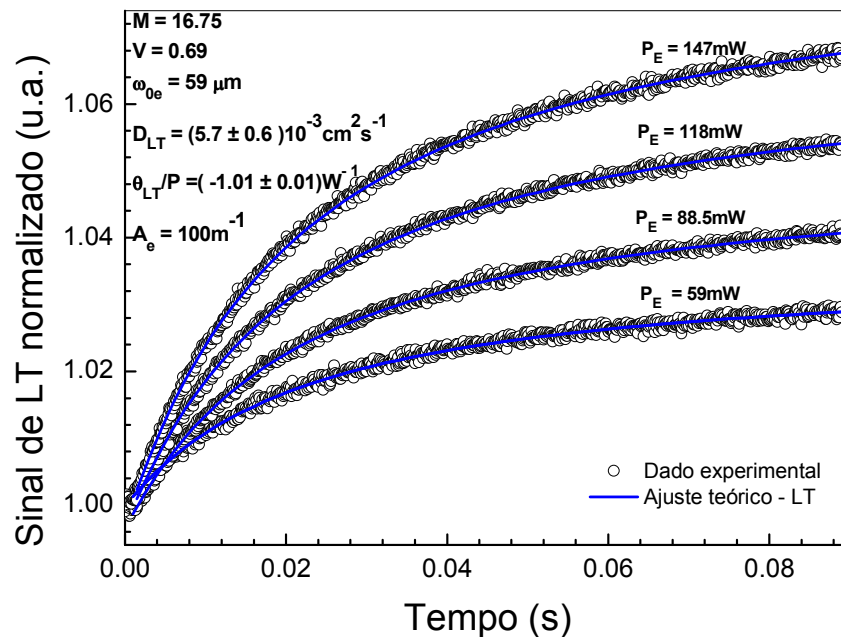


Figura 5.4: Sinal de LT normalizado resolvido no tempo para a amostra do vidro LSCAS – 2%Nd₂O₃ em função da potência do feixe de excitação (P_E).

Esta mesma amostra foi medida com a técnica de LT sem ser retirada da posição em relação à lente que foca o LE (Figura 4.9) na amostra, esta lente é a referência para o posicionamento de qualquer amostra já que o perfil do feixe de excitação é medido em relação a ela. A Figura 5.4 mostra o sinal transiente de LT normalizado para diferentes potências de excitação. Os parâmetros utilizados para os ajustes e os obtidos pelos ajustes estão mostrados no gráfico. Foi usada a eq. (4.1) para os ajustes com a LT.

Deste ajuste obtemos os valores de θ_{LT} para cada potência, conseqüentemente $\theta_{LT}/P_e = (-1,01 \pm 0,01) \text{ W}^{-1}$ e $t_{c_{LT}}$ e assim a difusividade térmica D_{LT} em função da potência.

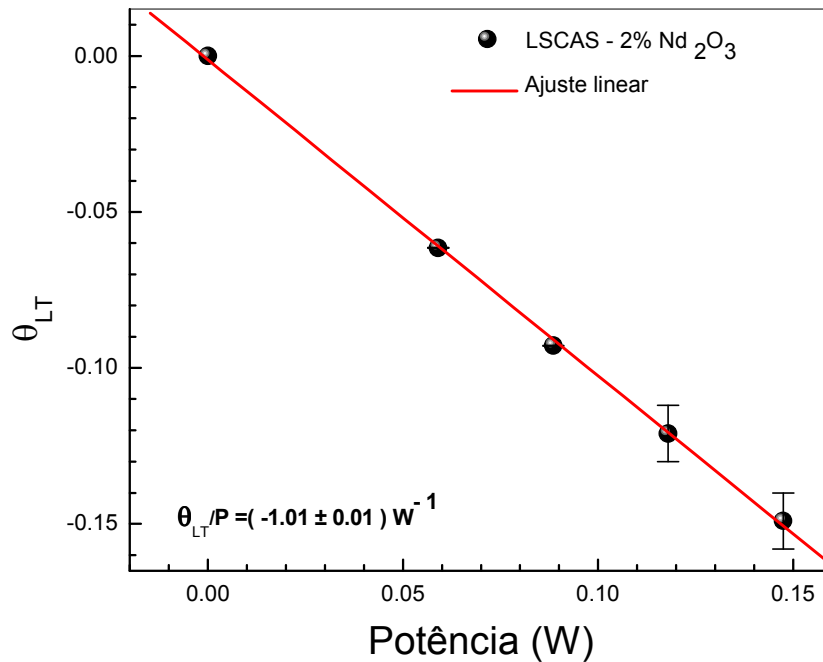


Figura 5.5: θ_{LT} em função da potência P_E obtido do ajuste teórico (eq. (4.1)) do dado experimental do vidro LSCAS – 2%Nd₂O₃.

Embora θ_{ET} e θ_{LT} , equações (3.132) e (4.2), respectivamente, tenham alguns parâmetros em comum, eles não têm o mesmo significado físico já que suas unidades são diferentes.

Ainda podemos tentar obter uma relação entre θ_{ET} e θ_{LT} que correlacione os parâmetros que não são comuns entre eles, como por exemplo θ_{ET}/θ_{LT} , que pelas eqs.(3.132) e (4.2), resultaria em:

$$\frac{\theta_{ET}}{\theta_{LT}} = \frac{\alpha_T (1 + \nu)}{L(ds/dT)} \quad (5.2)$$

Ou seja, de posse dos valores de θ_{ET} e θ_{LT} provenientes dos ajustes do dado experimental, a espessura da amostra (L) e de algumas propriedades como, o coeficiente de expansão térmico (α_T) e a razão de Poisson (ν) podemos estimar, por exemplo, o valor do coeficiente térmico da variação do

caminho óptico (ds/dT) da amostra.

Da Figura 5.5, uma vez que a montagem experimental foi à mesma para as duas técnicas, pode-se concluir que a lente térmica confirma as boas condições de alinhamento por apresentar comportamento linear, tal como ocorreu no espelho térmico.

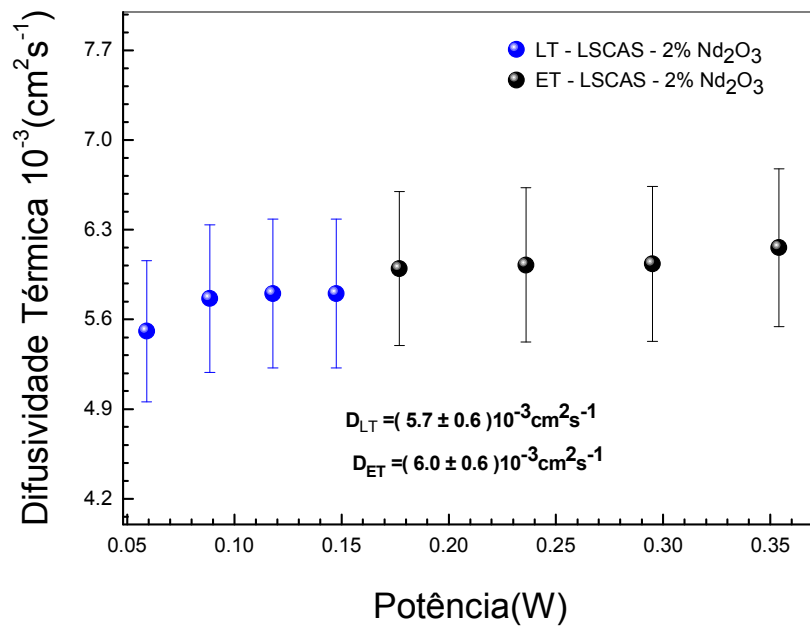


Figura 5.6: Comparação entre as difusividades térmicas D_{LT} (em azul) e D_{ET} (em preto) em função da potência P_E para o vidro LSCAS – 2%Nd₂O₃.

Já a difusividade térmica, é comum nas duas técnicas, podendo ser usada para comparação. A difusividade térmica da LT, D_{LT} , também é dada por: $\omega_{0e}^2/4t_{c_{LT}}$, sendo $t_{c_{LT}}$ o tempo característico da formação do efeito de lente térmica. A Figura 5.6 mostra a comparação entre a difusividade térmica para as duas técnicas, calculada com seus respectivos valores de t_c e o mesmo raio do LE na amostra, ω_{0e} . Verificamos uma boa concordância entre os valores obtidos pelas duas técnicas para a difusividade térmica, sendo $D_{LT} = (5,7 \pm 0,6)10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $D_{ET} = (6,0 \pm 0,6)10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Ainda podemos estimar a eficiência quântica de luminescência η para o espelho térmico. Tanto para o ET como para a LT, para se estimar a η podemos utilizar a eq. (3.5), sendo o termo φ contido nas equações para θ_{ET} e

θ_{LT} .

Para as amostra de vidro LSCAS-2%Nd₂O₃ excitadas em $\lambda_{ex} = 514\text{nm}$ o comprimento de onda médio de emissão de luminescência é de aproximadamente $\langle \lambda_{em} \rangle = 1005\text{nm}$ [7]. Os valores estimados para η nas duas técnicas mediante o ajuste teórico dos dados experimentais, usando o modelo LAM para o ET, e o uso dos parâmetros extraídos da literatura [7-9], foram para $\eta_{ET} = (0,7 \pm 0,3)$ para o ET e $\eta_{LT} = (0,9 \pm 0,3)$ com a LT.

O valor absoluto de η depende de vários outros parâmetros contidos em θ_{ET} , bem como em θ_{LT} . Os resultados apresentaram-se próximos entre as eficiências estimadas por espelho térmico e lente térmica, sendo esta última uma das técnicas utilizada para a caracterização dos vidros LSCAS-Nd₂O₃ [7-10].

Apesar de o ajuste ter sido feito com o LAM, foi testado o ajuste com o BLM e verificou-se que os resultados variavam pouco, confirmando que a aproximação LAM é eficiente para baixos valores de absorção óptica.

5.2. Modelo BLM aplicado em amostras de vidro LSCAS dopados com 2,5% de TiO₂

Para exemplificar o modelo BLM vamos utilizar a amostra de vidro LSCAS-2,5%TiO₂ de espessura 1.4mm. Os demais parâmetros encontram-se na Tabela 4-5. Esta amostra tem um A_e em torno de 500m^{-1} que está dentro do intervalo em que os modelos LAM e HAM não são indicados para ajuste.

As amostras de vidros LSCAS-TiO₂ foram excitadas em $\lambda_{ex} = 350\text{nm}$.

A Figura 5.7 mostra o sinal normalizado de espelho térmico resolvido no tempo ajustado com o modelo BLM para diferentes potências de incidência. Os parâmetros utilizados no ajuste e os obtidos do ajuste estão mostrados nos gráficos. Vemos que o ajuste com o modelo teórico BLM está em boa concordância com o dado experimental.

Para a Figura 5.7, θ_{ET} em função da potência também apresentou comportamento linear, sendo θ_{ET}/P_e igual a $(3,53\pm 0,04)10^3 W^{-1}m^{-1}$.

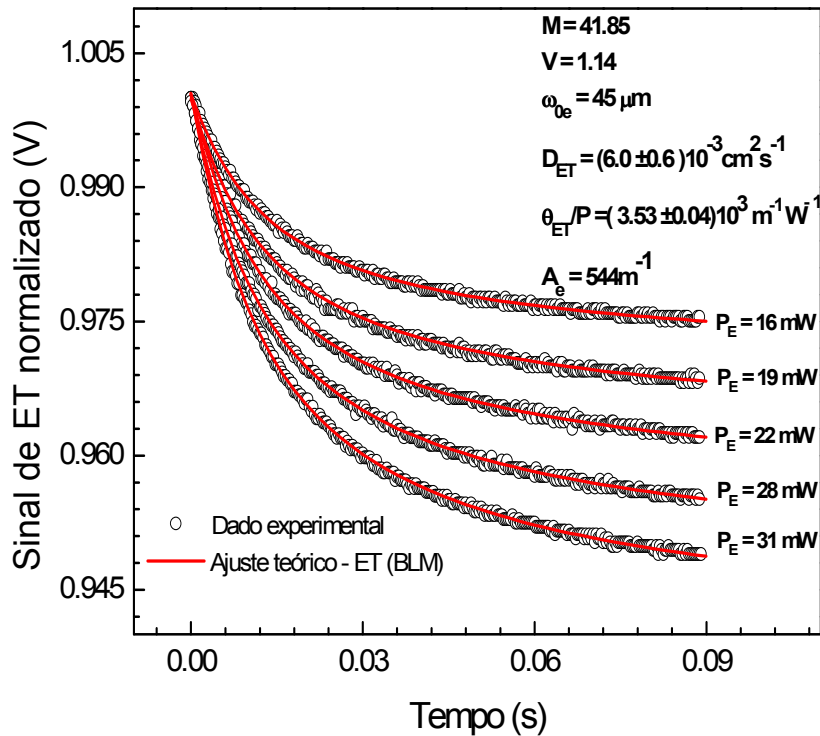


Figura 5.7: Sinal de ET normalizado resolvido no tempo para amostra de vidro LSCAS – 2,5%TiO₂ para diferentes potências do feixe de excitação (P_E). Os dados experimentais foram ajustados com o modelo BLM. Os demais parâmetros estão mostrados na Tabela 4-5.

Para efeito de comparação com os parâmetros obtidos para o modelo teórico BLM, foi utilizada também a LT, medida nas mesmas condições que o ET (Figura 5.7), com o mesmo procedimento descrito para a amostra de LSCAS-2%Nd₂O₃. Os transientes do sinal de LT estão apresentados na Figura 5.8, juntamente com os parâmetros para ajustes e os obtidos do ajuste.

Para a LT também obtemos um comportamento linear para θ_{LT} em função de P_e sendo $\theta_{LT}/P_e = (-5,09\pm 0,03)W^{-1}$. Os valores da difusividade térmica, Figura 5.9, apresentam comportamentos semelhantes ao da amostra anterior, com a D_{ET} um pouco maior que D_{LT} , porém a variação fica dentro do intervalo do erro da medida. As amostras LSCAS dopadas com TiO₂

apresentam luminescência no visível quando excitadas no ultravioleta [12]. Em $\lambda_{ex} = 350\text{nm}$ temos $\langle \lambda_{em} \rangle = 650\text{nm}$ e os demais parâmetros excluindo θ/P_e tanto para ET como para LT, foram adotados com base em dados da literatura [12, 30, 35, 54], para estimar os valores para η . Para valores como ds/dT , k , α_T e ν os valores adotados são muito próximos ao do vidro base.

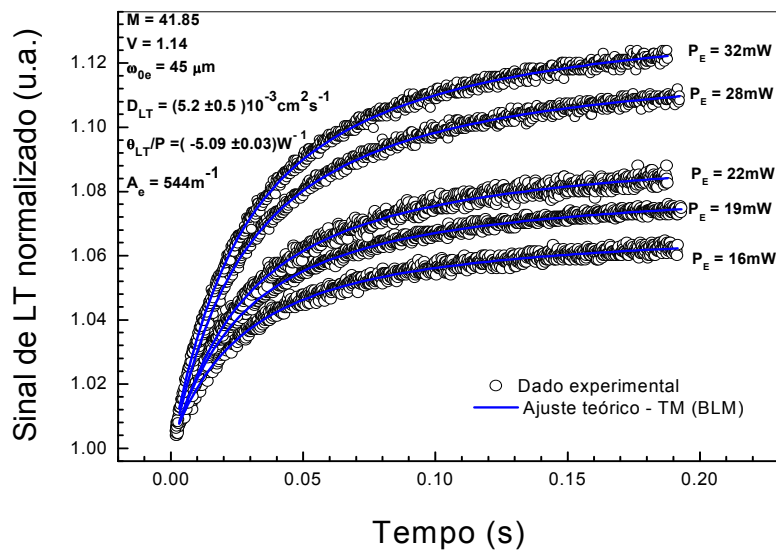


Figura 5.8: Sinal de LT normalizado resolvido no tempo para amostra de vidro LSCAS – 2,5%TiO₂ para diferentes potências do feixe de excitação (P_E).

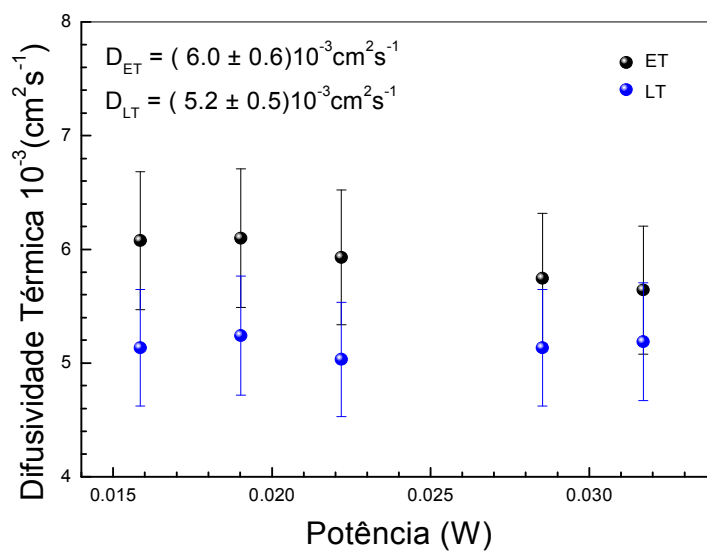


Figura 5.9: Comparação entre as difusividades térmicas D_{LT} (em azul) e D_{ET} (em preto) em função da potência P_E para o vidro LSCAS – 2,5%TiO₂.

Os valores estimados para η_{ET} e η_{LT} são respectivamente $(0,7\pm0,2)$ e $(0,7\pm0,3)$ os quais estão em boa concordância entre eles e com dados da literatura [30].

5.3. Modelo HAM Aplicado a Amostra de Manganês Metálico

Para o HAM, a aproximação do modelo BLM quando $A_e \rightarrow \infty$, vamos utilizar medidas feitas na amostra do metal manganês (Mn) altamente absorvedor com A_e da ordem de 10^7m^{-1} (Tabela 4-2).

A Figura 5.10 mostra o sinal de ET normalizado resolvido no tempo para diferentes potências P_e para a amostra de Mn ajustado com o modelo teórico HAM. Os parâmetros geométricos utilizados para o ajuste e os parâmetros obtidos no do ajuste são mostrados na figura e na Tabela 4-6. A amostra foi excitada em $\lambda_{ex} = 514 \text{nm}$. Vemos que para $t > 20 \text{ms}$ os transientes já estão no estado estacionário.

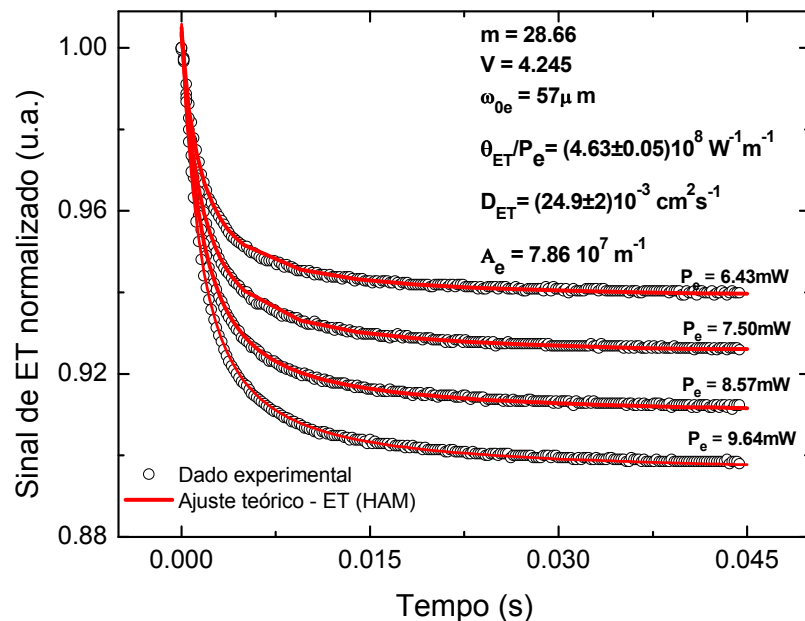


Figura 5.10: Sinal de ET normalizado resolvido no tempo para amostra de Mn metálico em diferentes potências do feixe de excitação (P_E). Os dados experimentais foram ajustados teoricamente com o modelo HAM.

A Figura 5.11 mostra o comportamento de θ_{ET} em função da potência incidente na amostra para valores de θ_{ET} obtidos com o ajuste pelo HAM para o transiente inteiro, chamado na figura de transiente longo, e para um tempo correspondente a $20t_{cET}$ do transiente, chamado de tempo curto. Os valores para θ_{ET}/P_e são praticamente iguais e possuem comportamento linear para ajustes com tempo curto e tempo longo.

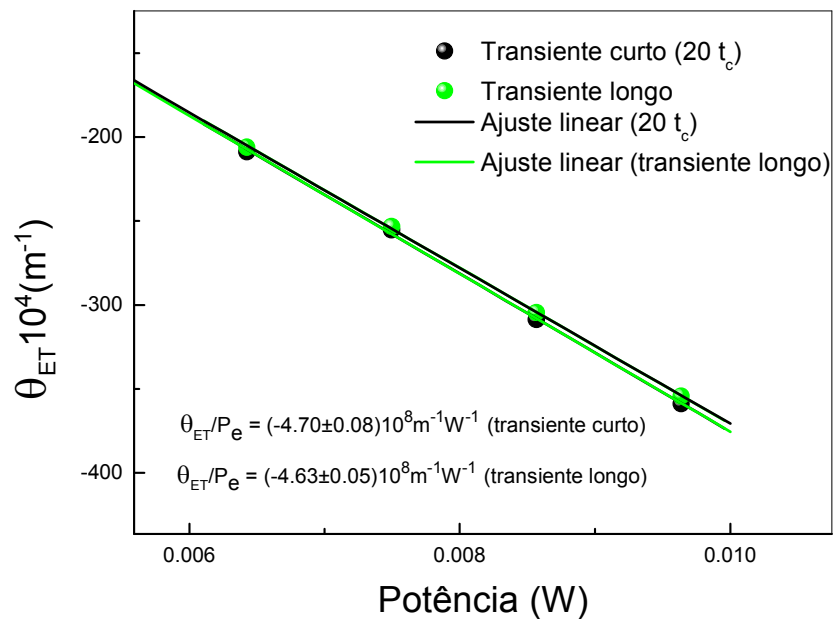


Figura 5.11: θ_{ET} em função da potência P_e obtido do ajuste teórico usando o modelo HAM para o dado experimental no manganês metálico.

Em se tratando de um material opaco, não há a possibilidade de fazer medidas com a LT. Assim comparamos o resultado obtido para difusividade térmica, cujo valor médio foi $D_{ET} = (24,8 \pm 2) 10^{-3} cm^2 s^{-1}$, com a difusividade da literatura [34], calculada com os valores de k , ρ e c cujo valor foi $22 \times 10^{-3} cm^2 s^{-1}$. Nota-se uma boa concordância entre eles. E ainda com estes valores da literatura foi possível estimar o valor teórico para $\theta_{ET}/P_e = -4,5 \times 10^8 m^{-1} W^{-1}$, valor este muito próximo tanto para θ_{ET}/P_e do ajuste do transiente longo como para o curto (Figura 5.11).

Como a D_{ET} é muito alta quando comparada às outras amostras de vidro

estudadas neste trabalho, da ordem de $6 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, o valor de $t_{c_{ET}}$ é baixo, da ordem de $0,3 \times 10^{-3} \text{s}$, o que implica na queda rápida do transiente da Figura 5.10, ocorrendo em $t < 10 \text{ms}$.

Com estas três amostras, de valores diferentes de A_e , mostramos que o modelo teórico do ET pode ser utilizado para qualquer amostra a fim de encontrar parâmetros térmicos, ópticos e mecânicos. A técnica ainda pode ser utilizada em estudos qualitativos, quanto a comportamento dos parâmetros envolvidos mediante a alteração de condições externas, tal como uma variação de temperatura na amostra.

Capítulo 6.

Conclusão

Neste trabalho apresentamos um método fototérmico, de natureza remota, para análise de materiais sólidos que apresentam deformação superficial devido ao aquecimento via laser. Além de apresentar um alinhamento simplificado entre os feixes de excitação e prova, foi proposto um modelo teórico resolvido no tempo, o qual descreve a deformação superficial por meio da equação termoelástica e fornece a intensidade do feixe de prova no detector.

Este método pode ser adicionado as técnicas fototérmicas empregadas no estudo de materiais sólidos, baseado na deformação superficial e fornecendo propriedades térmicas, ópticas e mecânicas. Tais propriedades como, por exemplo, a difusão e condução de calor, dureza, expansão superficial entre outras propriedades de materiais sólidos, são de extrema importância por fazerem parte da pesquisa base para desenvolvimento de novas tecnologias.

O modelo teórico proposto para o espelho térmico pode ser considerado um tratamento matemático completo de análise de um processo físico a conversão de luz em calor e conseqüente deformação superficial, por abranger todas as etapas de evolução do processo:

- A parte térmica tratada por meio da solução da equação de difusão de calor foi feita para materiais com qualquer valor de coeficiente de absorção óptica;
- A deformação superficial causada pela variação de temperatura no material, tratada pela resolução da equação termoelástica, que leva em consideração os termos de tensão, resultando em uma expressão geral para a deformação na direção de propagação do feixe de excitação (direção z);
- E por fim, a equação que descreve a intensidade do centro do feixe de prova no detector, já que ao ser refletida na superfície deformada, sua

frente de onda é submetida a uma diferença de fase, resultando em uma alteração no campo elétrico inicial do feixe.

Foi obtida uma equação analítica, em termos de uma integral numérica, que descreve a intensidade do centro do feixe de prova no detector, $I(t)$.

O BLM ainda pode ser dividido em dois modelos o LAM e o HAM, que são aproximações para materiais com baixo e alto coeficiente de absorção óptica. Os quais facilitaram os ajustes em termos do tempo de computação. Ambos os modelos de aproximação apresentaram boa concordância com o modelo completo dentro de seus limites, quanto à absorção do material.

Com a aplicação do espelho térmico nas amostras de vidro LSCAS dopado com 2% de Nd_2O_3 e 2,5% de TiO_2 que abrangem um intervalo aproximado entre 100m^{-1} e 600m^{-1} , os resultados dos ajustes, cuja curva teórica descreveu a experimental, foram satisfatórios. Os valores obtidos para a difusividade térmica foram muito próximos daqueles obtidos pela técnica de lente térmica.

Com o parâmetro θ_{ET} , que apresentou característica linear em relação a potência, obtivemos a eficiência quântica de luminescência, uma outra propriedade óptica de grande interesse para caracterização de materiais para utilização como meio ativo para lasers, que dentro do erro experimental também apresentou razoável concordância com os valores obtidos pela lente térmica.

Uma característica importante do método de espelho térmico é sua utilização para a caracterização de materiais semitransparentes e opacos. O material opaco utilizado para teste foi o manganês metálico, pertencente a classe dos metais, os quais não podem ser caracterizados por técnicas de transmissão, como por exemplo, a lente térmica. Para este material, altamente absorvedor no espectro visível, comparamos os valores obtidos difusividade térmica com os obtidos na literatura, que se mostraram em boa concordância.

O método de espelho térmico mostrou-se uma promissora ferramenta para a caracterização de materiais sólidos, desde transparentes a opacos. O método permitiu ainda a determinação da deformação superficial na escala de nanômetros.

Apêndice

A. Espectroscopia de Lente Térmica

Cronologicamente a história da lente térmica começa em 1965 com Gordon e colaboradores [55] que descreveram o fenômeno em amostras líquidas de baixa absorção, dentro da cavidade ressonante de um laser de He-Ne. Já em 1966, Rieckhoff [56] apresenta a montagem extracavidade. Em 1973, Whinnery e Hu [57] reconheceram que a configuração com a amostra colocada fora da cavidade seria mais flexível e poderia resultar em medidas de baixas absorbâncias. O modelo teórico foi consolidado em 1982 por Sheldon e colaboradores [38] considerando a natureza aberrante da lente térmica formada.

A configuração com dois feixes no modo casado foi desenvolvida em 1976 por Swofford e colaboradores [58]. Modo casado é a denominação para a configuração de dois feixes com o mesmo raio na amostra.

O modo descasado foi apresentado por Higaishi e colaboradores [59] para a determinação da ordem de p.p.b. (parte por bilhão) de NO_2 (o gás de nitrogênio foi obtido diretamente da atmosfera, sendo separados dos demais componentes por método de permeação), mostrando ser um método mais sensível do que os espectrômetros convencionais que detectavam p.p.m. (parte por milhão). A denominação modo descasado se deu à configuração com dois feixes com raios diferentes na amostra. A modelagem teórica final para esta configuração foi desenvolvida e proposta por Shen e colaboradores [60], sendo amplamente utilizada para análise de materiais sólidos, líquidos e gasosos.

O efeito de lente térmica tal como o de espelho térmico é um fenômeno fototérmico baseado na transformação da energia luminosa em calor. Um gradiente de temperatura é gerado pelo feixe de excitação na amostra que se assemelha a uma lente, daí o nome lente térmica. Esse gradiente de temperatura modifica o índice de refração na região iluminada pelo feixe de excitação na amostra.

A configuração que utilizamos neste trabalho é no modo descasado, Figura A.1, nesta situação o feixe de prova ao atravessar a lente térmica gerada sofre uma divergência ou convergência dependendo da amostra.

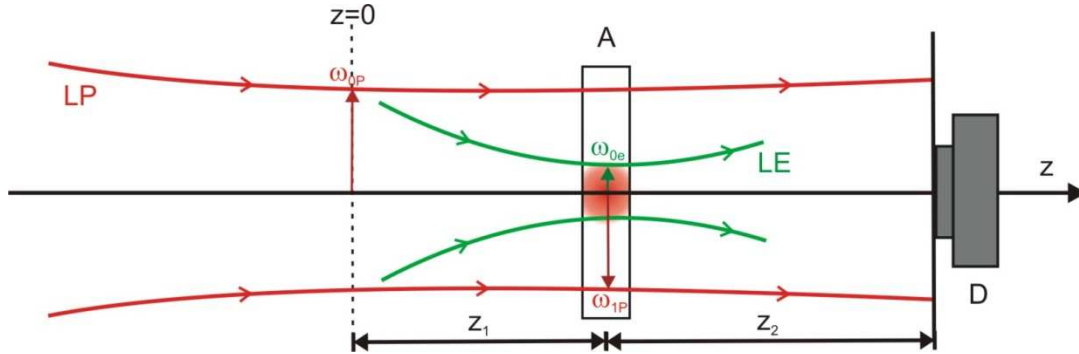


Figura A.1: Representação do experimento de LT com feixe duplo no modo descasado. A é a amostra; LP é o feixe de prova; LE é o feixe de excitação; ω_{1P} e ω_{0e} são os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra respectivamente; ω_{0P} é o raio do feixe de prova em sua cintura; z_1 é a distância confocal do feixe de prova; z_2 é a distância entre o centro da amostra e o detector (D). A origem do eixo está localizada na cintura do feixe de prova.

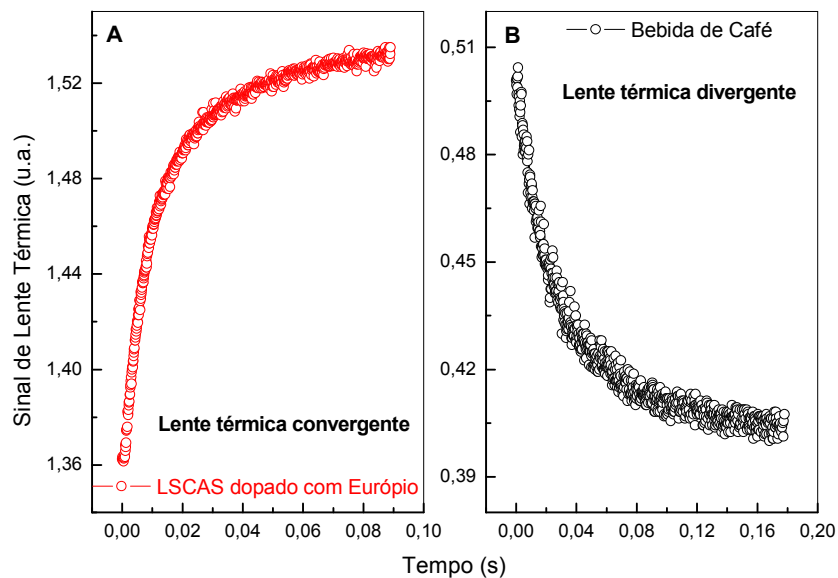


Figura A.2: Representação do sinal para a formação de uma lente térmica: (A) convergente e (B) divergente.

A divergência do feixe de prova ocorre se o coeficiente térmico do caminho óptico (ds/dT) for negativo e a convergência se ds/dT for positivo. A

Figura A.2 mostra um exemplo de LT convergente e divergente para as amostras do vidro LSCAS dopado com európio e da bebida de café, respectivamente.

Vamos discutir brevemente a teoria proposta por Shen para o modelo de LT para baixa absorção óptica.

A.1. Perfil de Temperatura

O aumento de temperatura na amostra é dado pela solução $T(r,t)$, da equação difusão de calor [33, 61] dada por:

$$c\rho\frac{\partial}{\partial t}[\Delta T(r,t)] - k\nabla^2[\Delta T(r,t)] = Q(r) \quad (1.1)$$

Com as seguintes condições de contorno:

$$\Delta T(r,0) = 0, \quad (r < \infty) \quad (1.2)$$

$$\Delta T(\infty,t) = 0, \quad (t > 0) \quad (1.3)$$

Sendo $Q(r)$ o termo de fonte, c é o calor específico, ρ é a densidade, k é a condutividade térmica e $\Delta T(r,t)$ é a variação de temperatura na amostra induzida pelo laser de excitação. Este modelo considera a amostra com dimensões infinitas, em que o equilíbrio da LT não poderia ser alcançado.

O termo $Q(r)$ descreve o calor induzido na amostra devido à parte da absorção do laser de excitação a uma distância r , e é dado por:

$$Q(r) = I_e(r)A_e \quad (1.4)$$

A_e é o coeficiente de absorção óptica no comprimento de onda do feixe de excitação dado em e $I_e(r)$ descreve a intensidade do feixe de excitação (modo

TEM₀₀) que pode ser escrito como:

$$I_e(r) = \frac{2P_e}{\pi\omega_{0e}^2} e^{-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}} \quad (1.5)$$

Em que P_e é a potência incidente e ω_{0e} é o raio na amostra ambos do feixe de excitação.

A solução da eq. (1.1) é da seguinte forma [33, 61]:

$$\Delta T(r,t) = \int_0^t \int_0^r Q(r') G(r,r',t') dt' dr' \quad (1.6)$$

Com $G(r,r',t')$ sendo a função de Green para o aumento de temperatura do raio r e tempo t' para a fonte de calor em r' expressa por:

$$G(r,r',t') = \frac{1}{4\pi k t'} e^{-\frac{r^2+r'^2}{4Dt'}} I_0\left(\frac{r r'}{2Dt'}\right) \quad (1.7)$$

D da mesma forma que no ET representa a difusividade térmica que também pode ser escrita como $D = \frac{k}{c\rho} = \frac{\omega_{0e}^2}{4t_c}$, sendo t_c o tempo característico de LT. I_0 é a função de Bessel modificada de ordem zero.

Substituindo as eqs. (1.4), (1.5) e (1.7) em (1.6) e calculando a integral em r' chegamos em:

$$\Delta T(r,t) = \frac{2P_e A_e}{\pi c \rho \omega_{0e}^2} \int_0^t \frac{1}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)} e^{-\frac{\left(\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}\right)}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)}} dt' \quad (1.8)$$

A.2. Determinação da Variação do Caminho Óptico do Feixe de Prova (ds/dT)

A variação do índice de refração da amostra com a temperatura pode ser escrita como:

$$n(r,t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r,t) \quad (1.9)$$

Em que n_0 é o índice de refração para a temperatura inicial e dn/dT é a variação do índice de refração com a temperatura, chamado de coeficiente térmico do índice de refração da amostra.

Em amostras sólidas a fração de energia absorvida do laser excitação que foi convertida em calor muda não só o índice de refração da amostra, mas também sua espessura, ou seja, há uma variação no caminho óptico $s(r,t)$ com a temperatura $T(r,t)$, podemos descrever essa relação, inicialmente, como [22]:

$$s(T) = n(T)L(T) \quad (1.10)$$

Sendo $n(T)$ e $L(T)$ o índice de refração e a espessura da amostra, respectivamente. Como resultado tem-se um cilindro de calor gerado pelo laser, que é muito menor do que o diâmetro da amostra. Assim, a variação do caminho óptico determinará a convergência ou divergência da LT [62].

A mudança no caminho óptico referente aos planos de incidência e saída após a formação da lente térmica com relação ao eixo está representada na Figura A.3. Que podemos expressar como:

$$\Delta s(r,t) = n(r,t)L(r,t) + (\Delta L(0,t) - \Delta L(r,t)) - n(0,t)L(0,t) \quad (1.11)$$

Expandindo a (1.11) em série de Taylor obtemos:

$$\Delta s(r,t) = L_0 \underbrace{\left[\frac{n_0 - 1}{L_0} \left(\frac{dL}{dT} \right)_{T_0} + \left(\frac{dn}{dT} \right)_{T_0} \right]}_{\frac{ds}{dT}} (\Delta T(r,t) - \Delta T(0,t)) \quad (1.12)$$

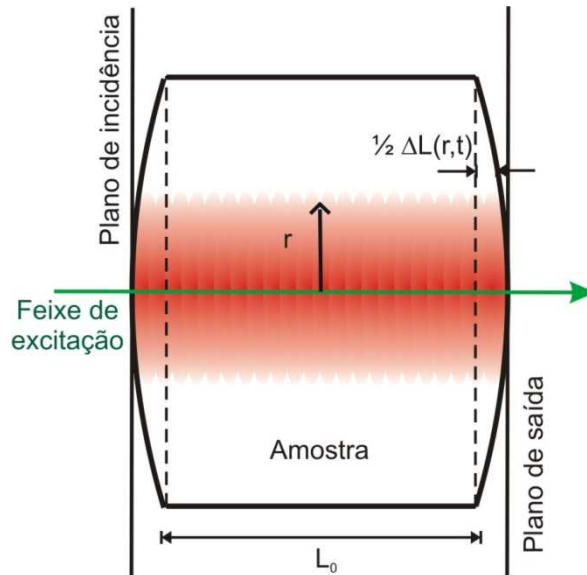


Figura A.3 :Representação da mudança no caminho óptico depois da formação da LT devido ao aumento de temperatura (representado em vermelho) na amostra. L_0 é a espessura inicial da amostra e $\Delta L(r,t)$ a variação do caminho óptico.

Em que L_0 é a espessura da amostra, n_0 é o índice de refração para a temperatura T_0 , e $\frac{ds}{dT}$ é o coeficiente térmico da variação do caminho óptico da amostra. O primeiro termo da equação se refere à variação da espessura da amostra enquanto o segundo se refere à variação do índice de refração.

A.3. Diferença de Fase

Assim como no ET ao passar pela lente térmica, o feixe de prova terá uma distorção na sua frente de onda. Esta distorção pode ser escrita como uma diferença de fase adicional, que é relacionada com a mudança no caminho óptico em relação ao eixo, que utilizando a eq. (1.12), tem-se:

$$\phi_{LT}(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \Delta s(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} L_o \frac{ds}{dT} (\Delta T(r,t) - \Delta T(0,t)) \quad (1.13)$$

$\phi_{LT}(r,t)$ é a diferença de fase induzida no feixe de prova, quando este passa pela lente térmica e λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova.

Substituindo a eq. (1.8) em (1.13), temos:

$$\phi_{LT}(r,t) = \frac{\theta_{LT}}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1+(2t'/t_c)} \left[1 - e^{-\frac{2r^2/\omega_0^2}{1+(2t'/t_c)}} \right] dt' \quad (1.14)$$

$$\theta_{LT} = -\frac{P_e A_e L_o}{k \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right) \quad (1.15)$$

Sendo θ_{LT} um parâmetro de ajuste que fornece informações sobre características térmicas e ópticas da amostra. θ_{LT} da LT difere do θ_{ET} pela unidade, pois o θ_{ET} também traz informações sobre características mecânicas da amostra, sendo assim não possuem o mesmo significado físico.

Para obter a eficiência quântica de luminescência descrita na eq. (3.5), o termo que representa a fração de energia que não foi convertida em calor, no caso de amostras luminescentes [62], φ , é multiplicado a eq.(1.15), tornando-se:

$$\theta_{LT} = -\frac{P_e A_e L_o}{k \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right) \varphi \quad (1.16)$$

A.4. Propagação do Feixe de Prova

A amplitude complexa do campo elétrico do feixe de prova no modo TEM₀₀ imediatamente após sair da amostra, que está sujeito a uma diferença de fase $\phi_{LT}(r,t)$ devido à formação da lente térmica, $U_p(r, z_1, t)$, e pode ser

expresso como [39]:

$$U_p(r, z_1, t) = B \exp \left[-i \left(\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R_{1P}} + \phi_{LT}(r, t) \right) - \frac{r^2}{\omega_{1P}^2} \right] \quad (1.17)$$

Em que

$$B = \sqrt{\frac{2P_e}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1P}} e^{-i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_1} \quad (1.18)$$

ω_{1P} é o raio do feixe de prova na amostra e z_1 é distância da cintura do feixe de prova até a posição da amostra.

A propagação do feixe de prova depois de atravessar a amostra até o detector, também pode ser descrita a partir da teoria de difração de Fresnel, que vimos na propagação do feixe de prova para o ET. Considerando o centro do feixe de prova no detector e a eq. (1.17), a amplitude complexa em coordenadas cilíndricas no detector, $U_p(r, z_1 + z_2, t)$, é dada por [60]:

$$U_p(r, z_1 + z_2, t) = C_2 \int_0^\infty e^{-(1+iV)g} e^{-i\phi_{LT}(g,t)} dg \quad (1.19)$$

Sendo z_1+z_2 a distância entre a cintura do feixe de prova e o plano de detector,

$$C_2 = B \frac{i\pi\omega_{1P}^2}{\lambda_p z_2} e^{-i \frac{2\pi z_2}{\lambda_p}}, \quad (1.20)$$

$$V = \frac{z_1}{z_2} + \frac{z_{cp}}{z_2} \left(\left(\frac{z_1}{z_2} \right)^2 + 1 \right), \quad z_2 \gg z_1 \rightarrow V = \frac{z_1}{z_2}, \quad (1.21)$$

e

$$\phi_{LT}(g, t) = \frac{\theta_{LT}}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1+(2t'/t_c)} \left(1 - e^{-\frac{2mg}{1+(2t'/t_c)}} \right) dt' \quad \text{com} \quad g = \frac{r^2}{\omega_{1P}^2}. \quad (1.22)$$

$$m = \frac{\omega_{1P}^2}{\omega_{0e}^2} \quad (1.23)$$

m é a razão entre os raios do feixe de prova e excitação na amostra, igual ao ET, indica o grau de sensibilidade da técnica de LT. E o parâmetro V é o mesmo parâmetro tal qual no ET, correlacionando parâmetros geométricos do sistema.

Para o caso de $\phi \ll 1$ é feita a aproximação $e^{-i\phi} \approx (1 - i\phi)$ para a LT permitindo obter uma equação final de ajuste analítica.

Por meio da aproximação para $\phi \ll 1$ e as equações (1.22) e (1.19) e integrando em g e em t' , o resultado da intensidade no centro do feixe de prova no detector, $I(t) = |U_P(r, z_1 + z_2, t)|^2$, é:

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta_{LT}}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{((1+2m)^2 + V^2)(t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (1.24)$$

$I(0)$ é o valor para $I(t)$ quando t ou θ_{LT} é zero.

Um segundo termo da eq. (1.24) procedente da aproximação na integral de Fresnel, depois de se verificar através de cálculo numérico, foi desprezado, assim sendo a eq. (1.24) é a equação analítica final de ajuste teórico para os dados experimentais obtidos pelo método de LT.

Referências

1. M.Terazima, N.Hirota, S.E.Braslavsky, A.Mandelis, S.E.Bialkowski, G.J.Diebold, R.J.D.Miller, D.Fournier, R.A.Palmer and A. Tam, *Quantities, terminology, and symbols in photothermal and related spectroscopies*, Pure Applied Chemistry, 2004. 76.
2. S.E. Bialkowski, *Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis*. Vol. 134. 1996, New York: Wiley - Interscience.
3. D.P.Almond and P.M. Patel, *Photothermal science and techniques*. 1996, London: Chapman & Hall.
4. A.Rosencwaig and A.Gersho, *Theory of the photoacoustic effect with solids*, Journal Applied Physics, 1976. 47.
5. J. P.Gordon, R.C.C.Leite, R. S. Moore, S.P.S.Porto and J.R.Whinnery, *Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples*, Bulletin of the American Physical Society, 1964. 2.
6. T.Eitoku, Y.Nakasone, K.Zikihara, D.Matsuoka, S.Tokutomi and M.Terazima, *Photochemical Intermediates of Arabidopsis Phototropin 2 LOV Domains Associated with Conformational Changes*, Journal of Molecular Biology, 2007. 371: p. 1290.
7. M.L.Baesso, A.C.Bento, A.A.Andrade, J.A.Sampaio, E.Pecoraro, L.A.O.Nunes, T.Catunda and S.Gama, *Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids*, Physical Review B, 1998. 57.
8. J.A. Sampaio, T. Catunda, F.C.G. Gandra, S. Gama, A.C. Bento, L.C.M. Miranda and M.L. Baesso, *Structure and properties of water free Nd₂O₃ doped low silica calcium aluminate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 1999. 247.
9. M.L.Baesso, A.C.Bento, A.R.Duarte, A.M.Netto and L.C.M. Miranda, *Nd₂O₃ doped low silica calcium aluminosilicate glasses: Thermomechanical properties*, Journal Applied Physics, 1999. 85.

10. S.M. Lima, J.A. Sampaio, T. Catunda, A.C. Bento, L.C.M. Miranda and M.L. Baesso, *Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurement in optical glasses: a review*, Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. 273.
11. A.A.A. C. Jacinto, T. Catunda, S. M. Lima and M. L. Baesso, *Thermal lens spectroscopy of Nd:YAG*, Applied Physics Letters, 2005. 86.
12. A. Novatski, P. T. Udo, N. G. C. Astrath, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, L. H. C. Andrade, S. M. Lima, Y. Guyot and G. Boulon, *Long Fluorescence Lifetime of Ti³⁺-Doped Low Silica Calcium Aluminosilicate Glass*, Physical Reviews Letters, 2008. 100.
13. J. Opsal, A. Rosenowaig and D.L. Willenborg, *Thermal-wave detection and thin-film thickness measurements with laser beam deflection* Applied Optics, 1983. 22.
14. A. Mandelis, *Absolute optical absorption coefficient measurement using transverse photothermal deflection spectroscopy*, Journal Applied Physics, 1983. 54.
15. P.K. Kuo and M. Munidasa, *Single-beam interferometry of a thermal bump*, Applied Optics, 1990. 29.
16. B.C. Li, Z. Zhen and S. He, *Modulated photothermal deformation I in solids*, Journal of Physics D: Applied Physics, 1991. 24.
17. J.Cheng and S.Zhang, *Three-dimensional theory to study photothermal phenomena of semiconductors. II. Modulate photothermal deflection* Journal of Applied Physics, 1991. 70.
18. A.C. Tam, *Aplication of photoacoustic sensing techniques*, Reviews of Modern Physics, 1986. 58.
19. F.Pedrochi, *Técnicas Fototérmicas Aplicadas à Caracterização e ao Estudo do Perfil de Profundidade de Tecidos Biológicos* in *Departamento de Física*. 2006, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
20. <http://www.olympusmicro.com/primer/lightandcolor/lasersintro.html>. Olympus America Inc. [cited 2009 March].
21. <http://www.nationmaster.com/encyclopedia/Transverse-mode>. [cited 2008 December].
22. J.H. Rohling, *Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho*

- próximo e médio*, in *Departamento de Física*. 2004, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
23. R. Paschotta. *Encyclopedia of laser physics and technology*. [cited; Available from: http://www.rp-photonics.com/gaussian_beams.html.
 24. http://www.mellesgriot.com/products/optics/gb_2.htm. *Melles Griot optics guide*. [cited 2009 January].
 25. P.R.B. Pedreira, *Desenvolvimento de um protótipo de Lente Térmica resolvida no tempo para estudo de líquidos em condições transitórias em tempo real*, in *Departamento de Física*. 2005, Universidade Estadual de Maringá: Maringá
 26. E. Corona-Organiche, E. López-Cruz, C. Vázquez-López and J.E. Morales, *The interferometric mirage effect method: The determination of the thermal diffusivity of CdMnTe*, *Microelectronics Journal*, 2005. 36.
 27. A.C.Boccaro, D.Founier and J.Badoz, *Thermal-optical spectroscopy: Detection by "mirage effect"*, *Applied Physics Letters*, 1980. 36.
 28. B.C. Li, *Three-dimensional theory of pulsed photothermal deformation*, *Applied Physics*, 1990. 68.
 29. N.G.C.Astrath, L.C.Malacarne, P.R.B.Pedreira, A.C.Bento, M.L.Baesso and J.Shen, *Time-resolved thermal mirror for nanoscale surface displacement detection in low absorbing solids*, *Applied Physics Letters*, 2007. 91.
 30. L. C. Malacarne, F. Sato, P. R. B. Pedreira, A. C. Bento, R. S. Mendes, M. L. Baesso, N. G. C. Astrath and J. Shen, *Nanoscale surface displacement detection in high absorbing solids by time-resolved thermal mirror*, *Applied Physics Letters*, 2008. 92.
 31. Z.L. Wu, P.K. Kuo, Y.S. Lu, S.T.Gu and R. Krupka, *Non-destructive evaluation of thin film coatings using a laser-induced surface thermal leasing effect*, *Thin Solid Films*, 1996. 290-291: p. 271.
 32. H. Saito, M. Irikura, M. Haraguchi and M. Fukui, *New type of photothermal spectroscopic technique*, *Applied Optics*, 1992. 31.
 33. H.S. Carslaw and J.C.Jaeger, *Conduction of heat in solids*, ed. ⁿ. Ed. 1959, Oxford: Claredon Press.
 34. D.R.Lide, *CRC Handbook of chemistry and physics*. 88 ed. 1957, Cleveland: CRC Press.

35. F. Sato, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, M. P. Belancon, R. S. Mendes, M. L. Baesso, N. G. C. Astrath and J. Shen, *Time-resolved thermal mirror method: A theoretical study* Journal of Applied Physics, 2008. 104.
36. W. Nowacki, in *Thermoelasticity*. 1982, Pergamon: Oxford.
37. A. J. Campillo, J. E. Pearson, S.L. Shapiro and N.J. Terrel, *Fresnel diffraction effect in the design of high-power laser systems*, Applied Physics Letters, 1973. 23.
38. S.J.Sheldon, L.V.Knight and J.M.Thorne, *Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model*, Applied Optics, 1982. 21(9).
39. A. E. Siegman, *Introduction to Lasers and Masers*. 1971, New York: McGraw-Hill.
40. L.C.M. N. G. C. Astrath, P. R. B. Pedreira, A. C. Bento, M. L. Baesso and J. Shen, *Time-resolved thermal mirror for nanoscale surface displacement detection in low absorbing solids*, Applied Physics Letters, 2007. 91.
41. F.S. L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, A. C. Bento, R. S. Mendes, M. L. Baesso, N. G. C. Astrath, and J. Shen, *Nanoscale surface displacement detection in high absorbing solids by time-resolved thermal mirror*, Applied Physics Letters, 2008. 92.
42. J.F.Power, *Pulsed mode thermal lens effect detection in the near field via thermally induced probe beam spatial phase modulation: a theory*, Applied Optics, 1990. 29(1).
43. M.L.B. J. Shen, and R. D. Snook, *Three-dimensional model for cw laser-induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry and time-resolved measurements of thin-film samples*, Journal of Applied Physics. , 1994. 75
44. S.A. Payne, C.D. Marshall, A. Bayramian, G. D. Wike and J.S. Hayden, *Laser properties of a new average-power Nd-doped phosphate glass*, Applied Physics B, 1995. 61.
45. J.E.Shelby, *Formation and properties of calcium aluminosilicate glasses*, Journal of the American Ceramic Society, 1985. 68.
46. S.Tanabe, T.Ohyagi, T.Hanada and N.Soga, *Up-conversion and local - structure of Er³⁺ doped aluminate glasses*

- Journal of the Ceramic Society of Japan, 1993. 101.
47. E.C.Mortimer, *Chemistry: A Conceptual Approach*. 3rd ed. 1975, New York: Van Nostrand Company.
 48. M.A.Hasan, M.I.Zaki, L.Pasupulety and K.Kumari, *Promotion of the hydrogen peroxide decomposition activity of manganese oxide catalysts*, Applied Catalysis A, 1999. 181.
 49. International Manganese Institute.
<http://www.manganese.org/applications.php>. [cited 2009].
 50.
http://grishma.tradeindia.com/Exporters_Suppliers/Exporter3574.53491/Manganese-Metal-Electrolytic.html. [cited 2009 March].
 51. Luxi Huaxin Chemical CO. LTD. <http://www.mn-metal.com.cn/englishproducts4.asp> [cited 2009 December].
 52. M.L.Baesso, J. Shen and R.D.Snook, *Mode-mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths*, Journal of Applied Physics, 1994. 75.
 53. Y.Suzaki and A.Tachibana, *Measurement of the μm sized radius of Gaussian laser beam using the scanning knife-edge*, Applied Optics, 1975 14(12).
 54. C.Jacinto, D.N. Messias, A.A. Andrade, S.M. Lima, M.L. Baesso and T. Catunda, *Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses – A review*, Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. 352.
 55. J.P.Gordon, R.C.C.Leite, R.S.More, S.P.S.Porto and J.R.Whinnery, *Long-transient effect in lasers with inserted liquid samples*, Journal of Applied Physics, 1965. 36(1).
 56. K.E. Rieckhoff, *Self-induced divergence of cw laser beams in liquids - A new nonlinear effect in the propagation of light*, Applied Physics Letters, 1966. 9.
 57. C.Hu and J.R.Whinnery, *New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods*, Applied Optics, 1973. 12.
 58. R. L.Swofford, M.E. Long and A.C. Albrecht, *C–H vibrational states of benzene, naphthalene, and anthracene in the visible region by thermal*

- lensing spectroscopy and the local mode model*, Journal Chemistry Physics, 1976. 65.
59. T. Higaishi, T. Imasaka and N. Ishibashi, *Thermal lens spectrophotometry with argon laser excitation source for nitrogen dioxide determination*, Analytical Chemistry, 1983. 55.
60. J. Shen, R.D. Lowe and R.D. Snook, *A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry* Chemistry Physics, 1992. 165.
61. J. Shen, *Theoretical modelling of photothermal lens spectrometry and its experimental applications*, in *Department of instrumentation and analytical science*. 1993, The University of Manchester Institute of Science and Technology: Manchester.
62. A.R. Nunes, *Determinação das propriedades ópticas e térmicas dos monocristais TGS:Cr³⁺, SBN:Nd³⁺ e YVO₄:Nd³⁺ em função da temperatura*, in *Departamento de Física*. 2007, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.