

**PROIECT PN II-ID-PCE-2011-3-0036 (contract 7/05.10.2011)**  
**„ Calorimetrie fotopiroelectrică de înaltă rezoluție pentru nanofluidelor magnetice”**

**Raport anual de cercetare: Etapa 1 / 15.12.2011**

**Obiectivele etapei**

- a. **Elaborarea modelului matematic general** pentru calorimetria fotopiroelectrică (PPE) și **selectia cazurilor particulare** de interes pentru investigarea parametrilor termici ai fluidelor.
- b. **Identificarea nanofluidelor magnetice** cu parametrii de interes din punct de vedere termic.

**1. Metode fototermice**

În cazul general, un fascicul incident pe o probă este parțial reflectat parțial transmis și parțial absorbit de probă. În urma absorbției radiației incidente se obține căldură asociată cu diverse modificări ale proprietăților probei. Totalitatea transformărilor cauzate de încălzirea probei ca urmare a absorbției de energie luminoasă constituie așa numitele efecte fototermice [1-3].

Transformarea energiei luminoase în căldură se face fie pe calea dezexcitării termice, aceasta fiind o sursă rapidă de căldură, fie pe căi de dezexcitare neradiative, caz în care vorbim de o producere de căldură întârziată.

În Fig.1.1 este prezentată schema unei absorbții optice și posibilele consecințe ale acestei absorbții. Se observă cele două căi de producere a efectelor fototermice: lentă și rapidă. Pe lângă transformarea directă a luminii în căldură pe calea rapidă (a), există și canalele (b), (c), (d), (e) prin care se obține o transformare lentă în căldură, pe baza unor mecanisme precum: ciocniri, reacții în lanț, recombinații ale sarcinilor electrice, etc. Încălzirea fototermică poate produce diferite efecte iar aceste efecte stau la baza unor metode de detecție. În Fig.1.2 sunt sugerate câteva dintre cele mai frecvente efecte fototermice care pot fi utilizate pentru a detecta energia optică absorbită într-o probă, dacă absorbția este urmată de o dezexcitare termică, iar Tabelul 1.1 sintetizează principalele efecte fototermice și metodele de detecție corespunzătoare [1-3].

Tab. 1.1. Principalele efecte fototermice și metodele de detecție corespunzătoare.

Efectul fototermic	Metodele de detecție
Modificarea indicelui de refracție	Refracția (Probe Beam Refraction-PBR) Difracția (Probe Beam Diffraction-PBD) Interferența (Probe Beam Interference-PBI)
Deformarea suprafeței	Deflecția (Probe Beam Deflection) Interferența (Probe Beam Interference)
Modificarea emisivității termice	Radiometrie fototermică (S)
Modificarea raportului dintre reflexie și absorbție	Termorelectanța (Tranz. Therm. Reflectance) Piezo-reflectanță (Tranz. Piezo-Reflectance) Monitorizarea transmisiei optice
Modificarea presiunii	Detecție fotoacustică directă și indirectă
Modificarea temperaturii	Calorimetrie fototermică

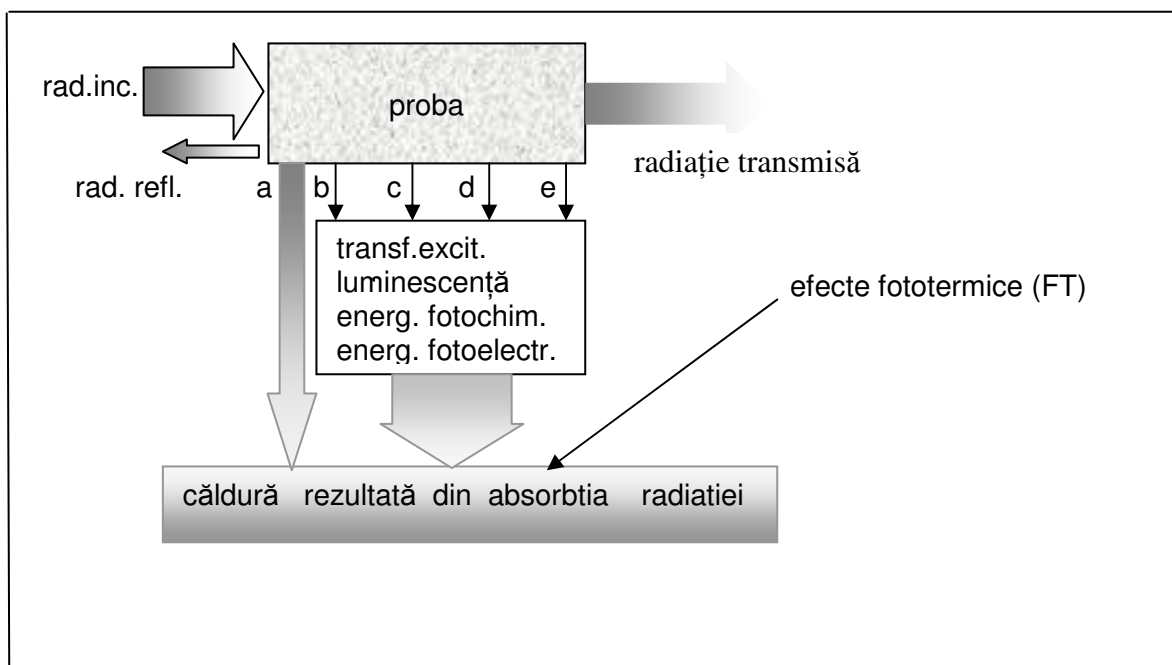


Fig.1.1 Absorbția optică și căile posibile de transformare a energiei optice în căldură

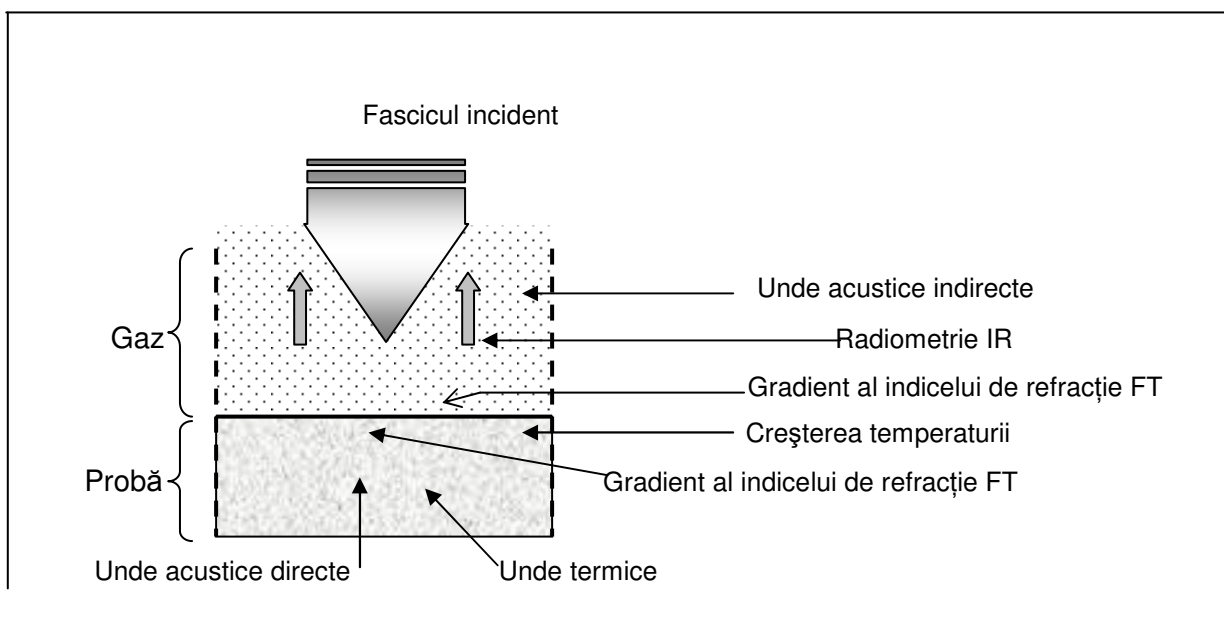


Fig.1.2 Efectele încălzirii unei probe în urma absorbției unui fascicul de radiații

## 2. Tehnica fotopiroelectrică

Tehnica fotopiroelectrică este cea mai directă dintre tehnicile fototermice. Esența metodei fotopiroelectrice (PPE) este detecția, prin intermediul unui senzor piroelectric, a modificărilor de temperatură produse fie la absorbția unei radiații într-o probă cu care senzorul este în contact termic fie la absorbția radiației în senzorul aflat în contact termic cu proba [4].

Utilizarea detectorilor piroelectrice a debutat cu aproape o jumătate de secol în urmă ca o necesitate legată de detecția radiației infraroșii, dar realizarea unor dispozitive performante a avut loc numai prin anii 1980. Cea mai mare parte a dispozitivelor piroelectrice necesită traductoare realizate din materiale monocristaline (tantalat de litiu, niobat de litiu) care sunt materiale scumpe. Apariția unor materiale precum ceramicele (PZT) sau polimerii piroelectrice (PVDF) a permis construirea unor detectoare ieftine, simple și cu bune performanțe [5].

### 2.1. Efectul piroelectric [5]

Efectul piroelectric al unui material are la origine existența dipolilor electrici asociați nodurilor rețelei cristaline în interiorul cărora baricentrul sarcinilor pozitive nu coincide cu baricentrul sarcinilor negative. Deci, piroelectricitatea nu poate apărea decât în cadrul acelor rețele cristaline care nu pot fi caracterizate printr-un centru de simetrie ci doar printr-o axă polară. Astfel, substanța își păstrează și în absența câmpului electric exterior, o polarizare spontană a cărei direcție este dictată de către axa polară. Polarizarea spontană poate fi inversată prin aplicarea unui câmp electric iar fenomenul de inversare este însoțit de un efect de histereză.

Din punct de vedere macroscopic, polarizarea spontană este echivalentă cu o distribuție volumică de sarcini.

$$\rho_p = -\text{div}(\vec{P}) \quad (2.1)$$

$$Q = \int_V \rho_p dV \quad (2.2)$$

Astfel apare o distribuție superficială de sarcini fictive  $Q = A\sigma$ , pentru care densitatea superficială de sarcini ( $\sigma$ ) este egală cu componenta normală a polarizării spontane  $P_n$ .

Efectul piroelectric este deci caracterizat printr-o variație a polarizării remanente  $P_r$  sau spontane, în urma schimbării temperaturii care cauzează apariția unei distribuții superficiale de sarcini –  $Q(t)$ , pe cele două fețe ale dielectricului. Distribuția superficială de sarcini –  $Q(t)$  este dependentă de profilul distribuției temperaturii interne a dielectricului și de profilul polarizării substanței. Variațiile polarizării în urma schimbării temperaturii sunt caracterizate, la o temperatură dată, de către coeficientul piroelectric  $p$ :

$$p = \frac{dP_r}{dT} \quad ; \quad [p]_{SI} = 1\text{Cm}^2\text{K}^{-1} \quad (2.3)$$

Coeficientul piroelectric este în general negativ și rezultă din două contribuții: contribuția intrinsecă (sau primară) și contribuția secundară (cauzată de dilatarea termică).

## 2. 2. Detectia piroelectrica

### 2.2.1 Expresia curentului piroelectric

Densitatea de de curent, in volumul materialului piroelectric, este data de:

$$i = \gamma E + \frac{\partial D}{\partial t} \quad (2.4)$$

In care  $\gamma$  si  $D$  sunt conductivitatea electrica a materialului si respectiv inductia electrica care depinde de polarizarea spontana ( $P$ ):

$$D = \varepsilon E + P \quad (2.5)$$

$$i = \gamma E + \frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon E + P] \quad (2.6)$$

Densitatea medie de curent de-a lungul axei  $Oz$  este:

$$\langle i \rangle = \frac{1}{d} \int_0^d \gamma E dx = \frac{1}{d} \int_0^d \left( \frac{\partial [\varepsilon E + P]}{\partial t} \right) dx \quad (2.7)$$

Pentru intreaga suprafata a senzorului, curentul furnizat de catre acesta este:

$$I = \int_A \langle i \rangle dS = \frac{\gamma}{d} \int_A \int_0^d E dS dx + \frac{\varepsilon}{d} \frac{\partial}{\partial t} \left[ \int_A \int_0^d E dS dx \right] + \int_A \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{1}{d} \int_0^d P dx \right] dS \quad (2.8)$$

$$\int_A \left[ \frac{\partial \langle P \rangle}{\partial t} \right] dS = \int_{A-S} \left[ \frac{\partial \langle P \rangle}{\partial t} \right] dS + \int_S \left[ \frac{\partial \langle P \rangle}{\partial t} \right] dS$$

$$\int_{A-S} \left[ \frac{\partial \langle P \rangle}{\partial t} \right] dS = 0 \quad (2.9)$$

$$\int_A \left[ \frac{\partial \langle P \rangle}{\partial t} \right] dS = \int_S \left[ \frac{\partial \langle P \rangle}{\partial t} \right] dS$$

$$I = \int_A \langle i \rangle dS = \frac{\gamma}{d} \left[ \int_A dS \right] \int_0^d E dx + \frac{\varepsilon}{d} \left[ \int_A dS \right] \frac{\partial}{\partial t} \left[ \int_0^d E dx \right] + \int_S \left[ \frac{\partial \langle P \rangle}{\partial t} \right] dS \quad (2.10)$$

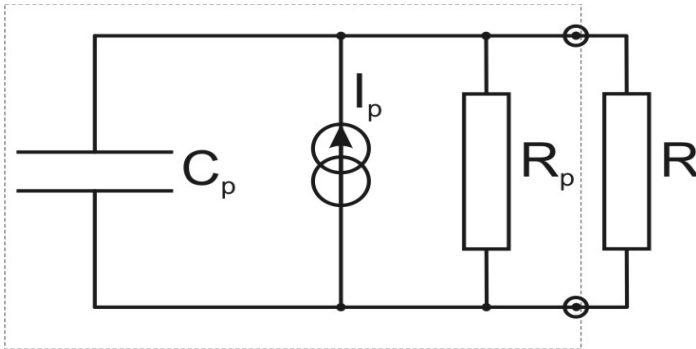


Fig. 2.1. Circuitul echivalent senzor piroelectric- rezistenta de sarcina.

Daca se fac inlocuirile (vezi Fig. 2.1):

$$\begin{aligned} \int_0^d E dx &= V \\ \frac{d}{A\gamma} &= R_p \\ \frac{\varepsilon A}{d} &= c_p \\ I &= -\frac{V}{R} \end{aligned} \quad (2.11)$$

si neglijand influenta rezistentei parazite a senzorului ( $R_p$ ), ec (2.10) devine:

$$C_p \frac{dV}{dt} + \frac{V}{R} = -\int_S \left[ \frac{\partial \langle P \rangle}{\partial t} \right] dS \quad (2.12)$$

### 2.2.2 Moduri de operare (mod de tensiune – mod de curent)

In modul de tensiune se presupune  $V/R \ll 1$ , si ec. (2.12) devine:

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{p}{C_p} \int_S \frac{d(\Delta T)}{dt} dS \quad (2.13)$$

$$V(t) = -\frac{pS}{C_p} T(t) \quad (2.14)$$

In modul de curent,  $R \ll 1$ . Deci:

$$I_p = \int_S \left[ \frac{\partial \langle P \rangle}{\partial t} \right] dS \quad (2.15)$$

$$\langle P \rangle = p\Delta T \quad (2.16)$$

$$I_p = -p \int_S \frac{d(\Delta T)}{dt} dS \quad (2.17)$$

### 2.2.3. Achizitia semnalului piroelectric

Achizitia semnalului piroelectric presupune utilizarea unor preamplificatoare dedicate. Astfel se poate vorbi despre achizitia in mod de tensiune (Fig.2.2) si achizitia in mod de curent (Fig.2.3). Achizitia in mod de tensiune presupune utilizarea unui preamplificator cu impedanta de intrare foarte mare, iar achizitia in mod de curent presupune utilizarea unui convertor curent – tensiune cu impedanta de intrare foarte mica. In Fig. 2.2 si Fig. 2.3, cu  $Z_{conex}$  a fost notata impedanta echivalenta a cablului care asigura conexiunea intre senzor si amplificator iar cu  $Z_{in}$  - impedanta de intrare a amplificatorului.

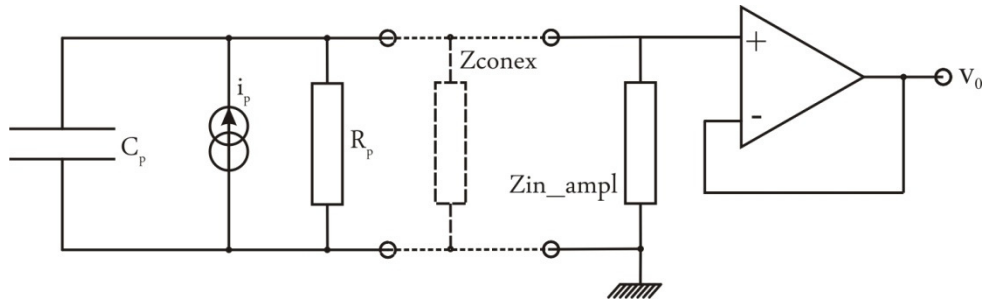


Fig. 2.2 – Achizitia semnalului piroelectric in mod de tensiune.

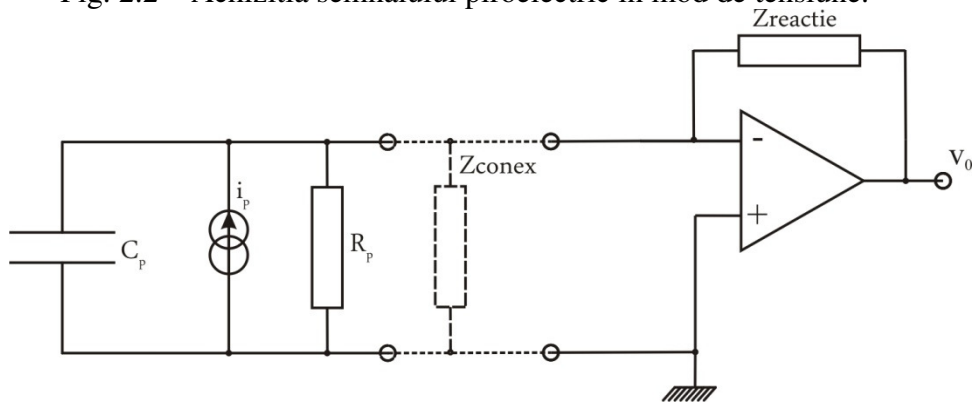


Fig. 2.3 – Achizitia semnalului piroelectric in mod de curent.

Pentru ambele tipuri de conexiuni este esentiala functia de transfer a circuitului, definita prin raportul dintre tensiunea de iesire si curentul de intrare (ec. 2.18) asigurat de sursa de curent din cadrul circuitului echivalent al senzorului piroelectric. Tensiunea de iesire poate fi determinata din relatia de definitie a functiei de transfer.

$$H(f) = \frac{V_0}{i_p(t)} \quad (2.18)$$

Se poate arata ca in cazul achizitiei in mod de tensiune, functia de transfer a circuitului este cea redada in ec. (2.19), iar impedanta de intrare este descrisa de ec. (2.20).

$$H(\omega) = \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_p} \parallel Z_{in} = \frac{\frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_p} Z_{Conex} Z_{in}}{\frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_p} + Z_{Conex} + Z_{in}} \quad (2.19)$$

$$Z_{ech\_in} = \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_p} \parallel Z_{Conex} \parallel Z_{in} \quad (2.20)$$

Se poate arata ca in cazul achizitiei in mod de curent, functia de transfer a circuitului este cea redată in ec. (2.21) iar impedanta de intrare este descrisa de ec. (2.22), in care cu A s-a notat amplificarea in bucla deschisa a etajului de amplificare.

$$H(\omega) = Z_{reactie} \left( 1 - \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_p} * \frac{1}{\frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_p} + Z_{Conex}} \right) \cong Z_{reactie} \quad (2.21)$$

$$Z_{ech\_in} = \frac{Z_{reactie}}{A} \cong 0 \quad (2.22)$$

In general este preferata utilizarea circuitului din Fig. 1.3 deoarece impedanta de intrare a acestuia este practic nula (ceea ce ii sporeste imunitatea la zgomote) si deoarece, in cazul utilizarii unei impedante de sarcina cu o componenta rezistiva predominanta, functia de transfer devine aproape independenta de frecventa  $\omega$ .

Tinand cont de relatiile (2.18), (2.19) si (2.21) se poate determina expresia semnalului piroelectric pentru cele doua moduri de achizitie. Astfel, in cazul achizitiei in mod de tensiune (Fig. 2.2), expresia semnalului piroelectric este cea prezentata in ec. (2.23) iar in cazul achizitiei in mod de curent (Fig. 2.3), expresia semnalului piroelectric este cea prezentata in ec. (2.24). In ec. (2.23) si (2.24), cu  $S_V(\omega)$  si cu  $S_C(\omega)$  s-au notat factorii instrumentali in cazul celor doua moduri de achizitie. Deci, indiferent de modul de achizitie, semnalul piroelectric, se poate exprima sub forma unui produs dintre un factor experimental (dependent de aparatura electronica utilizata si de anumiti parametrii experimentali) si derivata temperaturii medii a sezorului in raport cu timpul. Ecuatiile analitice ale factorilor experimentali pentru modelele descrise in Fig. 1.2 si Fig. 1.3 pot fi deduse din ec. (2.23) si (2.24).

$$V_0 = \left[ \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_p} \parallel Z_{Conex} \parallel Z_{in} \right] i_p = pA \left[ \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_p} \parallel Z_{Conex} \parallel Z_{in} \right] \frac{dT_p}{dt} = S_V(\omega) \frac{dT_p}{dt} \quad (1.23)$$

$$V_0 = pA \left[ Z_{reactie} \left( 1 - \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_p} * \frac{1}{\frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_p} + Z_{Conex}} \right) \right] \frac{dT_p}{dt} = S_C(\omega) \frac{dT_p}{dt} \quad (2.24)$$

Daca se considera o variatie sinusoidala a temperaturii medii a senzorului piroelectric, ecuatiile care descriu semnalul piroelectric pot fi scrise sub forma (2.25) – in care S este factorul experimental caracteristic modului de achizitie utilizat.

$$V_0 = j\omega S(\omega)\overline{T_p}(x)e^{j\omega t} \quad (2.25)$$

Daca se folosesc doua semnale piroelectrice achizitionate in aceleasi conditii experimentale caracteristice instalatiei de masura (stratul iradiat este același, intensitatea/incidența spotului și frecvența de modulare a radiației sunt aceleși iar modul de detecție este identic), prin împartirea celor două semnale piroelectrice se realizează operația de normalizare. Semnalul normalizat nu depinde de factorul instrumental caracteristic instalatiei de masura ci doar de raportul temperaturilor medii în senzorul piroelectric. În felul acesta se poate elimina influența factorului experimental (în general necunoscut și foarte greu de estimat) asupra rezultatelor experimentale.

### 3. Elaborarea modelului matematic general pentru calorimetria fotopiroelectrică (PPE) și selecția cazurilor particulare de interes pentru investigarea parametrilor termici ai fluidelor [4, 6, 7].

În funcție de poziția senzorului față de probă și sursa de radiație se disting două configurații:

-Configurația standard sau directă, SPPE sau BPPE (back PPE), în care radiația este incidentă pe proba în spatele căreia se află senzorul piroelectric.

-Configurația inversă IPPE sau FPPE (front PPE) în care senzorul piroelectric este direct iradiat iar proba se află în spatele senzorului acționând ca un radiator pentru căldura dezvoltată în senzor.

Vom prezenta în cele ce urmează elaborarea modelului matematic general pentru cele două configurații, urmata de selecția cazurilor particulare de interes.

#### 3.1 Configurația fotopiroelectrică directă (BPPE)

##### 3.1.1. Elaborarea modelului matematic general [4, 6]

În această configurație celula PPE este iradiată, la incidență normală, de o radiație cu lungimea de undă  $\lambda$  și iradianța  $H_0$  modulată cu frecvența unghiulară  $\omega$ . Radiația străbate fereastra ( $w$ ), este absorbită în probă ( $m$ ), reflectată de electrodul senzorului ( $p$ ); după senzorul de pe electrozii cărui se culege semnalul  $V(t)$  urmează substratul ( $s$ ) și backing-ul ( $b$ ). În Fig.3.1 sunt arătate cele șase straturi ale aranjamentului PPE și în care sursele de căldură sunt datorate absorbției în probă și absorbției în electrodul senzorului piroelectric.

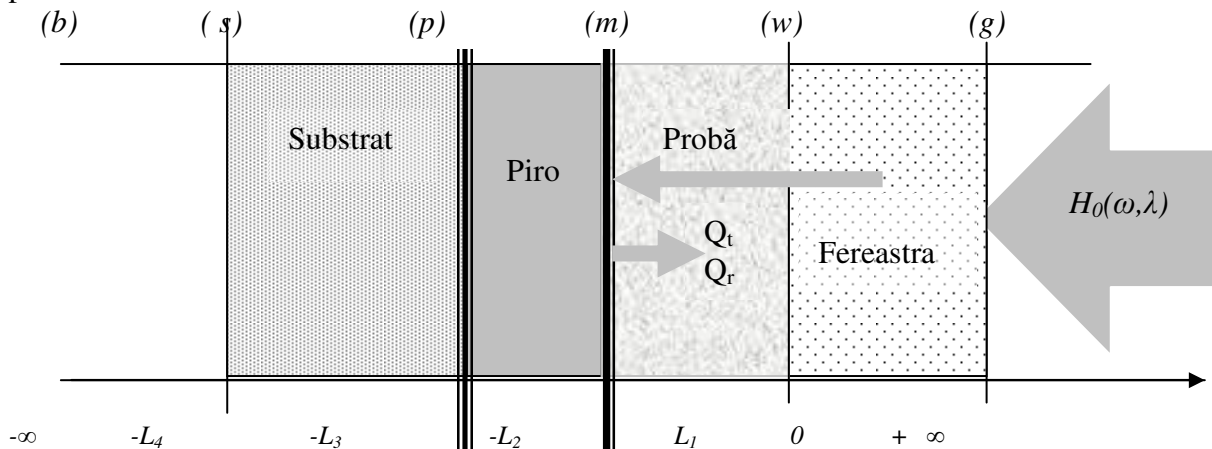


Fig.3.1 Modelul teoretic unidimensional al unei celule PPE



Electrodul reflectător al senzorului are reflectanța  $R$  și absoarbe o cantitate de energie proporțională cu  $(1-R)$ , restul fiind reflectată în probă al cărei coeficient de absorbție este  $\beta(\lambda)$ . Câmpul de temperatură dezvoltat în senzor  $T(x,t)$ , periodic cu pulsația  $\omega$ , va determina o densitate de sarcină superficială variabilă pe electrozii senzorului, deci o diferență de potențial  $V(t)$ . Conform schemelor echivalente prezentate în secțiunea anterioară, sursa debitează un curent:

$$I_s(t) = p \cdot A \cdot \frac{d\langle T(x,t) \rangle}{dt} \quad (3.1)$$

în circuitul echivalent ( $RC$ ), iar semnalul electric la ieșirea detectorului este dat de:

$$V(t) = \frac{j\omega \cdot \tau_E \cdot p \cdot L_p}{\varepsilon(1 + i\omega\tau_E)} \cdot \langle T_p(x) \rangle e^{j\omega t} \quad (3.2)$$

unde:  $\varepsilon$  este constanta dielectrică a piroelectricului,

$\tau_E = R_E C_E$  ( $R_E, C_E$ : rezistența și capacitatea electrică echivalentă a circuitului)

$L_p = L_2 - L_3$ , grosimea piroelectricului.

În urma absorbției, câmpul de temperatură de forma:

$$T_l(x,t) = T_l(x) \cdot \exp(j\omega t), \quad l = g, w, m, p, s, b \quad (4.3)$$

satisface ecuația conducției căldurii pentru fiecare mediu ( $g, w, m, p, s, b$ ):

$$\frac{d^2 T_l(x)}{dx^2} - \frac{j\omega}{\alpha_l} \cdot T_l(x) = \begin{cases} 0 & l = g, w, p, s, b \\ Q_t + Q_r & l = m \end{cases} \quad (3.4)$$

unde:

$$Q_t = \frac{H_0[1 - R_m(\lambda)] \cdot \beta \cdot \eta_m}{2k_m} \cdot \exp[\beta(x + L_1)] \quad (3.5)$$

este termenul sursă datorat absorbției radiației transmise prin mediul ( $m$ ), iar termenul

$$Q_r = \frac{RH_0\beta \cdot \eta_m}{2k_m} \cdot \exp[-\beta(L_m + x + L_2)] \quad (3.6)$$

este datorat radiației reflectate de către electrodul senzorului.

S-au mai notat:  $\eta_m$  eficiența (randamentul) de conversie a energiei luminoase în căldură,  $\alpha_l$  difuzivitatea termică a stratului  $l$ ,  $k_m$  conductivitatea termică a materialului.

Sistemul de ecuații (3.4) are o soluție care va îndeplini condițiile la limită pe fiecare interfață notată cu  $(i, l)$ , unde  $(i, l) = (g, w), (w, m), (m, p), (p, s), (s, b)$

- continuitatea temperaturii la interfața  $(i, l)$ :  $T_i|_{(i,l)} = T_l|_{(i,l)}$

- continuitatea fluxului de căldură la interfețele  $(i, l)$ :

$$k_i \left( \frac{dT_i}{dx} \right)_{i,l} - k_l \left( \frac{dT_l}{dx} \right)_{i,l} = 0 \text{ pentru } (i,l) = (g,w), (w,m), (p,s), (s,b) \quad (3.7)$$

$$k_i \left( \frac{dT_i}{dx} \right)_{i,l} - k_l \left( \frac{dT_l}{dx} \right)_{i,l} = \frac{(1-R)H_0}{2} \cdot \eta_r \cdot \exp(-\beta L_m), \text{ pentru } (i,l) = (m, p) \quad (3.8)$$

Soluția generală a acestui sistem de ecuații este de forma:

$$V(t) = V \cdot \Gamma \cdot e^{j\omega t} \quad (3.9)$$

unde:

$$V = \frac{A \cdot \alpha_p \cdot \tau_E}{k_p(1 + j\omega\tau_E)} = \frac{pH_0 \cdot \alpha_p \cdot \tau_E}{2k_p \varepsilon(1 + j\omega\tau_E)} \quad (3.10)$$

iar  $\Gamma$  este un factor adimensional dat de:

$$\begin{aligned} \Gamma = & e^{-\beta L_m} \{ 2\eta_m (1-r^{-2})^{-1} [ W_+^r \cdot e^{\beta L_m} + R W_-^r \cdot e^{-\beta L_m} ] - \\ & - [ (1-r^{-1})^{-1} \cdot \eta_m - R(1+r^{-1})^{-1} \cdot \eta_m - (1-R)\eta_r ] \cdot W_+ \cdot M + \\ & + [ (1-r^{-1})^{-1} \cdot \eta_m - R(1-r^{-1})^{-1} \cdot \eta_m - (1-R)\eta_r ] W_- \cdot M^{-1} \} \cdot \\ & \cdot [ S_+(P-1) + S_-(P^{-1}-1) ] : \{ (b_{mp}+1) \cdot S_+ \cdot P - (b_{mp}-1) \cdot S_- \cdot P^{-1} \} W_+ \cdot M + \\ & + \{ (b_{mp}-1) S_+ \cdot P - (b_{mp}+1) S_- \cdot P^{-1} \} W_- \cdot M^{-1} \} \end{aligned} \quad (3.11)$$

În relația precedentă s-au folosit notațiile:

$$\begin{aligned} W_{\pm}^r & \equiv \exp(\sigma_w L_w) (b_{gw} + 1) (b_{wm} \cdot r^{-1} \pm 1) + \exp(-\sigma_w L_w) (b_{gw} - 1) (b_{wm} \cdot r^{-1} \mp 1) \\ S_{\pm} & \equiv \exp(\sigma_s L_s) (b_{bs} + 1) (b_{sp} \pm 1) + \exp(-\sigma_s L_s) (b_{bs} - 1) (b_{sp} \mp 1) \\ M & \equiv \exp(\sigma_m L_m), \\ P & \equiv \exp(\sigma_p L_p), \end{aligned} \quad b_{il} \equiv \frac{k_i \sigma_i}{k_l \sigma_l}, r \equiv \frac{\beta}{\sigma_m}, A \equiv \frac{pH_0}{2\varepsilon} \quad (3.12)$$

În expresiile precedente mai apar produsele adimensionale:  $a_l L_l$  – numit „grosime” termică și  $\beta L_m$  – „grosime” optică. În expresiile matematice anterioare,  $e_l = \sqrt{k_l \cdot C_l}$  este efuzivitatea termică a stratului  $l$ ,  $C_l$  este căldura specifică volumică a stratului  $l$ ,  $k_l$  este conductivitatea termică a stratului  $l$ , iar  $\alpha_l$  este difuzivitatea termică a stratului  $l$  care are densitatea  $\rho_l$ .

### 3.1.2 Selectia cazurilor particulare [4]

Expresiile matematice (3.9) – (3.11) indica faptul ca semnalul complex PPE depinde de parametrii termici si optici ai straturilor celulei de detectie si de unii parametrii care tin de set-up-ul experimental. În orice caz expresia (3.11) este prea complicata pentru aplicatii practice, astfel incit este necesara simplificarea ei. Exista citeva posibilitati de simplificare a expresiei (3.11). Acestea sint in mare 3: (i) reducerea numarului de straturi ale celulei de detectie, (ii) modificarea in mod convenabil a adincimii de absorbtie optica (opacizarea unor straturi) si (iii) modificarea in mod convenabil a adincimii de difuzie termica (crearea de straturi subtiri sau groase termic). Aceste modificari, care trebuie desigur sa fie realizabile experimental, conduc la expresii matematice mai putin complicate, in care amplitudinea si/sau faza semnalului PPE depind intr-un mod mai simplu de unul sau doi parametrii termici ai materialului de investigat.

Prezentam, in cele ce urmeaza principalii pasi necesari in simplificarea expresiei generale PPE, si expresiile ce se pot obtine:

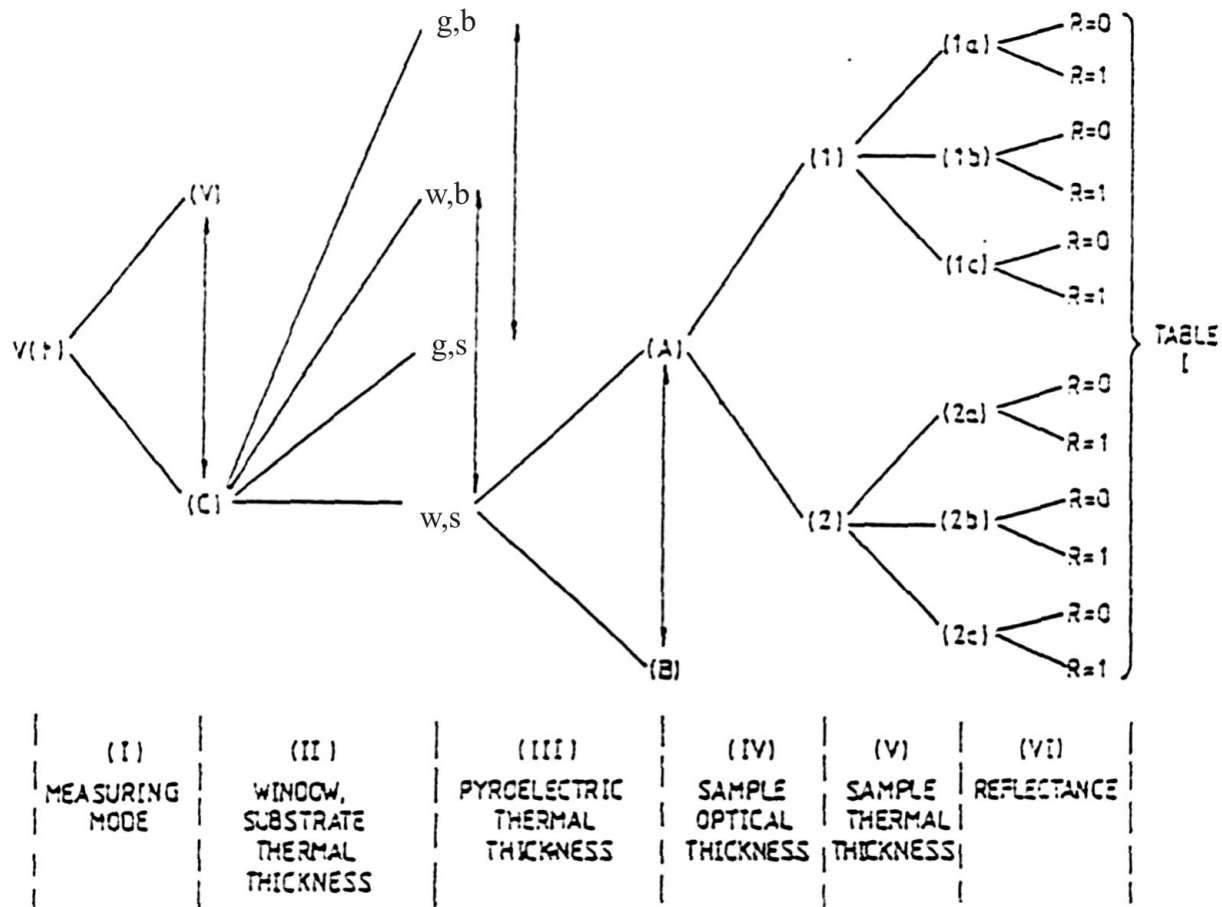


Fig. 3.2. Pași necesari pentru simplificarea expresiei semnalului PPE complex

Citeva cazuri particulare pentru configurației BPPE sînt descrise în cele ce urmează:

- proba opacă și subțire termic:

$$\mu < L_m < \mu_m ; ( a_m L_m < 1 < \beta L_m )$$

Dacă în expresia lui  $\Gamma$  se aproximează:

$$\exp(-\beta L_m) \cong 0 \text{ și } \exp(\pm \sigma_m L_m) \cong 1 \pm \sigma_m L_m \cong 1$$

rezultă:

$$\Gamma_A \approx \frac{\eta_m}{b_{wp} + 1} \tag{3.13}$$

Întreaga radiație este absorbită în probă și transformată în căldură care ajunge neatenuată în senzor. Semnalul saturat în raport cu  $\beta$  și  $a_m$  este independent de reflectanța electrodului.

- proba opacă și termic groasă:

$$\mu < \mu_m < L_m ; (1 < a_m L_m < \beta L_m) , \text{ cu condiția: } |r^{-1}| < 1$$

În aceste condiții:

$$\exp(-\beta L_m) < |\exp(-\sigma_m L_m)| \cong 0$$

și păstrând doar termenul dominant în expresia lui  $\Gamma$  se obține:

$$\Gamma_A \approx \frac{2\eta_m}{(b_{mp} + 1)(b_{wm} + 1)} \cdot e^{[-(1+j)a_m L]} \quad (3.14)$$

Se vede că semnalul depinde de  $a_m L_m$ . Deoarece semnalul nu depinde de  $\beta$ , cazul nu este de interes spectroscopic, dar este util pentru determinarea parametrilor termici ai probei. Defazajul unei termice ce ajunge la piroelectric depinde de produsul ( $a_m L_m$ ), iar amplitudinea unei depinde de  $\exp(-a_m L_m)$ . Aceste două dependențe permit determinarea difuzivității termice a probei, respectiv a efuzivității termice. Nici în acest caz, la fel ca și în cel precedent, reflectanța nu contează.

- proba opacă și termic groasă:

$$\mu_m < \mu < L_m$$

$$(1 < \beta L_m < a_m L_m) , \text{ dar în acest caz cu } |r^{-1}| > 1$$

Deoarece

$$|\exp(-\sigma_m L_m)| < \exp(-\beta L_m)$$

și păstrând, ca și în cazul precedent, doar termenul determinant din expresia lui  $\Gamma$  se obține:

$$\Gamma_A \approx \frac{(1-R)\eta_r + r(1+R)\eta_m}{(b_{mp} + 1)} \cdot e^{[-\beta L_m]} \quad (3.15)$$

Dacă  $\eta_r = \eta_m$  pentru  $\Gamma$  se obțin, în funcție de coeficientul de reflexie, expresiile:

$$\Gamma_A \approx \frac{\eta_r}{b_{mp} + 1} \cdot e^{-\beta L_m} , \text{ când } R = 0 \quad (3.16)$$

Acest caz este, prin excelență, un caz de spectroscopie optică de transmisie. Pentru cazul  $R=0$  partea exponențială din lumina transmisă produce direct semnal piroelectric în urma absorbției în electrodul senzorului:

$$\Gamma_A \approx \frac{2\eta_m \cdot \beta}{(b_{mp} + 1)a_m \sqrt{2}} \cdot e^{-\beta L_m} \cdot e^{-j\frac{\pi}{4}} , \quad \text{dacă } R = 1 \quad (3.17)$$

Pentru  $R=1$  respectiva parte exponențială din lumina transmisă prin probă este reflectată pe direcția incidentă iar căldura care produce semnalul piroelectric este generată atât prin absorbția luminii incidente, cât și a celei reflectate. Ecuația (3.17) descrie un caz combinat de spectroscopie optică de transmisie (pe distanța  $L_m$ ) și de spectroscopie optică de absorbție (într-un strat de grosime efectivă  $2\mu_m/\sqrt{2}$ ).

- probă transparentă și subțire termic

$$L_m < \mu < \mu_m ; \quad (a_m L_m < \beta L_m < 1) \text{ cu } |r^{-1}| < 1$$

În aceste condiții sunt valabile următoarele aproximații:

$$\exp(-\beta L_m) \cong 1 - \beta L_m, \quad \exp(\pm \sigma_m L_m) \cong 1$$

care, introduse în expresia lui  $\Gamma$ , conduc la:

$$\Gamma_A \approx \frac{\eta_r (1-R)(1 - \beta L_m) + \eta_m [(1+R)\beta L_m + (1-R)r^{-2}]}{(b_{wp} + 1)} \quad (3.18)$$

- probă transparentă și subțire termic:

$$L_m < \mu_m < \mu$$

$$(\beta L_m < a_m L_m < 1) \text{ cu } |r^{-1}| > 1$$

Se obține:

$$\Gamma_A \approx \frac{\eta_r (1-R)(1 - \beta L_m) + \eta_m [(1+R)\beta L_m - (1-R)r^{-2}]}{(b_{wp} + 1)} \quad (3.19)$$

expresie foarte apropiată de cea obținută în cazul anterior, deci aceste două cazuri sunt, în primă aproximație, echivalente.

Pentru  $R = 0$  avem:

$$\Gamma_A = \frac{\eta_r + (\eta_m - \eta_r)\beta L_m}{(b_{wp} + 1)} \cong \frac{\eta_r}{b_{wp} + 1} \quad (3.20)$$

Proba este practic transparentă și radiația este absorbită numai în electrodul senzorului.

Dacă  $R = 1$  obținem:

$$\Gamma_A \approx \frac{2\eta_m \cdot \beta \cdot L_m}{(b_{wp} + 1)} \quad (3.21)$$

Deoarece toată radiația este reflectată, semnalul este datorat unei mici fracțiuni absorbită la parcurgerea lungimii  $2L_m$  în probă. Căldura trece neatenuată spre senzorul piroelectric și avem de-a face cu un caz de spectroscopie de absorbție.

Aceste cazuri particulare pot fi de interes spectroscopic în anumite condiții, dar nu de interes calorimetric.

- probă transparentă și termic groasă:

$$\mu_m < L_m < \mu ; \quad (\beta L_m < 1 < a_m L_m) \text{ cu } |r^{-1}| \gg 1$$

Cu aproximațiile:

$$\exp(-\beta L_m) \cong 1, \quad \exp(-\sigma_m L_m) \cong 0$$

se obține:

$$\Gamma_A \approx \frac{(1-R)\eta_r + r(1+R)\eta_m}{(b_{mp} + 1)} \quad (3.22)$$

Pentru  $R = 0$  se obține:

$$\Gamma_A \approx \frac{\eta_r}{b_{mp} + 1} \quad (3.23)$$

adică un semnal saturat, generat de o absorbție directă în reflectorul senzorului.

Pentru  $R = 1$  avem:

$$\Gamma_A \approx \frac{2\eta_m \cdot \beta}{(b_{mp} + 1)a_m \sqrt{2}} \cdot e^{-j\frac{\pi}{4}} \quad (3.24)$$

Semnalul este reflectat înapoi și doar căldura generată prin dubla absorbție într-un strat de grosime efectivă  $\frac{\mu_m}{\sqrt{2}}$  ajunge la senzorul piroelectric. Radiația este practic neatenuată, defazajul crește cu  $R$ , iar cazul este de spectroscopie optică de absorbție.

### 3.2. Configurația fotopiroelectrică inversa (FPPE) [8, 9]

În această configurație proba este plasată în spatele senzorului piroelectric care este opac sau semitransparent, radiația fiind absorbită direct în senzor (de unul dintre electrozii senzorului), iar proba acționează ca un radiator. Configurația se prezintă în următoarele variante de interes experimental, în funcție de tipurile de senzori folosiți:

- configurația inversă cu *senzor subțire termic și opac*,
- configurația inversă cu *senzor gros termic și semitransparent*.
- configurația inversă cu *senzor gros termic și opac*.

#### 3.2.1. Configurația FPPE cu senzor subțire termic și opac

În această configurație senzorul este de obicei un film polimeric subțire (difluorură de poliviniliden PVDF) având un electrod metalic frontal în care radiația este absorbită iar unda termică generată în senzor este transmisă probei aflată pe un suport. Schematic configurația are 4 straturi: gaz (g), piro (p), proba (s) și substrat (b).

Elaborarea modelului matematic este similară cu cea efectuată în configurația directă. Semnalul piroelectric este exprimat prin relațiile:

$$V(t) = \frac{j\omega\tau_E pL_1}{\varepsilon(1 + j\omega\tau_E)} \langle T_p(x) \rangle \exp(j\omega t) \quad (3.25)$$

$$\langle T_p(x) \rangle = \frac{1}{L_1} \int_{-L_1}^0 T_p(x) dx \quad (3.26)$$

Variația temperaturii în senzor se obține din rezolvarea sistemului de ecuații diferențiale ale difuziei căldurii în straturile celulei de detecție. Diferă doar condițiile la limita:

$$T_i|_{(i,l)} = T_l|_{(i,l)} \quad \text{cu: } (i,l) = (g,p), (p,s), (s,b), \quad (3.27)$$

$$k_i \frac{dT_i}{dx} - k_l \frac{dT_l}{dx} = 0. \quad \text{pentru } (i,l) = (p,s), (s,b), \quad (3.28)$$

$$k_i \frac{dT_i}{dx} - k_l \frac{dT_l}{dx} = \frac{1-R}{2} H_0 \text{ .pentru } (i,l) = (g,p) \quad (3.29)$$

Se obtine pentru expresia semnalului complex:

$$V(\omega) = \frac{j\omega\tau_E}{1+j\omega\tau_E} \cdot \frac{p}{\varepsilon} \cdot \frac{1-R}{2k_p\sigma_p^2} \cdot H_0 \cdot \Gamma \quad (3.30)$$

unde factorul adimensional  $\Gamma$  are expresia:

$$\Gamma = \frac{1}{C_p} \left\{ 1 - 2b_1 \left[ S(b_2+1) + \frac{1}{S}(b_2-1) \right] \cdot \left[ SP(b_1+1)(b_2+1) + \frac{S}{P}(b_1-1)(b_2+1) + \frac{P}{S}(b_1-1)(b_2-1) + \frac{1}{PS}(b_1+1)(b_2-1) \right]^{-1} \right\} \quad (3.31)$$

în care s-au folosit notațiile:

$$\begin{aligned} S &= e^{\sigma_s \cdot L_2} & P &= e^{\sigma_p \cdot L_1} \\ b_1 &= \frac{e_s}{e_p} & b_2 &= \frac{e_b}{e_s} \end{aligned} \quad (3.32)$$

Din expresiile lui  $V$  și  $\Gamma$  se vede că semnalul obținut este dependent numai de difuzivitatea termică  $\alpha_s$  și efuzivitatea termică  $e_s$  ale probei.

Pentru un piroelectric subțire termic sunt două variante experimentale legate de probă:

- probă subțire termic,  $a_p L_1 \ll 1$ ,  $a_s L_2 \ll 1$ , caz în care:

$$\Gamma \approx \frac{1}{C_p + C_s \cdot \frac{L_2}{L_1}} \quad (3.33)$$

Faza semnalului este constantă și amplitudinea dependentă doar de căldura specifică volumică a probei ( $C_s$ ) care poate fi determinată pe această cale.

- probă groasă termic:

$$\Gamma \approx \frac{\sigma_p \cdot L_1}{C_p \cdot (b_1 + \sigma_p \cdot L_1)} \quad (3.34)$$

Amplitudinea și faza semnalului sunt dependente, prin intermediul lui  $b_1$ , de efuzivitatea termică a probei. Dacă  $b_1 \gg a_p \cdot L_1$ , se obține pentru  $\Gamma$  expresia:

$$\Gamma \approx \frac{\sigma_p \cdot L_1}{C_p \cdot b_1}, \quad (3.35)$$

care permite determinarea directă a efuzivității. În concluzie configurația FPPE cu senzor piroelectric termic subțire este adecvată pentru investigari calorimetrice.

### 3.2. 2 Configurația FPPE cu senzor gros termic și semitransparent [8, 9]

Această configurație folosește un senzor rigid cu electrodul frontal transparent. Senzorul folosit este de obicei LiTaO<sub>3</sub> cu electrodul frontal transparent de ITO, iar electrodul celălalt opac, de aur.

Fluxul incident trece prin senzorul piroelectric și este absorbit de electrodul opac aflat în contact termic cu proba. Sursa de căldură este în acest caz plasată la interfața senzor-

probă și indiferent de frecvența de modulare a sursei, căldura pătrunde în probă, iar semnalul conține informații despre probă. Calculul semnalului  $V(\omega)$  se face în același mod ca și în cazurile precedente, obținându-se:

Semnalul piroelectric este dat de:

$$V(\omega) = \frac{j\omega\tau_E}{1 + j\omega\tau_E} \cdot \frac{p}{\varepsilon} \cdot \frac{1-R}{2k_p\sigma_p^2} \cdot H_0 \cdot \Gamma \quad (3.36)$$

unde factorul adimensional  $\Gamma$  are expresia:

$$\begin{aligned} \Gamma = & \left( (P - P^{-1}) \left[ (S + S^{-1})(B + B^{-1}) + b_{bs} (S + S^{-1})(B - B^{-1}) \right] \right) \times \\ & \times \left( (P - P^{-1}) \left[ (S + S^{-1})(B + B^{-1}) + b_{bs} (S - S^{-1})(B - B^{-1}) \right] + \right. \\ & \left. b_{bs} (P + P^{-1}) \left[ (S - S^{-1})(B + B^{-1}) + b_{bs} (S + S^{-1})(B - B^{-1}) \right] \right)^{-1} \end{aligned} \quad (3.37)$$

cu notațiile:

$$\begin{aligned} S &= \exp(\sigma_s L_2), \quad P = \exp(\sigma_p L_1) & B &= \exp(\sigma_b L_3) \\ b_{bs} &= \frac{e_b}{e_s} = \frac{k_b \sigma_b}{k_s \sigma_s} & b_{sp} &= \frac{e_s}{e_p} = \frac{k_s \sigma_s}{k_p \sigma_p}, \end{aligned} \quad (3.38)$$

Putem remarca următoarele cazuri particulare:

- *senzorul, proba, substratul termic subțiri*

În acest caz expresia semnalului piroelectric este:

$$V(\omega) = \frac{j\omega\tau_E}{1 + j\omega\tau_E} \cdot \frac{p}{\varepsilon} \cdot \frac{1-R}{2k_p\sigma_p^2} \cdot H_0 \cdot \left( 1 + b_{bp} \frac{\sigma_b L_1}{\sigma_p L_1} + b_{sp} \frac{\sigma_s L_2}{\sigma_p L_1} \right)^{-1} \quad (3.39)$$

sau pentru  $\Gamma$ :

$$\Gamma = \frac{a_p L_1}{a_p L_1 + \frac{e_b a_b L_1}{e_p} + \sqrt{\pi f} \cdot C_s L_2} \quad (3.40)$$

Rezultă că amplitudinea depinde numai de căldura specifică a probei, iar faza este constantă.

- *senzorul și proba subțiri termic, substratul gros termic*

Expresia semnalului este:

$$V(\omega) = \frac{j\omega\tau_E}{1 + j\omega\tau_E} \cdot \frac{p}{\varepsilon} \cdot \frac{1-R}{2k_p\sigma_p^2} \cdot H_0 \cdot \frac{\sigma_p L_1}{\sigma_p L_1 + b_{bp} + b_{sp} \sigma_s L_2} \quad (3.41)$$

Dacă substratul este chiar aerul  $b_{bp} = 0$  se obține:

$$\Gamma = \frac{C_p L_1}{C_p L_1 + C_s L_2} \quad (3.42)$$

Amplitudinea semnalului este dependentă de căldura specifică a probei printr-o relație simplă iar faza este constantă.

- *senzorul subțire termic, proba groasă termic, substratul subțire sau gros termic*

Expresia semnalului complex este:

$$V(\omega) = \frac{j\omega\tau_E}{1 + j\omega\tau_E} \cdot \frac{p}{\varepsilon} \cdot \frac{1-R}{2k_p\sigma_p^2} \cdot H_0 \cdot \frac{\sigma_p L_1}{\sigma_p L_1 + b_{bp}} \quad (3.43)$$



iar factorul  $\Gamma$ :

$$\Gamma = \frac{\sigma_p L_1 e_p}{\sigma_p L_1 e_p + e_s} \quad (3.44)$$

Amplitudinea și faza semnalului depind numai de difuzivitatea termică a probei.

- *senzor și substrat groase termic, proba subțire termic*

$$\Gamma = \frac{1 + b_{bs} \sigma_s L_2}{1 + b_{bp} \sigma_s L_2 (b_{sp} + b_{bs})} \quad (3.45)$$

Amplitudinea și faza depind complicat de căldura specifică volumică a probei.

- *Senzor gros termic, probă și substrat subțiri termic*

$$\Gamma = \frac{1}{1 + b_{bp} \sigma_s L_2 + b_{bp} \sigma_b L_3} \quad (3.46)$$

Ca și în cazul precedent, amplitudinea și faza au o dependență complicată de căldura specifică volumică a probei.

- *senzorul și proba groase termic, substratul subțire sau gros termic*

În acest caz se obține:

$$V(\omega) = \frac{j\omega\tau_E}{1 + j\omega\tau_E} \cdot \frac{p}{\varepsilon} \cdot \frac{1 - R}{2k_p \sigma_p^2} \cdot H_0 \cdot \frac{1}{1 + b_{sp}} \quad (3.47)$$

$$\Gamma = \frac{e_p}{e_p + e_s} \quad (3.48)$$

Amplitudinea depinde simplu de efuzivitatea termică a probei, iar faza este constantă. Acest caz este foarte potrivit pentru studiul comportării efuzivității termice a probei.

Dintre aceste cazuri particulare care, teoretic, permit aflarea parametrilor termici, doar puține se pot realiza experimental din cauza dificultăților legate de potrivirea grosimilor geometrice și a frecvențelor de modulare.

### 3.2.3. Configurația FPPE cu senzor termic gros și opac [10]

În cele două scheme de detecție FPPE prezentate în secțiunile precedente (cu senzor termic subțire și optic opac respectiv cu senzor termic gros și semitransparent) proba supusă investigării trebuie să fie termic groasă iar informația (valoarea efuzivității termice) este conținută numai în amplitudinea semnalului. Trebuie subliniat că marele avantaj al configurației FPPE este dat de eliminarea problemelor de natură optică legate de transparența probei. Dezavantajele acestei configurații sunt legate de senzorii folosiți care fie că sunt scumpi (tantalat de litiu cu contacte de ITO), fie că sunt dificil de manipulat datorită grosimii lor (folie de PVDF de 9 sau 25  $\mu\text{m}$ ). În această secțiune se va propune o configurație IPPE cu senzor gros termic și optic opac, configurație care evită neajunsurile anterior prezentate.

Dacă detectorul lucrează în mod de curent iar substratul și mediul din fața senzorului sunt termic groase, expresia semnalului PPE este dată de relația:

$$V(f) = V_0 \cdot \frac{1}{b_{wp} + 1} \cdot \frac{[\exp(\sigma_p L_p) + R_{sp} \exp(-\sigma_p L_p) - (1 + R_{sp})]}{\exp(\sigma_p L_p) - R_{wp} R_{sp} \exp(-\sigma_p L_p)} \quad (3.50)$$

unde:  $V_0$  este un factor depinzând de coeficientul piroelectric al senzorului, de fluxul radiației incidente, de grosimea și de căldura specifică ale senzorului iar restul mărimilor

au semnificațiile cunoscute. În relația (3.50) apare și coeficientul de reflexie al undelor termice pe suprafața de separare dintre două medii:

$$R_{sp} = \frac{b_{sp} - 1}{b_{sp} + 1} = \frac{e_s - e_p}{e_s + e_p}$$

$$R_{wp} = \frac{b_{wp} - 1}{b_{wp} + 1} = \frac{e_w - e_p}{e_w + e_p}$$

unde indicii  $w$ ,  $p$ ,  $s$  se referă la mediul din fața sensorului, la sensorul piroelectric și la substrat.

Considerând și sensorul piroelectric gros termic se obține:

$$V(f) = V_0 \cdot \frac{1}{b_{wp} + 1} \cdot \left[ 1 - (1 + R_{sp}) \exp(-\sigma_p L_p) \right] \quad (3.51)$$

Dacă izolăm doar faza semnalului PPE complex, definit prin relația precedentă, obținem:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{(1 + R_{sp}) \exp\left(-\frac{L_p}{\mu_p}\right) \sin\left(\frac{L_p}{\mu_p}\right)}{1 - (1 + R_{sp}) \exp\left(-\frac{L_p}{\mu_p}\right) \cos\left(\frac{L_p}{\mu_p}\right)} \quad (3.52)$$

Se poate observa că faza semnalului depinde de parametrii termici și geometrici ai sensorului, de efuzivitatea termică a substratului și de frecvența de modulare a radiației.

#### 4. Concluzii la secțiunea teoretică

În această secțiune a fost elaborat modelul teoretic general al tehnicii fotopiroelectrice. Acest model a presupus calculul temperaturii medii din sensorul piroelectric cu care este dotată celula de detecție fotopiroelectrică. În acest scop a fost necesară rezolvarea unui sistem de ecuații de difuzie termică printr-o celulă sandwich (cu 5-6 straturi), cu condiții de continuitate de flux și temperatură la interfețele straturilor ce alcătuiesc celula [11-13]. În final a fost obținută ca rezultat o expresie analitică exactă pentru semnalul complex PPE, expresie în care intervin toți parametrii termici (caldura specifică volumică, difuzivitate, efuzivitate și conductivitate termică), optici (coeficienți de absorbție optici, reflectivități) și geometrici (grosimea) ai straturilor componente ale celulei de detecție, plus unii parametrii ce caracterizează dispozitivul experimental (intensitatea radiației incidente, frecvența de modulare a radiației, constantele de timp termice și electrice ale ansamblului de măsură, randamentul de conversie radiație/caldură, etc).

Din păcate această formulă generală, deși analitic exactă, este greu de manipulat și „ascunde” prin complexitatea ei fizică problemei [4, 6]. De aceea am încercat să simplificăm această expresie generală, în scopul obținerii unor expresii mai ușor de manevrat, expresii care să conțină dependente simple ale amplitudinii și/sau fazei semnalului PPE complex în funcție de unul sau doi parametri termici ai probei ce se dorește a fi investigată [7]. De asemenea este de dorit ca formulele finale, utilizabile

experimental, sa nu depinda de parametrii experimentali ce nu sint cunoscuti (ex: randamentul de conversie radiatie/caldura sau densitatea radiatiei incidente).

Exista mai multi pasi in simplificarea expresiei generale a semnalului PPE complex.

Un prim pas ar fi reducerea numarului de straturi ale celulei de detectie. De exemplu, in anumite cazuri fereastra cu care este prevazuta celula nu este necesara. Substratul poate fi uneori chiar aerul, fapt ce simlifica mult expresiile matematice.

Un al doilea pas ar fi actionarea asupra transparentei straturilor celulei de detectie. Astfel, un strat al celulei poate fi opacizat, obligind intreaga radiatie sa fie absorbita la o interfata.

Al treilea pas ar fi actiunea asupra grosimii termice a straturilor componente ale celulei de detectie. Aceasta actiune se concretizeaza prin modificarea corespunzatoare a grosimii geometrice a straturilor, concomitent cu modificarea adincimii de difuzie termica (modificata la rindul ei prin modificarea frecventei de modulare a radiatiei incidente). Astfel, prin generarea de straturi subtiri sau groase din punct de vedere termic, expresia matematica a semnalului PPE poate fi mult mai simpla.

In ce priveste eliminarea parametrilor ce tin de instalatia experimentală, acest lucru se realizeaza in general prin proceduri de normalizare si calibrare.

Din punct de vedere al culegerii informatiei, am identificat doua scheme de detectie „back” si „front” in functie de pozitia sensorului piroelectric in raport cu radiatia incidenta si doua surse de informatie: amplitudinea si faza semnalului PPE.

Din punct de vedere al efectuării măsurătorii propriuzise este de preferata scanarea unui pramtru experimental (si nu determinarea de valori izolate). Ca posibili parametrii experimentali ce permit a fi scanati am identificat: frecventa de modulare a radiatiei incidente si (in cazul probelor lichide) grosimea stratului de lichid.

Cea mai mare parte a sectiunii a fost dedicata deducerii unor cazuri de detectie particulare, care sa fie simple din punct de vedere al analizei matematice, dar si fezabile experimental. Din particularizarile facute in cele doua configuratii de detectie s-a constatat ca multe cazuri particulare au mai mult interes spectroscopic, ele nefiind interesante din punctul nostru de vedere. Alte cazuri particulare conduc la semnale saturate – acestea nu sint nici ele de interes.

Am identificat totusi si cazuri particulare de interes pentru calorimetria lichidelor. Pricipalele ar fi:

- Configuratia BPPE, proba si senzor groase din punct de vedere termic si proba opaca optic. In acest caz faza semnalului PPE depinde de difuzivitatea termica a probei, iar amplitudinea de difuzivitate si efuzivitatea sa termica. In concluzie, dintr-o singura masuratoare pot fi determinati toti parametrii termici.
- Configuratia FPPE cu senzor opac si subtire termic si proba groasa termic. In acest caz faza semnalului este costanta, dar amplitudinea depinde de efuzivitatea termica a probei.
- Configuratia FPPE cu senzor semitransparent si gros termic si proba groasa termic. Si in acest caz amplitudinea depinde de efuzivitatea termica a probei.
- Configuratia FPPE cu senzor opac si gros (dar nu foarte gros) termic si proba groasa termic (semi-infinita). In acest caz faza semnalului este o functie oscilanta de grosimea stratului lichid, permitind determinarea difuzivitatii termice a sensorului piroelectric si a efuzivitatii probei.

Este de remarcat ca toate aceste cazuri particulare par potrivite teoretic si fezabile experimental pentru investigarea parametrilor termici ai lichidelor, si in particular a nanofluidelor magnetice. Ramine de vazut care ofera o acuratete mai ridicata. Experienta colectivului in domeniu spune ca este de preferat sa se culeaga informatia doar din faza semnalului PPE, aceasta fiind mai putin zgomotoasa (electric) decit amplitudinea semnalului. Amplitudinea semnalului PPE este influentata de parametrii cum ar fi intensitate radiatiei incidente (care poate fluctua) sau rugozitatea suprafetei iluminate. Faza nu este influentata de astfel de parametrii, ea fiind doar o intirziere de timp a semnalului generat de piroelectric, fata de un semnal de referinta. Probanil ca in final vom utiliza o combinatie a unor configuratii prezentate anterior.

In etapele viitoare vom aborda separat masuratorile de difuzivitate termica si cele de efuzivitate, in scopul obtinerii unui optim de sensibilitate si acuratete.

## **5. Identificarea nanofluidelor magnetice cu parametrii de interes din punct de vedere termic.**

Din punct de vedere al nanofluidelor ce vor fi investigate pe durata derularii proiectului, beneficiem de:

1. Nanofluide nemagnetice, avind apa ca lichid purtator, aur si argint ca nanoparticule cu diverse dimensiuni cuprinse intre 40 nm si 250 nm. Aceste nanofluide au fost achizitionate de un grup al Universitatii Littoral din Dunkerque Franta in cursul unei colaborari anterioare ( Proiect Brancusi).

2. Nanofluide magnetice produse in cadrul INCDTIM: Nanoparticule  $Fe_3O_4$  si  $MnFe_2O_4$  ( diametru mediu 6-10 nm) acoperite cu surfactant acid oleic dispersate in hexan, heptan, etc.

3. Nanofluide magnetice produse de Laboratorul de Lichide Magnetice - Centrul de Cercetari Tehnice Fundamentale si Avansate, Academia Romana-Filiala Timisoara.

3a. Nanofluide magnetice pe baza de medii organice nepolare: de la hidrocarburi usoare la uleiuri minerale.

Ex. toluen, hexan, heptan, ulei trafo, uleiuri de motor;

Nanoparticule magnetice: magnetita, dim medie 6-7 nm;

Surfactant(mono-strat): acid carboxilic;

Fractia volumica (fizica) a nanoparticulelor de magnetita: 0-0.22;

Fractia volumica (hidrodinamica): 0-0.60;

Magnetizatia de saturatie: 0-1000 G.

3b. Nanofluide magnetice pe baza de medii organice polare: ulei de vid; diesteri, alcooli, cetone.

Ex. ulei de vid (HVO;Merck)diocil-adipat, propanol, octanol; metil-etil-cetona;

Nanoparticule magnetice: magnetita, dim medie 6-7 nm;

Surfactanti (dublu strat): acid carboxilic+DBS (sau un polimer, in functie de gradul de polaritate a lichidului de baza) ;

Fractia volumica (fizica) a nanoparticulelor de magnetita: 0-0.15 ;

Fractia volumica (hidrodinamica): 0-0.60 ;  
Magnetizatia de saturatie: 0-700 G.

3c. Nanofluide magnetice pe baza de apa  
Surfactanti: acizi carboxilici, DBS ;  
Fractia volumica (fizica) a nanoparticulelor de magnetita: 0-0.07 ;  
Fractia volumica (hidrodinamica): 0-0.35;  
Magnetizatia de saturatie: 0-150 G.

Se constata ca beneficiem de o gama larga de nanofluide magnetice si nemagnetice, parte obtinute in cadrul unor colaborari anterioare sau in curs de derulare, parte care vor fi produse in INCDTIM. Nanofluidele descrise anterior au o compozitie foarte variata bazandu-se pe diverse tipuri de nanoparticule cu diverse concentratii si dimensiuni, diverse lichide purtatoare si o gama larga de surfactanti.

## Bibliografie

1. A.C. TAM, Rev. Mod. Phys., Vol. **58**, No.2 (1986)
2. D. BICANIC (ed): Photoacoustic and Photothermal Phenomena III. Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Topical Meeting, Springer series in Optical Sciences, **69**, (Series Editor Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, (1992)
3. P. HESS & J. PELZL (Eds.) *Photoacoustic and Photothermal Phenomena*, **58**, Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Topical Meeting, Heidelberg, July 27-30, 1987, Springer-Verlag, Berlin, (1988)
4. M. CHIRTOC, G. MIHĂILESCU, Phys. Rev., **B 40**, 9606-9617 (1989)
5. M. CHIRTOC, R.M. CÂNDEA & V. MERCEA, Ferroelectrics, **56**, 283-291 (1984)
6. A. MANDELIS & M. M. ZVER, J. Appl. Phys., **57**, 4421-4430 (1985)
7. D. DADARLAT, D. BICANIC, H. VISER, F. MERCURI & A. FRANDĂȘ, JAOCS, **72**, 273-279 (1995)
8. D. DADARLAT, A. FRANDĂȘ, Appl. Phys. **A 56**, 235-238 (1993)
9. D. DADARLAT, A. FRANDĂȘ, M. MARINNELLI, F. MERCURI, & D. BICANIC: Appl. Phys. **A 61**, 183-186 (1995)
10. D. DADARLAT, H. VISSER, D. BICANIC, Meas. Sci. Technol. **6**, 1215-1219 (1995)
11. H.S. CARSLAW & J.C. JAEGER, *Conduction of Heat in Solids*, Oxford University Press (1956)
12. F.C. INCROPERA & D.C. DeWITT, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, John Wiley, London, (1985)
13. D. ALMOND & P. PATEL, *Photothermal Science and Techniques*, Chapman & Hall, London, (1996)

