

Superfícies selectives per a la transformació tèrmica de l'energia solar

Guillem Gómez i Blanch

Departament PVD, Galol S.A.

Cno. Montaverner S/N 46850 L'Olleria (València)

guillemgoblanc@wanadoo.es

Es presenten les superfícies selectives per a la transformació eficient de la radiació solar en energia tèrmica. Es considera la teoria electromagnètica corresponent, i es destaca la importància de l'estructura de les capes constitutives, la funció dielèctrica i l'índex de refracció complex en la seua caracterització. Es descriuen breument els sistemes multicapa, que constitueixen els sistemes selectius reals i es descriuen les seves connexions amb les propietats microscòpiques de la matèria i els corresponents elements de física de l'estat sòlid. Finalment es descriuen els tipus més freqüents de superfícies selectives.

1 Introducció

Entre les diverses vies d'aprofitament de les energies renovables hi ha la transformació de l'energia solar en tèrmica, susceptible d'utilitzar-se directament, com a calor, domèstica o industrial; de transformar-se en fred (refrigeradors d'absorció) o en un altre tipus d'energia, per exemple en energia elèctrica, previ pas a energia mecànica, a través d'un generador termomecànic com ara una turbina, que després acciona un alternador.

Cal dir també que una part molt significativa de substitució energètica solar és una ampla fracció de la calor i el fred utilitzats a les llars; que un 30 % de l'energia que utilitza un país mitjà és de procés industrial, susceptible de ser substituïda en gran part per energia tèrmica derivada de la solar; finalment la possibilitat —esdevinguda realitat ja en múltiples aplicacions— esmentada de generar electricitat mitjançant màquines tèrmiques accionades per energia solar.

De tot això deriva que les coneixences relatives a la transformació d'energia solar en tèrmica tinguen una gran importància tecnològica, que no fa més que remarcar el seu interès com a tema específic dins de la física. Aquest comprèn la integració d'elements teòrics diversos, des de l'òptica electromagnètica fins a la mecànica quàntica, en especial la teoria de l'estat sòlid i de la mecànica estadística.

El nostre objectiu és la descripció i integració d'aquells elements de manera que es pugui tenir una panoràmica global sobre la conversió solar fototèrmica i els camins en el seu aprofundiment. En particular ens interessa la transformació d'energia electromagnètica solar, que s'esdevé als col·lectors solars i els fenòmens relacionats com ara

l'emissió tèrmica del col·lector cap a l'exterior, fins a un nivell de descripció dels fenòmens materials microscòpics.

La magnitud decisiva en les aplicacions solars tèrmiques és la temperatura de funcionament i la fracció d'energia solar aprofitada —rendiment— a aquesta temperatura de funcionament. Per això classifiquem les aplicacions solars —d'una manera convencional, marcada tant pels mecanismes d'obtenció com de procés i ús— en aplicacions de *baixa* temperatura (menors de 90 °C), *mitjana* temperatura (entre 90 °C i 200 °C), *alta* temperatura (entre 200 i 500 °C) i *molt alta* temperatura (majors que 500 °C).

La dificultat d'atènyer temperatures elevades amb rendiments energètics acceptables radica en primer lloc en els mecanismes de pèrdua radiativa d'un captador o col·lector solar genèric. Aquest concepte inclou els col·lectors plans, els de canonada de buit i els de concentració lineal, entre d'altres. Una part fonamental d'aquests sistemes és la *superfície col·lectora*, en què la radiació electromagnètica esdevé calor i on també es produeixen fenòmens de radiació tèrmica susceptibles d'esdevenir pèrdues emissives cap a l'exterior, molt més intenses com més alta és la temperatura de la superfície captadora. Això és fàcilment comprensible si remarquem que les esmentades pèrdues depenen de la *quarta* potència de la temperatura absoluta mentre que els mecanismes de conducció i convecció en depenen linealment, és a dir de la primera potència de la temperatura absoluta. Per això és d'un gran interès limitar les esmentades pèrdues radiatives actuant sobre les propietats emissives de la superfície captadora.

Anomenem *superfícies selectives* aquelles que tenen una elevada capacitat absorbent de l'energia electromagnètica solar, alhora que una baixa emissivitat tèrmica

en la zona de l'espectre infraroig, on aquesta es produeix. Aquest treball enfoca, doncs, les propietats selectives dels captadors o col·lectors solars, prescindint dels fenòmens de conducció i convecció tèrmica vers l'entorn, que es consideren més adequadament si es pren el col·lector solar com un sistema sencer.

Certament hi ha un problema afegit important que tanmateix no tractarem ací, que és la capacitat de les superfícies per a mantindre les seues propietats enfront d'un eventual deteriorament degut precisament a la temperatura atesa.

Una constatació sobre el mètode seguit: el tema que ens ocupa s'ha de tractar a través de diferents parts de la física. Encara que els conceptes bàsics només (!) requereixen l'estadística física del cos negre, la descripció macroscòpica de les superfícies selectives s'ha de realitzar fonamentalment en el si de l'òptica electromagnètica, en particular pels seus trets macroscòpics; però per analitzar la correspondència microscòpica, si més no d'algunes d'aquelles propietats, hem de recórrer a la física de l'estat sòlid, al capdavall a la mecànica quàntica.

2 Caràcter de l'energia solar

L'energia solar es pot considerar: *a*) com a ones electromagnètiques (concepció ondulatòria) o *b*) com a partícules, paquets o quàntums d'energia (concepció corpuscular). En aquest treball considerarem totes dues concepcions i de fet passarem de manera fluida d'una a l'altra.

2.1 L'energia solar com a conjunt d'ones electromagnètiques

L'energia solar comprèn la llum visible, la ultraviolada i el que en direm infraroig proper. La «concepció electromagnètica de la llum» —generada per Maxwell en 1873 i comprovada quant a l'existència d'ones electromagnètiques per Hertz en 1887— la representa com a oscil·lació en el temps de camps magnètics i elèctrics. és, doncs, una «teoria de camp», que assigna valors a cada punt de l'espai, en oposició al que s'esdevé en una «teoria corpuscular», que només ho fa a la «partícula».

Les ones electromagnètiques es caracteritzen per la magnitud «longitud d'ona» que és la distància entre dos punts equivalents, per exemple dos màxims o mínims. El concepte és fàcilment il·lustrable per la distància entre dues ones successives en un líquid

$$\lambda\nu = c \quad (1)$$

(La longitud d'ona λ de la radiació solar es troba fonamentalment entre 0,3 i 2 micres, com després veurem.) Íntimament lligada a λ hi ha la freqüència ν , o nombre de vibracions per segon. Si considerem el camí avançat per una oscil·lació entre el segon 0 i l'1 serà igual al nombre de vibracions multiplicat per la distància entre dues de successives; com que coneixem la velocitat de la llum c ,

podem establir la relació entre les tres magnituds:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

L'espectre solar complet rau en l'interval aproximat entre les longituds d'ona d'unes 0,115 micres (261 terahertz) fins a 85 micres (3,5 terahertz) (tera = 10^{12}). De vegades, per fer més àgils els desenvolupaments matemàtics, utilitzem la freqüència angular:

$$\omega = 2\pi\nu \quad (3)$$

Una altra manera de descriure la radiació és mitjançant el nombre d'ones per centímetre (cm^{-1}).

Com veurem després, les ones electromagnètiques que provenen del Sol podem considerar-les «planes» en la Terra, és a dir el camp elèctric o el magnètic val el mateix en qualsevol punt d'un pla perpendicular a la seua direcció de propagació.

2.2 Les «partícules de llum»: els fotons

La radiació lluminosa es pot representar també com el flux d'unes entitats anomenades fotons (concepció corpuscular moderna introduïda per A. Einstein en 1905), assimilables a partícules elementals, com ara els electrons, protons i neutrons, que componen la matèria, però amb les notables propietats que viatgen amb la velocitat de la llum i la seua massa en repòs és 0 (o extraordinàriament petita).

Algunes propietats que caracteritzen el fotó com a partícula són:

a) una energia E funció de la freqüència de l'ona electromagnètica equivalent ν i la constant de Planck h ($h = 6,626176 \cdot 10^{-34}$ Joule s);

$$E = h\nu, \quad (4)$$

fórmula que relaciona la concepció corpuscular amb l'ondulatòria. D'aquesta energia podríem derivar la seua massa a través de la coneguda equació relativista $E = mc^2$, on c és la velocitat de la llum en el buit ($c = 2,997924 \cdot 10^8$ m/s). Dita massa és una «massa en moviment»: la massa en repòs del fotó és 0 o, en tot cas, menor que una quantitat enormement petita, experimentalment determinada. (Pomer, 1993)

b) un impuls k en una determinada direcció de l'espai \vec{n} :

$$\vec{k} = \frac{E}{c} \vec{n} \quad (5)$$

En el cas de l'energia solar la major part de la radiació és directa —l'impuls dels fotons té la direcció Sol-Terra— o difusa, per exemple com a reradiació de molècules atmosfèriques, i la seua direcció és qualsevol.

c) A més, un conjunt de fotons està representat en mecànica quàntica per una funció d'ona de caràcter «simètric» —és a dir, no varia en permutar dues

partícules. A diferència d'un col·lectiu d'electrons, en què cap electró pot ocupar un estat quàntic del conjunt ja ocupat (principi d'exclusió de Pauli), en un col·lectiu de fotons, en cada estat possible n'hi pot haver un nombre qualsevol. En conseqüència, els plantejaments estadístics vàlids per als electrons no ho són per als fotons. Per això, quan se'ls descriu com a col·lectivitat —radiació, gas de fotons— s'adopta la distribució estadística de Bose-Einstein, com es descriu posteriorment, i no la de Fermi-Dirac, com correspondria als electrons. Es diu que els fotons són *bosons*, mentre que els electrons són *fermions*.

d) Finalment, direm que els fotons tenen «polarització», propietat que recorda una mica l'spin de partícules com ara l'electró. A nivell macroscòpic, un feix de fotons posseeix en general una polarització combinació de les dues fonamentals, que manifestades envers el pla d'incidència són la transversal elèctrica, TE o s (vector elèctric perpendicular al pla d'incidència) i la transversal magnètica, TM o \vec{p} (vector magnètic perpendicular al pla d'incidència).

2.3 La radiació de cos negre

El concepte de cos negre és fonamental per a entendre els fenòmens relatius a l'emissió i reemissió de l'energia electromagnètica en general i de la radiació solar i la tèrmica en particular.

Tot cos a temperatura superior a $-273,15^\circ\text{C}$ que és el 0 absolut (0°K , graus Kelvin) emet radiació constituïda per multitud de fotons —un «gas» de fotons— de diverses longituds d'ona; les longituds d'ona d'emissió s'estenen de manera contínua entre una longitud mínima i una altra de màxima, interval anomenat *espectre d'emissió* en què la densitat de potència emesa arriba al màxim en un punt interior a dit interval. Si l'esmentat espectre no està modificat pel caràcter particular del cos emetent, aquest s'anomena *cos negre*. La distribució estadística del nombre de fotons per a cada valor de la longitud d'ona ve donada per la fórmula de Planck, que descriurem més avant.

El «gas de fotons» (en equilibri termodinàmic gràcies al contacte amb la matèria, p. e. en les capes externes del Sol, i negligint la molt petita probabilitat d'interacció de dos fotons) es comporta seguint l'estadística de Bose-Einstein, caracteritzada perquè en cada estat quàntic possible per al col·lectiu hi pot haver més d'una partícula, no estant limitat pel principi d'exclusió de Pauli. La quantitat de partícules no és de fet constant a causa sobretot dels processos d'absorció emissió per la matèria. De fet, el seu valor en equilibri deriva de les condicions d'equilibri tèrmic (mínima energia lliure i en conseqüència potencial químic nul). Això particularitza la distribució de Bose en la de Planck i ens proporciona un nombre o proporció de fotons en cada «estat possible». (Landau et al., 1969)

Es pot calcular el nombre d'estats possibles per unitat d'energia (Landau et al., 1981). Aleshores, multiplicant el nombre d'estats possibles per unitat d'energia (o

frequència, o longitud d'ona) per la distribució de Planck i per l'energia del fotó obtenim que la *densitat espectral de potència* de la unitat de superfície (p. e. panell solar) respecte a la longitud d'ona ve donada per l'expressió:

$$B(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 \left(e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1 \right)} \quad (6)$$

(B, *black body*, 'cos negre' en anglès), on recordem que c és la velocitat de la llum, $c = 2,997924 \cdot 10^8$ m/seg; h és la constant de Planck, $h = 6,626176 \cdot 10^{-34}$ Js i k és la constant de Boltzmann, $k = 1,38066 \cdot 10^{-23}$ joules/ $^\circ\text{K}$. Amb finalitats pràctiques de càlcul, s'agrupa el numerador com la constant $C_0 = 3,7405 \cdot 10^8$ $\text{W}\mu^4/\text{m}^2$ i el grup hc/λ com a $C_1 = 14378,8\mu^\circ\text{K}$, quedant (λ en micres):

$$B(\lambda, T) = \frac{C_0}{\lambda^5 \left(e^{\frac{C_1}{\lambda T}} - 1 \right)} \quad (7)$$

Aquestes expressions es coneixen de vegades com a distribució energètica espectral del cos negre de Planck.

2.4 Emitància, absorbància i reflectància

La caracterització de les propietats òptiques de les superfícies requereix la definició d'una sèrie de magnituds per a les quals adoptem les definicions i la notació acceptades internacionalment (Duffie et al., 2006).

Una radiació electromagnètica que incideix sobre una superfície és reflectida en funció de la seua longitud d'ona i de l'angle d'incidència. Definim la *reflectància monocromàtica biangular* $\rho(\lambda, \mu_r, \phi_r, \mu_i, \phi_i)$ a partir de la radiació incident $I_i(\lambda)$ que prové d'un angle sòlid incremental $\Delta\omega_i$. Sigui μ_i el cosinus de l'angle polar incident (els subíndexs r es referiran als seus homònims reflectits). Si introduïm π com a factor de coherència dimensional, la reflectància monocromàtica s'expressa:

$$\rho_\lambda(\mu_r, \phi_r, \mu_i, \phi_i) = \lim_{I_i(\lambda, \mu_i, \phi_i)\mu_i\Delta\omega_i} \frac{\pi I_r(\lambda, \mu_r, \phi_r)}{\Delta\omega_i} \rightarrow 0. \quad (8)$$

Cal remarcar que aquesta magnitud pot tenir qualsevol valor entre 0 i ∞ . Aleshores la *reflectància monocromàtica angular hemisfèrica* és obtinguda tot integrant vers els angles reflectits:

$$\begin{aligned} \rho_\lambda(\mu_i, \phi_i) &= \frac{1}{\pi I_i(\lambda, \mu_i, \phi_i)\mu_i\Delta\omega_i} \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^1 \rho(\lambda, \mu_i, \phi_i, \mu_r, \phi_r) I_i(\lambda, \mu_i, \phi_i)\mu_i\Delta\omega_i\mu_r d\mu_r d\phi_r = \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^1 \rho(\lambda, \mu_i, \phi_i, \mu_r, \phi_r)\mu_r d\mu_r d\phi_r \end{aligned} \quad (9)$$

De gran utilitat és la reflectància hemisfèrica monocromàtica quotient entre l'energia monocromàtica incident i la reflectada:

$$\rho_\lambda = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^1 \left[\int_0^{2\pi} \int_0^1 \rho(\lambda, \mu_i, \phi_i, \mu_r, \phi_r) I_i(\lambda, \mu_i, \phi_i)\mu_i d\mu_i d\phi_i \right] \mu_r d\mu_r d\phi_r}{\pi \int_0^{2\pi} \int_0^1 I_i(\lambda, \mu_i, \phi_i)\mu_i d\mu_i d\phi_i}$$

En la caracterització de superfícies en laboratori la radiació incident acostuma a ser independent de l'angle d'incidència (p. e. paral·lela) amb la consegüent simplificació.

Respecte a l'absorbància definim l'*absorbància monocromàtica direccional* com la fracció de la radiació incident amb la direcció $\mu_i\phi_i$ (on μ significa cosinus de l'angle polar i ϕ angle azimutal):

$$\alpha_\lambda(\mu, \phi) = \frac{I_a(\lambda, \mu, \phi)}{I_i(\lambda, \mu, \phi)} \quad (10)$$

A partir d'aquesta magnitud podem definir l'absorbància monocromàtica hemisfèrica, integrant per a totes les direccions:

$$\alpha_\lambda = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^1 \alpha(\lambda, \mu, \phi) I_i(\lambda, \mu, \phi) \mu d\mu d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^1 I_i(\lambda, \mu, \phi) \mu d\mu d\phi} \quad (11)$$

Finalment definim l'*emitància monocromàtica direccional* d'una superfície com la relació entre la intensitat monocromàtica d'energia emesa en una direcció i la que emetria un cos negre a la mateixa temperatura:

$$\epsilon_\lambda(T, \mu, \phi) = \frac{I_\lambda(T, \mu, \phi)}{B(\lambda, T)}. \quad (12)$$

L'*emitància monocromàtica hemisfèrica* es defineix, simillarment amb l'absorbància homònima, com a:

$$\epsilon_\lambda = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^1 \epsilon_\lambda(\mu, \phi) B(\lambda, T, \mu, \phi) \mu d\mu d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^1 B(\lambda, T, \mu, \phi) \mu d\mu d\phi}. \quad (13)$$

Ara bé, l'emissió energètica total per unitat de temps, integrada per a totes les longituds d'ona, condueix a l'equació del cos negre de Boltzmann:

$$W(T) = \sigma ST^4, \quad (14)$$

on $\sigma = 5,6697 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$ és la constant de Stefann-Boltzmann; S , l'àrea de la superfície i T , la temperatura absoluta. Aleshores, considerant la unitat de superfície, podem escriure l'emitància monocromàtica hemisfèrica com:

$$\epsilon_\lambda = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^1 \epsilon_\lambda(\mu, \phi) B(\lambda, T, \mu, \phi) \mu d\mu d\phi}{\sigma T^4}. \quad (15)$$

A partir d'ací podem establir l'absorbància solar i l'emitància tèrmica global com els paràmetres fonamentals d'una superfície selectiva. L'absorbància es calcula sobre la irradiància corresponent al cos negre a la temperatura aparent del Sol, i rep el nom d'*absorbància solar*; l'emitància s'avalua a la temperatura operativa, cosa que

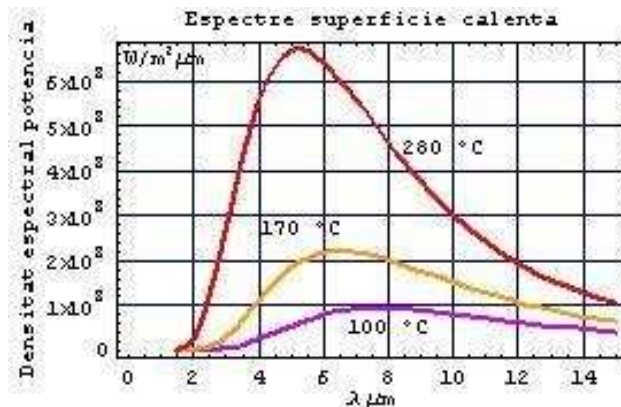


Figura 1: Espectres d'emissió tèrmica de superfícies a 100, 170 i 280 °C

condiciona la corresponent distribució de cos negre i és sovint anomenada emitància tèrmica global.

$$\alpha_s = \frac{\int_0^\infty \alpha_\lambda(T) B(\lambda, T_s) d\lambda}{\int_0^\infty B(\lambda, T_s) d\lambda} \quad (16)$$

$$\epsilon(T) = \frac{\int_0^\infty \epsilon_\lambda(T) B(\lambda, T) d\lambda}{\int_0^\infty B(\lambda, T) d\lambda} \quad (17)$$

Comentem breument aquestes definicions. En la definició de l'*absorbància solar* α_s , el numerador consisteix en l'aportació de cada component monocromàtica de l'espectre solar a l'absorció final, per unitat de superfície. El denominador és simplement el total de l'energia rebuda per la dita unitat de superfície.

De manera semblant, la definició de l'*emitància tèrmica global* ϵ és la de la relació entre la suma de les contribucions de l'emitància del material a cada longitud d'ona i a la temperatura d'operació i l'energia que emetria un cos negre a la temperatura de la placa col·lectora.

És important notar la incidència de la temperatura sobre les propietats òptiques de la superfície, atès que en general és considerable.

Utilitzant el concepte d'emitància global, l'equació del cos negre de Boltzmann adopta la forma:

$$W(T) = \epsilon \sigma ST^4 \quad (18)$$

on l'emitància ϵ està compresa entre 0 i 1. Evidentment, un balanç tèrmic total d'una superfície amb el seu entorn inclouria l'energia radiant que aquest aporta, des de la temperatura absoluta corresponent (llei de Prevost).

Hi ha la important propietat que l'*emitància* i l'*absorbància a la mateixa longitud d'ona són iguals*, és a dir

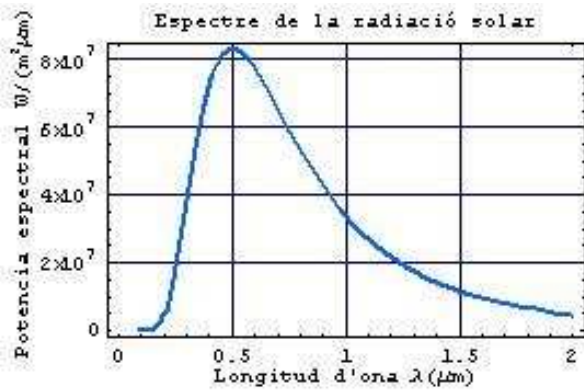


Figura 2: Emissivitat de la superfície solar

que el cos es comporta d'igual manera per a l'emissió que per a l'absorció (lleï de Kirchhoff).

$$\epsilon_{\lambda}(T) = \alpha_{\lambda}(T). \quad (19)$$

Les relacions entre l'absorbància i la reflectància monocromàtiques, en absència d'energia transmesa, condueixen a:

$$\alpha(\lambda, T) = 1 - \rho(\lambda, T), \quad (20)$$

equació al capdavant derivada de la conservació de l'energia. Podríem esperar aquesta propietat del caràcter reversible de l'emissió o l'absorció d'un fotó per un determinat fenomen microscòpic.

2.5 Radiació emesa per una superfície calenta

Les consideracions sobre la radiació de cos negre són vàlides per a qualsevol cos amb temperatura absoluta superior a 0: és a dir per a qualsevol cos físic.

L'energia electromagnètica solar incideix en la superfície captadora; com a conseqüència augmenta la seua temperatura. Si la superfície emet com un cos negre, és a dir, si qualsevol transició energètica és possible, transferirà energia electromagnètica al seu voltant d'acord amb una distribució semblant a la solar, però desplaçada a longituds d'ona més baixes. Com a referència podem representar (figura 1) l'espectre d'emissió d'unes superfícies «negres» a temperatures de 100 °C, 170 °C i 280 °C:

Com a il·lustració tecnològica, direm que una superfície selectiva que podem trobar en aplicacions industrials pot tenir a temperatura ambient una absorbància solar $\alpha = 0,95$ i una emitància tèrmica de $\epsilon = 0,05$.

2.6 La radiació solar

El Sol emet energia seguint la distribució espectral del cos negre. Tot i que sabem que a l'interior del Sol les temperatures són de l'ordre de milions de graus, en les seues capes externes (zona convectiva, corona solar) la radiació arriba al seu final equilibri termodinàmic i és assimilable a la que emetria un cos escalfat a una temperatura d'uns 5777 °K.

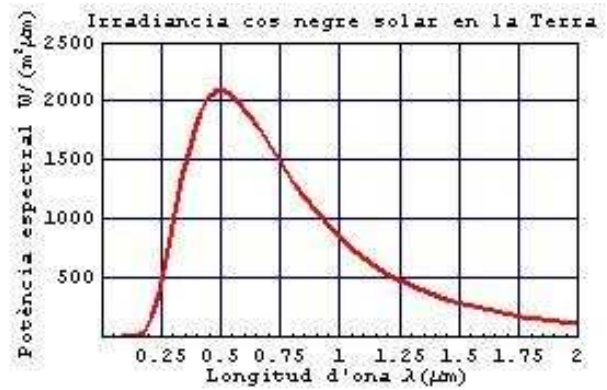


Figura 3: Espectre de l'energia solar que arriba a l'exterior de l'atmosfera

La potència emissiva de la unitat de superfície solar (que no s'ha de confondre amb la que ens arriba a la Terra i que deriva de la primera tenint en compte l'extensió de la superfície solar i la distància Sol-Terra) està representat a la figura 2.

L'espectre solar exterior a l'atmosfera el podem calcular a partir de l'equació del cos negre tot substituint la temperatura indicada en l'equació del cos negre, tenint en compte, a més, que l'energia emesa pel Sol (esfera de radi R_s) arriba a la Terra disminuint la seua potència segons el factor $1/(4\pi R^2)$, on R és el radi de l'òrbita de la Terra. L'avaluació/representació gràfica d'aquesta funció ens mostra que els fotons que provenen del Sol posseeixen en la seua major proporció unes longituds d'ona entre 0,2 i 3 micres, atenyent el màxim a 0,48 micres, amb 2074 W/m² micra, com es representa en la figura 3:

L'espectre solar descrit tal com el trobaríem fora de l'atmosfera està representat, doncs, en la figura 3. Tot i que és lleument variable en funció del dia de l'any, implica una potència aproximada de 1.353 W/m² (constant solar). Dins de l'atmosfera l'espectre solar ve modulats per l'absorció que fan gasos com ara l'ozó (O_3) en la banda de l'ultraviolat i el diòxid de carboni (CO_2) i el vapor d'aigua (H_2O) en la zona de les longituds llargues.

La distribució de la irradiància en funció de la longitud d'ona té, doncs, forma de campana, amb un costat abrupte per la part de les longituds d'ona curtes (ultraviolat, violat visible, blau, etc.) i un costat de caiguda suau per la part de les longituds d'ona més llargues (roig, infraroig).

No ens estendrem ací sobre les consideracions astronòmiques que fan variar la radiació solar segons el lloc, la latitud, l'època de l'any i les condicions de recepció, que ens allunyarien del nostre tema.

3 Superfícies selectives

Com podem veure comparant els gràfics anteriors, l'emissió d'una superfície calenta sense especials propietats

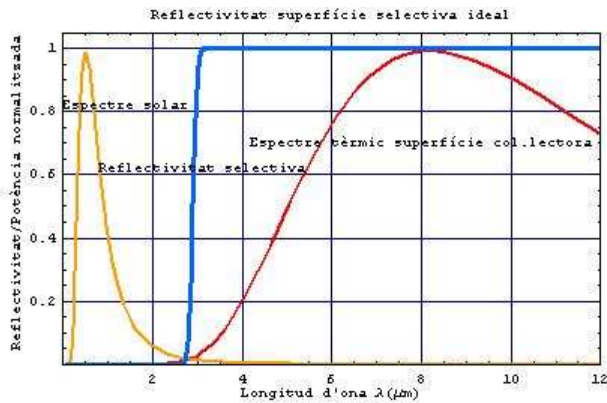


Figura 4: Reflectivitat d'una superfície selectiva ideal

comença a una longitud d'ona d' $1,8\mu\text{m}$, que és aproximadament on acaba la recepció de radiació solar. Sorgeix, així, la conveniència de disposar de superfícies capaces d'absorbir l'energia fins a dita longitud d'ona i de ser fortament reflectores i en conseqüència molt poc emissors des d' $1,8\mu\text{m}$ en endavant. Aquesta és precisament la definició de superfícies selectives.

Una superfície selectiva solar és, doncs, aquella superfície capaç d'absorbir fortament en la zona de l'espectre solar i de reflectir fortament en l'infraroig, com es mostra en la figura 4. Per a qualificar aquestes superfícies s'han definit dos paràmetres com són l'absorbància solar i l'emissància global (vegeu l'apartat *Emissància, absorbància i reflectància*).

No es coneix un material que tinga un tal perfil espectral; cal elaborar-lo de la manera més aproximada possible, puix que no existeix en la natura. I cal que siga resistent durant llarg temps al funcionament, a la temperatura i a la radiació, sense degradació. En la pràctica totalitat dels casos hi ha un substrat metàl·lic —coure, alumini, acer inoxidable austenític— en contacte tèrmic amb el fluid d'extracció de calor; i sobre aquest substrat es disposen una o diverses capes de gruixos convenients que, conjuntament amb el substrat, formen el que anomenem *superfície selectiva*.

En l'apartat anterior hem suposat que la superfície calenta emetia com un cos negre, és a dir que per a cada longitud d'ona la seua irradiància espectral s'adaptava a la distribució de Planck. El que ens interessa des del punt de vista de l'aprofitament energètic és, al contrari, evitar en allò possible dita emissió en les longituds d'ona de la radiació tèrmica corresponent. És a dir: el «gas de fotons» que sorgeix de dita superfície selectiva tindrà importants discrepàncies amb la distribució prevista del cos negre: en particular, ens interessarà que els valors d'energia del fotó corresponents a les longituds d'ona entre 2 i 30 micres «estiguen» tan buits de fotons com sigui

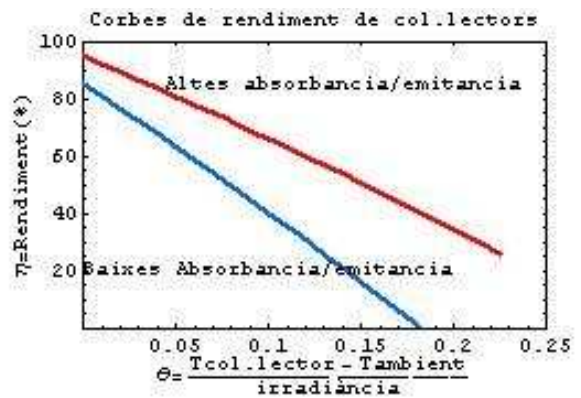


Figura 5: Rendiment d'un col·lector solar en funció de la relació salt tèrmic i irradiància

possible, és a dir que la seva probabilitat d'ocupació per la densitat d'estats tinga el mínim valor possible.

3.1 Incidència de la selectivitat de la superfície en el rendiment del captador

Considerem un captador solar pla, de buit o de concentració de cilindre parabòlic. Les propietats selectives de la superfície, en disminuir les pèrdues per reemissió tèrmica, produeixen un augment del rendiment del col·lector, per a un nivell d'irradiació i un salt tèrmic entre l'absorbidor i l'ambient.

Els col·lectors solars es caracteritzen pel rendiment o fracció d'energia incident que transformen en calor útil. Aquest rendiment és funció d'una variable formada pel salt tèrmic entre la temperatura mitjana del captador i l'ambient, partit per la irradiància.

Imaginem ara que tenim una sèrie de col·lectors solars que només es diferencien en l'emissància de la seua superfície selectiva, és a dir pel caràcter més o menys selectiu de l'esmentada superfície de captació. Aleshores, el principal efecte que produeix que l'emissància ϵ decreixi és que disminueixi el pendent de la recta —en realitat lleugerament parabòlica, corbada cap a les abscisses— i per tant que, per a un punt d'abscissa donat, obtindrem un major rendiment, com es mostra en la figura 5:

El rendiment d'un col·lector tèrmic es caracteritza habitualment per tres paràmetres: l'ordenada en l'origen, el pendent i el coeficient quadràtic segons l'equació:

$$\eta(\theta) = \eta_0 - a\theta - b\theta^2 \quad (21)$$

Valors típics de col·lectors plans i de col·lectors parabòlics. El rendiment s'expressa en tant per u en la taula 1.

Col·lector	ν_0	a	b
Pla, superfície selectiva, una única coberta transparent	0,85	3,0	0,0015
Canal parabòlic, tub al buit (Duffie et al., 2006)	0,72	0,005	0,0007

Taula 1: Valors típics de rendiment en origen, coeficient lineal i quadràtic per a dos tipus de col·lectors tèrmics

3.2 Caracterització experimental de les superfícies selectives

3.2.1 Mètodes òptics espectrals

El mètode més generalitzat de caracterització inclou la determinació de la reflectivitat monocromàtica hemisfèrica per a cada longitud d'ona en un interval que va des de l'ultraviolat fins a l'infraroig llunyà. L'angle d'incidència més interessant i fàcil és el d'incidència normal; tanmateix, per a les superfícies destinades a rebre llum concentrada en sistemes tipus canal parabòlic o similars, l'angle d'incidència generalment no és normal puix que el Sol només excepcionalment es troba en la vertical de la superfície d'incidència. En conseqüència és molt interessant el comportament angular de la reflectància.

Els resultats experimentals s'elaboren posteriorment amb l'espectre solar i amb l'espectre d'emissivitat de la superfície a la temperatura requerida. Donat l'ampli espectre de què parlem, s'utilitzen dos espectròmetres: un per al visible i l'infraroig proper i l'altre per a l'infraroig llunyà.

L'espectròmetre UV/visible/IR proper analitza la radiació —típicament en l'interval de 0,2 a 2 micres de longitud d'ona— que prové d'una font de llum, que és analitzada en un component monocromàtic de longitud d'ona variable (p. e. mitjançant una xarxa de difracció) i que incideix quasi normalment sobre la superfície a analitzar. Aquesta absorbeix una part de la radiació i en reflecteix la resta. Com que l'angle de la radiació reflectida té una certa dispersió espacial, cal un instrument que reculli tota la radiació reflectida. Aquesta és la funció d'una «esfera integradora», que concentra tota la llum reflectida sobre el sensor. La relació entre l'energia monocromàtica incident i la reflectida ens dona la reflectància monocromàtica angular hemisfèrica en incidència quasi normal; variant la longitud d'ona de la radiació incident recollim tot l'espectre de reflexió de la superfície captadora.

Per a analitzar l'espectre entre 3 i 30 micres de longitud d'ona, una solució adequada és l'espectròmetre FTIR (*Fourier transform infrared*) basat fonamentalment en l'interferòmetre de Michelson i l'obtenció d'un interferograma policromàtic que després és processat mitjançant la transformada de Fourier. També estarà dotada d'esfera integradora.

Una qüestió important que cal tenir en compte és la temperatura de la mostra durant l'anàlisi. Idealment, aquesta hauria de ser la mateixa que experimenta real-

ment la mostra durant la seua operativitat real, p. e. uns 380 °C en concentració lineal per a accionar una turbina; tanmateix això és difícil experimentalment. Si es treballa a altres temperatures, cal tenir en compte que les propietats òptiques poden variar conseqüentment. En efecte, els mecanismes físics d'absorció i emissió poden canviar notablement entre els 50 i 400 °C

És, doncs, altament desitjable que la mostra a analitzar es trobe a la temperatura de treball; fins i tot, analitzar el seu comportament amb la temperatura, tot i les possibles dificultats experimentals. Tanmateix, un recurs molt utilitzat és ponderar els resultats amb l'espectre de cos negre de la temperatura desitjada.

Cal remarcar la quantitat notable d'informació sobre els fenòmens físics i sobre l'estructura mateixa de la superfície que l'estudi de la reflectivitat proporciona.

Finalment, una constatació important: les dades obtingudes amb els instruments dotats d'esfera integradora no són comparables a les previsions realitzades sobre superfícies multicapa, perquè, com veurem, allí es combina la radiació directa i reflectida exclouent qualsevol element difús, sigui de la radiació reflectida en la primera o en alguna altra capa. En conseqüència, s'ha d'adequar el sistema experimental perquè les dades d'ambdues fonts siguin comparables.

3.2.2 Mètodes radiatius i calorimètrics

Els mètodes calorimètrics, bé de temperatura estacionària o bé de temperatura en evolució, constitueixen un altre tipus de mesura de α i ϵ diferent de l'òptica. Aquests mètodes no consideren el comportament diferenciat de la superfície per a cada longitud d'ona, sinó l'absorció i emissió de la superfície en unes situacions experimentals definides i controlables. La determinació dels esmentats paràmetres es fa a partir de balanços energètics teòrics i de la seva contrastació experimental.

4 Interpretació electromagnètica de la selectivitat de les superfícies

Amb l'emissivitat, l'absorbància i la reflectància tindriem els elements per a establir una teoria elemental dels col·lectors solars. Tanmateix, una tal teoria seria d'abast molt limitat, pel fet que no aprofundeix en el caràcter espectral i en definitiva d'òptica electromagnètica, que és imprescindible per a comprendre'n mínimament, des del punt de vista físic, el significat. Veurem després que ni tan sols aquest aspecte és suficient, per la qual cosa cal descendir al caràcter microscòpic de la matèria.

Abans de descriure més detalladament les superfícies selectives cal considerar alguns conceptes fonamentals de la interacció de la radiació electromagnètica amb els sòlids.

En general, una superfície selectiva està constituïda per una o diverses capes que es disposen entre la superfície més externa, que rep la radiació, i el substrat que està en

contacte tèrmic amb el fluid que evacua la calor vers la seua posterior utilització. Així doncs, hem de considerar els fenòmens d'absorció i reflexió de *sistemes sòlids multicapa*.

Com és evident, abans d'intentar resoldre el comportament d'un tal sistema multicapa, ens hem de familiaritzar amb el comportament de cadascuna de les capes que el formen.

La natura de les diverses capes va des dels semiconductors i aïllants fins als conductors o metalls. El comportament d'aquests enfront de la radiació ens obliga a considerar tant la teoria ondulatoria de la llum com la corpuscular.

4.1 Ones electromagnètiques en la matèria

L'energia solar consisteix, doncs, en l'acció conjunta de fotons, cadascun amb la pròpia energia, freqüència i longitud d'ona, compresos en la zona de l'espectre de 0,3 a 2,5 μm .

En la concepció ondulatoria que utilitzem fonamentalment en la descripció d'aquests fenòmens, els fotons d'una mateixa freqüència s'agrupen en ones electromagnètiques monocromàtiques, caracteritzades a més per les intensitats de camps elèctric i magnètic, així com per la seva polarització. El camp elèctric associat a l'energia solar a nivell terrestre és de l'ordre de 1000 V/m.

En la seua interacció amb la matèria, el camp electromagnètic i les variables que macroscòpicament caracteritzen la matèria han de complir les *equacions de Maxwell*. No hem de considerar fenòmens magnètics, així que podem prendre la susceptibilitat magnètica del medi igual a 1. Així mateix partirem de la hipòtesi de densitat de càrrega macroscòpica q nul·la. Les propietats del medi vindran expressades per dues *funcions de la freqüència*: la conductivitat ρ i la *funció dielèctrica* ϵ , que cal no confondre amb l'emissivitat de la superfície i que inclou la contribució de la constant dielèctrica del buit ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N}\cdot\text{m}^2$) i la polaritzabilitat del medi si es tracta d'un dielèctric, χ : $\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi)$.

Les equacions de Maxwell —amb \vec{E} , camp elèctric i \vec{H} , inducció magnètica— les podem escriure, doncs, així, en el sistema d'unitats MKS, suposant que la permeabilitat magnètica μ és la unitat: (t , temps) i utilitzant els operadors vectorials divergència i rotacional:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{q}{\epsilon} = 0 \quad (22)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (23)$$

$$\nabla \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (24)$$

$$\nabla \wedge \vec{H} = \sigma \vec{E} + \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (25)$$

Ens interessa obtenir les equacions de les ones electromagnètiques, en particular les de les ones planes que

intervenen en el nostre objecte d'estudi. La tercera equació (26) podem transformar-la, prenent rotacionals als dos membres. Tenint en compte les propietats dels operadors diferencials i que la divergència del vector \vec{E} és 0 (densitat de càrrega nul·la):

$$\nabla \wedge (\nabla \wedge \vec{E}) = \nabla (\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = -\nabla^2 \vec{E}. \quad (26)$$

Prenent rotacionals al segon membre i tenint en compte la quarta equació de Maxwell queda:

$$-\frac{\partial (\nabla \wedge \vec{H})}{\partial t} = -\sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} - \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}. \quad (27)$$

És a dir, igualant de nou primer i segon membre:

$$\nabla^2 \vec{E} = \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}. \quad (28)$$

Una equació semblant regeix el camp magnètic, substituint el camp E per H .

Com hem dit abans, les ones incidents en energia solar tenen la notable propietat de ser ones planes, a causa de la gran distància Sol-Terra, que fan que una ona esfèrica de tan gran diàmetre siga presa com a plana. A més, tot l'espectre que ens arriba es pot considerar com a agrupacions d'ones monocromàtiques, tenint en compte la interacció pràcticament nul·la que tenen els fotons entre si. És a dir ens trobem amb *agrupacions d'ones planes monocromàtiques*. La dependència amb el temps d'aquestes ones és de tipus harmònic, independent de la coordenada espacial. Utilitzant variable complexa, però recordant que només una de les dues components (generalment s'hi tria la real) tenen sentit físic, podem substituir la funció general $E(\mathbf{r}, t)$ per $e^{-i\omega t}$. $E(\mathbf{r})$, és a dir separant com a producte de parts temporal i espacial. Fent-ho i derivant respecte a t en conseqüència s'obté:

$$\nabla^2 \vec{E} = -\omega^2 \epsilon \vec{E} - \omega \sigma \vec{E} = -\omega^2 \left(\epsilon + \frac{i\sigma}{\omega} \right) \vec{E}, \quad (29)$$

amb \vec{E} només funció de les variables espacials. Si triem com a eix del sistema espacial de referència el de propagació (p. e. OZ), l'equació anterior deixa de ser una en derivades parcials per a esdevenir una equació diferencial ordinària, molt més fàcil de resoldre:

$$\frac{d^2 E}{dx^2} + \omega^2 \left(\epsilon + \frac{i\sigma}{\omega} \right) E = 0. \quad (30)$$

Aquesta (i la corresponent amb H) són les equacions que regeixen els comportaments dels camps elèctric i magnètic de les ones planes en medis materials.

Notem la importància del caràcter aïllant o conductor per al comportament de la propagació dels camps. En efecte: si el material és un aïllant, amb conductivitat virtualment nul·la, el tercer terme és ignorable i tenim una

equació de propagació d'una ona. Si, al contrari, el material és un clar conductor, de manera que el segon terme del primer membre és irrellevant enfront del tercer, tenim una equació de difusió. (Pomer, 1993) (Per a establir la rapidesa relativa dels dos corrents corresponents als casos intermedis, definim el temps de relaxació del medi, $\tau = \frac{\epsilon}{\sigma}$, que és de l'ordre de 10^6 s en un aïllant i de 10^{-19} s en un conductor.)

La resolució de l'equació característica corresponent a l'equació diferencial lineal de segon ordre anterior es fa fàcilment. Ens condueix al mòdul del vector de propagació:

$$K = \omega \left(\epsilon + \frac{\sigma i}{\omega} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (31)$$

El parèntesi, que anomenem *funció dielèctrica complexa*, depèn de característiques del medi i té una gran importància en l'estudi de les propietats òptiques d'aquest:

$$\epsilon^* = \epsilon + \frac{\sigma i}{\omega} = \epsilon_1 + i\epsilon_2. \quad (32)$$

D'aquesta funció dielèctrica deriva l'índex de refracció complex que afecta o limita les condicions de propagació i que es defineix com:

$$N = \left(\epsilon + \frac{\sigma i}{\omega} \right)^{\frac{1}{2}} = n + ik. \quad (33)$$

Notem que k actua com a exponent real en l'equació de l'ona i per tant està associat amb l'extinció del camp i l'absorció conseqüent.

Elevant al quadrat i identificant parts reals i imaginàries obtenim les relacions:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (34)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (35)$$

Amb \vec{K} com a vector de propagació; el camp elèctric en el punt \vec{r} i l'instant t vindrà donat per:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp\{i(\vec{K}\vec{r} - \omega t)\} \quad (36)$$

Si definim z com la direcció d'avanç de l'ona per a la component E_x , obtenim:

$$E_x = E_0 \exp(i\omega n z) \exp(-k\omega z). \quad (37)$$

El segon parèntesi ens indica, com s'ha dit, un esmortiment en la direcció OZ. Això comporta un corrent elèctric que hem de calcular a partir de la corresponent equació de Maxwell:

$$J = \sigma \vec{E} + \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = (\sigma - i\omega\epsilon) E = -i\omega N^2 E. \quad (38)$$

La quantitat de calor dissipada referida a l'energia incident ens donarà el coeficient d'absorció:

$$\eta = \frac{\text{Re}(JE)}{|E|^2} = 2nk\omega. \quad (39)$$

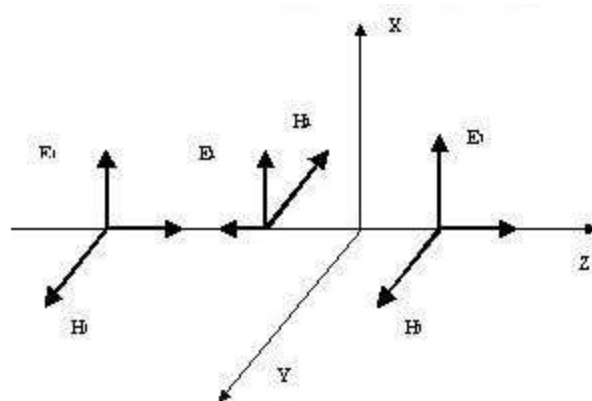


Figura 6: Reflexió i transmissió d'una ona electromagnètica

4.2 Reflexió i transmissió d'ones electromagnètiques en superfícies planes. Cas general

Considerem, doncs, la reflexió d'ones electromagnètiques planes en una superfície plana. Sigui la direcció de propagació z . El vector camp elèctric pot formar, en principi, qualsevol angle amb el pla d'incidència; però podem suposar-lo descompost en un vector normal a dit pla i un altre en aquell. Són les «polaritzacions» s i p , respectivament. En la figura 6 hem representat la reflexió i transmissió d'una ona amb polarització p :

Considerem ones planes monocromàtiques i incidència normal. De les equacions de Maxwell deriva la continuïtat de les components tangencials dels camps elèctrics i magnètics a ambdues parts de qualsevol interfície. La demostració, considerant el rotacional sobre un contorn tancat que abraça els dos costats de la superfície, pot trobar-se en diversos textos de física (Pomer, 1993 i Reitz et al., 1969).

Considerem la transmissió-reflexió del camp elèctric; cal considerar en general una ona incident, una altra de transmesa i una altra de reflectida. En la part incident tenim, doncs, una ona incident i una altra de reflectida:

$$E\vec{u}_x = E_1\vec{u}_x \exp\left(i\omega\left(\frac{z}{c} - t\right)\right) + \quad (40)$$

$$+ E_2\vec{u}_x \exp\left(-i\omega\left(\frac{z}{c} + t\right)\right). \quad (41)$$

En la part transmesa tenim:

$$E = E_3\vec{u}_x \exp\left(i\omega\left(\frac{Nz}{c} - t\right)\right). \quad (42)$$

Aplicant les equacions de Maxwell a la frontera es demostra que han de complir-se la igualtat de les components tangencials dels camp elèctrics:

$$E_3 = E_1 + E_2. \quad (43)$$

I també dels camps magnètics:

$$H_3 = H_1 + H_2. \quad (44)$$

Derivant els dos membres d'aquesta equació respecte al temps i aplicant l'equació de Maxwell del rotacional del camp elèctric, arribem a les igualtats dels rotacionals; substituint de les expressions anteriors obtenim:

$$-NE_3 = E_2 - E_1. \quad (45)$$

La relació entre les amplituds incident i reflectida és:

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{1 - N}{1 + N}. \quad (46)$$

Es defineix el *coeficient de reflexió* real com el mòdul al quadrat d'aquesta quantitat:

$$R = \left| \frac{1 - N}{1 + N} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}, \quad (47)$$

on hem utilitzat la part real n i la imaginària k del coeficient de refracció complex. Ambdues parts estan relacionades per les relacions de Kramers-Krönig, derivades de la relació causal entre corrent produïda i camp actuant (Ziman, 1969). En conseqüència, n'hi ha prou amb el coneixement experimental d'una de les dues funcions, n o k , per a determinar R .

Per a discutir la dependència de R envers les propietats del material, convé sovint expressar-la en funció de la freqüència, conductivitat i funció dielèctrica:

$$R = \left| \frac{1 - \left(\epsilon + \frac{\sigma}{\omega}\right)^{\frac{1}{2}}}{1 + \left(\epsilon + \frac{\sigma}{\omega}\right)^{\frac{1}{2}}} \right|^2. \quad (48)$$

Aquesta important equació ens relaciona la funció dielèctrica i la conductivitat amb la reflectància; si disposem d'un model espectral de la funció dielèctrica corresponent a la substància en estudi podem deduir la seua reflectància.

És molt important subratllar la importància descriptiva de la funció dielèctrica complexa i de l'índex complex de refracció tant per a elaborar el comportament òptic dels sistemes com per a descriure les dades experimentals.

4.3 Models dispersius

4.3.1 Model dispersiu general de Lorentz

Des del punt de vista de l'òptica electromagnètica, el «model» clàssic per a establir la funció dielèctrica complexa és el de Lorentz (1878). La relació entre la inducció i el camp elèctric implica la polaritzabilitat; aquesta la desglossem en polaritzabilitat general del medi i la corresponent a la dels dipòls elèctrics atòmics:

$$D = \epsilon_0 E + P, \quad (49)$$

on $P = P(\text{medi}) + P(\text{atòmic})$.

Per a calcular la polaritzabilitat atòmica assimilem un àtom a un dipòl, on les càrregues són el nucli positiu i el núvol electrònic negatiu. La força induïda pel camp elèctric separa les càrregues introduint un moviment oscil·lant de freqüència ω_0 , una constant d'esmortiment γ . La corresponent equació diferencial de segon ordre és (m_0 : massa de l'electró; e , la seua càrrega):

$$m_0 \frac{d^2x}{dt^2} + m_0 \gamma \frac{dx}{dt} + m_0 \omega_0^2 x = -eE. \quad (50)$$

La resolució d'aquesta tenint en compte el camp excitant $E_0 \exp(-i\omega t)$ ens dóna una dependència de la distància dipolar electrònica amb el temps i per tant una polaritzabilitat atòmica. Multiplicant pel nombre d'àtoms per unitat de volum N tenim la polaritzabilitat macroscòpica, que figura en l'equació constitutiva electromagnètica corresponent. Tenim:

$$D = \epsilon_0 E_0 e^{-i\omega t} + P \text{medi} + \frac{Ne^2}{m_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} E_0 e^{-i\omega t} = \epsilon_0 \epsilon_r E, \quad (51)$$

d'on deduem, per a no conductors, introduint la constant dielèctrica de l'infinit com a contribució del medi, i la constant dielèctrica complexa igual a la relativa, la funció dielèctrica complexa i les seues components real i imaginària:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{Ne^2}{m_0 \epsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (52)$$

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty + \frac{Ne^2}{m_0 \epsilon_0} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad (53)$$

$$\epsilon_2 = \frac{Ne^2}{m_0 \epsilon_0} \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad (54)$$

El coeficient γ està associat a la major o menor abruptesa dels pics d'absorció de les corbes.

En tota aquesta deducció hem obviat l'efecte de la polarització del medi sobre el camp realment actuant sobre l'electró.

4.3.2 Interacció amb metalls. Model de Drude

Per a metalls, la força recuperadora de l'electró seria 0 a causa de la lliure circulació d'aquests, i $\Omega_0 = 0$. S'obté el model de Drude:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p}{\omega(\omega + i\gamma)}$$

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p \omega^2}{\omega(\omega + i\gamma)}$$

$$\epsilon_2 = \frac{\gamma \omega_p \omega}{\omega(\omega + i\gamma)}$$

on ω_p és la freqüència de plasma:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m_e \epsilon_0}}$$

El sentit físic de la *frequència de plasma* sorgeix en considerar el gas electrònic que pot circular lliurement per l'estructura cristal·lina del metall. Imaginem que està en equilibri: el seu centre de càrrega està en un lloc determinat. Si el desplaçem una distància x respecte al dit fons fix de càrrega positiva de la xarxa cristal·lina, i anomenem N la densitat d'electrons i e la càrrega unitària de l'electró de massa m_e , apareix, doncs, un camp elèctric «recuperador»:

$$E = -Nex$$

i podem plantejar l'equació diferencial corresponent a la segona llei de Newton:

$$eE = m_e \frac{d^2x}{dt^2} = -Ne^2x,$$

la resolució de la qual ens permet definir l'esmentada freqüència de plasma.

4.3.3 Reflexió/absorció en capes de partícules conductores en matriu aïllant. Cermets

Els cermets (ceràmica-metall) són materials en què en una matriu ceràmica i per tant no conductora hi ha disperses partícules metàl·liques. Quan la seua concentració és suficientment baixa, en particular sota el límit de filtrat (*percolation threshold*) —subíndex b , matriu, i a , partícula, f , *filling factor*—, s'aplica la teoria o model de Maxwell-Garnett:

$$\epsilon_{MG} = \epsilon_b \frac{\epsilon_a + 2\epsilon_b + 2f(\epsilon_a - \epsilon_b)}{\epsilon_a + 2\epsilon_b - 2f(\epsilon_a - \epsilon_b)}. \quad (55)$$

Aquesta situació és molt interessant des d'un punt de vista tecnològic atès que els cermets tenen una gran estabilitat a les altes temperatures, en què altres substàncies no són utilitzables de manera satisfactòriament duradora.

4.4 Capes antireflectores

Un alt índex de refracció n entre dues substàncies com ara l'aire i una superfície absorbent condicionen un alt valor de la reflexió en la interfície. Per tal d'evitar-lo s'utilitza una capa (o diverses) d'índex de refracció intermedi als corresponents a ambdues: aquest efecte el té una capa antireflectora. El seu gruix ha de ser tal que provoqe interferència destructiva amb l'ona ixent, almenys a una certa longitud d'ona. Perquè el desfasament siga de mitja longitud entre l'ona reflectida i la incident, el gruix deu d'introduir-ne un d'un quart de longitud d'ona.

En conseqüència, el material adequat i el gruix d'una capa antireflectora depenen essencialment del material de la capa absorbent sobre la qual es diposita.

4.5 Altres models dispersius aproximats

Per a «modelitzar» la funció dielèctrica de qualsevol capa de les que formen la superfície selectiva, es recorre a altres models més simplificats o específics, entre els quals cal citar el de Gauss, especialment per a substàncies amb resposta de caràcter aleatori; el de Sellmeier, Bruggeman, etc. Ja n'hem citat un d'específic molt important per als cermets com és el de Maxwell-Garnett.

4.6 Materials anisòtrops. Magnituds tensorials

La funció dielèctrica l'hem suposada un escalar independent de l'orientació; això és admissible per a substàncies isotropes, però no per a substàncies cristal·lines. Es pot esperar sovint un comportament isotrop en les substàncies utilitzades com a superfícies selectives; no sempre, però és possible tal simplificació i aleshores cal considerar càlculs tenint en compte el caràcter tensorial de les magnituds òptiques implicades.

4.7 Sistemes combinats o multicapa

Com hem indicat ja, les superfícies selectives rarament es componen d'un sol material o capa. És freqüent una disposició de capes que de dins a fora serien:

- substrat metàl·lic reflector infraroig
- zona de transició cap a la capa absorbent
- capa absorbent
- zona de transició cap a la capa antireflectora
- capa antireflectora
- zona de transició cap a l'exterior.

Les equacions que regeixen la reflexió i transmissió entre dos mitjans (Fresnel) es compliquen molt i cal recórrer a mètodes matricials que simplifiquen el càlcul, tot independentzant cada làmina.

Es planteja, doncs, el problema de preveure el comportament òptic del sistema coneixent les característiques òptiques i els gruixos de les diferents capes. En efecte, de cada capa podem conèixer per exemple l'índex de refracció complex o bé la funció dielèctrica, donada per la literatura o calculada a través d'un model dispersiu. El càlcul dels sistemes multicapa amb els corresponents gruixos permet aquesta previsió teòrica.

Indicarem breument el camí per a calcular models formats per diverses superfícies. Sobre això hi ha diverses metodologies, dividides entre els mètodes matricials i els mètodes recursius.

Aquestes tècniques de càlcul, comunes amb les dels sistemes multicapa de transmissió (filtres, etc.), tenen una particular característica al nostre cas, puix que el darrer element en la progressió de la llum té transmissivitat

nul·la; la radiació que arriba al substrat torna a travessar totes les capes en sentit contrari, mentre que la que es transmet per ell s'anul·la. Vegeu en aquest sentit les referències (Sancho, 2004) i (Cabrera et al., 2000), entre d'altres.

Donarem una idea esquemàtica de la seua fonamentació. Representem per A el camp elèctric associat a una ona que viatja d'una interfície a l'altra en sentit positiu i B si viatja en sentit negatiu, de forma que en la interfície de l'esquerra tenim A i B i en la de la dreta A' i B' . Les condicions de frontera permeten escriure dues equacions entre els camps elèctrics a ambdós costats de la interfície, que poden representar-se conjuntament en forma matricial, de la manera següent:

$$D_1[A_1, B_1] = D_2[A'_2, B'_2]. \quad (56)$$

O bé, de manera més convenient, aïllant els camps de la part esquerra:

$$[A_1, B_1] = D_1^{-1} D_2 [A'_2, B'_2] = D_{12} [A'_2, B'_2]. \quad (57)$$

Això per a passar d'un medi a l'altre. Per a travessar la pel·lícula es produirà un canvi de fase que, com que hi haurà absorció, vindrà representat per un angle complex. En definitiva, les dues equacions que relacionen els camps avançant i retrocedint admeten també una representació matricial; anomenem P_2 aquesta matriu. Tindrem:

$$[A'_2, B'_2] = P_2 [A_2, B_2]. \quad (58)$$

Similarment, el trànsit del medi 2 al 3 serà semblant al pas de l'1 al 2:

$$[A_2, B_2] = D_{23} [A'_3, B'_3]. \quad (59)$$

Per tant, la matriu que relaciona el camp entrant i sortint d'un sistema multicapa format per una sola capa tindrà la forma:

$$[A_1, B_1] = D_{12} P_2 D_{23} [A'_3, B'_3] = M [A'_3, B'_3], \quad (60)$$

on M és la matriu característica de la pel·lícula. Si en lloc de ser una capa en foren diverses, la matriu característica del sistema tindria una estructura de producte de les corresponents matrius:

$$M = D_0^{-1} \left(\prod_{j=1}^N D_j P_j D_j^{-1} \right) D_s,$$

on D_0 correspon al medi extern des d'on incideix la llum i D_s al substrat (amb camp transmès nul, en el nostre cas).

4.8 Contrastació realitat experimental –model teòric

El comportament espectral experimental, descrit a l'apartat corresponent, de la reflectivitat de la radiació *directa* i sense recull de radiació reflectida dispersa —és a dir *sense*

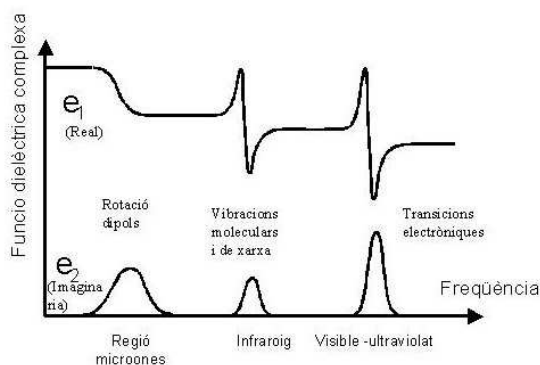


Figura 7: Funcions dielèctriques real i complexa

esferes integradores— és contrastat amb el resultat obtingut tot partint de les característiques òptiques i electromagnètiques —la funció dielèctrica i del gruix de cada làmina, formant si convé un sistema multicapa. Ambdós resultats deuen coincidir acceptablement al llarg de l'espectre, des de l'ultraviolat fins a l'infraroig llunyà. Aquesta és també una manera de contrastar hipòtesis i fins i tot de «mesurar» magnituds. Un estadígraf d'ajust com ara el khi quadrat (χ^2) és correntment utilitzat per a caracteritzar la bondat de l'ajust. (Sancho, 2004)

5 Mecanismes microscòpics d'absorció

L'anàlisi teòrica o experimental ens condueix a mecanismes d'absorció/emissió dels sòlids, en correspondència amb la seva estructura molecular, cristal·lina i electrònica. Es planteja, doncs, el lligam entre certes magnituds de l'anàlisi electromagnètica, com ara la funció dielèctrica complexa, i les característiques del sòlid, cosa que transcendeix clarament l'òptica electromagnètica i hem d'endinsar-nos en la mecànica quàntica dels sòlids.

L'estudi de la part real i imaginària de la funció dielèctrica ens condueix a identificar les zones de l'espectre en què es produeixen mecanismes d'absorció, com es mostra en la figura 7:(J. Sancho, Universitat de Barcelona, 2004)

L'estudi de la part imaginària de la funció dielèctrica ens revela, doncs, les freqüències en què es produeixen els fenòmens microscòpics d'absorció, que ens permetrà referir-los a la composició microscòpica i d'interfície de les làmines que intervenen en el sistema.

Evidentment, un tractament detallat d'aquests mecanismes d'absorció excedeixen el propòsit d'aquest treball. Les consideracions que segueixen s'adrecen a descriure sumàriament el sentit físic d'aquells. Una enumeració molt resumida centrada en els sòlids és la següent:

- Regió de les microones: rotació de molècules dipolars de grans dimensions. Polaritzabilitat del dielèctric.

- Infraroig: vibracions de la xarxa.
- Visible: transicions d'electrons des de la banda de valència fins a la de conducció en dielèctrics i semiconductors. Dinàmica d'electrons en metalls.

és important remarcar que això no resulta evident de l'estudi experimental immediat, per exemple del coeficient de reflexió. I és que sobre aquest, en cada freqüència, al marge de fenòmens interferencials macroscòpics, influeix el comportament en tot l'espectre de la funció dielèctrica complexa o l'índex de refracció complex, protagonitzat per les anomenades relacions de Kramers-Krönig (Ziman, 1969).

5.1 Vibracions en la xarxa

Els àtoms de les substàncies que constitueixen la matèria sòlida de les nostres capes absorbents podem suposar que es troben ordenats segons xarxes cristal·lines més o menys perfectes; això encara que a un cert nivell macroscòpic els cristalls siguin petits (aparença de grans) o fins i tot que l'ordenació siga tan imperfecta com la d'un sòlid amorf. De tota manera, el substrat metàl·lic està format per agrupació de grans cristallins dins els quals l'ordenació és quasi perfecta.

Si plantegem les equacions diferencials del moviment dels ions sota l'acció del camp electromagnètic i de la força recuperadora que s'oposa al seu desplaçament i tenim en compte les propietats d'invariància espacial que introdueix la xarxa cristal·lina, es pot formular l'espectre vibracional de la xarxa. En general hi ha modes de vibració acústics i modes òptics. Per a petits valors del moment corresponents a la radiació tèrmica, són possibles transicions «verticals» en la «zona de Brillouin» (Ziman, 1969), amb una ampla possibilitat de transicions de modes acústics a òptics. El resultat és la coneguda capacitat d'emissió/absorció infraroja dels sòlids.

A nivell descriptiu indiquem la forma general d'aquestes equacions. El desplaçament de l'ió s de la cel·la j per al mode de vector d'ona K dona: (Ziman, 1969)

$$M_s \ddot{U}_{sK} = - \sum_{s'} G_{ss'}(K) \ddot{U}_{s'K} + e_s E_0 e^{-i\omega t}, \quad (61)$$

on al segon membre el primer terme dona l'aportació de la força exercida per qualsevol desplaçament de qualsevol ió de la xarxa (modulada pel tensor G) i el segon terme la força exterior d'origen electromagnètic.

5.2 Transicions electròniques

L'absorció d'energia electromagnètica solar pels sòlids està protagonitzada pels electrons, les seves transicions energètiques i la seva dinàmica. Cada electró posseeix una energia, definida per l'estat en què es troba; en un estat que té un sol nivell d'energia possible; l'energia associada a cada estat en general *no* forma un «continu»;

els valors possibles d'aquesta en els sòlids venen determinats per la *funció densitat d'estats* —nombre d'estats per cada interval d'energia.

Els sòlids que intervenen en la captació de la radiació solar són generalment semiconductors. En ells el producte de la funció densitat d'estats per la probabilitat d'ocupació posseeix un buit entre els estats corresponents als electrons lligats als nuclis atòmics —banda de valència— i els que realment poden circular a través del sòlid, si un camp elèctric en provoca el moviment. Aquest buit rep el nom de *gap* en anglès o *cavim* en català. Dit cavim E_g és específic del semiconductor. A nivell merament descriptiu direm que la probabilitat d'ocupació d'un nivell energètic, si denotem per ζ el potencial de Fermi característic del material i k és la constant de Boltzmann, la probabilitat d'ocupació del nivell d'energia E ve donat d'acord amb la distribució estadística de Fermi Dirac per: (Ziman, 1969)

$$f^0(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\zeta}{kT}} + 1}.$$

La reacció bàsica és: un fotó solar interacciona amb un electró de la banda de valència i el fa ascendir a la banda de conducció. Això només és possible si l'energia del fotó incident és superior a la del cavim.

Suposem que irradiem un semiconductor amb fotons d'energia superior al E_g . El resultat serà que certs electrons absorbiran l'energia passant a la banda de conducció, d'on poden transformar-se, per transicions posteriors, en ones en la xarxa és a dir en agitació tèrmica de la xarxa o en un augment del moviment electrònic. Cal matisar aquesta imatge simplificada, per exemple es poden presentar poblacions d'electrons d'energia interior a E procedent d'àtoms aleats o imperfeccions, etc; així mateix, l'agitació tèrmica produeix una certa ocupació de la banda de conducció. Però la imatge fonamental és aquesta. Anomenem *buit* o *forat* l'absència d'un electró. En un semiconductor pur o *intrínsec* hi haurà, doncs, tants electrons lliures com buits. En el silici, a temperatura ambient, hi ha aproximadament 10.000 milions d'electrons lliures (o buits) per cm^3 .

Cal dir que aquest mecanisme, en la presència d'una unió semiconductor és la que constitueix l'*efecte fotovoltaic*, amb portadors minoritaris que aconseguen superar l'acció del camp i es difonen a la zona en què són minoritaris, i contribueixen així al corrent a través d'un circuit extern. Si el E_g del semiconductor és «gran», tot i no superar l'energia màxima de l'energia solar, pocs fotons podran efectuar transicions electròniques; la resta seran transmesos o reflectits. Si, al contrari, E_g és petit, pràcticament tots els fotons podran provocar transicions electròniques. En el cas fotovoltaic, es planteja un òptim de E_g tal que el nombre d'electrons ascendits a la banda de conducció multiplicat per l'ample de E_g . Això dona l'adequació de semiconductors com el silici per a aquesta funció. Tanmateix, això no és un condicionant en les

aplicacions fototèrmiques, on interessa que absolutament tota l'energia captada es transforme en conducció d'electrons i vibracions de la xarxa.

Per a integrar la contribució d'una capa semiconductor en una estructura multicapa on intervinga un metall convé expressar la teoria en forma electromagnètica. Per això ens interessa determinar la funció dielèctrica del semiconductor, que dóna idea de la modificació que cal fer al potencial extern actuant sobre aquell que realment «veu» l'electró. La relació entre l'estructura de bandes i l'energia del gap i la funció dielèctrica ve donada en primera aproximació per l'expressió de Lindhard (J. M. Ziman, 1969):

$$\epsilon(q, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_k \frac{f^0(k) - f^0(k+q)}{E(k+q) - E(k) - \hbar\omega + i\hbar\alpha}. \quad (62)$$

Tanmateix, la realitat per a un semiconductor és més complexa perquè els estats impertorbats $-k \cdot \hat{z}$ no són simples ones planes; cal incloure l'element de matriu de la pertorbació en l'expressió anterior per a obtenir la fórmula correcta:

$$\epsilon(q, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{k,g} \frac{|\langle k | e^{iqr} | k+q+g \rangle|^2 (f^0(k) - f^0(k+q))}{E(k+q) - E(k) - \hbar\omega + i\hbar\alpha}, \quad (63)$$

al capdavant modulant cada contribució per la seua probabilitat, com l'experimentació demostra que s'esdevé.

6 Diversos tipus de superfícies selectives

Seguirem ací la classificació feta per Kennedy (2002), hereva d'altres de molt anteriors en el temps (Lamper, 1979). En totes dues obres es pot trobar una enumeració de superfícies selectives concretes, les seves propietats i fins i tot mètodes de preparació. Atès que cap material compleix les desitjades propietats, hem de formar sistemes multicapa, com ja queda dit. Sense que la relació siga exhaustiva podem esmentar els següents:

- tàndem metall-semiconductor
- cermet
- absorbents reflectius multicapa
- absorbent intrínsec
- superfície texturitzada
- capa transmissora solar sobre absorbent negre.

Vegem la descripció d'aquests sistemes selectius.

6.1 Tàndem metall-semiconductor

El semiconductor forma una fina capa absorbent sobre el metall; en la zona solar de l'espectre, el semiconductor absorbeix l'energia, que transmet al substrat causant una alta absorbència solar; en la zona d'emissió tèrmica de l'espectre les propietats altament reflectores del metall són predominants i condicionen la baixa emitància.

6.2 Cermet

Ja hem tractat teòricament aquestes composicions: sobre un substrat metàl·lic s'estableix una capa ceràmica en què es troben disperses partícules metàl·liques de forma esferoïdal o filiforme.

En algunes de les primeres aproximacions la densitat de partícules metàl·liques anava disminuint gradualment, des d'un màxim en contacte amb el substrat fins a un mínim en la zona més externa, que bé podia acabar en una capa antireflectora.

En aplicacions més modernes s'estructura una capa d'alt contingut en metall (HMFV: *high metal volume fraction*), en contacte amb el substrat, i una capa de baix contingut en metall (LMVF: *low metal volume fraction*) a la qual es pot aplicar amb propietat el model de Maxwell-Garnett.

6.3 Absorbents reflectors multicapa

Una successió de capes aïllant-metall-aïllant fins al substrat metàl·lic possibiliten, actuant adequadament sobre la seva composició i el seu gruix, obtenir un espectre de reflexió pràcticament ideal, amb una absorbència solar i emitància tèrmiques optimitzades.

6.4 Texturitzat de superfícies

Si partim d'un substrat amb comportament acceptable quant a emitància, com pot ser un metall, i li transferim, en la seua capa més externa, un relleu susceptible de capturar els fotons de l'espectre solar —cavitats ressonants, reflexions múltiples— dotant-los de buits de l'ordre de les longitud d'ona a absorbir, tenim un absorbent de tipus superfície texturitzada.

6.5 Capa transmissora solar sobre absorbent negre

En aquest cas partim d'un substrat conductor i absorbent en l'espectre solar; la baixa emitància en l'espectre infra-roig és garantida per un semiconductor de característiques adequades per a «frenar» l'emissió tèrmica alhora que transparent en la zona solar de l'espectre. És apte per a això, per exemple, l'òxid d'estany altament dopat d'antimoni.

7 Conclusió

La caracterització i l'estudi espectral de les superfícies selectives solars són possibles utilitzant bàsicament els mètodes de l'òptica electromagnètica. A partir de la funció dielèctrica o de la funció complexa de refracció de ca-

dascuna de les capes que formen una superfície selectiva juntament amb els seus gruixos es pot deduir el coeficient de reflexió en funció de la longitud d'ona i la temperatura i en conseqüència l'absorbància solar i l'emissió tèrmica. La caracterització experimental de la superfície permet comparar la mesura experimental amb el model teòric fins que l'ajust és correcte, i tot el procés es pot considerar controlat. És molt important que el mecanisme teòric i experimental tinga en compte la temperatura d'operació, perquè els esmentats estudis siguin coherents.

L'explicació profunda dels elements que produeixen l'absorció en cada capa ens condueixen a l'estructura de la matèria, és a dir a la mecànica quàntica, en particular a la física de l'estat sòlid de metalls i semiconductors i a elements com ara transicions electròniques entre bandes energètiques i vibracions de les xarxes cristal·lines (fonons). Tal correspondència s'emmarca entre la component imaginària de la funció dielèctrica i les energies característiques dels mecanismes microscòpics d'absorció.

El tractament macroscòpic mitjançant l'òptica electromagnètica es complica quan el material, lluny de tenir un comportament isòtrop, presenta característiques cristal·lines. Aleshores magnituds com ara la funció dielèctrica adquireixen un comportament *tensorial*.

Així mateix, el descens a l'explicació microscòpica de les propietats òptiques de les superfícies selectives arriba a haver de considerar els diversos modes de vibració energètica corresponent als diversos enllaços moleculars que constitueixen la matèria. Entrem així de ple en el camp de la mecànica quàntica no relativista i la teoria dels sòlids.

8 Reconeixements

Voldria esmentar les profitoses converses amb el Dr. Salvador Bosch del Departament d'Òptica de la Facultat de Física de la Universitat de Barcelona pels seus comentaris generals i en particular sobre la caracterització teòrica de multicapes i les limitacions que introdueix als sistemes experimentals, així com al Dr. Jordi Sancho per permetre'm utilitzar material gràfic de la seva tesi.

Bibliografia

- CABRERA, J. M. [et al.] *Óptica electromagnètica*. vol. II, Addison-Wesley Iberoamericana española, 2000.
- DUDLEY, V. E. [et al.] *Tests Results SEGS LS-2 Solar Collector SAND94-1884*. Unlimited Release, 1994.
- DUFFIE, J. A. i BECKMAN, W. A. *Solar engineering of thermal processes*. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- KENNEDY, C. E. *Review of Mid-to High Temperature Solar Selective Absorbers*. National Renewable Energy Laboratory, Juliol 2002 NREL/TP-520-31267.
- KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 7th. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- LAMPERT, C. M. "Coatings for enhanced photothermal energy collection". *Solar Energy Materials*. Vol. 1 (1979), p. 319–341.
- LANDAU, L. D. i LIFSHITZ, E. M. *Física estadística*. Barcelona: Reverté, 1969.
- LANDAU, L. D. i LIFSHITZ, E. M. *Teoría clásica de los campos*. Barcelona: Reverté, 1981.
- POMER, F. *Electromagnetisme bàsic*. València: Universitat de València, 1993.
- REITZ, J. R. i MILFORD, F. J. *Fundamentos de la teoría electromagnética*. México: UTEHA, 1969.
- SANCHO i PARRAMÓN, J. *Caracterització òptica de materials en estructures multicapa per a filtres interferencials*. Universitat de Barcelona, Departament de Física Aplicada i òptica, 2004.
- ZIMAN, J. M. *Principios de la teoría de los sólidos*. Madrid: Selecciones Científicas, 1969. (Atenció: utilitza el sistema gaussià d'unitats).