

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Jurandir Hillmann Rohling

**Lente térmica diferencial: um novo método para a análise da
transição vítrea de polímeros**

Orientador: Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Estadual de Maringá para a
obtenção do título de mestre em Física.

Maringá, março de 2001.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Objetivo	5
3	Espectroscopia de lente térmica	7
3.1	A formação da lente térmica	10
3.2	Modelo teórico para a espectroscopia de lente térmica na configuração de dois feixes descasados.	12
3.3	Modelo bi-dimensional de raio finito	27
3.4	Modelo tri-dimensional axial finito	33
3.5	Análise dos modelos teóricos	40
4	Experimental	42
4.1	Descrição do experimento de lente térmica	42
4.1.1	Determinação dos parâmetros geométricos do sistema	46
4.2	Medidas complementares	50
4.2.1	Absorção óptica	50
4.2.2	Calor específico	51
4.3	Amostras utilizadas	56
4.3.1	Poli(cloreto de vinila)	56
4.3.2	Policarbonato	57
5	Resultados e discussão	59
5.1	Poli(cloreto de vinila)	59
5.2	Policarbonato	72
5.3	Avaliação quantitativa do valor de ds/dT	82
6	Conclusões	87
6.1	Perspectiva de estudos futuros	89
6.2	Publicações decorrentes deste trabalho	89
A	Teoria de Debay para a conductividade térmica	90

B Tabelas dos dados experimentais	93
Bibliografia	99

Capítulo 1

Introdução

O conhecimento científico é uma das mais notáveis realizações da humanidade, por permitir uma visão abrangente e uma nova interação com o mundo, com uma dinâmica de manipulação e transformação sem precedentes. O conhecimento físico-químico é uma das muitas faces da cultura científica, construída por incontáveis mãos e mentes, erros e acertos, necessidades e fantasias, buscas propositadas e encontros ao acaso. É inquestionável que os avanços da ciência ocorridos nos últimos cem anos provocaram profundas mudanças nas novas tecnologias com conseqüente influência direta sobre o comportamento do ser humano. A indústria é constantemente exposta a novos desafios, fazendo com que suas atividades sejam influenciadas pelas novas descobertas científicas. Essas inovações vêm provocando uma revolução silenciosa em todas as áreas de atividade humana.

A descoberta dos polímeros e do laser foi sem dúvida uma das mais importantes façanhas da ciência moderna. Aliadas, possibilitaram uma revolução drástica no modo de armazenamento e transporte de informações, especialmente exemplificado pelo Compact

Disc e mais recentemente pelo DVD. Separados, o laser e os polímeros também são responsáveis por grandes inovações. Como um novo material que em alguns casos substitui o vidro, os polímeros apresentam muitas propriedades físicas semelhantes às dos vidros podendo ser utilizados em aplicações, como os dispositivos ópticos[1]. O laser, uma fonte de luz coerente com alta densidade de potência luminosa, vem sendo cada vez mais empregado como uma ferramenta de trabalho sofisticada na pesquisa científica.

A descoberta do Laser em 1960[2] fez com que uma geração de cientistas se dedicasse a estudar a interação da luz proveniente deste novo instrumento com a matéria. Em 1964 Gordon e colaboradores[3, 4] descobriram o denominado "Efeito de Lente Térmica" (LT). Este efeito é induzido quando um laser passa por um material transparente e parte da energia absorvida é convertida em calor. Se o perfil do referido laser for gaussiano o aumento de temperatura na região iluminada e conseqüentemente a mudança no índice de refração apresentará um perfil gaussiano semelhante a uma lente. Foi observado que o efeito de LT poderia ser utilizado como um novo e sensível método de análise de meios extremamente transparentes. Estava descoberta a atual Espectroscopia da Lente Térmica(ELT) que é uma técnica sensível e remota para o estudo de materiais transparentes, quer sejam líquidos, sólidos ou gases. Trata-se de uma técnica remota porque não exige qualquer contato físico com a amostra durante os experimentos.

A primeira configuração experimental desenvolvida era constituída por um só feixe laser, enquanto que atualmente o arranjo experimental mais sensível é o que utiliza dois feixes laser com diâmetros diferentes na amostra, denominado de modo descasado [5, 6, 7, 8]. Este método foi introduzido no Brasil na última década pelo nosso grupo. É importante

ressaltar que a variação de temperatura na amostra necessária para que se obtenha o sinal de lente térmica é da ordem de $10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando portanto que este método pode ser empregado na investigação da transição vítrea de materiais transparentes mesmo quando a referida transição seja muito estreita.

Por outro lado, os polímeros são materiais baseados no carbono que possuem, assim como os vidros, as propriedades necessárias para serem utilizados como materiais ópticos. Quando possuem propriedades físicas semelhantes às dos vidros os polímeros tornam-se um material óptico de larga utilização, principalmente por exigirem tecnologia de fabricação de baixo custo. As lentes para óculos são um bom exemplo da substituição do vidro pelo polímero. Portanto, devido à sua importância comercial e industrial é cada vez maior a necessidade de se encontrar novos métodos de investigação que permitam aperfeiçoar a qualidade dos polímeros desenvolvidos. A partir da investigação da transição vítrea destes materiais, pode-se obter informações importantes sobre sua estrutura e conseqüentemente sobre suas propriedades físicas e químicas. A transição vítrea de polímeros é caracterizada basicamente pela passagem da amostra de um estado mais rígido para um estado de maior flexibilidade, ou seja, onde alguns graus vibracionais são acessados.

A técnica normalmente utilizada para a análise das propriedades térmicas é a Calorimetria de Varredura Diferencial(DSC). Este método, que não é adiabático, permite que se obtenha o calor específico da amostra através da análise da resposta térmica do sistema após a aplicação de pulsos de calor. Trata-se portanto de um método comparativo em que é necessário controlar a potência térmica fornecida à amostra tendo como referência um material padrão. Os resultados são qualitativos e a resolução em temperatura depen-

derá diretamente do sistema de controle de temperatura, uma vez que para as medidas é necessária a obtenção do equilíbrio térmico do sistema amostra-suporte.

Portanto, é desejável desenvolver um novo método que possa avaliar quantitativamente as propriedades físicas dos polímeros em função da temperatura, incluindo as regiões de temperatura em que a transição vítrea ocorre.

Considerando o carácter remoto da ELT aliado à importância de se investigar os polímeros em função da temperatura, nossa hipótese neste trabalho é a de que a Espectroscopia de Lente Térmica pode ser empregada como um novo método para a análise da transição vítrea dos polímeros. Uma vez que a ELT é a principal técnica utilizada nesta dissertação, apresentaremos a seguir os princípios básicos que caracterizam esta técnica.

Capítulo 2

Objetivo

O objetivo deste trabalho é introduzir a Espectroscopia de Lente Térmica como um novo método para investigar, através de medidas quantitativas, a transição vítrea de polímeros.

Os objetivos específicos são:

- Determinar o sinal de LT em função da temperatura, incluindo a região em que a transição vítrea ocorre, para os polímeros: poli(cloreto de vinila) e para o policarbonato;
- Determinar os valores da difusividade térmica destes polímeros em função da temperatura;
- Determinar, através do método calorimétrico de relaxação térmica, o valor do calor específico em função da temperatura;
- Comparar as técnicas ELT e calorimetria de varredura diferencial para a identificação

das temperaturas em que a transição vítrea ocorrem;

- Avaliar o comportamento de ds/dt das referidas à temperatura ambiente.

Capítulo 3

Espectroscopia de lente térmica

Com a descoberta do laser na década de 60[2], ocorreram grandes mudanças nos procedimentos utilizados para o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria, pois até então havia somente fontes de radiação que emitiam com igual intensidade para todas as direções. Após sua descoberta foi observado que por apresentar coerência e distribuição espacial de intensidade de luz, o laser permitia a obtenção de alta densidade de potência por unidade de volume, motivando assim, uma geração de pesquisadores que passaram a utilizá-lo amplamente no estudo dos materiais.

O efeito de lente térmica foi descoberto em 1964 nos laboratórios da Bell Telephone. Dentre os pesquisadores estavam os brasileiros R. C. C. Leite e S. P. S. Porto[3, 4]. Introduzindo amostras dentro da cavidade de um laser de He-Ne, eles observaram que a intensidade do centro do laser, no detector, sofria variação na escala de mili-segundos. Na figura (3.1) temos a representação do primeiro experimento realizado e na figura (3.2) o primeiro sinal de formação de lente térmica. Uma observação importante feita pelos in-

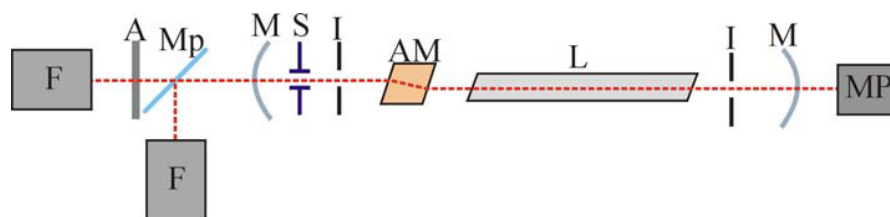


Figura 3.1: Montagem experimental da primeira observação do efeito de lente térmica. Em que: M são os espelhos da cavidade ressonante, I são iris, S é um chopper, AM é a amostra, L é o tubo do laser, Mp é um espelho semi-transparente, A é um abertura, F são fotomultiplicadoras e MP é uma monitor de potência.

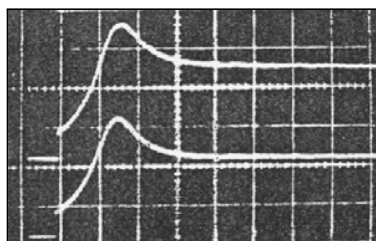


Figura 3.2: Primeiro sinal do efeito de lente térmica, obtido a partir de configuração ilustrada na figura (1.1)

investigadores foi que o diâmetro do feixe era menor no espelho do lado da amostra do que no espelho oposto. Com a amostra removida os dois feixes tinham aproximadamente o mesmo diâmetro. Com isso era sustentada a idéia de que o efeito seria resultante da formação de uma lente gerada pelo aquecimento da amostra devido à absorção da luz do laser. Descobria-se então o denominado efeito de Lente Térmica.

O efeito de LT extra-cavidade foi observado na década de 70 por Whinnery e Hu [9]. Eles demonstraram que o referido efeito induzido com a amostra fora da cavidade do laser era mais simples de ser tratado do ponto de vista teórico, oferecendo ainda vantagens com relação ao experimento intra-cavidade, por ser mais fácil de ser realizado. A configuração experimental por eles utilizada está representada na figura (3.3).

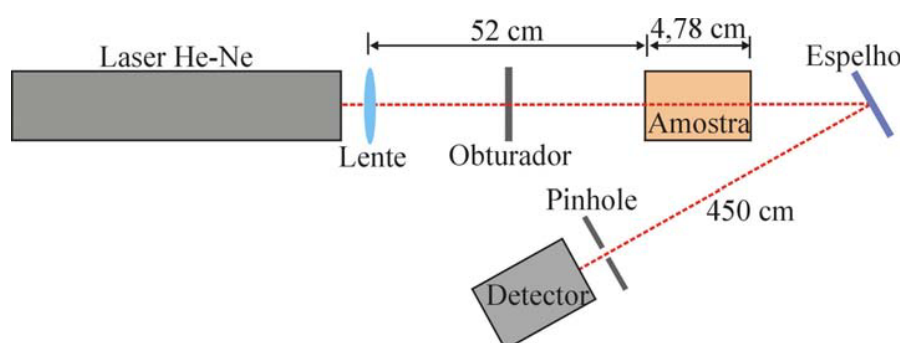


Figura 3.3: Primeira montagem de experimento extra-cavidade.

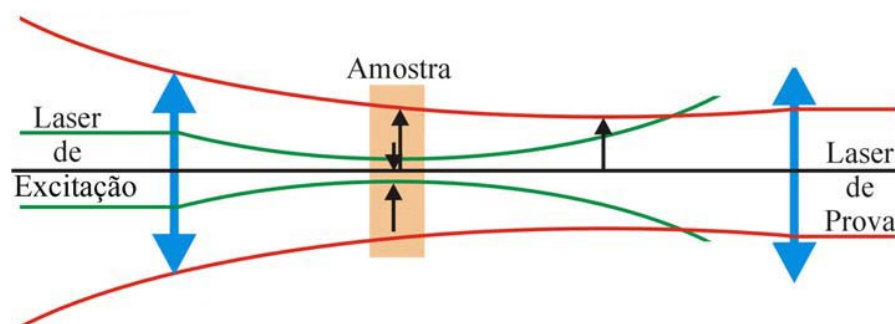


Figura 3.4: Diagrama dos feixes laser para a configuração descasada.

As configurações experimentais foram sendo alteradas, desde aquela que utilizava um único laser até a de dois lasers na forma descasada [5, 6, 8, 10, 11]. Esta configuração ilustrada na figura (3.4) é a mais sensível já utilizada, e caracteriza-se por utilizar um laser de prova com diâmetro na amostra maior do que o do laser de excitação.

Esta é a configuração adotada para realização dos experimentos apresentados nesta dissertação.

3.1 A formação da lente térmica

O princípio físico da lente térmica é baseado no fenômeno da refração da luz. Seja um feixe laser, chamemos feixe de excitação, que tem um perfil de distribuição de intensidade do tipo gaussiana, como mostra a figura (3.5).

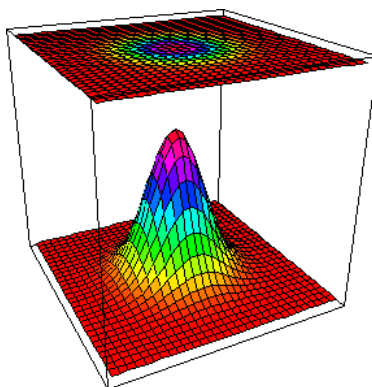


Figura 3.5: Distribuição gaussiana de intensidade.

Nesta figura temos na parte superior um gráfico bidimensional que mostra um corte transversal do feixe laser, onde a variação das cores com o aumento do raio indica a diminuição da intensidade luminosa. Na parte inferior temos o gráfico tridimensional do mesmo corte transversal, com o mesmo esquema de cores.

Quando parte de sua radiação eletromagnética é absorvida pela amostra e convertida em calor, uma variação radial de temperatura é induzida, provocando uma mudança no índice de refração da região iluminada com formato espacial de uma lente. Assim, quando um outro feixe laser, chamemos feixe de prova, se propaga através da lente térmica, ele sofrerá uma convergência ou divergência, como mostra a figura (3.6), dependendo da natureza do material utilizado.

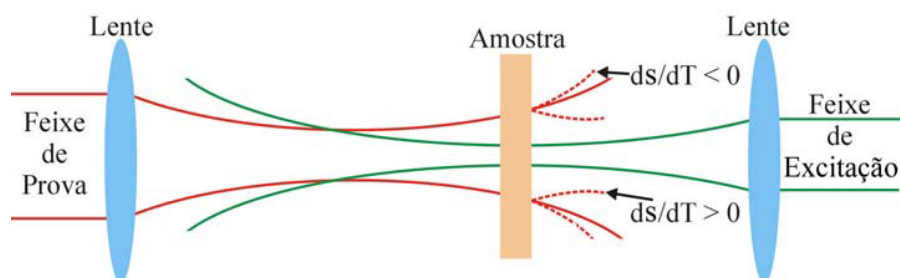


Figura 3.6: Amostra com lente térmica divergente ou convergente.

Este efeito pode ser observado em sólidos, líquidos e em gases, mesmo quando estes materiais são extremamente transparentes. Quando a variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT) é negativa dizemos que temos uma lente divergente, como ilustra a figura (3.7-a) e quando for positiva, tem-se uma lente convergente, como ilustra a figura (3.7-b).

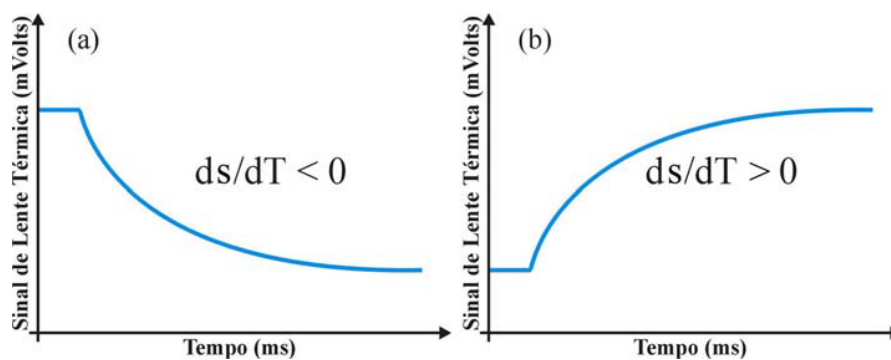


Figura 3.7: (a) ds/dT negativo (b) ds/dT positivo.

Neste processo de interação da luz com a amostra as propriedades ópticas e térmicas são perturbadas e conseqüentemente podem ser estudadas.

3.2 Modelo teórico para a espectroscopia de lente térmica na configuração de dois feixes descasados.

Até o presente momento os dois modelos teóricos mais utilizados para descrever a lente térmica são o modelo parabólico e o modelo aberrante. O primeiro é denominado de modelo parabólico porque considera a lente térmica como sendo uma lente fina ideal. No desenvolvimento deste modelo foi adotada uma aproximação parabólica para descrever o perfil do índice de refração induzido na amostra após a formação da LT. Este modelo não é realista porque não prevê os anéis de interferência que podem ser observados durante os experimentos. Já foi demonstrado que o referido tratamento teórico não pode ser empregado para a análise dos dados experimentais obtidos a partir da configuração no modo descasado[10]. Neste caso, verificou-se que ele fornece valores incorretos para os parâmetros físicos determinados, o que foi atribuído principalmente ao fato de que o efeito de aberração esférica da lente térmica está presente mesmo para potências baixas do laser de excitação.

O segundo modelo denominado "aberrante" foi desenvolvido considerando-se a natureza aberrante da lente térmica, adotando-se a teoria de difração de Fresnel. Trata-se de uma descrição teórica mais realista do que o modelo parabólico, principalmente porque este tratamento prevê os anéis de interferência induzidos pela lente térmica. Como este é o modelo que foi utilizado para a análise dos dados experimentais obtidos neste trabalho, apresentaremos os passos principais utilizados para o seu desenvolvimento.

O modelo de lente térmica para a configuração descasada foi desenvolvido considerando-se o caso em que os dois feixes laser têm um perfil de intensidade gaussiano. Este modelo está descrito em uma série de artigos científicos e teses publicadas[5, 6, 7, 8,

10, 11, 12, 13, 14, 15]. As condições de contorno necessárias para o tratamento da lente térmica em três dimensões, necessárias quando se pretende estudar amostras finas e/ou com diâmetros da ordem do tamanho dos feixes laser utilizados no experimento, foram estabelecidas e discutidas nos trabalhos de Shen[10], e Shen e Baesso[6]. Recentemente foram realizadas adaptações no referido modelo para que pudesse ser utilizado no estudo de amostras fluorescentes.[11]

No presente estudo rerepresentaremos as condições de contorno mencionadas anteriormente, demonstrando as condições experimentais que devem ser obedecidas, de modo que se possa utilizar adequadamente as equações que descrevem o sinal de LT para proceder a análise dos dados experimentais.

Inicialmente, serão descritas as características da intensidade de um laser no modo transversal TEM_{00} ou modo fundamental, que é o perfil dos lasers que são empregados nos experimentos tanto para gerar quanto para provar a lente térmica.

Características de um feixe gaussiano

O decréscimo da amplitude do campo elétrico com a distância r do eixo no feixe gaussiano é descrito pela equação[16]:

$$E(r) = E_0 \exp\left(-\frac{r^2}{\omega^2}\right) \quad (3.1)$$

Portanto, a distribuição de intensidade do feixe é expressa por:

$$I(r) = I_0 \exp\left(-2\frac{r^2}{\omega^2}\right) \quad (3.2)$$

em que

$$I_0 = \frac{2P}{\pi\omega^2} \quad (3.3)$$

ω é a distância radial na qual a amplitude do campo elétrico decai para $\frac{1}{e}$ de seu valor sobre o eixo e a intensidade $I(r)$ diminui na taxa de $\frac{1}{e^2}$ do seu valor axial. O parâmetro ω é chamado de raio do feixe, P é a potência do feixe. As frações da potência total de um feixe gaussiano que estão contidas na abertura radial de $r = \omega$, $r = 1,5\omega$, e $r = 2\omega$ são iguais a 86,5%, 98,9% e 99,9%, respectivamente. Quando um feixe gaussiano passa por uma abertura radial de 3ω , somente 10⁻⁶% da potência do feixe é perdida devido à sua obstrução.

Considerando agora a propagação de um feixe gaussiano, podemos observar que mesmo com uma distribuição de intensidade gaussiana a largura do perfil de intensidade muda ao longo do eixo de propagação em toda seção reta do feixe. O feixe gaussiano reduz-se a um diâmetro mínimo de $2\omega_0$ na cintura, onde a fase da frente da onda é planar. Se medirmos a largura do feixe a uma distância z desta cintura, a lei de expansão para um feixe gaussiano assume uma forma simples. O raio do feixe a uma distância z de sua cintura expande-se como uma hipérbole, que tem a forma:

$$\omega(z) = \omega_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi\omega_0^2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.4)$$

A assíntota está inclinada em um ângulo $\varepsilon/2$ em relação ao eixo, conforme mostra a figura (3.8).

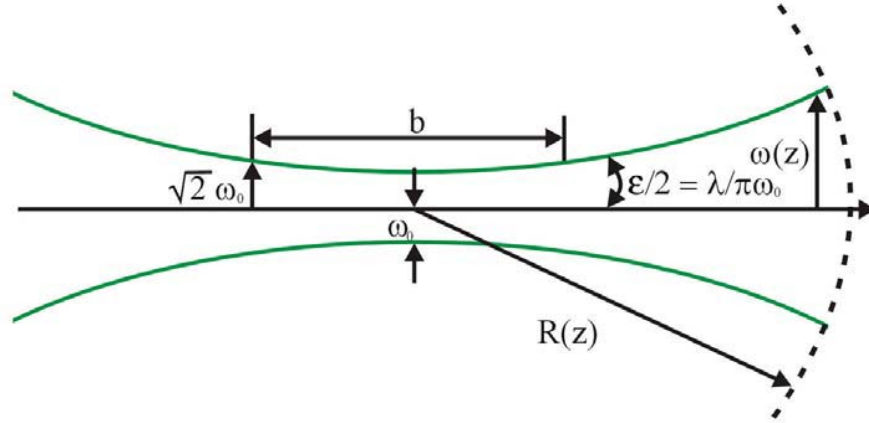


Figura 3.8: Geometria para um feixe laser.

O ângulo de divergência total para o modo fundamental é dado por:

$$\varepsilon = \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{2\omega(z)}{z} = \frac{2\lambda}{\pi\omega_0} \quad (3.5)$$

Destas considerações, para pontos distantes o suficiente, o raio do feixe aumenta linearmente com z , e o feixe diverge com a forma de um cone constante de ângulo ε . O ponto mais interessante aqui é que, quanto menor o raio do feixe ω_0 na cintura, maior será a sua divergência.

Quando a onda propagante está suficientemente afastada da cintura do laser, ela tem uma frente de onda esférica, parecendo emanar de um ponto sobre o eixo do feixe na cintura. Se $R(z)$ for o raio de curvatura da frente de onda que intercepta o eixo em z , então:

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi\omega_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right] \quad (3.6)$$

É importante notar que no feixe Gaussiano a frente de onda tem a mesma fase através de toda superfície.

É conveniente especificar o parâmetro confocal como:

$$Z_c = \frac{b}{2} = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda} \quad (3.7)$$

em que b é a distância entre os pontos de cada lado da cintura do feixe para o qual $\omega = \sqrt{2}\omega_0$ e Z_c a distância confocal do feixe laser, figura (3.8).

Modelo aberrante para a lente térmica na configuração descasada.

Na configuração de modo descasado a amostra é iluminada por dois feixes laser, figura (3.9). Para obter-se maior densidade de potência na amostra, o feixe de excitação é focalizado na mesma através de uma lente. O aumento de temperatura é produzido através da conversão da energia absorvida em calor. A mudança no índice de refração com a temperatura apresenta um perfil radial semelhante a uma lente, a chamada "lente térmica".

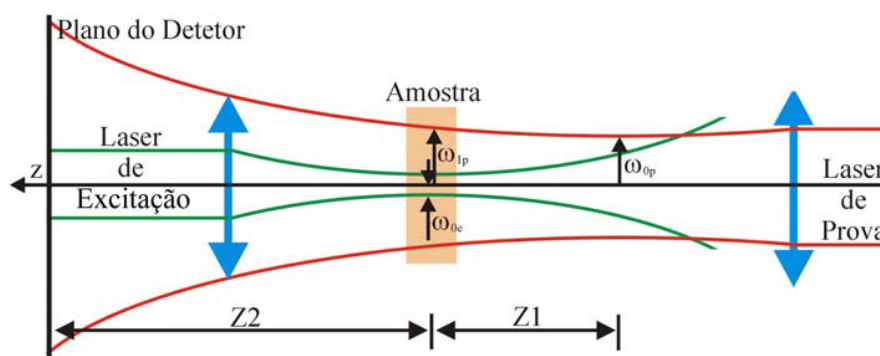


Figura 3.9: Arranjo experimental com dois feixes na forma descasada.

Neste arranjo a sensibilidade do experimento aumenta em função do acréscimo da razão entre os diâmetros dos lasers de prova e de excitação.

A propagação do laser de prova através da lente térmica induzida pelo feixe de excitação resultará em uma variação da sua intensidade num campo distante. A posição da cintura do feixe de prova é tomada como a origem ao longo do eixo z , enquanto a amostra é posicionada em Z_1 . O plano do detector é posicionado em $Z_1 + Z_2$. O raio do feixe de prova na cintura é definido como ω_{0p} ; os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra são respectivamente ω_{1p} e ω_{0e} .

Na espectroscopia de lente térmica o aumento de temperatura é uma das variáveis mais importantes, porém o seu valor absoluto é difícil de ser calculado usando tanto o modelo teórico de lente térmica aberrante quanto o modelo teórico parabólico, uma vez que ambos consideram a amostra com dimensões infinitas, em que o equilíbrio da lente térmica não poderia ser alcançado. Esta dificuldade deve-se ao fato de que a solução da equação de difusão de calor exige que a variação da temperatura induzida pela lente seja finita e portanto, nula na interface amostra-ar ou amostra-suporte.

O desenvolvimento do modelo aberrante ocorreu historicamente através de três etapas. Na primeira as condições de contorno empregadas consideram que o calor gerado pelo laser de excitação vai a zero quando o raio r da lente térmica vai ao infinito. Este é o denominado modelo aberrante infinito. Posteriormente, foram consideradas as condições de contorno para o caso de amostras finas e ainda o tratamento tri-dimensional da lente térmica.

Enfatizamos que o desenvolvimento do modelo, baseou-se nas seguintes suposições:

- A espessura da amostra deve ser menor que a distância confocal do laser de prova;
- As dimensões da amostra devem ser maiores do que o raio do feixe de excitação ω_{0e} .
- A potência absorvida pela amostra deve ser pequena, para evitar correntes de convecção no caso de amostras líquidas e distorção da LT no caso de sólidos;
- $\frac{dn}{dT}$ não deve variar no interior da amostra.

Modelo radial infinito

A descrição do referido modelo pode ser feita através de três passos principais:

1. Determinar o aumento local de temperatura $\Delta T(r, t)$;
2. Determinar a variação no caminho óptico (ds/dt), induzido pela variação de temperatura $\Delta T(r, t)$ na amostra;
3. Determinar a intensidade ($I(t)$) para o campo elétrico do laser de prova na posição do detector (fotodiodo). Uma vez que a LT é de natureza aberrante podendo gerar anéis de interferência no detector, devemos utilizar a teoria de difração de Fresnel para descrever a propagação do laser de prova a partir do plano de saída da amostra, após passar pela lente térmica, até o plano do detector.

Determinação do aumento de temperatura local da amostra.

O calor induzido na amostra devido à absorção parcial do laser de excitação por unidade de comprimento e por unidade de tempo, no intervalo entre r e $r + dr$ pode ser representado por $Q(r)$. Em que $Q(r)$ é dado por[4]:

$$Q(r) = 2\pi A_e I(r) r dr \quad (3.8)$$

A_e é o coeficiente de absorção da amostra dado em cm^{-1} , no comprimento de onda do laser de excitação.

Podemos expressar a equação de difusão de calor como[4][17]:

$$c\rho \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r, t)] - k \nabla^2 [\Delta T(r, t)] = Q(r) \quad (3.9)$$

Devemos considerar as seguintes condições de contorno:

$\Delta T(r, 0) = 0$, ou seja, para um tempo igual a zero não há mudança de temperatura na amostra, uma vez que a lente térmica ainda não foi gerada.

$\Delta T(\infty, t) = 0$ ($t > 0$), ou seja, nesse limite radial o calor gerado pelo laser de excitação já foi totalmente atenuado, não provocando, portanto, aumento de temperatura nesta região.

Dados c , ρ e k como: calor específico ($J.(g.k)^{-1}$), densidade ($g.cm^{-3}$) e a condutividade térmica ($J.(s.cm.k)^{-1}$) da amostra, respectivamente. Para a solução da equação de difusão temos[4]:

$$\Delta T(r, t) = \int_0^\infty \int_0^t Q(r') G(r, r', t') dt' dr' \quad (3.10)$$

onde $G(r, r', t')$ é uma função de Green proposta por Carslaw e Jaeger[17],

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4\pi k t'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right) J_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \quad (3.11)$$

onde

$$D = \frac{k}{\rho c} \quad (3.12)$$

é a difusividade térmica (cm^2/s) da amostra e J_0 é uma função de Bessel modificada. A variação $\Delta T(r, t)$ de temperatura na amostra induzida pelo laser de excitação pode ser expressa por[4][18]

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A_e}{\pi c \rho \omega_{0e}^2} \int_0^t \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)} \right) \exp \left(-\frac{\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)} \right) dt' \quad (3.13)$$

dado

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D} \quad (3.14)$$

como uma constante característica de tempo, que governa a formação da lente térmica. P_e é a potência do laser de excitação,

Determinação da variação do caminho óptico do laser de prova induzida pela formação da lente térmica.

Podemos expressar a variação do índice de refração da amostra com a temperatura como:

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) \quad (3.15)$$

que se comporta como se fosse um elemento óptico, introduzindo uma diferença de fase no feixe de prova[8].

A espessura, caso a amostra seja sólida e homogênea, pode mudar durante a formação da lente térmica(3.10), portanto o tratamento mais completo deve considerar a variação no comprimento do caminho óptico $s(r,t)$ com a temperatura T , induzida pela lente térmica. Ou seja[8]:

$$s(T) = n(T)l(T) \quad (3.16)$$

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 (3.10).

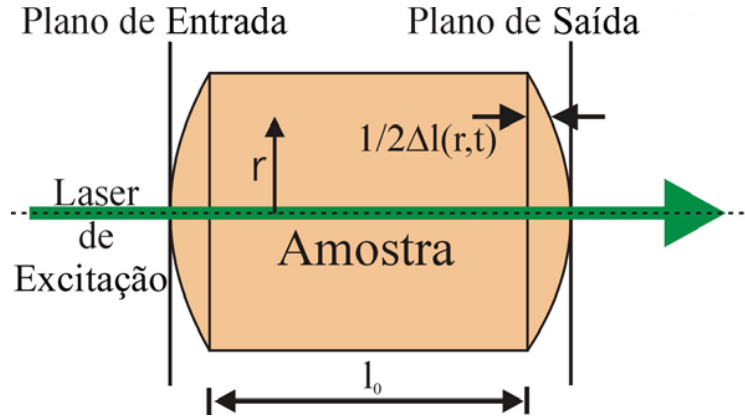


Figura 3.10: Representação da mudança do caminho óptico depois da formação da lente térmica.

Que podemos expressar como:

$$\Delta s(r,t) = n(r,t)l(r,t) + [\Delta l(0,t) - \Delta l(r,t)] - n(0,t)l(0,t) \quad (3.17)$$

onde

$$\Delta l(0, t) - \Delta l(r, t)$$

é o comprimento do caminho óptico através do ar em (r, t) e

$$\Delta l(r, t) = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} \Delta T(r, t) \quad (3.18)$$

fazendo a expansão em série de Taylor, temos:

$$\Delta s(r, t) = l_0 \left(\frac{(n_0 - 1)}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \right) [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad (3.19)$$

l_0 é a espessura da amostra e n_0 o índice de refração para a temperatura T_0 , e

$$\frac{ds}{dT} = \left(\frac{n_0 - 1}{l_0} \right) \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \quad (3.20)$$

$\frac{ds}{dT}$ é o coeficiente de temperatura do comprimento do caminho óptico da amostra.

O primeiro termo da equação se refere à variação da espessura da amostra enquanto o segundo termo refere-se à variação do índice de refração.

Ao passar pela lente térmica o feixe de prova sofrerá uma leve distorção na sua frente de onda, distorção esta que pode ser escrita como uma diferença de fase adicional, que é relacionada com a mudança no caminho óptico em relação ao eixo.

$$\frac{\Phi \lambda_p}{2\pi} = l_0 \left(\frac{n_0 - 1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \right) [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] = l_0 \frac{ds}{dT} [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad (3.21)$$

Φ é a diferença de fase introduzida no feixe de prova quando ele passa pela lente térmica, λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova, n_0 é o índice de refração na temperatura inicial, T_0 , e dn/dT é a mudança do índice de refração com a temperatura (k^{-1}). Substituindo a equação (3.13) em (3.21), temos

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \left(1 - \exp \left(\frac{-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \right) \right) dt' \quad (3.22)$$

em que

$$\theta = -\frac{P_e A_e l_0}{k \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_p \quad (3.23)$$

θ é aproximadamente a diferença de fase do feixe de prova entre $r = 0$ e $r = \sqrt{2}\omega_{0e}$ induzida pela lente térmica.

Determinação da propagação do feixe de prova.

A amplitude complexa do campo elétrico do feixe de prova no modo TEM_{00} que incide na amostra pode ser escrita como[19]:

$$U_p(r, Z_1, t) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left(-j \frac{\pi}{\lambda_p} \left(2Z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}} \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right) \quad (3.24)$$

onde P_p é a potência total do feixe, R_{1p} é o raio de curvatura do mesmo na posição Z_1 e Z_1 é a distância entre a cintura do feixe de prova a amostra. A amplitude complexa do feixe de prova que sai da amostra, que está sujeita à diferença de fase Φ devido à formação da lente térmica pode ser expressa como[19].

$$U_p(r, Z_1, t) = B \exp \left(-j \left(\frac{\pi r^2}{\lambda_p R_{1p}} + \Phi \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right) \quad (3.25)$$

em que

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left(-j \frac{2\pi Z_1}{\lambda_p} \right) \quad (3.26)$$

Assumimos que a potência do feixe de prova absorvida pela amostra é desprezível quando comparada com a potência do feixe de excitação.

Quando o feixe de prova sai da amostra e propaga-se até o detector, ele pode ser tratado utilizando-se a teoria de difração de Fresnel. Considerando o centro do feixe de prova no detector, a amplitude complexa, e usando coordenadas cilíndricas, temos[5]:

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = \frac{j2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp \left(-j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2 \right) \int_0^\infty U_p(r, Z_1, t) \exp \left(-j \frac{\pi r^2}{\lambda_p Z_2} \right) r dr \quad (3.27)$$

$Z_1 + Z_2$ é a distância da cintura do feixe de prova até o plano do detector. Fazendo

$$g = \left(\frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right)$$

$$C_1 = B \frac{j\pi\omega_{1p}^2}{\lambda_p Z_2} \exp \left(-j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2 \right)$$

assim temos

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty \exp \left(-g - j \left(\frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{Z_2} \right) g + \Phi \right) \right) dg \quad (3.28)$$

Para um feixe gaussiano podemos escrever:

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 \left(1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right) \quad (3.29)$$

$$R_{1p} = \frac{(Z_1^2 + Z_c^2)}{Z_1} \quad (3.30)$$

portanto

$$\frac{\pi\omega_{1p}^2}{\lambda_p} \left(\frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{Z_2} \right) = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left(1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right) = V' + \frac{Z_c}{Z_2} (V'^2 + 1) = V \quad (3.31)$$

em que

$$V' = \frac{Z_1}{Z_c} \quad (3.32)$$

tamando $Z_2 \gg Z_c$ logo $V \approx V'$

A equação (3.28) pode ser escrita na forma

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty \exp(-(1 + jV)g) \exp(-j\Phi) dg \quad (3.33)$$

Esta integral só pode ser resolvida analiticamente se a seguinte aproximação for adotada:

$$\exp(-j\Phi) \approx 1 - j\Phi \quad (3.34)$$

com $\Phi \ll 1$. Logo temos a integral na forma:

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty (1 - j\Phi) \exp(-(1 + jV)g) dg \quad (3.35)$$

usando

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{0e}} \right)^2 \quad (3.36)$$

m é o quadrado da razão entre os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra. A diferença de fase do feixe de prova é dada por

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \left(1 - \exp\left(-\frac{2mg}{1 + \frac{2t'}{t_c}}\right) \right) dt' \quad (3.37)$$

Substituindo a equação (3.37) em (3.35), integrando em g e em t' , o resultado da intensidade no centro da laser de prova no detector é $I(t) = |U_p(r, Z_1 + Z_2, t)|^2$ é,

$$I(t) = I(0) \left(\begin{aligned} & \left(1 + \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{((1+2m)^2 + V^2) \left(\frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right)^2 \\ & + \left(\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{\left(1 + \frac{2m}{1 + \frac{2t}{t_c}} \right)^2 + V^2}{(1+2m)^2 + V^2} \right) \right)^2 \end{aligned} \right) \quad (3.38)$$

em que

$$I(0) = \left| \frac{C_1}{1 + jV} \right|^2 \quad (3.39)$$

$I(0)$ é o valor para $I(t)$ quando t é zero ou θ é zero.

O segundo termo da equação (3.38) vem da aproximação realizada na integral de Fresnel. Através do método de cálculo numérico verifica-se que este termo pode ser desprezado [5]. Assim, devemos considerar somente o primeiro termo desta equação, como sendo:

$$I(t) = I(0) \left(1 + \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{\left((1+2m)^2 + V^2 \right) \left(\frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right)^2 \quad (3.40)$$

Lembrando que

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{0e}} \right)^2 ; V = \frac{Z_1}{Z_c} \text{ quando } Z_2 \gg Z_c ; t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D} ; \theta = -\frac{P_c A_e l_0}{k \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_p$$

A equação (3.40) é a descrição do sinal de lente térmica no detector, e portanto é a que deve ser usada para a realização dos ajustes teóricos dos dados experimentais.

3.3 Modelo bi-dimensional de raio finito

Para o desenvolvimento do modelo bi-dimensional de raio finito foram seguidos os três passos apresentados anteriormente, acrescentando-se outras condições de contorno na equação de difusão do calor. A variação radial da temperatura $\Delta T(r, t)$ é modificada para contemplar a razão ω_{0e}/r necessária para a atenuação do calor gerado na amostra pelo laser. Assim as equações obtidas, para a diferença de fase e para a integral de difração, também são modificadas.

A representação da amostra em uma cubeta na configuração bi-dimensional de raio finito está esquematizada na figura (3.11):

Dado:

a raio da amostra,

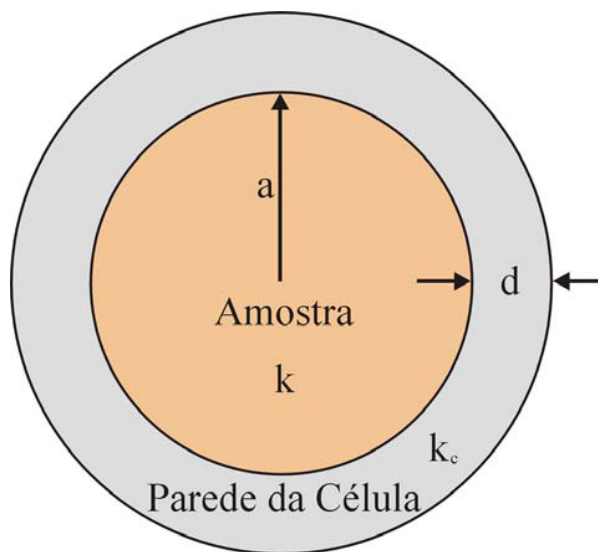


Figura 3.11: Desenho esquemático para a amostra e o suporte para o tratamento bi-dimensional finito.

d espessura da parede da célula,

k condutividade térmica da amostra,

k_c condutividade térmica da parede da célula.

Então para as condições de contorno que descrevem a continuidade da temperatura e do fluxo de calor, temos:

$$\Delta T_{rf}(r, 0) = 0 \quad (3.41)$$

$$(r > 0)$$

$$\Delta T_{rf}(a, t) = \Delta T_c(a, t) \quad (3.42)$$

$$\Delta T_c(a + d, t) = \Delta T_a(a + d, t) \quad (3.43)$$

$$k \frac{\partial}{\partial r} (\Delta T_{rf}(r, t)) = k_c \frac{\partial}{\partial r} (\Delta T_c(r, t)) \quad (3.44)$$

$$(r = a)$$

$$k_c \frac{\partial}{\partial r} (\Delta T_c(r, t)) = k_a \frac{\partial}{\partial r} (\Delta T_a(r, t)) \quad (3.45)$$

$$(r = a + d)$$

Nas quais os sub-índices rf , c e a são respectivamente: a amostra (raio *f*inito), a parede da célula e o ambiente externo (ar).

Tomando a parede da célula com espessura fina, desconsiderando a capacidade térmica da mesma, e utilizando o conceito fundamental de derivada escrevemos[5]:

$$\frac{\partial}{\partial r} (\Delta T_c(r, t)) \approx \frac{\Delta T_c(a, t) - \Delta T_c(a + d, t)}{d} \quad (3.46)$$

$$(r = a; \quad \Delta T_a(a + d, t) = 0)$$

Fazendo o acréscimo de temperatura no ar vizinho da célula ser aproximadamente zero, temos a condição de fluxo de calor na interfase $r = a$ [10, 17]:

$$\frac{\partial}{\partial r} (\Delta T_{rf}(r, t)) + h (\Delta T_{rf}(r, t)) = 0 \quad (3.47)$$

$$(r = a)$$

Em que:

$$h = \frac{k_c}{kd} \quad (3.48)$$

h é uma constante que depende das propriedades térmicas da parede e da amostra.

Assim a função de Green fica da forma[17]:

$$G_{rf}(r, r', t) = \frac{1}{\pi a^2} \sum_{n=1}^{\infty} e^{D\alpha_n^2 t} \frac{\alpha_n^2 J_0(\alpha_n r) J_0(\alpha_n r')}{(h^2 + \alpha_n^2) J_0^2(\alpha_n a)} \quad (3.49)$$

Para a qual α_n são as raízes positivas da equação,

$$\alpha J_1(\alpha a) - h J_0(\alpha a) = 0 \quad (3.50)$$

Dado:

J_0 e J_1 funções de Bessel de ordem zero e um.

Encontramos a variação da temperatura na amostra com o auxílio da equação

(3.10). Para isso, fazemos as devidas substituições, então temos:

$$\Delta T_{rf}(r, t) = \frac{4P_e A_e}{\pi k \omega_{0e}^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0\left(\frac{x_n r}{p\omega_{0e}}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{x_n^2 t}{4p^2 t_c}\right)\right)}{\left((p\omega_{0e} h)^2 + x_n^2\right) J_0^2(x_n)} \int_0^{p\omega_{0e}} \exp\left(-\frac{2r'^2}{\omega_{0e}^2}\right) J_0\left(\frac{x_n r'}{p\omega_{0e}}\right) r' dr' \quad (3.51)$$

dado

$$x_n = a\alpha_n \quad (3.52)$$

e

$$a = p\omega_{0e} \quad (3.53)$$

Em que p é uma constante positiva, e na equação(3.51) assumimos que o raio(a) da amostra é p vezes o raio(ω_{0e}) do feixe de excitação.

De modo análogo ao modelo bi-dimensional infinito, calculamos a equação da diferença de fase partindo da definição da variação do caminho óptico. Assim temos:

$$\Phi_{rf}(r, t) = \frac{8\theta}{\omega_{0e}^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left(1 - \exp\left(-\frac{x_n^2 t}{4p^2 t_c}\right)\right) \left(1 - J_0\left(\frac{x_n r}{p\omega_{0e}}\right)\right)}{\left((p\omega_{0e}h)^2 + x_n^2\right) J_0^2(x_n)} \int_0^{p\omega_{0e}} \exp\left(-\frac{2r'^2}{\omega_{0e}^2}\right) J_0\left(\frac{x_n r'}{p\omega_{0e}}\right) r' dr' \quad (3.54)$$

A somatória impede que esta equação possa ser resolvida analiticamente. Temos ainda a integral de difração escrita como:

$$U_{prf}(r, Z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^{p\omega_{0e}} \exp\left[-(1 + jV)g - j\Phi_{rf}(g, t)\right] J_0\left(\frac{2\pi}{\lambda_p} \frac{\omega_{0e} r}{Z_2} \sqrt{mg}\right) dg \quad (3.55)$$

Com isso não é possível obter-se uma expressão analítica para a intensidade do feixe de prova no detector. No entanto, pode-se realizar simulações numéricas da distribuição de temperatura e da diferença de fase, a fim de comparar os modelos bi-dimensional finito e infinito, conforme segue.

Simulações numéricas para o modelo bi-dimensional radial finito

Para calcular os valores de h nas simulações numéricas, Shen [10] utilizou os seguintes dados: $k_c = 1,38.10^{-2}(W/cmK)$ (cubeta de quartzo), $k = 2,02.10^{-3}(W/cmK)$ (metanol), $d = 0,150(cm)$, $\omega_{0e} = 5,00.10^{-3}(cm)$, $\lambda_p = 6,328.10^{-5}(cm)$ e $Z_2 = 100(cm)$. As simulações numéricas partem da determinação das raízes da equação (3.50) necessárias para a convergência das séries. Foram então usadas 25 raízes. Outro modo de calcular os valores de h é a partir de um algoritmo com convergência assumida quando o valor do n -ésimo termo for menor que $1,00.10^{-4}$ vezes o valor parcial da soma até o termo $(n - 1)$ [10, 20].

Analisando as simulações da figura (3.12)[10, 12], em que o raio da amostra é $2,5\omega_{0e}$, vemos que a distribuição de temperatura no modelo bi-dimensional infinito se aproxima muito bem da prevista para o modelo bi-dimensional finito, para o intervalo de tempo entre o início da formação da lente térmica até aproximadamente $10t_c$.

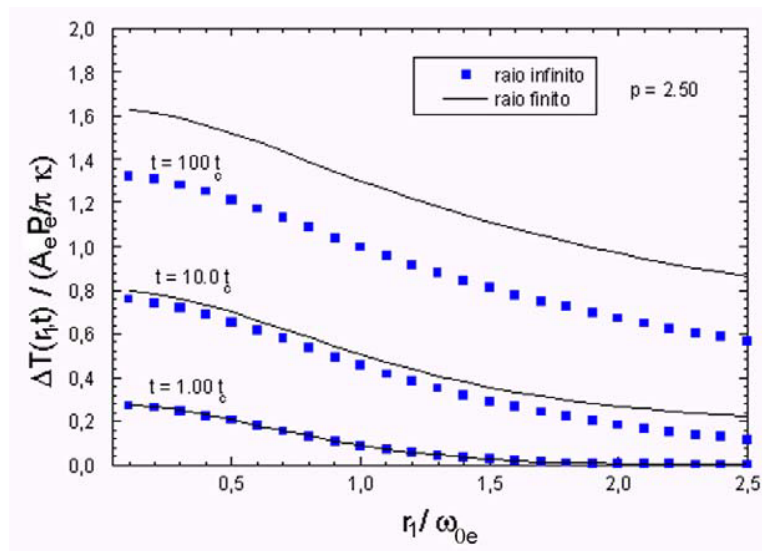


Figura 3.12: Simulações obtidas a partir dos modelos de raio finito e raio infinito. O raio da amostra utilizada foi $2,5\omega_{0e}$.

Vê-se ainda na figura(3.13)[10][12], que quando o raio da amostra é $10\omega_{0e}$, as simulações para os dois modelos são concordantes para o intervalo de tempo desde o início da formação da lente térmica até $100t_c$.

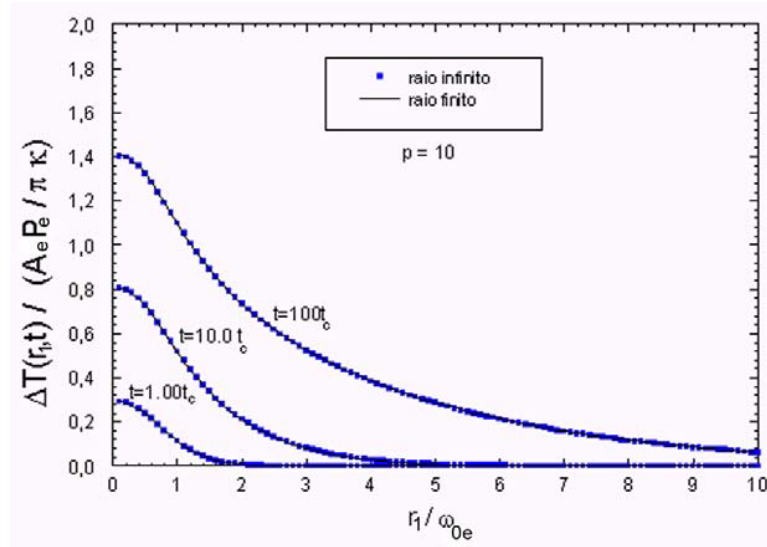


Figura 3.13: Simulações obtidas a partir dos modelos de raio finito e raio infinito. O raio da amostra utilizada foi $10\omega_{0e}$.

Portanto, as novas condições de contorno para o modelo bi-dimensional finito mostram que se os experimentos forem realizados com a amostra tendo um diâmetro no mínimo 2,3 vezes maior do que o diâmetro do feixe de excitação, considerando que o diâmetro do laser de prova não seja menor do que o da amostra, a equação (3.40) do modelo radial infinito pode ser empregada para o tratamento dos dados experimentais obtidos.

3.4 Modelo tri-dimensional axial finito

Essa última parte do desenvolvimento do modelo refere-se essencialmente ao fluxo de calor que pode ocorrer na direção de propagação do feixe caso a amostra seja fina, se

comparada ao diâmetro do laser. Para este modelo tri-dimensional axial finito, o número das condições de contorno da equação de difusão de calor também foi aumentado[10], incluindo-se a continuidade do fluxo axial de calor nas interfaces entre a amostra e as paredes de interface. A figura (3.14) mostra o diagrama do sistema amostra-cubeta, na direção paralela à propagação do feixe.

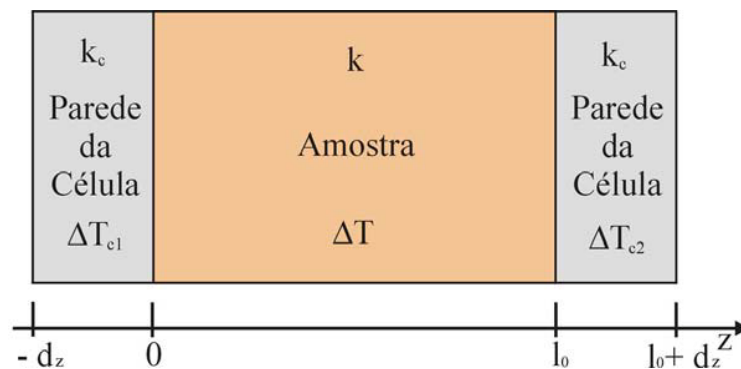


Figura 3.14: Desenho esquemático da amostra e do suporte para o modelo tridimensional.

Dado:

d_z é espessura das paredes da célula; k_c é a condutividade térmica das paredes da célula; ΔT_{c1} e ΔT_{c2} são o aumento de temperatura nas paredes da célula; k é a condutividade térmica da amostra e ΔT_{af} é o aumento de temperatura na amostra.

A continuidade da temperatura e do fluxo de calor é estabelecida nas interfaces:

$$Z = -d_z, 0, l_0, l_0 + d_z.$$

$$\Delta T_{af}(r, z, 0) = 0$$

$$\Delta T_{af}(r, z, t) = \Delta T_{ci}(r, z, t) \quad (3.56)$$

$$(i = 1, 2; \quad z = 0, l_0)$$

$$\Delta T_{ci}(r, z, t) = \Delta T_a(r, z, t) \quad (3.57)$$

$$(i = 1, 2; \quad z = -d_z, l_0 + d_z)$$

$$k \frac{\partial}{\partial z} (\Delta T_{af}(r, z, t)) = k_c \frac{\partial}{\partial z} (\Delta T_{ci}(r, z, t)) \quad (3.58)$$

$$(i = 1, 2; \quad z = 0, l_0)$$

$$k_c \frac{\partial}{\partial z} (\Delta T_{ci}(r, z, t)) = k_a \frac{\partial}{\partial z} (\Delta T_a(r, z, t)) \quad (3.59)$$

$$(i = 1, 2; \quad z = -d_z, l_0 + d_z)$$

Desprezando a capacidade calorífica da parede da célula, temos

$$\left| \frac{\partial}{\partial z} [\Delta T_{ci}(r, z, t)] \right| \approx \left| \frac{\Delta T_{ci}(r, z, t) - 0}{d} \right| \quad (3.60)$$

$$(i = 1, 2; \quad z = 0, l_0)$$

em que o aumento de temperatura no ar é zero. Considerando a continuidade do fluxo de calor nas interfaces das paredes, as condições de contorno podem ser dadas por:

$$\frac{\partial}{\partial z} (\Delta T_{af}(r, z, t)) + h (\Delta T_{af}(r, z, t)) = 0 \quad (3.61)$$

$$(r < \infty; \quad z = 0, l_0)$$

Tendo que o sub-índice af denota a região da amostra finita.

Assim a função de Green para a variação de temperatura em coordenadas cilíndricas (r, φ, z) , para um dado tempo t , e para um termo de fonte Q_{af} em (r', φ', z') e $t = 0$, pode ser escrita como [10, 17]:

$$G_{af}(r, r', \varphi, \varphi', z, z', t) = \frac{e^{-X^2/4Dt}}{2\pi Dt} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[\alpha_n \cos(\alpha_n z) + h \operatorname{sen}(\alpha_n z)]}{l_0 (\alpha_n^2 + h^2) + 2h} \cdot \frac{(\alpha_n \cos(\alpha_n z') + h \operatorname{sen}(\alpha_n z'))}{l_0 (\alpha_n^2 + h^2) + 2h} e^{-D\alpha_n^2 t} \quad (3.62)$$

α_n são as raízes positivas da equação

$$\tan(\alpha l_0) = \frac{2\alpha h}{\alpha^2 - h^2} \quad (3.63)$$

e

$$X^2 = r^2 + r'^2 - 2rr' \cos(\varphi - \varphi') \quad (3.64)$$

Para a expressão do calor gerado proveniente da absorção óptica por unidade de volume e de tempo na coordenada (r, z) em um meio cujo coeficiente de absorção óptica é A_e , temos [21, 22]:

$$Q_{af}(r, z) = A_e I(r) \exp(-A_e z) \quad (3.65)$$

Sendo $I(r)$ a intensidade do laser de excitação na posição radial r ao longo do eixo z . Assim a expressão para a variação de temperatura na amostra fica:

$$\Delta T_{af}(r, z, t) = \int_0^t \int_0^{l_0} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{Q_{af}(r', z')}{c\rho} G_{af}(r, r', \varphi, \varphi', z, z', t') r' dr' d\varphi' dz' dt' \quad (3.66)$$

Substituindo as expressões (3.62) e (3.65) em (3.66), temos:

$$\begin{aligned} \Delta T_{af}(r, z, t) = & \frac{P_e A_e}{\pi t_c k} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\frac{y_n}{l_0} \cos\left(\frac{y_n z}{l_0}\right) + h \operatorname{sen}\left(\frac{y_n z}{l_0}\right)}{y_n^2 / (l_0 + l_0 h^2 + 2h)} F_n \cdot \\ & \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + 2t'/t_c} - D\left(\frac{y_n}{l_0}\right)^2 t'\right) dt' \end{aligned} \quad (3.67)$$

onde

$$y_n = \alpha_n l_0 \quad (3.68)$$

e

$$F_n = \frac{\exp(-A_e l_0)}{A_e^2 + (y_n/l_0)^2} \left[\left(\frac{y_n^2}{l_0^2} - A_e h \right) \operatorname{sen}(y_n) - \frac{y_n}{l_0} (A_e + h) \cos(y_n) \right] + \frac{y_n (A_e + h)}{A_e^2 l_0 + y_n^2 / l_0} \quad (3.69)$$

Encontramos a equação da diferença de fase substituindo a equação (3.67) em (3.21). Desta forma temos:

$$\Phi_{af}(r, t) = \frac{2\beta}{t_c} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\text{sen}(y_n) - \left(\frac{hl_0}{y_n}\right) \cos(y_n) + \frac{hl_0}{y_n}}{y_n^2/(l_0 + l_0h^2 + 2h)} F_n \cdot \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left(\exp \left[-D \left(\frac{y_n}{l_0} \right)^2 t' \right] - \exp \left[-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + 2t'/t_c} - D \left(\frac{y_n}{l_0} \right)^2 t' \right] \right) dt' \quad (3.70)$$

onde

$$\beta = -\frac{P_e A_e}{\lambda_p k} \left(\frac{dn}{dT} \right)_p = \frac{\theta}{l_0} \quad (3.71)$$

Temos ainda a integral de difração escrita como:

$$U_{paf}(r, Z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^{p\omega_{0e}} \exp[-(1 + jV)g - j\Phi_{af}(g, t)] J_0 \left(\frac{2\pi \omega_{0e} r}{\lambda_p Z_2} \sqrt{mg} \right) dg \quad (3.72)$$

Do mesmo modo que o observado para o modelo bi-dimensional radial finito, não podemos encontrar uma expressão analítica para $I(t)$. Aqui também podemos obter, através de simulações numéricas, condições experimentais de modo que possamos tratar os dados obtidos com o modelo analítico radial infinito, através da equação (3.40).

Simulações numéricas para o modelo tri-dimensional axial finito

Para calcular os valores de h foram utilizados $k_c = 1,38 \cdot 10^{-2} (W/cm.K)$ (cubeta de quartzo), $k = 5,92 \cdot 10^{-3} (W/cm.K)$ e $D = 1,42 \cdot 10^{-3} (cm^2 s^{-1})$ (água), $d_z = 0,150 (cm)$, $\omega_{0e} = 5,00 \cdot 10^{-3} (cm)$, $\lambda_p = 6,328 \cdot 10^{-5} (cm)$, $Z_2 = 100 (cm)$ e $A_e = 1,00 \cdot 10^{-3} (cm^{-1}) [10, 20]$.

Na figura (3.15)[10, 12] temos a simulação para os modelos bi-dimensional infinito e tri-dimensional axial finito, com $(\omega_{0e}/l_0) = 0,5$ ($\omega_{0e} = 0,05mm$ e $l_0 = 0,100mm$). Para a fase observamos uma boa concordância entre estes modelos no intervalo de tempo entre o início da formação da lente térmica até $5t_c$, o que não ocorre quando estes intervalos são maiores que $5t_c$.

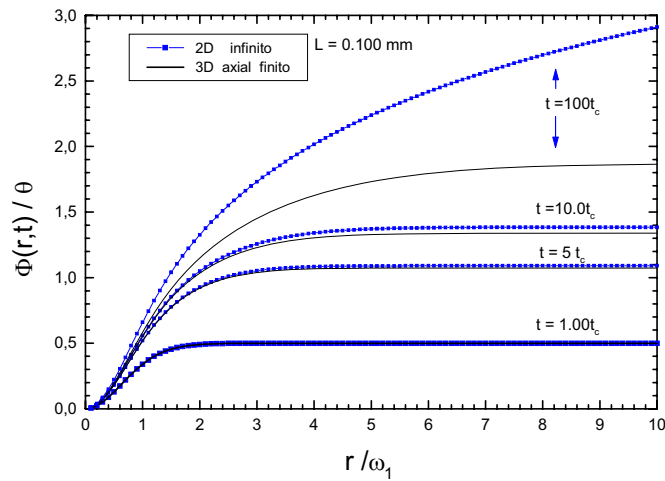


Figura 3.15: Comparação entre os modelos bi-dimensional infinito e tri-dimensional axial finito, sendo a espessura da amostra $100\mu m$.

Para a figura (3.16)[10, 12] onde $(\omega_{0e}/l_0) = 0,025$ ($\omega_{0e} = 0,05mm$ e $l_0 = 2,0mm$) observamos que os dois modelos concordam até aproximadamente $100t_c$, isto é, à medida em que a amostra fica mais espessa o fluxo axial de calor vai diminuindo.

Observamos que quando aumentamos a espessura da amostra (l_0) esta se torna infinita do ponto de vista térmico. Desta maneira o modelo tri-dimensional axial finito é equivalente ao modelo bi-dimensional infinito.

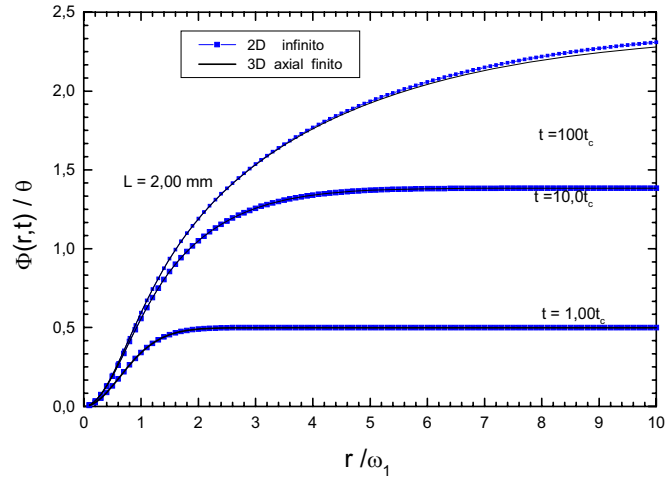


Figura 3.16: Comparação entre os modelos bi-dimensional infinito e tri-dimensional axial finito, sendo a espessura da amostra 2 mm.

3.5 Análise dos modelos teóricos

Analisando os modelos teóricos apresentados observamos que o modelo aberrante radial infinito é o único que fornece uma equação analítica para a realização do ajuste dos dados experimentais. Embora os modelos bi-dimensional e tri-dimensional axial finitos não forneçam soluções analíticas eles fornecem informações sobre as dimensões apropriadas da amostra, para que a partir das condições experimentais adotadas se evitem perdas de calor nas bordas e ao longo da espessura da amostra. Estas condições, simuladas para $m = 10$ e $V = 1,73$ mostram que o modelo infinito pode ser utilizado se: a) o raio da amostra for maior que $2,3\omega_{0e}$; b) o ajuste teórico for realizado apenas no intervalo de tempo entre o início da formação da lente térmica até aproximadamente $5t_c$; c) a razão $\omega_{0e}/l_0 < 0,5$. Enfatizamos que embora as simulações tenham sido feitas para amostras em um cubeta, ou seja, para amostras líquidas, os resultados também podem ser adotados para

amostras sólidas, uma vez que neste caso o suporte é o ar, que apresenta condutividade térmica muito maior do que a do quartzo das paredes da cubeta.

Finalmente, para o caso em que a amostra for considerada grossa e com dimensões radiais maiores do que $2,3\omega_{0e}$, todos os três modelos são concordantes e portanto a equação (3.40) pode ser utilizada

Capítulo 4

Experimental

4.1 Descrição do experimento de lente térmica

Para a realização dos experimentos através da espectroscopia de lente térmica utilizamos o arranjo experimental no modo descasado, representado na figura (4.1).

Os lasers utilizados foram:

- Argônio, Coherent modelo Innova 90 Plus com 6 Watts, utilizado como laser de excitação;
- He-Ne, Uniphase, como laser de prova.

Utilizamos para os experimentos fotodiodos que possuem resposta linear para a variação de intensidade da luz e com tempo de resposta na escala de nanosegundos. O osciloscópio utilizado foi da marca Hewlett-Packard(HP), modelo 54615B, 500MHz, equipado com memória para armazenamento de dados. O fotodiodo F_1 foi utilizado como mecanismo de disparo para iniciar a aquisição dos dados a partir do início da formação de lente térmica.

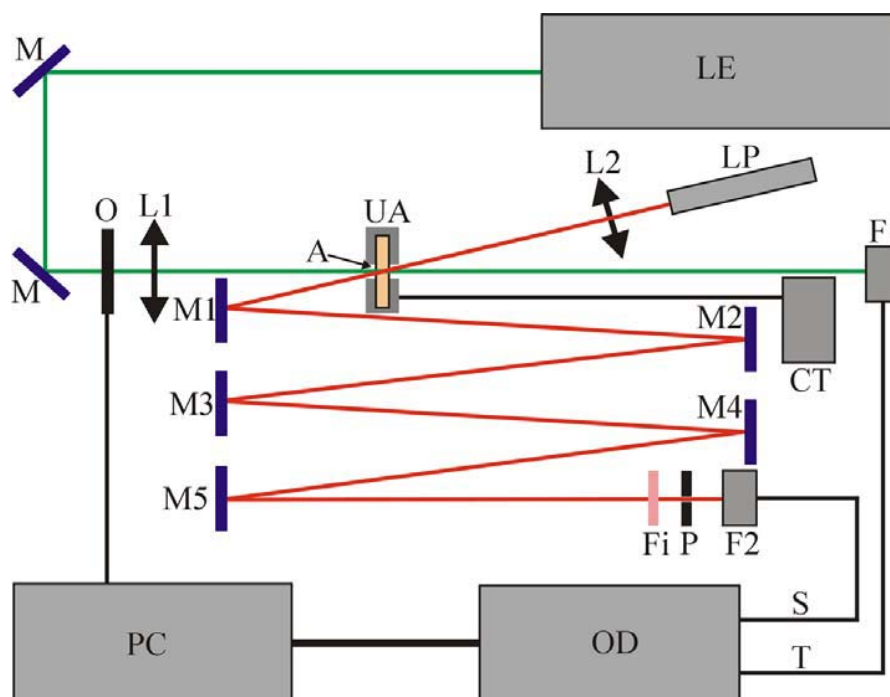


Figura 4.1: Configuração experimental. Em que: LE é o laser de excitação; LP é o laser de prova; M, M1 a M5 são espelhos; O é o obturador; L1 e L2 são lentes convergentes; A é a amostra; UA é a unidade de aquecimento; CT é o controlador de temperatura da unidade de aquecimento; Fi é um filtro que permite a passagem da luz do laser de prova; P é um orifício com aproximadamente 2 mm de diâmetro; F1 e F2 são fotodiodos; S é o cabo do sinal de lente térmica; T é o cabo do sinal do "trigger" (gatilho); OD é o osciloscópio e PC é um microcomputador.

Para que pudéssemos realizar os experimentos em função da temperatura, as amostras de policarbonato (PCA) foram colocadas em uma unidade de aquecimento elétrico utilizando resistores, conforme representado na figura (4.2). Para as amostras de poli(cloreto de vinila) (PVC) utilizamos um banho térmico, que possui melhor resolução em temperatura ($0,001^{\circ}C$), quando comparado com a unidade de aquecimento ilustrada na figura (4.2) que tem uma resolução mínima de aproximadamente ($0,1^{\circ}C$).

A temperatura das amostras de policarbonato foi ajustada no intervalo de $20^{\circ}C$

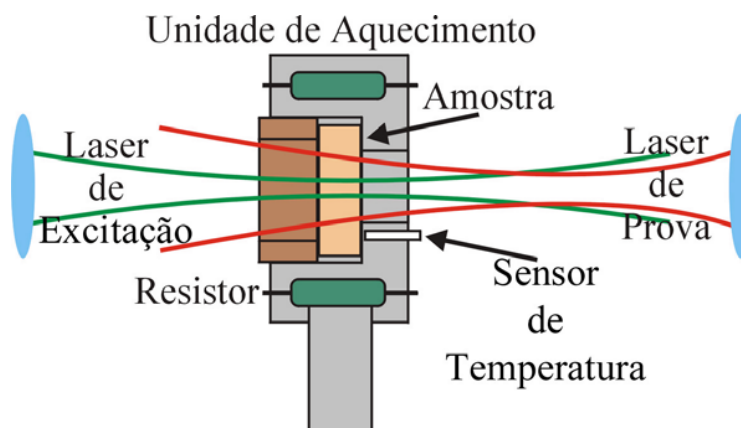


Figura 4.2: Unidade de aquecimento.

até $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto que para o PVC o ajuste variou de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. A abertura no centro da unidade de aquecimento permite a passagem dos dois feixes lasers de modo que ambos estejam centralizados na amostra. As lentes $L1$ e $L2$ são montadas sobre transladores XY para permitir um perfeito alinhamento dos dois feixes. Todo sistema foi montado sobre uma mesa óptica, da marca Melles Griot, tamanho $1,8\text{m} \times 2,0\text{m}$. A incidência do laser de excitação na amostra foi controlada por um obturador de luz da marca Melles Griot, acionado por sinais digitais provenientes da porta de comunicação paralela do microcomputador Pentium 133Mhz . O sistema de aquisição utilizado foi uma placa de comunicação do tipo GPIB (Ziathec padrão IEE488) comandada por instruções de código, executadas no ambiente gráfico Windows. O laser de prova, após passar pela amostra, foi desviado através dos espelhos $M3 - M5$ para o fotodiodo conectado ao sistema de aquisição de dados. Um diafragma com abertura de 2mm foi colocado sobre o fotodiodo possibilitando analisar somente o centro do feixe laser. O ângulo de inclinação do laser de prova na amostra foi aproximadamente um grau em relação ao feixe de excitação. Um filtro com banda passante

em $632,8nm$ foi posicionado na frente do fotodiodo $F2$, impedindo assim que a luz ambiente ou do laser de argônio contribuam para o sinal.

Para os experimentos os seguintes passos são adotados:

Inicialmente a amostra é posicionada na cintura do laser de excitação e a aproximadamente $10cm$ da cintura do laser de prova, conforme mostra a Figura (4.1). Em seguida, através do espelho $M5$ realizamos o alinhamento de modo que o centro do laser de prova passe pelo diafragma, que se encontra na abertura do fotodiodo $F2$. Maximiza-se então o sinal no detector, através do ajuste do espelho $M5$. Durante este processo o laser de excitação fica interrompido através de um anteparo posicionado antes do espelho $M1$. O próximo passo a ser seguido é fazer com que o laser de excitação passe através da amostra. Para que se obtenha um perfeito alinhamento a lente $L1$ é ajustada de modo que o laser de excitação passe pelo centro do laser de prova. Nesta fase duas situações podem ocorrer: se a amostra apresenta ds/dT negativo, o laser de prova tornar-se mais divergente ao passar pela lente térmica da amostra e portanto o sinal no fotodiodo $F2$ diminuirá seu sinal; caso contrário, o sinal no referido detector aumentará. Portanto, o processo de alinhamento consiste sempre em minimizar o sinal do laser de prova após passar pela lente térmica quando ds/dT for negativo ou maximiza-lo se ds/dT for positivo. Uma vez obtido o alinhamento, o experimento no modo transiente pode ser realizado automaticamente com o controle eletrônico do obturador. Ao abri-lo, o sinal gerado no detector é armazenado em função do tempo e assim uma curva transiente característica do tempo de formação da lente térmica é transferida para o computador. Um dos cuidados que devem ser tomados, especialmente para o caso de amostras classificadas como finas de acordo com o modelo teórico discutido

anteriormente, é 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 exatamente a região mais importante para o ajuste teórico dos dados obtidos. Nosso obturador é composto por cinco lâminas que se abrem radialmente, e assim, observamos que se o laser estiver centralizado, o referido atraso na geração do sinal pode ser significativamente minimizado. Foi verificado que o sistema atual tem um atraso da ordem de $30 \mu s$, desprezível em relação a escala de tempo adotada para os ajustes dos dados experimentais

4.1.1 Determinação dos parâmetros geométricos do sistema

Obtida a curva para o transiente de lente térmica, para o ajuste teórico através da equação (3.40), é necessário determinar os valores de m e V , ou seja dos parâmetros geométricos da configuração experimental adotada. Nesse procedimento realizamos a medida da posição da cintura do feixe e do raio do mesmo, que pode ser realizado através de um experimento independente no qual um orifício de aproximadamente $25 \mu m$ de diâmetro é colocado na frente de um fotodetector. Deste modo monitoramos a intensidade do centro do feixe do laser em diferentes posições ao longo do eixo z , conforme está representado na figura (4.3).

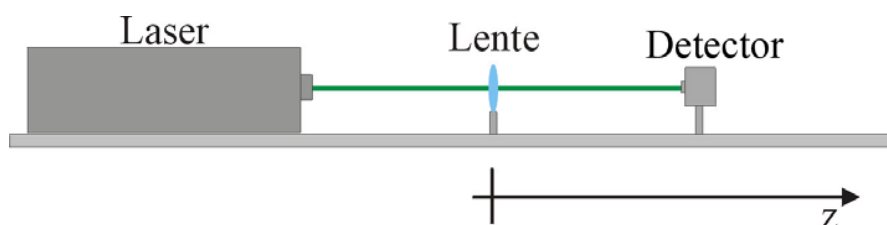


Figura 4.3: Montagem experimental para determinação dos parâmetros geométricos.

A intensidade de um feixe laser gaussiano, TEM_{00} (modo fundamental), ao longo do eixo Z pode ser expressa por[18, 19]

$$I(r) = \frac{2P}{\pi\omega(Z)^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega(Z)^2}\right) \quad (4.1)$$

e para o raio do feixe na posição Z .

$$\omega(Z)^2 = \omega_0^2 \left(1 + \left(\frac{Z}{Z_c}\right)^2\right) \quad (4.2)$$

Nas equações anteriores, P é a potência do feixe laser, ω_0 é o raio na cintura ($Z = Z_0$) e r é a coordenada radial. Como o orifício tem diâmetro muito menor que o do feixe laser, ele permite passar somente o centro do feixe. Assim, o detector descreve a mudança da intensidade em função da posição ao longo do eixo Z . As figuras (4.4) e (4.5) mostram os perfis do laser de excitação e do laser de prova.

A potência no detector pode ser expressa como:

$$P_{\text{det}} = 2\pi \int_0^\delta I(r) dr \approx \frac{2P\delta^2}{\omega(Z)^2} \quad (4.3)$$

$$\delta^2 \ll \omega(Z)^2 \quad (4.4)$$

onde δ é o raio do orifício.

Substituindo Z por $(Z - Z_0)$, as equações. (4.2) e (4.3) podem ser escritas como:

$$\omega(Z - Z_0)^2 = \omega_0^2 \left(1 + \left(\frac{Z - Z_0}{Z_c}\right)^2\right) \quad (4.5)$$

e

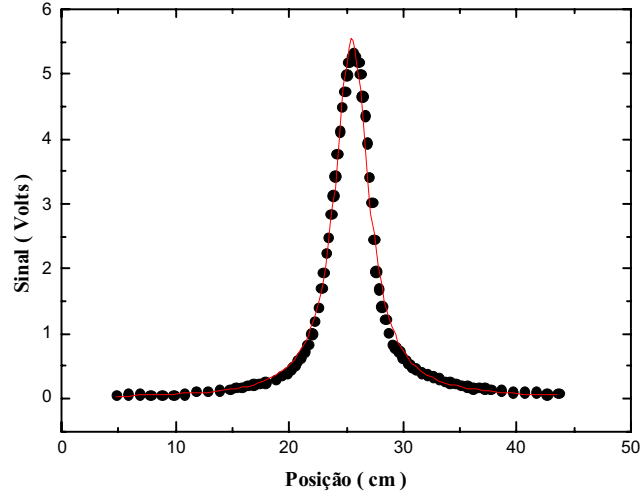


Figura 4.4: Perfil do laser de argônio

$$P_{\text{det}} \approx \frac{2P\delta^2}{\omega(Z - Z_0)^2} \quad (4.6)$$

$$\delta^2 \ll \omega(Z - Z_0)^2 \quad (4.7)$$

Substituindo a equação (4.5) em (4.6) temos

$$P_{\text{det}}(Z - Z_0) \approx \frac{\frac{2P\delta^2}{\omega_0^2}}{\left(1 + \left(\frac{Z - Z_0}{Z_c}\right)^2\right)} \quad (4.8)$$

$$\delta^2 \ll \omega(Z - Z_0)^2 \quad (4.9)$$

$\frac{2P\delta^2}{\omega_0^2}$ é uma constante que depende do feixe laser usado no experimento e da área de incidência no detector, Z_0 é a posição da cintura do feixe, ω_0 é o raio da cintura do feixe laser e Z_c é a distância confocal do laser devido à lente (colocada em $Z = 0$).

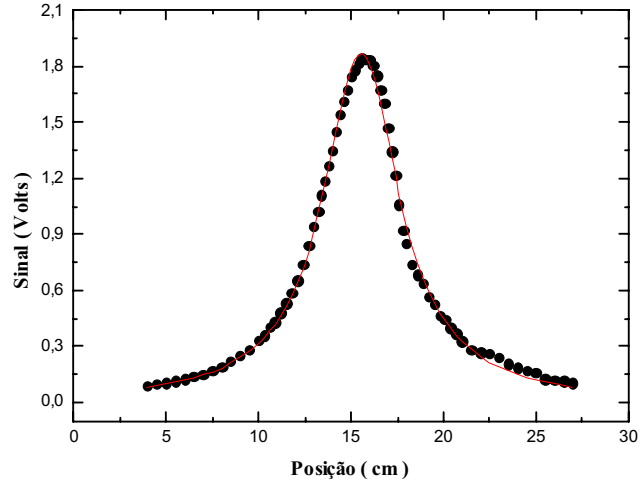


Figura 4.5: Perfil do laser de prova (He-Ne)

A equação (4.8) pode ser usada para realizarmos o ajuste dos dados experimentais obtidos ao longo do eixo Z . Essa equação fornece os valores de Z_0 , Z_c e $\frac{2P\delta^2}{\omega_0^2}$. Encontramos a distância confocal por:

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

Assim, podemos determinar ω_0 (raio do feixe laser). Na Figura (4.5) temos o ajuste dos dados experimentais na medida da posição da cintura do laser de prova.

Utilizando o valor de Z_c encontrado podemos então calcular os raios dos lasers na amostra utilizando para isso a equação (4.10) e também os valores de m e V .

Os valores dos perfis dos lasers e os parâmetros geométricos usados nos experimentos foram: $\omega_e = (5,35 \pm 0,02) \cdot 10^{-3} \text{cm}$, $\omega_{1p} = (15,29 \pm 0,06) \cdot 10^{-3} \text{cm}$, $z_c = (2,78 \pm 0,02) \text{cm}$,

$$z_1 = (4,94 \pm 0,02)cm, m = (8,17 \pm 0,07), V = (1,78 \pm 0,04).$$

4.2 Medidas complementares

4.2.1 Absorção óptica

Para medidas do coeficiente de absorção óptica (A), utilizamos o método da transmitância, no qual medimos a intensidade incidente do laser de excitação antes (I_a) e depois de passar pela amostra (I_d). Considerando materiais homogêneos e transparentes, a intensidade do feixe no interior da amostra sofre um decaimento exponencial à medida que a distância aumenta, segundo a lei de Beer-Lambert da forma [23]:

$$I_d = I_a \exp(-Al_0) \quad (4.11)$$

Deste modo, para uma amostra de espessura l_0 , considerando as reflexões nas interfaces, temos:

$$\frac{I_d}{I_a} = T = (1 - R)^2 \exp(-Al_0) \quad (4.12)$$

Onde R é a fração da intensidade do feixe refletida em cada interface, em que:

$$R = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 \quad (4.13)$$

n é o índice de refração da amostra. A figura (4.6) ilustra as reflexões nas superfícies consideradas na equação acima.

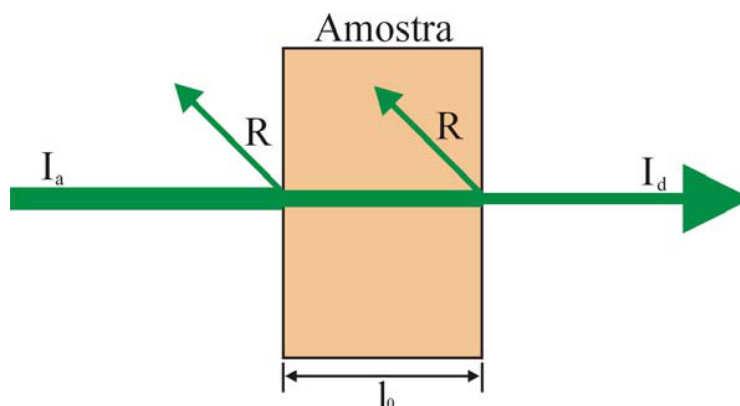


Figura 4.6: Representação da incidência do feixe laser, com as respectivas reflexões nas interfaces da amostra

4.2.2 Calor específico

Montagem do Experimento

O método de relaxação térmica utilizado neste trabalho foi montado recentemente em nosso laboratório pelo prof. Dr. Antonio Medina Neto. A figura (4.7) mostra a montagem experimental utilizada. O sistema consiste em um reservatório térmico de cobre, vazado para permitir a passagem dos fios do termopar. Um substrato de prata é acoplado ao reservatório térmico através de fios de cobre, os quais são fixados usando-se tinta prata. Para obter-se uma melhor uniformidade da temperatura na amostra e no suporte foi utilizado uma blindagem térmica. Nesta blindagem foi feita uma abertura para permitir a passagem do feixe laser. Com este arranjo são minimizados os eventuais efeitos de convecção térmica. Uma segunda blindagem, em aço inox, faz o isolamento externo. Finalmente, uma janela óptica localizada nesta blindagem permite a passagem do feixe laser.

As amostras foram fixadas no substrato com pasta térmica, que permite um bom contato térmico e possui calor específico muito baixo. Para fornecer potência utilizamos

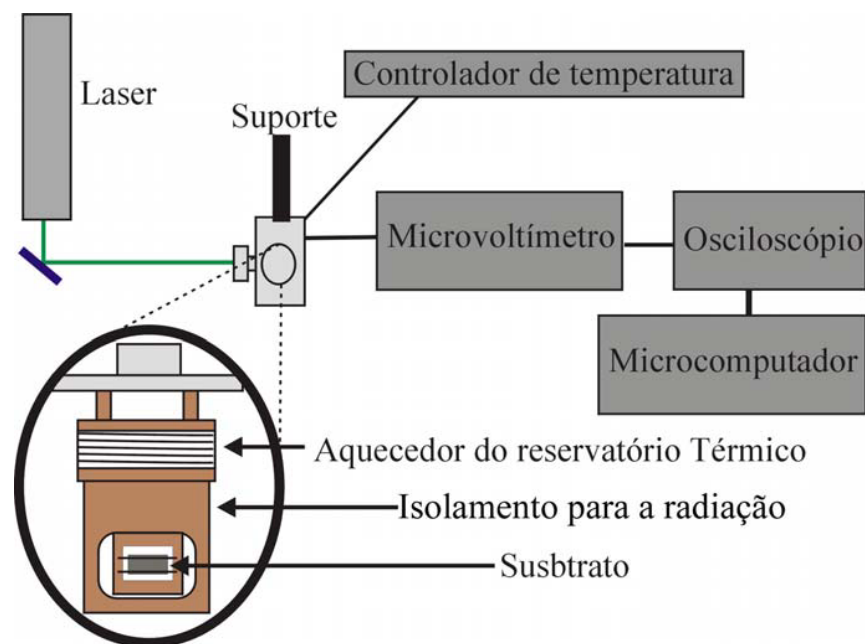


Figura 4.7: Montagem experimental do calorímetro de relaxação.

o mesmo laser de argônio usado nos experimentos de LT. A incidência desse feixe de luz no sistema (substrato-amostra), induz uma diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório. Essa diferença é medida através de um termopar em configuração diferencial (substrato-reservatório), o qual foi ligado a um microvoltímetro. Assim ao se interromper o feixe do laser o osciloscópio digital, conectado ao microvoltímetro, registrava a queda de temperatura do sistema em função do tempo. A curva de decaimento é transferida para o microcomputador por meio da interface GPIB, para posterior análise.

Modelo Teórico

Consideremos inicialmente o sistema (reservatório térmico + substrato) a uma temperatura inicial T_0 . Quando o calor é fornecido ao substrato como resultado da absorção

da luz do laser de Argônio, gera-se uma diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório[24]. Uma fração dessa energia térmica será conduzida para o reservatório através dos fios que sustentam o substrato. Deste modo temos

$$P_a = C_s \frac{d\Delta T_{sr}}{dt} + K \Delta T_{sr} \quad (4.14)$$

Onde:

P_a é a potência total absorvida.

C_s é a capacidade térmica do sistema.

K é a condutância efetiva total do sistema (fios+ar+radiação).

ΔT_{sr} é a diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório térmico.

À medida que o substrato absorve energia, ΔT_{sr} aumenta, e conseqüentemente, aumenta também a quantidade de energia conduzida até o reservatório. Depois de um intervalo de tempo da ordem de um minuto, o sistema entra no regime estacionário e toda a energia fornecida ao substrato é conduzida ao reservatório térmico. Nesta situação tem-se:

$$P_a = K \Delta T_{sr} \text{ max} \quad (4.15)$$

No instante em que interrompe-se o feixe do laser, os fios irão conduzir a energia acumulada ($C_s \Delta T_{sr}$) do substrato para o reservatório térmico. Assim, tem-se

$$C_s \frac{d\Delta T_{sr}}{dt} + K \Delta T_{sr} = 0 \quad (4.16)$$

Conforme os fios vão conduzindo o calor para o reservatório térmico a diferença de temperatura diminui de acordo com a solução da equação (4.16). Portanto tem-se:

$$\Delta T_{sr} = \Delta T_{sr \max} \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) \quad (4.17)$$

em que, o tempo de relaxação é:

$$\tau_s = \frac{C_s}{K} \quad (4.18)$$

Conhecendo a potência absorvida pelo substrato e medindo-se a diferença de temperatura máxima $\Delta T_{sr \max}$, obtém-se a condutância térmica (K), através da equação (4.15). Ajustando a curva de decaimento $\Delta T_{sr}(t)$ versus t determina-se o valor de τ_s . Assim utilizando-se as equações (4.15) e (4.18) pode-se determinar a capacidade térmica (C_s) do substrato:

$$C_s = \tau_s K = \frac{\tau_s P_a}{\Delta T_{sr \max}} \quad (4.19)$$

Ao fixar-se a amostra no substrato (com pasta térmica), a capacidade térmica do sistema e conseqüentemente o tempo de relaxação aumentarão. Ajustando a curva do decaimento de temperatura determina-se os parâmetros ΔT_s e τ_s . Deste modo conhecendo-se a capacidade térmica do substrato determina-se o calor específico da amostra, da seguinte forma:

$$c = \frac{C_{sistema} - C_s}{Massa_{amostra}} = \frac{\frac{P\tau_{sistema}}{\Delta T_{sistema}} - \frac{P\tau_s}{\Delta T_s}}{Massa_{amostra}} \quad (4.20)$$

Como exemplo de utilização do método, a figura (4.8) mostra duas curvas que representam o decaimento da temperatura para o substrato e para o substrato com a amostra de alumínio.

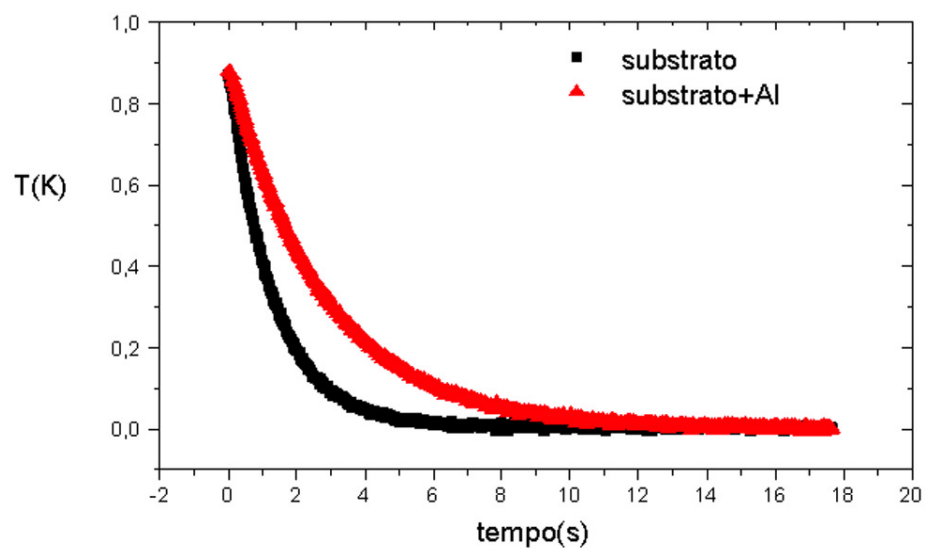


Figura 4.8: Transiente térmico para o substrato e substrato-amostra.

4.3 Amostras utilizadas

As amostras selecionadas para a realização dos experimentos foram dois tipos de polímeros comerciais, cujas propriedades físico-químicas são bem conhecidas, a saber: poli(cloreto de vinila), denominado PVC, e o policarbonato(PCA). Sabe-se que o primeiro apresenta transição vítrea em torno de 65 °C enquanto que o PCA tem transição vítrea em torno de 150 °C.

4.3.1 Poli(cloreto de vinila)

Os filmes foram preparados pelo professor A. F. Rubira(DQI/UEM), a partir de um PVC em pó comercial de peso molar 20.000, fabricado pela Aldrich. De acordo com Mano[25] para amostras de PVC, podemos ter de modo geral, as seguintes características:

Formação do PVC:

Monômero: $H_2C = CHCl$ Cloreto de vinila ponto de ebulição: $-14\text{ }^\circ C$

Preparação: $nH_2C = CHCl$

Reação:

Catalisador: percompostos

Temperatura de polimerização: $50\text{ }^\circ C$

Tipo de polimerização: Poliadição em suspensão ou em emulsão

Produto: $-(CH_2 - CHCl)_n-$

Densidade: $1,39\text{ g/cm}^3$

Cristalinidade: 5 – 15% ou amorfo predominantemente

Para a obtenção das amostras, o PVC em pó foi diluído numa solução de 6,5%

(em peso) de 1,2 di-cloroetano, na temperatura ambiente. Em seguida a referida solução foi depositada em um substrato de vidro plano e limpo.

Para os experimentos de lente térmica as amostras foram removidas do substrato e recortadas em discos de aproximadamente 12mm de diâmetro. A espessura dos filmes estudados foi de aproximadamente $210\mu m$.

4.3.2 Policarbonato

As amostras de policarbonato estudadas são da marca Polysafe[®], fabricadas pela Wilson Safety Products Co. As amostras tinham espessura em torno de $1440\mu m$, e diâmetro de $12mm$.

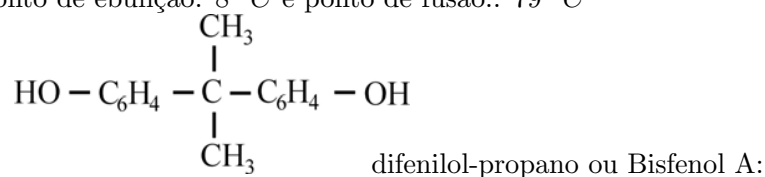
As amostras de PCA, apresentam em geral, as seguintes características [25]:

Formação do Policarbonato PCA:

Monômeros: $O = CCl_2(OC_6H_5)_2$

Fosgênio (carbonato de difenila):

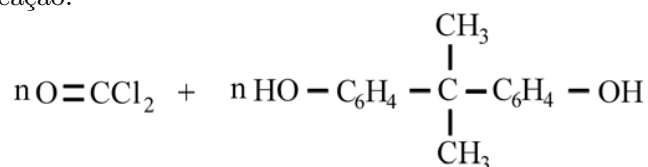
ponto de ebulição: $8^\circ C$ e ponto de fusão.: $79^\circ C$



ponto de fusão: $156^\circ C$

Preparação:

Reação:

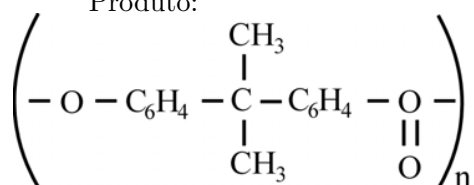


Catalisador: $NaOH$,

Temperatura da reação: ambiente,

Tipo de reação: polimerização em solução

Produto:



Peso molecular: 30.000

Densidade: $1,20 \text{ g/cm}^3$

Cristalinidade: amorfo predominantemente

Propriedades mais importantes: semelhante ao vidro, porém altamente resistente ao impacto.

Aplicações industriais típicas: placas resistentes ao impacto, tubos de centrifuga, janelas de segurança, lentes de segurança, óculos, etc.

Capítulo 5

Resultados e discussão

Conforme já descrito anteriormente, as amostras de PVC e PCA investigadas neste estudo apresentaram diâmetros da ordem de um centímetro. Para o PVC a relação $\omega_{0e}/l_0 \approx 0,3$, e para o policarbonato, esta relação era $\omega_{0e}/l_0 \approx 0,04$, enquadrando-se portanto, na condição de amostra grossa do ponto de vista térmica, ou seja, obedecem a condição em que $\omega_{0e}/l_0 < 0,5$. Portanto os ajustes teóricos dos dados obtidos foram realizados através do modelo aberrante infinito, utilizando-se a equação (3.40).

5.1 Poli(cloreto de vinila)

A figura (5.1) mostra o transiente do sinal de LT para a amostra de PVC na temperatura ambiente. A potência do laser de excitação utilizada foi 72 mW . A curva sólida corresponde ao ajuste dos dados com a equação (3.40) utilizando-se θ e t_c como parâmetros ajustáveis. Os valores obtidos foram $\theta = (0,079 \pm 0,001)$ e $t_c = (5,50 \pm 0,06) \text{ ms}$. O

correspondente valor da difusividade térmica, obtido a partir do tempo característico t_c da equação (3.14), foi $D = (1,29 \pm 0,07) \cdot 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$. Este valor está em bom acordo com o obtido na literatura [26], que é, $1,2 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$.

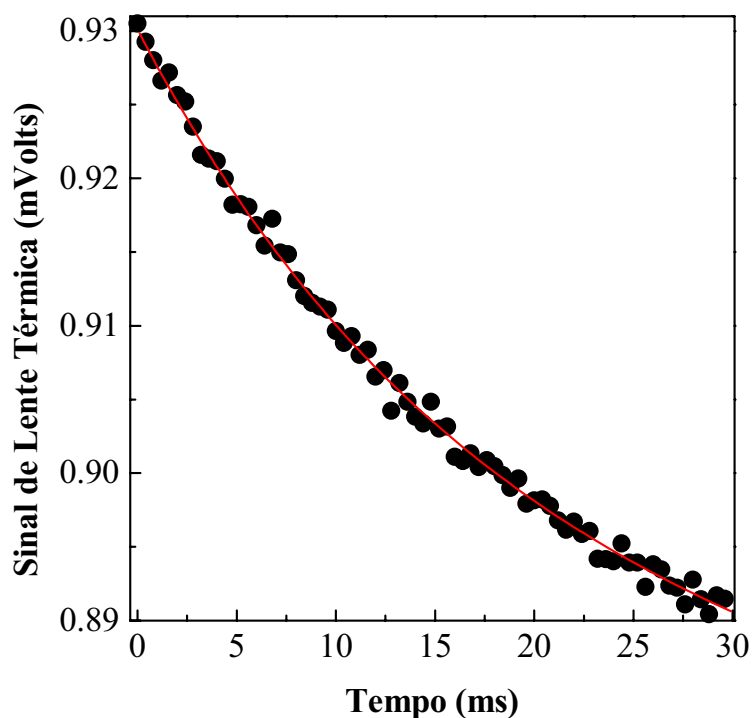


Figura 5.1: Sinal de lente térmica da amostra de PVC, com o respectivo ajuste teórico.

O mesmo procedimento adotado para as medidas na temperatura ambiente, foi repetido para diferentes temperaturas, até $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As figuras (5.2) e (5.3) mostram os resultados obtidos para a difusividade térmica e o parâmetro do sinal de lente térmica normalizado pela potência, θ/P_e , em função da

temperatura, respectivamente. As tabelas completas de todos os parâmetros determinados neste trabalho estão mostradas no apêndice B. Os erros dos valores da difusividade térmica para todas as temperaturas foram determinados a partir dos desvios do ajuste teórico dos parâmetros t_c e ω_{0e} . O mesmo procedimento foi adotado para a obtenção dos erros para θ/P_e mostrado na figura.

Observa-se na figura (5.2) que o valor da difusividade térmica decresce de aproximadamente 50% quando se compara a região de temperatura em torno de $40^\circ C$ com aquela em torno de $65^\circ C$. Conforme indicado na figura, nota-se que ocorre uma mudança na inclinação da tendência na queda da difusividade térmica quando a temperatura atinge a região em torno de $55^\circ C$. Além disso, nota-se uma mudança de tendência na diminuição da difusividade térmica entre as temperaturas de $60^\circ C$ e $65^\circ C$. Acima de $67^\circ C$, observa-se que o parâmetro D volta a crescer com o aumento da temperatura. No caso de θ/P_e observa-se que quando a temperatura atinge aproximadamente $67^\circ C$, verifica-se um aumento em seu valor em torno de 3,5 vezes do seu respectivo valor para as temperaturas abaixo da transição vítrea. Este parâmetro apresenta um mínimo local quando a temperatura da amostra atinge a região em torno de $63^\circ C$. Para as temperaturas acima de $70^\circ C$ a amostra começa a apresentar processos de escoamento fazendo com que ocorra desalinhamento dos dois feixes laser, dificultando, conseqüentemente, a realização dos experimentos de lente térmica

Conforme previsto pela equação de I(t) utilizada nos ajustes teóricos, as medidas de LT fornecem os valores dos parâmetros D e θ . Assim, a partir de medidas complementares de calor específico e de densidade de massa, e ainda utilizando-se a relação $k = \rho c D$, a

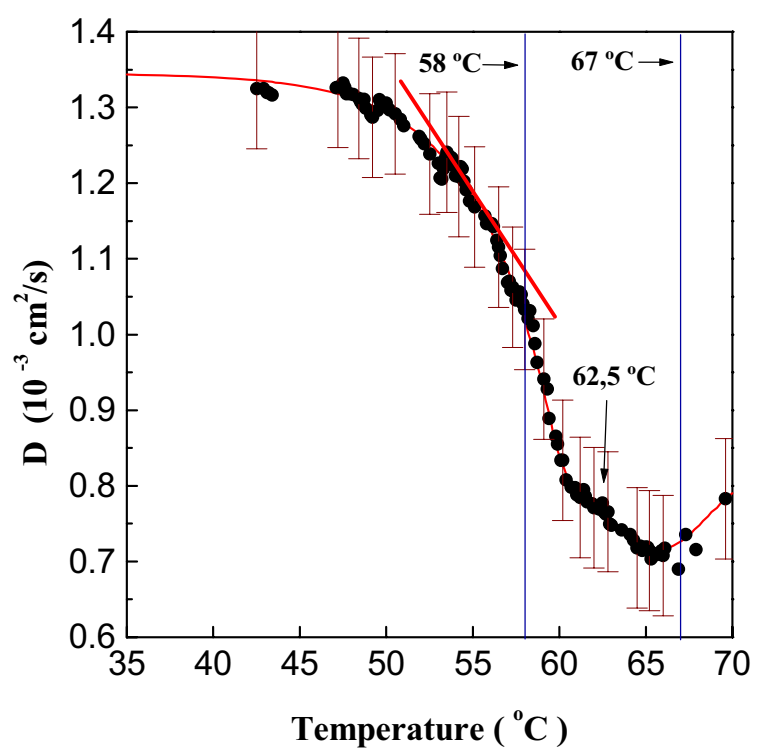


Figura 5.2: Difusividade térmica em função da temperatura, para a amostra de PVC.

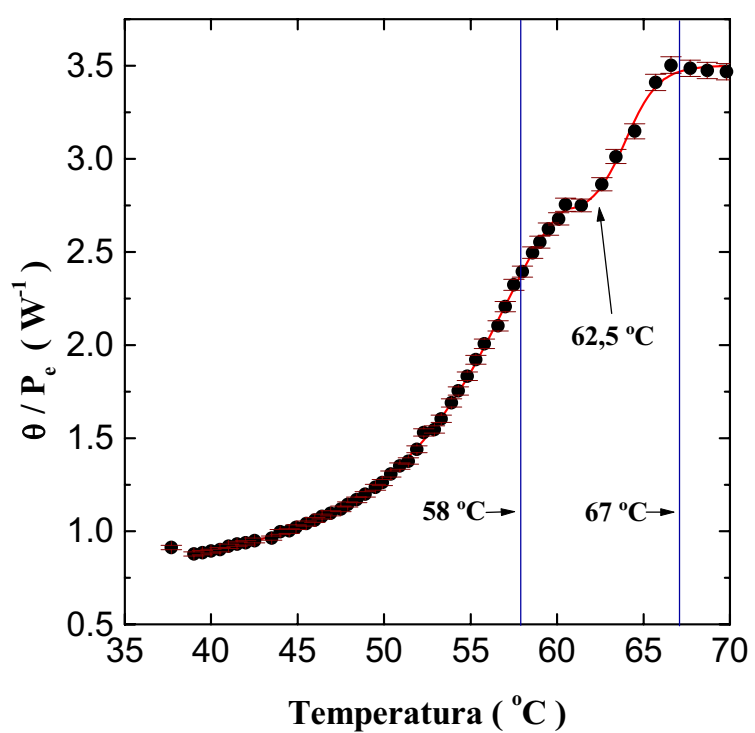


Figura 5.3: θ/P_e em função da temperatura, para a amostra de PVC.

condutividade térmica k da amostra pode ser obtida.

Os valores do calor específico foram determinados a partir de um calorímetro baseado no método de relaxação térmica[27], e estão mostrados na parte superior da figura (5.4). Vê-se nesta figura que os valores do calor específico em função da temperatura são praticamente constantes até a região em torno de $50^{\circ}C$, ocorrendo então um aumento significativo a partir desta temperatura. A variação máxima observada nestes valores é de aproximadamente 50%. Os valores da densidade de massa em função da temperatura foram obtidos da literatura[26]. Assim, a partir dos valores de c , D e ρ , determinou-se a dependência da temperatura da condutividade térmica k da amostra, mostrada na parte inferior da figura(5.4).

Na temperatura ambiente, o valor obtido para k foi $k = (1,87 \pm 0,03)mW/cmK$. O valor deste parâmetro encontrado na literatura, obtido através de métodos convencionais, é de, $1,6mW/cmK$ [26]. A linha sólida no gráfico do calor específico representa o ajuste dos dados experimentais obtidos, enquanto o gráfico da condutividade térmica é o produto dos dados ajustados para ρ , c e D .

Na região entre a temperatura ambiente e $55^{\circ}C$, a condutividade térmica(dentro do erro experimental) é aproximadamente constante. No entanto, observa-se que este parâmetro decresce aproximadamente 30% do seu valor quando a temperatura da amostra atinge a região de $65^{\circ}C$. Este decréscimo do valor de k pode ser observado em torno de $58^{\circ}C$, e indica o início da região em que ocorre a transição vítrea da amostra. Após $65^{\circ}C$, o valor de k apresenta um aumento em função da temperatura.

O comportamento da condutividade térmica de materiais amorfos em função da

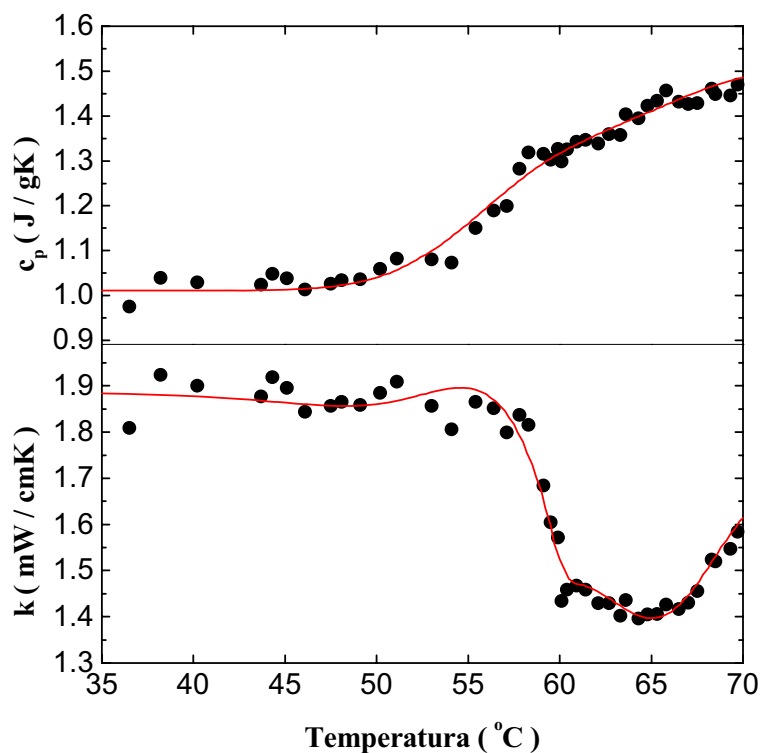


Figura 5.4: Calor específico e condutividade térmica em função da temperatura, para a amostra de PVC.

temperatura é difícil de ser tratado principalmente pela falta de ordem estrutural de longo alcance nestes materiais. Esta falta de ordem estrutural faz com que o comportamento da condutividade térmica destes materiais não apresente um máximo em baixa temperatura conforme é frequentemente observado para materiais cristalinos[28, 29, 30]. Espera-se portanto que para materiais amorfos, abaixo de T_g a condutividade térmica da amostra aumente com a temperatura. Para polímeros, a queda de k que ocorre ao passar por T_g foi explicado por Eierman[31, 32, 33] a partir do modelo de Debye assumindo que ocorre um decréscimo

da constante elástica efetiva causado pelas mudanças nas interações intermoleculares. Acima da transição vítrea, na fase fluido, o comportamento de k volta a aumentar obedecendo à característica geral do comportamento da dependência com a temperatura da condutividade térmica de um material amorfo conforme mencionado anteriormente[28, 29, 34]. Portanto, os resultados da condutividade mostrados na figura (5.4) podem ser descritos pela teoria da Debey.

Da mesma forma, nota-se que os dados mostrados na figura.(5.2) para a difusividade térmica também obedecem ao Modelo de Debye. Ou seja, considerando-se a equação (A.5) do apêndice A e que $k = D \rho c$, pode-se reescrever a difusividade térmica em termos da velocidade média do som no meio por[35]:

$$D = \overline{v_s} l / 3 \quad (5.1)$$

em que $\overline{v_s}$ é a velocidade média do som no meio e l o livre caminho médio.

É bem conhecido da literatura que a velocidade do som em polímeros varia linearmente com o aumento da temperatura[36], exceto para as regiões em que o movimento molecular é alterado, podendo ocorrer uma variação descontínua no coeficiente de temperatura da velocidade do som. Deste modo, o não congelamento de um ou outro tipo de movimento molecular faz com que a velocidade do som e conseqüentemente a difusividade térmica diminuam com o acréscimo da temperatura, conforme observado na figura (5.2). Vê-se nesta figura que a temperatura em que ocorre uma mudança na inclinação da difusividade térmica, em torno de $55\text{ }^\circ\text{C}$, coincide com a temperatura em que a condutividade térmica começa a decrescer, indicando provavelmente o início da transição vítrea. Assim,

a partir da equação(5.1) nossos resultados sugerem que o comportamento de D em função da temperatura reflete as mudanças ocorridas na velocidade do som na amostra.

Na figura (5.5) apresentamos a curva obtida a partir da Calorimetria de Varredura Diferencial(DSC)

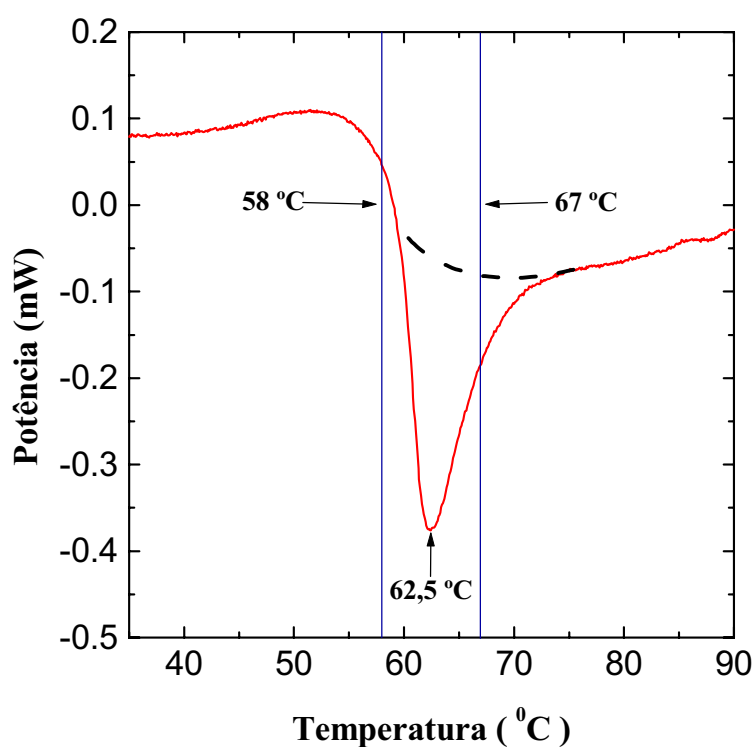


Figura 5.5: Dados obtidos através da calorimetria de varredura diferencial, para a amostra de PVC.

Este resultado indica que a região de transição vítrea da amostra de PVC se estende de $58^{\circ}C$ a aproximadamente $67^{\circ}C$ com um mínimo em torno de $62,5^{\circ}C$. Estas observações estão de acordo com as mudanças intensas nos valores de D e θ/P_e observadas para esta

região de temperatura, conforme mostrado nas figuras (5.2) e (5.3).

O mínimo em torno de $62,5^{\circ}C$ não é um comportamento esperado para uma transição vítrea. De acordo com a literatura[37], este vale na curva de DSC pode ser causado por processos de relaxação da amostra. Portanto a curva tracejada poderia ser o comportamento do DSC sem estas distorções.

Para podermos mais tarde obter detalhes da observação da dependência da temperatura, e também para entendermos como o experimento de lente térmica pode ser usado na análise da transição vítrea em polímeros, fizemos então um ajuste dos dados experimentais por um tipo de função sigmoideal, a fim de podermos representar os dados obtidos por uma curva contínua e diferenciável.

Para a obtenção da referida curva contínua os dados da difusividade térmica (D) e de θ/P_e foram subdivididos em dois conjuntos: um para temperaturas abaixo de $60^{\circ}C$ e outro para temperaturas acima desta.

Para a difusividade térmica, D , cada conjunto foi ajustado por uma função lorenziana da forma,

$$y = y_0 + \frac{A}{\pi} \frac{w/2}{(x - x_0)^2 + (w/2)^2} \quad (5.2)$$

Para a amplitude do sinal de LT, θ/P_e , o ajuste dos dados para as temperaturas abaixo de $60^{\circ}C$ foi feito através da equação(5.2), enquanto que uma função logística da forma,

$$y = A_2 + \frac{(A_1 - A_2)}{1 + \pi(x/x_0)^\nu} \quad (5.3)$$

foi utilizada para o ajuste dos dados das temperaturas acima de 60 °C. A curva sólida nas figuras (5.2) e (5.3) representa os resultados destes ajustes.

O comportamento em função da temperatura de ambos D e θ/P_e pode ser melhor entendido analisando-se a derivada em relação à temperatura dos dados ajustados. A figura (5.6) mostra o resultado obtido para $(1/(\theta/P_e))d(\theta/P_e)/dT$, como uma função da temperatura.

Nesta figura nota-se que, aumentando-se a temperatura, $(1/(\theta/P_e))d(\theta/P_e)/dT$ aumenta até atingir um máximo em torno de 55 °C, para em seguida decair acentuadamente até um mínimo em torno de 61 °C. Finalmente observa-se um novo máximo em 64 °C. Para facilitar a localização da transição vítrea, rerepresentamos na figura (5.7) os dados de DSC e de $(1/\theta)d\theta/dT$.

No experimento de DSC o material de referência e a amostra a ser analisada são submetidos a uma taxa predeterminada de aquecimento (ou, esfriamento). Um sistema eletrônico faz com que a amostra tenha a mesma temperatura da referência, permitindo determinar a diferença de potência de aquecimento necessária para manter a temperatura da amostra igual a da referência. Ou seja, temos um dT/dt fixo, e portanto a amostra é submetida essencialmente a dQ/dT .

A definição da temperatura de transição vítrea (T_g) na comunidade científica não está ainda muito bem estabelecida. Geralmente, para determinar esta temperatura a partir dos dados do DSC, faz-se uma reta média passando pelos dados antes da transição(a),

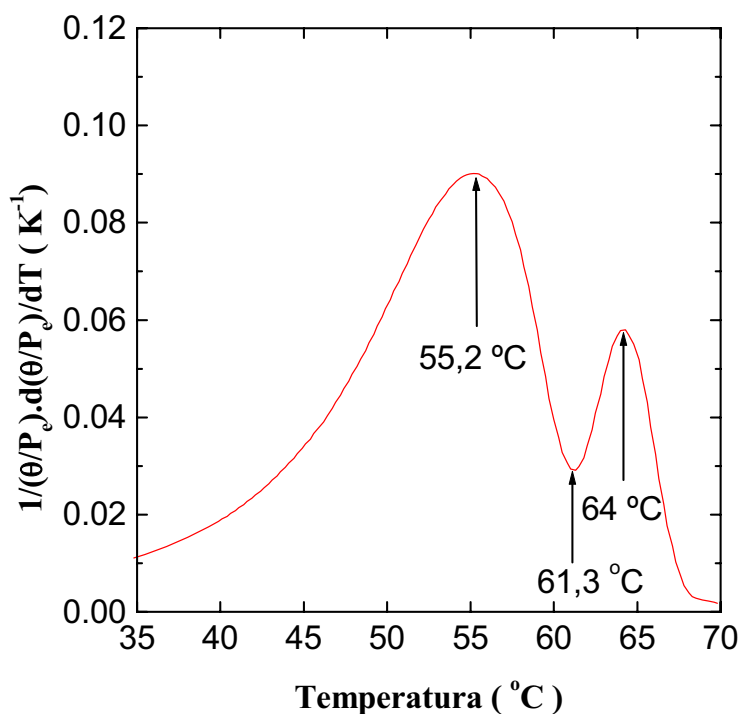


Figura 5.6: Derivada do parâmetro θ em relação a temperatura.

outra reta após a transição(b) e ainda outra reta tangente à inclinação da curva na região da transição(c), como mostrado na figura (5.7).

Desta forma é usual encontrar na literatura análises em que defini-se T_g de três maneiras diferentes[37] tais como: 1) A intersecção entre as retas (a) e (c); 2) A intersecção das retas (b) e (c); 3) O ponto médio entre as intersecções de (a e c) e de (b e c).

Assim, a partir da figura (5.7) e ainda considerando-se que o PVC só apresenta uma transição vítrea, podemos utilizar a curva que representa $(1/\theta)d\theta/dT$ para definir T_g a partir dos dados de lente térmica. Nossa interpretação é a de que pode-se definir a

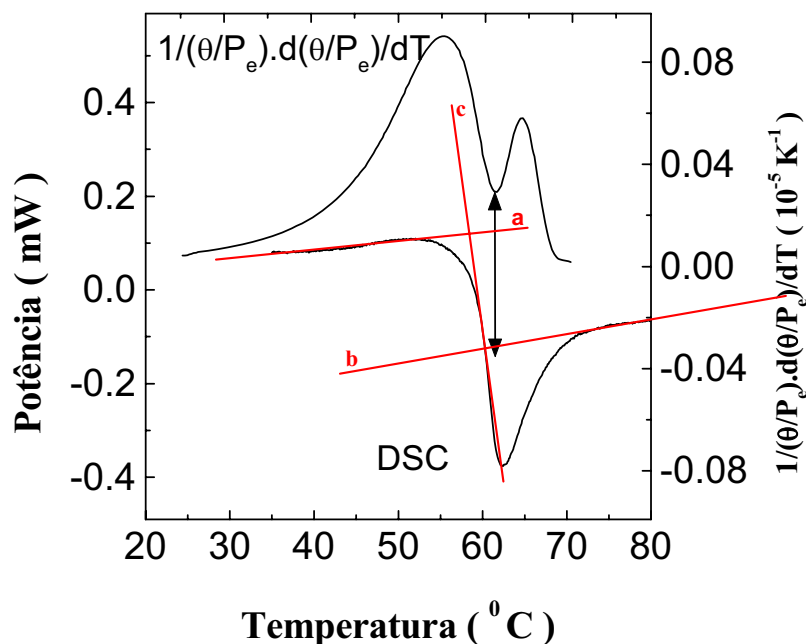


Figura 5.7: $(1/(\theta/P_e))d(\theta/P_e)/dT$ em função da temperatura e DSC para a amostra de PVC.

temperatura na qual $(1/\theta)d\theta/dT$ passa por um ponto de mínimo como a região de transição vítrea procurada, neste caso em torno de $T_g = 61,3^\circ C$. Esta temperatura concorda com as obtidas para a transição vítrea a partir dos dados da condutividade e da difusividade térmicas. Além disso, a LT nos permite definir a "largura da transição" como sendo o intervalo entre os dois pontos de máximo, ou seja, entre $55,2^\circ C$ e $64^\circ C$.

Desta forma devido a esta similaridade entre o comportamento de $(1/(\theta/P_e))d(\theta/P_e)/dT$ e a curva do DSC, sugerimos que a técnica de LT pode realmente ser usada para executar uma tarefa semelhante a da técnica de varredura diferencial, isto é, uma varredura diferencial de lente térmica, em que escolhemos uma dada taxa de aquecimento

e medimos a taxa de mudança do sinal da lente térmica. Esta pode ser uma maneira mais precisa de se definir T_g e a largura da transição, uma vez que não ficaria a critério do experimentador, mas simplesmente de serem identificados os pontos nos quais o máximo e o mínimo da curva que representa $(1/\theta)d\theta/dT$ ocorrem.

5.2 Policarbonato

Na figura (5.8) observa-se os transiente do sinal de LT para a amostra de PCA em duas temperaturas diferentes: $125,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $151,7\text{ }^{\circ}\text{C}$.

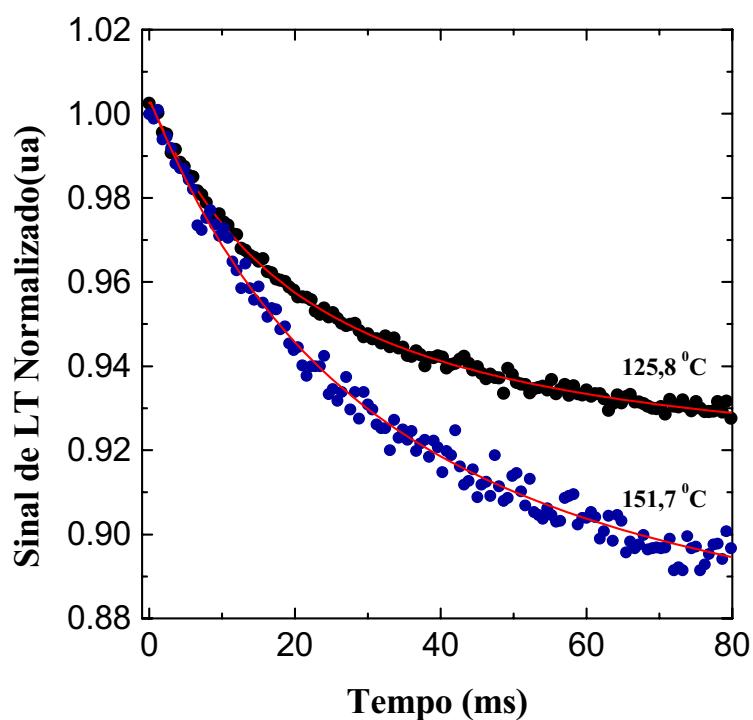


Figura 5.8: Transiente de lente térmica para a amostra de policarbonato, em duas temperaturas diferentes.

As linhas sólidas correspondem aos ajustes dos dados utilizando-se a equação (3.40) e θ e t_c como parâmetros ajustáveis. Para a temperatura de $151,7^\circ C$, os valores obtidos a partir do ajuste foram $\theta = (0,159 \pm 0,002)$ e $t_c = (7,2 \pm 0,1)ms$. O valor correspondente da difusividade térmica, obtido a partir do valor de t_c e utilizando-se a equação (3.14), foi $D = (0,99 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} cm^2/s$. O mesmo procedimento foi adotado para diferentes temperaturas até $170^\circ C$. Para as temperaturas acima de aproximadamente $165^\circ C$ a amostra começa a apresentar processos de escoamento fazendo com que ocorra desalinhamento dos dois feixes laser, dificultando, conseqüentemente, a realização dos experimentos de lente térmica

Na figura (5.9) observa-se os resultados da difusividade térmica, D , em função da temperatura.

Verifica-se que os valores da difusividade térmica decrescem linearmente com o aumento da temperatura até $143^\circ C$. Após esta temperatura ocorre uma descontinuidade no seu valor até que a temperatura atinja $146^\circ C$. Entre $146^\circ C$ e $149^\circ C$ o valor de D permanece aproximadamente constante. Em seguida ocorre um novo decréscimo acentuado até atingir $158^\circ C$ quando os valores passam a aumentar com o acréscimo da temperatura. Finalmente, acima de $170^\circ C$ a difusividade térmica volta a apresentar o comportamento de decaimento linear com o incremento da temperatura.

Observa-se que θ/P_e apresenta um aumento de aproximadamente 4 vezes quando comparamos os valores em $130^\circ C$ com aqueles em $160^\circ C$. Assim, tanto a difusividade térmica quanto θ/P_e apresentam mudanças significativas em seu comportamento quando a temperatura atinge a região da transição vítrea.

As linhas sólidas nas figuras (5.9)-(5.11) representam a interpolação dos dados

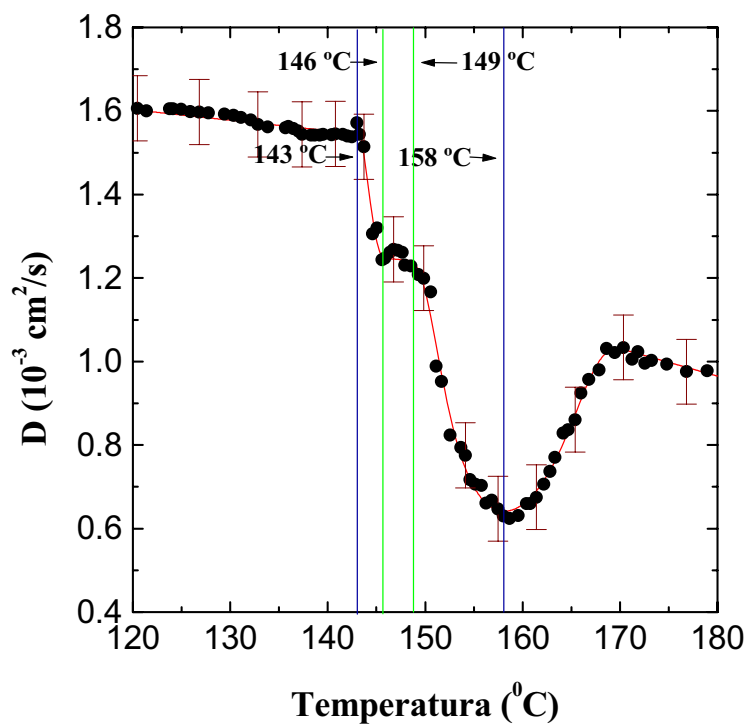


Figura 5.9: Difusividade em função da temperatura para a amostra de policarbonato.

experimentais usando-se o programa para análise de dados Microcal[®] Origin.

A figura (5.11) mostra os dados experimentais de calorimetria de varredura diferencial (DSC) para a amostra de PCA.

Observa-se que a região de transição vítrea se estende-se desde 140°C até aproximadamente 155°C . Este é o mesmo intervalo no qual os dados de D e θ/P_e também apresentam mudanças.

A típica transição vítrea descrita na literatura para o policarbonato baseada nos

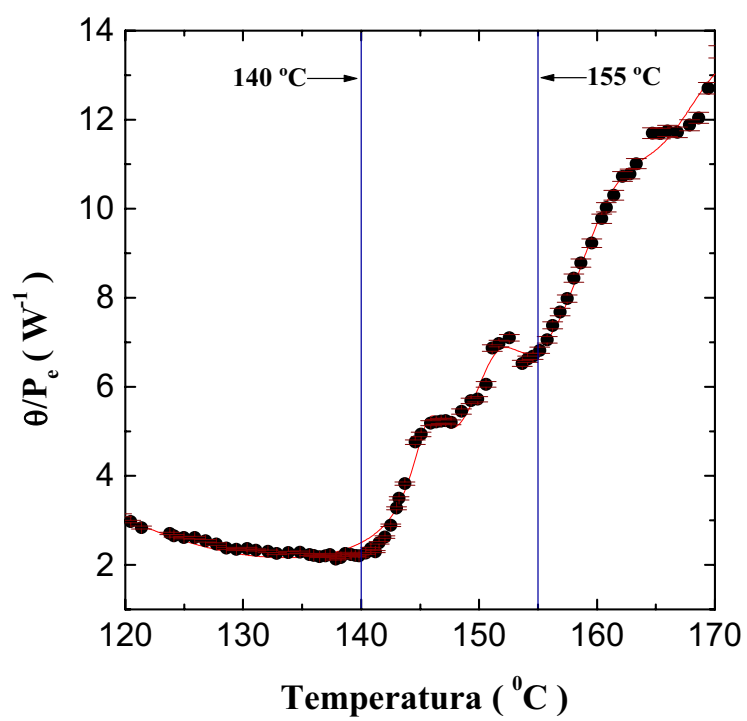


Figura 5.10: θ/P_e em função da temperatura, para a amostra de policarbonato.

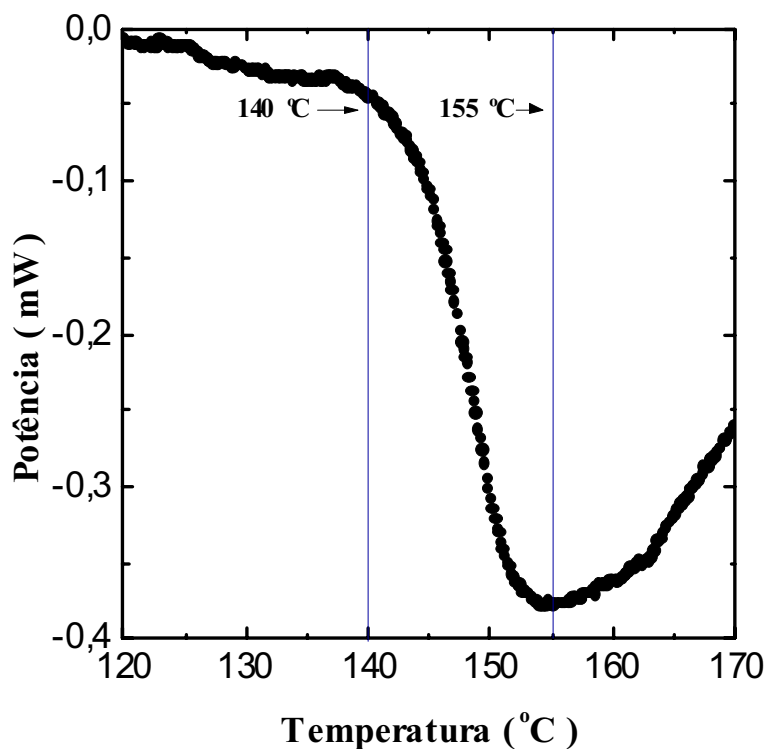


Figura 5.11: Dados obtidos a partir da calorimetria de varredura diferencial para a amostra de policarbonato.

experimentos de expansão térmica está localizada na região de temperatura entre 140°C e 158°C [37].

Os dados da difusividade térmica mostram três regiões em que este parâmetro apresenta dependência linear em função da temperatura. Observa-se dois mínimos relativos entre estas regiões. Como vimos para o PVC, um decaimento linear com o aumento da temperatura para a difusividade térmica é previsto pelo modelo de Debye para materiais amorfos, ou seja, também para o PCA o comportamento de D sugere refletir essencialmente

as mudanças correspondentes da velocidade do som na amostra.

As figuras (5.12) e (5.13) mostram as derivadas de D e θ/P_e em relação à temperatura, obtidas a partir dos dados correspondentes interpolados.

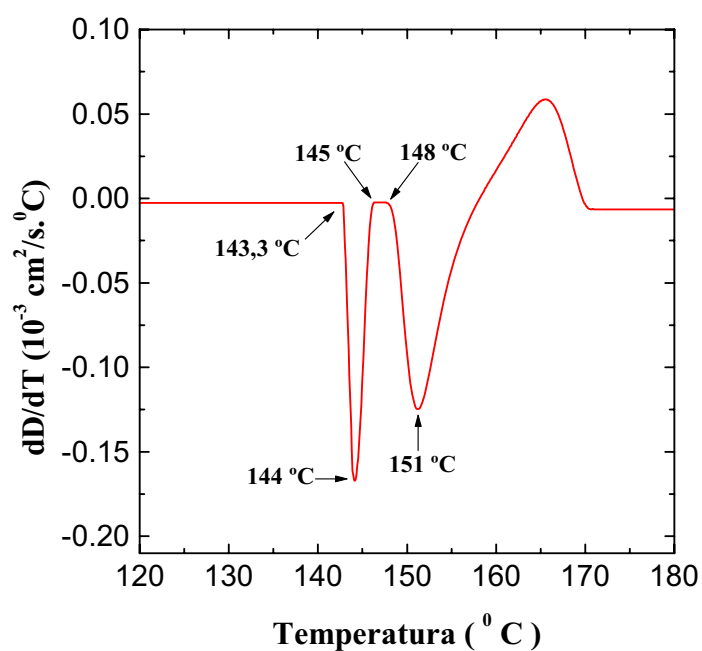


Figura 5.12: Derivada da difusividade térmica em função da temperatura para a amostra de policarbonato.

Para dD/dT , vê-se que seu valor é uma constante negativa até a temperatura de $143,3^\circ\text{C}$, como previsto pelo modelo de Debye. Em seguida este parâmetro apresenta um decréscimo acentuado até um mínimo em torno de 144°C . Entre 145°C e 148°C este coeficiente volta a ser negativo. Em 148°C ocorre outra descontinuidade, com um mínimo em torno de 151°C . A partir desta temperatura este valor aumenta com o acréscimo da

temperatura até 170°C , quando ocorre outra descontinuidade, tornando-se então novamente uma constante negativa.

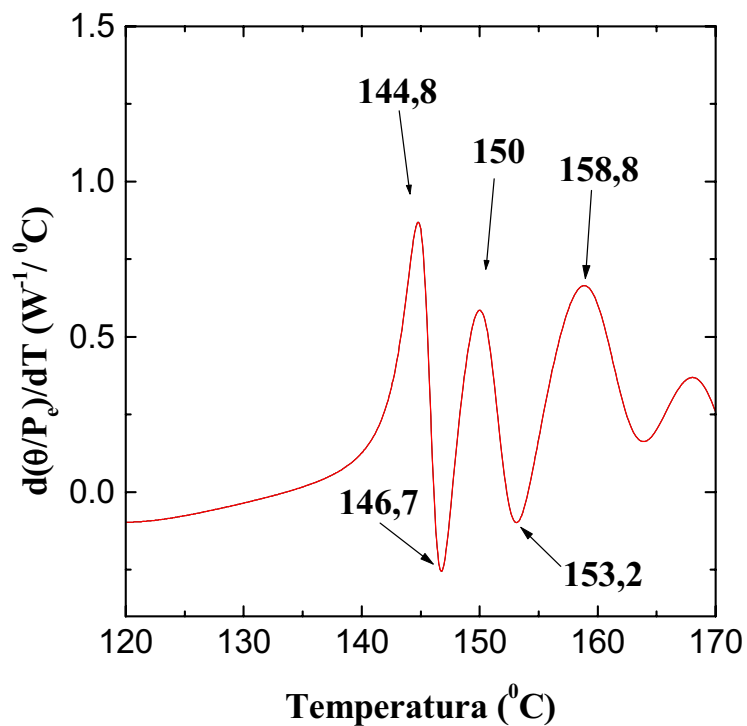


Figura 5.13: Derivada do parâmetro θ/P_e em função da temperatura, para a amostra de polycarbonato.

Utilizando-se o mesmo critério usado para os dados do PVC, observa-se na figura (5.13) que pode estar ocorrendo transição vítrea em duas temperaturas distintas, ou seja, dois pontos de mínimo, um em $T_{g1} = 146,7^{\circ}\text{C}$ e outro em $T_{g2} = 153,2^{\circ}\text{C}$. Observa-se ainda três pontos de máximo, em $144,8^{\circ}\text{C}$, 150°C e $158,8^{\circ}\text{C}$ os quais podem ser caracterizados como: início de uma primeira transição vítrea; superposição do fim da primeira

transição vítrea com o início de uma segunda transição; e fim da segunda transição vítrea, respectivamente.

Como a amostra de PCA utilizada neste estudo é a mesma utilizada na fabricação de óculos de segurança em que o policarbonato é usualmente misturado com acrilonitrilobutadieno-estireno (ABS) para melhorar sua resistência contra choques mecânicos, nossa interpretação é que as duas transições vítreas observadas correspondem ao policarbonato puro e a fração da mistura de PCA/ABS presente na amostra[37]. Este resultado obtido com a LT é relevante porque, como mostra a figura 5.11, a curva de DSC apresenta apenas uma transição vítrea larga, que ocorre em torno de $150^{\circ}C$, evidenciando a maior sensibilidade da técnica proposta neste estudo.

Nas figuras (5.14) e (5.15) rerepresentamos todos os gráficos de modo a facilitar a localização das temperaturas em que ocorrem as mudanças nos parâmetros..

O comportamento de θ/P_e em função da temperatura aparentemente apresenta mais informações do que os dados da difusividade térmica e DSC individualmente. Como pode ser visto da equação (3.23) a variação de θ é inversamente proporcional a condutividade térmica e diretamente proporcional a ds/dT . O máximo na figura (5.13), correspondendo ao mínimo de dD/dT (figura 5.12), sugere que neste intervalo de temperatura o comportamento de $d\theta/dT$ é essencialmente determinado pela condutividade térmica.

Os resultados de dD/dT e $d(\theta/P_e)/dT$ para as amostras de PCA, sugerem mais uma vez que a ELT pode realmente ser usada para executar uma varredura diferencial, isto é, uma varredura de lente térmica diferencial. Com esta técnica fixa-se uma taxa de aquecimento e mede-se a taxa de variação do sinal de lente térmica. O sinal resultante

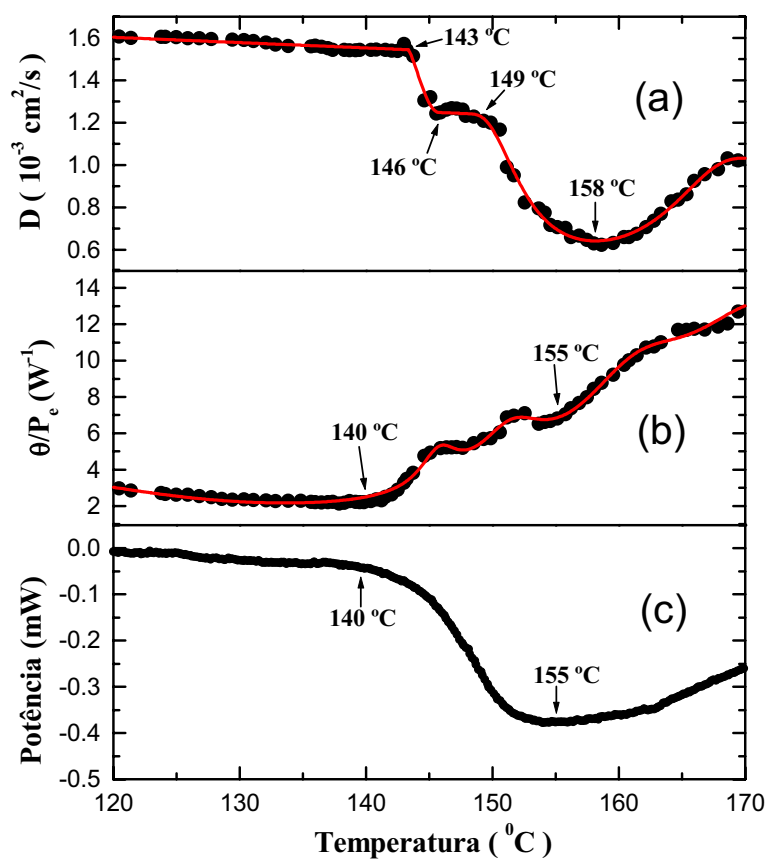


Figura 5.14: Difusividade térmica e θ/P_e função da temperatura e DSC, para a amostra de policarbonato.

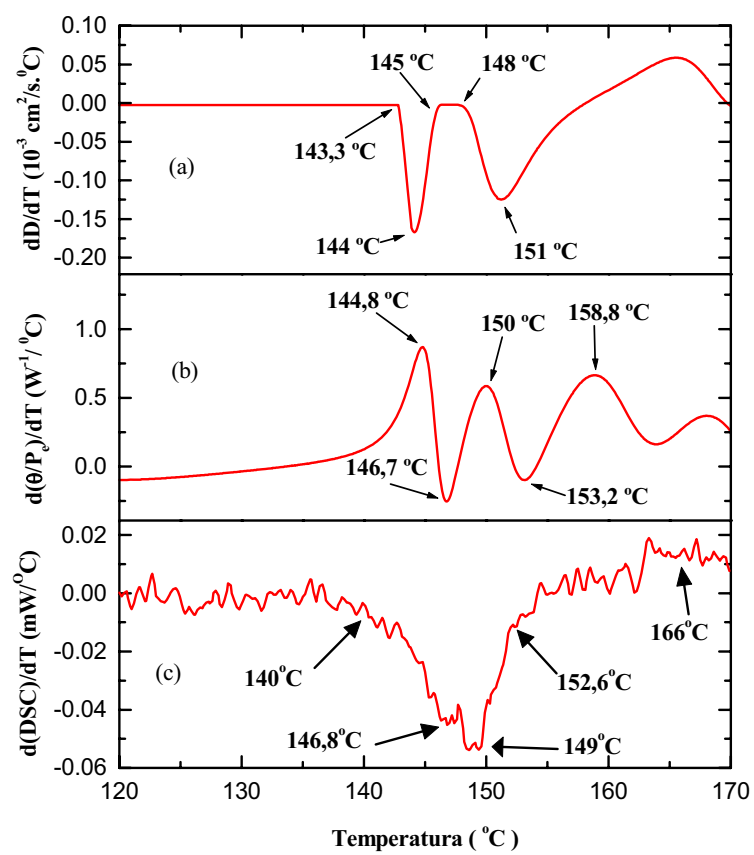


Figura 5.15: Derivadas em relação a temperatura da difusividade térmica, θ/P_e e DSC.

desta técnica de varredura seria $d\theta/dt = (d\theta/dT)(dT/dt)$, que é, proporcional a $d\theta/dT$, concordando com a discussão anterior, permitindo uma melhor localização da posição da transição vítrea da amostra.

Um outro ponto que deve ser ressaltado é que a ELT é uma técnica de medida local, em que apenas a região iluminada pelo laser (da ordem de $300 \mu m$ de diâmetro) contribui para a geração do sinal de lente térmica. Assim, o método pode ser empregado para a realização de uma varredura de lente térmica ao longo da amostra, sendo portanto adequado para o estudo de materiais não homogêneos.

Finalmente, ao contrário da DSC a espectroscopia de lente térmica não exige que se obtenha a termalização do sistema amostra-suporte. Isto faz com que a medida seja realizada em um tempo mais curto, limitado apenas pelo tempo necessário para a aquisição do transiente de lente térmica, que é da ordem de 200 ms. Esta característica da ELT permite que a técnica possa ser empregada para a obtenção de uma melhor definição da transição vítrea da amostra investigada. Os resultados obtidos para a amostra de policarbonato estudada neste trabalho evidenciaram esta vantagem da ELT em relação a calorimetria diferencial.

5.3 Avaliação quantitativa do valor de ds/dT

O parâmetro ds/dT é uma das propriedades ópticas mais importantes de um dado material, especialmente quando o mesmo é utilizado em sistemas ópticos. Até onde sabemos o valor de ds/dT ainda não foi determinado para amostras de polímeros.

Desta forma utilizaremos os dados obtidos através da espectroscopia de lente tér-

mica para avaliar o valor absoluto do parâmetro ds/dT na temperatura ambiente, tanto para as amostras de PVC quanto para as de PCA .

A expressão(3.20) para ds/dT envolve a dilatação da amostra e a mudança no seu índice de refração com a temperatura. De acordo com as referências [8] e [38] ela poder ser reescrita como

$$\frac{ds}{dT} = (n_0 - 1) (1 + \nu) \alpha_T + \frac{dn}{dT} + \frac{1}{4} n_0^3 Y \alpha_T (q_{11} + q_{12}) \quad (5.4)$$

Em que α_T é a o coeficiente linear de expansão térmica, ν é a razão de Poisson, e dn/dT é o coeficiente de temperatura para o índice de refração, Y é o módulo de Young, q_{11} e q_{12} são os coeficientes de stress óptico, paralelo e perpendicular à direção de propagação do feixe laser.

Para avaliar o peso de cada termo nesta equação utilizaremos como exemplo os dados da literarua[39] para o PCA, que são:

$n_0 = 1,585$; $\nu = 0,409$; $\alpha = 65,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$; $q_{11} = -4,6 \cdot 10^{-12} m^2/N$; $q_{12} = 34,6 \cdot 10^{-12} m^2/N$; $Y = 2,48 \cdot 10^9 N/m^2$ e $\frac{dn}{dT} = -1,07 \cdot 10^{-4} K^{-1}$. Assim, temos:

$$\frac{ds}{dT} = 0,53989 \cdot 10^{-4} K^{-1} - 1,07 \cdot 10^{-4} K^{-1} + 0,0485 \cdot 10^{-4} K^{-1} \quad (5.5)$$

e conseqüentemente

$$\frac{ds}{dT} = -0,48161 \cdot 10^{-4} K^{-1} \quad (5.6)$$

Assim, ao compararmos o módulo da soma dos dois primeiros termos $(-0,53011 \cdot 10^{-4} K^{-1})$ com a contribuição do stress óptico $(0,0485 \cdot 10^{-4} K^{-1})$ observamos que este último representa apenas aproximadamente 9 % da soma dos termos anteriores. Deste modo, podemos simplificar a equação (5.4) desprezando o termo de contribuição do stress óptico, ficando:

$$\frac{ds}{dT} = (n_0 - 1)(1 + \nu)\alpha_T + \frac{dn}{dT} \quad (5.7)$$

Esta equação pode ser reescrita usando-se a relação para dn/dT derivada por Prod'homme[40], ou seja,

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)}{6n_0}(\phi - \beta) \quad (5.8)$$

Então temos [7]:

$$\frac{ds}{dT} = -\left(\frac{n-1}{6n}\right) \{ [(n+1)(n^2+2) - 2n(1+\nu)] 3\alpha_T - (n+1)(n^2+2)\phi \} \quad (5.9)$$

em que ϕ é o coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica.

Continuando nossa discussão e utilizando estes dados da literatura[39] podemos avaliar na equação (5.9) qual o valor da polarizabilidade eletrônica (ϕ), como sendo:

$$\phi = 0,541 \cdot 10^{-4} K^{-1} \quad (5.10)$$

e tomando $\beta \approx 3\alpha_T$ temos

$$\beta = 1,965.10^{-4}K^{-1} \quad (5.11)$$

E como de modo geral temos

$$\frac{ds}{dT} \propto \phi - \beta \quad (5.12)$$

Assim vemos que como já foi observado nas medidas de transiente de lente térmica $\frac{ds}{dT}$ é negativo, pois o valor de β domina esta equação. Da mesma forma observa-se o mesmo comportamento para a amostra de PVC.

Para comparação, utilizando os dados experimentais obtidos neste estudo para a nossa amostra de PCA, vamos calcular o valor de ds/dT na temperatura ambiente. Temos $\theta = 0,132$, $\lambda_p = 6,328.10^{-5}cm$, $P_e = 36.10^{-3}W$, $A_e l_0 = 0,03267$, $\rho = 1,27g/cm^3$, $c_p = 1,56j/gK$, $D = 1,496.10^{-3}cm^2/s$, usando a equação (3.23) e que $k = \rho c D$ obteve-se $ds/dT = -0,21.10^{-4}K^{-1}$. Este valor é aproximadamente 50% menor do que aquele estimado anteriormente a partir dos dados da literatura. Esta diferença pode ser atribuída à diferença de cristalinidade entre as duas amostras. Para comprovar esta hipótese realizamos o experimento de lente térmica na temperatura ambiente em uma segunda amostra de PCA(amostra 2), que apresenta uma fração amorfo/cristalino maior do que aquela medida anteriormente(a cristalinidade destas amostras foi verificada através de medidas de Raios-X). Os dados obtidos para a amostra PCA2 foram: $\theta/P_e = 5,16W^{-1}$, $\lambda_p = 6,328.10^{-5}cm$, $A_e = 0,293cm^{-1}$, $l_0 = 0,075cm$, $\rho = 1,383g/cm^3$, $c_p = 1,62j/gK$, $D = 1,2.10^{-3}cm^2/s$, então o valor obtido para ds/dT foi $ds/dT = -0,39.10^{-4}K^{-1}$. Este valor é aproximadamente igual ao calculado a partir da literatura, indicando que o PCA da literatura tem uma

estrutura amorfa semelhante à nossa segunda amostra. Portanto nossos dados indicam que o parâmetro ds/dT pode ser usado para investigar a fração amorfo/cristalina das amostras de polímeros.

Para a amostra de PVC a temperatura ambiente, a partir da equação (3.23) e os valores medidos de: $\theta/P = (1,1 \text{ W}^{-1})$, $A_e = (0,1 \text{ cm}^{-1})$, $k = (1,87 \text{ mW/cmK})$ e o valor de $\lambda_p = (6,328 \cdot 10^{-5} \text{ cm})$ pode-se determinar ds/dT , ou seja, $ds/dT = (-0,62 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1})$. Assim, a partir da equação (5.4) e os valores de $n = 1,546$, $dn/dT = -1,14 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, e $\nu = 0,38$, obtidos da literatura para o PVC [26], pode-se fazer uma estimativa do coeficiente de expansão térmica α_T da amostra como sendo, $\alpha_T = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Este valor está em bom acordo com aquele encontrado na literatura[26], que é $(6,8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1})$. E como $\beta \approx 3\alpha_T$ temos $\beta \approx 2,07 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Portanto, neste trabalho demonstramos a viabilidade da espectroscopia de lente térmica como um novo método para o estudo da transição vítrea de polímeros, assim como para a determinação quantitativa das propriedades ópticas e térmicas destes materiais em função da temperatura.

Capítulo 6

Conclusões

Nesta dissertação introduzimos a Espectroscopia de Lente Térmica como um novo método para a análise da transição vítrea de polímeros. Pela primeira vez a ELT foi utilizada para determinar os valores da difusividade térmica e da amplitude do sinal de lente térmica em função da temperatura em amostras de poli(cloreto de vinila)(PVC) e policarbonato(PCA). Observou-se que os valores destes parâmetros variaram significativamente quando a temperatura das amostras atingiu a região em que a transição vítrea ocorre. Combinando os resultados obtidos com a ELT com medidas de calor específico através do método de relaxação térmica, a condutividade térmica em função da temperatura foi obtida para a amostra de PVC. O comportamento destas propriedades em função da temperatura foram concordantes com o previsto pela teoria de Debye para materiais amorfos.

Os resultados mostraram que se compararmos a curva que descreve o parâmetro $d\theta/dT$ em função da temperatura com os resultados obtidos através da calorimetria de varredura diferencial observamos que a lente térmica pode ser empregada com vantagens

em relação ao referido método para a localização da temperatura na qual a transição vítrea ocorre.

Como observado, ao contrário do exigido pela calorimetria diferencial, a LT não requer amostra padrão de referência para os experimentos. Isto pode evitar eventuais erros na localização da transição vítrea, uma vez que na medida de DSC a referência continua sua taxa de aquecimento enquanto a amostra pode estar com sua temperatura defasada em relação à respectiva referência. Na LT o ponto a ser considerado é a escolha da taxa de aquecimento a ser imposta ao sistema. Esta taxa deve ser tal que a cada transiente realizado a termalização da amostra deve ser assegurada. Como vimos em nossos resultados, este intervalo de tempo foi da ordem de 60 ms. Além disso, a flutuação de temperatura dentro da amostra durante cada experimento de LT é da ordem de poucos mK, o que indica que medidas precisas da transição vítrea podem ser realizadas.

Um outro ponto que deve ser ressaltado em nossos resultados foi a evidência de que a ELT foi uma técnica mais precisa na análise das amostras de policarbonato, demonstrando a presença de duas transições vítreas quando os resultados de DSC mostraram apenas uma.

Neste estudo também empregamos pela primeira vez a LT para determinar o valor de ds/dT em polímeros, observando que este parâmetro pode ser utilizado para a análise da cristalinidade das amostras.

Finalmente, baseados nos resultados deste trabalho proponho a LT como um novo método para a análise de transição vítrea de polímeros, que, em analogia à calorimetria de varredura diferencial poderia ser denominada de Lente Térmica Diferencial(LTD).

6.1 Perspectiva de estudos futuros

Além de ampliar a utilização da ELT para o estudo da transição vítrea de outros polímeros, um exemplo de uma futura e imediata aplicação é utilizar esta técnica para determinar o coeficiente de expansão térmica das amostras em função da temperatura, inclusive na região da transição vítrea. Para tanto, se tomarmos a derivada com relação à temperatura do parâmetro θ , como dado pela equação (3.23) podemos obter:

$$\frac{d\theta}{dT} = \theta \left\{ \alpha_T - \frac{1}{k} \left(\frac{dk}{dT} \right) + \frac{1}{ds/dT} \left(\frac{d(ds/dT)}{dT} \right) \right\} \quad (6.1)$$

Esta equação mostra que conhecendo-se a variação de θ , da condutividade térmica k , e de ds/dT com a temperatura, podemos determinar o respectivo coeficiente e expansão térmica.

6.2 Publicações decorrentes deste trabalho

1. Thermal lens scanning of the glass transition in polymers. *Journal of Applied Physics*, 89 2220-2226 February (2001)
2. Differential thermal lens temperature scanning approach to glass transition analysis in polymers: application to polycarbonate. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34 407-412 (2001)
3. Thermal lens versus DSC measurements for glass transition analysis of polymer. *Analytical Science*, abril 2001

Apêndice A

Teoria de Debay para a condutividade térmica

Neste apêndice apresentamos uma breve descrição da teoria de Debye, a qual foi empregada para analisar o comportamento da difusividade térmica, do calor específico e da condutividade térmica das amostras em função da temperatura.

O comportamento da condutividade térmica de sólidos amorfos apresenta consideráveis dificuldades devido à ausência de ordem de longo alcance nestes sistemas. Por exemplo, os dados experimentais disponíveis indicam que ao contrário da condutividade térmica de corpos cristalinos, a condutividade térmica de sólidos amorfos não tem máximo à baixa temperatura, apresentando uma tendência de aumento linear em seu valor com o aumento da temperatura. No caso de polímeros amorfos, a característica típica [41] é que até a temperatura de transição vítrea (T_g) a condutividade térmica aumenta com o aumento da temperatura e depois de T_g começa a diminuir. Este comportamento de k próximo de

T_g está bem explicado por Eierman [31, 32, 33] . O raciocínio é baseado no Modelo de Debye para o coeficiente de condutividade térmica de um sólido, em que k pode ser definido a partir da relação do fluxo estacionário de calor que flui ao longo de uma barra que é submetida a um gradiente de temperatura $\frac{dT}{dx}$, da seguinte forma [35]:

$$j_v = -k \frac{dT}{dx} \quad (\text{A.1})$$

Dado j_v como o fluxo de energia térmica. A maneira com que a condutividade térmica é definida mostra que o processo no qual ocorre a transferência da energia térmica é aleatório. Pois, se não fosse aleatório a energia iria entrar em uma extremidade do material e seguir em linha reta diretamente à outra extremidade. Porém, ao contrário deste comportamento, ocorre uma difusão da energia no material, induzindo colisões. Se não ocorresse a difusão da energia térmica, a equação do fluxo térmico deveria depender somente da diferença de temperatura ΔT_x entre as extremidades, e conseqüentemente a condutividade térmica não dependeria do comprimento da referida barra.

No caso de equilíbrio, teríamos um fluxo com módulo igual, mas com sentido contrário. Definindo c_a como capacidade calorífica para uma única partícula para que esta possa migrar da região com temperatura local $T_x + \Delta T_x$ para uma outra região com temperatura local T_x , ela deverá fornecer a quantidade de energia $c_a \Delta T_x$ ao meio. Mas para a variação de temperatura ΔT_x , entre as extremidades do livre caminho da partícula(l) em questão, temos:

$$\Delta T_x = \frac{dT_x}{dx} l = \frac{dT_x}{dx} v_{sx} \tau_m \quad (\text{A.2})$$

Dado τ_m como tempo médio entre as colisões e v_{sx} é a velocidade média da partícula na direção x .

Deste modo para o fluxo de energia, fazemos:

$$j_v = -n_p \langle v_{sx}^2 \rangle c_a \tau_m \frac{dT_x}{dx} = -\frac{1}{3} n_p \langle v_s^2 \rangle c_a \tau_m \frac{dT_x}{dx} \quad (\text{A.3})$$

Para o caso de fonons, se v_s for constante, reescrevemos a equação (A.3) como

$$j_v = -\frac{1}{3} C_a v_s l \frac{dT}{dx} \quad (\text{A.4})$$

Em que $l \equiv v_s \tau_m$ e $C_a \equiv n c_a$.

Por fim temos

$$k = \frac{1}{3} \rho c \bar{v}_s l \quad (\text{A.5})$$

onde \bar{v}_s é a velocidade média do som e l é o caminho livre médio do fonon. Eierman assumiu que o livre caminho médio em substâncias amorfas coincide, em uma primeira aproximação, com a distância média entre dois átomos vizinhos, em que a velocidade média do som é dada como $\sqrt{\kappa/m}$ onde κ é a constante elástica caracterizando a força de união entre dois átomos vizinhos, com massas m_1 e m_2 . Neste caso m é igual a $(m_1 + m_2)/2$. Fazendo estas substituições na expressão de Debye segue que a condutividade térmica essencialmente varia com $\sqrt{\kappa/m}$. Adequadamente, devemos esperar então que depois de T_g a condutividade térmica comece a diminuir devido à diminuição da constante elástica causada pela interação intermolecular.

Apêndice B

Tabelas dos dados experimentais

Tabela 1: Dados da difusividade térmica da amostra de PVC

T(°C)	D(cm ² /s)	T(°C)	D(cm ² /s)	T(°C)	D(cm ² /s)	T(°C)	D(cm ² /s)
42,5	1,3251	52,2	1,25182	57,1	1,07004	61,5	0,78632
42,9	1,32474	52,5	1,23864	57,2	1,05837	61,6	0,77884
43,1	1,31997	53,0	1,22603	57,3	1,06244	61,9	0,77601
43,2	1,31906	53,1	1,20712	57,4	1,05537	62,0	0,77116
43,4	1,31652	53,2	1,20547	57,5	1,04552	62,3	0,7694
47,1	1,32623	53,3	1,21869	57,7	1,05606	62,4	0,77303
47,2	1,32648	53,4	1,23232	57,8	1,053	62,5	0,77721
47,5	1,33234	53,4	1,24077	57,9	1,04033	62,6	0,76546
47,6	1,32634	53,6	1,2314	58,0	1,03307	62,7	0,76247
47,7	1,31818	53,7	1,23463	58,2	1,02096	62,8	0,76569
47,9	1,3183	53,8	1,2329	58,3	1,0312	62,9	0,74989
48,1	1,31705	53,9	1,22338	58,5	1,01185	63,0	0,74771
48,4	1,31191	54,0	1,20958	58,6	0,98775	63,6	0,74151
48,5	1,30762	54,2	1,20882	58,7	0,96297	64,1	0,73537
48,6	1,30429	54,3	1,22151	59,1	0,94101	64,3	0,72832
48,7	1,31061	54,4	1,21855	59,3	0,92789	64,5	0,7178
48,8	1,29882	54,5	1,20256	59,4	0,8889	64,7	0,72008
49,1	1,29008	54,6	1,19112	59,8	0,86539	64,8	0,71441
49,2	1,28697	54,8	1,17664	59,9	0,85536	64,9	0,71551
49,5	1,29621	55,1	1,16867	60,1	0,83385	65,0	0,71926
49,6	1,31035	55,7	1,1568	60,2	0,83394	65,1	0,7183
49,7	1,30477	55,8	1,14662	60,4	0,80786	65,2	0,71434
50,0	1,3058	56,1	1,14662	60,7	0,79814	65,3	0,70309
50,2	1,29673	56,2	1,14244	60,9	0,79766	65,5	0,71032
50,5	1,29148	56,4	1,1246	61,0	0,78786	65,6	0,70897
50,8	1,28408	56,5	1,11567	61,1	0,7906	65,8	0,71089
51,0	1,27607	56,6	1,10395	61,2	0,78479	65,9	0,71404
51,9	1,2616	56,7	1,08737	61,3	0,78684	66,0	0,70795
52,0	1,25807	57,0	1,06856	61,4	0,79497	66,1	0,7174
		T(°C)	D(cm ² /s)				
		66,9	0,68954				
		67,3	0,73522				
		67,9	0,71595				
		69,6	0,78288				

Tabela 2: Dados do calor específico, densidade de massa, difusividade térmica e condutividade térmica da amostra de PVC

$T(^{\circ}C)$	$c_p(j/gK)$	$\rho(g/cm^3)$	$D(10^{-3}cm^2/s)$	$k(mW/cmK)$
36,5	0,97462	1,3872	1,33775	1,80863
38,2	1,03872	1,38671	1,33554	1,92372
40,2	1,02913	1,38613	1,33225	1,90047
43,7	1,02379	1,38512	1,32379	1,87723
44,3	1,04798	1,38494	1,32184	1,9185
45,1	1,03775	1,38471	1,31892	1,89527
46,1	1,01309	1,38442	1,31467	1,84388
47,5	1,02624	1,38402	1,30729	1,85679
48,1	1,03432	1,38385	1,30348	1,86573
49,1	1,03629	1,38356	1,29601	1,85818
50,2	1,05962	1,38323	1,28577	1,88455
51,1	1,0824	1,38296	1,27531	1,90903
53	1,07977	1,38235	1,24413	1,85701
54,1	1,07316	1,38198	1,21765	1,80588
55,4	1,15035	1,38152	1,17394	1,86566
56,4	1,18936	1,38115	1,12744	1,85203
57,1	1,19946	1,38089	1,08632	1,79930
57,8	1,28275	1,38062	1,03721	1,83689
58,3	1,31908	1,38043	0,99736	1,81609
59,1	1,31552	1,38011	0,92766	1,68422
59,5	1,30304	1,37995	0,89218	1,60426
59,9	1,32650	1,37979	0,85842	1,57116
60,1	1,29856	1,37970	0,80038	1,43398
60,4	1,32557	1,37958	0,79750	1,45841
60,9	1,34286	1,37937	0,79198	1,46699
61,4	1,34691	1,37916	0,78543	1,45902
62,1	1,33892	1,37886	0,77425	1,42941
62,7	1,35927	1,37859	0,76264	1,42909
63,3	1,35792	1,37833	0,74935	1,40253

continuação da tabela 2

$T(^{\circ}C)$	$c_p(j/gK)$	$\rho(g/cm^3)$	$D(10^{-3}cm^2/s)$	$k(mW/cmK)$
63,6	1,40358	1,37819	0,74231	1,43592
64,3	1,39508	1,37787	0,72634	1,39620
64,8	1,42273	1,37764	0,71711	1,40554
65,3	1,43422	1,37741	0,71161	1,40579
65,8	1,45705	1,37717	0,71108	1,42686
66,5	1,43204	1,37683	0,71867	1,41698
67,0	1,42630	1,37659	0,72844	1,43024
67,5	1,42910	1,37634	0,73991	1,45535
68,3	1,46084	1,37594	0,75832	1,52424
68,5	1,44887	1,37584	0,76259	1,52016
69,3	1,44626	1,37543	0,77767	1,54696
69,7	1,46969	1,37522	0,78396	1,58450

Tabela 3: Dados da difusividade térmica e θ/P_e da amostra de PCA

$T(^{\circ}C)$	$D(10^{-3}cm^2/s)$	$\theta/P_e(1/W)$	$T(^{\circ}C)$	$D(10^{-3}cm^2/s)$	$\theta/P_e(1/W)$
120,44887	1,60642	2,97335	143,23232	1,54396	3,49624
121,38907	1,60021	2,83923	143,71640	1,51433	3,82691
123,77266	1,60500	2,70322	144,60224	1,30556	4,75866
124,11204	1,60496	2,64756	145,08452	1,32012	4,93133
124,95926	1,60414	2,61010	145,88691	1,24819	5,18137
125,88917	1,59810	2,61661	146,36749	1,26150	5,21259
126,81694	1,59768	2,54304	146,76749	1,26825	5,22834
127,74257	1,59565	2,46919	147,16706	1,26599	5,24164
129,42007	1,59250	2,34594	147,64595	1,26150	5,19929
130,33969	1,58975	2,36847	148,52227	1,22876	5,44525
131,09051	1,58428	2,33182	149,31706	1,20786	5,68389
132,08938	1,57892	2,30358	149,87237	1,19970	5,72038
132,83687	1,56769	2,25580	150,58507	1,16621	6,05182
133,83130	1,56154	2,27562	151,1384	0,98917	6,87236
135,64781	1,55954	2,23001	151,69087	0,95204	6,97227
135,97717	1,56259	2,21182	152,55729	0,82392	7,10389
136,47068	1,55768	2,18331	153,65691	0,79443	6,52616
136,96355	1,55203	2,20503	154,12712	0,77535	6,62129
137,37379	1,54411	2,23137	154,59669	0,71740	6,68428
138,27476	1,54260	2,12956	155,14372	0,70599	6,81937
138,68359	1,54224	2,25906	155,76784	0,70319	7,05176
139,17360	1,54192	2,22675	156,23519	0,66067	7,37885
139,49993	1,54381	2,21318	156,85733	0,66750	7,67814
140,39585	1,54341	2,26286	157,47834	0,64742	7,98308
140,80239	1,54485	2,36956	158,02080	0,63019	8,44092
141,53304	1,54371	2,49254	158,63970	0,62410	8,7767
142,01934	1,54034	2,62747	159,56592	0,63131	9,22845
142,50501	1,53848	2,88919	160,41272	0,65945	9,77578
142,99004	1,57129	3,27090	160,79693	0,65945	10,02946

continuação da tabela 2

$T(^{\circ}C)$	$D(10^{-3}cm^2/s)$	$\theta/P_e(1/W)$	$T(^{\circ}C)$	$D(10^{-3}cm^2/s)$	$\theta/P_e(1/W)$
161,41074	0,67512	10,30312	165,97832	0,92477	11,74700
162,17642	0,70599	10,72794	166,80881	0,95717	11,71399
162,78769	0,73675	10,78137	167,86272	0,97962	11,87688
163,32162	0,77031	11,01116	168,60335	1,03151	12,04021
164,69062	0,83654	11,69661	169,43709	1,02190	12,70699
165,37298	0,86088	11,68576			

Observação: Como foi descrito anteriormente a precisão do sistema de aquecimento utilizado para as medidas na amostra de PCA é de $0,1^{\circ}C$, porém os dados da tabela 3 estão com as temperaturas corrigidas devido a calibração realizada por comparação com o experimento do calorímetro de relaxação térmica. Para a referida calibração utilizamos um termômetro padrão, confirmando-se as temperaturas a partir da transição de fase do índio metálico, que é um $146,3^{\circ}C$.

Bibliografia

- [1] Bass M., "Handbook of optics " (1995)
- [2] Maimam, T.H., Nature, 187 493 (1960)
- [3] Gordon, J.P., Leite, R.C.C., Moore, R.S., Porto, S.P.S. and Whinnery, J.R., Bull. Am. Phys. Soc. 9 501 (1964)
- [4] Gordon, J.P., Leite, R.C.C., Moore, R.S., Porto, S.P.S. and Whinnery, J.R., J. Appl. Phys. 36 3 (1965)
- [5] Shen, J., Lowe, R.D., Snook, R.D., Chem. Phys. 165 385 (1992)
- [6] Shen, J., Baesso, M.L., Snook, R.D., J. Appl. Phys. 75 3738 (1994)
- [7] Baesso, M.L., Shen, J. and Snook, R.D., Chem. Phys. Lett. 197 255 (1992)
- [8] Baesso, M.L., Shen, J., Snook, R.D., J. Appl. Phys. 75 3732 (1994)
- [9] Hu, C., Whinnery, J.R., Appl. Opt. 12 72 (1973)
- [10] Shen, J., "Theoretical Modelling of Photothermal Lens Spectrometry and Its Experimental Applications ", Tese de doutoramento apresentada a University of Manchester - Inglaterra, (1993)

- [11] Baesso, M.L., Bento, A.C., Andrade, A.A., Sampaio, J.A., Pecoraro, E., Nunes, L.A.O., Catunda, T., Gama, S., Phys. Rev. B 57 10545 (1998)
- [12] Pereira, J.R.D., "Espectroscopia de Lente Térmica aplicada ao estudo de Cristais Líquidos.", Tese de Mestrado apresentada ao IFGW-Unicamp (1997)
- [13] Sampaio, J.A., "Investigação de vidros aluminato de cálcio dopados com íons terras-raras.", Tese de Mestrado apresentada ao IFGW-Unicamp (1997)
- [14] Lima, S.M., "Aplicações da técnica de Lente Térmica em materiais ópticos.", Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de Física de São Carlos-USP (1999)
- [15] Duarte, A.R., "Determinação das propriedades ópticas e térmicas de vidros aluminato de cálcio dopados com Nd_2O_3 através da Espectroscopia de Lente Térmica.", Tese de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (1999)
- [16] Koechner, W., "Springer Series in Optical Sciences, Solid-State Laser Engineering, 4th Ed. (1996)
- [17] Carslaw, H.S., Jaeger, J.C., "Conduction of heat in solids", 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford, (1959)
- [18] Sheldon, S.J., Knight, L.V., Thorne, J.M., Appl. Opt. 21 1663 (1982)
- [19] Sigman, A.E., "Introduction to Lasers and Masers.", 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, (1971)

- [20] Weast, R.C., 1986-1987, Hand Book of Chemistry and Physics, 67th Ed. (CRS, Boca Roton)
- [21] Dabby, F.W., Boyko, R.W., Shank, C.V., Whinnery, J.R., IEEE J. Quantum Elestron. QE-5, 516 (1969)
- [22] Wu, S. and Dovichi, N.J., J. Appl. Phys. 67, 1170 (1990)
- [23] Holloway, D.G., "The Physical Properties of Glass ", Wykeham Publications Ltd, London (1973)
- [24] Azechi, L.S., da Costa, R.F., Medina, A.N., e Gandra, F.C.G., Resvista de Física Aplicada e Instrumentação Vol. 10, 70 (1995)
- [25] Mano, E.B., "Introdução a Polímeros ", Edgard Blücher Ltda. (1985)
- [26] Bandrup, J. and Immergut, E.H., "Polymer Handbook ", 3rd Ed., pp.V/61, Wiley, New York (1989)
- [27] Bachmann, R., Schawall, R.E., Thomas, H.U., Zubeck, R.B., King, C.N., Kirsh., H.C., Disalvo, F.J., Geballe, T.H., Lee, K.N., Howard, R.E., Greene, R.L., Rev. Sci. Instrum. 43 205 (1972)
- [28] Zeller, R.C. and Pohl, R.O. Physical Review B 4-6 2029-2041 (1971)
- [29] Alexander, S., Ora Entin-Wohlman and Orbach, R. Physical Review B 34-4 2726-2734 (1986)
- [30] Nakayama, T.and Orbach, R.L., Physica B 263-264 261-263 (1999)

- [31] Eierman, K., J. Polym. Sci. C6 157 (1964)
- [32] Eierman, K., Koll. Z. 198 5 (1964)
- [33] Eierman, K., Koll. Z. 201 3 (1965)
- [34] Dreyfus, B., Fernandes, N.C. and Maynard, R. Physics Letters 26A-12 647-648 (1968)
- [35] Kittel, C., "Introdução à Física do Estado Sólido.", Quinta Ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1978)
- [36] Friedman, E.A., Ritger, A.J. and Andrews, R.D., J. Appl. Phys. 40 4243 (1969)
- [37] Jandali, M.Z. and Windmann, G., Mettler Toledo Collected Applications TA-Thermoplastics (Schwerzenbach, Switzerland: Mettler Toledo) (1997)
- [38] Sparks, M., J. Appl. Phys. 42 5029 (1971)
- [39] Salazar, A., Gateshki, M., Gutiérrez-Juárez, G. and Sánchez-Lavega, A.,
- [40] Prod 'homme, L. Phys. Chem. Glasses 1, 119 (1962)
- [41] White, G.K., Woods, S.B. and Elford, M.T., Phys. Rev. 112 111 (1958)