



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas

Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

*Modelo Teórico para a Técnica de Dois Feixes Aplicado a
Amostras de Duas Camadas*

Daniel Soares Velasco

Maringá - 2006

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

***MODELO TEÓRICO PARA A TÉCNICA DE
DOIS FEIXES APLICADO A AMOSTRAS DE
DUAS CAMADAS***

Daniel Soares Velasco

Orientador:
Prof. Dr. Antonio Carlos Bento
Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos

Dissertação apresentada à
Universidade Estadual de Maringá, Programa de
Pós-Graduação em Física, para a obtenção do título
de Mestre em Física.

Dezembro – 2006

Dedicatória

Dedico este trabalho a

meus pais, pela nada fácil tarefa de ter me dado a melhor educação possível, mostrado verdadeiros valores e incentivado em cada momento importante do caminho que trilhei até aqui.

Agradecimentos

Agradeço a todos meus amigos que contribuíram para que eu conseguisse trilhar meu caminho até a conclusão deste trabalho, primeiramente àqueles que me conceberam, meus pais. Amo muito vocês.

Em especialmente à Renata. Algumas raras pessoas entram em nossas vidas e notamos realmente sua importância quando não conseguimos mais nos enxergar sem ela, ou ainda como conseguíamos viver sem.

Gostaria de agradecer a alguns amigos de quem sempre ouvi palavras de incentivo e encorajamento, mesmo que separados por uma enorme distância: Leo, Pet, Samuka, Rico, Liana, Lu, Su, Vivi, Giselle, e todos meus queridos amigos de graduação... os momentos da faculdade viverão em mim enquanto vocês existirem em minha vida, não importando a distância. Katerine, Xanda, Allan, Renatinha, Vitor, Eduardo... amizades que tempo algum tem a capacidade de apagar. Meus primos Sidney, Jobson, Renata, e Margareth... carinho e fraternidade em cada abraço, sorriso ou lágrima. Muitas saudades, de todos.

Depois de pouco mais de um ano e meio morando em Maringá, venho agradecer a todos os meus companheiros e orientadores do GEF, com quem tenho imenso prazer de trabalhar. Em particular a Rony e Márcio, amigos inseparáveis. Vizinhas, vizinhos, amigos de república, funcionários e professores do DFI, em especial a Akiko e Rênio... gratidão e respeito, uma prova da minha admiração a cada um.

E finalmente gostaria de citar quatro pessoas fundamentais para a realização deste trabalho: professor Jaime, professoras Lílian e Glória, e meu orientador, professor Bento. Gostaria de agradecer-los pela confiança depositada, pelo exemplo de profissionalismo, amizade, respeito e paciência. Mesmo com estilos individualmente distintos admiro a cada e garanto que sempre serão meus exemplos de dignidade e profissionalismo. Obrigado por tudo.

Resumo

Diversos sistemas físicos interessantes podem ser aproximados para um modelo de duas camadas para um sólido, com cada camada possuindo propriedades de absorção óptica diferentes. Estudos de condução térmica em sistemas multicamadas tornaram-se um tema em ascensão devido a pesquisa e desenvolvimento em superfícies de revestimentos, dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. A determinação de propriedades térmicas e de transporte em filmes semicondutores depositados sobre os mais diversos substratos é um problema especial em microeletrônica. Outro estudo em materiais de duas camadas é a penetrabilidade através de uma superfície devido a uma reação química, a um tingimento, ou algum ataque de algum fungo ou bactéria. Este trabalho é desenvolvido para que a Técnica de Dois Feixes (T2F) seja aplicada à amostra que apresente dois perfis distintos: um modelo de duas camadas. Logo, utilizando o modelo T2F em amostras de duas camadas, segundo o modelo de difusão térmica proposto por Rosencwaig e Gersho, serão derivadas as expressões que descrevam a absorção óptica e como ocorre a propagação do calor em cada região através das equações de difusão de calor. Após, aplicando as condições de contorno apropriadas, são derivadas as expressões que descrevem as temperaturas na interface Gás-Amostra para as incidências dianteira e traseira de luz. Determinadas as soluções, são feitas aproximações a fim de validar o modelo, retornando ao modelo original para amostras homogêneas, adotando a espessura da camada inicialmente iluminada muito maior em comparação com a outra. São confrontadas simulações experimentais de casos físicos em que as expressões obtidas apresentam dependência com a frequência de modulação do feixe e são responsáveis pela geração do sinal fotoacústico na região do gás. Através da razão entre as amplitudes dos sinais dianteiro e traseiro, ou da diferença de fase, é possível obter propriedades termo-ópticas de cada camada ou ainda propriedades efetivas. O parâmetro efetivo determinado corresponderia ao valor associado a uma amostra homogênea com propriedade equivalente ao sistema heterogêneo. É possível ainda estimar o valor da frequência de corte, determinando assim a espessura média de cada camada.

Abstract

Many physical devices can be approached as a two-layer system and many interesting properties of such are of interest. Heat conduction studies in layered samples are very common in this days, optical absorption and thermal diffusion are among others physical properties of particular interest when one deal with coatings on substrates, with thin or thick films on semiconductors as well as dye diffusion on polymeric films and fungus on modified surfaces and membranes. These are some of good examples of two-layer materials. In this way, the present work proposes to develop an extension of the well known “Two-Beam Phase Lag Method”, but with suitable adjustment for two-layer samples. The model starts with the standard Rosencwaig and Gersho photoacoustic modeling, considering both light incidences, one frontal and another from the back (rear). Expressions for both illumination geometries are derived to the temperature on the interface sample-gas, obtained upon suitable boundary conditions, mainly considering different optical absorption coefficient and thermal diffusivity for each layer. Expressions for the temperature on the interface sample-gas are simulated for some limiting cases and in the limit of one single-layer condition, Rosencwaig and Gersho equation is recovered and it validates the model. Further, simulation are made upon samples properties ranging from typical cases of interest for two layer materials such as for semiconductor, polymeric and ceramic. Simulations were made with the ratio “frontal/rear” amplitudes and for the phase difference between front and rear expressions. The amplitude ratios and phase-lag can be used for deriving effective thermal properties from fitting parameters and also frequency scanning may allow one to find out thickness of the layer. The model is essentially theoretical and experiments should be performed soon in order to validate it for homogeneous sample.

Introdução

Este trabalho apresenta em seus dois primeiros capítulos uma ampla introdução ao modelo de geração de sinal acústico em uma câmara fechada contendo certo tipo de gás. Este sinal é provocado pela absorção de radiação modulada do tipo Beer-Lambert e posterior difusão de calor em uma amostra. Inicialmente é discutida a evolução histórica e os diferentes mecanismos de geração de calor, abordando a identificação de mecanismos de difusão térmica e definição de parâmetros. A equação de difusão unidimensional para a célula fotoacústica é apresentada, sendo resolvida com base no modelo de difusão de calor, inicialmente descrito por Rosencwaig e Gersho (modelo RG). Também são apresentadas extensões deste modelo para o uso em técnicas semelhantes ao modelo padrão, tais como as técnicas de Dois Feixes (T2F) e da Célula Aberta (OPC), no estudo de materiais de uma camada. Como estes dois capítulos tratam de uma revisão de modelos conhecidos, ambos podem ser ignorados pelo leitor já familiarizado com técnicas fotoacústicas e com o modelo padrão R.G.

Sistemas representativos de duas camadas são bastante comuns no nosso dia a dia, tais como dispositivos semicondutores presentes em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, filmes finos em superfícies ou materiais impregnados com corantes. Este fato trouxe a motivação inicial de se propor uma extensão do modelo R.G. para aplicação da Técnica de Dois Feixes (T2F) em sistemas de duas camadas. Esta extensão é apresentada no capítulo III através da solução das equações de difusão térmica e aplicação das condições de contorno apropriadas, derivando assim as expressões que descrevem as temperaturas na interface Gás-Amostra para as incidências dianteira e traseira de luz. Determinadas as soluções, são feitas aproximações a fim de validar o modelo e retornar ao modelo original para amostras homogêneas (modelo RG), tomando-se a espessura da camada inicialmente iluminada muito maior em comparação com a outra. Casos limites para ambas as incidências luminosas são considerados, assim como o caso de absorção superficial, levando a expressões mais simples de serem tratadas de acordo com as propriedades de cada camada da amostra.

No capítulo IV são apresentadas simulações dessas equações para possíveis sistemas físicos de duas camadas, variando-se parâmetros de absorção óptica e de difusão térmica em função da frequência de modulação do feixe incidente. É proposto que a partir do ajuste do modelo teórico seja possível determinar parâmetros que expressem valores de propriedades termo-ópticas de cada camada, assim como propriedades térmicas efetivas da amostra.

Índice

<i>CAPÍTULO I - Aspectos Históricos e Definições de Parâmetros</i>	<i>1</i>
I.1 Introdução Histórica da Ciência Fototérmica	1
I.2 O Efeito Fotoacústico	3
Difusão Térmica	5
Expansão Térmica	5
Flexão Termoelástica	6
Contribuição Fotobárica	6
I.3 O Efeito Fototérmico	7
I.4 Célula Fotoacústica e Parâmetros Fototérmicos	8
Transmitância e Absorbância	10
Vantagens da Espectroscopia Fotoacústica	11
<i>CAPÍTULO II - Teoria do Efeito Fotoacústico</i>	<i>12</i>
II.1 A Equação da Difusão de Calor	12
Produção de Calor na Amostra	14
II.2 Modelo RG para a Difusão Térmica	15
Geração do Sinal Fotoacústico	17
II.3 Perfil de Profundidade	19
II.4 Casos Limites	21
II.5 Técnica dos Dois Feixes	22
Absorção Dianteira	23
Absorção Traseira	23
Absorção Superficial	24
II.6 Célula Fotoacústica Aberta (OPC)	26
<i>CAPÍTULO III - O Modelo de Duas Camadas</i>	<i>29</i>
III.1 Estudos em Amostras de Duas Camadas	29
III.2 Modelo T2F para Amostras de Duas Camadas	33
Incidência Dianteira	34
Incidência Traseira	36
III.3 Casos Limites	38
III.4 Absorção Superficial	43

<i>CAPÍTULO IV - Simulações de Casos Experimentais</i>	44
IV.1 Sistemas de Interesse Físico	44
IV.2 PET x Folha de Alumínio – Influência Óptica (β)	45
IV.3 PET x PET Tingido – Influência Térmica (α)	50
IV.4 Evidência Experimental	54
<i>CONCLUSÃO</i>	57
<i>APÊNDICE I Solução das Equações de Difusão para o Modelo de Duas Camadas</i>	58
A Modelo T2F para Amostras de Duas Camadas	58
A.1 - Incidência Dianteira	59
A.2 - Incidência Traseira	67
<i>APÊNDICE II Solução do Sistema Matricial para os Feixes Dianteiro e Traseiro</i>	74
<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	79

CAPÍTULO I

Aspectos Históricos e Definições de Parâmetros

I.1 – Introdução Histórica da Ciência Fototérmica

Os efeitos chamados de Fototérmicos surgem quando um feixe de luz modulado aquece algum meio material absorvedor e ocorre um processo intermitente de difusão de calor para a vizinhança. Dentre as mais diversas formas de se observar este efeito, a primordial é aquela onde se utiliza o acoplamento de uma coluna de gás, que em geral é o ar entre os meios, e a observação ficou conhecida como *Efeito Fotoacústico*. O efeito fotoacústico foi verificado pela primeira vez em 1880 por Alexandre Graham Bell^[1], quando este trabalhava em seu “fotofone” e percebeu acidentalmente que ao incidir luz solar modulada em um sólido, dentro de uma célula, gerava no ar a sua volta um som audível, que era escutado por meio de um tubo ligado à célula como observado na Figura I.1.

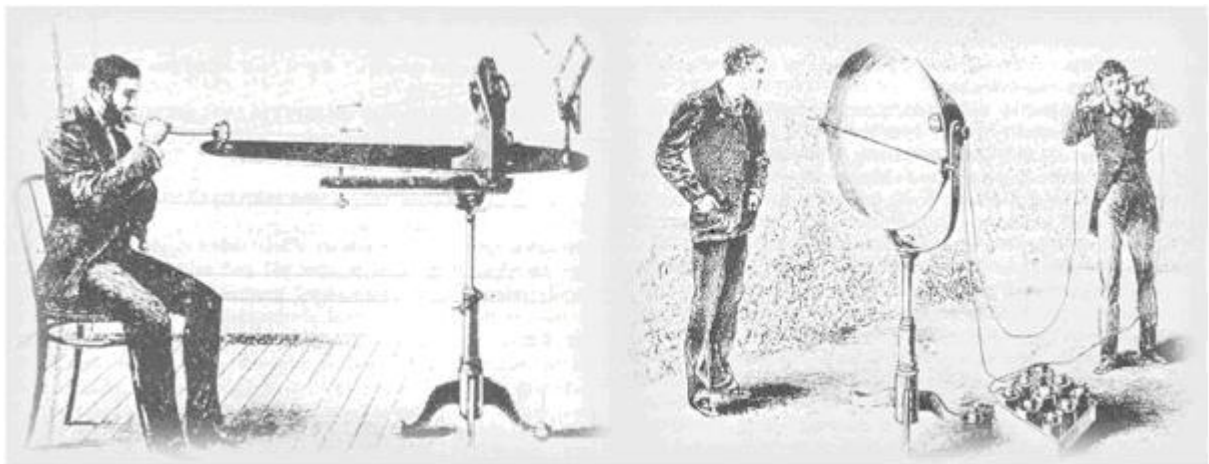


Figura I.1 - Graham Bell e seu “fotofone”^[1].

Em 1881 Bell conclui: “a natureza dos raios que produzem efeitos sonoros em substâncias diferentes depende da natureza das substâncias expostas à radiação, e que os sons são em cada caso devido aos raios do espectro que são absorvidos pelo corpo”. Segundo sua dedução, a intensidade do sinal fotoacústico dependia da quantidade de luz absorvida pelo material na célula e o efeito em sólidos era dependente da absorção da luz. Ainda em 1881, Lord Rayleigh^[2] afirmou: “a fonte do sinal fotoacústico, em discos finos e flexíveis, era da vibração mecânica do disco como consequência do aquecimento desigual do mesmo, quando iluminado periodicamente”, o que estava em total acordo com a explicação de Bell.

A explicação que mais se aproxima da formulação atualmente aceita foi dada por Mecadie e Preece ao afirmar: “o sinal fotoacústico era causado pelo movimento vibratório do gás contido no tubo do fotofone devido ao aquecimento periódico da amostra, principalmente da coluna de ar que estava diretamente em contato com a superfície aquecida”^[3,4].

O sistema de detecção nos experimentos de Graham Bell era o próprio ouvido, o que tornava difícil a obtenção de dados quantitativos, passando a ser mera curiosidade por várias décadas. Com o desenvolvimento do microfone, o efeito voltou a despertar grande interesse e após cinquenta anos essa experiência foi retomada com a construção do “espectrofone”, desenvolvido para o estudo de gases.

Viengrov^[5] (1938) usou o efeito fotoacústico para estudar absorção de luz em gases e obteve estimativas quantitativas, da concentração de misturas gasosas baseadas em magnitude de sinal. No período Pós-Guerra Mundial, o fotofone foi usado para a espectroscopia no infravermelho e para estudos de processos de desexcitação e transferência de energia. Seu uso em espectroscopia perdeu interesse ante ao surgimento de técnicas mais precisas na década de 50, mas foi reavivado com o surgimento de fontes lasers e a evolução dos equipamentos de detecção e amplificação de ondas sonoras.

Na década de 70 Parker^[6] notou que a vibração mecânica da amostra é em geral desprezível face ao efeito térmico: o sinal gerado era então um sinal fotoacústico significativo. A partir deste conceito, Rosencwaig e Gersho^[7,8] propuseram um modelo padrão de célula fotoacústica usada para obter espectros de amostras sólidas e líquidas fortemente absorvedoras. Toda a teoria que descreve o fenômeno foi desenvolvida e através dos experimentos demonstraram que o mecanismo básico responsável pelo surgimento do sinal fotoacústico era o fluxo periódico de calor entre a superfície da amostra e o gás contido na célula fotoacústica.

Através de um método espectroscópico (PAS – Espectroscopia Fotoacústica) e microscópico (PAM – Microscopia Fotoacústica), o efeito passou a ser estudado sistematicamente em todo tipo de amostras a partir do modelo RG, a fim de se obter informações sobre propriedades térmicas e ópticas de materiais.

A Ciência Fototérmica engloba um extenso conjunto de técnicas e fenômenos utilizados para a determinação das propriedades ópticas e térmicas de materiais. O princípio básico destas técnicas é a conversão da energia luminosa em calor. Embora existam várias técnicas fototérmicas, cada uma delas apresenta uma característica própria, obtendo-se assim uma técnica mais adequada pela sensibilidade em relação à propriedade particular que se deseja obter. É possível assim afirmarmos que a Ciência Fototérmica é relativamente jovem, atuante e principalmente multidisciplinar, o que confere a ela uma versatilidade no estudo de propriedades ópticas, térmicas e espectroscópicas de materiais em geral, aliada ao fato de sua aplicação ser de caráter não-destrutivo.

I.2 - O Efeito Fotoacústico

O efeito fotoacústico é verificado quando uma luz modulada incide numa amostra dentro de uma célula fechada contendo um gás (geralmente ar). Esta radiação, ao ser absorvida pela amostra, gera uma excitação nos seus níveis internos de energia, que ao decaírem de forma não radiativa, causam um aquecimento periódico. Através de algum mecanismo particular ou da combinação de vários, o aquecimento periódico da amostra, quando transferido ao gás, gera uma onda de pressão e o sinal fotoacústico resultará da pressão detectada através de um microfone acoplado à célula.

A técnica fotoacústica se caracteriza pela obtenção de espectros de absorção óptica de um sinal acústico, estudando a interação de uma radiação modulada, de comprimento de onda conhecido, com a matéria através do efeito fotoacústico.

A radiação eletromagnética incidente sobre a amostra não é absorvida totalmente. A parte que não for absorvida não provocará efeitos térmicos na região do gás. Da parte que é absorvida, uma fração interage imediatamente com as moléculas da superfície do material e a restante é absorvida gradativamente à medida que penetra na amostra, interagindo com camadas moleculares cada vez mais profundas, provocando uma diminuição na intensidade

luminosa. Esse enfraquecimento do feixe obedece a uma lei de decaimento exponencial (Lei de Beer) e a distância de penetração do feixe na amostra até que sua intensidade inicial se reduza ao valor de $1/e$ caracteriza a absorção óptica do material. O caráter óptico da amostra é especificado pelo parâmetro que mede essa absorção óptica “ β ” e é denominado de “comprimento de absorção óptica”^[7,8]. A Figura I.2 mostra a caracterização da amostra pela distância l_β .

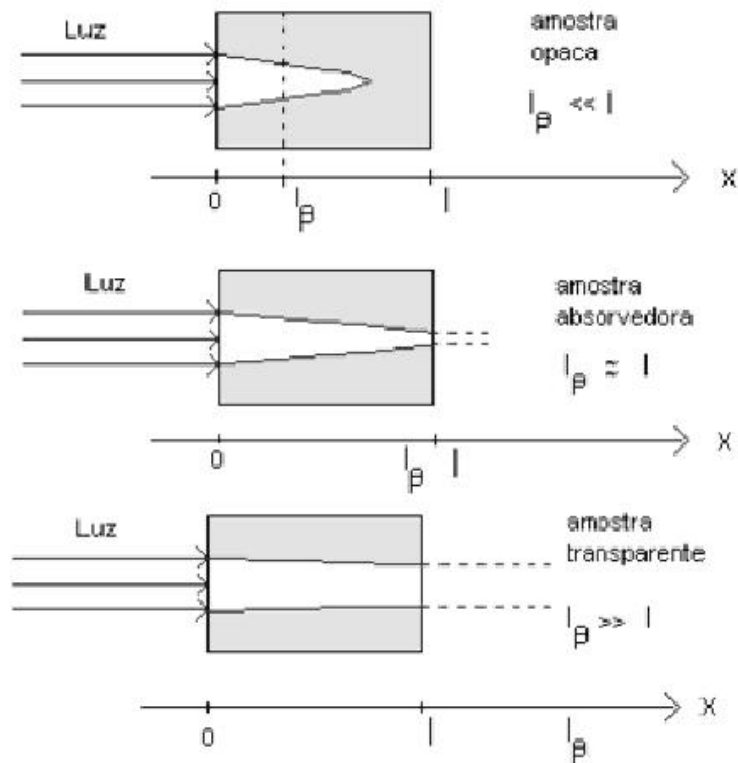


Figura I.2 - Absorção óptica, que é determinada pela distância l_β que a luz penetra na amostra.

Do ponto de vista microscópico, a parte da radiação eletromagnética que é absorvida excita um estado eletrônico da molécula (no caso da luz visível ou ultravioleta) ou vibracional (no caso da luz infravermelha). O elétron excitado é promovido a níveis mais elevados de energia, excitando toda a molécula. Os estados excitados de um átomo são estados com tempo de vida curto, sendo que em tempos da ordem de 10 nanossegundos (10^{-9} s) o elétron retorna ao estado fundamental ocorrendo, então, a desexcitação da molécula ou átomo como um todo, liberando energia absorvida. O processo de decaimento térmico, onde uma grande parcela da energia absorvida é transferida para estados vibracionais das moléculas, eleva a temperatura em um ponto da amostra, a não ser que ocorra um processo não térmico, radiação fotoquímica estimulada, ou um novo fóton seja emitido (luminescência).

Ocorrem em cada ponto da amostra, então, dois processos de transferência da energia térmica. Primeiramente a difusão térmica, ou seja, há uma transmissão dissipativa de calor para o resto do material por condução térmica. Por outro lado, ocorre a geração de ondas elásticas através do fenômeno de expansão térmica e a excitação térmica não homogênea da amostra, que se propagam de maneira não dissipativa para o resto da mesma.

As ondas acústicas, produzidas através de pulsos de calor ocorridos na amostra, são geradas por basicamente quatro diferentes mecanismos:

i) Difusão Térmica

A incidência de uma radiação modulada na amostra produz o calor periódico local, que se difunde através do material gerando uma onda térmica e se propaga até atingir a interface amostra-gás Figura I.3^[7]. A fina camada de gás que está em contato com a amostra se aquecerá e passará a se expandir e contrair periodicamente, gerando uma onda de pressão no interior de uma câmara fechada. O sinal fotoacústico resultará da variação de pressão detectada por um microfone acoplado ao sistema.



Figura I.3 - Difusão térmica.

ii) Expansão Térmica

O aquecimento causado pela incidência de luz modulada faz neste mecanismo com que a amostra funcione como um pistão vibratório, iniciando ela mesma um processo de expansão e contração e originando a onda acústica no gás Figura I.4.

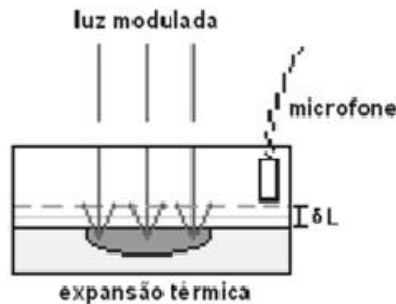


Figura I.4 - Expansão térmica.

iii) Flexão Termoelástica

Quando a absorção de radiação na amostra gera um gradiente de temperatura perpendicular a seu plano ocorre esse tipo de mecanismo. Já que a intensidade da radiação decresce exponencialmente com a profundidade de penetração no material, a absorção de radiação será maior na superfície, ocorrendo assim um gradiente de temperatura, fazendo com que os planos de diferentes profundidades sofram diferentes dilatações térmicas. A superfície da amostra irá flexionar periodicamente, uma vez que suas bordas estão fixas, gerando uma onda de pressão no gás e conseqüentemente o sinal fotoacústico Figura I.5.

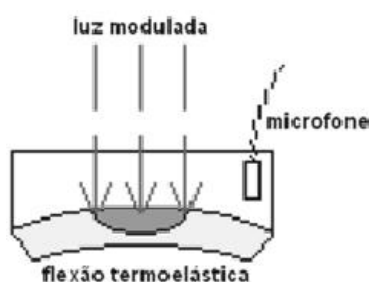


Figura I.5 - Flexão termoelástica.

iv) Contribuição Fotobárica

A contribuição Fotobárica consiste na liberação de gás ou bolhas da amostra como, por exemplo, em folhas de plantas que liberam oxigênio quando realizam fotossíntese, ou em amostras porosas contendo vapores ou líquidos em seu interior, que dissolvem quando aquecida Figura I.6.

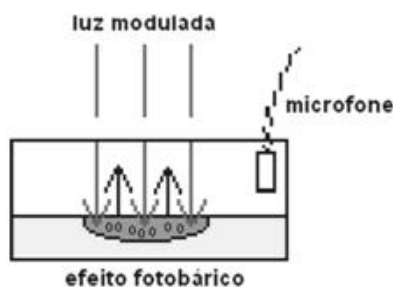


Figura I.6 - Contribuição fotobárica.

Logo, fisicamente, o aquecimento da amostra após incidência de radiação modulada depende não apenas da quantidade de calor que é gerado na amostra (coeficiente de absorção óptica “ β ” da amostra) assim como da eficiência de conversão de luz em calor (conversão fototérmica), mas depende também de como esse calor se difunde pelo material (difusão térmica). Então, através de técnicas fotoacústicas podem-se realizar estudos espectroscópicos,

pois há a dependência do sinal fotoacústico com o coeficiente de absorção óptica e a mesma pode também ser utilizada na obtenção de informações relacionadas aos processos de decaimento não térmicos.

O fato de o sinal fotoacústico depender de como o calor se difunde através do material permite realizar não só a caracterização térmica da amostra (medidas de difusividade, condutividade e expansão térmicas), como também permite fazer mapeamento do comportamento térmico de amostras, pois a geração de ondas térmicas, devido à absorção de pulsos de energia, pode sofrer reflexão e espalhamento ao encontrar defeitos ou impurezas dentro da amostra, afetando o sinal detectado. A conversão fotoacústica depende de como o calor gerado na amostra é trocado com sua vizinhança e isso permite determinar flutuações de temperatura e pressão no meio circunvizinho, calcular parâmetros térmicos, etc.

I.3 - O Efeito Fototérmico

A absorção de energia luminosa modulada ou de um feixe energético em um material, gera aquecimento, causando os efeitos fototérmicos. Vários processos de decaimento podem ocorrer após a absorção. Os processos de decaimento não-térmicos (fluorescência, fosforescência, fotoquímica, fotovoltaico, etc) podem contribuir para a geração de calor, de tal forma que as contribuições térmicas e não térmicas se somam produzindo calor na amostra Figura I.7.

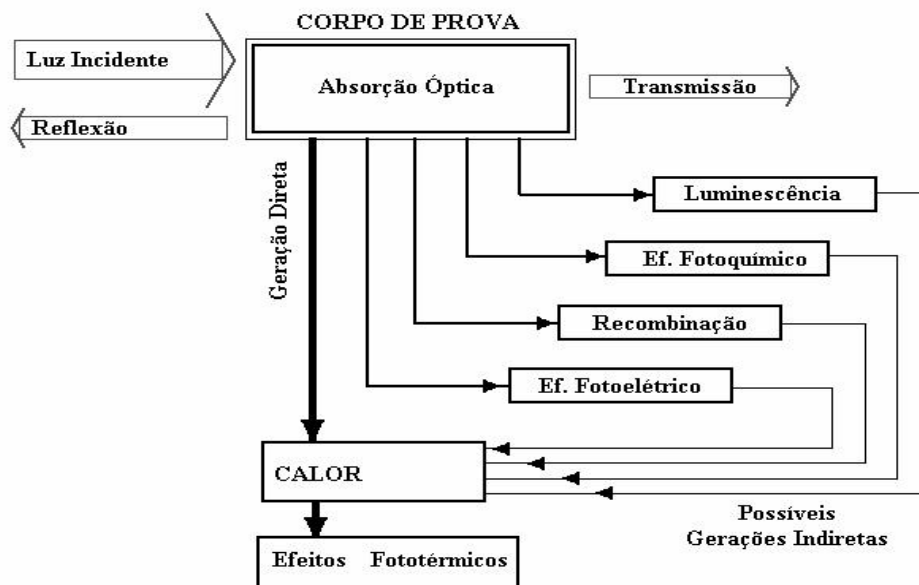


Figura I.7 - Processos de decaimento para a geração de calor na amostra.

A flutuação de temperatura, resultado final do aquecimento fototérmico, pode ser detectada por transdutores específicos, gerando um sinal fototérmico ou um sinal fotoacústico. O aquecimento fototérmico modulado pode resultar em muitos efeitos distintos na amostra e a forma de detecção está vinculada aos mecanismos de decaimento. Alguns desses efeitos são mostrados na Figura I.8:

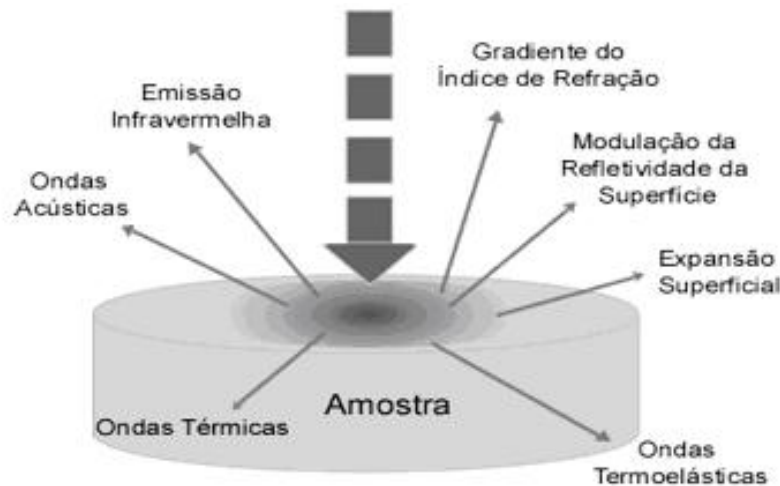


Figura I.8 - Fenômeno fototérmico devido à absorção superficial através de fonte de luz modulada.

Cada um desses efeitos gera uma ou mais técnicas de detecção fototérmica. As técnicas de detecção são separadas em dois conjuntos: técnicas em que o sistema de detecção está em contato direto com a amostra, como é o caso da fotoacústica, da piezelétrica e fotopiroelétrica; e técnicas em que o sistema de detecção não está em contato direto com a amostra, como é o caso das técnicas por deflexão de feixe (efeito miragem), efeito de lente térmica, espectroscopia de microondas, radiometria fototérmica IV, deslocamento superficial fototérmico, opto refletância modulada, etc.

I.4 - Célula Fotoacústica e Parâmetros Fototérmicos

O sinal fotoacústico pode ser gerado por vários mecanismos como visto na Sessão I.2. A principal base de geração do sinal fotoacústico é a expansão e contração da estreita camada de gás adjacente à superfície aquecida da amostra, quando esta absorve luz modulada. Essa camada fronteira do gás se expande e se contrai periodicamente com o calor, provocando

ondas de pressão (ondas acústicas) que se propagam pelo gás até atingirem um microfone sensível localizado em uma das paredes laterais da célula, convertendo as variações de pressão em sinal fotoacústico. Devido ao seu caráter modulado, essa variação de pressão é encarada como um pistão vibratório.

A configuração unidimensional padrão da célula fotoacústica é visualizada na Figura I.9. Este modelo padrão foi inicialmente proposto por Rosencwaig e Gersho procurando descrever quantitativamente o sinal PA (modelo RG) em amostras sólidas e é conhecido por “modelo de pistão térmico”. Ele consiste de uma amostra sólida colocada dentro de uma pequena célula cheia de gás (ar) a uma distância “ l_g ” de uma janela de vedação transparente, por onde se incide um feixe de luz modulada. Admite-se que o gás não absorve energia da radiação que emerge da janela e que atinge a amostra.

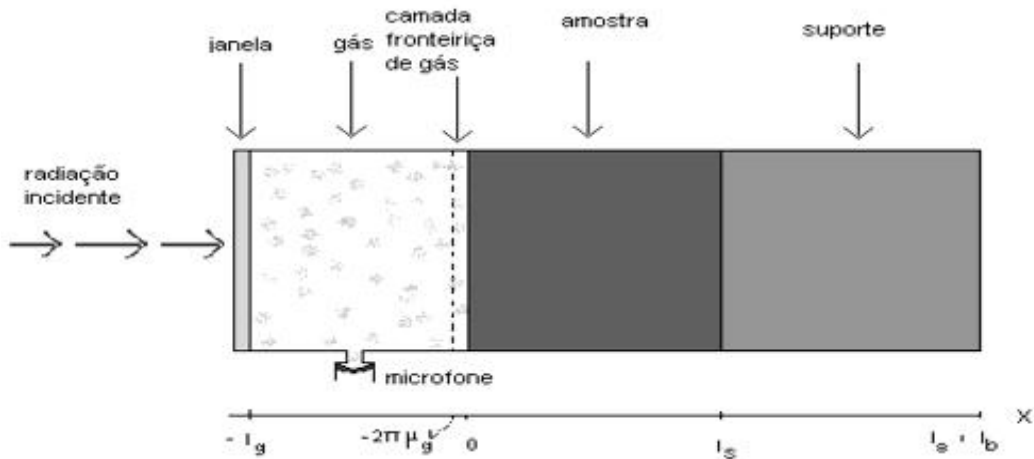


Figura I.9 - Configuração unidimensional para a célula fotoacústica.

Com o aumento da frequência de modulação, a intensidade do sinal fotoacústico decresce, dificultando a espectroscopia em altas frequências. No entanto, pode-se trabalhar em uma frequência típica em que ocorre uma ressonância do som (ressonância de Helmholtz) dentro do volume do gás contido na célula, amplificando intensamente o sinal fotoacústico, porém dificultando sua análise via dependência com a frequência, o que facilita na identificação pelo mecanismo de geração.

No modelo de difusão RG^[7,8], assume-se que o gás e o suporte da amostra não sejam fontes absorvedoras e geradoras de calor. Para facilitarmos o entendimento das equações existentes neste trabalho, definimos alguns parâmetros físicos conforme a Tabela I.1:

Parâmetros	Denominação	Unidade
l_i	Espessura	cm
k_i	Condutividade Térmica	W / cm K
ρ_i	Densidade de Massa	g / cm ³
c_i	Calor Específico	J / g K
$\alpha_i = k_i / \rho_i c_i$	Difusividade Térmica	cm ² / s
$a_i = (\omega / 2\alpha_i)^{1/2}$	Coeficiente de Difusão Térmica	cm ⁻¹
$\mu_i = 1 / a_i$	Comprimento de Difusão Térmica	cm
$\sigma_i = (1 + j) \cdot a_i$	Coeficiente Complexo de Difusão Térmica	cm ⁻¹
β	Coeficiente de Absorção Óptica	cm ⁻¹
l_β	Comprimento de Absorção Óptica	cm
η	Eficiência de Conversão de Luz em Calor	adimensional
$e_i = (k_i \rho_i c_i)^{1/2}$	Efusividade	W s ^{1/2} / cm ² K
R_i	Coeficiente de Reflexão	adimensional
T_i	Coeficiente de Transmitância	adimensional
$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$	Frequência de Modulação	rad/s ou Hz
$j = \sqrt{-1}$	Unidade Imaginária	adimensional

Tabela I.1 – Parâmetros fototérmicos. O subscrito “i” designa o meio considerado.

Transmitância e Absorbância

Quando a luz passa através da amostra, a quantidade de luz absorvida é a diferença entre a radiação incidente (I_0) e a radiação transmitida (I). A quantidade de luz absorvida também é expressa como transmitância e absorbância. A transmitância é dada usualmente em termos de uma fração de um ou como uma porcentagem definida como:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

A absorbância é definida como:

$$A = -\log(T)$$

e nela está contido o fator principal de geração de calor no meio, o coeficiente de absorção óptico β , que é função do comprimento de onda λ da luz incidente na amostra. A relação entre a absorbância e o coeficiente de absorção óptico será detalhada no capítulo seguinte.

Vantagens da Espectroscopia Fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica (PAS) tem se tornado uma técnica extremamente útil em todos os segmentos das ciências, tanto teórico quanto experimental.

No caso de amostras com absorção do tipo Lei de Beer, encontra-se que o sinal fotoacústico é proporcional ao coeficiente de absorção óptica β , tanto no caso de amostras transparentes ($l < l_\beta$), quanto para amostras opacas ($l > l_\beta$), neste último caso desde que a frequência de modulação seja alta o suficiente para satisfazer $\mu_s < l_\beta$, onde μ_s é o comprimento de difusão térmica da amostra. Este parâmetro é definido como sendo o ponto da amostra onde a magnitude da oscilação térmica se atenua a $\frac{1}{e}$.

Assim, o efeito fotoacústico pode ser usado na obtenção de espectros de absorção óptica de materiais transparentes e opacos. A PAS apresenta vantagens sobre a espectroscopia óptica convencional (de transmissão, reflexão e espalhamento), destacando-se:

- i) Em qualquer tipo de material (sólido, semi-sólido ou amorfo) um espectro similar ao de absorção óptica pode ser avaliado;
- ii) A luz espalhada no material não representa qualquer dificuldade, pois somente a luz absorvida será convertida em calor;
- iii) A quantidade de amostra necessária para medir um espectro é mínima, da ordem de miligramas;
- iv) Trata-se de uma técnica não-destrutiva, pois não necessita de preparo especial;
- v) É possível a obtenção de espectros de amostras opticamente opacas e transparentes;
- vi) Fazendo uma varredura de frequência na amostra é possível analisar seu perfil de profundidade;
- vii) Pode-se tirar informações tanto pela intensidade quanto pela fase do sinal fotoacústico;
- viii) Aplica-se a uma larga faixa do espectro eletromagnético, desde o UV até região de microondas usando-se sempre o mesmo detector.

CAPÍTULO II

Teoria do Efeito Fotoacústico

II.1 – A Equação da Difusão de Calor

Considerando um elemento de volume $dV = Adx$, o qual é atravessado por um fluxo de calor Φ definido como a quantidade de calor que atravessa uma superfície perpendicular ao fluxo por unidade de tempo, como ilustrado na Figura II.1.

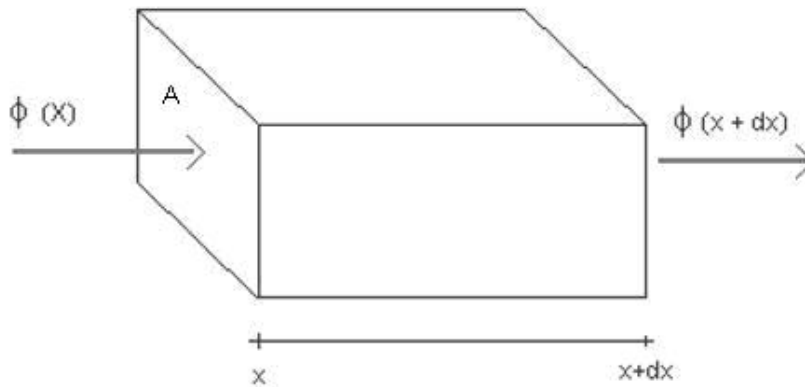


Figura II.1 - Fluxo de calor sobre um elemento de volume dV .

$$d\Phi(x) = [\Phi(x) - \Phi(x + dx)].dA \Rightarrow d\Phi(x) = \frac{[\Phi(x) - \Phi(x + dx)].(dA.dx)}{dx}$$

$$\Rightarrow d\Phi(x) = \frac{-\partial\Phi(x)}{\partial x}.dV \quad [\text{II.1}]$$

Segundo a lei de Fourier para a condução térmica, Φ está relacionado com a temperatura da seguinte forma:

$$\Phi(\vec{r}) = -k \cdot \nabla T(\vec{r}, t) \quad [\text{II.2}]$$

onde k é a condutividade térmica e $T(\vec{r}, t)$ é a temperatura. O sinal negativo aparece porque o fluxo de calor acontece em sentido contrário ao gradiente de temperatura, fluindo da temperatura mais alta para a temperatura mais baixa.

O elemento de volume dV sofre uma variação temporal na quantidade de calor nele depositada devido ao gradiente de temperatura. A variação temporal da quantidade de calor $\frac{\partial Q}{\partial t}$ é dada pelo fluxo que entra e sai do volume, o que elevará a temperatura neste volume, e a forma desta variação temporal será dada pela Lei da Calorimetria:

$$d\Phi(x) = \rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot (dV) \quad [\text{II.3}]$$

onde ρ é a densidade de massa e c é o calor específico. Para que todo o volume esteja sob a mesma temperatura $T(x, t)$ admite-se que dV seja suficientemente pequeno.

Inicialmente iremos adotar o modelo de difusão onde a condução de calor ocorra apenas na direção x (caso unidimensional). Considerando que haja uma fonte geradora de calor $F(x, t)$, ao se igualar as expressões [II.1] e [II.3], visto que o fluxo de calor na primeira expressão é dado pela lei de Fourier para a condução térmica, nos levará a:

$$\begin{aligned} d\Phi(x) &= \left[k \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + F(x, t) \right] \cdot dV = \left[\rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \right] \cdot dV \\ \Rightarrow \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{\rho \cdot c}{k} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} &= -\frac{F(x, t)}{k} \\ \Rightarrow \boxed{\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{F(x, t)}{k}} & \quad [\text{II.4}] \end{aligned}$$

onde $\alpha = \frac{k}{\rho \cdot c}$ é a difusividade térmica e a fonte de calor será dada por

$F(x, t) = -\eta \cdot \frac{\partial I(x, t)}{\partial x}$, sendo η o parâmetro que mede a eficiência da conversão de radiação luminosa em calor.

Produção de Calor na Amostra

Assumindo que o calor produzido pela amostra é gerado por uma fonte de luz monocromática com comprimento de onda λ , que a incide com intensidade $I(x,t)$ dada pela Lei de absorção de Beer-Lambert^[7,8]:

$$\beta \cdot \Delta x = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$$
$$\Rightarrow \boxed{I = I_0 \cdot e^{-\beta(\lambda) \cdot \Delta x}} \quad [\text{II.5}]$$

na qual “ β ” representa o coeficiente de absorção óptico (cm^{-1}) para o comprimento de onda λ e I_0 representa a intensidade da radiação incidente ($\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$). É necessário observar que a lei de Beer se difere da absorbância a menos de um fator multiplicativo, já que este último se define através do logaritmo na base 10.

Se a luz que chega à amostra de forma pulsada com modulação ω , a intensidade luminosa dependerá também da evolução temporal da frequência de modulação do pulso de luz. Adotando condições de contorno apropriadas para a função periódica da modulação, onde neste caso T representa o período de modulação da luz incidente, obtemos:

$$I(x = x_0, t) = c_1 \cdot \cos(\omega \cdot t) + c_2$$
$$\text{Condições de contorno: } \begin{cases} I(0,0) = I_0 \\ I(0, T/2) = 0 \end{cases} \quad ; \omega = \frac{2\pi}{T}$$
$$\Rightarrow I(x_0, t) = \frac{I_0}{2} \cdot [1 + e^{i\omega t}] \quad [\text{II.6}]$$

ou de uma forma geral

$$\Rightarrow \boxed{I(x'', t) = I(x', t) \cdot e^{-\beta \cdot (x - x_0)}} \quad [\text{II.7}]$$

II.2 – Modelo RG para a Difusão Térmica

Rosencwaig e Gersho desenvolveram um modelo unidimensional (RG) baseado na condução de calor da amostra para o gás para explicar o efeito fotoacústico em sólidos^[7,8]. A configuração unidimensional padrão é visualizada na Figura II.2. A luz, modulada a uma frequência $\omega = 2\pi \cdot f$ e comprimento de onda λ , incide na amostra de espessura l_s após passar por uma câmara de espessura l_g contendo gás não-absorvedor (em geral o ar). Na parte de trás da amostra encontra-se um suporte de espessura l_b . A câmara de gás é vedada por uma janela de quartzo (transparente e não-absorvedora à radiação incidente) e para detectar as variações de pressão no gás existe um microfone acoplado a esta câmara.

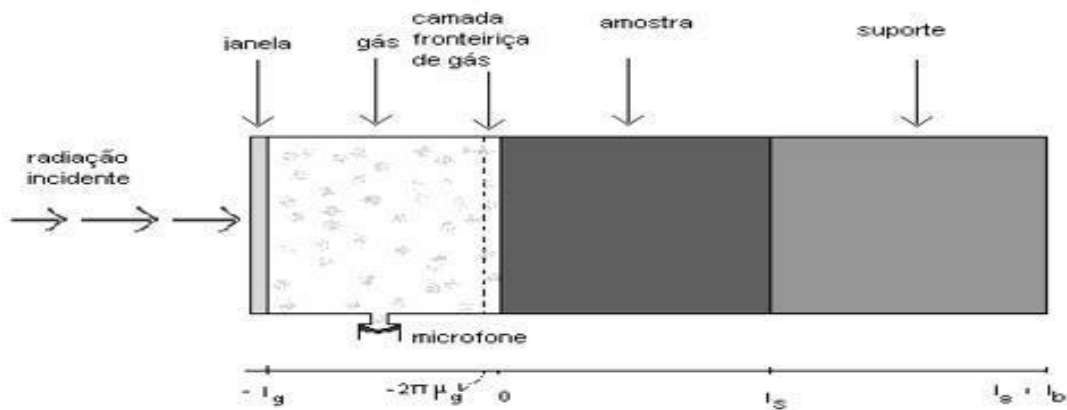


Figura II.2 - Configuração unidimensional do modelo RG.

No modelo RG, a expressão para a variação de pressão na câmara fotoacústica é, conseqüentemente, a expressão para o sinal fotoacústico. Isto decorre da aplicação da equação de difusão térmica ao meio analisado para uma dada fonte de calor. Neste modelo, o sistema de equações diferenciais acopladas para cada meio é escrito na forma:

$$\text{Gás: } \frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \cdot \frac{\partial T_g}{\partial t} = 0 \quad ; -l_g \leq x \leq 0 \quad \text{[II.8]}$$

$$\text{Amostra: } \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \cdot \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\eta_s}{k_s} \left[\frac{I_0}{2} \cdot (1 + e^{i\omega t}) \cdot (-\beta_s) \cdot e^{-\beta_s \cdot x} \right] ; 0 \leq x \leq l_s \quad \text{[II.9]}$$

$$\text{Suporte: } \frac{\partial^2 T_b}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \cdot \frac{\partial T_b}{\partial t} = 0 \quad ; l_s \leq x \leq l_s + l_b \quad \text{[II.10]}$$

Nas equações [II.8] e [II.10] não aparece o termo $F(x,t)$, pois o modelo RG considera que não há absorção da radiação incidente pelo gás nem pelo suporte, não havendo, então, geração de calor nesses meios.

No caso que está sendo considerado, somente a parte real das soluções é de nosso interesse e representa a temperatura na célula relativa à temperatura ambiente como uma função da posição e do tempo $T(x,t)$. A absorção de luz e a flutuação térmica têm uma dependência temporal de acordo com a parte real de $e^{j\omega t}$, logo com a parte real da solução de $T(x,t)$.

A flutuação espacial da temperatura no gás é fortemente atenuada, tendendo a zero rapidamente com o aumento da distância x (relativa à superfície aquecida da amostra), de tal forma que a uma distância igual a $2\pi\mu_g$ (comprimento de onda térmica no gás) a flutuação de temperatura é praticamente inexistente.

O modelo RG propõe que somente uma fina camada de gás de espessura $2\pi\mu_g$ ($\approx 0,1\text{cm}$, para $\omega/2\pi = 100\text{Hz}$) adjacente à superfície aquecida da amostra responde às flutuações periódicas de temperatura, agindo então como se fosse um pistão acústico sobre o restante do gás na câmara. É necessário conhecer a distribuição de temperatura no gás para se calcular a expansão térmica da camada fronteira de gás e conseqüentemente a variação de pressão desejada.

Para uma amostra termicamente fina a onda térmica originada numa de suas faces atinge a outra sem sofrer atenuação, enquanto que numa amostra termicamente grossa, uma onda térmica gerada numa de suas faces tem sua amplitude significativamente atenuada ao atingir a outra face.

Resolvendo-se o sistema de equações de difusão para os três meios (gás, amostra e suporte) e aplicando as condições de contorno apropriadas para os meios adjacentes m e n , assim como as condições de regularidades para as regiões do gás e do suporte:

$$T_m = T_n \quad (\text{igualdade de temperatura nas interfaces}) \quad [\text{II.11}]$$

$$k_m \frac{d}{dx} T_m = k_n \frac{d}{dx} T_n \quad (\text{continuidade do fluxo de calor nas interfaces})$$

$$T_g(-\infty, t) = 0 \quad (\text{regularidade da temperatura do gás}) \quad [\text{II.12}]$$

$$T_b(\infty, t) = 0 \quad (\text{regularidade da temperatura do suporte})$$

obtemos a equação geral da temperatura na interface amostra-gás ($x=0$).

$$T_s(0) = \frac{\beta I_0}{2k_s[\beta_s^2 - \sigma_s^2]} \left(\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right) \quad [\text{II.13}]$$

$$\text{em que:} \quad b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s} \quad g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s} \quad r = (1-j) \frac{\beta}{2a_s}$$

Geração do Sinal Fotoacústico

Assumindo que a coluna de gás na câmara responde às ações do pistão de forma adiabática, a pressão exercida pela onda acústica dentro da célula, devido ao movimento periódico do pistão, pode ser calculada a partir da lei do gás adiabático. Considera-se que somente oscilações dentro da espessura $2\pi\mu_g$ do gás contribuam para o sinal e que o gás seja supostamente ideal e esteja sob pressão constante.

A principal fonte de sinal acústico é a flutuação térmica periódica do gás que circunda a amostra e é dada por:

$$T_g(x, t) = T_s(0) \cdot e^{-\sigma_g |x|} e^{j\omega t} \quad [\text{II.14}]$$

A média espacial da temperatura dentro desta camada pode ser determinada por:

$$\psi(x, t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} T_g(x, t) dx \quad [\text{II.15}]$$

Substituindo [II.14] em [II.15] e usando a aproximação $\exp(-2\pi) \ll 1$, encontramos:

$$\psi(t) \cong \left(\frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \right) T_s(0) e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad [\text{II.16}]$$

Usando a lei do gás ideal pode-se estimar o deslocamento do pistão de gás para o aquecimento periódico.

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\psi(t)}{T_0} \Rightarrow \delta x(t) = \frac{T_s(0)\mu_g}{\sqrt{2T_0}} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad [\text{II.17}]$$

onde T_0 é a temperatura média na amostra.

Assumindo a condição:

$$PV^\gamma = cte \quad (\text{lei do gás adiabático})$$

e tomando sua derivada, lembrando que trata-se de um modelo unidimensional, obtemos

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{l_g} \delta x(t) \quad [\text{II.18}]$$

Substituindo [II.17] em [II.18], temos:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 T_s(0)\mu_g}{T_0 l_g \sqrt{2}} \cdot e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad [\text{II.19}]$$

A equação [II.19] mostra que o sinal fotoacústico aumenta com a diminuição do comprimento da coluna de gás (l_g) e com a redução da temperatura T_0 . O movimento do pistão gera uma defasagem adicional de $\pi/4$ e esse efeito se propaga quase instantaneamente para o microfone.

Para o caso geral em que a coluna de gás é termicamente grossa ($l_g > 2\pi\mu_g$), ocorre alteração na contribuição do gás na dependência do sinal fotoacústico com a frequência, tornando-se aproximadamente nula. O sinal máximo é para $l_g \approx \mu_g$. Com a diminuição da coluna do gás, para $l_g < 2\pi\mu_g$, a defasagem de $\pi/4$ diminui progressivamente.

Dessa maneira se evidencia a existência de uma relação direta entre o sinal acústico e a intensidade de luz absorvida pela amostra. Tomando $Q = \frac{\gamma P_0 T_s(0)\mu_g}{T_0 l_g \sqrt{2}}$, o sinal

fotoacústico $\tilde{S}_f = \tilde{Q} \cdot e^{-j\frac{\pi}{4}}$ é tomado como sendo a componente não temporal da variação

de pressão, contendo uma intensidade $S_f = \|\tilde{S}_f\|$ e uma fase ($\Phi_f = \tan^{-1} \left[\frac{\text{Im}(\tilde{S}_f)}{\text{Re}(\tilde{S}_f)} \right]$) podendo ser representado como um fasor no plano complexo. Logo:

$$\delta P(t) = \tilde{S}_f e^{j\omega t} \quad \text{[II.20]}$$

em que: $\tilde{S}_f = S_f e^{j\Phi_f}$ [II.21]

Portanto, das equações [II.20] e [II.21], tem-se a equação geral para o sinal na célula fotoacústica:

$$\tilde{S}_f = \frac{\gamma P_0 T_s(0) \mu_g}{T_0 l_g \sqrt{2}} e^{-j\frac{\pi}{4}} \quad \text{[II.22]}$$

e $T_s(0) = |T_s(0)| e^{j\varphi}$ [II.23]

$$\Rightarrow \tilde{S}_f = \frac{\gamma P_0 |T_s(0)| \mu_g}{T_0 l_g \sqrt{2}} e^{j\phi}; \quad \phi = \varphi - \frac{\pi}{4} \quad \text{[II.24]}$$

e assim, o gás sofre uma variação de pressão

$$\boxed{\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 T_s(0)}{l_g a_g T_0 \sqrt{2}} \cdot e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})}} \quad \text{[II.25]}$$

em que $\gamma = c_p/c_v$ é a razão entre os calores específico a pressão e volume constantes, T_0 é a temperatura média na superfície da amostra e P_0 é a pressão ambiente.

Quando o mecanismo de difusão térmica é predominante na geração do sinal fotoacústico, a equação [II.25] fornece a expressão geral para a variação de pressão dentro da câmara fotoacústica.

II.3 – Perfil de Profundidade

A difusão térmica em um dado material é afetada pelo grau de cristalinidade e imperfeições na sua estrutura (defeitos do tipo; impureza; vazios; rachadura; irregularidades)^[9].

A grandeza física medida no processo de difusão térmica é a difusividade térmica α (cm^2/s),

que mede a taxa de variação com que o calor se propaga num meio, caracterizando fisicamente este meio, pois para cada material ela é única^[10,11].

Um outro parâmetro relacionado com a difusão térmica é a *condutividade térmica*, que descreve processos estacionários, dando o fluxo de calor em função do gradiente de temperatura experimentado pelo material^[12].

A difusão de calor para um ponto da amostra, de acordo com a frequência de modulação da luz, $f = \omega / 2\pi$, será na forma de ciclos.

Somente os pontos da amostra dentro do comprimento da absorção óptica, l_β , geram calor, sendo que a análise dessa transmissão periódica de calor é feita pelo comprimento de difusão térmica $\mu_i = (2\alpha_i / \omega)^{1/2}$. Este parâmetro é definido como sendo o ponto da amostra onde a magnitude da oscilação térmica se atenua a $1/e$. A Figura II.3 esquematiza os diferentes comprimentos de difusão térmica em função de distintas frequências de modulação da radiação luminosa.

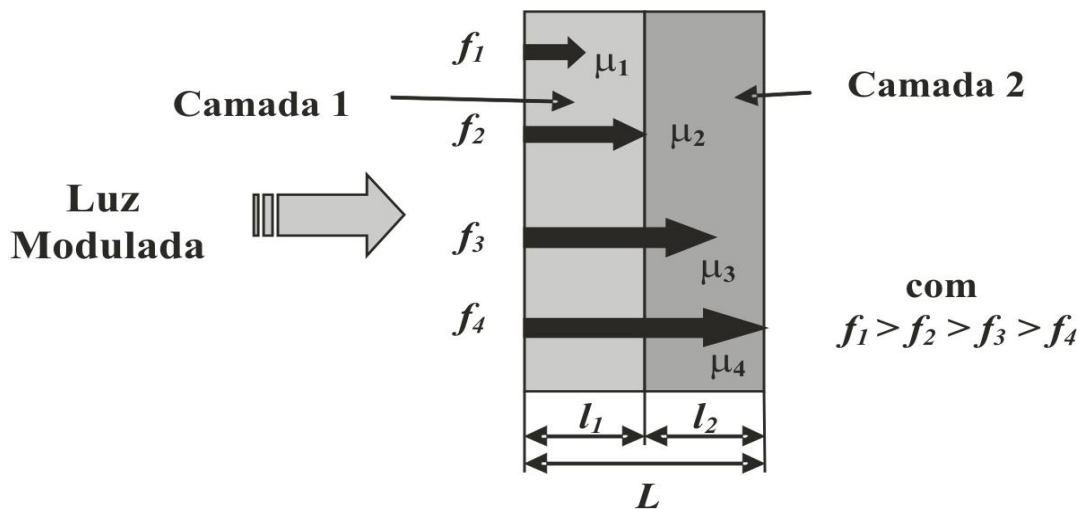


Figura II.3 – Perfil de profundidade por variação de frequência

O parâmetro óptico, l_β , caracteriza a amostra em termos de três casos:

- ✓ $l_\beta \ll l_s$ para amostras opacas
- ✓ $l_\beta \approx l_s$ para amostras absorvedoras
- ✓ $l_\beta \gg l_s$ para amostras transparentes, com baixa absorção.

O parâmetro térmico, μ_s , classifica as amostras em duas categorias de espessura térmica.

- ✓ $\mu_s \ll l_s$ amostra termicamente grossa
- ✓ $\mu_s \gg l_s$ amostra termicamente fina

Mesmo uma amostra opaca pode ter seu espectro resolvido, desde que $\mu_s < l_\beta$. Em caso contrário a amostra se diz saturada, o que indica que toda luz absorvida gera sinal acústico. A saturação pode ser contornada diminuindo as dimensões da amostra (deixando de ser opaca), ou aumentando a frequência de modulação (a fim de reduzir μ_s).

Com o aumento da frequência é possível selecionar o sinal de camadas cada vez mais superficiais e devido à dependência do comprimento de difusão μ_s com a frequência de modulação, é possível efetuar um perfil de profundidade no material. Se a amostra tiver duas camadas com espectros distintos, é possível variando ω , obter o espectro composto e o espectro isolado da camada superior, no entanto o espectro isolado da camada inferior não é possível^[13-16].

Uma amostra será termicamente grossa quando $l \gg \mu_s$ (convenciona-se que $l > 2\pi\mu_s$), assim as propriedades térmicas do suporte não interferem no sinal fotoacústico. Uma amostra será termicamente fina quando $l \ll \mu_s$, de modo que a atenuação da oscilação térmica é desprezível para o calor gerado em qualquer ponto da amostra. Portanto, essa dependência de μ_i com f possibilita a variação de μ_s quando se faz variar a frequência. Logo, uma amostra pode passar de termicamente fina para termicamente grossa apenas aumentando a frequência de modulação.

A frequência na qual ocorre a transição entre a amostra termicamente fina para a amostra termicamente grossa, denomina-se frequência de corte (ou frequência característica).

$$f_c = \frac{\alpha}{\pi l_s^2} \quad \text{[II.26]}$$

Devido à relação direta de f_c com a espessura, pode-se escolher convenientemente a região de espessura térmica pela faixa de frequência ou pela alteração da espessura da amostra.

II.4 – Casos Limites

A expressão para as flutuações de temperatura determinada por Rosencwaig-Gersho (equação [II.13]) é muito complicada para o tratamento de um caso geral. Porém, existem casos limites importantes mais fáceis de serem analisados e que simplificam a expressão para partir de parâmetros ópticos e térmicos do material.

A Tabela II.1 apresenta os casos possíveis, de acordo com cada categoria de opacidade óptica e espessura térmica:

TERMICAMENTE GROSSO			TERMICAMENTE FINO		
$l \gg \mu_s$			$l \ll \mu_s$		
transparente	opaco		transparente	opaco	
$l_\beta \gg l \gg \mu_s$	$l \gg l_\beta \gg \mu_s$	$l \gg \mu_s \gg l_\beta$	$l \ll l_\beta \ll \mu_s$	$l \ll \mu_s \ll l_\beta$	$l_\beta \ll l \ll \mu_s$
$S_f \sim f^{-3/2}$			$S_f \sim f^{-1}$		$S_f \sim f^{-1}$

TabelaII.1 – Perfil de profundidade por variação de frequência

II.5 – Técnica dos Dois Feixes

O mesmo modelo teórico descrito por Rosencwaig-Gersho é usado para esta técnica, onde as flutuações periódicas de pressão na câmara de gás são determinadas resolvendo as equações de difusão térmica acopladas para duas geometrias de iluminação. A técnica de dois feixes (T2F) foi primeiramente estudada por Pessoa Jr. e outros^[17,18] para o cálculo de difusividade térmica pelo efeito fotoacústico^[19]. A técnica baseia-se no modelo de Yasa e Amer e consiste na medida da diferença de fase para a iluminação dianteira e traseira em uma determinada frequência de modulação para amostras absorvedoras. Na configuração traseira, incide-se luz na parte posterior da amostra e nota-se que o sistema de detecção se encontra posterior em relação a incidência traseira, como pode ser observado no esquema experimental da Figura II.4.

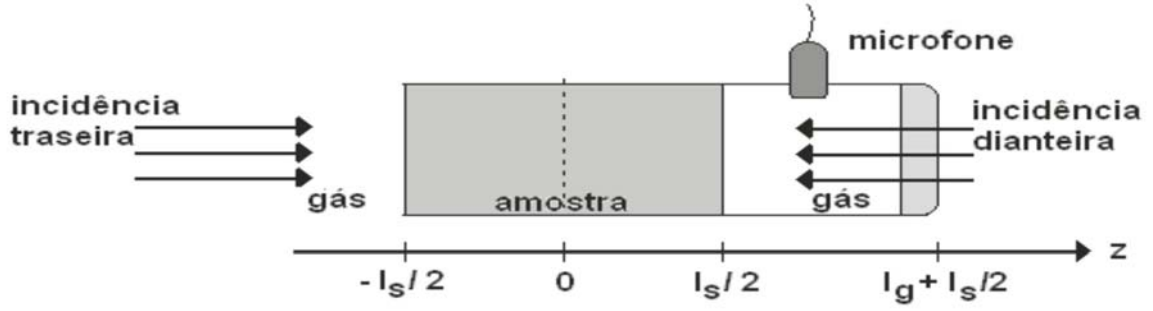


Figura II.4 – Parâmetros geométricos da célula de dois feixes

Para que se possa entender melhor o modelo T2F, a seguir esta técnica é revisada, quando aplicada no estudo de amostras sólidas e homogêneas^[20].

Absorção Dianteira

A absorção de luz por uma amostra que possui absorção homogênea, a absorção até uma profundidade x , é dada pela expressão de Beer:

$$I(x) = I_0 \left(1 - e^{-\beta \left(\frac{l_s}{2} - x\right)}\right) \quad \text{[II.27]}$$

A solução da equação geral para esta geometria é:

$$T(x) = -\frac{1}{\sigma_s} \int_{-l_s/2}^{+l_s/2} \left(\frac{(b-1)e^{-\sigma_s(x+l_s/2)} - (b+1)e^{\sigma_s(x+l_s/2)}}{(g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s} - (g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s}} \right) F(x) dx \quad \text{[II.28]}$$

onde todo o calor gerado na amostra é devido à absorção e a fonte é dada por:

$$F(x) = -I_0 \beta e^{-\beta \left(\frac{l_s}{2} - x\right)} \quad \text{[II.29]}$$

A integração da equação [II.28] fornece a flutuação da temperatura na interface amostra-gás, que é a própria equação de Rosencwaig-Gersho:

$$T_F \left(\frac{l_s}{2} \right) = \frac{I_0 \beta}{k_s^2 (\beta^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(b+1)(r-1)e^{\sigma_s l_s} - (b-1)(r+1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-l_s \beta}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right) \quad \text{[II.30]}$$

Absorção Traseira

Para a iluminação da face traseira, considerando a absorção homogênea a expressão para a lei de Beer é dada por:

$$I(x) = I_0 \left(1 - e^{-\beta \left(\frac{l_s}{2} + x\right)}\right) \quad \text{[II.31]}$$

e a fonte de calor para esta absorção é:

$$F(x) = -I_0 \beta e^{-\beta \left(\frac{l_s}{2} + x\right)} \quad \text{[II.32]}$$

A integração da equação [II.28], nos limites da espessura da amostra, dá a oscilação térmica devida a iluminação traseira descrita por:

$$T_T \left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0 \beta}{k_s^2 (\beta^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{[(b+1)(r+1)e^{\sigma_s l_s} - (b-1)(r-1)e^{-\sigma_s l_s}]e^{-\beta l_s} - 2(b+r)}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right) \quad \text{[II.33]}$$

Absorção superficial

No caso de uma amostra fortemente absorvedora, as equações anteriores são simplificadas. Neste caso têm-se $\beta \gg a_s$ e $\beta l \gg l$. A absorção superficial é considerada como uma função delta “ δ ”, para uma profundidade x_0 . Assim, a fonte de calor passa a ser escrita por:

$$F(x) = -I_0 \beta \delta(x_0) \quad \text{[II.34]}$$

A integral da equação [II.28] para este caso, reduz-se a:

$$T_S \left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0 \beta}{\sigma_s k_s} \left(\frac{(b+1)e^{\sigma_s (x_0 + l_s/2)} - (b-1)e^{-\sigma_s (x_0 + l_s/2)} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right) \quad \text{[II.35]}$$

No limite termicamente grosso, em que $la_s \gg 1$, esta equação torna-se:

$$T\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0\beta}{\sigma_s k_s} e^{-\sigma_s\left(\frac{l_s}{2}-x_0\right)} \quad [\text{II.36}]$$

O caso experimental mais importante para uma absorção superficial, é aquele em que toda a radiação incidente é depositada em forma de calor na superfície da amostra. Seja a incidência de luz frontal ($x_0 = l_s/2$), ou seja a incidência por trás ($x_0 = -l_s/2$), a equação [II.35] pode ser simplificada usando a aproximação $g=b\sim 0$, uma vez que o suporte da amostra também é o próprio ar, obtém-se então:

$$T_s\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0\beta}{\sigma_s k_s} \frac{\cosh(\sigma_s(x_0 + l_s/2))}{\sinh(\sigma_s l_s)} \quad [\text{II.37}]$$

Aqui, $T(l_s/2)$ representa a oscilação térmica na superfície frontal da amostra. Então, obtemos para a incidência frontal $T_F(l_s/2)$ e a incidência traseira $T_T(l_s/2)$:

$$T_F\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0\beta}{\sigma_s k_s} \frac{\cosh(\sigma_s l_s)}{\sinh(\sigma_s l_s)} \quad [\text{II.38}]$$

$$T_T\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0\beta}{\sigma_s k_s} \frac{1}{\sinh(\sigma_s l_s)} \quad [\text{II.39}]$$

Partindo das equações [II.38] e [II.39] obtém-se a defasagem, que nos permite calcular a difusividade térmica de forma simples, usando a técnica da fase dos dois feixes. A expressão teórica para a aplicação da técnica é derivada a partir do modelo de Rosencwaig-Gersho, e utiliza as condições para absorção forte: $\beta l \gg 1$ e $\beta \gg a_s$. A razão entre as amplitudes dos sinais fotoacústicos e a diferença de fase é, respectivamente:

$$\frac{S_F}{S_T} = \frac{I_F\beta_F}{I_T\beta_T} \left[\cosh^2(l_s a_s) - \text{sen}^2(l_s a_s) \right]^{1/2} \quad [\text{II.40}]$$

$$\text{tg}(\phi_F - \phi_T) = \text{tgh}(l_s a_s) \times \text{tg}(l_s a_s) \quad [\text{II.41}]$$

As equações [II.40] e [II.41], podem ser obtidas a partir da razão entre as equações [II.38] e [II.39]. Na Figura II.5, pode-se observar a variação da diferença de fase ($\Delta\phi$) entre os sinais dianteiro e traseiro em função do parâmetro la_s .

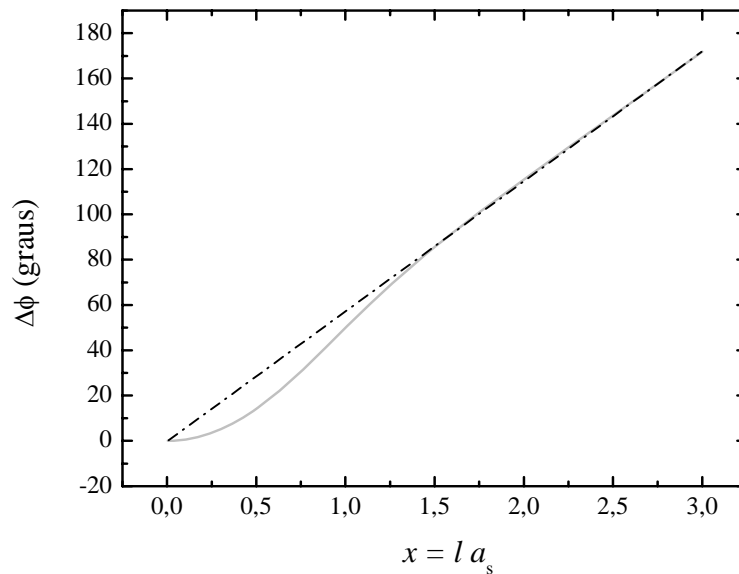


Figura II.5 – Variação da defasagem com a espessura térmica ($l a_s$) na T2F.

Assim, sendo medidos os dois sinais fotoacústicos e conhecendo a espessura da amostra, determina-se o coeficiente da difusão térmica a_s . Em função da frequência de modulação, é possível medir a difusividade térmica do material pela relação $\alpha = \pi \cdot f \cdot (1/x)^2$ ou reescrevendo para $x = l a_s$ temos:

$$\alpha = \pi \cdot f \cdot \left(\frac{1}{a_s} \right)^2 \quad \text{[II.42]}$$

O método da diferença de fase dos dois feixes tem sido aplicado desde amostras opticamente opacas, como semicondutores^[17], até amostras opticamente transparentes, como vidros^[21] e polímeros^[22]. Para amostras com alto coeficiente de expansão, como polímeros e alguns vidros, o método é aplicável somente em baixas frequências de modulação, onde é predominante o mecanismo de difusão térmica.

II.5 – Célula Fotoacústica Aberta (OPC)

Nessa técnica o sinal fotoacústico é detectado por um microfone de eletreto de volume mínimo, proposto por da Silva e outros^[23], sendo um sistema de detecção barato e compacto.

A amostra absorvedora a ser analisada é fixada diretamente sobre um microfone comercial de eletreto, de modo que a amostra fecha a câmara em conjunto com o microfone formando a própria célula fotoacústica^[24]. Quando a luz modulada incide sobre a amostra, a flutuação periódica da temperatura faz variar a pressão na câmara de ar e esta pressão é detectada pelo microfone. Sua vantagem sobre a célula fotoacústica convencional é seu baixo custo, robustez, simplicidade de mecanismos, além de uma câmara de ar mínima para transmitir o sinal fotoacústico, conforme se observa na [Figura II.6].

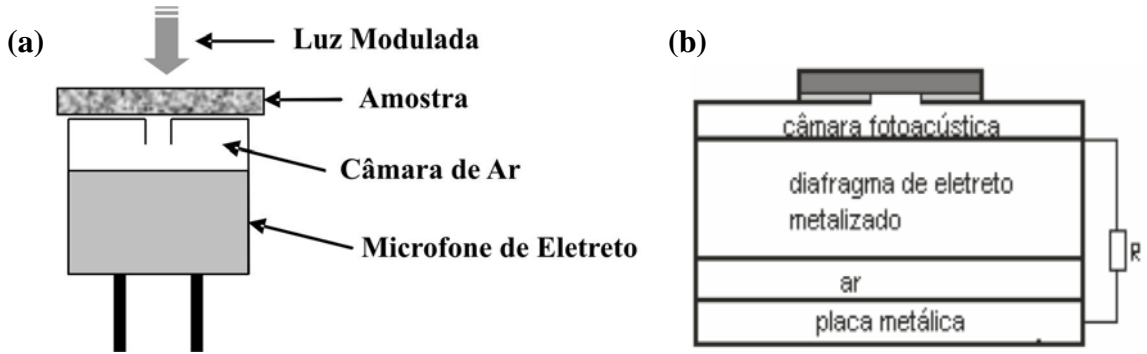


Figura II.6 – (a) Esquema de uma Célula Fotoacústica Aberta (OPC)

(b) Esquema do Microfone de Eletreto

A teoria para esta célula aberta segue o mesmo modelo descrito por Rosencwaig e Gersho para se determinar às flutuações periódicas da pressão na célula. Resolvendo-se o conjunto de equações de difusão térmica acopladas, a expressão geral para o sinal fotoacústico no modelo RG, na configuração de iluminação traseira, em que a absorção ocorre na superfície da amostra (equação [II.39]), se resultam em:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{2\pi l_g T_0 k_s f} \frac{e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2})}}{\sinh(\sigma_s l_s)} \quad [\text{II.43}]$$

Para uma amostra termicamente fina (TF), $\mu_s \gg l$, a equação se reduz a:

$$\delta P \cong \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g)^{1/2} \alpha_s}{(2\pi)^{3/2} T_0 l_g l k_s f^{3/2}} e^{j(\omega t - \frac{3\pi}{4})} \quad [\text{II.44}]$$

Isto implica que a amplitude do sinal fotoacústico decresce com $f^{-3/2}$ quando se aumenta a frequência de modulação.

Para o caso termicamente grosso (TG), $\mu_s \ll l$, a amplitude de oscilação da temperatura na interface amostra-gás se reduz à equação:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{\pi T_0 l_g k_s f} \exp \left[-l \left(\frac{\pi f}{\alpha_s} \right)^{1/2} \right] e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2} - l \alpha_s)} \quad [\text{II.45}]$$

mostrando que, para uma amostra termicamente grossa, a amplitude do sinal fotoacústico decresce exponencialmente com $f^{1/2}$.

$$S = \frac{A}{f} \exp(-b\sqrt{f}) \quad [\text{II.46}]$$

$$; b = \sqrt{\frac{\pi l^2}{\alpha_s}} \quad [\text{II.47}]$$

Neste caso, a difusividade térmica α_s pode ser obtida do ajuste do sinal fotoacústico pelo coeficiente b na equação [II.47].

A partir da dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação pode-se perceber o mecanismo predominante na geração do sinal fotoacústico e, ajustando a expressão teórica aos dados experimentais com a expressão teórica referente a este mecanismo, determinar a difusividade térmica do material.

CAPÍTULO III

O Modelo de Duas Camadas

III.1 – Estudos em Amostras de Duas Camadas

É notável que na natureza, a partir de uma perspectiva ideal em escala observarmos os mais diversos tipos de materiais que se enquadram no caso de duas camadas, ou seja, que apresentam perfis distintos. Diversos sistemas de interesse físico podem ser aproximados para um modelo de duas camadas de um sólido com cada camada possuindo independentes propriedades físicas e de absorção óptica.

Casos cotidianos, como uma camada de tinta aplicada sobre um metal com finalidade de retardar o seu processo de oxidação, a casos de pesquisa de ponta, como o desenvolvimento de semicondutores para utilização em diversos dispositivos eletrônicos são exemplos de amostras de duas camadas. Podem ser citados como outros exemplos superfícies absorvedoras em componentes ópticos, filmes finos absorvedores em superfícies catalíticas ou até mesmo sistemas biológicos como a pele ou uma folha vegetal.

No sentido de investigar diversas propriedades térmicas e de transporte do material, além da possibilidade de manipulação dos mais diferentes materiais com perfil duas camadas, uma nova corrente vem emergindo visando o desenvolvimento teórico e experimental de diversas Técnicas Fototérmicas que auxiliem na explicação de tais fenômenos.

Em 1979, Mandelis e outros^[25] apresentou uma extensão ao modelo fotoacústico para incluir o tempo de relaxação de processos de relaxação não-radiativos e duas camadas absorvedoras, onde é dada ênfase para o efeito dessas condições de absorção na fase do sinal fotoacústico e sua utilidade na obtenção de parâmetros dos materiais que compõem o sistema.

Mansanares e colaboradores^[16] em 1990 apresentaram uma discussão sobre medidas de propriedades térmicas de sistemas de duas camadas dispostas em série. As discussões foram realizadas para dois diferentes tipos de sistema de detecção: a diferença de fase, a partir da técnica T2F, e a OPC. As simulações apresentavam valores de propriedades apropriadas aos casos tais como de uma folha de alumínio, pintada com uma camada de tinta branca, e um disco de vidro acoplado a uma fina camada de PET (polietileno). A partir das técnicas da diferença de fase e da OPC foi mostrado que a difusividade térmica efetiva da amostra composta descreve adequadamente a predição do modelo da resistividade térmica. No ano seguinte, Mansanares et al^[26], utilizando amostras em série de PVC e Polietileno de alta densidade (HDPE), mostraram a utilidade do modelo da difusividade térmica efetiva novamente na descrição da difusividade das amostras e de suas camadas.

A partir do modelo da “resistência térmica efetiva”, usado para a interpretação de propriedades térmicas efetivas de um sistema de duas camadas, é possível prever que a difusividade térmica efetiva da amostra composta não apresenta dependência apenas com a difusividade térmica de cada material constituinte das camadas, mas também com a razão de suas condutividades térmicas. De fato, o conceito de propriedades térmicas efetivas pode ser interpretado como uma aproximação das propriedades térmicas do sistema para o caso de um material homogêneo que produz o mesmo efeito físico em média.

Buscando caracterizar propriedades térmicas e de transporte de filmes finos de Ge-Se em substratos, um problema especial aplicado em microeletrônica, Todorovic^[27] e outros utilizaram um esquema experimental semelhante ao da célula fotoacústica aberta (OPC) em 1994. O filme foi evaporado sobre uma camada de substrato de quartzo e além de um modelo teórico para amostras de duas camadas, foram determinadas a partir da fase e sinal fotoacústico algumas propriedades do filme, como o coeficiente de absorção óptico, a difusividade térmica e parâmetros de transporte.

Utilizando o princípio da resistência térmica efetiva para determinar os valores de propriedades térmicas efetivas via uma célula OPC, Cruz Orea et al^[28] em 1996 também investigou semicondutores amorfos (a-Si) e heteroestruturas semicondutoras ($Al_{0,2}Ga_{0,8}As$) depositados sobre substratos buscando determinar suas propriedades efetivas de difusividade, de condutividade e expansão térmica. A investigação destes materiais semicondutores tem recebido considerável atenção devido às suas diversas aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos em que se destaca o a-Si, objeto de grande interesse nos últimos quinze anos especialmente por suas aplicações em xerografia, dispositivos de imagem e fotovoltaico.

Outro relevante trabalho de 1998, realizado ainda na investigação de modelos teóricos em sistemas heterogêneos, foi publicado por Salazar et al^[29] apresentando uma revisão para excitações do tipo planar e do tipo pontual (perfil gaussiano). Analisando sistemas de duas camadas e super redes, foram investigadas as difusividades efetivas ao longo do eixo transversal α_{\perp} (excitação pontual) e do eixo paralelo $\alpha_{//}$ (excitação planar) a incidência, que são obtidas para altas ou baixas frequências em cada caso. Materiais super redes são materiais compostos por iguais seqüências de sistemas de duas camadas e sua geometria pode ser observada e comparada com outras na Figura III.1.

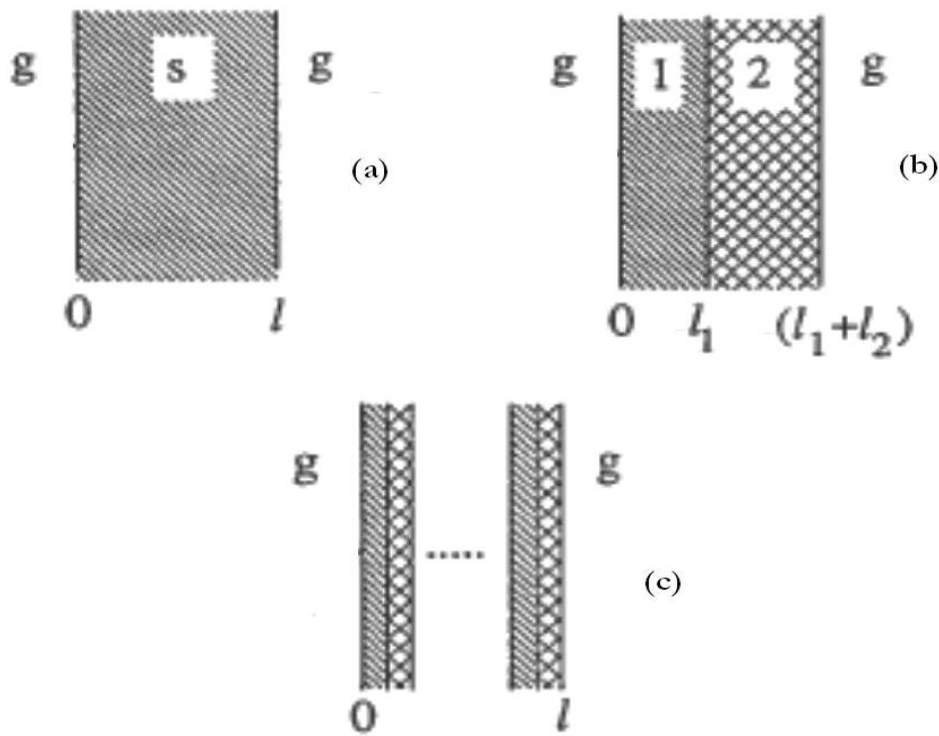


Figura III.1 – Esquema da Geometria de Amostras: (a) Homogênea, (b) Duas Camadas, (c) Super rede.

Em 2001, Pichardo^[30] mostrou um estudo sobre o efeito da resistência térmica entre um sistema de duas camadas composto de duas finas folhas de alumínio e a interface entre as camadas composta por diversos tipos de colas, óleos e resinas para unir as folhas de alumínio. Na aproximação do sistema ser termicamente fino foi mostrado que é possível determinar a resistividade e a condutividade térmica da camada prensada a partir da fase do sinal fotoacústico, apresentando resultados satisfatórios para espessuras desta variando de 2 a 12 μm . Também em 2001, Olenka e outros^[14] derivaram uma expressão para a temperatura do gás, baseado no modelo da difusão térmica, e a aplicou no monitoramento do perfil de profundidade da penetração de corantes em filmes PET.

No ano de 2004, Aguirre e colaboradores^[31] obteve a condutividade térmica efetiva e a difusividade térmica efetiva de um sistema de duas camadas unidimensional, mostrando haver em seus parâmetros térmicos efetivos uma forte dependência do valor associado da resistência térmica com a interface gás - sólido. No ano seguinte, baseado no trabalho de Mansanares, Bento e Vargas^[16,26] para o estudo de amostras de duas camadas através da técnica OPC, Pichardo^[32] apresentou um estudo de propriedades térmicas e de transporte em dentes e materiais restaurativos *ex vivo*, além de simulações teóricas usada na predição da vizinhança térmica e termo-mecânica do sistema dente - material restaurativo.

Recentemente, Balderas-López^[33] apresentou uma adaptação do modelo fotoacústico, com absorção de Beer-Lambert, que se enquadra a um sistema de duas camadas. Neste modelo, a região referente à camada II é uma amostra em fase líquida, onde se encontra totalmente submersa uma amostra como janela vítrea como a camada I. A amostra em fase líquida, composta por água destilada e que possui espessura variável, é usada para o estudo dos comportamentos da absorção óptica do líquido relacionado às diferentes concentrações de azul de metileno, em função de sua espessura, e de suas respectivas difusividades térmicas. O esquema experimental pode ser observado na Figura III.2.

Assim, a grande motivação para a extensão da técnica T2F se deve ao emergente interesse no estudo de sistemas de duas camadas e suas propriedades efetivas.

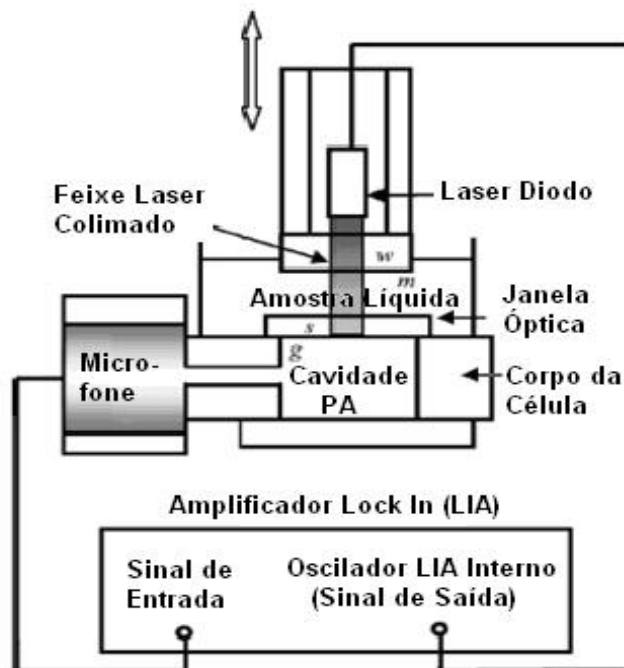


Figura III.2 – Esquema experimental usado para medidas do coeficiente de absorção óptica e difusividade térmica: Camada II se encontra na fase líquida^[33].

III.2 – Modelo T2F para Amostras de Duas Camadas

Como foi discutido na Sessão II.5, o mesmo modelo teórico descrito por Rosencwaig e Gersho^[7,8] é usado para a Técnica de Dois Feixes (T2F), onde as flutuações periódicas de pressão na câmara de gás são determinadas resolvendo as equações de difusão térmica acopladas. A partir desta técnica é possível o cálculo de difusividade térmica pelo efeito fotoacústico (PA), que foi estudado por Pessoa Jr. e outros^[17,18]. A técnica baseia-se no estudo de amostras homogêneas e fortemente absorvedoras (absorção superficial), e consiste na medida de sua diferença de fase para os sinais fotoacústico, obtidos a partir dos feixes dianteiro e traseiro.

O modelo aqui proposto para estudo em sistemas de duas camadas é análogo ao modelo descrito para o caso geral da T2F, diferenciando-se apenas no acréscimo de uma equação de difusão de calor ao sistema de equações a ser resolvido. Esta equação adicional tratará do regime da variação temporal e espacial de temperatura em uma das camadas, possuindo um de termo fonte adicional de geração de calor. Logo, obedecendo às condições descritas pelo modelo RG, em que não há geração de calor pelo gás e o suporte, possuiremos quatro equações de difusão acopladas, onde somente nas camadas da amostra é possível ter geração de calor.

A Figura III.3 descreve o esquema experimental para amostras de duas camadas usando a técnica de dois feixes.

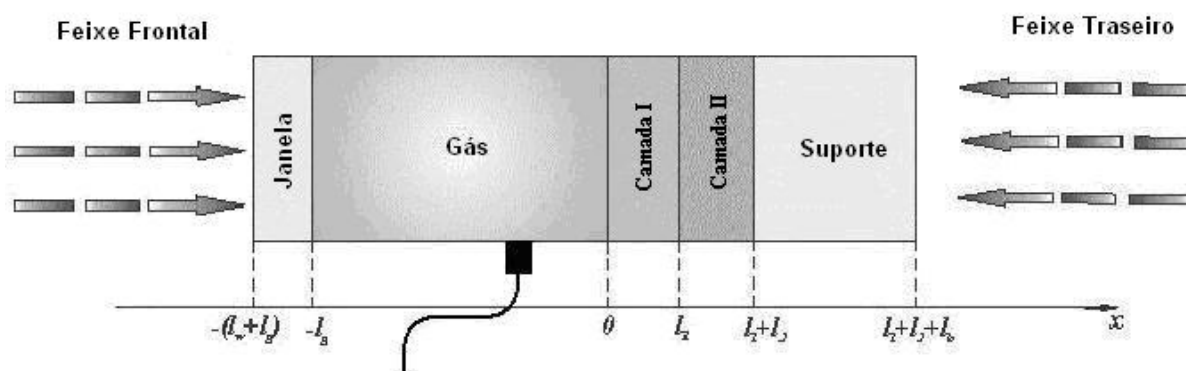


Figura III.3 – Esquema da T2F para Amostra de Duas Camadas.

Pode-se observar que o modelo apresentado na Sessão II.5, que descrevia a T2F, possuía sua geometria invertida comparada à geometria apresentada pelo modelo RG. Este modelo para amostras de duas camadas retoma a geometria original proposta no modelo RG,

sendo a incidência dianteira realizada no lado esquerdo, onde se encontra um microfone acoplado a região de gás, e por conseqüência a incidência traseira se dará pelo lado direito, onde se encontra o suporte. O suporte (backing) é em geral considerado como uma região que possua gás, sendo em geral este gás o próprio ar.

A absorção luminosa é analisada separadamente em cada uma das camadas da amostra e obedecem a Lei de Absorção de Beer (Equação [II.7]). Considerando que a absorção de luz se dê de forma homogênea em cada região da amostra (camada), é necessário observar que a absorção luminosa que ocorre em uma camada vizinha à região de incidência de radiação depende da absorção óptica da camada aonde a luz chega inicialmente. Assim, caso a camada onde a incidência luminosa ocorre seja absorvedora ($l_\beta < l_i$), não será possível assim que a camada vizinha seja uma fonte geradora de calor, pois não chegará luz suficiente nesta para que se possa caracterizar um comprimento de absorção óptico da camada em questão.

Todas as propriedades térmicas das camadas dependerão exclusivamente se a camada onde a luz incida seja termicamente fina ou não, já que o comprimento de difusão térmica da camada da incidência da luz será o responsável por carregar essas informações sobre propriedades térmicas em cada camada. Dentre as propriedades que podemos obter, destacamos a frequência característica de corte (Equação [II.26]), onde é possível assim medir a profundidade média de cada camada, bem como estimar os valores da difusividade térmica de cada uma, medidas em regimes de frequência onde as camadas sejam caracterizadas como termicamente finas ($\mu_1 > l_1$ e $\mu_2 > l_2$).

Incidência Dianteira

A intensidade luminosa para cada uma das camadas será, em uma profundidade x , dada pela Lei de Beer:

$$\begin{aligned}
 I_1(x, t) &= \frac{I_0}{2} \cdot (1 + e^{i\omega t}) \cdot e^{-\beta_1 \cdot x} && ; 0 \leq x_1 \leq l_1 \\
 I_2(x, t) &= \frac{I_0}{2} \cdot (1 + e^{i\omega t}) \cdot e^{-\beta_2 \cdot (x-l_1)} \cdot e^{-\beta_1 \cdot l_1} && ; l_1 \leq x_2 \leq l_1 + l_2
 \end{aligned}
 \tag{III.1}$$

A partir da equação de difusão de calor (Equação [II.4]) e da aplicação do termo de fonte para cada uma das camadas deste modelo, relacionando com a intensidade luz que

incide na amostra (Equação [III.1]), o sistema de equações diferenciais acopladas para cada meio é escrito na forma:

$$\text{Gás : } \frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \cdot \frac{\partial T_g}{\partial t} = 0 \quad \text{[III.2]}$$

$$\text{Camada I : } \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{\eta_1 I_0}{k_1 2} \cdot (1 + e^{i\omega t}) \cdot (-\beta_1) \cdot e^{-\beta_1 \cdot x} \quad \text{[III.3]}$$

$$\text{Camada II : } \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{\eta_2 I_0}{k_2 2} \cdot (1 + e^{i\omega t}) \cdot (-\beta_2) \cdot e^{-\beta_2 \cdot (x-l_1)} \cdot e^{-\beta_1 \cdot l_1} \quad \text{[III.4]}$$

$$\text{Suporte : } \frac{\partial^2 T_b}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \cdot \frac{\partial T_b}{\partial t} = 0 \quad \text{[III.5]}$$

A fim de resolver o sistema de equações de difusão para os quatro meios, é necessário aplicar as condições de contorno apropriadas para os meios adjacentes m e n , assim como as condições de regularidades para as regiões do gás e do suporte (Equações [II.11] e [II.12]). O método utilizado na resolução de cada equação de difusão, as aplicações das diversas condições de contorno, assim como o sistema linear obtido e sua solução detalhada se encontram no [Apêndice A.I], presente no final deste trabalho.

Logo, uma vez aplicada essas condições de contorno e regularidade nas interfaces Gás - Camada I, Camada I - Camada II e Camada II - Suporte, a equação para a flutuação de temperatura na interface Gás-Camada I, que é responsável pela variação de pressão na região do gás, será:

$$T_g^{FD}(0) = \frac{I_0 \cdot \eta_1 \cdot \beta_1}{2 \cdot K_1 \cdot (\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \left\{ \begin{array}{l} (r_1 - 1) \cdot [(b+1)(s+1)e^{l_2\sigma_2} + (b-1)(s-1)e^{-l_2\sigma_2}] e^{l_1\sigma_1} \\ -(r_1 + 1) \cdot [(b+1)(s-1)e^{l_2\sigma_2} + (b-1)(s+1)e^{-l_2\sigma_2}] e^{-l_1\sigma_1} \\ + 2 \cdot [(b+1)(s-r_1)e^{l_2\sigma_2} + (b-1)(s+r_1)e^{-l_2\sigma_2}] e^{-l_1\beta_1} \end{array} \right\} \\ + \frac{I_0 \cdot \eta_2 \cdot \beta_2 \cdot (2s) \cdot e^{-l_1\beta_1}}{2 \cdot K_2 \cdot (\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot \left\{ \begin{array}{l} (r_2 - 1)(b+1)e^{l_2\sigma_2} - (r_2 + 1) \cdot (b-1)e^{-l_2\sigma_2} + 2(b-r_2)e^{-l_2\beta_2} \\ (g+1) \cdot [(b+1)(s+1)e^{l_2\sigma_2} + (b-1)(s-1)e^{-l_2\sigma_2}] e^{l_1\sigma_1} \\ -(g-1) \cdot [(b+1)(s-1)e^{l_2\sigma_2} + (b-1)(s+1)e^{-l_2\sigma_2}] e^{-l_1\sigma_1} \end{array} \right\} \quad \text{[III.6]}$$

em que:
$$b = \frac{k_b \sigma_b}{k_2 \sigma_2} \quad ; g = \frac{k_g \sigma_g}{k_1 \sigma_1} \quad ; s = \frac{k_2 \sigma_2}{k_1 \sigma_1} \quad ; r_i = (1-j) \frac{\beta_i}{2a_i} = \frac{\beta_i}{\sigma_i}.$$

Para validar a expressão obtida (Equação [III.6]), tomamos a situação em que a Camada II, que não recebe a incidência inicial de luz neste caso, tenda à zero. Assim, ao fazer l_2 tender a zero ($l_2 \rightarrow 0$), a aproximação leva a uma sobreposição das propriedades térmicas da Camada I em relação à Camada II ($s \rightarrow 1$) e obtemos:

$$T_g^{FD}(0) = \frac{I_0 \cdot \eta_1 \cdot \beta_1}{2 \cdot k_1^2 (\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \left(\frac{(b+1)(r_1-1)e^{h_1 \sigma_1} - (b-1)(r_1+1)e^{h_1 \sigma_1} + 2(b-r)e^{-h_1 \beta_1}}{(g+1)(b+1)e^{h_1 \sigma_1} - (g-1)(b-1)e^{-h_1 \sigma_1}} \right)$$

que equivale ao resultado para o caso de incidência luminosa frontal em uma amostra homogênea (Equação [II.30]), validando a equação [III.6] e mostrando ser um caso particular do modelo estudado.

Incidência Traseira

Tomando agora as incidências luminosas traseira de forma análoga a incidência frontal, a intensidade de luz para cada uma das camadas será, em uma profundidade x , dada por:

$$\begin{aligned} I_1(x, t) &= \frac{I_0}{2} \cdot (1 + e^{i\omega t}) \cdot e^{-\beta_2 \cdot l_2} \cdot e^{\beta_1 \cdot (x-l_1)} \quad ; 0 \leq x_1 \leq l_1 \\ I_2(x, t) &= \frac{I_0}{2} \cdot (1 + e^{i\omega t}) \cdot e^{\beta_2 \cdot [x-(l_1+l_2)]} \quad ; l_1 \leq x_2 \leq l_1 + l_2 \end{aligned} \quad \text{[III.7]}$$

A partir da equação de difusão de calor (Equação [II.4]) e da aplicação do termo de fonte para cada uma das camadas deste modelo, relacionando com a intensidade luz que incide na amostra (Equação [III.1]), o sistema de equações diferenciais acopladas para cada meio é escrito na forma:

$$\text{Gás : } \frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \cdot \frac{\partial T_g}{\partial t} = 0 \quad \text{[III.8]}$$

$$\text{Camada I : } \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{\eta_1}{k_1} \frac{I_0}{2} \cdot (1 + e^{i\omega t}) \cdot (\beta_1) \cdot e^{-\beta_2 \cdot l_2} \cdot e^{\beta_1 \cdot (x-l_1)} \quad \text{[III.9]}$$

$$\text{Camada II : } \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{\eta_2}{k_2} \frac{I_0}{2} \cdot (1 + e^{i\omega t}) \cdot (\beta_2) \cdot e^{\beta_2 \cdot [x-(l_1+l_2)]} \quad \text{[III.10]}$$

$$\text{Suporte : } \frac{\partial^2 T_b}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \cdot \frac{\partial T_b}{\partial t} = 0 \quad \text{[III.11]}$$

Logo, uma vez as condições de contorno e regularidade aplicadas, e lembrando que se encontra em anexo a solução do sistema de equações de difusão, a equação para a temperatura na interface Gás-Camada I será:

$$T_g^{FT}(0) = \frac{I_0 \cdot \eta_1 \cdot \beta_1 \cdot e^{-l_2 \beta_2}}{2 \cdot K_1 \cdot (\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} (r_1 + 1) \cdot [(b+1)(s+1)e^{l_2 \sigma_2} + (b-1)(s-1)e^{-l_2 \sigma_2}] e^{l_1 \sigma_1} \\ -(r_1 - 1) \cdot [(b+1)(s-1)e^{l_2 \sigma_2} + (b-1)(s+1)e^{-l_2 \sigma_2}] e^{-l_1 \sigma_1} \end{array} \right\} \cdot e^{-l_1 \beta_1} \\ -2 \cdot [(b+1)(s+r_1)e^{l_2 \sigma_2} + (b-1)(s-r_1)e^{-l_2 \sigma_2}] \end{array} \right\} \\ + \frac{I_0 \cdot \eta_2 \cdot \beta_2 \cdot (2s)}{2 \cdot K_2 \cdot (\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} (g+1) \cdot [(b+1)(s+1)e^{l_2 \sigma_2} + (b-1)(s-1)e^{-l_2 \sigma_2}] e^{l_1 \sigma_1} \\ -(g-1) \cdot [(b+1)(s-1)e^{l_2 \sigma_2} + (b-1)(s+1)e^{-l_2 \sigma_2}] e^{-l_1 \sigma_1} \end{array} \right\} \\ \left\{ \begin{array}{l} [(r_2 + 1)(b+1)e^{l_2 \sigma_2} - (r_2 - 1)(b-1)e^{-l_2 \sigma_2}] \cdot e^{-l_2 \beta_2} - 2(b+r_2) \\ (g+1) \cdot [(b+1)(s+1)e^{l_2 \sigma_2} + (b-1)(s-1)e^{-l_2 \sigma_2}] e^{l_1 \sigma_1} \\ -(g-1) \cdot [(b+1)(s-1)e^{l_2 \sigma_2} + (b-1)(s+1)e^{-l_2 \sigma_2}] e^{-l_1 \sigma_1} \end{array} \right\} \end{array} \right\} \quad \text{[III.12]}$$

Novamente, a fim de validar a expressão obtida (Equação [III.11]), tomamos a situação em que a Camada I, que não recebe a incidência inicial de luz neste caso, tenda à zero. Assim, ao fazer l_1 tender a zero ($l_1 \rightarrow 0$), a aproximação leva a uma superposição das propriedades térmicas da Camada II em relação à Camada I ($s \rightarrow l$) e obtemos:

$$T_g^{FT}(0) = \frac{I_0 \cdot \eta_2 \cdot \beta_2}{2 \cdot k_2^2 \cdot (\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \left(\frac{(b+1)(r_2+1)e^{l_2 \sigma_2} - (b-1)(r_2-1)e^{-l_2 \sigma_2} - 2(b-r_2)}{(g+1)(b+1)e^{l_2 \sigma_2} - (g-1)(b-1)e^{-l_2 \sigma_2}} \right)$$

que equivale ao resultado para o caso de incidência luminosa traseira em uma amostra homogênea (Equação [II.33]) a menos um fator meio, validando a equação [III.12] e mostrando também ser um caso particular do modelo de duas camadas.

III.3 – Casos Limites

As expressões completas para $T_g^{FD}(0,t)$ e $T_g^{FT}(0,t)$, objetos responsáveis pela variação de pressão na região do gás na célula fotoacústica, são difíceis de serem interpretadas devido às suas formas complicadas, descritas pelas Equações [III.6] e [III.12]. Contudo, casos de aplicações de interesse físico podem ser obtidos a partir da observação de casos especiais, onde as expressões para as temperaturas na interface da região de geração do sinal acústico se tornam relativamente simples. Estes casos foram agrupados a partir da relação entre as opacidades ópticas das camadas I e II quando estas são determinadas pela relação entre o comprimento de absorção óptico $l_\beta = 1/\beta$ e suas espessuras l_1 e l_2 . Para cada categoria de opacidade óptica, foram considerados dois casos relacionando a magnitude relativa do comprimento de difusão térmica em cada camada quando comparado a suas espessuras físicas.

✓ *Camada Transparente* ($l_{\beta_i} > l_i$) - neste caso, a luz é absorvida além do comprimento da camada e então será tomada a aproximação $\exp(-l_i\beta_i) \cong 1 - l_i\beta_i$.

✓ *Camada Opaca* ($l_{\beta_i} < l_i$) - agora grande parte da radiação incidente é absorvida em uma pequena distancia compara a espessura da camada e a aproximação neste caso é $\exp(-l_i\beta_i) \cong 0$.

✓ *Camada Termicamente Grossa* ($\mu_i < l_i$) - para este caso, o calor gerado pela absorção da radiação modulada pela camada tem sua difusão atenuada a uma distância inferior a espessura da camada e logo a aproximação será $\exp(-\sigma_i l_i) \cong 0$.

✓ *Camada Termicamente Fina* ($\mu_i > l_i$) - o calor gerado atenua sua difusão térmica a uma distância inferior a espessura da camada e a aproximação neste caso será $\exp(\pm\sigma_i l_i) \cong 1$.

Incidência Dianteira

A [Tabela III.1] mostra os casos limites para a incidência frontal de luz e a camada I ser opaca. A partir da equação [III.6] para a temperatura do gás em $x=0$, podemos obter:

			CAMADA I - OPACA	
			Term. Grossa	Term. Fina
CAMADA II	Transparente	Term. Fina	$\frac{I_0 \eta_1 \beta_1}{2k_1(\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \frac{(r_1 - 1)}{(g + 1)}$	$\frac{I_0 \eta_1 \beta_1}{2k_1(\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \frac{[2r_1(b - 1) - sb]}{2(g + sb)}$
		Term. Grossa	$\frac{I_0 \eta_1 \beta_1}{2k_1(\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \frac{(r_1 - 1)}{(g + 1)}$	$\frac{I_0 \eta_1 \beta_1}{2k_1(\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \frac{(r_1 - 1)}{(g + s)}$
	Opaco	Term. Fina	$\frac{I_0 \eta_1 \beta_1}{2k_1(\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \frac{(r_1 - 1)}{(g + 1)}$	$\frac{I_0 \eta_1 \beta_1}{2k_1(\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \frac{[2r_1(b - 1) - sb]}{2(g + sb)}$
		Term. Grossa	$\frac{I_0 \eta_1 \beta_1}{2k_1(\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \frac{(r_1 - 1)}{(g + 1)}$	$\frac{I_0 \eta_1 \beta_1}{2k_1(\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \frac{(r_1 - 1)}{(g + s)}$

Tabela III.1 – Casos limites: incidência dianteira de luz e Camada I opaca

Pode-se observar que nesta situação, a geração térmica é puramente na camada I ($\beta_1 \neq 0$).

A [Tabela III.2] apresenta os casos limites para a incidência dianteira de radiação e a camada I ser transparente. A partir da equação [III.6] para a temperatura do gás em $x=0$, obtemos:

		CAMADA I - TRANSPARENTE		
		Term. Grossa	Term. Fina	
CAMADA II	Transparente	Term. Fina	$\frac{I_0\eta_1\beta_1}{2k_1(\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \frac{(r_1 - 1)}{(g + 1)} \cdot \left\{ 1 - \frac{2b(r_1 - s)(1 - l_1\beta_1)}{(r_1 - 1)(sb + 1)e^{l_1\sigma_1}} \right\} + \frac{(2s)I_0\eta_2\beta_2}{2k_2(\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot \frac{(r_2 - b)(1 - l_1\beta_1)}{(g + 1)(sb + 1)e^{l_1\sigma_1}}$	$\frac{I_0\eta_1\beta_1(l_1\beta_1)}{2k_1(\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \frac{(r_1 - sb)}{(g + sb)} + \frac{(s)I_0\eta_2\beta_2(l_2\beta_2)}{2k_2(\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot \frac{(1 - l_1\beta_1)(r_2 - b)}{(g + sb)}$
		Term. Grossa	$\frac{I_0\eta_1\beta_1}{2k_1(\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \frac{(r_1 - 1)}{(g + 1)} \cdot \left\{ 1 - \frac{2(r_1 - sb)(1 - l_1\beta_1)}{(r_1 - 1)(s + 1)e^{l_1\sigma_1}} \right\} + \frac{(2s)I_0\eta_2\beta_2}{2k_2(\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot \frac{(r_2 - 1)(1 - l_1\beta_1)}{(g + 1)(s + 1)e^{l_1\sigma_1}} \cdot \left\{ 1 - \frac{2(r_2 - sb)(1 - l_2\beta_2)}{(r_2 - 1)} \right\}$	$\frac{I_0\eta_1\beta_1(l_1\beta_1)}{2k_1(\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \frac{(r_1 - s)}{(g + s)} + \frac{(s)I_0\eta_2\beta_2(1 - l_1\beta_1)}{2k_2(\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot \frac{(r_2 - 1)}{(g + s)} \cdot \left\{ 1 - \frac{2(r_2 - b)(1 - l_2\beta_2)}{(r_2 - 1)e^{l_2\sigma_2}} \right\}$
	Opaco	Term. Fina	$\frac{I_0\eta_1\beta_1}{2k_1(\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \frac{(r_1 - 1)}{(g + 1)e^{l_1\sigma_1}} \cdot \left\{ 1 - \frac{(r_1 - sb)(1 - l_1\beta_1)}{(r_1 - 1)(sb + 1)e^{l_2\sigma_2}} \right\} + \frac{(2s)I_0\eta_2\beta_2}{2k_2(\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot \frac{(r_2 - b)(1 - l_1\beta_1)}{(g + 1)(sb + 1)e^{l_1\sigma_1}}$	$\frac{I_0\eta_1\beta_1(l_1\beta_1)}{2k_1(\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \frac{[2r_1(b - 1) - sb]}{[2(g + sb)]} + \frac{(s)I_0\eta_2\beta_2(1 - l_1\beta_1)}{2k_2(\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot \frac{(r_2 - b)}{(g + sb)}$
		Term. Grossa	$\frac{I_0\eta_1\beta_1}{2k_1(\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \frac{(r_1 - 1)}{(g + 1)e^{l_1\sigma_1}} \cdot \left\{ 1 - \frac{2(r_1 - s)(1 - l_1\beta_1)}{(r_1 - 1)(s + 1)} \right\} + \frac{(2s)I_0\eta_2\beta_2}{2k_2(\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot \frac{(r_2 - 1)(1 - l_1\beta_1)}{(g + 1)(s + 1)e^{l_1\sigma_1}}$	$\frac{I_0\eta_1\beta_1(l_1\beta_1)}{2k_1(\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \frac{(r_1 - s)}{(g + s)} + \frac{(s)I_0\eta_2\beta_2(1 - l_1\beta_1)}{2k_2(\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot \frac{(r_2 - 1)}{(g + s)}$

Tabela III.2 – Casos limites: incidência dianteira de luz e Camada I transparente

Incidência Traseira

A [Tabela III.3] mostra os casos limites para a incidência traseira de luz e a camada I ser opaca. A partir da equação [III.12] para a temperatura do gás em $x=0$, podemos obter:

		CAMADA I - OPACA		
		Term. Grossa	Term. Fina	
CAMADA II	Transparente	Term. Fina	$-\frac{I_0\eta_1\beta_1(1-l_2\beta_2)}{2k_1(\beta_1^2-\sigma_1^2)} \cdot \frac{(r_1+sb)}{(g+sb)}$ $-\frac{(s)I_0\eta_2\beta_2(l_2\beta_2)}{2k_2(\beta_2^2-\sigma_2^2)} \cdot \frac{(r_2+b)}{(g+sb)}$	$-\frac{I_0\eta_1\beta_1(1-l_2\beta_2)}{2k_1(\beta_1^2-\sigma_1^2)} \cdot \frac{(r_1+sb)}{(g+sb)}$ $-\frac{(s)I_0\eta_2\beta_2(l_2\beta_2)}{2k_2(\beta_2^2-\sigma_2^2)} \cdot \frac{(r_2+b)}{(g+sb)}$
		Term. Grossa	$-\frac{I_0\eta_1\beta_1(1-l_2\beta_2)}{2k_1(\beta_1^2-\sigma_1^2)} \cdot \frac{[2(r_1+s)]}{(g+1)(s+1)e^{l_1\sigma_1}}$ $+\frac{(2s)I_0\eta_2\beta_2}{2k_2(\beta_2^2-\sigma_2^2)} \cdot \frac{(r_2+1)}{(g+1)(s+1)e^{l_1\sigma_1}}$ $\left\{ (1-l_2\beta_2) - \frac{2(r_2+b)}{(r_2+1)(b+1)e^{l_2\sigma_2}} \right\}$	$-\frac{I_0\eta_1\beta_1(1-l_2\beta_2)}{2k_1(\beta_1^2-\sigma_1^2)} \cdot \frac{[2(r_1+s)]}{(g+s)}$ $+\frac{(2s)I_0\eta_2\beta_2}{2k_2(\beta_2^2-\sigma_2^2)} \cdot \frac{(r_2+1)}{(g+s)}$ $\left\{ (1-l_2\beta_2) - \frac{2(r_2+b)}{(r_2+1)e^{l_2\sigma_2}} \right\}$
	Opaco	Term. Fina	$\frac{-(2s)I_0\eta_2\beta_2}{2k_2(\beta_2^2-\sigma_2^2)} \cdot \frac{(r_2+b)}{(g+1)(sb+1)e^{l_1\sigma_1}}$	$\frac{-(2s)I_0\eta_2\beta_2}{2k_2(\beta_2^2-\sigma_2^2)} \cdot \frac{(r_2+b)}{(g+sb)}$
		Term. Grossa	$\frac{-(2s)I_0\eta_2\beta_2}{2k_2(\beta_2^2-\sigma_2^2)} \cdot \frac{[2(r_2+b)]}{(g+1)(s+1)(b+1)e^{l_1\sigma_1}e^{l_2\sigma_2}}$	$\frac{-(2s)I_0\eta_2\beta_2}{2k_2(\beta_2^2-\sigma_2^2)} \cdot \frac{[2(r_2+b)]}{(g+s)(b+1)e^{l_2\sigma_2}}$

Tabela III.3 – Casos limites: incidência traseira de luz e Camada I opaca

A [Tabela III.2] apresenta os casos limites para a incidência traseira de radiação e a camada I ser transparente. A partir da equação [III.12] para a temperatura obtemos:

		CAMADA I - TRANSPARENTE		
		Term. Grossa	Term. Fina	
CAMADA II	Transparente	Term. Fina	$\frac{I_0 \eta_1 \beta_1 (1 - l_1 \beta_1)}{2k_1 (\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \frac{(r_1 + 1)}{(g + 1)}$ $\left\{ (1 - l_1 \beta_1) - \frac{2(r_1 + sb)}{(r_1 + 1)(sb + 1)e^{l_1 \sigma_1}} \right\}$ $- \frac{(2s)I_0 \eta_2 \beta_2}{2k_2 (\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot \frac{(r_2 + b)(1 + l_2 \beta_2)}{(g + 1)(sb + 1)e^{l_1 \sigma_1}}$	$\frac{-I_0 \eta_1 \beta_1 (1 - l_2 \beta_2)}{2k_1 (\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \frac{(r_1 + sb)(l_1 \beta_1)}{(g + sb)}$ $- \frac{(s)I_0 \eta_2 \beta_2}{2k_2 (\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot \frac{(r_2 + b)(l_2 \beta_2)}{(g + sb)}$
		Term. Grossa	$\frac{I_0 \eta_1 \beta_1 (1 - l_1 \beta_1)}{2k_1 (\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \frac{(r_1 + 1)}{(g + 1)}$ $\left\{ (1 - l_1 \beta_1) - \frac{2(r_1 + s)}{(r_1 + 1)(s + 1)e^{l_1 \sigma_1}} \right\}$ $+ \frac{(2s)I_0 \eta_2 \beta_2}{2k_2 (\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot \frac{(r_2 + 1)}{(g + 1)(s + 1)e^{l_1 \sigma_1}}$ $\left\{ (1 - l_2 \beta_2) - \frac{2(r_2 + b)}{(r_2 + 1)} \right\}$	$\frac{-I_0 \eta_1 \beta_1 (1 - l_2 \beta_2)}{2k_1 (\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \frac{(r_1 + s)(l_1 \beta_1)}{(g + s)}$ $+ \frac{(s)I_0 \eta_2 \beta_2}{2k_2 (\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot \frac{(r_2 + 1)}{(g + 1)(b + 1)}$ $\left\{ (1 - l_2 \beta_2) - \frac{2(r_2 + b)}{(r_2 + 1)e^{l_2 \sigma_2}} \right\}$
	Opaco	Term. Fina	$\frac{-(2s)I_0 \eta_2 \beta_2}{2k_2 (\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot \frac{(r_2 + b)}{(g + 1)(sb + 1)e^{l_1 \sigma_1}}$	$\frac{-(s)I_0 \eta_2 \beta_2}{2k_2 (\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot \frac{(r_2 + b)}{(g + sb)}$
		Term. Grossa	$\frac{-(2s)I_0 \eta_2 \beta_2}{2k_2 (\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot \frac{[2(r_2 + b)]}{(g + 1)(s + 1)(b + 1)e^{l_1 \sigma_1} e^{l_2 \sigma_2}}$	$\frac{-(2s)I_0 \eta_2 \beta_2}{2k_2 (\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot \frac{(r_2 + b)}{(g + s)(b + 1)e^{l_2 \sigma_2}}$

Tabela III.4 – Casos limites: incidência traseira de luz e Camada I transparente

Absorção Superficial

As equações para $T_g(0)$ obtidas para as iluminações frontal e traseira no caso de sistemas de duas camadas foram obtidas mediante as condições preditas pelo modelo RG. Para a técnica T2F, Pessoa Jr.^[17] desenvolve o modelo sob as condições limites de a amostra possuir:

- Há absorção superficial em ambos os casos de iluminação, ou seja, não há penetração de luz na amostra e neste caso tem-se que $\beta_i.l_i \gg 1$ e $\beta_i \gg a_i$. Então, toma-se $e^{-l_i\beta_i} \approx 0$, sendo i o índice referente a camada que recebe a iluminação;
- O material que compõe o suporte da amostra é uma região de gás, assim como a região onde é detectado o sinal fotoacústico. Logo, a região não é uma fonte geradora de calor e o gás é o próprio ar. A condução térmica em sólidos é muito maior comparado a amostras gasosas e por consequência $g \approx b \sim 0$.

Logo, a expressão da temperatura para a iluminação dianteira, com $e^{-l_1\beta_1} \approx 0$, se simplifica a

$$T_g^{FD}(0) = \frac{I_0 \cdot \eta_1 \cdot \beta_1}{2 \cdot K_1 \cdot (\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \frac{\left\{ \begin{array}{l} (s+1) \cdot [r_1 \cdot \cosh(l_1\sigma_1 + l_2\sigma_2) - \sinh(l_1\sigma_1 + l_2\sigma_2)] \\ -(s-1) \cdot [r_1 \cdot \cosh(l_1\sigma_1 - l_2\sigma_2) - \sinh(l_1\sigma_1 - l_2\sigma_2)] \end{array} \right\}}{[(s+1)s \sinh(l_1\sigma_1 + l_2\sigma_2) - (s-1)s \sinh(l_1\sigma_1 - l_2\sigma_2)]} \quad \text{[III.13]}$$

e para a iluminação traseira, com $e^{-l_2\beta_2} \approx 0$ chegamos a

$$T_g^{FT}(0) = \frac{I_0 \cdot \eta_2 \cdot \beta_2}{2 \cdot K_2 \cdot (\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot \frac{(-2 \cdot s \cdot r_2)}{[(s+1)s \sinh(l_1\sigma_1 + l_2\sigma_2) - (s-1)s \sinh(l_1\sigma_1 - l_2\sigma_2)]} \quad \text{[III.14]}$$

o que nos permite proceder de forma análoga ao modelo aplicado a amostras homogêneas, tomando agora a razão entre os sinais dianteiro e traseiro, assim como a diferença de fase entre os sinais dianteiro e traseiro.

Finalmente, as equações apresentadas neste capítulo serão analisadas para casos simulados com parâmetros reais em amostras de duas camadas. Esta análise será apresentada no capítulo seguinte onde alguns dos casos limites, visto em [Tabela III.1] a [Tabela III.4], serão discutidos.

CAPÍTULO IV

Simulações de Casos Experimentais

IV.1 – Sistemas de Interesse Físico

Como foi visto no Capítulo III, um modelo que descreve as flutuações da temperatura do gás, dependente da frequência de modulação do feixe luminoso e com base no modelo RG, é aplicado no estudo de amostras que possuem duas camadas com propriedades termo-ópticas distintas. As expressões para as incidências luminosa dianteira e traseira foram derivadas a partir da resolução do sistema de equações de difusão com fonte de geração de calor na amostra, e apresentaram validade no caso particular de a amostra ser homogênea (caso em que a camada não-incidente do feixe de luz tenda a zero). O modelo da difusão de calor com fonte geradora de calor na amostra é baseado no modelo RG^[7,8].

Com a validação das expressões para as temperaturas nos casos de iluminação dianteira e traseira, $T_g^{FD}(0,t)$ e $T_g^{FT}(0,t)$ respectivamente, que retornam ao modelo inicial para amostras homogêneas, estas passam a apresentar grande utilidade no ajuste de dados experimentais e caracterização de propriedades termo-ópticas de diversos sistemas de duas camadas. Materiais dielétricos (isolantes de carga elétrica), como polímeros, vidros, borrachas e silicones; condutores (portadores de carga elétrica), como metais; e semicondutores (sólidos cristalinos de condutividade elétrica intermediária entre condutores e dielétricos), tais como o arseneto de gálio (GaAs), sílica amorfo (a-Si) ou o fosfeto de gálio (GaP); são exemplos de materiais que apresentam grande aplicabilidade como suportes ou cobertura formando um sistemas de duas camadas, estando presentes em diversos dispositivos de interesse físico.

A seguir serão apresentadas algumas simulações para casos experimentais comuns. Acoplamentos aleatórios entre materiais para sistemas físicos de duas camadas são testados e apreciados através de algumas tendências presentes nos hipotéticos sinal e fase (argumento), tais como regimes de espessura térmica e características ópticas. As figuras apresentadas representam o módulo e a fase referentes à $Tg(0)$ para ambos os casos de iluminação, estando o primeiro em escala logarítmica devido a dependência do sinal fotoacústico com a exponencial da raiz quadrada da frequência. São apresentadas ainda as simulações para a razão entre os sinais fotoacústico, para a iluminação dianteira e traseira, além da diferença de fase.

Embora seja evidente que uma resistência térmica surge na interface entre as camadas desses sistemas, ela não é considerada para este modelo de difusão e suas simulações. As simulações apresentadas nas sessões seguintes se referem a exemplos aproximados de sistemas de duas camadas com geometria coincidente ao modelo proposto, sendo CAMADA I x CAMADA II a seqüência padrão adotada, onde a primeira está sob incidência de luz frontal e a segunda sob incidência traseira.

IV.2 – PET x Folha de Alumínio – Influência Óptica (β)

Acoplamentos entre condutores e dielétricos são exemplos cotidianos de sistemas de duas camadas facilmente encontrados. A secção transversal de um fio de cobre encapado pode ser interpretada como um sistema de duas camadas unidimensional composto por um material isolante e um condutor. Será considerado para as simulações desse caso um filme isolante (por exemplo, filme PET) revestido de alumínio, ou seja, sendo a camada I como o filme PET e a camada II como o filme de alumínio. A amostra PET - Alumínio apresenta propriedades termo-ópticas com valores em torno de $\beta_1 = 8 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_1 = 0,9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, $k_1 = 2 \times 10^{-3} \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $l_1 = 120 \text{ }\mu\text{m}$ para o polímero e $\beta_2 = 3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_2 = 9,0 \times 10^{-1} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, $k_2 = 2,0 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $l_2 = 20 \text{ }\mu\text{m}$ para a fina folha de alumínio^[14,16]. Como a técnica T2F considera que a região do suporte seja uma região contendo gás não-absorvedor, suas propriedades e as do gás têm parâmetros térmicos idênticos e com valores próximos a $\alpha_i = 0,19 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ e $k_i = 2,6 \times 10^{-4} \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$, onde o sub-índice $i = g, b$ remete-se ao gás e suporte, respectivamente.

As figuras apresentadas nesta sessão mostram mais quatro curvas em cada gráfico com valores intermediários, em média, para a absorção óptica de cada material que compõe a amostra. Existem compostos poliméricos baseados em PETs que apresentam diferentes coeficientes de absorção óptica, como PET de alta densidade (HDPE), PET virgem (forma transparente) ou ainda PET tratado com corantes, e a influência desta variação pode ser observada com tendências abaixo mostradas e discutidas. As ordens de grandeza dos valores desta variação são introduzidas a partir de um fator multiplicativo, identificado através da legenda lateral presente em cada gráfico desta sessão.

A Figura IV.1 e a Figura IV.2 referem-se ao módulo da temperatura do gás em $x=0$ para as incidências dianteira e traseira de radiação luminosa modulada, respectivamente. As simulações deste caso são apresentadas para possíveis variações da absorção óptica em um mesmo material, seja este o PET ou o alumínio. Como pode ser observada em ambas as figuras, o conjunto de curvas em cada caso apresenta um mínimo em torno de uma frequência específica definida como frequência de corte f_c , mostrada na Sessão II.3. A partir do valor médio em torno da frequência de corte é possível estimar o valor aproximado para a espessura de cada camada, relacionada com a difusividade térmica de cada material que compõe as camadas, e definir também a região de transição entre camadas através do sinal fotoacústico.

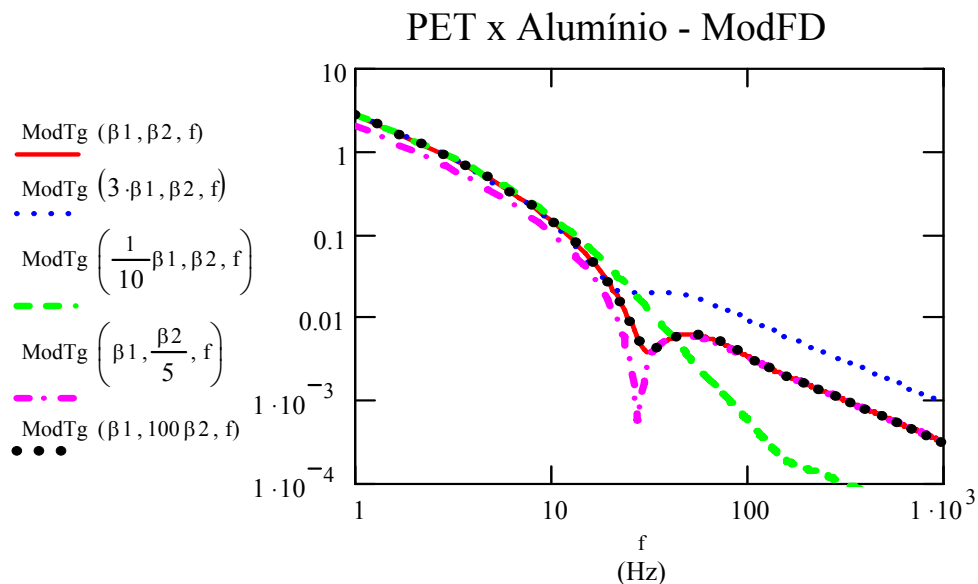


Figura IV.1 – Módulo da temperatura para incidência frontal de luz sobre o PET.

Com o aumento da frequência, o sinal fotoacústico é atribuído a camadas superficiais. Considerando ainda o caso em que a luz incida na camada semitransparente, o aumento ou diminuição de sua opacidade pode provocar também em acréscimo ou redução da frequência

de corte. Pode ser observado a partir da Figura IV.1 que: a frequência de corte se evidencia mais facilmente nos casos de amostra em que a camada I de PET é pouco absorvedora (linhas magenta e vermelha), indicando que para altas frequências o sinal fotoacústico é atribuído à camada de alumínio; e o aumento da absorção na camada I (linha azul) reflete em um aumento direto do sinal fotoacústico associado a esta camada, em comparação àquelas pouco absorventes, assim como sua redução leva a associação do sinal somente a camada II.

Tendências similares podem ser observadas na Figura IV.2. Com a radiação incidindo na camada II, a frequência de corte é evidenciada apenas para altas frequências: a redução da opacidade da camada II (linha azul) leva a possibilidade de observação da frequência de corte para baixas frequências. Qualquer redução da absorbância na camada I ou acréscimo na camada II (linhas magenta e verde, respectivamente) resultará em saturação do sinal fotoacústico e deslocamento da frequência característica para regiões de alta frequência.

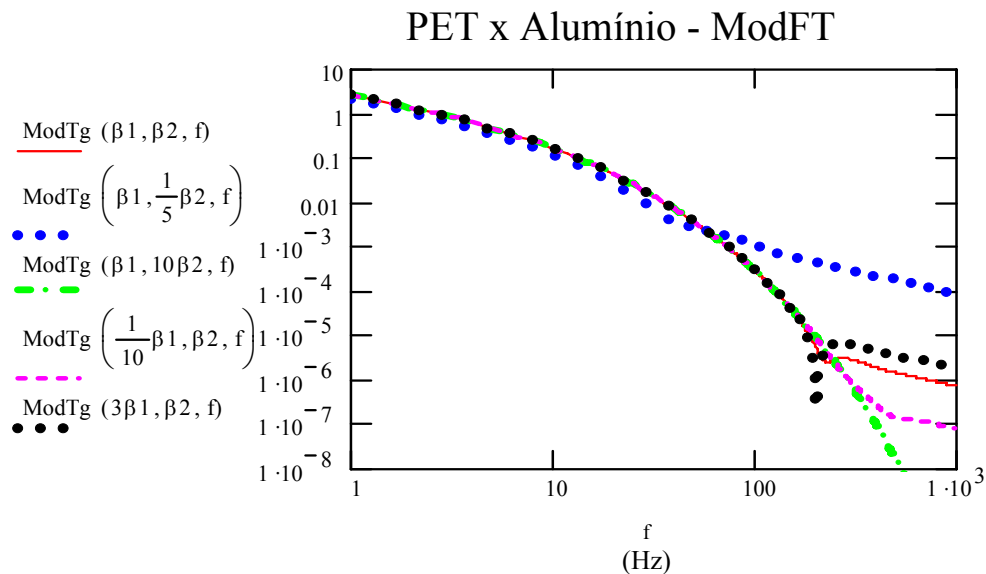


Figura IV.2 – Módulo da temperatura para incidência traseira de luz sobre o Alumínio.

A Figura IV.3 e a Figura IV.4 descrevem a fase para a temperatura na interface gás-amostra nos casos de iluminação frontal e traseira, respectivamente. É claramente notável no caso da iluminação frontal a ocorrência de saturação do sinal fotoacústico para frequências superiores a 80 Hz, deslocando para mais baixas frequências caso se aumente a absorção na camada I ou a reduza na camada II.

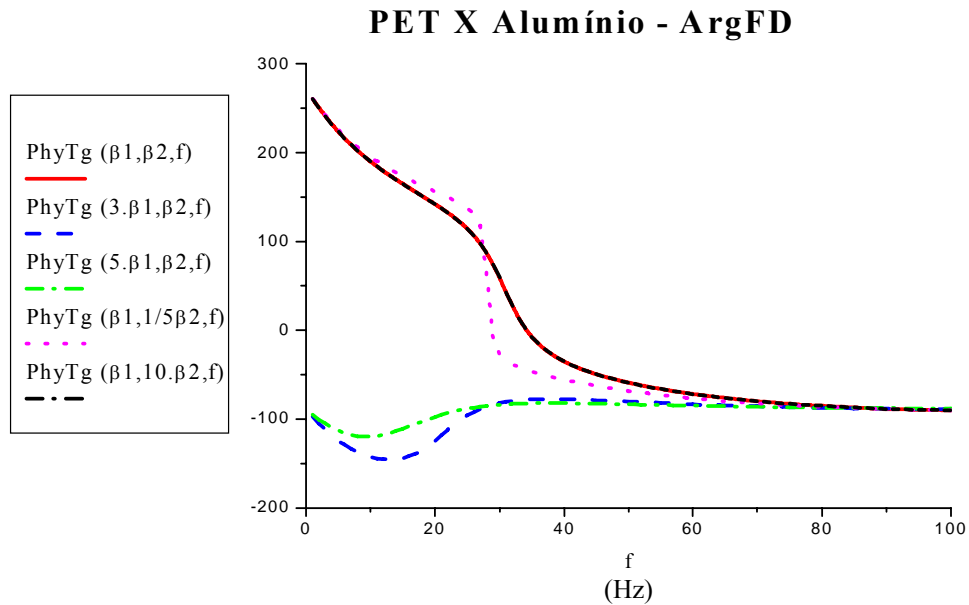


Figura IV.3 – Argumento da temperatura para incidência dianteira.

Na situação de iluminação traseira, a mesma tendência de saturação pode ser observada na Figura IV.4, porém esta aponta para uma competição de processos de difusão térmica, ou seja, o sinal apresentado decorre somente da transferência contínua de calor entre as camadas. Esta conclusão se baseia nas seguidas inflexões da fase, justificada pela existência de pontos de singularidade da função arco-tangente, ficando mais evidente para a iluminação traseira em relação à dianteira. Também é notável a ocorrência do deslocamento da saturação do sinal para regiões de mais alta frequência.

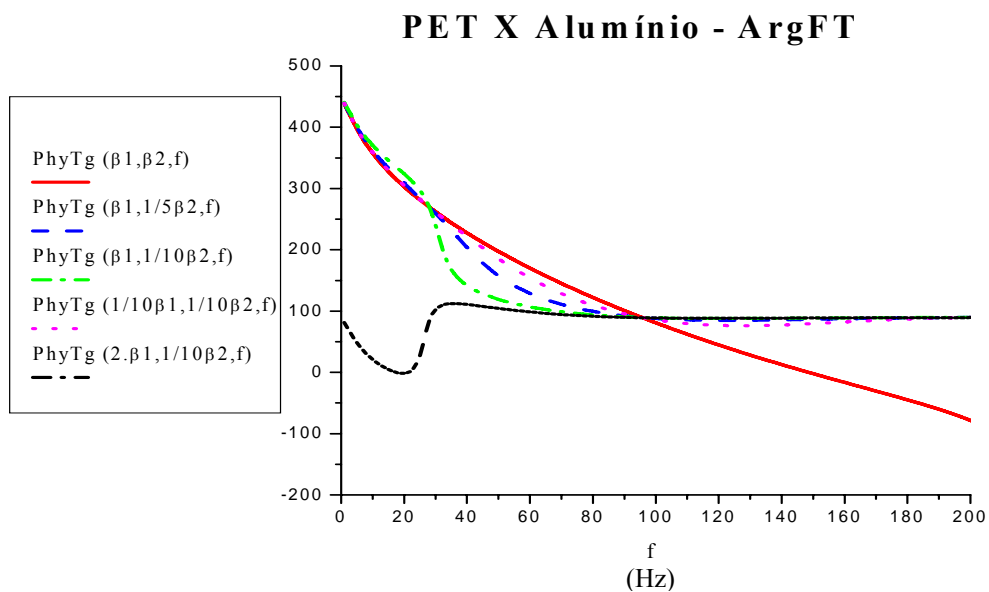


Figura IV.4 – Argumento da temperatura para incidência traseira de luz.

A Figura IV.5 remete-se a razão entre os sinais gerados para a iluminação dianteira e traseira enquanto a Figura IV.6 mostra a diferença de fase. As figuras mostram haver variações tanto na razão entre os sinais quanto na diferença de fase em função da frequência, podendo estas ser utilizadas no ajuste de dados experimentais e obtenção de parâmetros termo-ópticos de cada camada ou ainda parâmetros efetivos da amostra. Essas variações se justificam no comportamento não-linear em pontos onde há competição entre propriedades termo-ópticas das camadas em regiões de inversão de fase, bem como de saturação em regiões de alta frequência para a diferença de fase.

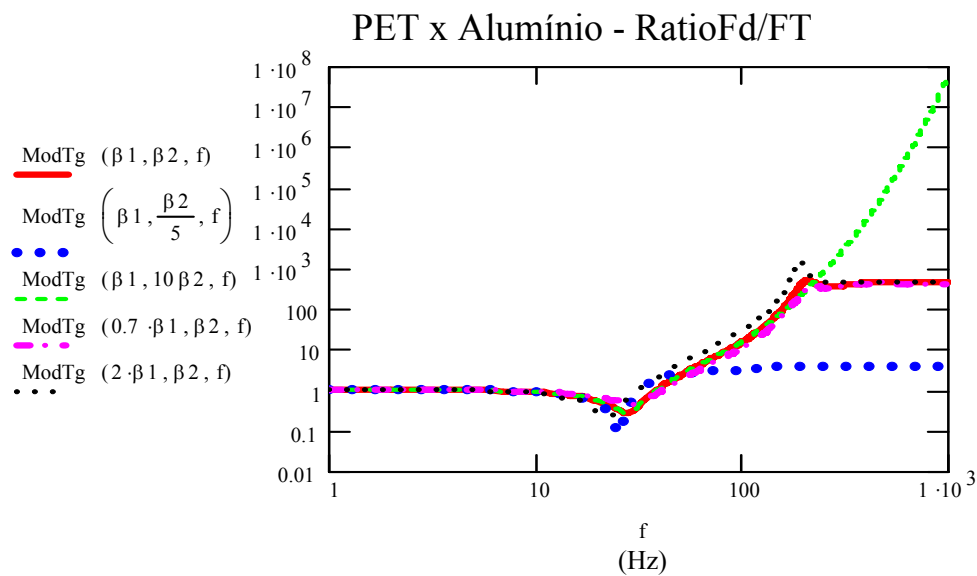


Figura IV.5 – Razão entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro.

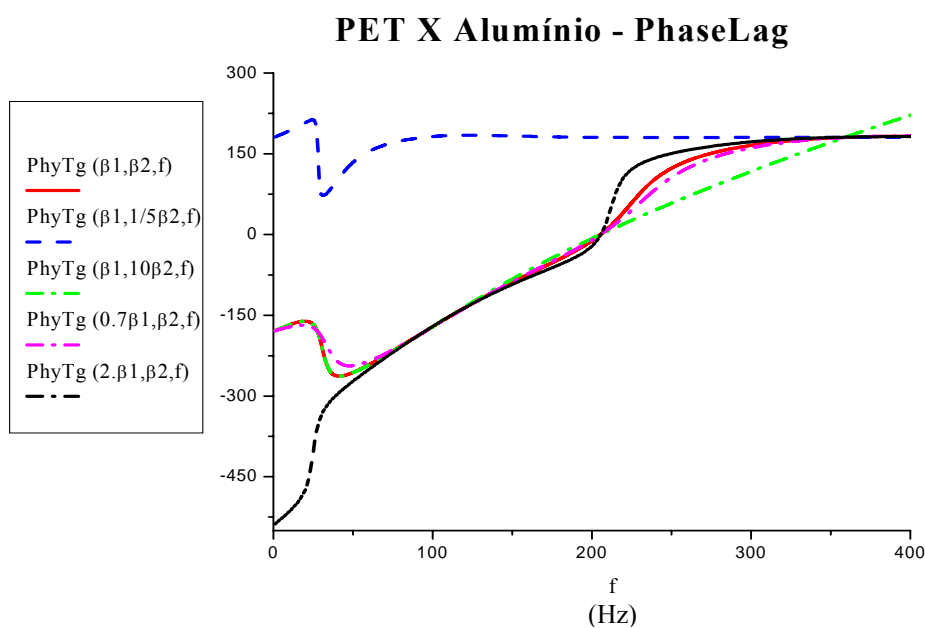


Figura IV.6 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro.

De forma análoga às análises para a influência de absorção óptica, a sessão seguinte abordará a influência da variação da difusividade térmica no sinal fotoacústico para diferentes tipos de polímeros, sob tratamento de corantes em uma única camada.

IV.3 – PET x PET Tingido – Influência Térmica (α)

Apesar de o PET ser um polímero comercializado há várias décadas na forma de fibras, a reciclagem de PET ganhou impulso após o surgimento das garrafas de PET em 1977, que são hoje em dia a principal aplicação deste poliéster. A grande visibilidade das garrafas, que facilita a identificação e separação do material, somada ao volume crescente introduzido no mercado, se constituíram num incentivo à reciclagem deste material.

No caso a seguir será considerado um filme de PET que tenha sofrido tratamento térmico e submetido à impregnação de corante somente em uma face, gerando um perfil de penetração semelhante a um sistema duas camadas. A amostra PET – PET Tingido apresenta propriedades termo-ópticas com valores em torno de $\beta_1 = 8 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_1 = 0,9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, $k_1 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $l_1 = 100 \text{ }\mu\text{m}$ para o polímero e $\beta_2 = 60 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_2 = 1,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, $k_2 = 3,0 \times 10^{-3} \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $l_2 = 100 \text{ }\mu\text{m}$ para a face referente ao polímero tingido^[14]. As mesmas considerações para o gás e suporte, realizadas na sessão anterior, serão mantidas nesta.

Seguindo a geometria adotada, como foi descrito na Sessão IV.1, a camada I se refere ao PET virgem (não impregnado) enquanto a camada II remete-se ao PET tingido.

A Figura IV.7 e a Figura IV.8 referem-se ao módulo da temperatura do gás em $x=0$ para as incidências dianteira e traseira de luz modulada, respectivamente. As simulações da sensibilidade deste caso são apresentadas para possíveis variações da difusividade térmica em uma das faces do material. Assim como também pôde ser observado na sessão anterior, o conjunto de curvas presente na Figura IV.7, referente a incidência frontal, apresenta um mínimo em torno de uma frequência de corte f_c , indicando a possibilidade de ajuste de dados e determinação do perfil de profundidade do tratamento do corante.

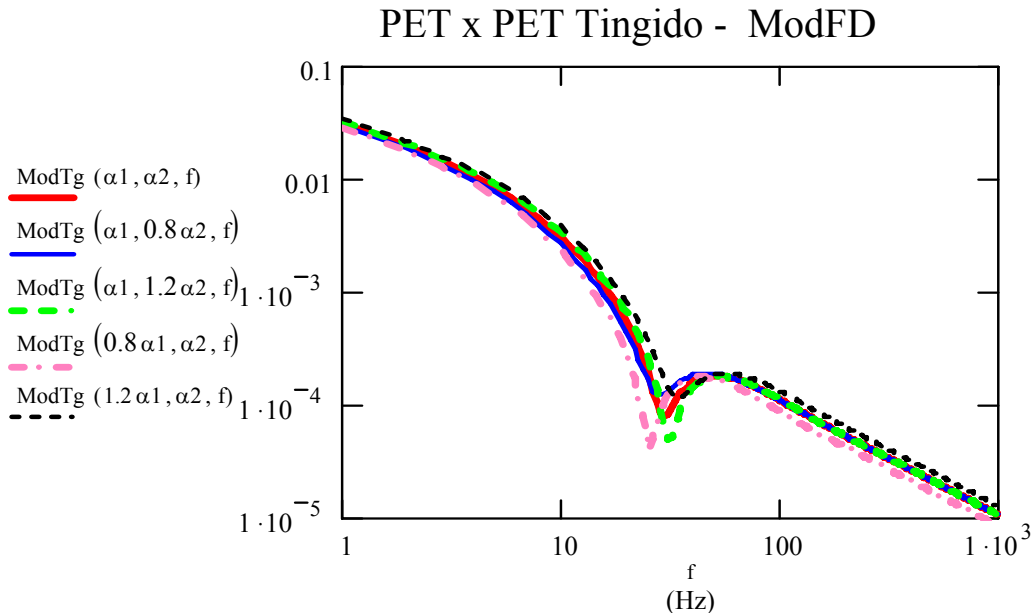


Figura IV.7 – Módulo da temperatura para incidência frontal de luz.

Já a Figura IV.8, referente a incidência traseira, mostra não haver resolução suficiente para que se possa ser definida com precisão o valor da frequência de corte e que variações da difusividade térmica relativa a camada I influenciam apenas na amplitude do sinal fotoacústico, não interferindo em suas resoluções para a frequência de corte. Na contramão, valores vizinhos para a difusividade térmica, relativa à camada II, não promovem qualquer alteração significativa na curva da simulação proposta inicialmente (linha vermelha).

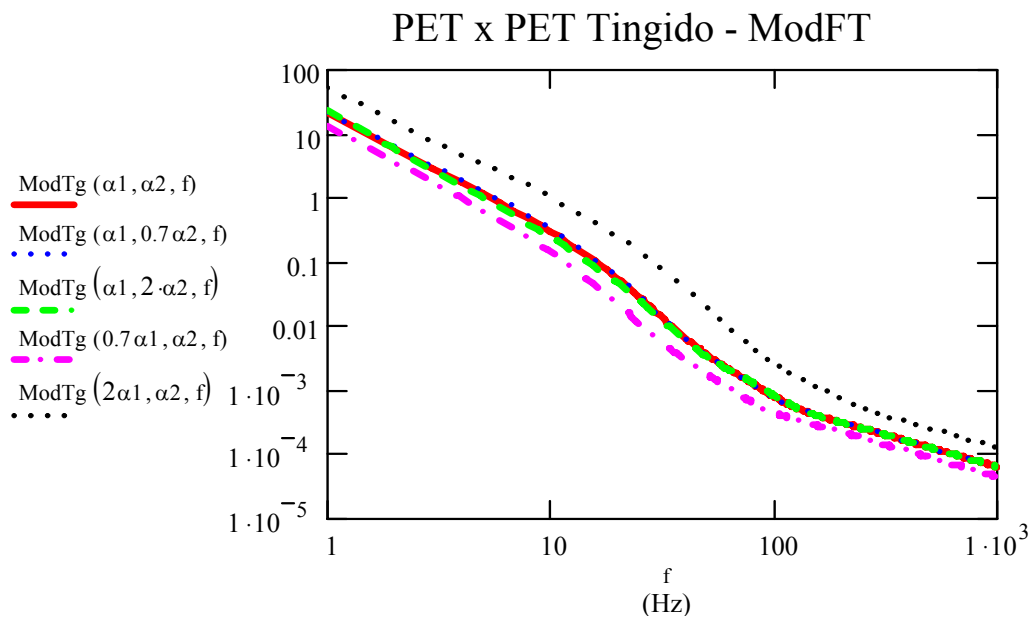


Figura IV.8 – Módulo da temperatura para incidência traseira de luz.

A Figura IV.9 e a Figura IV.10 descrevem a fase para a temperatura nos casos de iluminação frontal e traseira, respectivamente.

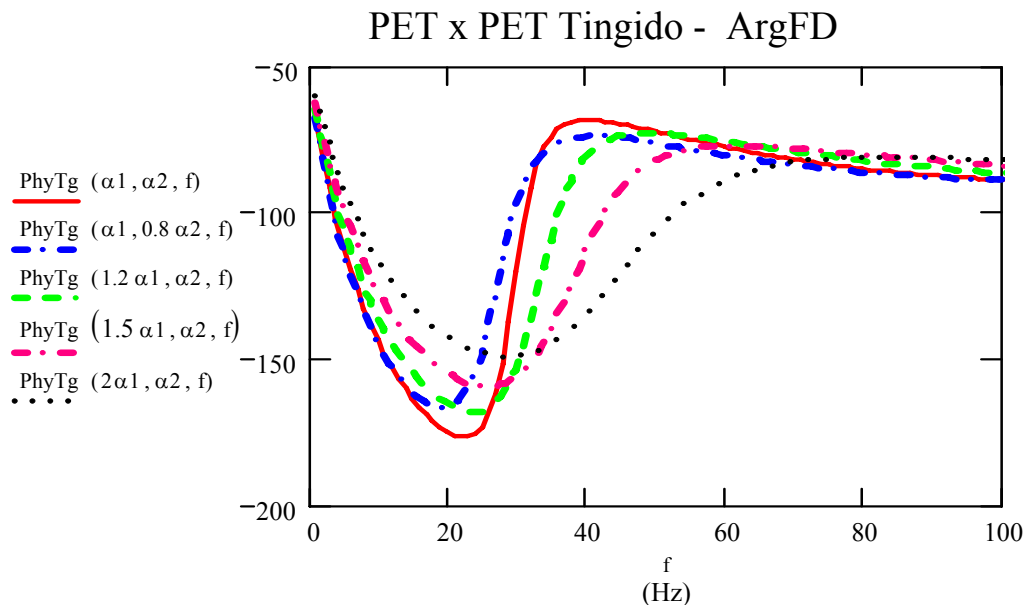


Figura IV.9 – Argumento da temperatura para incidência dianteira de luz.

A Figura IV.9 apresenta tendências à saturação da fase para valores de frequência em torno de 150 Hz para a iluminação dianteira, assim como mostrado na sessão anterior. Também nota-se a redução de valores para o mínimo da fase quando ocorre aumento na camada I ou redução na camada II do valor de sua respectiva difusividade térmica.

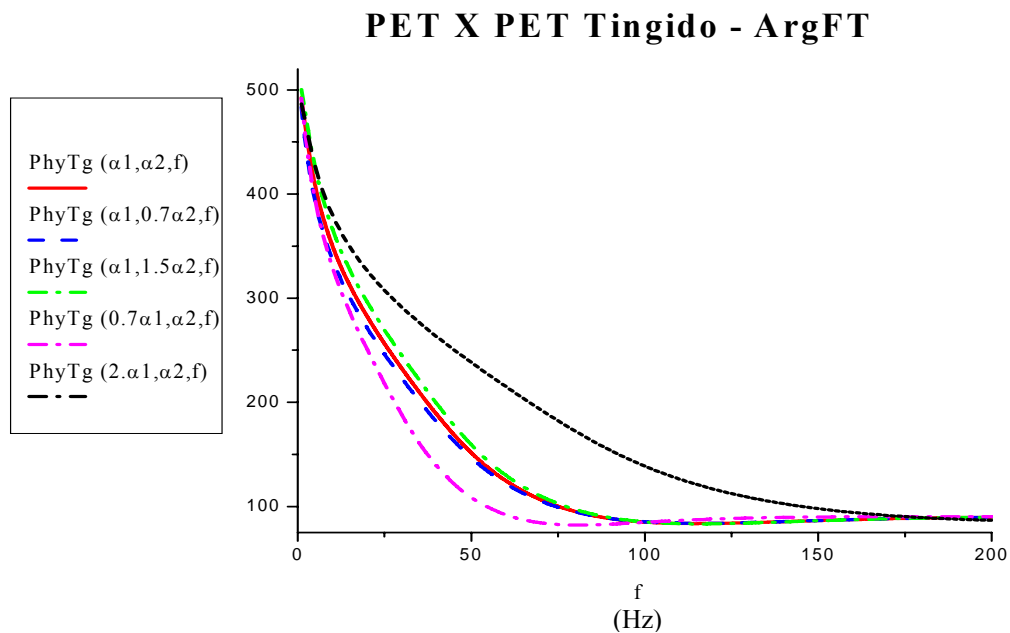


Figura IV.10 – Argumento da temperatura para incidência traseira de luz.

A Figura IV.10 mostra, além de inflexões na fase, uma saturação da fase em torno de 200Hz e uma maior sensibilidade para variações de valores da difusividade térmica da camada I em relação a camada II (linhas magenta e preta). O aumento de valores da difusividade térmica da camada II não mostra a princípio uma variação considerável quando comparada com a curva referente aos parâmetros iniciais.

A Figura IV.11 remete-se a razão entre os sinais gerados para a iluminação dianteira e traseira enquanto a Figura IV.12 mostra a diferença de fase. As mesmas sensibilidades a variações de parâmetros termo-ópticos das camadas, notadas nas figuras da sessão anterior para a razão entre os feixes e a diferença e fase, são também evidenciadas aqui.

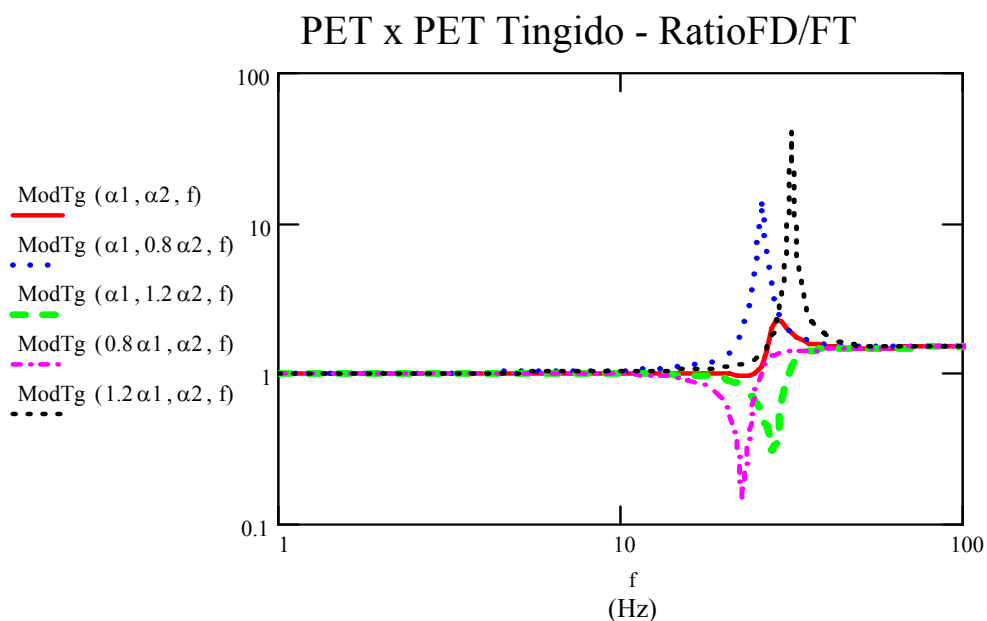


Figura IV.11 – Razão entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro.

A partir da Figura IV.11 é possível observar uma maior sensibilidade para a razão entre os feixes em regiões vizinhas aos pontos de inflexão a partir da redução ou aumento da difusividade térmica de qualquer camada.

A Figura IV.12 apresenta tendências à saturação, assim como mostrado na sessão anterior. É possível observar que o acréscimo ou redução da difusividade térmica da camada I apresenta uma maior sensibilidade em comparação com camada II. Estes acréscimos ou decréscimos do valor do parâmetro térmico refletem no deslocamento da saturação da fase do sistema, respectivamente, para mais altas ou baixas frequências.

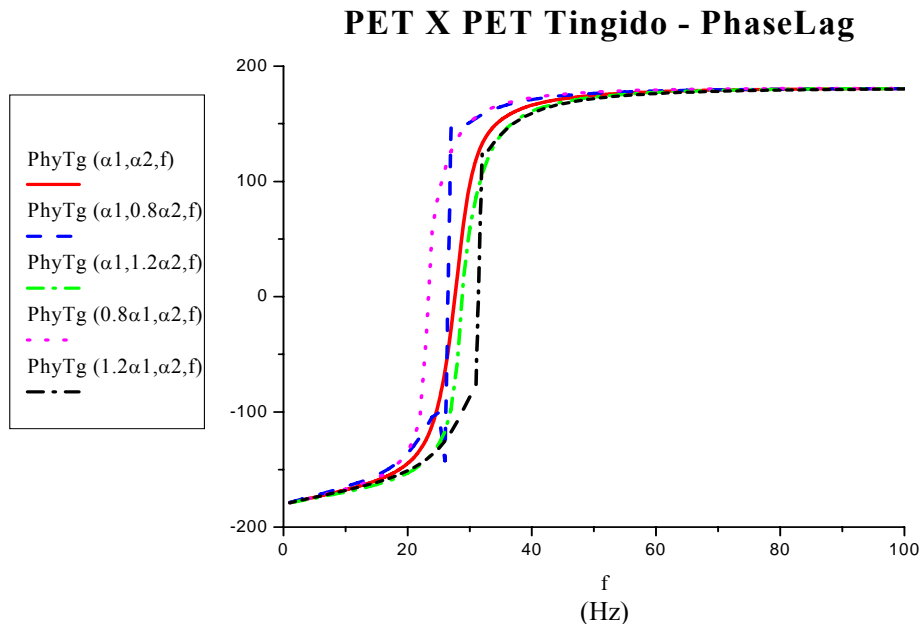


Figura IV.12 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro para o sistema PET x PET Tingido.

IV.4 – Evidência Experimental

As simulações, apresentadas em Sessão IV.2 e Sessão IV.3, indicaram a possibilidade de descrição de fenômenos de transporte e absorção óptica, no qual a partir de um ajuste de dados é possível estimar valores de propriedades termo-ópticas de cada camada ou de propriedades efetivas do sistema em estudo. Com objetivo de validar o modelo descrito, serão apresentadas a seguir curvas experimentais referente ao módulo e a fase do sinal fotoacústico, obtidas para o caso de iluminação frontal em amostras de PET tingidas através de solução corante azul, em função do tempo de tratamento^[14].

Para a obtenção dos dados experimentais foi utilizada uma célula fotoacústica convencional, de corpo de alumínio, possuindo um microfone BK acoplado (4166 Brüel & Kjær 20 mV/Pa) para a detecção da variação de pressão em seu interior. A variação se dá com a conversão de calor pela amostra quando iluminada por uma fonte laser de He-Ne a 10 mW e comprimento de onda $\lambda = 632,8$ nm (Uniphase, model 1135P). O feixe laser, na configuração para incidência frontal, é modulado por um chopper mecânico (SRS, modelo 540) que está sincronizado com um amplificador Lock-In (EG&G Stanford, modelo 5110). O amplificador, também sincronizado com o microfone, faz a conversão do sinal acústico

captado pelo microfone em um sinal digital. Esse método consiste em variar a frequência de modulação e a coleta de dados ocorre automaticamente por um computador.

A Figura IV.13 e a Figura IV.14 mostram, respectivamente, a aquisição de dados experimentais para amplitude e fase do sinal fotoacústico em amostras PET - PET Tingido.

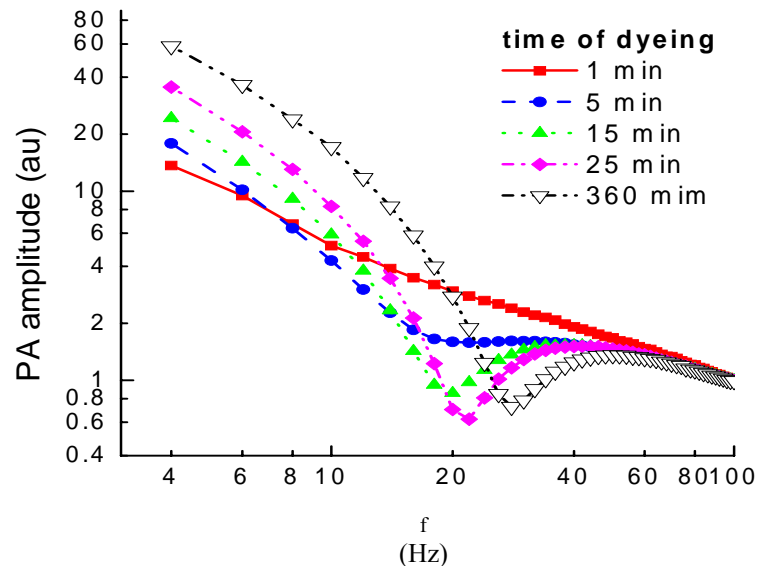


Figura IV.13 – Resultado experimental do Sinal PA de amostras impregnadas por tempos distintos.

A Figura IV.13 apresenta a curva experimental para a amplitude do sinal fotoacústico das amostras de PET tingidos em função do tempo de tratamento. É possível observar que a frequência de corte se define mais fácil e se desloca para maiores valores de frequência em amostras com maior tempo de tratamento.

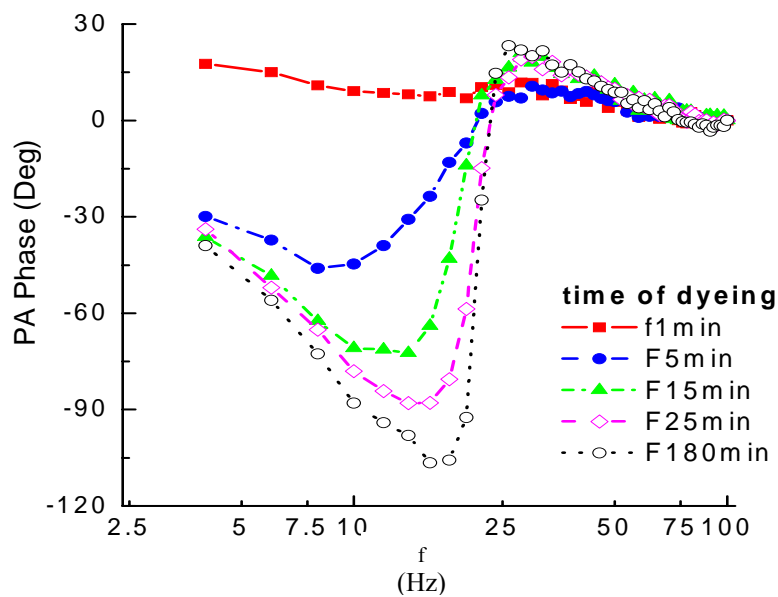


Figura IV.14 – Resultado experimental da Fase de amostras impregnadas por tempos distintos.

A Figura IV.14 mostra a curva experimental para a fase do sinal fotoacústico e também uma variação crescente com o aumento do tempo de tratamento do filme PET. Esta variação confirma a hipótese predita no modelo teórico do aumento da sensibilidade em curvas experimentais a partir da troca de parâmetros termo-ópticos em uma das camadas, já que o tingimento a princípio não promoveria mudanças tão significativas nos parâmetros térmicos, mas um aumento relevante no valor da absorção óptica do PET.

Estas singularidades foram preditas pelo modelo teórico, mostradas nas duas primeiras sessões deste capítulo, e as tendências apresentadas puderam ser observadas nas curvas experimentais. Isso leva a conclusão de que o modelo proposto apresenta bons critérios na descrição de fenômenos de transporte de calor e pode ser utilizado no ajuste de dados experimentais.

CONCLUSÃO

A partir do modelo fotoacústico, baseado na difusão de calor em amostras sólidas com absorção de Beer (modelo RG), foi desenvolvido um modelo teórico para a Técnica de Dois Feixes (T2F) no estudo de sistemas físicos com características duas camadas, onde as camadas apresentam propriedades termo-ópticas distintas.

Partindo das equações de difusão de calor e os termos de fonte, existentes para cada uma das camadas, foram mostradas as soluções para os sistemas de equações de difusão nos casos de iluminação traseira e dianteira. As soluções apresentadas para a temperatura do gás na interface com a amostra nos casos de incidência frontal e traseira de luz são válidas, já que a sobreposição de propriedades termo-ópticas de uma camada em relação à outra leva ao modelo padrão, em que a amostra é homogênea. Após, foram tomados casos limites para diferentes situações de opacidade óptica e espessura térmica de cada camada, assim como a adaptação dos resultados obtidos para o modelo T2F, onde gás e suporte possuem propriedades idênticas ao ar e há absorção superficial.

Simulações de casos experimentais de alguns sistemas físicos facilmente manipuláveis, tais como a aderência entre uma fina camada de alumínio sobre um polímero ou o tingimento de um poliéster, foram apresentados. Tanto simulações realizadas para variações no coeficiente de absorção óptico quanto em variações da difusividade térmica foram capazes de descrever tendências das curvas para o módulo e a fase da temperatura, mostrando haver sensibilidade dos sistemas diante variações de propriedades termo-ópticas das camadas.

A partir de dados experimentais, obtidos pela varredura de frequência no caso de iluminação frontal em PET submetidos a tratamento com corante em uma das faces, foi possível evidenciar a aplicabilidade das expressões no ajuste de dados e determinação de propriedades termo-ópticas das camadas.

Deixa-se em aberto ainda a possibilidade da utilização do modelo na determinação de propriedades efetivas da amostra, onde estas podem ser determinadas a partir da razão entre as condutividades térmicas das camadas, que se encontra presente no termo de acoplamento entre as camadas.

APÊNDICE I

Esta sessão apresenta a resolução detalhada do modelo teórico para amostras de duas camadas com incidência luminosa frontal e traseira, aplicada em uma célula fotoacústica.

A – Modelo T2F para Amostras de Duas Camadas

De acordo com Rosencwaig e Gersho, a variação de pressão no interior da célula fotoacústica é determinada pela distribuição da temperatura no sistema gás-amostra-suporte e proporcional à temperatura da interface gás-amostra^[7,8]. Para desenvolver o modelo matemático para o caso da amostra possuir duas camadas foi utilizada a configuração unidimensional de uma célula fotoacústica sob iluminação frontal e traseira, como mostrado na [Figura A.1]^[16].

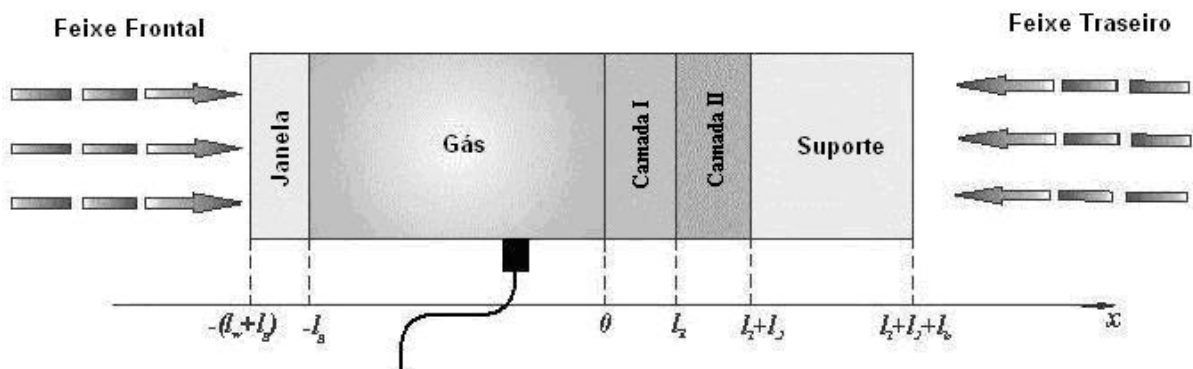


Figura A.1 – Esquema da T2F para Amostra de Duas Camadas.

A.1 - Incidência Dianteira

A intensidade luminosa para cada uma das camadas será, em uma profundidade x , dada pela Lei de Beer:

$$I_1(x, t) = \frac{I_0}{2} \cdot (1 + e^{i\omega t}) \cdot e^{-\beta_1 \cdot x} \quad ; 0 \leq x_1 \leq l_1$$

$$I_2(x, t) = \frac{I_0}{2} \cdot (1 + e^{i\omega t}) \cdot e^{-\beta_2 \cdot (x-l_1)} \cdot e^{-\beta_1 \cdot l_1} \quad ; l_1 \leq x_2 \leq l_1 + l_2 \quad [\text{A.1}]$$

A partir da equação de difusão de calor (Equação [II.4]) e da aplicação do termo de fonte para cada uma das camadas deste modelo, relacionando com a intensidade luz que incide na amostra (Equações [A.1]), o sistema de equações diferenciais acopladas para cada meio, onde não há geração de calor pelo gás ou suporte, é escrito na forma:

$$\text{Gás : } \frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \cdot \frac{\partial T_g}{\partial t} = 0 \quad [\text{A.2}]$$

$$\text{Camada I : } \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{\eta_1}{k_1} \cdot \frac{I_0}{2} \cdot (1 + e^{i\omega t}) \cdot (-\beta_1) \cdot e^{-\beta_1 \cdot x} \quad [\text{A.3}]$$

$$\text{Camada II : } \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{\eta_2}{k_2} \cdot \frac{I_0}{2} \cdot (1 + e^{i\omega t}) \cdot (-\beta_2) \cdot e^{-\beta_2 \cdot (x-l_1)} \cdot e^{-\beta_1 \cdot l_1} \quad [\text{A.4}]$$

$$\text{Suporte : } \frac{\partial^2 T_b}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \cdot \frac{\partial T_b}{\partial t} = 0 \quad [\text{A.5}]$$

Solução da Equação de Difusão de Calor

a) Gás e Suporte

As soluções para as equações A.2 e A.5 serão do tipo $T(x, t) = X(x) \cdot e^{i\omega t}$ [A.6]

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad \Rightarrow \frac{\partial^2 [X \cdot e^{i\omega t}]}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\partial [X \cdot e^{i\omega t}]}{\partial t} = 0$$

$$\Rightarrow e^{i\omega t} \left[\frac{d^2 X}{dx^2} - \frac{i\omega}{\alpha} X \right] = 0 \quad \Rightarrow \frac{d^2 X}{dx^2} - \frac{i\omega}{\alpha} X = 0 \quad ; \sigma_j^2 = \frac{i\omega}{\alpha_j}$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 X}{dx^2} - \sigma^2 X = 0 \quad ; \text{Eq. Característica: } r^2 - \sigma^2 = 0 \rightarrow r = \pm \sigma$$

e assim obtemos:

$$\begin{cases} X_g(x) = A_g \cdot e^{\sigma_g \cdot x} + B_g \cdot e^{-\sigma_g \cdot x} & \text{[A.7]} \\ X_b(x) = A_b \cdot e^{\sigma_b \cdot x} + B_b \cdot e^{-\sigma_b \cdot x} & \text{[A.8]} \end{cases}$$

b) Camada 1

Devido à expressão para a fonte de geração de calor na camada I não será possível tomarmos de imediato uma solução do tipo [A.6]. Logo, manipulando algebricamente:

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{\eta_1}{k_1} \frac{I_0}{2} \cdot (1 + e^{i\omega t}) \cdot (-\beta_1) \cdot e^{-\beta_1 \cdot x}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{-\eta_1 \cdot I_0 \cdot \beta_1 \cdot e^{-\beta_1 \cdot x}}{2k_1} - \frac{\eta_1 \cdot I_0 \cdot \beta_1 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{-\beta_1 \cdot x}}{2k_1}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial t} = -\lambda_1 \cdot e^{-\beta_1 \cdot x} - \lambda_1 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{-\beta_1 \cdot x}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[\frac{\lambda_1 \cdot e^{-\beta_1 \cdot x}}{\beta_1^2} \right] - \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial t} - \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\lambda_1 \cdot e^{-\beta_1 \cdot x}}{\beta_1^2} \right] = -\lambda_1 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{-\beta_1 \cdot x}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[T_1 + \frac{\lambda_1 \cdot e^{-\beta_1 \cdot x}}{\beta_1^2} \right] - \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left[T_1 + \frac{\lambda_1 \cdot e^{-\beta_1 \cdot x}}{\beta_1^2} \right] = -\lambda_1 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{-\beta_1 \cdot x}$$

Tomando uma função: $\varphi_1(x, t) = T_1(x, t) + \frac{\lambda_1 \cdot e^{-\beta_1 \cdot x}}{\beta_1^2}$ [A.9]

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = -\lambda_1 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{-\beta_1 \cdot x}$$

e assim se torna possível proceder de forma análoga ao gás e suporte, tomando uma solução

do tipo: $\varphi_1(x, t) = X_1(x) \cdot e^{i\omega t}$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 [X_1 \cdot e^{i\omega t}]}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{\partial [X_1 \cdot e^{i\omega t}]}{\partial t} = -\lambda_1 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{-\beta_1 \cdot x}$$

$$\Rightarrow e^{i\omega t} \cdot \left[\frac{d^2 X_1}{dx^2} - \frac{i\omega}{\alpha_1} \cdot X_1 \right] = -\lambda_1 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{-\beta_1 \cdot x}$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 X_1}{dx^2} - \frac{i\omega}{\alpha_1} \cdot X_1 = -\lambda_1 \cdot e^{-\beta_1 \cdot x}$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 X_1}{dx^2} - \sigma_1^2 \cdot X_1 = -\lambda_1 \cdot e^{-\beta_1 \cdot x}$$

A solução da equação não-homogênea será $X_1 = X_{Hom.} + X_{part}$, visto que a solução da parte homogênea será idêntica às soluções do suporte e do gás, enquanto a solução particular será determinada através do método dos coeficientes a determinar.

$$\rightarrow X_1^{Part} = c_1 \cdot e^{-\beta_1 \cdot x} \quad \rightarrow \frac{dX_1^{Part}}{dx} = (-\beta_1) \cdot c_1 \cdot e^{-\beta_1 \cdot x}$$

$$\rightarrow \frac{d^2 X_1^{Part}}{dx^2} = \beta_1^2 \cdot c_1 \cdot e^{-\beta_1 \cdot x}$$

Substituindo na equação não-homogênea:

$$\Rightarrow \beta_1^2 \cdot c_1 \cdot e^{-\beta_1 \cdot x} - \sigma_1^2 \cdot c_1 \cdot e^{-\beta_1 \cdot x} = -\lambda_1 \cdot e^{-\beta_1 \cdot x}$$

$$\Rightarrow (\beta_1^2 - \sigma_1^2) c_1 \cdot e^{-\beta_1 \cdot x} = -\lambda_1 \cdot e^{-\beta_1 \cdot x} \Rightarrow c_1 = \frac{-\lambda_1}{(\beta_1^2 - \sigma_1^2)}$$

e assim a solução da parte espacial para a equação de difusão de calor na Camada I será:

$$X_1(x) = A_1 \cdot e^{\sigma_1 \cdot x} + B_1 \cdot e^{-\sigma_1 \cdot x} - \frac{\lambda_1}{(\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot e^{-\beta_1 \cdot x} \quad [\text{A.10}]$$

b) Camada 2

Seguindo procedimento análogo ao realizado na camada I, tomemos a equação de difusão de calor na camada II:

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{\eta_2}{k_2} \frac{I_0}{2} \cdot (1 + e^{i\omega t}) \cdot (-\beta_2) \cdot e^{-\beta_2(x-l_1)} \cdot e^{-\beta_1 \cdot l_1}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{-\eta_2 \cdot I_0 \cdot \beta_2 \cdot e^{-\beta_2(x-l_1)} \cdot e^{-\beta_1 \cdot l_1}}{2k_2} - \frac{\eta_2 \cdot I_0 \cdot \beta_2 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{-\beta_2(x-l_1)} \cdot e^{-\beta_1 \cdot l_1}}{2k_2}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial t} = -\lambda_2 \cdot e^{-\beta_1 \cdot l_1} \cdot e^{-\beta_2(x-l_1)} - \lambda_2 \cdot e^{-\beta_1 \cdot l_1} \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{-\beta_2(x-l_1)}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[\frac{\lambda_2 \cdot e^{-\beta_1 \cdot l_1} \cdot e^{-\beta_2(x-l_1)}}{\beta_2^2} \right] - \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial t} - \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\lambda_2 \cdot e^{-\beta_1 \cdot l_1} \cdot e^{-\beta_2(x-l_1)}}{\beta_2^2} \right]$$

$$= -\lambda_2 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{-\beta_1 \cdot l_1} \cdot e^{-\beta_2(x-l_1)}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[T_2 + \frac{\lambda_2 \cdot e^{-\beta_1 \cdot l_1} \cdot e^{-\beta_2(x-l_1)}}{\beta_2^2} \right] - \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left[T_2 + \frac{\lambda_2 \cdot e^{-\beta_1 \cdot l_1} \cdot e^{-\beta_2(x-l_1)}}{\beta_2^2} \right]$$

$$= -\lambda_2 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{-\beta_1 \cdot l_1} \cdot e^{-\beta_2(x-l_1)}$$

Tomando uma função: $\varphi_2(x, t) = T_2(x, t) + \frac{\lambda_2 \cdot e^{-\beta_1 \cdot l_1} \cdot e^{-\beta_2(x-l_1)}}{\beta_2^2}$ [A.11]

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 \varphi_2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} = -\lambda_2 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{-\beta_1 \cdot l_1} \cdot e^{-\beta_2(x-l_1)}$$

Agora sim é possível proceder de forma análoga ao gás e suporte, tomando uma solução do tipo: $\varphi_2(x, t) = X_2(x).e^{i\omega t}$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 [X_2.e^{i\omega t}]}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{\partial [X_2.e^{i\omega t}]}{\partial t} = -\lambda_2.e^{i\omega t} .e^{-\beta_1.l_1} .e^{-\beta_2(x-l_1)}$$

$$\Rightarrow e^{i\omega t} \cdot \left[\frac{d^2 X_2}{dx^2} - \frac{i\omega}{\alpha_2} X_2 \right] = -\lambda_2.e^{i\omega t} .e^{-\beta_1.l_1} .e^{-\beta_2(x-l_1)}$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 X_2}{dx^2} - \frac{i\omega}{\alpha_2} X_2 = -\lambda_2.e^{-\beta_1.l_1} .e^{-\beta_2(x-l_1)}$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 X_2}{dx^2} - \sigma_2^2 X_2 = -\lambda_2.e^{-\beta_1.l_1} .e^{-\beta_2(x-l_1)}$$

Novamente temos uma solução da equação não-homogênea $X_2 = X_{Hom} + X_{part}$, visto que a solução da parte homogênea será idêntica às soluções do suporte e do gás. Já a solução particular será determinada através do método dos coeficientes a determinar, análoga à realizada na camada I.

$$\rightarrow X_2^{Part} = c_2.e^{-\beta_2(x-l_1)} \quad \rightarrow \frac{dX_2^{Part}}{dx} = (-\beta_2).c_2.e^{-\beta_2(x-l_1)}$$

$$\rightarrow \frac{d^2 X_2^{Part}}{dx^2} = \beta_2^2.c_2.e^{-\beta_2(x-l_1)}$$

Substituindo na equação não-homogênea:

$$\Rightarrow \beta_2^2.c_2.e^{-\beta_2(x-l_1)} - \sigma_2^2.c_2.e^{-\beta_2(x-l_1)} = -\lambda_2.e^{-\beta_1.l_1} .e^{-\beta_2(x-l_1)}$$

$$\Rightarrow (\beta_2^2 - \sigma_2^2).c_2.e^{-\beta_2(x-l_1)} = -\lambda_2.e^{-\beta_1.l_1} .e^{-\beta_2(x-l_1)}$$

$$\Rightarrow c_2 = \frac{-\lambda_2.e^{-\beta_1.l_1}}{(\beta_2^2 - \sigma_2^2)}$$

e assim a solução para a equação diferencial será:

$$X_2(x) = A_2 \cdot e^{\sigma_2 \cdot x} + B_2 \cdot e^{-\sigma_2 \cdot x} - \frac{\lambda_2}{(\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot e^{-\beta_1 \cdot l_1} \cdot e^{-\beta_2 \cdot (x-l_1)} \quad [A.12]$$

Enfim, as expressões para as temperaturas $T_i(x,t)$ na incidência frontal de luz são:

$$\text{Gás :} \quad T_g(x) = u_g + v_g \cdot x + \left(A_g \cdot e^{\sigma_g \cdot x} + B_g \cdot e^{-\sigma_g \cdot x} \right) \cdot e^{i\omega t} \quad [A.13]$$

$$\text{Camada I :} \quad T_1(x) = u_1 + v_1 \cdot x - \frac{\lambda_1}{\beta_1^2} \cdot e^{-\beta_1 \cdot x} \quad [A.14]$$

$$+ \left(A_1 \cdot e^{\sigma_1 \cdot x} + B_1 \cdot e^{-\sigma_1 \cdot x} - \frac{\lambda_1}{(\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot e^{-\beta_1 \cdot x} \right) \cdot e^{i\omega t}$$

$$\text{Camada II :} \quad T_2(x) = u_2 + v_2 \cdot x - \frac{\lambda_2}{\beta_2^2} \cdot e^{-\beta_1 \cdot l_1} \cdot e^{-\beta_2 \cdot (x-l_1)} \quad [A.15]$$

$$+ \left(A_2 \cdot e^{\sigma_2 \cdot x} + B_2 \cdot e^{-\sigma_2 \cdot x} - \frac{\lambda_2}{(\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot e^{-\beta_1 \cdot l_1} \cdot e^{-\beta_2 \cdot (x-l_1)} \right) \cdot e^{i\omega t}$$

$$\text{Suporte :} \quad T_b(x) = u_b + v_b \cdot x + \left(A_b \cdot e^{\sigma_b \cdot x} + B_b \cdot e^{-\sigma_b \cdot x} \right) \cdot e^{i\omega t} \quad [A.16]$$

Estas expressões correspondem às temperaturas em cada uma das regiões do modelo apresentado quando incidido um feixe de luz frontal. As expressões apresentam duas classes distintas de termos: os que correspondem a um aumento de temperatura que independe do tempo de incidência luminosa (componente DC) e os outros que dependência temporal com a exponencial $e^{i\omega t}$ (componente AC).

Com objetivo de determinar as constantes das temperaturas em cada região que apresentam dependência temporal, serão aplicadas condições de contorno e regularidades convenientes. Os termos que não apresentam dependência temporal não influenciarão no sinal fotoacústico, pois segundo a teoria para o modelo RG, somente a radiação modulada irá contribuir em sua geração. Logo, a solução do modelo depende em determinarmos a temperatura na região da interface Gás-Camada I e este somente será possível com os valores de cada um dos coeficientes. Então, é necessário aplicar as condições de contorno apropriadas para os meios vizinhos, assim como as condições de regularidades para as regiões do gás e do suporte.

<u>Continuidade da Temperatura</u>	<u>Condição de Regularidade</u>	<u>Continuidade do Fluxo</u>
$T_g(0) = T_1(0)$	$T_g(-\infty) = 0$	$\Phi_g(0) = \Phi_1(0)$
$T_1(l_1) = T_2(l_1)$	$T_b(\infty) = 0$	$\Phi_1(l_1) = \Phi_2(l_1)$
$T_2(l_1+l_2) = T_b(l_1+l_2)$		$\Phi_2(l_1+l_2) = \Phi_b(l_1+l_2)$

onde o fluxo de calor é dado por $\Phi_i(x) = -k \cdot \nabla T_i(x)$.

Tomando essas condições nas interfaces Gás-Camada I, Camada I-Camada II e Camada II-Suporte obtemos a matriz dos coeficientes do sistema gerado, dada por:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{l_1\sigma_1} & e^{-l_1\sigma_1} & -e^{l_1\sigma_2} & -e^{-l_1\sigma_2} \\ -e^{(l_1+l_2)\sigma_b} & -e^{-(l_1+l_2)\sigma_b} & 0 & 0 & 0 & 0 & e^{(l_1+l_2)\sigma_2} & e^{-(l_1+l_2)\sigma_2} \\ 0 & 0 & g & -g & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{l_1\sigma_1} & -e^{-l_1\sigma_1} & -s \cdot e^{l_1\sigma_2} & s \cdot e^{-l_1\sigma_2} \\ -b \cdot e^{(l_1+l_2)\sigma_b} & b \cdot e^{-(l_1+l_2)\sigma_b} & 0 & 0 & 0 & 0 & e^{(l_1+l_2)\sigma_2} & -e^{-(l_1+l_2)\sigma_2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_b \\ B_b \\ A_g \\ B_g \\ A_1 \\ B_1 \\ A_2 \\ B_2 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} -\frac{\lambda_1}{\sigma_1^2 \cdot (r_1^2 - 1)} \\ \frac{\lambda_1 \cdot e^{-l_1\beta_1}}{\sigma_1^2 \cdot (r_1^2 - 1)} - \frac{\lambda_2 \cdot e^{-l_1\beta_1}}{\sigma_2^2 \cdot (r_2^2 - 1)} \\ \frac{\lambda_2 \cdot e^{-l_1\beta_1} \cdot e^{-l_2\beta_2}}{\sigma_2^2 \cdot (r_2^2 - 1)} \\ \frac{r_1 \cdot \lambda_1}{\sigma_1^2 \cdot (r_1^2 - 1)} \\ -\frac{r_1 \cdot \lambda_1 \cdot e^{-l_1\beta_1}}{\sigma_1^2 \cdot (r_1^2 - 1)} + \frac{s \cdot r_2 \cdot \lambda_2 \cdot e^{-l_1\beta_1}}{\sigma_2^2 \cdot (r_2^2 - 1)} \\ -\frac{r_2 \cdot \lambda_2 \cdot e^{-l_1\beta_1} \cdot e^{-l_2\beta_2}}{\sigma_2^2 \cdot (r_2^2 - 1)} \end{pmatrix} \begin{cases} g = k_g \cdot \sigma_g / k_1 \cdot \sigma_1 \\ s = k_2 \cdot \sigma_2 / k_1 \cdot \sigma_1 \\ b = k_b \cdot \sigma_b / k_2 \cdot \sigma_2 \\ r_i = \frac{\beta_i}{\sigma_i} \end{cases} \quad [A.17]$$

É possível de imediato observar que $A_b = 0$ e $B_g = 0$. Este resultado deriva-se da aplicação das condições de regularidade do gás e do suporte que, devido aos termos exponenciais, geram divergência no valor da temperatura e a fim de eliminá-la os coeficientes que acompanham esses termos se anulam.

Para a solução do sistema [A.17] foi utilizado o software Mathematica 5.2 for Students / Microsoft Windows da empresa Wolfram Research Inc. As linhas de comando, assim como os resultados obtidos, se encontram no Apêndice II. Assim, tendo posse de todos os coeficientes, é suficiente observar que o coeficiente B_g corresponde ao valor imediato de $T_g(0)$, responsável pela geração do sinal fotoacústico, como foi demonstrado na sessão II.2 (equação [II.24]).

$$\begin{aligned}
T_g^{FD}(0) = & \frac{I_0 \cdot \eta_1 \cdot \beta_1}{2K_1 \cdot (\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \frac{\begin{aligned} & (r_1 - 1) \cdot [(b+1)(s+1)e^{l_2\sigma_2} + (b-1)(s-1)e^{-l_2\sigma_2}] e^{l_1\sigma_1} \\ & - (r_1 - 1) \cdot [(b+1)(s-1)e^{l_2\sigma_2} + (b-1)(s+1)e^{-l_2\sigma_2}] e^{-l_1\sigma_1} \\ & + 2 \cdot [(b+1)(s-r_1)e^{l_2\sigma_2} + (b-1)(s+r_1)e^{-l_2\sigma_2}] e^{-l_1\beta_1} \end{aligned}}{\left\{ \begin{aligned} & (g+1) \cdot [(b+1)(s+1)e^{l_2\sigma_2} + (b-1)(s-1)e^{-l_2\sigma_2}] e^{l_1\sigma_1} \\ & - (g-1) \cdot [(b+1)(s-1)e^{l_2\sigma_2} + (b-1)(s+1)e^{-l_2\sigma_2}] e^{-l_1\sigma_1} \end{aligned} \right\}} \\
+ & \frac{I_0 \cdot \eta_2 \cdot \beta_2 \cdot (2s) \cdot e^{-l_1\beta_1}}{2K_2 \cdot (\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot \frac{\begin{aligned} & (r_2 - 1)(b+1)e^{l_2\sigma_2} - (r_2 + 1)(b-1)e^{-l_2\sigma_2} + 2(b-r_2)e^{-l_2\beta_2} \end{aligned}}{\left\{ \begin{aligned} & (g+1) \cdot [(b+1)(s+1)e^{l_2\sigma_2} + (b-1)(s-1)e^{-l_2\sigma_2}] e^{l_1\sigma_1} \\ & - (g-1) \cdot [(b+1)(s-1)e^{l_2\sigma_2} + (b-1)(s+1)e^{-l_2\sigma_2}] e^{-l_1\sigma_1} \end{aligned} \right\}} \quad [A.18]
\end{aligned}$$

A fim de validar a expressão obtida (Equação [A.18]), tomamos a situação em que a Camada II, que não recebe a incidência inicial de luz neste caso, tenda à zero. Assim, ao fazer l_2 tender a zero ($l_2 \rightarrow 0$), a aproximação leva a uma superposição das propriedades térmicas da Camada I em relação à Camada II ($s \rightarrow l$) e obtemos:

$$T_g^{FD}(0) = \frac{I_0 \cdot \eta_1 \cdot \beta_1}{2k_1^2 (\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \left(\frac{(b+1)(r_1-1)e^{l_1\sigma_1} - (b-1)(r_1+1)e^{l_1\sigma_1} + 2(b-r)e^{-l_1\beta_1}}{(g+1)(b+1)e^{l_1\sigma_1} - (g-1)(b-1)e^{-l_1\sigma_1}} \right) [A.19]$$

que equivale ao resultado para o caso de incidência luminosa frontal em uma amostra homogênea (Equação [II.29]), validando a equação [A.18] e mostrando ser um caso particular do modelo estudado.

A.2 - Incidência Traseira

Para a incidência luminosa traseira será seguido procedimento similar ao adotado para a incidência frontal. A intensidade luminosa para cada uma das camadas será dada pela Lei de Beer, em uma profundidade x :

$$I_1(x, t) = \frac{I_0}{2} \cdot (1 + e^{i\omega t}) \cdot e^{-\beta_2 \cdot l_2} \cdot e^{\beta_1 \cdot (x - l_1)} \quad ; 0 \leq x_1 \leq l_1$$

$$I_2(x, t) = \frac{I_0}{2} \cdot (1 + e^{i\omega t}) \cdot e^{\beta_2 \cdot [x - (l_1 + l_2)]} \quad ; l_1 \leq x_2 \leq l_1 + l_2 \quad [\text{A.20}]$$

A partir da equação de difusão de calor (Equação [II.4]) e da aplicação do termo de fonte para cada uma das camadas deste modelo, relacionando com a intensidade luz que incide na amostra (Equações [A.20]), o sistema de equações diferenciais acopladas para cada meio, onde não há geração de calor pelo gás ou suporte, é escrito na forma:

$$\text{Gás} : \frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \cdot \frac{\partial T_g}{\partial t} = 0 \quad [\text{A.21}]$$

$$\text{Camada I} : \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{\eta_1}{k_1} \frac{I_0}{2} \cdot (1 + e^{i\omega t}) \cdot (\beta_1) \cdot e^{-\beta_2 \cdot l_2} \cdot e^{\beta_1 \cdot (x - l_1)} \quad [\text{A.22}]$$

$$\text{Camada II} : \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{\eta_2}{k_2} \frac{I_0}{2} \cdot (1 + e^{i\omega t}) \cdot (\beta_2) \cdot e^{\beta_2 \cdot [x - (l_1 + l_2)]} \quad [\text{A.23}]$$

$$\text{Suporte} : \frac{\partial^2 T_b}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \cdot \frac{\partial T_b}{\partial t} = 0 \quad [\text{A.24}]$$

Solução da Equação de Difusão de Calor

a) Gás e Suporte

As soluções para as equações de difusão para as regiões do gás e suporte são idênticas às realizadas no cálculo para a incidência frontal.

$$\begin{cases} X_g(x) = A_g \cdot e^{\sigma_g \cdot x} + B_g \cdot e^{-\sigma_g \cdot x} & \text{[A.7]} \\ X_b(x) = A_b \cdot e^{\sigma_b \cdot x} + B_b \cdot e^{-\sigma_b \cdot x} & \text{[A.8]} \end{cases}$$

b) Camada 1

Devido à expressão para a fonte de geração de calor na camada I não será possível tomarmos de imediato uma solução do tipo [A.6]. Logo, manipulando algebricamente:

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial t} &= \frac{\eta_1}{k_1} \frac{I_0}{2} \cdot (1 + e^{i\omega t}) \cdot (\beta_1) \cdot e^{-\beta_2 \cdot l_2} \cdot e^{\beta_1 \cdot (x-l_1)} \\ \Rightarrow \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial t} &= \frac{\eta_1 \cdot I_0 \cdot \beta_1 \cdot e^{-\beta_2 \cdot l_2} \cdot e^{\beta_1 \cdot (x-l_1)}}{2k_1} + \frac{\eta_1 \cdot I_0 \cdot \beta_1 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{-\beta_2 \cdot l_2} \cdot e^{\beta_1 \cdot (x-l_1)}}{2k_1} \\ \Rightarrow \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial t} &= \lambda_1 \cdot e^{-\beta_2 \cdot l_2} \cdot e^{\beta_1 \cdot (x-l_1)} + \lambda_1 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{-\beta_2 \cdot l_2} \cdot e^{\beta_1 \cdot (x-l_1)} \\ \Rightarrow \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[\frac{\lambda_1 \cdot e^{-\beta_2 \cdot l_2} \cdot e^{\beta_1 \cdot (x-l_1)}}{\beta_1^2} \right] - \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial t} &+ \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\lambda_1 \cdot e^{-\beta_2 \cdot l_2} \cdot e^{\beta_1 \cdot (x-l_1)}}{\beta_1^2} \right] \\ \Rightarrow &= \lambda_1 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{-\beta_2 \cdot l_2} \cdot e^{\beta_1 \cdot (x-l_1)} \\ \Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[T_1 - \frac{\lambda_1 \cdot e^{-\beta_2 \cdot l_2} \cdot e^{\beta_1 \cdot (x-l_1)}}{\beta_1^2} \right] - \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left[T_1 - \frac{\lambda_1 \cdot e^{-\beta_2 \cdot l_2} \cdot e^{\beta_1 \cdot (x-l_1)}}{\beta_1^2} \right] & \\ \Rightarrow &= \lambda_1 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{-\beta_2 \cdot l_2} \cdot e^{\beta_1 \cdot (x-l_1)} \end{aligned}$$

Tomando uma função: $\varphi_1(x, t) = T_1(x, t) - \frac{\lambda_1 \cdot e^{-\beta_2 \cdot l_2} \cdot e^{\beta_1 \cdot (x-l_1)}}{\beta_1^2}$ [A.25]

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = \lambda_1 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{-\beta_2 \cdot l_2} \cdot e^{\beta_1 \cdot (x-l_1)}$$

e assim se torna possível proceder de forma análoga ao gás e suporte, tomando uma solução do tipo: $\varphi_1(x, t) = X_1(x).e^{i\omega t}$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 [X_1.e^{i\omega t}]}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{\partial [X_1.e^{i\omega t}]}{\partial t} = \lambda_1.e^{i\omega t} .e^{-\beta_2.l_2} .e^{\beta_1.(x-l_1)}$$

$$\Rightarrow e^{i\omega t} \cdot \left[\frac{d^2 X_1}{dx^2} - \frac{i\omega}{\alpha_1} X_1 \right] = \lambda_1.e^{i\omega t} .e^{-\beta_2.l_2} .e^{\beta_1.(x-l_1)}$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 X_1}{dx^2} - \frac{i\omega}{\alpha_1} X_1 = \lambda_1.e^{-\beta_2.l_2} .e^{\beta_1.(x-l_1)}$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 X_1}{dx^2} - \sigma_1^2 X_1 = \lambda_1.e^{-\beta_2.l_2} .e^{\beta_1.(x-l_1)}$$

A solução da equação não-homogênea será $X_1 = X_{Hom.} + X_{part}$, visto que a solução da parte homogênea será idêntica às soluções do suporte e do gás, enquanto a solução particular será determinada através do método dos coeficientes a determinar.

$$\rightarrow X_1^{Part} = c_1.e^{-\beta_2.l_2} .e^{\beta_1.(x-l_1)} \quad \rightarrow \frac{dX_1^{Part}}{dx} = (\beta_1).c_1.e^{-\beta_2.l_2} .e^{\beta_1.(x-l_1)}$$

$$\rightarrow \frac{d^2 X_1^{Part}}{dx^2} = \beta_1^2 .c_1.e^{-\beta_2.l_2} .e^{\beta_1.(x-l_1)}$$

Substituindo na equação não-homogênea:

$$\beta_1^2 .c_1.e^{-\beta_2.l_2} .e^{\beta_1.(x-l_1)} - \sigma_1^2 .c_1.e^{-\beta_2.l_2} .e^{\beta_1.(x-l_1)}$$

$$\Rightarrow = \lambda_1.e^{-\beta_2.l_2} .e^{\beta_1.(x-l_1)}$$

$$\Rightarrow (\beta_1^2 - \sigma_1^2) .c_1.e^{-\beta_2.l_2} .e^{\beta_1.(x-l_1)} = +\lambda_1.e^{-\beta_2.l_2} .e^{\beta_1.(x-l_1)}$$

$$\Rightarrow c_1 = \frac{-\lambda_1}{(\sigma_1^2 - \beta_1^2)}$$

e assim a solução da parte espacial para a equação de difusão de calor na Camada I será:

$$X_1(x) = A_1 \cdot e^{\sigma_1 \cdot x} + B_1 \cdot e^{-\sigma_1 \cdot x} + \frac{\lambda_1}{(\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot e^{-\beta_2 \cdot l_2} \cdot e^{\beta_1 \cdot (x-l_1)} \quad [\text{A.26}]$$

b) Camada 2

Seguindo procedimento análogo ao realizado na camada I, tomemos a equação de difusão de calor na camada II:

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial t} &= \frac{\eta_2}{k_2} \left[\frac{I_0}{2} \cdot (1 + e^{i\omega t}) \cdot (\beta_2) \cdot e^{\beta_2 \cdot [x-(l_1+l_2)]} \right] \\ \Rightarrow \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial t} &= \frac{\eta_2 \cdot I_0 \cdot \beta_2 \cdot e^{\beta_2 \cdot [x-(l_1+l_2)]}}{2k_2} + \frac{\eta_2 \cdot I_0 \cdot \beta_2 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{\beta_2 \cdot [x-(l_1+l_2)]}}{2k_2} \\ \Rightarrow \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial t} &= \lambda_2 \cdot e^{\beta_2 \cdot [x-(l_1+l_2)]} + \lambda_2 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{\beta_2 \cdot [x-(l_1+l_2)]} \\ \Rightarrow \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[\frac{-\lambda_2 \cdot e^{\beta_2 \cdot [x-(l_1+l_2)]}}{\beta_2^2} \right] - \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial t} - \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{-\lambda_2 \cdot e^{\beta_2 \cdot [x-(l_1+l_2)]}}{\beta_2^2} \right] \\ &= \lambda_2 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{\beta_2 \cdot [x-(l_1+l_2)]} \\ \Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[T_2 - \frac{\lambda_2 \cdot e^{\beta_2 \cdot [x-(l_1+l_2)]}}{\beta_2^2} \right] - \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left[T_2 - \frac{\lambda_2 \cdot e^{\beta_2 \cdot [x-(l_1+l_2)]}}{\beta_2^2} \right] &= \lambda_2 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{\beta_2 \cdot [x-(l_1+l_2)]} \\ \text{Tomando uma função: } \varphi_2(x, t) = T_2(x, t) - \frac{\lambda_2 \cdot e^{\beta_2 \cdot [x-(l_1+l_2)]}}{\beta_2^2} & \quad [\text{A.27}] \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 \varphi_2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} = \lambda_2 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{\beta_2 \cdot [x-(l_1+l_2)]}$$

Agora sim é possível proceder de forma análoga ao gás e suporte, tomando uma solução do tipo: $\varphi_2(x, t) = X_2(x) \cdot e^{i\omega t}$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 [X_2 \cdot e^{i\omega t}]}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{\partial [X_2 \cdot e^{i\omega t}]}{\partial t} = \lambda_2 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{\beta_2 \cdot [x - (l_1 + l_2)]}$$

$$\Rightarrow e^{i\omega t} \cdot \left[\frac{d^2 X_2}{dx^2} - \frac{i\omega}{\alpha_2} \cdot X_2 \right] = \lambda_2 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{\beta_2 \cdot [x - (l_1 + l_2)]}$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 X_2}{dx^2} - \frac{i\omega}{\alpha_2} \cdot X_2 = \lambda_2 \cdot e^{\beta_2 \cdot [x - (l_1 + l_2)]}$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 X_2}{dx^2} - \sigma_2^2 \cdot X_2 = \lambda_2 \cdot e^{\beta_2 \cdot [x - (l_1 + l_2)]}$$

Novamente temos uma solução da equação não-homogênea $X_2 = X_{Hom.} + X_{part}$, visto que a solução da parte homogênea será idêntica às soluções do suporte e do gás. Já a solução particular será determinada através do método dos coeficientes a determinar, análoga à realizada na camada I.

$$\rightarrow X_2^{Part} = c_2 \cdot e^{\beta_2 \cdot [x - (l_1 + l_2)]} \quad \rightarrow \frac{dX_2^{Part}}{dx} = (\beta_2) \cdot c_2 \cdot e^{\beta_2 \cdot [x - (l_1 + l_2)]}$$

$$\rightarrow \frac{d^2 X_2^{Part}}{dx^2} = \beta_2^2 \cdot c_2 \cdot e^{\beta_2 \cdot [x - (l_1 + l_2)]}$$

Substituindo na equação não-homogênea:

$$\Rightarrow \beta_2^2 \cdot c_2 \cdot e^{\beta_2 \cdot [x - (l_1 + l_2)]} - \sigma_2^2 \cdot e^{\beta_2 \cdot [x - (l_1 + l_2)]} = \lambda_2 \cdot e^{-\beta_1 \cdot l_1} \cdot e^{\beta_2 \cdot [x - (l_1 + l_2)]}$$

$$\Rightarrow (\beta_2^2 - \sigma_2^2) \cdot c_2 \cdot e^{\beta_2 \cdot [x - (l_1 + l_2)]} = -\lambda_2 \cdot e^{-\beta_1 \cdot l_1} \cdot e^{\beta_2 \cdot [x - (l_1 + l_2)]}$$

$$\Rightarrow c_2 = \frac{-\lambda_2}{(\sigma_2^2 - \beta_2^2)}$$

e assim a solução para a equação diferencial será:

$$X_2(x) = A_2 \cdot e^{\sigma_2 \cdot x} + B_2 \cdot e^{-\sigma_2 \cdot x} + \frac{\lambda_2}{(\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot e^{\beta_2 \cdot [x - (l_1 + l_2)]} \quad [\text{A.28}]$$

Enfim, as expressões para as temperaturas $T_i(x,t)$ na incidência traseira de luz são:

$$\text{Gás : } T_g(x) = u_g + v_g \cdot x + \left(A_g \cdot e^{\sigma_g \cdot x} + B_g \cdot e^{-\sigma_g \cdot x} \right) \cdot e^{i\omega t} \quad [A.29]$$

$$\text{Camada I : } T_1(x) = u_1 + v_1 \cdot x + \frac{\lambda_1}{\beta_1^2} \cdot e^{-\beta_1 \cdot x} \quad [A.30]$$

$$+ \left(A_1 \cdot e^{\sigma_1 \cdot x} + B_1 \cdot e^{-\sigma_1 \cdot x} + \frac{\lambda_1}{(\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot e^{-\beta_2 \cdot l_2} \cdot e^{\beta_1 \cdot (x-l_1)} \right) \cdot e^{i\omega t}$$

$$\text{Camada II : } T_2(x) = u_2 + v_2 \cdot x + \frac{\lambda_2}{\beta_2^2} \cdot e^{\beta_2 \cdot [x-(l_1+l_2)]} \quad [A.31]$$

$$+ \left(A_2 \cdot e^{\sigma_2 \cdot x} + B_2 \cdot e^{-\sigma_2 \cdot x} + \frac{\lambda_2}{(\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot e^{\beta_2 \cdot [x-(l_1+l_2)]} \right) \cdot e^{i\omega t}$$

$$\text{Suporte : } T_b(x) = u_b + v_b \cdot x + \left(A_b \cdot e^{\sigma_b \cdot x} + B_b \cdot e^{-\sigma_b \cdot x} \right) \cdot e^{i\omega t} \quad [A.32]$$

Estas expressões correspondem às temperaturas em cada uma das regiões do modelo apresentado quando incidido um feixe de luz traseiro. As expressões apresentam duas classes distintas de termos: os que correspondem a um aumento de temperatura que independe do tempo de incidência luminosa (componente DC) e os outros que dependência temporal com a exponencial $e^{i\omega t}$ (componente AC).

A fim de determinar as constantes das temperaturas em cada região que apresentam dependência temporal, serão aplicadas condições de contorno e regularidades convenientes. Os termos que não apresentam dependência temporal não influenciarão no sinal fotoacústico, pois segundo a teoria para o modelo RG, somente a radiação modulada irá contribuir em sua geração.

A solução do modelo depende em determinarmos a temperatura na região da interface Gás-Camada I e este somente será possível com os valores de cada um dos coeficientes. A fim de determinar as constantes das de equações de difusão para os quatro meios, é necessário aplicar as condições de contorno apropriadas para os meios vizinhos, assim como as condições de regularidades para as regiões do gás e do suporte.

<u>Continuidade da Temperatura</u>	<u>Condição de Regularidade</u>	<u>Continuidade do Fluxo</u>
$T_g(0) = T_1(0)$	$T_g(-\infty) = 0$	$\Phi_g(0) = \Phi_1(0)$
$T_1(l_1) = T_2(l_1)$	$T_b(\infty) = 0$	$\Phi_1(l_1) = \Phi_2(l_1)$
$T_2(l_1+l_2) = T_b(l_1+l_2)$		$\Phi_2(l_1+l_2) = \Phi_b(l_1+l_2)$

Tomando essas condições nas interfaces Gás-Camada I, Camada I-Camada II e Camada II-Suporte obtemos a matriz dos coeficientes do sistema gerado, dada por:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{l_1\sigma_1} & e^{-l_1\sigma_1} & -e^{l_1\sigma_2} & -e^{-l_1\sigma_2} \\ -e^{(l_1+l_2)\sigma_b} & -e^{-(l_1+l_2)\sigma_b} & 0 & 0 & 0 & 0 & e^{(l_1+l_2)\sigma_2} & e^{-(l_1+l_2)\sigma_2} \\ 0 & 0 & g & -g & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{l_1\sigma_1} & -e^{-l_1\sigma_1} & -s.e^{l_1\sigma_2} & s.e^{-l_1\sigma_2} \\ -b.e^{(l_1+l_2)\sigma_b} & b.e^{-(l_1+l_2)\sigma_b} & 0 & 0 & 0 & 0 & e^{(l_1+l_2)\sigma_2} & -e^{-(l_1+l_2)\sigma_2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_b \\ B_b \\ A_g \\ B_g \\ A_1 \\ B_1 \\ A_2 \\ B_2 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{\lambda_1.e^{-l_1\beta_1}.e^{-\beta_2.l_2}}{\sigma_1^2.(r_1^2-1)} \\ -\frac{\lambda_1.e^{-\beta_2.l_2}}{\sigma_1^2.(r_1^2-1)} + \frac{\lambda_2.e^{-\beta_2.l_2}}{\sigma_2^2.(r_2^2-1)} \\ -\frac{\lambda_2}{\sigma_2^2.(r_2^2-1)} \\ \frac{r_1.\lambda_1.e^{-l_1\beta_1}.e^{-\beta_2.l_2}}{\sigma_1^2.(r_1^2-1)} \\ -\frac{r_1.\lambda_1.e^{-\beta_2.l_2}}{\sigma_1^2.(r_1^2-1)} + \frac{s.r_2.\lambda_2.e^{-\beta_2.l_2}}{\sigma_2^2.(r_2^2-1)} \\ -\frac{r_2.\lambda_2}{\sigma_2^2.(r_2^2-1)} \end{pmatrix} ; \begin{cases} g = k_g.\sigma_g/k_1.\sigma_1 \\ s = k_2.\sigma_2/k_1.\sigma_1 \\ b = k_b.\sigma_b/k_2.\sigma_2 \\ r_i = \frac{\beta_i}{\sigma_i} \end{cases} \quad [A.33]$$

É possível de imediato observar que $A_b = 0$ e $B_g = 0$. Este resultado deriva-se da aplicação das condições de regularidade do gás e do suporte que, devido aos termos exponenciais, geram divergência no valor da temperatura e a fim de eliminá-la os coeficientes que acompanham esses termos se anulam.

Para a solução do sistema [A.33] foi utilizado o software Mathematica 5.2 for Students / Microsoft Windows da empresa Wolfram Research Inc.. As linhas de comando, assim como os resultados obtidos, se encontram no Apêndice II. Assim, tendo posse de todos os coeficientes, é suficiente observar que o coeficiente B_g corresponde ao valor imediato de $T_g(0)$, responsável pela geração do sinal fotoacústico, como foi demonstrado na sessão II.2 (equação [II.24]).

$$\begin{aligned}
T_g^{FT}(0) = & \frac{I_0 \cdot \eta_1 \cdot \beta_1 \cdot e^{-l_2 \beta_2}}{2 \cdot K_1 \cdot (\beta_1^2 - \sigma_1^2)} \cdot \frac{\left. \begin{aligned} & \left\{ (r_1 + 1) \cdot [(b+1)(s+1)e^{l_2 \sigma_2} + (b-1)(s-1)e^{-l_2 \sigma_2}] e^{l_1 \sigma_1} \right. \\ & \left. - (r_1 - 1) \cdot [(b+1)(s-1)e^{l_2 \sigma_2} + (b-1)(s+1)e^{-l_2 \sigma_2}] e^{-l_1 \sigma_1} \right\} \cdot e^{-l_1 \beta_1} \\ & - 2 \cdot [(b+1)(s+r_1)e^{l_2 \sigma_2} + (b-1)(s-r_1)e^{-l_2 \sigma_2}] \end{aligned} \right.}{\left. \begin{aligned} & \left\{ (g+1) \cdot [(b+1)(s+1)e^{l_2 \sigma_2} + (b-1)(s-1)e^{-l_2 \sigma_2}] e^{l_1 \sigma_1} \right. \\ & \left. - (g-1) \cdot [(b+1)(s-1)e^{l_2 \sigma_2} + (b-1)(s+1)e^{-l_2 \sigma_2}] e^{-l_1 \sigma_1} \right\} \end{aligned} \right.} \\
+ & \frac{I_0 \cdot \eta_2 \cdot \beta_2 \cdot (2s)}{2 \cdot K_2 \cdot (\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \cdot \frac{(r_2 + 1)(b+1)e^{l_2 \sigma_2} - (r_2 - 1)(b-1)e^{-l_2 \sigma_2} - 2(b+r_2)}{\left. \begin{aligned} & \left\{ (g+1) \cdot [(b+1)(s+1)e^{l_2 \sigma_2} + (b-1)(s-1)e^{-l_2 \sigma_2}] e^{l_1 \sigma_1} \right. \\ & \left. - (g-1) \cdot [(b+1)(s-1)e^{l_2 \sigma_2} + (b-1)(s+1)e^{-l_2 \sigma_2}] e^{-l_1 \sigma_1} \right\} \end{aligned} \right.} \quad [A.34]
\end{aligned}$$

Novamente, a fim de validar a expressão obtida (Equação [A.34]), tomamos a situação em que a Camada I, que não recebe a incidência inicial de luz neste caso, tenda à zero. Assim, ao fazer l_1 tender a zero ($l_1 \rightarrow 0$), a aproximação leva a uma superposição das propriedades térmicas da Camada II em relação à Camada I ($s \rightarrow l$) e obtemos:

$$T_g^{FT}(0) = \frac{I_0 \cdot \eta_2 \cdot \beta_2}{2 \cdot k_2^2 \cdot (\beta_2^2 - \sigma_2^2)} \left(\frac{(b+1)(r_2+1)e^{l_2 \sigma_2} - (b-1)(r_2-1)e^{-l_2 \sigma_2} - 2(b-r_2)}{(g+1)(b+1)e^{l_2 \sigma_2} - (g-1)(b-1)e^{-l_2 \sigma_2}} \right) \quad [A.35]$$

que equivale ao resultado para o caso de incidência luminosa frontal em uma amostra homogênea (Equação [II.29]), validando a equação [A.34] e mostrando ser um caso particular do modelo estudado.

APÊNDICE II

Esta sessão apresenta a resolução comentada da matriz para o feixe dianteiro, que representa o sistema de incógnitas, onde cada incógnita corresponde a coeficientes distintos das expressões para as temperaturas de cada região do modelo teórico de duas camadas para a técnica de dois feixes. A resolução para o feixe traseiro segue os mesmos procedimentos.

Matriz para o Feixe Dianteiro

A matriz dos coeficientes a ser resolvido para o feixe dianteiro incidente em amostras de duas camadas é:

$$\begin{pmatrix}
 0 & 0 & 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & e^{l_1\sigma_1} & e^{-l_1\sigma_1} & -e^{l_1\sigma_2} & -e^{-l_1\sigma_2} \\
 -e^{(l_1+l_2)\sigma_b} & -e^{-(l_1+l_2)\sigma_b} & 0 & 0 & 0 & 0 & e^{(l_1+l_2)\sigma_2} & e^{-(l_1+l_2)\sigma_2} \\
 0 & 0 & g & -g & -1 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & e^{l_1\sigma_1} & -e^{-l_1\sigma_1} & -s.e^{l_1\sigma_2} & s.e^{-l_1\sigma_2} \\
 -b.e^{(l_1+l_2)\sigma_b} & b.e^{-(l_1+l_2)\sigma_b} & 0 & 0 & 0 & 0 & e^{(l_1+l_2)\sigma_2} & -e^{-(l_1+l_2)\sigma_2}
 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_b \\ B_b \\ A_g \\ B_g \\ A_1 \\ B_1 \\ A_2 \\ B_2 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix}
 -\frac{\lambda_1}{\sigma_1^2 \cdot (r_1^2 - 1)} \\
 \frac{\lambda_1 \cdot e^{-l_1\beta_1}}{\sigma_1^2 \cdot (r_1^2 - 1)} - \frac{\lambda_2 \cdot e^{-l_1\beta_1}}{\sigma_2^2 \cdot (r_2^2 - 1)} \\
 \frac{\lambda_2 \cdot e^{-l_1\beta_1} \cdot e^{-l_2\beta_2}}{\sigma_2^2 \cdot (r_2^2 - 1)} \\
 \frac{r_1 \cdot \lambda_1}{\sigma_1^2 \cdot (r_1^2 - 1)} \\
 -\frac{r_1 \cdot \lambda_1 \cdot e^{-l_1\beta_1}}{\sigma_1^2 \cdot (r_1^2 - 1)} + \frac{s \cdot r_2 \cdot \lambda_2 \cdot e^{-l_1\beta_1}}{\sigma_2^2 \cdot (r_2^2 - 1)} \\
 -\frac{r_2 \cdot \lambda_2 \cdot e^{-l_1\beta_1} \cdot e^{-l_2\beta_2}}{\sigma_2^2 \cdot (r_2^2 - 1)}
 \end{pmatrix} \left\{ \begin{array}{l} g = k_g \cdot \sigma_g / k_1 \cdot \sigma_1 \\ s = k_2 \cdot \sigma_2 / k_1 \cdot \sigma_1 \\ b = k_b \cdot \sigma_b / k_2 \cdot \sigma_2 \\ r_i = \frac{\beta_i}{\sigma_i} \end{array} \right. \quad [A.17]$$

Na primeira linha de comando já serão inseridas as condições de contorno, a fim de facilitar a solução do sistema:

! RESOLUÇÃO MATRIZ FEIXE DIANTEIRO !

$$A_b = 0$$

$$B_g = 0$$

Entrando com as matrizes que compõem o sistema utilizando o comando MatrixForm["nome"]:

```
a = {{ 0, 1, -1, -1, 0, 0 },
      { 0, 0, el1*σ1, e-l1*σ1, -el1*σ2, -e-l1*σ2 },
      { -e-(l1+l2)*σb, 0, 0, 0, e(l1+l2)*σ2, e-(l1+l2)*σ2 },
      { 0, g, -1, 1, 0, 0 },
      { 0, 0, el1*σ1, -e-l1*σ1, -s * el1*σ2, s * e-l1*σ2 },
      { b * e-(l1+l2)*σb, 0, 0, 0, e(l1+l2)*σ2, -e-(l1+l2)*σ2 }};
MatrixForm[a]
```

```
c = {{Bb}, {Ag}, {A1}, {B1}, {A2}, {B2}};
MatrixForm[c]
```

```
x = {{ { -  $\frac{\lambda_1}{\sigma_1^2} \frac{1}{(r_1^2 - 1)}$  },
      {  $\frac{\lambda_1}{\sigma_1^2} e^{-l_1 \beta_1} \frac{1}{(r_1^2 - 1)} - \frac{\lambda_2}{\sigma_2^2} e^{-l_1 \beta_1} \frac{1}{(r_2^2 - 1)}$  },
      {  $\frac{\lambda_2}{\sigma_2^2} e^{-l_1 \beta_1} e^{-l_2 \beta_2} \frac{1}{(r_2^2 - 1)}$  }, {  $r_1 \frac{\lambda_1}{\sigma_1^2} \frac{1}{(r_1^2 - 1)}$  },
      {  $-r_1 \frac{\lambda_1}{\sigma_1^2} e^{-l_1 \beta_1} \frac{1}{(r_1^2 - 1)} + s * r_2 * \frac{\lambda_2}{\sigma_2^2} e^{-l_1 \beta_1} \frac{1}{(r_2^2 - 1)}$  },
      {  $-r_2 \frac{\lambda_2}{\sigma_2^2} e^{-l_1 \beta_1} e^{-l_2 \beta_2} \frac{1}{(r_2^2 - 1)}$  } } };
MatrixForm[x]
```

e obtemos como resposta do programa

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{l_1 \sigma_1} & e^{-l_1 \sigma_1} & -e^{l_1 \sigma_2} & -e^{-l_1 \sigma_2} \\ -e^{(-l_1-l_2) \sigma_b} & 0 & 0 & 0 & e^{(l_1+l_2) \sigma_2} & e^{(-l_1-l_2) \sigma_2} \\ 0 & g & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{l_1 \sigma_1} & -e^{-l_1 \sigma_1} & -e^{l_1 \sigma_2} s & e^{-l_1 \sigma_2} s \\ b e^{(-l_1-l_2) \sigma_b} & 0 & 0 & 0 & e^{(l_1+l_2) \sigma_2} & -e^{(-l_1-l_2) \sigma_2} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} B_b \\ A_g \\ A_1 \\ B_1 \\ A_2 \\ B_2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} -\frac{\lambda_1}{(-1+r_1^2) \sigma_1^2} \\ \frac{e^{-l_1 \beta_1} \lambda_1}{(-1+r_1^2) \sigma_1^2} - \frac{e^{-l_1 \beta_1} \lambda_2}{(-1+r_2^2) \sigma_2^2} \\ \frac{e^{-l_1 \beta_1 - l_2 \beta_2} \lambda_2}{(-1+r_2^2) \sigma_2^2} \\ \frac{r_1 \lambda_1}{(-1+r_1^2) \sigma_1^2} \\ -\frac{e^{-l_1 \beta_1} r_1 \lambda_1}{(-1+r_1^2) \sigma_1^2} + \frac{e^{-l_1 \beta_1} s r_2 \lambda_2}{(-1+r_2^2) \sigma_2^2} \\ -\frac{e^{-l_1 \beta_1 - l_2 \beta_2} r_2 \lambda_2}{(-1+r_2^2) \sigma_2^2} \end{pmatrix}$$

Para solucionar um sistema matricial, simplesmente é necessário tomarmos a matriz inversa da matriz chamada “a” em ambos os lados da expressão, gerando uma matriz identidade no lado esquerdo. Com isso, restará apenas a matriz chamada “c” e no lado esquerdo ficará um produto da matriz inversa a^{-1} e a matriz “x”.

Tomando a entrada **ai=Inverse[a]** obtemos a matriz inversa de “a” e **cr=ai.x** sendo o produto que fornecerá o resultado dos coeficientes da matriz, podemos notar que o único elemento de interesse é o coeficiente da segunda linha da matriz “c”. Utilizando **dn=cr[[2]]** para nomear o coeficiente e simplificando-o com **dna=FullSimplify[dn]** nos resulta:

$$\begin{aligned}
& \{ (e^{-1_1 \beta_1 - 1_2 (\beta_2 - 2 \sigma_2)} \\
& \quad (2 e^{1_1 \sigma_1 - 1_2 \sigma_2} s (-1 + r_1^2) \\
& \quad \quad (2 b + e^{1_2 (\beta_2 - \sigma_2)} - b e^{1_2 (\beta_2 - \sigma_2)} - (1 + b) e^{1_2 (\beta_2 + \sigma_2)} + \\
& \quad \quad \quad (-2 - (-1 + b) e^{1_2 (\beta_2 - \sigma_2)} + (1 + b) e^{1_2 (\beta_2 + \sigma_2)}) r_2) \\
& \quad \lambda_2 \sigma_1^2 - e^{1_2 (\beta_2 - 2 \sigma_2)} \\
& \quad \quad ((-1 + b) (e^{1_1 (\beta_1 + 2 \sigma_1)} (-1 + s) - 2 e^{1_1 \sigma_1} s + \\
& \quad \quad \quad e^{1_1 \beta_1} (1 + s)) + \\
& \quad \quad (1 + b) e^{2_1 2 \sigma_2} \\
& \quad \quad \quad (e^{1_1 \beta_1} (-1 + s) - 2 e^{1_1 \sigma_1} s + e^{1_1 (\beta_1 + 2 \sigma_1)} (1 + s)) + \\
& \quad \quad \quad ((-1 + b) (-2 e^{1_1 \sigma_1} - e^{1_1 (\beta_1 + 2 \sigma_1)} (-1 + s) + e^{1_1 \beta_1} \\
& \quad \quad \quad \quad (1 + s)) + (1 + b) e^{2_1 2 \sigma_2} \\
& \quad \quad \quad (2 e^{1_1 \sigma_1} + e^{1_1 \beta_1} (-1 + s) - e^{1_1 (\beta_1 + 2 \sigma_1)} (1 + s))) \\
& \quad r_1) (-1 + r_2^2) \lambda_1 \sigma_2^2) \} / \\
& \{ ((-1 + g) (- (1 + b) e^{2_1 2 \sigma_2} (-1 + s) - (-1 + b) (1 + s)) + \\
& \quad e^{2_1 1 \sigma_1} (1 + g) ((-1 + b) (-1 + s) + (1 + b) e^{2_1 2 \sigma_2} (1 + s))) \\
& \quad (-1 + r_1^2) (-1 + r_2^2) \sigma_1^2 \sigma_2^2) \}
\end{aligned}$$

que representa a expressão simplificada sem termos em evidência para $T_g^{FD}(0)$.

Afim de imediatamente confirmar a validade da expressão, foram tomadas as condições de simplificação devido à superposição das propriedades térmicas da camada I em relação a II, $l_2 = 0$ e $s = l$. Logo, após nova simplificação:

$$\begin{aligned}
& \{ (e^{-1_1 \beta_1} (- (-1 + b) e^{1_1 \beta_1} + 2 b e^{1_1 \sigma_1} - (1 + b) e^{1_1 (\beta_1 + 2 \sigma_1)} + \\
& \quad (- (-1 + b) e^{1_1 \beta_1} - 2 e^{1_1 \sigma_1} + (1 + b) e^{1_1 (\beta_1 + 2 \sigma_1)}) r_1) \lambda_1) / \\
& \quad ((-1 + b + g - b g + (1 + b) e^{2_1 1 \sigma_1} (1 + g)) (-1 + r_1^2) \sigma_1^2) \}
\end{aligned}$$

que descreve o valor para incidência dianteira em amostras homogêneas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bell, A. G.; *On the production and reproduction of sound by light*. Am. J. Sci., 120, 1880.
- [2] Rayleigh, L.; *Nature*, London, 23 (274) 1881.
- [3] Mercadier, M. E. e Hebd, C. R.; *Serv. Acad. Sci.*, 92 (409) 1881.
- [4] Preece, W. H.; *On the Conversion of Radiant Energy into Sonorous Vibrations*. *Proc. R. Soc. London*, 31 (506) 1881.
- [5] Veingerov, M. L.; *Eine methode der gasanalyse beruhend auf dem optisch-akustischen Tyndall-Röntgeneffekt*. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 19, 687 (1938).
- [6] Parker, J. G.; *Optical absorption in glass; investigation using an acoustic technique*. *Appl. Opt.*, 12, 2974-2977 (1973).
- [7] Rosencwaig, A.; Gersho A.; *Photoacoustic Effect with Solids: A Theoretical Treatment*. *Science*, 190, 556-557 (1975).
- [8] Rosencwaig, A.; Gersho A.; *Theory of the Photoacoustic Effect with Solids*. *J. App. Phys.*, 47 (1), 64 (1976).
- [9] Ziegler, G.; Hasselman, D. P. H.; *Effect of phase composition and microstructure on the thermal diffusivity of silicon nitride*, *Journal of Materials Science*, 16 ,495-503 (1981).
- [10] Korpiun, P.; Merté, B.; Fritsch, G.; Tilgner, R.; Lüscher, E.; *Photoacoustic method for measurement of the thermal diffusivity of drawn foils*, *Colloid & Polymer Sci.*, 261(4), 312-318 (1983).
- [11] XICPPP – *International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena*, *Book of abstracts*, ed. Folco Scudieri, 23-27 Aug/98, Roma, Itália.
- [12] Lachaine, A.; Poulet, P.; *Photoacoustic measurement of thermal properties of a thin polyester film*, *Appl. Phys. Lett.*, 45(9), 953-954 (1984).
- [13] de Oliveira, M. G.; Pessoa JR, O.; Vargas, H.; Galembeck, F.; *Low-density polyethylene depth profile analysis by photoacoustic spectroscopy*, *Journal of Applied Polymer Science*, 35, 1791-1802 (1988).

- [14] Olenka, L.; Medina, A. N.; Baesso, M. L.; Bento, A. C.; *Monitoring the depth penetration of dyes in poly (Ethylene Terephthalate) films using a two-layer based photoacoustic model*; Brazilian Journal of Physics, 32(2B), 516-522 (2002).
- [15] Mansanares, A. M.; *Caracterização fotoacústica de materiais: difusividade térmica e perfil de profundidade*; Tese de doutoramento apresentada ao IFGW-UNICAMP, 1991.
- [16] Mansanares, A. M.; Bento, A. C.; Vargas, H.; Leite, N. F.; Miranda L. C. M.; *Photoacoustic measurement of the thermal properties of two-layer system*; Phys. Rev. B, 42(7), 4477, (1990).
- [17] Pessoa Jr, O.; *Aplicações de medidas de fase do efeito fotoacústico*. Tese de mestrado apresentada ao IFGW-UNICAMP, 1985.
- [18] Pessoa Jr, O.; César, C. L.; Patel, N. A.; Vargas, H.; *Two beam photoacoustic phase measurements of thermal diffusivity of solids*; J. Appl. Phys. 59 (4), 1316-1318 (1986).
- [19] Silva, T. S.; Alves, A. S.; Pepe, I.; Tsuzuki, H.; Nakamura, O.; d'Aguiar Neto, M. M.; da Silva, F. A. F.; Veissid, N.; Na, C. Y.; *Thermal diffusivity of lead iodide*; J. Appl. Phys., 83(1), 6193-6195 (1998).
- [20] Bento, A. C.; *Caracterização de propriedades ópticas e térmicas de materiais por espectroscopia fotoacústica*; Tese de doutoramento apresentada ao IFGW-UNICAMP, 1990.
- [21] Bento, A. C.; Vargas, H.; Aguiar, M. M. F.; Miranda, L. C. M.; *Photoacoustic characterization of quartz - thermal-diffusivity*; Phys. and Chem. of Glasses, 28 (3): 127-129 (1987).
- [22] Leite, N. F.; Cella, N.; Vargas, H.; Miranda, L. C. M.; *Photoacoustic measurement of thermal-diffusivity of polymer foils* ; Journal of applied physics, 61 (8): 3025-3027 (1987)
- [23] da Silva, M. D.; Bandeira, I. N.; L C M Miranda, L. C. M.; *Open-cell photoacoustic radiation detector*; J. Phys. E: Sci. Instrum, 20, 1476-1478 (1987).

- [24] Perondi, L. F.; Miranda L. C. M.; *Minimal-volume photoacoustic cell measurement thermal diffusivity: effect of thermoelastic sample bending*, J. Appl. Phys. 62 (7), 2955-2959 (1987).
- [25] Mandelis, A.; Teng Y. C.; Royce, B. S. H.; *Phase measurements in the frequency domain photoacoustic spectroscopy of solids*; J. Appl. Phys. 50 (11), 7138-7146 (1979).
- [26] Mansanares, A. M.; Vargas, H.; Galembeck, F.; Buijs, J.; Bicanic, D.; *Photoacoustic characterization of a two-layer system*; J. Appl. Phys. 70 (11), 7046-7050 (1991).
- [27] Todorovic, D. M.; Nikolic, P. M.; Vasiljevic, D. G.; Dramicanin, M. D.; *Photoacoustic investigation of thermal and transport properties of amorphous GeSe thin films*; J. Appl. Phys. 76 (7), 4012-4021 (1994).
- [28] Cruz Orea, A.; Delgadillo, I.; Vargas, H.; Pichardo, J. L.; Alvarado-Gil, J. J.; Miranda, L. C. M.; *On the use of the photoacoustic technique for the measurement of the thermomechanical properties of semiconductor two-layer system*; Sol. St. Comm. 100 (12), 855-859 (1996).
- [29] Salazar, A.; Sánchez-Lavega, A.; Terrón, J. M.; *Effective thermal diffusivity of layered materials measured by modulated photothermal techniques*; J. Appl. Phys. 84 (6), 3031-3041 (1998).
- [30] Pichardo, J. L.; Alvarado-Gil, J. J.; *Open photoacoustic cell determination of the thermal interface resistance in two-layers systems*; J. Appl. Phys. 89 (7), 4070-4075 (2001).
- [31] Aguirre, N. M.; Pérez, L. M.; Garibay-Febles, V.; Lozada-Cassou, M.; *Influence of the solid-gas interface on the effective thermal parameters of a two-layer structure in photoacoustic experiments*; J. Phys. D: Appl. Phys. 37, 128-131 (2004).
- [32] Pichardo-Molina, J. L.; Gutiérrez-Juárez, G.; Huerta-Franco, R.; Vargas-Luna, M.; Cholico, P.; Alvarado-Gil, J. J.; *Open photoacoustic cell technique as a tool for thermal and thermo-mechanical characterization of teeth and their restorative materials*; Int. J. Thermophys. 26 (1), 243-253 (2005).
- [33] Balderas-López, J. A.; *Photoacoustic methodology to measure thermal and optical properties of dye solutions*; Rev. Sci. Instr. 77, 086104 (2006).