



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROTÓTIPO DE
LENTE TÉRMICA RESOLVIDA NO TEMPO PARA
ESTUDOS DE LÍQUIDOS EM CONDIÇÕES
TRANSITÓRIAS EM TEMPO REAL.**

Paulo Roberto Borba Pedreira

Agosto – 2005

TESE DE DOUTORADO

**Desenvolvimento de um protótipo de Lente Térmica resolvida
no tempo para estudos de líquidos em condições transitórias
em tempo real.**

Paulo Roberto Borba Pedreira

Orientador Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso Grupo de Estudos
dos Fenômenos Fototérmicos Universidade Estadual de
Maringá

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá para a
obtenção do título de Doutor em Física

Agosto - 2005

*Aos Meus Amores
Vandinha, Thaís e Melissa.
Aos Meus pais,
Virgílio e Angelita
“in memoriam”.*

Conteúdo

Agradecimentos	vii
Resumo	ix
Abstract	xi
I Desenvolvimento de um protótipo de Lente Térmica, resolvida no tempo, para estudos de líquidos em condições transitórias em tempo real.	1
1 Introdução	3
1.1 Histórico	5
1.2 Espectrômetros de LT e HPLC	10
1.3 Espectrômetros de LT comerciais	11
1.4 Objetivos	12
2 Espectroscopia de Lente Térmica	19
2.1 Introdução	19
2.2 Modelo aberrante para ELT de dois feixes	21
2.3 Gradiente de temperatura	23
2.4 Variação da fase do laser de prova	25
2.5 Propagação do feixe de prova	30
3 Protótipo de espectrômetro de LT	37
3.1 Introdução	37

3.2	Automação e controle do ELT	38
3.3	Descrição do experimento de lente térmica	44
3.4	Breve introdução teórica	48
3.5	Desenvolvimento	50
3.6	Projeto do ELT	52
3.7	HPLC: uma introdução	53
3.8	Conclusão	56
4	Estudo da água pura	61
4.1	Introdução	61
4.2	Experimental	62
4.3	Resultados e discussões	64
4.4	Conclusão	69
5	ELT em concentrações variáveis	73
5.1	Introdução	73
5.2	Preparação das amostras	76
5.3	Modelo parabólico	78
5.3.1	Teoria de formação da LT	78
5.3.2	Modelo parabólico e difusão de massa	84
5.4	Modelo aberrante	88
5.5	Conclusão	104
6	Conclusão	107
II	Apêndices	109
A	Feixes Gaussianos	111
A.1	Equação de onda	113
A.2	Modo TEM_{00}	118
A.3	Leis de propagação do modo TEM_{00}	119
A.4	Propriedades do feixe Gaussiano	123
A.4.1	Intensidade e potência	123
A.4.2	Raio do feixe	125

A.4.3	Profundidade de foco	125
A.4.4	Fase	126
A.5	Medidas dos parâmetros Gaussianos	127
A.6	Procedimento	128
A.7	Modificação do feixe Gaussiano por lente	131
B	A equação de condução de calor	137
B.1	Lei de Fourier	137
B.2	Caso especial	139
C	Função de Green para eq. de condução do calor	141
C.1	Fonte de calor puntiforme instantânea	141
D	Supressão do termo ln	147
D.1	Justificativa teórica	150
E	Definição e sensibilidade da LT	157
F	Modelo parabólico	161
F.1	Distância focal	161
F.2	Sinal de Lente Térmica simétrica	166
G	Lei ABCD	177
H	Parâmetros do protótipo de ELT	179

Agradecimentos

Este espaço é dedicado aos muitos que me acompanharam, ajudaram, incentivaram e que de maneira direta ou indireta tornaram possível este trabalho. Então registro o meu muito obrigado ao Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso, e em particular meu profundo respeito e amizade ao amigo Mauro L. Baesso. Ao primeiro pela competência, pelo entusiasmo e incansável boa vontade para que a chama sequer perdesse brilho durante tão longa jornada, e ao segundo, à pessoa amiga que se manteve a postos, a mão sempre estendida e a crença inabalada.

Aos Profs. Dr. Antonio Medina Neto, perfeito no equilíbrio entre a habilidade experimental e o conhecimento, com respostas sempre que necessárias; ao Prof. Dr. José Roberto D. Pereira, que ajudou muito, na elaboração do software e com valiosas sugestões quanto ao hardware do protótipo de LT; à Profa. M. C. Rolemberg, do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá, que muito gentilmente preparou as amostras de complexos de Cr-DPC.

Aos colegas de laboratório, local de aprendizado constante, tanto científico quanto emocional. Fran, Alyson, Jurandir, Nelson, Evaristo, Eldéri, Tânia, Dani, amigos de todas as horas; com disposição incansável e juventude de fazer inveja, me ajudaram muito a manter o pique, às vezes até esquecendo do abismo etário entre nós.

Aos colegas de trabalho, os profs. João Mura, apressado, alcançando seus objetivos em primeiro lugar; Paulo Udo, uma palavra amiga, um provérbio oriental; Arlindo, bons papos, indispensáveis para a manutenção do bom humor; Wilson, logo, logo, chega lá; Rênio, solução para qualquer problema e ao Perseu, amigo de todas horas, a vocês o meu profundo agradecimento.

Aos demais colegas, devo um pouco a cada um. Infelizmente não tenho como citar todos.

Meus profundos agradecimentos aos funcionários do Departamento de Física, todos, amigos de longa data, alguns desde criança, como o Jurandir e o Serginho. Estes agradecimentos são o reconhecimento de décadas de convivência.

Akiko, incansável na labuta, voce é um exemplo de disciplina e comportamento, tudo sempre pronto a tempo e à hora. Quantas arestas você me aparou para possibilitar este trabalho.

Aos meus entes queridos, Vandinha, Tata e Mel, obrigado por suportarem as ausências, alguns rompantes de mau humor. Foram por uma causa nobre.

A todos o meu muito obrigado.

Agradeço, em especial, à UEM por me proporcionar a oportunidade, e em particular ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá que me permitiu implementar o curso de Doutorado em Física.

Agradeço à CAPES, por utilizar de forma tão profícua o dinheiro público.

Resumo

O efeito Lente Térmica para a configuração experimental de feixe duplo descasado é explicado, com sucesso, pelo modelo aberrante de onda contínua. Este modelo aberrante foi desenvolvido anteriormente e baseia-se no fato que a concentração de espécies absorvedoras é constante durante o tempo de formação da Lente Térmica. Com o intuito de estudarmos amostras que apresentem desvios do comportamento habitual, sejam eles provocados pela temperatura, ou pela variação da concentração, via excitação do laser de bombeio ou por difusão de massa, desenvolvemos neste trabalho um Espectrômetro de Lente Térmica, transportável, com sensibilidade para detecção de traço em temperatura variável. Apresentamos, a título de ilustração, um espectro do óleo de dendê obtido, pela primeira vez no Brasil, por um espectrômetro associado de Lente Térmica com HPLC (High Performance Liquid Chromatography, ou Cromatógrafo a Coluna Líquida de Alto Desempenho). Estudos da água pura e deionizada mostraram comportamento anômalo dos parâmetros termo-ópticos da mesma. Experimentos foram efetuados no intervalo de temperatura entre $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os resultados exibiram três regiões anômalas para os coeficientes termo-ópticos, em torno de $39\text{ }^{\circ}\text{C}$, $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $59\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estudos do Cr(VI) complexado com difenilcarbazida, dissolvido em água, demonstraram que a concentração da espécie absorvedora pode variar com o tempo. Esta variação foi atribuída à reação fotoquímica e difusão de massa simultaneamente, provocadas pelo laser de excitação durante a formação da lente térmica. O modelo teórico aberrante para lente térmica existente foi generalizado, de modo a levar em conta estes processos de reação fotoquímica e de difusão de massa. Este modelo generalizado foi testado para o ajuste dos dados experimentais com excelente concordância, fornecendo os

parâmetros ópticos e térmicos das amostras além de uma avaliação assintótica das constantes de reação e de difusão das espécies

Abstract

The aberrant model for continuous wave thermal lens in the mode mismatched configuration has been shown to be the most accurate theory to describe the thermal lens effect. This model was developed before by considering the condition in which the concentration of the absorbing species in the sample is constant during the thermal lens formation. In order to study media that present abnormal thermal lens behavior like those observed when the sample temperature is varied, when absorbing species concentration changes due to photochemical reaction induced by excitation laser beam and when mass diffusion occurs, a portable thermal lens spectrophotometer was developed. The used testing sample was palm oil (dende oil) which represents the first spectrum obtained in Brasil for the set up which uses the thermal lens detection in a High Performance Liquid Chromatography device. Experiments in purified and di-ionized water showed the occurrence of abnormal behavior of the thermo-optical parameters in the sample observed at 39°C, 42°C and 59°C. Experiments in Cr(VI) complexes in water showed a significant variation of the absorbing species concentration as a function of the time which the laser beam impinged the sample. This variation was associated to photochemical reaction and mass diffusion occurred simultaneously as a consequence of the absorption of the excitation beam by the sample. A modification in the existing aberrant model for the thermal lens is proposed in a more generalized way taking into account the thermal lens effect and also both the photochemical reaction and the mass diffusion processes. The fitting using this model showed an excellent agreement with the experimental data, providing the quantitative values of the thermal optics properties of the samples and also an evaluation of the asymptotic behavior of the reaction

and diffusion constants of the absorbing species.

Lista de Tabelas

A.1	Exemplos de intensidade e campo elétrico para alguns dos laseres mais conhecidos.	124
A.2	Tabela de transformação dos parâmetros de um feixe Gaus- siano por uma lente fina de comprimento focal f	134

Lista de Figuras

1.1	Primeiro aparelho de LT. A amostra era colocada na cavidade do laser[4].	6
1.2	Esquemático do ELT usado por Hu e Whinnery[7] para medidas de absorbâncias de líquidos transparentes.	7
1.3	Espectrometro de LT de duplo feixe utilizado por Swofford et al[8]. O laser de corante utilizado para excitação pode ser varrido para obtenção de espectros de absorção fototérmicos.	9
2.1	Esquema da posição geométrica dos feixes em um experimento de LT em modo descasado.	22
2.2	Esquema experimental para cálculo do campo elétrico no centro do fotodetector.	26
2.3	Distribuição da fase no plano de entrada, para $dn/dT < 0$: a) com a lente térmica ausente; b) com a lente térmica formada.	28
2.4	Posição da Lente Térmica e melhor ajuste da curva[3].	34
3.1	Vista de topo do ELT. Podemos ver os dois lasers na parte inferior da foto. As dimensões da placa base são $0,90 \times 0,90 \text{ cm}^2$	40
3.2	Vista lateral do ELT.	41
3.3	Interface demonstrando a transferência de dados de Lente Térmica	42
3.4	Interface demonstrando o ajuste dos dados experimentais, capturados com a placa de aquisição de dados Keithley modelo KPCI 3107, à função Eq. (2.45).	43

3.5	Configuração experimental de LT, duplo feixe, onda contínua e modo descasado.	45
3.6	Corte transversal da unidade de aquecimento.	46
3.7	Espectro de vidro de aluminato dopado com 2% de <i>Nd</i> . A difusividade está em pleno acordo com os dados da literatura (difere em menos que 2%). Apesar do valor de t_c ser da ordem de <i>micra</i> , necessitamos de mais de 100 t_c para atingir o regime estacionário.	47
3.8	Montagem experimental do sistema ELT-HPLC.	56
3.9	Dados TL-HPLC para o óleo de dendê.	57
4.1	Arranjo experimental para espectrometro de LT com varredura em temperatura. Na figura (3.1) temos podemos observar uma representação real deste arranjo.	63
4.2	Sinal de LT transiente com temperaturas variando de 30 °C a 70 °C, em intervalos de 5°C. A potência do feixe de excitação na amostra foi 497 mW.	65
4.3	Sinal de LT transiente com ajuste de curva. Os parâmetros do espectrômetro são $m = 8,91$ e $V = 1,74$. Neste transiente, a potência do feixe de excitação na amostra também foi 497 mW.	66
4.4	Distribuição dos erros residuais. Os parâmetros da curva são definidos como sendo: A a área, w a largura à semi-altura e x_c a coordenada do ponto de máximo. R é o coeficiente de correlação.	67
4.5	a) θ/P em função da temperatura para água destilada; b) derivada em relação à temperatura do sinal de LT $(d\theta/dT)/P$	68
5.1	Transientes de LT da amostra branca e da amostra dopada com concentração inicial de $12 \mu g.L^{-1}$ para duas potências do laser de excitação, 100 e 300 mW.	75
5.2	Espectro de absorção do Cr-DPC.	77

- 5.3 Curvas mostrando a variação relativa das funções que compõem o integrando da Eq. (5.23). No gráfico **a** a duração de observação um t_c . No gráfico **b** a duração é de $100.t'_c$. Os parâmetros das curvas são $C_0 = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $C_e = 2.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, $k_r = 8 \text{ s}^{-1}$, $t_c = 0,005 \text{ s}$ e $\theta = 0,1$ 83
- 5.4 Simulação de sinais de LT com reação fotoquímica. Foram usados $t_c = 0,005 \text{ s}$; $C_0 = 0.02 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$; $C_e = 1 \text{ nmol.L}^{-1}$. $K_T = 0, 1, 10$ e 100 s^{-1} 85
- 5.5 Simulação de transiente de LT com reposição da espécie absorvente. 88
- 5.6 Transientes de LT para: a) 12 ppb de Cr(VI) with $P_e = 100 \text{ mW}$; b) curva simulada; c) amostra branco, usando $P_e = 1,1 \text{ W}$; d) transiente de LT para 12 ppb de Cr(VI) usando $P_e = 300 \text{ mW}$ 89
- 5.7 Transientes de LT como função da concentração de Cr(VI) , com várias potências do feixe de excitação e diferentes escalas de tempo para as medidas. Os parâmetros do ELT foram $m = 17, 19$ e $V = 2, 46$ 91
- 5.8 Transientes de Lt para 8 ppb : a) com uma excitação óptica de duração ($P_e = 500 \text{ mW}$); b) com duas excitações ópticas ($P_e = 500 \text{ mW}$). 92
- 5.9 a) Simulação do transiente com a presença da reação fotoquímica, b) transiente com reação fotoquímica e difusão de massa, e c) transiente de LT sem reação fotoquímica. 94
- 5.10 Transiente de LT com $C_0 = 8 \mu\text{g.L}^{-1}$ para a potência $P_e = 100 \text{ mW}$ e curto tempo de iluminação ($0 - 50 \text{ ms}$). Ajustamos os dados à Eq. (5.37). 96
- 5.11 Sinal transiente: a) para a amostra com 12 ppb de Cr(VI) usando $P_e = 300 \text{ mW}$ e ajustada com a Eq. (2.45), b) para a amostra branco usando $P_e = 1,1 \text{ W}$ e ajustada com a Eq. (2.45), e c) sinal simulado para a curva (a) sem reação fotoquímica. 97

5.12	Sinais de LT em função da potência e seus respectivos ajustes à função $I(t)$ (Eq. (5.37)) em vista bidimensional. Ajuste às curvas em vermelho.	99
5.13	Sinais de LT em função da potência e seus respectivos ajustes à função $I(t)$ (Eq. (5.37)) em vista 3D. As curvas de ajuste estão em vermelho.	100
5.14	Variação de K_T e C_{eq} em função da potência do laser de excitação, para uma amostra de $12 \mu g/L$ de $Cr(VI) - DPC$	101
5.15	a) Amplitude TL (θ/P_e) como uma função da concentração de $Cr(VI)$ (o intervalo de potências utilizado estava entre 100 e 800 mW) b) Absorbância (Abs) como uma função da concentração de $Cr(VI)$	103
A.1	Feixe Gaussiano. a) Distribuição de amplitude; b) distribuição da intensidade na seção reta do feixe Gaussiano e c) distribuição da intensidade ao longo do feixe Gaussiano[7].	129
A.2	Transformação de um feixe Gaussiano por uma lente fina[7].	131
D.1	Dados experimentais e a melhor curva de ajuste.	148
D.2	Experiência com resolução temporal e seu melhor ajuste de curva.	149
D.3	Variação do sinal de LT em modo estacionário versus m	151
D.4	Variação do deslocamento de fase por unidade de θ versus t/t_c	152
D.5	Sinal de LT resolvido em tempo versus t/t_c	153
D.6	Sinal de LT estado estacionário versus θ	155
E.1	Variação da intensidade fracional do sinal de LT versus θ para as duas definições de sinal de LT.	158
F.1	Um raio em um meio com índice de refração inhomogeneo.	163
F.2	Geometria usada para definição do sinal de lente térmica teórica.	167
F.3	Amostra com variação quadrática do índice próxima ao eixo e sua representação de lente divergente equivalente.	170
G.1	Avaliação da progação do raio ou do feixe Gaussiano através de um sistema óptico.	178

H.1 Perfis dos lasers de He-Ne (gráfico inferior) e Nd-YAG (gráfico superior).	180
H.2 Parâmetros geométricos do espectrômetro de LT construído. .	181

Parte I

Desenvolvimento de um
protótipo de Lente Térmica,
resolvida no tempo, para
estudos de líquidos em
condições transitórias em
tempo real.

Capítulo 1

Introdução

Efeitos fototérmicos são conhecidos do homem desde a primeira exposição do corpo humano ao sol. Os pé nus andando sobre a areia, em um dia ensolarado de verão, nos farão perceber o efeito de imediato. A areia absorve a radiação solar e converte esta energia em calor. O calor adicional provoca um aumento de temperatura devido ao calor específico finito da areia. Quando o calor é gerado mais rápido do que ele pode ser dissipado pelos mecanismos radiativos ou difusivos a temperatura da areia aumenta. Entretanto, a razão de dissipação de calor cresce com a diferença de temperatura entre a areia e o seu ambiente: o solo abaixo e o ar acima. Se a iluminação permanece constante a areia atinge uma temperatura de equilíbrio com este ambiente; a quantidade de calor gerado por unidade de tempo, pelo efeito fototérmico, é balanceada pelo calor dissipado durante este tempo. Do mesmo modo o nosso corpo é aquecido e sofre transformações, algumas visíveis na coloração da pele. É provável que os nossos ancestrais tenham observado os efeitos fototérmicos, mas a ausência de conhecimentos de conceitos mais abstratos, tais como absorção óptica, transmissão e outros fatores não permitiram a eles utilizar este conhecimento em espectroscopia ou medidas espectroquímicas. Boa parte do conhecimento que agora temos de fenômenos fototérmicos provem do século XIX, enquanto que a maioria do desenvolvimento e avanço da espectroscopia fototérmica se deu nos últimos 50 anos. O laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation), desenvolvido na década

de 60 do século passado, é o grande responsável pela aplicação com êxito destas teorias. Passada a fase de solução à procura de um problema, o laser disparou uma avalanche de desenvolvimento em quase todas as áreas do conhecimento, sejam elas Física, Química, Arqueologia, Geologia, Medicina ou qualquer outra incluindo a indústria do divertimento, com uma lista ainda em expansão. Devido ao desenvolvimento da Óptica Não Linear (ONL), o laser tornou-se a fonte de luz dos sonhos de todos. A partir dele, a síntese e a caracterização dos materiais da ONL passaram a formar parte integral da pesquisa em Fotonica¹. Existem várias técnicas para a caracterização das propriedades térmicas e ópticas de materiais das quais o método Termo-Óptico é um dos mais proeminentes.

A espectroscopia fototérmica é parte de um grupo de métodos de alta sensibilidade para medir características térmicas e absorção óptica de uma amostra. O processo baseia-se na mudança do estado térmico da amostra. A energia absorvida da luz não é perdida por emissão levando ao consequente aquecimento da amostra. O aquecimento resulta em aumento de temperatura, como também outras mudanças de parâmetros termodinâmicos relacionados com a temperatura. Medidas da temperatura, pressão, ou variação de densidade são a base dos métodos espectroscópicos fototérmicos.

O primeiro método espectroscópico fototérmico aplicado em análise química foi a espectroscopia de lente térmica. A **Lente Térmica (LT)** foi primeiro observada por S. P. S. Porto [2]² em 1964, que notou transientes de potência e mudanças de divergência do feixe na saída de um feixe laser de He-Ne, após ter colocado amostras transparentes na cavidade do laser. O efeito observado consistiu em um transiente após a inserção das amostras, com constante de tempo da ordem de segundo, na intensidade do laser. Após o decaimento do transiente o tamanho final do feixe era maior que o tamanho

¹Nota do Autor: Fotônica é uma tradução livre para o termo Photonics[1], a ciência do uso e controle de fluxo de fótons, no vácuo ou em meio material, assim como a eletrônica é a ciência do uso e controle de fluxo de carga elétrica, no espaço vazio ou na matéria. A Fotônica também reflete a importância da natureza da luz composta de fótons quando descrevendo a operação de muitos dispositivos ópticos.

²As referências estão organizadas e numeradas por capítulo. Como não existem referências ao capítulo onde a referência se situa, TODAS as referências citadas em cada capítulo encontram-se no fim do capítulo.

anterior ao transiente. A constante de tempo grande, deste transiente, sugeria fortemente que este efeito era de origem térmica, mas esta hipótese esbarrava nos baixos coeficientes de absorção óptica das amostras utilizadas. Uma cuidadosa análise do efeito revelou que ele seria observável mesmo para coeficientes de absorção tão baixos quanto 10^{-4}cm^{-1} [3], com a mesma configuração e mesma potência. A intenção de colocar amostras transparentes na cavidade do laser era obter potências mais altas na amostra para estudos de espectroscopia Raman. O efeito de LT foi observado com a colocação de amostras de líquidos orgânicos puros, de sólidos, de vidros e de Lucite na cavidade do laser. Imediatamente o grupo de pesquisadores liderados por Gordon[4] propôs uma teoria descrevendo o efeito: quando um feixe laser passa através de um material com absorção óptica finita, o calor gerado aumenta a temperatura da amostra e muda o seu índice de refração, o qual por sua vez afeta a propagação do feixe óptico. O resultado desta alteração é a (de)focalização do feixe (dependendo do sinal da variação do índice de refração com a temperatura), daí o nome **Lente Térmica**. Este efeito é observável com potências do laser no intervalo de miliwatts até watts em materiais normalmente ditos transparentes (absorção óptica igual ou inferior a 10^{-4}cm^{-1}) e são úteis para medidas de baixos coeficientes de absorção óptica com arranjos experimentais relativamente simples. Esta teoria é uma boa descrição da física da formação da LT e da geração do sinal. A LT é criada através da dependência do índice de refração com a temperatura. Usualmente a lente tem uma distância focal negativa, uma vez que a maioria dos materiais expandem sob aquecimento, e o índice de refração é proporcional à densidade. A lente negativa provoca divergência do feixe, e o sinal é detectado como um decréscimo na potência no centro do feixe laser.

1.1 Histórico

O aparelho de Gordon et al[4], mostrado esquematicamente na Fig. (1.1), foi originalmente destinado como uma fonte de alta potência para estudos de espectroscopia Raman e acabou transformando-se no primeiro espectrômetro de LT. Embora a teoria fosse precisa, os transientes eram de difícil interpre-

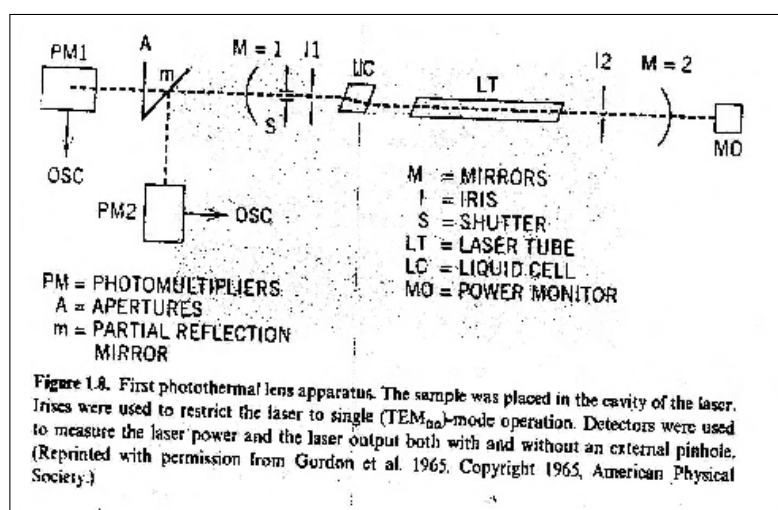


Figura 1.1: Primeiro aparelho de LT. A amostra era colocada na cavidade do laser[4] .

tação devido à natureza de sua criação. Entretanto, Solimini[5] após modificações que melhoraram o equipamento, mediu o coeficiente de absorção óptica de 27 líquidos orgânicos usando este método.

Em 1972 Grabiner et al. [6] utilizaram um aparelho de LT com dois feixes, mas ainda com amostra intracavidade. Um dos feixes servia para excitação e o outro para prova da LT. Com este equipamento os autores mediram as constantes de razão de relaxação vibracional dos gases *cloreto de metila e fluoreto de metila*.

Hu e Whinnery[7], em 1973, reconheceram que a configuração com a amostra colocada fora da cavidade seria mais flexível e poderia resultar em medidas de absorbância mais sensíveis. O aparelho, mostrado na Fig. (1.2), é essencialmente o mesmo que é usado para espectroscopia de lente térmica nos dias atuais com um único feixe.

Os sinais transientes produzidos extracavidade são menos complicados de serem tratados e a teoria descrevendo o transiente é mais palatável. Os componentes essenciais do aparelho são (1) a fonte de excitação coerente, a qual pode ceder alta potência óptica sobre uma pequena seção reta da amostra, (2) amostras com baixas absorbâncias, (3) um filtro espacial ou

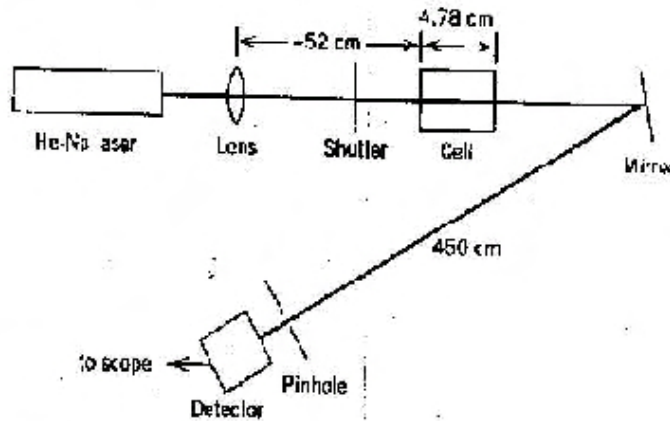


Figure 1.10. Schematic of the extracavity pinhole thermal lens spectrometer used by Hu and Whinnery (1973) to measure the optical absorbances in transparent fluids. The lens focuses the laser beam one focal distance in front of the sample cell. The pinhole and detector are placed in the far field of the focus. (Reprinted with permission from Whinnery 1974. Copyright 1974, American Chemical Society.)

Figura 1.2: Esquemático do ELT usado por Hu e Whinnery[7] para medidas de absorvâncias de líquidos transparentes.

"pinhole"³ no campo distante, e (4) um fotodetector para medir a potência que atravessa o pinhole.

Vários trabalhos ao longo dos últimos 40 anos tem descrito, com clareza, a aplicação do efeito da **LT** para a espectroscopia de absorção. O método é baseado na elevação da temperatura em uma amostra transparente, induzida pela absorção de pequenas quantidades de energia de um laser⁴ de onda contínua (**oc**) que ilumina a amostra. Este processo produz aquecimento local em torno do laser, com dependência similar à distribuição de energia no laser. Esta distribuição da temperatura produz uma variação do índice de refração (dn/dT) com distribuição, do mesmo modo, similar à da energia no feixe do laser. Esta variação do índice de refração transforma o meio em uma lente, mesmo para o próprio feixe que a criou. O tempo de construção desta lente é

³Por "pinhole"queremos significar um pequeno orificio, com diâmetro que pode variar de milímetros a vários micra.

⁴Usaremos os termo "laser", "feixe"ou "feixe laser" indistintamente, sempre que não provocar confusão.

o necessário para o meio absorvedor converter a energia absorvida em calor. Nesta técnica a amostra é iluminada com o feixe laser até o restabelecimento do equilíbrio térmico, momento em que o calor depositado no líquido pelo laser é balanceado pela condução térmica para fora da região iluminada. Usando o cálculo inicial do grupo chefiado por Gordon, Hu e Whinnery demonstraram como se poderia determinar com exatidão a absorvidade do líquido a partir da variação fracional do tamanho do feixe laser no campo distante. Em trabalhos posteriores Swofford et al⁵[8][9][10] empregaram um instrumento de duplo-feixe, mostrado na Fig. (1.3). Neste aparelho os autores utilizaram um feixe laser pulsado (feixe interrompido periodicamente por um disco giratório com fendas, "chopper") para excitação ou bombeio, provocando lentes térmicas periódicas. Um segundo laser, laser de prova, muito mais fraco do que o laser de excitação, dirigido ao longo do mesmo caminho óptico através do líquido sente, ou prova, a LT pulsada. Um filtro passa faixa (ou passa banda) bloqueia o feixe de aquecimento proibindo-o de atingir o fotodetector, onde a intensidade da porção central do feixe de prova é detetada sincronizadamente através de um amplificador sintonizado ou "lock-in". O sinal fornecido pelo amplificador lock-in é, então, dividido pela potência do laser de excitação incidente na amostra, para fornecer uma intensidade de absorção óptica corrigida, livre de oscilações espúrias, na potência nominal. Neste espectrômetro foi utilizado como laser de excitação um laser de corante sintonizável. O espectro de absorção óptica do líquido é obtido através do intervalo de sintonia do corante. A detecção síncrona da LT pulsada melhorou significativamente a razão sinal/ruído em relação à razão sinal/ruído obtida com a técnica de "feixe-simples".

A utilização de dois feixes, um para excitação e o outro para prova, possibilitou tanto o aumento da sensibilidade quanto da versatilidade desta técnica, permitindo que a óptica de detecção e os detectores pudessem ser otimizados para um único comprimento de onda, o que é extremamente conveniente para a geração de espectros de varredura contínua de LT.

⁵Em todo o texto a notação "[Ref1,RefX]"significa as referências entre Ref1 e RefX, inclusive. De modo similar, a notação "[Ref1] [Ref2] ... [RefX]"significa: as referências Ref1, Ref2, ... e RefX.

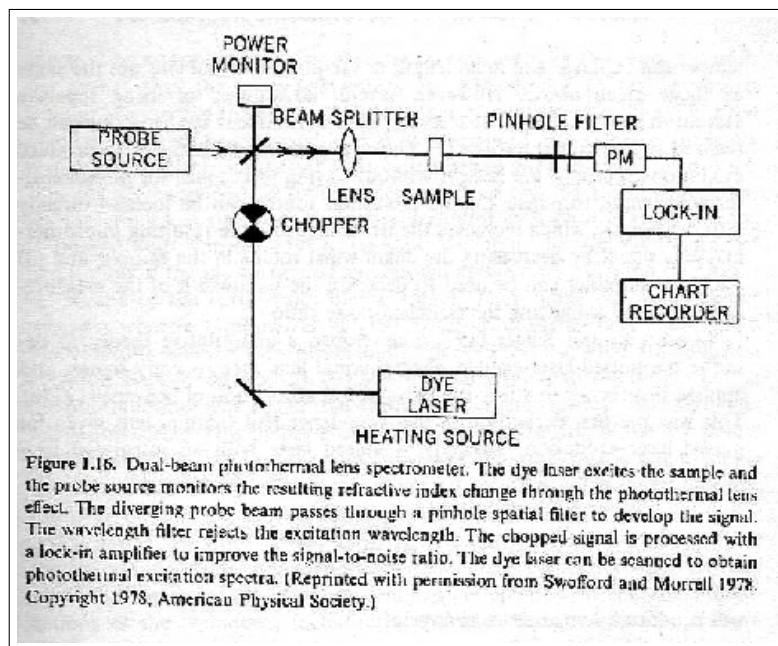


Figura 1.3: Espectrometro de LT de duplo feixe utilizado por Swofford et al[8]. O laser de corante utilizado para excitação pode ser varrido para obtenção de espectros de absorção fototérmicos.

Para a configuração de LT de dois feixes foram desenvolvidos dois processos, com os respectivos modelos teóricos; em 1982 Sheldon et al.[11] apresentaram o modelo teórico do seu processo, agora conhecido como modo casado, e em 1992 Shen et al.[12] propuseram a modelagem teórica do processo descasado, largamente utilizado nos dias de hoje. Na configuração de modo casado utiliza-se dois feixes colineares com diâmetros iguais na amostra, a qual é colocada na posição confocal. As variações observadas no feixe de prova são devidas exclusivamente à refração pela LT. Nesta configuração, como o raio de curvatura da frente de onda do feixe de prova na posição confocal é mínimo, podemos encontrar a maior variação fracional no raio de curvatura e por consequência a maior mudança fracional na divergência do feixe. Entretanto a densidade de potência, na posição confocal de um feixe laser, é metade do seu valor na cintura do feixe (a cintura é o plano transversal ao feixe com a menor seção reta do feixe). Deste modo o gradiente de temperatura é reduzido e o sinal de LT também. Para contornar esta

desvantagem a amostra foi colocada na cintura do feixe de excitação, onde sua densidade de potência e o gradiente do índice de refração da amostra são máximos, tal que pode-se observar a enfase no sinal[13]. Nesta situação o feixe de prova pode ser mais largo que o feixe de excitação na amostra. A variação da temperatura e do índice de refração fora da região limitada pelo raio do feixe de excitação, afetarão a propagação do feixe de prova, obrigando a natureza aberrante da LT ser considerada. Experimentalmente pode-se utilizar os dois feixes laser levemente inclinados entre si no plano horizontal(inclinação da ordem de 1 grau). Este deslocamento facilita o alinhamento e reduz a quantidade de elementos ópticos tais como divisores de feixe e filtros passa-banda colocados em frente ao detector protegendo-o do laser de excitação. Este é o arranjo experimental para o qual Shen *et al* propuseram um modelo teórico aberrante para descrever o comportamento da intensidade do sinal de LT no modo descasado.

1.2 Espectrômetros de LT e HPLC

As características particulares do laser, a baixa divergência do feixe, a alta pureza espectral e a resolução espacial, além da propriedade de poder ser focalizado em regiões limitadas por difração, tem sido exploradas plenamente na busca de equipamentos de LT modernos, que sejam convenientes para pequenos volumes (μL) e amostras de baixa concentração, tais como amostras obtidas de colunas de Cromatógrafo a Líquido de Alto Desempenho⁶ (HPLC). Como resultado destes desenvolvimentos, a ELT tem sido utilizada como um método altamente sensível para detecção em HPLC[14]. Amostras com volumes tão pequenos quanto microlitros, absorbâncias tão baixas quanto 10^{-7} cm^{-1} tem sido quimicamente detectadas e caracterizadas por meio da Espctroscopia de Lente Térmica, ou ELT. Diferentemente das técnicas convencionais, o sinal de LT é dependente não só da absorbância, da potência do laser de excitação como também da posição e das propriedades térmicas

⁶HPLC = **H**igh **P**erformance **L**iquid **C**hromatography, ou o que é o mesmo, Cromatografia a Líquido de **A**lto **D**esempenho, segundo o fabricante Shimadzu do Brasil. (Nota do autor)

da amostra. Este conjunto único de características habilita o uso da técnica para medidas que não seriam viáveis com outras técnicas existentes. A habilidade do HPLC de separar os componentes de uma dada composição, aliada à grande sensibilidade da técnica da LT em medidas de absorbância permite, como demonstrado pelo grupo de Nova Gorica Politechnic[16][17][18], um melhoramento de 200 vezes na sensibilidade comparado ao sistema de detecção de carotenóides utilizando HPLC-UV-Vis. Este método tornou possível determinar quantidades diminutas de compostos marcadores em amostras complexas. Por exemplo, determinar carotenóides em sucos de frutas e em azeite de oliva, o que permitiu atestar a qualidade e a autenticidade do suco e do óleo, baseado na detecção de pigmentos marcadores e na avaliação de suas concentrações[19][20]. Além disto a LT, em combinação com um sistema de injeção de enzimas, mostrou-se capaz de detectar baixíssimas concentrações de organofosforados e pesticidas em suco de frutas, onde tais componentes tóxicos não poderiam estar presentes[21].

1.3 Espectrômetros de LT comerciais

Embora a ELT já exista há mais de quarenta anos, os espectrômetros de LT comerciais ainda não estão disponíveis. Alguns motivos para isto são: o volume do laser de excitação utilizado, de tamanho inconvenientemente grande, o sistema de detecção do sinal de LT baseado na difração de campo distante, o que gera aparelhos de comprimento da ordem de metros e a inerente necessidade da habilidade do operador para alinhamento do aparelho. Todas estas exigências juntas tornam a confecção de espectrômetros de Lente Térmica uma tarefa árdua e dispendiosa e o equipamento final volumoso, o que tem inviabilizado sua execução. Em 1984, Long e Bialkowski[22] propuseram um equipamento compacto cujo projeto era baseado na detecção de campo próximo. Embora a sensibilidade da técnica de LT deste equipamento devesse ser inferior à da ELT de campo distante, este esquema ofereceria várias vantagens, entre as quais incluíam-se efeito de aberração minimizado e um aparelho com dimensões de centímetros (somente centímetros de caminho óptico seriam necessários, ao contrário do outro esquema que exige metros

de caminho óptico). A dificuldade que inviabilizou o projeto foi a necessidade que o tamanho do feixe, no detetor, fosse maior que a abertura limitante no detetor. Outra alternativa seria fornecer o feixe de excitação a partir de localização remota, o que representa uma grande dificuldade. As alternativas são a utilização de lasers compactos, ou diodos lasers, ou o uso de fibras ópticas. Imasaka e coautores[23] e também Nakanishi et al[24] utilizaram um par de fibras ópticas acopladas para colocar os dois feixes, de excitação e prova, na amostra e outra fibra para transporte da luz da amostra até o fotodiodo. Neste caso a fibra óptica serve de abertura limitante para a detecção do sinal. Estes espectrômetros são pequenos (centímetros de comprimento e largura) mas sofrem com os problemas dos diodos lasers: os feixes não são Gausianos e em geral os lasers estáveis e compactos são de baixa potência (algo em torno de poucas centenas de mW). também recentemente (1999) Sato e coautores[25] construíram um ELT que utiliza a óptica de um microscópio para focalizar os feixes de prova e excitação. Eles clamam que a sensibilidade da detecção vai de sub ZeptoMol à ZeptoMol, em canais microfabricados em vidros. Este ELT é comercialmente disponível, é portátil mas, assim como os outros que utilizam fibra óptica, só aceitam amostras de volumes microscópicos. Este, em particular, é destinado à amostras líquidas em porta amostras especificamente fabricadas pelo fabricante do equipamento.

1.4 Objetivos

Duas características importantes e relevantes para este trabalho são: primeira, o fato que a variação de temperatura na amostra, necessária para criação da LT, é inferior à $10^{-2}K$, o que permite a determinação de quantidades físicas do material testado, mesmo se reações fotoquímicas possam estar ocorrendo durante a iluminação da amostra; segunda, a alta sensibilidade do método[26, 27] que permite medir amostras com coeficiente de absorção óptica tão baixo quanto 10^{-8} cm^{-1} . Este conjunto de propriedades, aliado ao fato da medida ser remota, habilita medidas do sinal de LT em função da temperatura.

Como já foi dito, a variação da temperatura provocada pelo laser de

excitação é $\Delta T \lesssim 10^{-2}K$, tornando possível fazer medidas em intervalos de temperatura da amostra de $0,5K$ a $0,1K$ permitindo, deste modo, observar as propriedades das amostras em diferentes regiões de temperatura, mesmo durante mudanças de fase, e ainda que estas alterações sejam em bandas estreitas ($\approx 1K$).

O objetivo principal deste trabalho é a medida resolvida no tempo (transiente) em lugar de medida em estado estacionário. A utilização do transiente permite o estudo e a observação, entre outras coisas, de reações fotoquímicas ou outras alterações que possam estar ocorrendo durante a criação, ou imediatamente após, da LT. Os modelos existentes da LT foram desenvolvidos sem levar em consideração a influência das reações fotoquímicas ou processos de difusão de massa durante a geração da LT. Estes processos, existentes em várias situações, provocam a necessidade de um avanço na teoria existente para descrição da LT. O propósito deste trabalho é desenvolver um protótipo de Espectrômetro de Lente Térmica (ELT) com sensibilidade, em tempos curtos, pesquisar os efeitos de transformação da amostra durante a medida do sinal de LT (por tempo curto queremos significar intervalos de tempo que variam de centenas de microsegundos a centenas de milisegundos). Do mesmo modo, aproveitando as propriedades da LT pesquisar transições de fases, ou anomalias, reações fotoquímicas ou mesmo transições estruturais (como exemplo, o estudo da água).

As considerações acima mencionadas formam a motivação principal deste trabalho cujos objetivos gerais apresentados são:

1. Desenvolver um protótipo transportável, ou semi-portátil, de ELT,
2. Montar a primeira configuração de LT com separação cromatográfica no Brasil,
3. Utilizar e explorar a alta sensibilidade e o carácter remoto da LT para estudos da água pura, visando observar anomalias da região de $40^{\circ}C$,
4. Desenvolver e aplicar um modelo generalizado de LT que permita prever a ocorrência de reação fotoquímica e processos de difusão de massa

durante a geração do sinal de LT, ou seja, apresentando uma expressão analítica para o sinal que seja resolvida no tempo.

A apresentação, a seguir, será dividida em tópicos escolhidos de maneira a permitir uma melhor compreensão do todo: 1) o primeiro capítulo apresenta uma introdução histórica do arranjo experimental de LT, em modo de feixe duplo e onda contínua, um resumo breve do HPLC e sua associação à LT, como também uma breve revisão dos ELT comerciais e as dificuldades de sua comercialização; 2) o segundo capítulo traz uma descrição teórica do modelo de LT; 3) o terceiro capítulo trata do protótipo de ELT construído, com a sugestão de uma sistematização de atividades necessárias para a construção deste protótipo, e que pode ser utilizado na construção de outros espectrômetros similares com também da associação do HPLC e da LT, aplicado pela primeira vez no Brasil; 4) o quarto capítulo apresenta um estudo da água pura utilizando o método de LT em modo transiente, exhibe dados obtidos e as discussões pertinentes; 5) o quinto capítulo trata da generalização do modelo de LT para casos em que o sinal de LT não mantém a forma tradicional: o parâmetro que descreve a amplitude do sinal de LT não permanece constante durante o tempo de aquisição do sinal, apresentando um caso típico, o estudo do **diphenil carbazida**, que sob a ação do sistema iluminador de excitação perde os centros absorvedores, o que faz com que o sinal de LT não tenha o comportamento esperado pelos modelos usuais; 6) e por fim no sexto capítulo temos a conclusão dos trabalhos.

Assuntos considerados interessantes, mas não essenciais para a apresentação foram colocados em apêndices.

Bibliografia

- [1] B. A. Saleh e M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, Wiley, New York, 1991
- [2] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto and J. R. Whinnery, *Bull. Am. Phys. Soc.* **9**, 501 (1964).
- [3] R. C. C. Leite, R. S. Moore, and J. R. Whinnery, *Appl. Phys. Lett.* **5**, 141 (1964).
- [4] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto and J. R. Whinnery, *J. Appl. Phys.* **38**, 3 (1965).
- [5] D. J. Solimini, *J. Appl. Phys.* **12**, 3314 (1966).
- [6] F. R. Grabiner, D. R. Siebert and G. W. Flynn, *Chem. Phys. Lett.* **17**, 189 (1972)
- [7] C. Hu and J. R. Whinnery, *Appl. Opt.* **12**, 1, (1973), 72.
- [8] Robert L. Swofford, M.E. Long and A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **65**, 179, (1976).
- [9] Robert L. Swofford, M.E. Long, M. S. Burberry and A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **66**, 664 (1977).
- [10] Robert L. Swofford, Mitchell S. Burberry, James A. Morrel and A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **66**, 3245 (1977).
- [11] S. J. Sheldon, L. V. Knight and J. M. Thorne, *Appl. Opt.* **21** (1982) 1663.

- [12] J. Shen, Roger D. Lowe and Richard D. Snook, *Chemical Physics*. **165** (1992) 385-396
- [13] T. Berthoud, N. Delorme and P. Mauchien, *Anal. Chem.*, **57** (1985) 1216.
- [14] M. Franko, *Talanta*, **54** (2001) 30.
- [15] R. D. Snook, R. D. Lowe, *Analyst*, 120 (1995) 2051.
- [16] M. Franko, van de P. Bovenkamp and D. Bicanic, *Sci. Appl.*, vol. **718**, (1998) pp. 47-54.
- [17] M. Franko, *5th International Symposium Chromatography & Hyphenated Techniques*, Book of abstracts. Ljubljana: Slovenian Chemical Society, 1998, pp. 73-74.
- [18] M. Franko, *10th International Conference, Rome*, Woodbury, New York: American Institute of Physics, 1999, pp. 629-633.
- [19] M. Franko, S. Luterotti S., van de P. Bovenkamp and D. Bicanic, *5th International Symposium Chromatography & Hyphenated Techniques*, Bled, Slovenia, 1998. Book of abstracts. Slovenian Chemical Society, 1998, p. 148.
- [20] M. Šikovec , D. Bicanic , J. Cozijnsen and M. Franko, *Gordon Research Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena*, New London, New Hampshire, USA, 1999.
- [21] L. Pogačnik, M. Franko, *Biosens. bioelectron.*, **14** (1999) 569-578.
- [22] G. R. Long and S. E. Bialkowski, *Anal. Chem.*, **56** (1984) 2806
- [23] T. Imasaka, K. Nakanishi and N. Ishibashi, *Anal. Chem.* **59** (1978) 1554
- [24] T. Nakanishi, K. Miyajima and A. Yarai, *Anal. Sci.*, april 2001, **17** special issue, s500-s502

- [25] K. Sato, H. Kawanishi, M. Tokeshi, T. Kitamori and T. Sawada, *Anal. Sci.* **15** (1999) 525-529
- [26] A. Marcano, C. Loper and N. Melikechi, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 3415
- [27] A. Marcano, C. Loper and N. Melikechi, *J. Opt. Soc. Am. B* **19** (2002) 119

Capítulo 2

Espectroscopia de Lente Térmica

Este capítulo apresenta uma modelagem teórica do modelo de lente térmica aberrante utilizando dois feixes lasers descasados (diferentes seções retas dos lasers na amostra), em modo onda contínua. Os lasers são modo TEM_{00} , o que significa que possuem perfis Gausianos na intensidade. É demonstrado que a LT promove uma alteração na fase do feixe de prova. O sinal resultante no fotodiodo é visto ser uma expressão analítica simples, e que se ajusta muito bem aos dados experimentais.

2.1 Introdução

O primeiro modelo de LT foi proposto por Gordon[1] e refinado por Hu e Whinnery[2]. Este modelo, ou modelo parabólico, é uma solução de forma fechada de traçamento de raio através de uma variação parabólica de temperatura próxima ao eixo do feixe. Esta teoria de aproximação paraxial simples é utilizada para prever as variações na intensidade e no tamanho do centro do feixe.

Considerando o caráter aberrante da LT, Sheldon[3] propôs um modelo para a espectroscopia de lente térmica (ELT) no qual é considerada a ab-

sorção de energia em toda a extensão da amostra, e não somente em uma área de raio ω_0 , tratando a lente térmica como uma lente de natureza aberrante, cuja função primordial é produzir distorção na frente de onda do feixe laser. Através da teoria de difração de Fresnel, o modelo proposto permite prever a intensidade do feixe no centro do fotodiodo em função do tempo. Este modelo de LT assume que a amostra é grossa, implicando que o meio ambiente não influi no fluxo de calor para fora da região sob prova da amostra. Portanto, o modelo do Sheldon não vale para amostras finas, o que foi contornado por Hu e Dovichi[4] que desenvolveram uma teoria de difração de Fresnel para LT em amostras finas em estado estacionário. Fang e Swofford[5] postularam a configuração casada, e nesta configuração de dois feixes a máxima sensibilidade foi predita ser encontrada quando a amostra estivesse localizada em $\sqrt{3}$ vezes a distância confocal da cintura do feixe de excitação. Shen[6] et al apresentaram a teoria do modo descasado e construíram um espectrômetro de feixe duplo, de modo descasado, que pode ser usado tanto em modo estacionário quanto em modo resolvido no tempo (modo transiente).

O procedimento teórico para todos os modelos pode ser dividido em três partes.

1. A equação de difusão de calor deve ser resolvida para as condições de contorno particulares do sistema, para permitir conhecermos a distribuição de calor no interior da amostra.
2. A distribuição de temperatura, obtida da distribuição de calor, deve ser convertida em um perfil de índice de refração e que seja explicitamente dependente do tempo.
3. A interação do feixe de prova com o perfil do índice de refração é usado para prever mudanças no perfil de intensidade do feixe de prova que emerge da amostra.

É neste último ponto que os vários modelos se distinguem: o modelo de Gordon não é quantitativamente correto, por supor um índice de refração parabólico, criando uma lente fina perfeita. O modelo de Sheldon, apesar de levar em conta a natureza aberrante da LT, foi deduzido para uma situação

particular, ou seja, usando feixe simples ou feixe-duplo de modo casado (feixes de prova e excitação com o mesmo tamanho na amostra). O modelo de Shen apresenta a dedução de um modelo teórico genérico: a LT aberrante, induzida por laser de onda contínua, de duplo feixe em modo descasado (feixes de prova e excitação de tamanhos diferentes na amostra). Este modelo inclui o modelo de Sheldon como caso particular (fator de descasamento igual à unidade). O modelo de Shen fornece uma expressão matemática simples e conveniente para medidas, tanto em estado estacionário quanto em modo transiente, e para experimentos de feixe simples ou duplo, em modo descasado ou não.

Deste modo passaremos a apresentar o modelo de duplo feixe, modificado por Shen et al, para amostra inifinita como o modelo genérico. As amostras finitas não foram objeto de estudos neste trabalho. Baesso, Shen e Snook[8] têm um excelente trabalho sobre LT em amostras finitas e tridimensionais.

2.2 Modelo aberrante para ELT de dois feixes

No experimento de ELT de modo descasado, mostrado na Fig. 2.1, um feixe laser (laser de excitação) onda contínua (**oc**), TEM_{00} Gaussiano¹ incide em uma amostra fracamente absorvedora, criando uma lente térmica. Outro feixe, com as mesmas características do primeiro, mas de intensidade fraca e colinear com este também incide sobre a amostra (laser de prova). Toma-se a cintura do laser de prova como a origem de coordenadas, e o eixo óptico do laser de excitação como o eixo z . A célula com a amostra é colocada em z_1 , e o plano do detector em $z_1 + z_2$.

Na Fig. 2.1 temos a disposição dos feixes para ELT de dois feixes em modo descasado e a relação entre os raios dos lasers no interior da amostra, onde:

ω_{1p} é o raio do laser de prova na amostra, ou $\omega_{1p} = \omega_p(z_1)$,

ω_{0p} é o raio do laser de prova na cintura do feixe de prova, ou $\omega_{0p} = \omega_p(0)$,

ω_{0e} é o raio do laser de excitação na cintura do feixe de excitação. ou $\omega_{0e} = \omega_e(0)$, coincidente com o centro da amostra.

¹Para uma revisão da óptica Gaussiana ver Apêndice A.

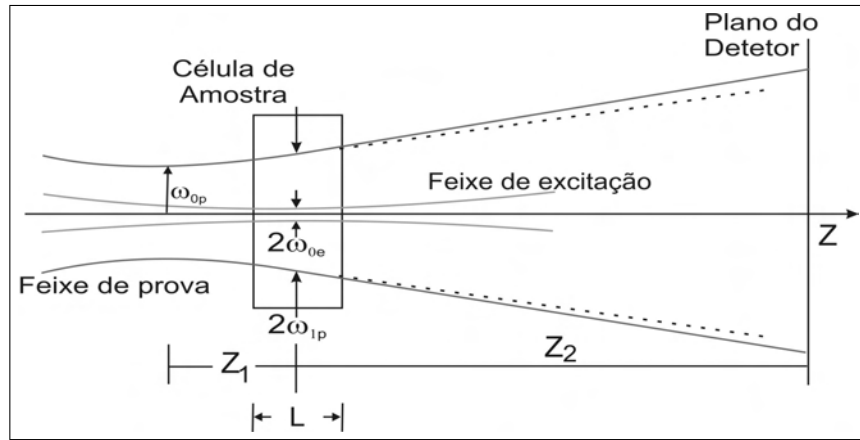


Figura 2.1: Esquema da posição geométrica dos feixes em um experimento de LT em modo descasado.

Algumas considerações devem ser observadas:

- 1) - A espessura da amostra deve ter dimensão menor que a menor das duas distâncias confocais, seja a do laser de prova ou a do laser de excitação, para garantir que o diâmetro do feixe seja constante dentro da amostra.
- 2) - A dimensão radial da amostra deve ser grande comparada ao raio do feixe de excitação, ω_{0e} , na amostra para evitar efeitos de bordas.
- 3) - A potência do laser de excitação deve ser tal que a potência absorvida seja baixa, e nenhuma convecção seja induzida, ou, a condução térmica é o mecanismo principal de transferência de calor; a variação da temperatura produzida no interior da amostra não induz convecção.
- 4) - A taxa de variação do índice de refração com a temperatura, dn/dT , seja constante ao longo da amostra.
- 5) - A potência do laser de prova deve ser pequena, comparada à do laser de excitação.
- 6) - A amostra é homogênea e satisfaz à lei de Beer.
- 7) - A intensidade da LT não pode ser suficiente para induzir uma mudança no perfil do feixe de prova dentro da amostra.

A dedução do modelo aberrante de LT em duas dimensões (2D) segue três passos básicos, a saber:

- i) Encontrar uma expressão para o aumento local da temperatura $\Delta T(r, t)$,

- ii) Determinar dn/dT a partir de $\Delta T(r, t)$, e
- iii) Calcular a intensidade do campo elétrico resultante no detector, utilizando a teoria de difração de Fresnel.

2.3 Gradiente de temperatura

A variação local da temperatura, $\Delta T(r, t)$, e as condições de contorno, são determinadas pelas equações e condições de contorno descritas por (ver Apêndice B)

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Delta T(r, t)) - \kappa \nabla^2 (\Delta T(r, t)) = f(r), \quad (2.1a)$$

$$\Delta T(r, 0) = 0, \quad (r < \infty), \quad (2.1b)$$

$$\Delta T(\infty, t) = 0 \quad (t > 0), \quad (2.1c)$$

onde c , ρ e κ são respectivamente o calor específico ($J g^{-1} K^{-1}$), a densidade ($g cm^{-3}$) e a condutividade térmica ($J s^{-1} cm^{-1} K^{-1}$) da amostra. A quantidade $f(r) = Q(r) / (\rho c)$ é a variação da temperatura devida à energia que flui do feixe laser para um volume unitário da amostra, por unidade de tempo, à uma distância r do eixo óptico descrita por $Q(r)$. A variação da intensidade da luz do laser quando ela atravessa a amostra pode ser escrita como

$$\Delta I(r) = I_e(r) - I_s(r) \approx I_e(r)AL \quad (2.2)$$

onde $I_e(r)$ é a intensidade do feixe (os índices e e s referem-se à *excitação* e *saída*, respectivamente) antes de entrar na amostra em² r , $I_s(r) \approx I_e(r)(1 - AL)$ é a intensidade do feixe na saída da amostra, A é o coeficiente de absorção óptica, no comprimento de onda do laser de excitação em, cm^{-1} e L é a espessura da amostra. Então

$$Q(r) = \frac{\Delta I(r)}{L} = I_e(r)A, \quad (2.3)$$

²Pela Lei de Beer $I = I_0 \text{Exp}(-Az) \simeq I_0(1 - Az)$.

e para um feixe Gaussiano a intensidade de entrada $I_e(r)$ é[7]

$$I_e(r) = \frac{2P_e}{\pi\omega_{0e}^2} \exp(-2r^2/\omega_{0e}^2) \quad (2.4)$$

sendo P_e a potência total do feixe laser de excitação³. Desta maneira $Q(r)$ e $f(r)$ são escritas como

$$Q(r) = \frac{2P_e A}{\pi\omega_{0e}^2} \exp(-2r^2/\omega_{0e}^2), \quad (2.5)$$

$$f(r) = \frac{1}{\rho c} \frac{2P_e A}{\pi\omega_{0e}^2} \exp(-2r^2/\omega_{0e}^2). \quad (2.6)$$

A solução da equação 2.1a é,

$$\Delta T(r, t) = \int_0^\infty \int_0^t Q(r') G(r, r', t, t') dt' dr', \quad (2.7)$$

com $G(r, r', t, t')$ como a função de Green para o problema, e descrita por

$$G(r, r', t, t') = \frac{1}{4\pi k(t-t')} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4D(t-t')}\right) I_0\left(\frac{r r'}{2D(t-t')}\right), \quad (2.8)$$

onde $D = k/\rho c$ e I_0 são a difusividade térmica ($cm^2 s^{-1}$) da amostra e a função modificada de Bessel de ordem zero⁴ ($I_n(x) = i^{-n} J_n(ix)$). Combinando as equações 2.4, 2.5, 2.8 e a equação 2.7 temos a distribuição espacial e temporal da variação da temperatura dada por

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A}{\pi c \rho \omega_{0e}^2} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + 2t'/t_c}\right) dt', \quad (2.9)$$

sendo

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D} \quad (2.10)$$

³A constante $2P_e/\pi\omega_e^2$ é calculada observando que a integral da intensidade em toda a área da seção reta do feixe vale P_e .

⁴As deduções destas expressões estão no Apêndice D.

a constante de tempo térmica característica da amostra. A dedução desta expressão trata o calor, produzido pela absorção da energia do feixe de excitação, como uma fonte cilíndrica de calor com distribuição radial Gaussiana, com o eixo ao longo do eixo z , e a amostra como um meio infinito em relação ao raio do feixe de excitação ω_{0e} . É suposto, também, que toda a energia absorvida é totalmente convertida em calor. Se além do calor ocorrer fluorescência, devemos acrescentar um fator $(1 - \Phi_f \lambda_e / \langle \lambda \rangle)$ à expressão 2.9, transformando-a em

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A}{\pi c \rho \omega_{0e}^2} \left(\frac{1 - \Phi_f \lambda_e}{\langle \lambda \rangle} \right) \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + 2t'/t_c}\right) dt', \quad (2.11)$$

onde Φ_f , $\langle \lambda \rangle$ e λ_e são a eficiência quântica radiativa, o comprimento de onda médio da emissão fluorescente e o comprimento de onda do laser de excitação respectivamente. As equações 2.9 e 2.11 são as expressões desejadas para a mudança de temperatura na amostra.

2.4 Variação da fase do laser de prova

A variação da temperatura, espacial e temporal, provocam uma distribuição do índice de refração no espaço e no tempo. Em primeira aproximação n , o índice de refração alterado, pode ser escrito como

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t). \quad (2.12)$$

Aqui n_0 é o índice de refração inicial. A amostra, com índice de refração variando deste modo, funciona como um elemento óptico provocando uma alteração na frente de onda do feixe de prova[3]

O próximo passo é determinar que efeitos esta distribuição do índice de refração tem sobre a intensidade do feixe, para pontos sobre o eixo longe da amostra. Isto pode ser feito a partir da teoria de difração de aberrações e

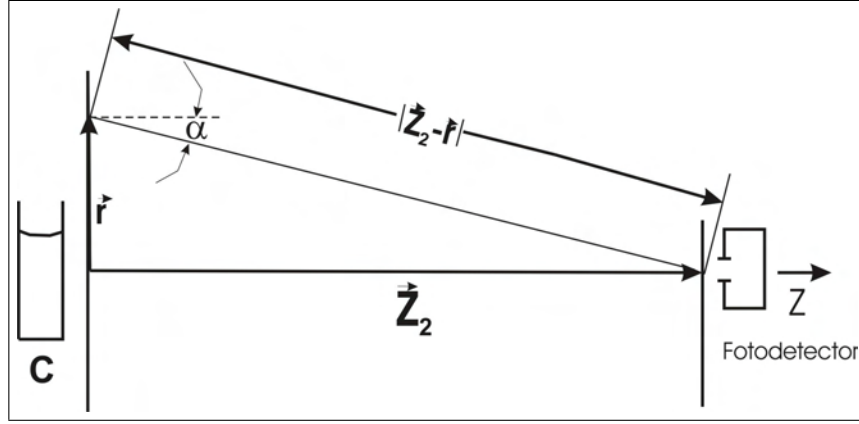


Figura 2.2: Esquema experimental para cálculo do campo elétrico no centro do fotodetector.

usando o princípio de Huygens, segundo o qual a amplitude de uma onda com fase complexa em um ponto de um plano de saída é o resultado de uma superposição de ondas de Huygens (wavelets) emanando de todos os pontos do plano de entrada. Esta asserção é escrita como ($i \equiv \sqrt{-1}$)

$$\tilde{U}_{cf} = \frac{i}{\lambda} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \underbrace{\tilde{U}_{pe}}_{\substack{\text{amplitude} \\ \text{original} \\ \text{plano} \\ \text{de} \\ \text{entrada}}} \underbrace{\left(\frac{1 + \cos(2\alpha)}{2}\right)}_{\substack{\text{fator de} \\ \text{inclinação}}} \times \quad (2.13)$$

$$\underbrace{\frac{1}{|\vec{z}_2 - \vec{r}|}}_{\text{atenuação}} \underbrace{\exp[-i(2\pi/\lambda)|\vec{z}_2 - \vec{r}|]}_{\text{variação de fase}} r dr d\theta, \quad (2.14)$$

onde os U 's são as amplitudes e os índices cf e pe valem como **c**entro do **f**eixe e **p**lano de **e**ntada. A Fig. (2.2) indica os significados dos símbolos.

Designando \tilde{U}_{pe} como a amplitude e fase complexa das ondas no plano de entrada, ou no plano onde elas saem da amostra. A segunda quantidade no integrando é o fator de inclinação, a terceira quantidade é a atenuação da onda após viajar a distância $|\vec{z}_2 - \vec{r}|$ e por fim a última quantidade é a fase complexa da onda. \tilde{U}_{cf} é a amplitude e fase da onda no plano de saída, onde está colocado o detector.

Neste ponto algumas simplificações são necessárias. Como as dimensões transversais do feixe são muito menores que a distância entre os planos de entrada e de saída, a suposição da difração de Fresnel será assumida implicitamente aqui, quando trabalhando com a propagação do feixe⁵, ou seja $a^4/\lambda_P \ll Z_2^3$, onde a e λ_P são, respectivamente, a maior dimensão transversal da amostra e o comprimento de onda do feixe de prova.

$$|\vec{z}_2 - \vec{r}'| \simeq z_2, \quad (2.15)$$

$$\frac{1 + \cos(\alpha)}{2} \simeq 1, \quad (2.16)$$

e na exponencial

$$\frac{2\pi}{\lambda} |\vec{z}_2 - \vec{r}'| \simeq \frac{2\pi}{\lambda} \left(z_2 + \frac{r^2}{2z_2} \right). \quad (2.17)$$

Com isto a integral torna-se

$$\tilde{U}_{cf} = \frac{i}{\lambda} \int_0^\infty r dr \int_0^{2\pi} d\theta \left\{ \tilde{U}_{pe} \frac{1}{z_2} \exp \left[-i \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \left(z_2 + \frac{r^2}{2z_2} \right) \right] \right\} \quad (2.18)$$

ou seja, agrupando as constantes na integração acima no parâmetro H , podemos escrever

$$\tilde{U}_{cf} = H \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \tilde{U}_{pe} \exp \left(-i \frac{\pi}{\lambda} \frac{r^2}{z_2} \right) r dr d\theta. \quad (2.19)$$

Uma expressão para \tilde{U}_{pe} é encontrada ignorando inicialmente os efeitos do meio lente e supondo o feixe composto de ondas esféricas, com o raio de curvatura R e uma distribuição de amplitude Gaussiana. O fator de amplitude é, então $\tilde{U}_{pe} = B \exp(-r^2/\omega^2)$, onde B é uma constante e ω o raio do feixe. A fase nos pontos do plano de entrada é

$$\frac{2\pi}{\lambda} L = \frac{2\pi}{\lambda} (R^2 + r^2)^{1/2}, \quad (2.20)$$

$$\simeq \frac{2\pi}{\lambda} (R + r^2/2R), \quad (2.21)$$

⁵Ver Apêndice A.

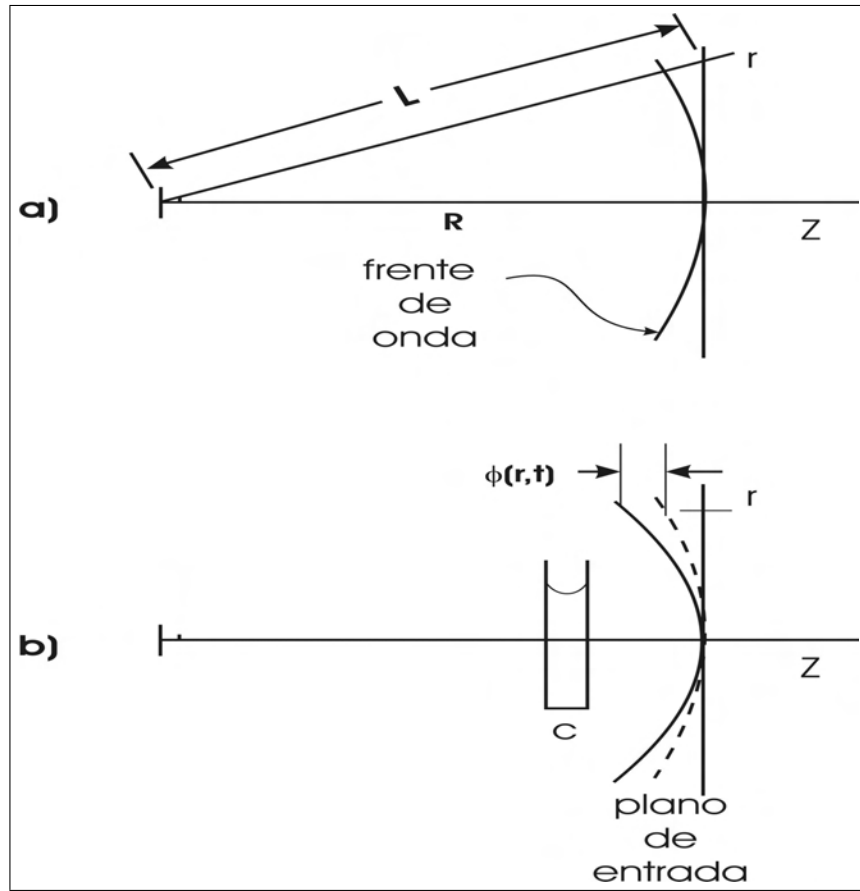


Figura 2.3: Distribuição da fase no plano de entrada, para $dn/dT < 0$: a) com a lente térmica ausente; b) com a lente térmica formada.

como pode ser deduzido da observação da Fig. (2.3a). A aproximação é válida posto que o raio do feixe está confinado em uma região tal que $R \gg r$. A distribuição da fase relativa, ou o atraso da fase, é então

$$\frac{\pi r^2}{\lambda R} \quad (2.22)$$

Segundo Born e Wolf[9] o efeito da lente térmica é considerado uma aberração. Ele é incluído como uma pequena perturbação na forma de um atraso de fase adicional da onda esférica, expressão 2.22. As ondas esféricas emergem da amostra no plano de entrada levemente distorcidas, como mostrado na Fig.

(2.3). Este deslocamento na fase é dado pela diferença de caminhos ópticos percorridos pelo feixe de prova vezes o número de ondas, ou seja

$$\begin{aligned}\Phi(r, t) &= \frac{2\pi}{\lambda_p} L (n(r, t) - n(0, t)) \\ &= \frac{2\pi}{\lambda_p} L \frac{dn}{dT} (\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)),\end{aligned}\quad (2.23)$$

onde n_0 é o índice de refração na temperatura inicial, dn/dT é a taxa de variação do índice de refração com a temperatura (K^{-1}) e λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova. Substituindo a equação 2.9 na equação 2.23 obtém-se para o deslocamento de fase da frente de onda

$$\Phi(r, t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(\frac{-2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + 2t'/t_c}\right) \right] dt'. \quad (2.24)$$

Aqui definimos

$$\theta = -\frac{P_e AL (dn/dT)}{\kappa \lambda_p}. \quad (2.25)$$

A amplitude complexa do campo elétrico de um feixe Gaussiano TEM_{00} em frente à amostra pode ser escrita como

$$U_P(r, z_1) = \underbrace{\sqrt{\frac{2P_P}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}}}_{\text{fator de normalização}} \times \quad (2.26)$$

$$\underbrace{\exp\left(-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right)}_{\text{distribuição Gaussiana}} \underbrace{\exp\left[-i\frac{\pi}{\lambda_p} \left(2z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}}\right)\right]}_{\text{onda esférica}} \quad (2.27)$$

onde P_P e R_{1P} são a potência total e o raio de curvatura do feixe de prova em Z_1 . O feixe de prova, imediatamente fora da amostra, que sofreu o deslocamento de fase $\Phi(r, t)$, é então

$$U_P(r, z_1) = B \exp\left(-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right) \exp\left[-i\left(\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi(r, t)\right)\right], \quad (2.28)$$

com

$$B = \sqrt{\frac{2P_P}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda_p} z_1\right). \quad (2.29)$$

Aqui a potência absorvida do feixe de prova é suposta ser desprezível comparada à potência do feixe do laser de excitação.

2.5 Propagação do feixe de prova

O feixe de prova sai da amostra e se propaga até o plano do detector e pode ser tratado como um fenômeno de difração, usando a teoria de difração de Fresnel. Este é outro ponto onde este modelo se afasta do modelo de Gordon et al. Gordon e colaboradores trataram a propagação do feixe laser com traçamento de raio via óptica matricial da óptica geométrica, tanto dentro da amostra quanto fora dela, até o feixe atingir o detector. Tendo em vista o alto grau de dificuldade exigido pela teoria de difração, este trabalho considera somente o centro da mancha luminosa do feixe de prova no plano do detector. A amplitude complexa do feixe de prova no centro do detector é a superposição das amplitudes complexas que emanam de todos os pontos do plano de saída da luz na amostra[7]. Usando coordenadas cilíndricas, pode-se escrever que

$$U_P(z_1 + z_2, t) = \frac{i}{\lambda_p z_2} \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda_p} z_2\right) \times \int_0^\infty U_p(r, z_1) \exp\left(-i\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{z_2}\right) 2\pi r dr \quad (2.30)$$

Fazendo

$$g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}}\right)^2, \quad (2.31)$$

$$C = B \frac{i\pi\omega_{1p}^2}{\lambda_p z_2} \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda_p} z_2\right), \quad (2.32)$$

e substituindo a equação 2.28 na equação 2.30, obtemos

$$U_P(z_1 + z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp \left\{ -g - i \left[\frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{z_2} \right) g + \Phi \right] \right\} dg. \quad (2.33)$$

Para o feixe de prova Gaussiano⁶

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 (1 + (z_1/z_c)^2), \quad (2.34)$$

$$R_{1p} = (z_1^2 + z_c^2)/z. \quad (2.35)$$

A distância confocal do feixe de prova é dada por

$$z_c = \frac{\pi \omega_{0p}^2}{\lambda_p}. \quad (2.36)$$

Assim, definindo o parâmetro V como sendo

$$\begin{aligned} V &\equiv \frac{\pi}{\lambda_p} \omega_{1p}^2 \left(\frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{z_2} \right) = \frac{z_1}{z_c} + \frac{z_c}{z_2} \left(1 + \left(\frac{z_1}{z_c} \right)^2 \right) \\ &= V' + \frac{z_c}{z_2} (V'^2 + 1), \end{aligned} \quad (2.37)$$

e

$$V' = \frac{z_1}{z_c}, \quad (2.38)$$

quando $z_2 \gg z_c$ teremos que

$$V \simeq V' = \frac{z_1}{z_c}. \quad (2.39)$$

Após todas estas considerações podemos escrever a equação 2.33, como

$$U_P(z_1 + z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp \left(-(1 + iV)g \right) e^{-i\Phi} dg. \quad (2.40)$$

Para facilitar a integração, usaremos a aproximação $\exp(-i\Phi) \approx 1 - i\Phi$,

⁶Ver Apêndice A.

baseados no fato que $\Phi \ll 1$. Com este artifício transformamos a integral acima em

$$U_P(z_1 + z_2, t) = C \int_0^{\infty} (1 - i\Phi) \exp(-(1 + iV)g) dg. \quad (2.41)$$

Definindo o parâmetro m , que mede o casamento dos feixes de prova e excitação, como

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{0e}} \right)^2, \quad (2.42)$$

os feixes estarão casados quando $m = 1$, reescrevemos o deslocamento de fase do feixe de prova

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t/t_c} \left[1 - \exp\left(\frac{-2mg}{1 + 2t/t_c}\right) \right] dt. \quad (2.43)$$

A substituição da Eq. (2.43) na Eq. (2.41) e efetuando a integração, inicialmente em g e posteriormente em t , obtemos o resultado final da intensidade $I(t)$ no centro do detector ($I(t) = |U_1(z_1 + z_2, t)|^2$),

$$\begin{aligned} I(t) = & I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1 + 2m)^2 + V^2] (t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 + \\ & + I(0) \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{[1 + 2m/(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{(1 + 2m)^2 + V^2} \right) \right]^2 \end{aligned} \quad (2.44)$$

onde $I(0) = |C/(1 + iV)|^2$ é o valor de $I(t)$ quando t é zero ou θ é zero. Quando $m = 1$, isto é, a experiência de LT é feita em feixe duplo e modo casado ou feixe simples, e θ é suficientemente pequeno para que desprezemos os termos em potências de θ iguais ou superiores a 2, a equação 2.44 torna-se a mesma deduzida por Sheldon[10][3].

Por razões explicadas no Apêndice **D**, nós desprezamos o último termo da Eq. (2.44) para descrevermos o sinal de lente térmica. Deste modo podemos

calcular o sinal de LT em modo temporal como

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] (t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2. \quad (2.45)$$

Para o modo estacionário ($t \gg t_c$) existem duas definições para o sinal de LT. Uma é [2][3]

$$\frac{I(0) - I(\infty)}{I(\infty)} = \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{1 + 2m + V^2} \right) \right]^{-2} - 1. \quad (2.46)$$

enquanto que a outra é

$$\frac{I(\infty) - I(0)}{I(0)} = \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 - 1. \quad (2.47)$$

Por razões mostradas no Apêndice **E** concluímos que a expressão (2.46) é mais linear que a expressão dada pela Eq. (2.47), enquanto que a primeira expressão é mais sensível às mudanças de θ do que a segunda equação. Podemos, então, escolher a Eq. (2.46) como sendo a expressão que nos fornece o sinal de LT em estado estacionário.

Observando a expressão (2.45) com mais cuidado, notamos que tanto a grandeza quanto a dependência temporal do sinal de lente térmica dependem da localização da amostra com relação à cintura do laser de prova. Se na Eq. (2.46) fazemos $m = 1$ (modo casado), ou feixe único, e calculamos a posição de extremo, no caso máximo, sinal de lente térmica, encontrando as posições z_1 para a qual a derivada da expressão (2.46) é zero obtemos o resultado

$$z_1 = \pm \sqrt{3} z_c. \quad (2.48)$$

Devemos observar algumas conclusões interessantes tiradas da expressão acima, válidas quando $m = 1$, ou temos um único feixe:

1) - O efeito é otimizado quando a amostra é colocada em $Z_1 = \sqrt{3}$ distâncias confocais, antes ou depois da cintura. Isto é confirmado na Fig. (2.4), a qual é um ajuste da Eq. (2.46) vs z_1 para $m = 1$.

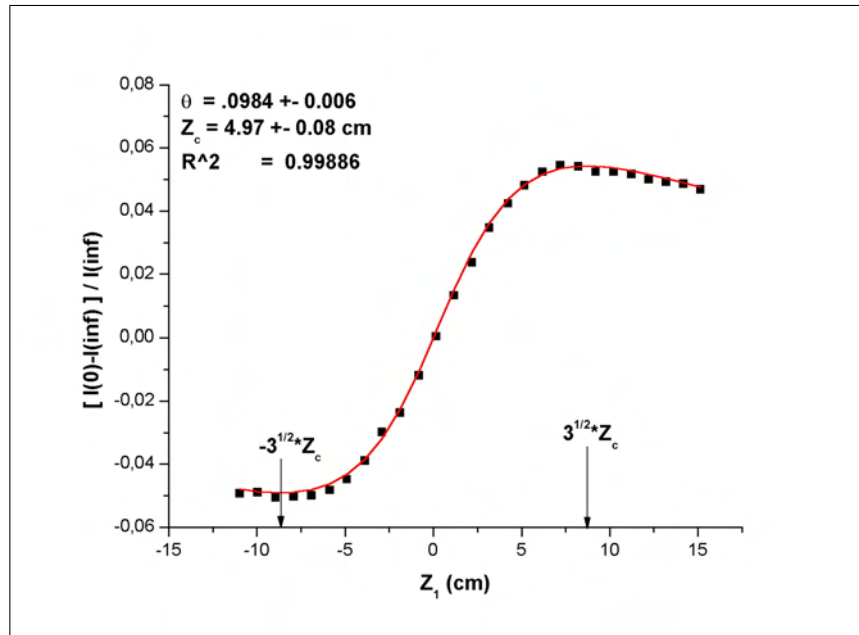


Figura 2.4: Posição da Lente Térmica e melhor ajuste da curva[3].

- 2) - Quando a célula está antes da cintura o efeito é invertido.
- 3) - Quando a célula está exatamente na cintura, nenhum efeito de lente é previsto ($z_1 = 0$ implicando $V = 0$, o que gera um sinal de LT nulo).

No entanto, esta posição de máximo para o sinal de LT difere quando no modo descasado. Ao se igualar a derivada do sinal de LT a zero, supondo $m = cte$, teremos sempre a posição do máximo como função entre m e V , que no caso é

$$V = \sqrt{1 + 2m}, \quad (2.49)$$

o que concorda com a expressão acima para $m = 1$, resultando em $V = \sqrt{3}$, como já foi mostrado no capítulo anterior. Ou seja, não podemos prever qual V ótimo para um dado m , mas uma vez definido o valor de m podemos inferir o valor de V que provê o sinal de LT otimizado, ou vice-versa, imposto o valor de V inferimos o valor para m .

Bibliografia

- [1] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto and J. R. Whinnery, *J. Appl. Phys.* **38**, 3 (1965).
- [2] C. Hu and J. R. Whinery, *Appl. Opt.* **12**, 1, (1973), 72.
- [3] S. J. Sheldon, L. V. Knight and J. M. Thorne, *Appl. Opt.* **21** (1982) 1663.
- [4] S. Wu and N. J. Dovichi, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 1170.
- [5] H. L. Fang and R. L. Swofford, *The Termal Lens in absorption spectroscopy*, in D. S. Kliger (Ed), *Ultra sensitive laser Spectroscopy*. Academic press, New York, 1983.
- [6] J. Shen, Roger D. Lowe and Richard D. Snook, *Chemical Physics.* **165** (1992) 385-396
- [7] A. E. Siegman, *Lasers*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1986
- [8] M. L. Baesso, J. Shen, R. D. Snook, *Chem. Phys. Letters* **197** (1992) 255.
- [9] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, (Cambridge University Press, 1980), pp. 112 and 121-124.
- [10] J. M. Harris and N. J. Dovichi, *Anal. Chem.* **52**, (1980), 695A.

Capítulo 3

Protótipo de espectrômetro de LT

O propósito deste capítulo é apresentar um método de construção de um Espectrômetro de LT. A LT depende profundamente do fato que o laser utilizado esteja o mais próximo possível do modo Gaussiano de mais baixa ordem, ou modo TEM_{00} . Apresentaremos técnicas simples de medição dos parâmetros essenciais do laser e como relacioná-los entre si para que possamos obter os valores de m e V desejados.

3.1 Introdução

O objetivo específico deste capítulo foi o desenvolvimento de um protótipo do efeito de lente térmica produzido por laser como um novo método para ser empregado de forma rotineira na análise de alimentos. O protótipo da técnica em um módulo compacto permitirá que órgãos públicos e privados possam empregá-lo no controle da qualidade de alimentos. Entre as aplicações propostas estão:

- detecção da presença de adulterantes na bebida do café;
- avaliação da velocidade de oxidação de óleos vegetais;
- avaliação da degradação de óleos vegetais induzida pela luz;

- avaliação da degradação de óleos vegetais induzida pelas variações de temperatura;
- aplicações cromatográficas (interação do ELT com HPLC).

O entendimento e conseqüentemente o controle das propriedades físico-químicas dos alimentos industrializados são os maiores desafios da atualidade tanto para a indústria como para os órgãos de controle da saúde pública. As exigências de mercado assim como o interesse na preservação da vida demandam que os alimentos sejam livres de adulteração, de degradação e de contaminação. A degradação por temperatura e por exposição à luz é freqüente e pode gerar subprodutos tóxicos que podem ser prejudiciais à saúde. Assim, é cada vez maior a necessidade de se desenvolver novos métodos mais sensíveis, mais rápidos e confiáveis que forneçam informações quantitativas das propriedades físico-químicas dos alimentos comercializados.

O efeito de lente térmica induzido por laser deu origem à técnica denominada “Espectroscopia de Lente Térmica”, e entre seus aperfeiçoamentos temos a técnica para estudos de ELT em função da temperatura. Este é um dos pontos em que este capítulo se concentra, ou seja, explorar o caráter remoto da técnica que permite a realização de experimentos em função da temperatura, que permitirá consolidar a técnica como um novo método ultrasensível para a análise de alimentos.

O desenvolvimento deste protótipo, fazendo uso da técnica descrita acima, em um módulo compacto permitirá que o método desenvolvido possa ser transferido para órgãos públicos e privados que poderão empregá-lo no controle de qualidade de alimentos. Nesta direção as Cooperativas Agrícolas, as indústrias de alimentos da região, assim como os órgãos públicos podem beneficiar-se com um novo método sensível para a avaliação da qualidade dos alimentos comercializados.

3.2 Automação e controle do ELT

O Espectrômetro de Lente Térmica (ELT) foi construído com a configuração óptica de feixe duplo quase-paralelos. Como propriedades essenciais

do prototipo destacamos o seu tamanho, $0,90m \times 0,90m$, e a ausência do osciloscópio digital. A Fig. (3.1) apresenta o sistema montado sobre uma mesa óptica de alumínio, onde podemos observar a presença de um laser de $He - Ne$ no canto inferior esquerdo da mesa (marca Uniphase modelo 1125P), de $1 mW$ operando em conjunto com um outro laser, este de estado sólido, de $Nd - YAG$ ¹, de potência ajustável bombeado à diodo, no canto inferior direito da foto (Marca Coherent modelo Compass 315M - 100²), de até $100 mW$ em $532 nm$. O laser de $He - Ne$ é chamado de laser de prova e o laser de estado sólido de laser de excitação, conforme fundamentação teórica para a técnica de lente térmica. Na caixa preta imediatamente acima do laser de He-Ne está o fotodiodo gerador do sinal de disparo, enquanto que na caixa prateada imediatamente acima do laser de excitação está o fotodiodo sensor do sinal de LT.

Na parte superior da mesa encontram-se as lentes de focalização de ambos os feixes, de excitação e prova, e o porta-amostras com a unidade de aquecimento. À esquerda da mesa vê-se o obturador do tipo íris e duas lentes, as quais focalizam o feixe no centro da íris, para diminuir o tempo de atraso na abertura desta. A montagem permite mover todas as lentes e a unidade porta-amostra, o que possibilita a variação dos parâmetros geométricos m e V . Podemos ver, Fig. (3.2), no centro da foto, o obturador do laser de excitação. Atrás dele estão dois postes verticais suportando um poste horizontal que serve de suporte ao "chopper"³ (ausente na foto) no lugar da íris. O porta-amostras, com aquecedor, encontra-se à esquerda da foto (caixa em nylon bege).

As medidas podem ser efetuadas após posicionar-se a amostra dentro do porta-amostras. Todos os processos de medida podem ser realizados e controlados através do programa de controle (JPLT90) desenvolvido pelo Grupo de Estudos Fototérmicos do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (GEFF-DFI-UEM). Podemos observar na Fig. (3.3) uma das interfaces com o usuário (ou tela de controle) apresentado pelo

¹Neodimium doped Ytrium Aluminum Garnet - Granada de Itrio-Alumínio dopada com Neodímio.

²Caixa amarela com rótulo vermelho.

³Obturador rotativo de feixe de luz ou modulador mecânico de feixe de luz.

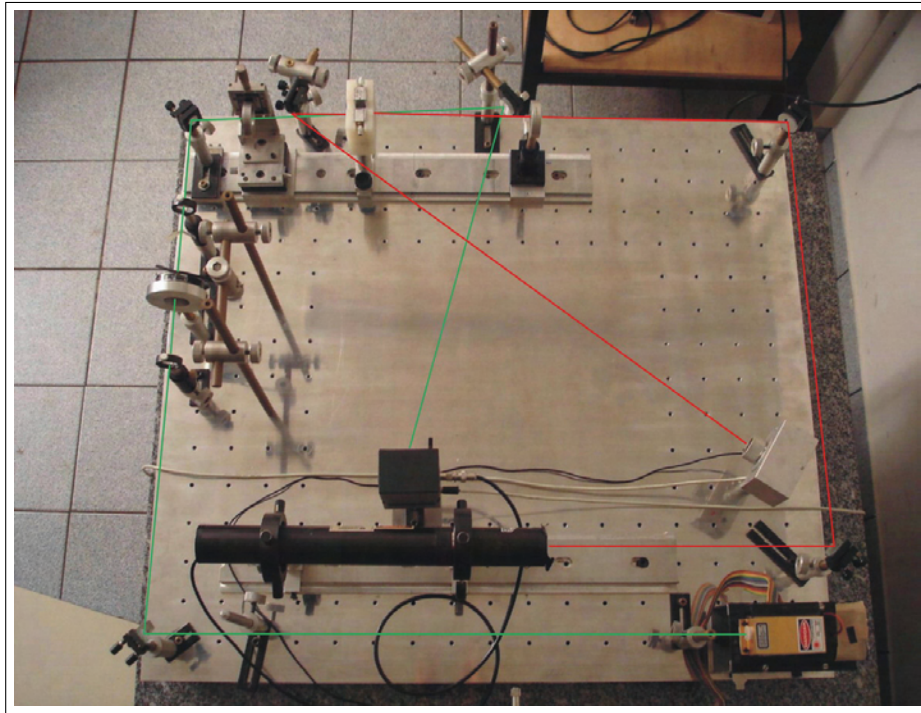


Figura 3.1: Vista de topo do ELT. Podemos ver os dois lasers na parte inferior da foto. As dimensões da placa base são $0,90 \times 0,90 \text{ cm}^2$.

JPLT90.

O programa JPLT90 permite o controle e monitoração da potência do laser de excitação, o controle da abertura ou tempo de abertura do obturador do laser, a aquisição da intensidade do sinal de lente térmica resolvido no tempo, e ainda o controle de um motor de passo usado para realizar pequenos deslocamentos da amostra para melhor ajuste e precisão de sua posição. A voltagem do sinal no fotodiodo (proporcional à intensidade da luz incidente no fotodiodo) é traduzida para um microcomputador pessoal por meio de uma interface Keithley.modelo KPCI 3108, conversora analógica para digital e vice-versa. Esta interface é capaz de aquisição à taxa de 10^5 amostras/s em 16 bits, com ganho automático, possui 16 entradas analógicas diretas ou 8 entradas diferenciais, disparo com sinal analógico e/ou com sinal digital, quatro saídas digitais de oito bits e acesso direto à memória (DMA). Com estes recursos é possível a aquisição do sinal de LT em tempo real, sob controle

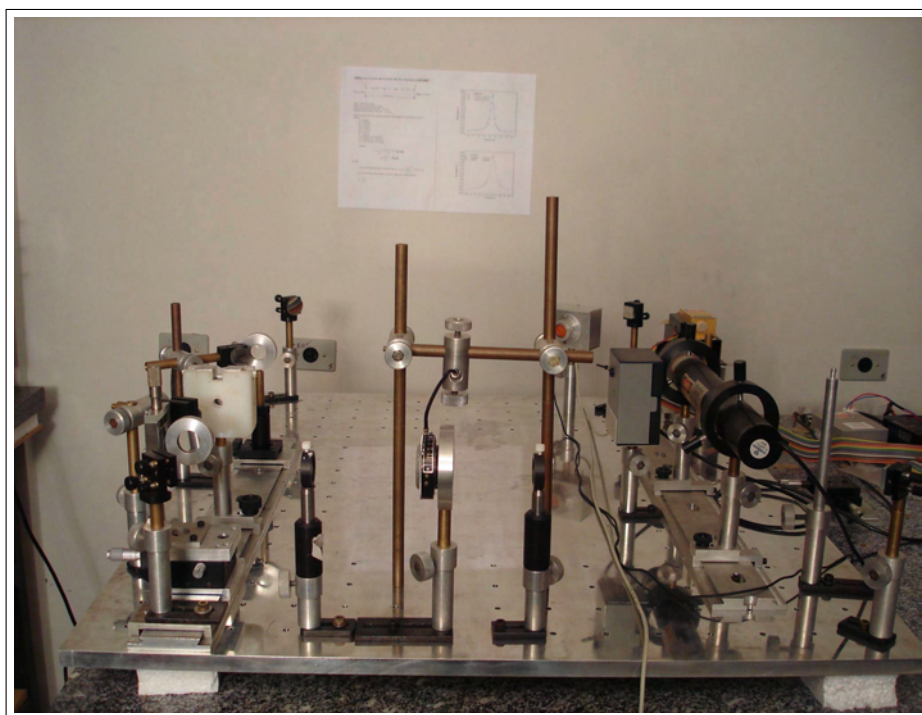


Figura 3.2: Vista lateral do ELT.

do usuário, através deste programa específico.

Podemos observar na tela da Fig. (3.3) três botões principais: Iniciar, Sair e Parar. Através destes botões principais pode-se iniciar as medidas, efetuar uma parada ou uma pausa durante a realização das mesmas ou ainda encerrar ou fechar o programa. O JPLT90 também está preparado para controlar a temperatura da amostra quando conectado com equipamentos comerciais como banhos térmicos ou outros tipos de controladores de temperatura. Entretanto, nesta primeira versão do JPLT90 o mesmo encontra-se preparado para conexão com somente dois modelos de equipamentos controladores de temperatura: Banho térmico (fabricado pela Microquímica) e o controlador LakeShore.modelo 340. O primeiro através de interface serial tipo RS232 e o segundo através de interface serial tipo GPIB (interface marca Ziatec, padrão IEEE488).

Na Fig. (3.3) vê-se a interface de usuário do programa de controle e aquisição de dados, JPLT90, após ter adquirido e ajustado um sinal de re-

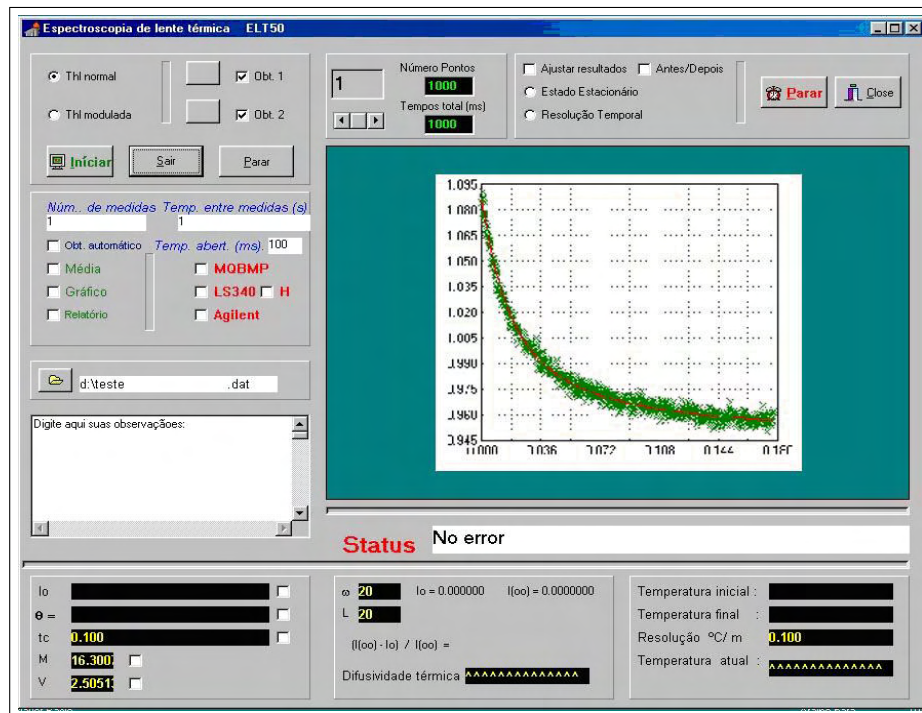


Figura 3.3: Interface demonstrando a transferência de dados de Lente Térmica

solução temporal de lente térmica. Isto foi feito após o JPLT90 ter realizado a abertura do obturador laser e monitorado a intensidade do sinal de lente térmica no detector de sinal, através da placa de aquisição de dados Keithley modelo KPCI 3108, onde a transferência de dados é efetuada através do processo de acesso direto à memória.

Uma das grandes vantagens no uso da placa KPCI 3108, para controle e aquisição de dados experimentais, reside no fato da mesma ser capaz de realizar amostragens com alta resolução temporal, possuir entradas e saídas digitais, bem como entradas para disparos analógico e digital. Algumas saídas digitais (4 bits) foram usadas para controlar um motor de posicionamento (motor de passo). A entrada de disparo digital sensível à transição positiva do sinal de disparo (ou trigger digital) foi utilizada para determinar o início da aquisição do sinal de LT. Neste caso um circuito Schmitt-trigger foi utilizado para conformar o sinal do laser, obtido através de um fotodiodo

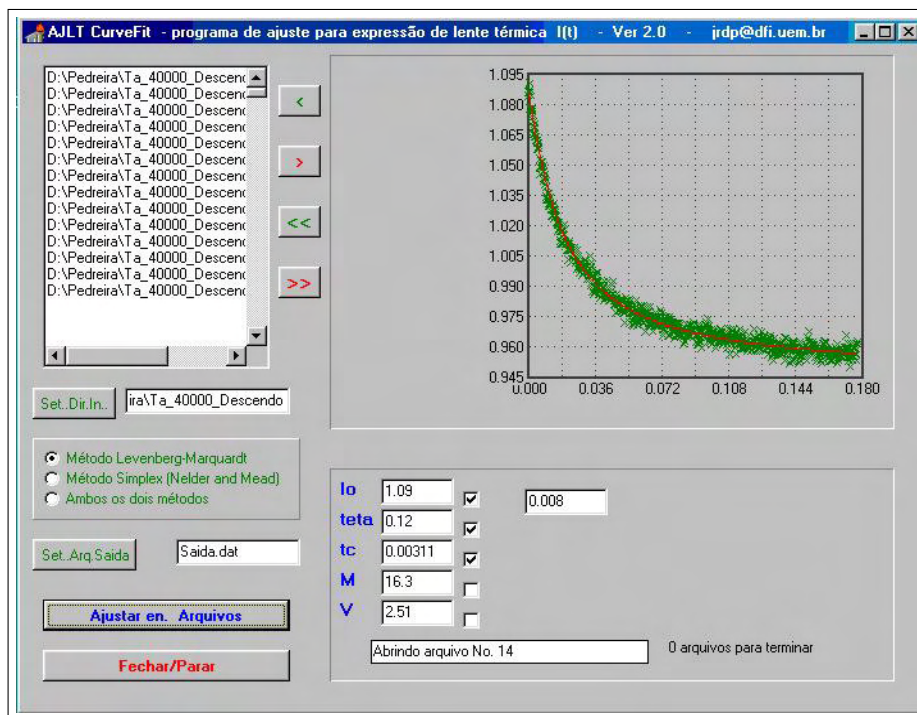


Figura 3.4: Interface demonstrando o ajuste dos dados experimentais, capturados com a placa de aquisição de dados Keithley modelo KPCI 3107, à função Eq. (2.45).

que intercepta o laser de excitação após sua passagem pela amostra, em um pulso quadrado. A varredura é disparada pela borda de subida do pulso.

Por sua vez, o código do programa JPLT90 foi desenvolvido para ser executado em ambiente Windows (“ou sistema operacional”) e funciona totalmente integrado com a placa de aquisição de dados (Keithley modelo KPCI 3108). Em função da rapidez de processamento da placa, podemos efetuar o ajuste dos dados experimentais dentro do ambiente da interface do JPLT90, que faz o ajuste dos dados à função sinal de LT, imediatamente após a medida experimental e fornece em tempo real o valor da difusividade térmica, D , e o parâmetro θ (proporcional aos parâmetros termo-ópticos da amostra). Podemos observar na Fig. (3.4) a tela de interface para aquisição e ajuste dos dados experimentais. Por sua vez, ela pode ser ativada automaticamente após término das medidas ou de forma manual durante a realização

ou finalização.

3.3 Descrição do experimento de lente térmica

Para a realização dos experimentos, utilizando-se a espectroscopia de lente térmica, fez-se uso do arranjo experimental no modo descasado, representado a seguir pela Fig. (3.5), onde He-Ne é o laser de prova; Mi ($i = 1, 3$) são espelhos; Ob é o obturador; Li ($i = 1, 4$) são lentes convergentes; PA é o porta-amostra e a unidade de aquecimento; Fi ($i = 1, 2$) são filtros que permitem a passagem da luz do laser de prova em uma banda estreita de comprimento de onda; Fd1 e Fd2 são fotodiodos, MPC é um microcomputador e IK PCI 3108 é a interface Keythlei modelo PCI 3108.

Foram utilizados os lasers de *Nd-YAG*, fabricado por Coherent, modelo Compass 315M – 100 com até 100 *mW* de potência nominal em 532 *nm*, como laser de excitação, e o laser de *He – Ne*, Uniphase, com 2 *mW* de potência nominal, como laser de prova.

Foram utilizados fotodiodos que possuem resposta linear para a variação de intensidade de luz e com tempo de resposta na escala de microssegundos. O fotodiodo Fd1 foi usado como mecanismo de disparo para iniciar a aquisição dos dados a partir do início da formação da lente térmica.

As amostras foram colocadas em uma unidade de aquecimento elétrico utilizando resistores, conforme representado na Fig. (3.6), sendo que as amostras líquidas foram colocadas em cubetas de quartzo acondicionadas no interior da unidade de aquecimento.

A temperatura da unidade de aquecimento foi controlada e monitorada por um controlador de temperatura LakeShore 340, através de um sensor PT 100. A abertura no centro da unidade de aquecimento permite a passagem dos dois feixes laser de modo que ambos estejam centralizados na amostra. As lentes L3 e L4 são montadas sobre transladores XY para permitir um perfeito alinhamento dos dois feixes. Todo sistema foi montado sobre uma mesa de alumínio, tamanho 0,90m x 0,90m, com superfície aplainada e posteriormente

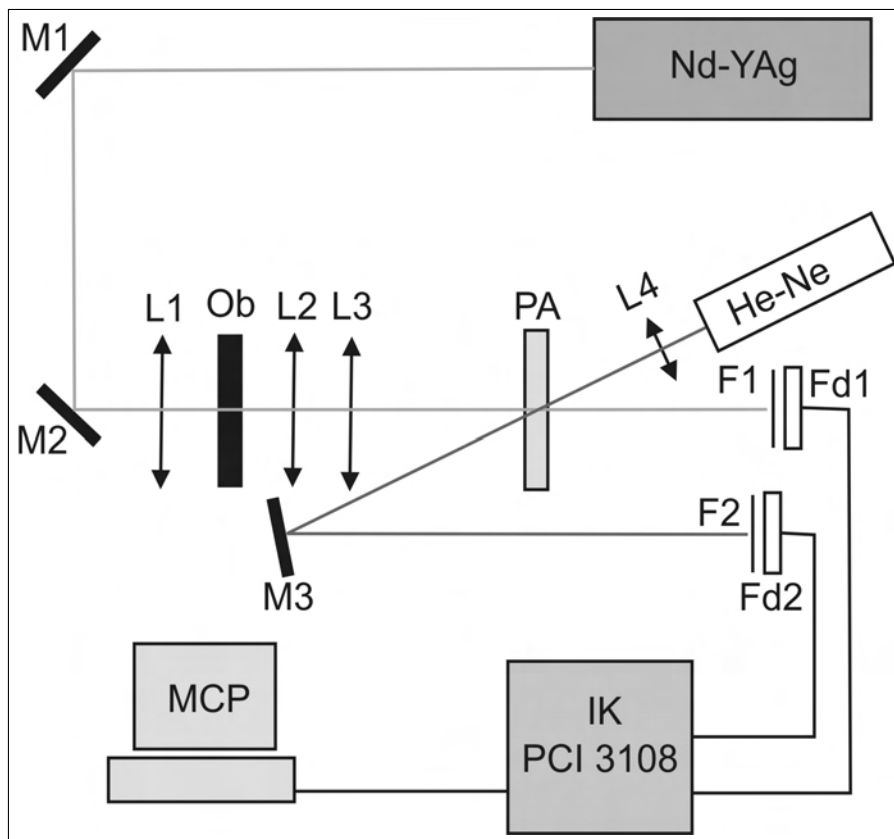


Figura 3.5: Configuração experimental de LT, duplo feixe, onda contínua e modo descasado.

fresada. Os furos passantes da mesa, todos para parafusos M6, tiveram seus filetes de roscas usinados em fresa, com cabeçote rosqueador, alinhado para que o macho rosqueador estivesse à 90° com a superfície da mesa. A incidência do laser de excitação na amostra foi controlada por um obturador de luz da marca Melles Griot, acionado por sinais digitais provenientes da porta de saída digital da placa KPCI 3108.

O laser de prova, após passar pela amostra, é desviado para o fotodiodo que está conectado ao sistema de aquisição de dados. Um diafragma com abertura de 2 mm, foi colocado na frente e junto ao fotodiodo, possibilitando analisar somente o centro do feixe laser. O ângulo de inclinação do laser de prova na amostra é menor do que 2° , em relação ao feixe de excitação.

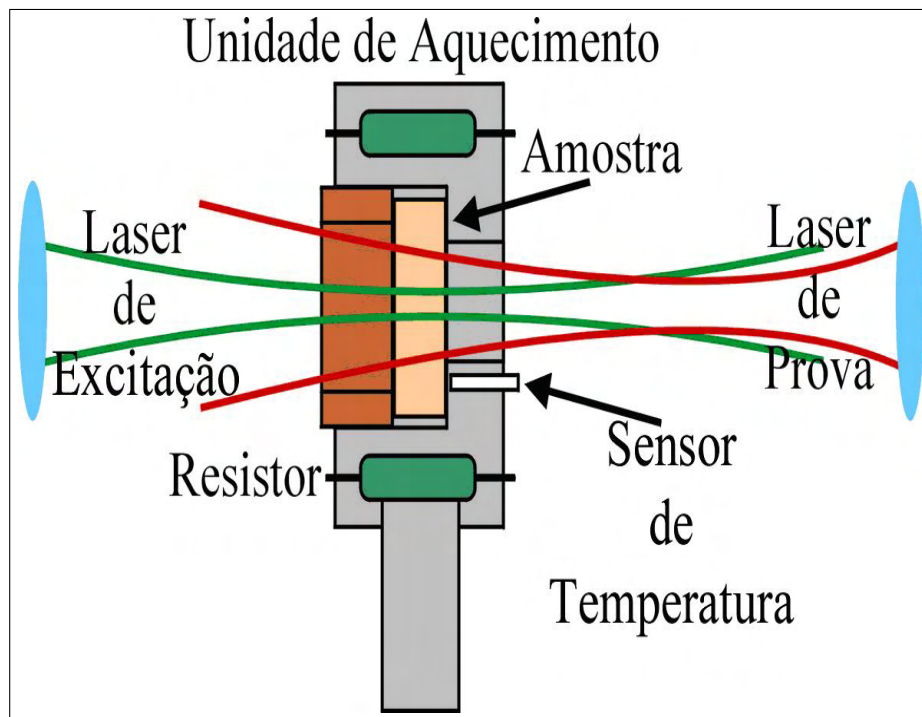


Figura 3.6: Corte transversal da unidade de aquecimento.

Para impedir que a luz ambiente ou do laser de excitação contribuísse para o sinal, um filtro com banda passante em 632,8 nm, foi posicionado na frente do fotodiodo F2.

No Apêndice **H** encontramos os perfis dos lasers de prova e excitação (Fig. (H.1)), os dados geométricos do Espectrometro de LT construído, bem como os valores calculados para m e V . A medida dos perfis e os cálculos pertinentes forneceram $m = 8,73$ e $V = 231,33$. Como ilustração, na Fig. (3.7) mostramos um espectro de vidro de aluminato dopado com 2% de Nd .

Para a realização dos experimentos, as seguintes instruções foram adotadas: a amostra é posicionada na cintura do feixe do laser de excitação e, à distância z_1 da cintura do feixe do laser de prova. Em seguida, através do espelho M3, realiza-se o alinhamento de modo que o centro do feixe do laser de prova passe pelo diafragma, que se encontra na abertura do fotodiodo F2, maximizando-se o sinal no detector. Durante este processo, o feixe do laser de excitação fica interrompido devido a um obturador posicionado

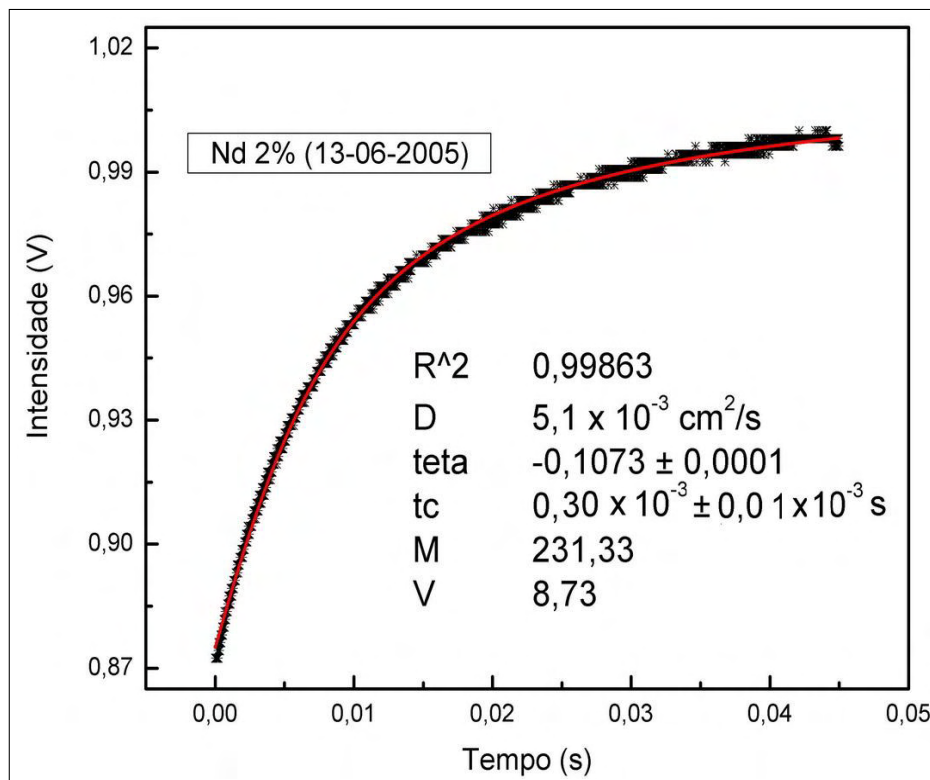


Figura 3.7: Espectro de vidro de aluminato dopado com 2% de *Nd*. A difusividade está em pleno acordo com os dados da literatura (difere em menos que 2%). Apesar do valor de t_c ser da ordem de *micra*, necessitamos de mais de 100 t_c para atingir o regime estacionário.

depois da lente L1. O próximo passo a ser seguido é fazer com que o feixe do laser de excitação passe através da amostra. Para que se obtenha um perfeito alinhamento, a lente L3 é ajustada de modo que o feixe do laser de excitação passe pelo centro do feixe do laser de prova. Nesta fase, duas situações podem ocorrer: se a amostra apresentar um dn/dT negativo, o laser de prova torna-se mais divergente ao passar pela lente térmica da amostra e, portanto, o sinal no fotodiodo F2 diminui; caso contrário, ou seja, para dn/dT positivo, o feixe torna-se mais convergente, aumentando o sinal no detector. Portanto, o processo de alinhamento consiste sempre em minimizar o sinal do laser de prova após passar pela lente térmica quando dn/dT for negativo, ou maximizá-lo, se dn/dT for positivo.

Uma vez obtido o alinhamento, o experimento no modo transiente pode ser realizado automaticamente, com o controle eletrônico do obturador. Ao abri-lo, o sinal gerado no detector é armazenado em função do tempo, deste modo, a curva transiente da lente térmica é transferida para o computador. Um cuidado deve ser tomado para minimizar o possível atraso na geração do sinal, devido à velocidade de abertura do obturador. Isto pode interferir nos valores dos dados do início do transiente, que é a região mais importante para o ajuste dos dados obtidos à função sinal de LT. Para diminuir este efeito⁴ colocamos duas lentes L1 e L2, no caminho do feixe de excitação. A primeira lente converge o feixe para um plano no qual é colocado o obturador. A segunda lente colima o feixe que incidirá na lente que focalizará o feixe na amostra. O obturador pode ser substituído por um "chopper" mecânico, e neste caso podemos realizar vários transientes por segundo, o que permite fazer médias melhorando a relação sinal/ruído.

3.4 Breve introdução teórica

Para o desenvolvimento de um Espectrômetro de Lente Térmica a imposição essencial é o modelo de LT que vamos utilizar. No nosso caso, estamos interessados no modelo de laser de onda contínua (oc), modo descasado e feixes de luz laser quase colineares. Para este sistema, com fotodeteção em campo distante, a expressão que descreve o sinal obtido no centro do feixe, a função sinal de LT, é a Eq. (2.45), ou seja

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] (t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2. \quad (3.1)$$

⁴O tempo de abertura, medido entre o instante que é enviado o comando de abertura e o instante em que o obturador fica totalmente aberto, é aproximadamente 300 μs .

Nesta expressão os parâmetros são definidos como⁵

$$\theta = -\frac{P_e AL (dn/dT)}{\kappa \lambda_p} \quad (3.2a)$$

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D} \quad (3.2b)$$

$$V = z_1/z_{cp} \quad (3.2c)$$

$$m = (\omega_{1p}/\omega_{0e})^2. \quad (3.2d)$$

Podemos observar que θ depende das propriedades termo-ópticas da amostra, enquanto que V e m dependem somente da geometria do espectrômetro; z_1 é a distância da cintura do laser de prova até a cintura do laser de excitação e z_{cp} é o parâmetro confocal, ou intervalo Rayleigh, do laser de prova. O parâmetro z_c , de modo geral, também é a fronteira entre o campo próximo e o campo distante, ou a fronteira que determina o uso da difração de Fresnel ou a difração de Fraunhofer. Na prática, z_c determina a extensão da região onde o laser está focado: podemos dizer que um feixe laser está colimado entre $+z_c$ e $-z_c$, tomando a posição da cintura do laser em pauta como $z = 0$; à esta distância, $2z_c$, é dada a designação de **Profundidade De Foco (PDF)**.

A otimização de um Espectrômetro de LT (ELT) consiste no arranjo apropriado dos elementos ópticos (lentes) que provocam melhor sensibilidade, precisão e exatidão da medida. Normalmente as medidas analíticas de LT encontradas na literatura apresentam o limite de detecção, ou a absorbância mínima detectável, como único parâmetro indicativo da qualidade dos dispositivos construídos. Embora exista um grande conjunto de aplicações onde o limite de detecção deve ser muito baixo, estes equipamentos possuem, em sua imensa maioria, um intervalo dinâmico muito estreito, às vezes menores que uma ordem de grandeza, sem que isto implique na perda do poder analítico do equipamento em relação aos sistemas analisados. Entretanto, as características analíticas, como a inclinação da curva de calibração (ou coeficiente de sensibilidade) e o intervalo dinâmico são de grande im-

⁵Todos os parâmetros utilizados nestas definições foram definidos no capítulo anterior (ver capítulo Espectroscopia de Lente Térmica).

portância, porem é quase total a ausência de estudos sobre a influência dos parâmetros geométricos sobre o tamanho e o intervalo dinâmico do sinal de LT. O propósito deste capítulo é apresentar um processo, ou uma seqüência de métodos, que permita a construção de um ELT de duplo feixe, onda contínua, modo descasado e com os feixes quase paralelos⁶, com parâmetros ajustáveis de tal modo que possamos obter sinais de LT de boa qualidade mesmo quando as amostras sofrem reações fotoquímicas, que ou são, ou podem ser tornadas lentas quando comparadas com t_c .

3.5 Desenvolvimento

O passo inicial é o conhecimento dos parâmetros do laser: o comprimento de onda, a divergência, a distância confocal ou parâmetro de Rayleigh, a posição da cintura, o raio de curvatura da frente de onda e o raio do feixe ou seu tamanho. Estes parâmetros estão relacionados entre si pelo conjunto de Eqs. (A.31), (A.32), (A.33), (A.43) e (A.44), alinhadas a seguir

$$\omega(z) = \omega_0 \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right]^{1/2} \quad \text{Raio do feixe,} \quad (3.3a)$$

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z_c}{z} \right)^2 \right] \quad \text{raio de curvatura,} \quad (3.3b)$$

$$\zeta(z) = \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_c} \right) \quad \text{fase de Guoy,} \quad (3.3c)$$

$$\omega_0 = \left(\frac{\lambda z_c}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{cintura do feixe,} \quad (3.3d)$$

$$z_c = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad \text{distância confocal,} \quad (3.3e)$$

$$\theta_0 = \frac{\lambda}{\pi \omega_0} \quad \text{divergência e} \quad (3.3f)$$

$$2z_c = \frac{2\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad \text{profundidade de foco.} \quad (3.3g)$$

⁶Os feixes ficam no mesmo plano horizontal, mas inclinados entre si de ângulo $\approx 1^\circ$, cruzando-se na amostra, na cintura do feixe de excitação. Esta inclinação permite a separação dos feixes sem utilização de dispositivos ópticos adicionais, tais como, filtros interferenciais, espelhos dicróticos e outros.

Como podemos ver da seção "Medidas dos parâmetros" do Apêndice **A**, dado um laser e seu comprimento de onda, para o total conhecimento de seus parâmetros Gaussianos e seu perfil longitudinal de intensidade, é necessário somente conhecer o raio do feixe em duas posições, z_1 e z_2 , tais que $z_{1,2} \gg z_c$. Como não sabemos onde se encontra a cintura do feixe, local utilizado para definir a origem do eixo z , mostramos, no Apêndice A, seção "Medidas dos parâmetros", como obter todos os parâmetros, inclusive z_1 e z_2 , conhecendo somente $\omega(z_1)$, $\omega(z_2)$ e a diferença $z_2 - z_1$.

Uma vez obtido os parâmetros podemos gerar o perfil longitudinal de intensidade do laser. A etapa seguinte consiste em escolher uma lente convergente de tal forma que m e V tenham valores determinados e as condições de contorno do modelo para a LT sejam satisfeitas. Para tanto devemos estudar que alterações uma lente produz sobre um feixe Gaussiano. Partimos da premissa fundamental que um feixe Gaussiano permanece Gaussiano em cada ponto do sistema, ou seja, uma lente não muda o perfil transversal de um campo óptico. De acordo com Verdeyen[1] as regras de transformação de um feixe Gaussiano por uma lente de distância focal f são

$$\frac{1}{q_{saída}} = \frac{1}{q_{entrada}} - \frac{1}{f} \quad (3.4a)$$

$$q(z_1 + z_2) = q(z_1) + z_2, \quad (3.4b)$$

com $q(z)$, a curvatura complexa, definida por

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - i \frac{\lambda}{\pi \omega^2(z)}. \quad (3.5)$$

Após passar pela lente, o laser muda seus parâmetros de tal modo que eles estão relacionados com aqueles anteriores à lente por

$$\omega_f = \frac{f\lambda}{\pi \omega_l^2} \quad \text{para } z_c \gg f. \quad (3.6)$$

Aqui, ω_f e ω_l são os raios do laser na cintura após a lente, e na lente (imediatamente antes) respectivamente; z_c e f são o parâmetro de Rayleigh do laser sem a lente, e a distância focal da lente. Escrevendo esta mesma

expressão em função do diâmetro do laser, obtemos (\mathcal{D}_f sendo o diâmetro do feixe na cintura após a lente, \mathcal{D}_e sendo o diâmetro do feixe imediatamente antes da lente)

$$\mathcal{D}_f = \frac{4\lambda}{\pi} \frac{f}{\mathcal{D}_e}. \quad (3.7)$$

Para este sistema a profundidade de foco é dada por

$$PDF = \frac{2\pi}{\lambda} \omega_f^2 \quad (3.8)$$

$$= \frac{8\lambda}{\pi} \left(\frac{f}{\mathcal{D}_e} \right)^2. \quad (3.9)$$

Devemos lembrar que o diâmetro do feixe na posição z é dado por $2 \times \omega(z)$. Se conhecemos $\omega'_0 = \omega_f$ e $z_c = PDF/2$, podemos calcular todos os demais parâmetros do laser após ter passado pela lente. Deste modo podemos construir o perfil longitudinal após a lente. Se trocamos a lente de posição, para reconstruirmos o perfil é suficiente recalcularmos o novo tamanho do feixe na entrada da lente e refazermos a seqüência de operações, eliminando desta forma a necessidade de medirmos o perfil do laser a cada alteração geométrica do ELT. Estas medidas podem ser automatizadas, facilitando em muito a vida do pesquisador.

3.6 Projeto do ELT

Evidentemente que, se projetamos o ELT para um determinado conjunto de amostras, devemos impor alguns valores a priori. A sugestão aqui é que a difusividade térmica seja o parâmetro de conduta. O produto da difusividade térmica D pelo t_c , tempo característico da amostra, nos fornece o valor a estabelecer do raio do feixe de excitação ($\omega_{0e}^2 = 4Dt_c$). O intervalo para t_c pode ser ditado pela resolução do sistema digitalizador, ou pelo tempo de resposta do fotodiodo empregado para conversão do feixe laser em voltagem.

Como vamos digitalizar o sinal de LT é necessário sabermos a taxa de conversão, ou o número de amostras por segundo, que o nosso sistema utiliza para converter de sinal analógico para sinal digital. Em nosso caso temos

á disposição uma placa de conversão AD (analógico para digital) capaz de até 10^5 conversões por segundo, dependente do ganho, com precisão de 16 bits, o que dá uma sensibilidade de até décimos de microvolts. Se desejarmos uma curva completa com mil pontos, por exemplo, e que esta curva demore $100 \times t_c$, teremos que digitalizar à uma taxa de 10 pontos por t_c . Daí, uma vez escolhido o intervalo para t_c teremos escolhido o valor de ω_{0e} (raio da cintura do feixe de prova) a ser utilizado. Se conhecemos os parâmetros do nosso feixe laser (ver Apêndice **A**), podemos escolher a lente e a posição dela no feixe (distância à cintura do feixe).

O processo para o estabelecimento do parâmetro m (razão entre as distâncias z_1 e z_c , com z_1 sendo a distância entre as cinturas dos feixes de excitação e prova, ambas após modificações pelas lentes respectivas) segue passos similares. Em princípio devemos estimar o valor de m para em seguida utilizando os processos de transformação de um feixe Gaussiano por lente fina (ver Apêndice **A**), escolher a lente e o posicionamento da mesma para a determinação de V .

O sinal de LT é maximizado usando a relação entre V e m , $V = \sqrt{1 + 2m}$, para que o sinal de LT, Eq. (2.45) tenha máxima excursão quando atinge o regime estacionário ($t \rightarrow \infty$).

Deste modo estabelecemos um conjunto de métodos para uma boa escolha de parâmetros geométricos quando da construção do espectrômetro de LT.

3.7 HPLC: uma introdução

A análise química tem como objetivo separar uma amostra, seja ela sangue, urina ou água de cisterna, em seus componentes individuais para avaliar cada componente livre de interferência. Cromatografia é uma técnica geral que permite separar os componentes individuais de uma mistura. Estes componentes são referidos como "analitos", os compostos químicos de interesse para o analista. A Cromatografia é então acoplada com um sistema de detecção que pode caracterizar cada tipo de analito apropriadamente. A Cromatografia a Líquido de Alto Desempenho, ou HPLC, é um destes métodos. Ela é usada para analisar amostras líquidas ou o líquido extraído de uma amostra.

A base fundamental para o HPLC consiste em passar uma amostra (mistura de analitos) em um solvente de alta pressão (chamado fase móvel) através de um tubo (denominado coluna) envolvido com sorventes (denominada de fase estacionária). À medida que os analitos passam através da coluna eles interagem entre as duas fases, a móvel e a estacionária, em diferentes razões. A diferença entre as razões é devida primariamente às diferentes polaridades para os analitos. Os analitos que tem a menor quantidade de interação com a fase estacionária, ou a máxima quantidade de interação com a fase móvel sairá da coluna, mais rápido. Repetidas interações ao longo do comprimento da coluna efetuam a separação dos analitos. Várias misturas de analitos podem ser analisadas variando as polaridades da fase estacionária e a fase móvel.

Existem hoje no mercado, uma variedade muito grande de colunas, o que ajuda a refinar o método HPLC. A escolha da coluna correta é essencial para a obtenção de bons resultados. Obviamente, a polaridade da fase estacionária pode ser alterada substancialmente. A fase estacionária é tipicamente colada à uma fase suporte, usualmente consistindo de pequenas contas porosas. Os tamanhos dos poros podem ser variados afim de permitir determinados tamanhos de analitos passarem por eles em diferentes razões. Além disto, as dimensões da coluna podem ser variadas para permitir diferentes tamanhos de amostras serem analisados.

Mudanças na polaridade da fase móvel é outra variável que pode afetar a eficiência da separação em HPLC. A polaridade da fase móvel é, geralmente, oposta àquela da fase estacionária. Um sistema capaz de oferecer opção entre muitos solventes permite que a polaridade da fase móvel seja trocada durante o ciclo de medida.

À medida que os analitos saem da coluna, eles podem ser detectados por vários meios. As mudanças do índice de refração, as alterações eletroquímicas, ou as mudanças na absorbância na fase móvel podem indicar a presença de um analito. A quantidade de analito deixando a coluna determinará a intensidade do sinal produzido no detetor. O detetor mede um sinal de pico à medida que cada analito deixa a coluna. Comparando o tempo que o pico levou para aparecer (chamado de tempo de retenção) com os tempos

de retenção para uma mistura de compostos conhecidos, os componentes da amostra desconhecida podem ser identificados. Medindo a intensidade do sinal (a resposta) e comparando-o à resposta de uma quantidade conhecida deste analito particular, a quantidade do analito na mistura é encontrada.

Como foi anunciado na Introdução, o HPLC associado à LT mostrou ser uma eficiente ferramenta de investigação, com um poder de detecção muitas vezes superior (até 200 x) como reportado por Franko e outros[5],[6],[7]. A combinação destas técnicas foi utilizada na determinação de carotenóides em sucos de frutas e em azeite de oliva, permitindo atestar a qualidade e a autenticidade do suco e do óleo, baseado na detecção de pigmentos marcadores e na avaliação de suas concentrações[8][9]. Além disto a LT, em combinação com um sistema de injeção de enzimas, mostrou-se capaz de detectar baixíssimas concentrações de organofosforados e pesticidas em suco de frutas, onde tais componentes tóxicos não poderiam estar presentes[10]. Estas associações devem-se ao fato que o HPLC entrega ao ELT os analitos em tempos diferentes, possibilitando assim que se adquira o sinal de LT específico do componente. A partir desta conjunção de propriedades tentamos montar, pela primeira vez no Brasil e sob a orientação do Dr. Mladen Franko um HPLC-LT. O esquema utilizado na montagem está mostrado na Fig. (3.8).

Para a montagem do sistema HPLC-LT utilizamos como laser de excitação o laser He-Cd de 70 mW da Omnicrome operando em 442 nm. O laser de prova, um laser de He-Ne, fornecendo 5 mW em 632 nm. O sistema cromatográfico HPLC foi acoplado ao sistema ELT através da célula de amostra, e uma coluna C-18 foi usada para obter a separação dos analitos na amostra.

O propósito inicial deste projeto foi trocar e combinar as experiências e conhecimentos com o grupo de Nova Gorica Polytechnic, no intuito de se criar um primeiro contacto com o sistema acoplado. A pretensão futura é ampliar as técnicas analíticas baseadas em LT com a adição do HPLC. Esta junção pode habilitar análises mais sensíveis, acuradas, rápidas e confiáveis, mas ao mesmo tempo menos caras e menos laboriosas para a caracterização de alimentos. Inicialmente o foco será a determinação de autenticidade e adulteração de alimentos. Para efeito de ilustração exibimos na Fig. (3.9) os

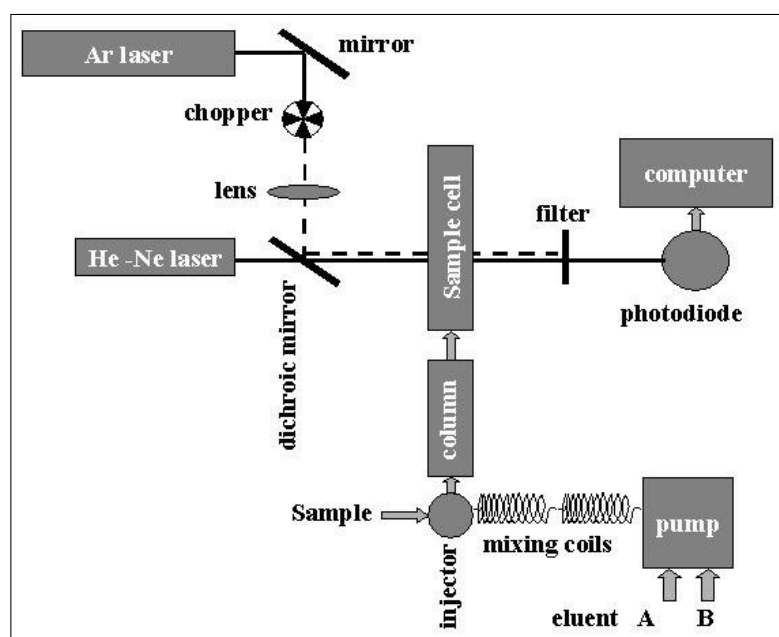


Figura 3.8: Montagem experimental do sistema ELT-HPLC.

espectros, obtidos com o método combinado, para o azeite de dendê, virgem e para o dendê irradiado por 1000 pulsos de luz, provenientes de um laser excimer em 308 nm .

3.8 Conclusão

A partir de um procedimento sistemático, montamos um espectrômetro de LT, com possibilidade de variação de m e V de maneira fácil; apresentamos uma sugestão de avaliação destes parâmetros de forma simplificada e factível, de modo geral, com o propósito de permitir ao ELT uma gama dinâmica maior que uma ordem de grandeza. Foi desenvolvido um programa para microcomputador pessoal, que automatiza o sistema de aquisição e análise de dados e incorporado uma interface (hardware) de aquisição de dados possibilitando o uso do espectrômetro sem a necessidade de utilização de um osciloscópio digital. A grande virtude deste espectrômetro está nas suas dimensões físicas: ele está montado em uma área de $0,90 \times 0,90 \text{ cm}^2$. O laser

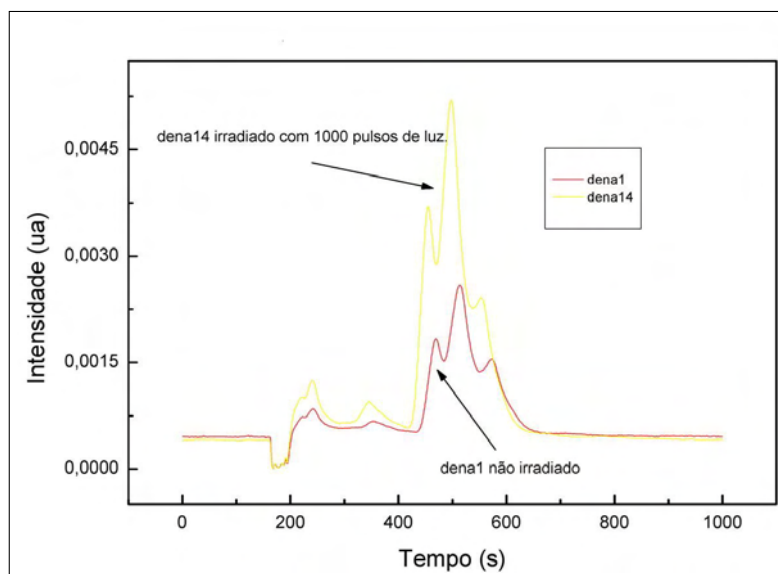


Figura 3.9: Dados TL-HPLC para o óleo de dendê.

de excitação, sendo um laser de $Nd - YAG$ bombeado à diodo, dispensa o uso de refrigeração em grande volume. O sistema todo pode ser colocado no porta malas de um automóvel de médio porte.

Montamos um sistema HPLC-LT para efeitos de protótipo com visão futura para análise de autenticidade e adulteração de alimentos industrializados, óleos vegetais e bebidas. Podemos, em princípio, aplicar esta técnica à determinação das propriedades acima em alimentos tais como sucos de frutas, óleos vegetais, café, etc.. Pretendemos aliar a alta sensibilidade da LT na determinação de quantidades diminutas de compostos marcadores, individualizados pelo HPLC, em amostras complexas, com a informação das propriedades térmicas da amostra, também individualizadas pela separação em analitos, para permitir assim obtermos informação sobre a qualidade dos produtos e a otimização da temperatura de processamento.

Bibliografia

- [1] J. T. Verdeyen, *Laser Electronics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1981, 2nd ed. 1989.
- [2] A. Yariv, *Quantum Electronics*, Wiley, New York, 1967, 3rd ed. 1989, pg 55
- [3] Keigo Iizuka, *Elements of Photonics, Volume I: In Free Space and Special Media*, John Wiley & Sons, Inc, 2002, capítulo 3.
- [4] S. J. Sheldon, L. V. Knight and J. M. Thorne, *Appl. Opt.* **21** (1982) 1663.
- [5] M. Franko, van de P. Bovenkamp and D. Bicanic, *Sci. Appl.*, vol. **718**, (1998) pp. 47-54.
- [6] M. Franko, *5th International Symposium Chromatography & Hyphenated Techniques*, Book of abstracts. Ljubljana: Slovenian Chemical Society, 1998, pp. 73-74.
- [7] M. Franko, *10th International Conference, Rome*, Woodbury, New York: American Institute of Physics, 1999, pp. 629-633.
- [8] M. Franko, S. Luterotti S., van de P. Bovenkamp and D. Bicanic, *5th International Symposium Chromatography & Hyphenated Techniques*, Bled, Slovenia, 1998. Book of abstracts. Slovenian Chemical Society, 1998, p. 148.
- [9] M. Šikovec , D. Bicanic , J. Cozijnsen and M. Franko, *Gordon Research Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena*, New London, New Hampshire, USA, 1999.

- [10] L. Pogačnik, M. Franko, *Biosens. bioelectron.*, **14** (1999) 569-578.

Capítulo 4

Estudo da água pura

A alta transparência da água (absorção $\leq 10^{-4}$) faz com que medidas espectroscópicas convencionais sejam muito difíceis de serem efetuadas. Neste capítulo apresentamos medidas de LT aplicadas ao estudo da dependência na temperatura das propriedades termo-ópticas da água destilada e deionizada. Os experimentos foram efetuados no intervalo de temperatura entre $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando a configuração de LT em modo descasado. Os resultados mostram três regiões anômalas para os coeficientes termo-ópticos em torno de $39\text{ }^{\circ}\text{C}$, $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $59\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estas observações podem contribuir para um melhor entendimento das propriedades físicas e químicas da água.

4.1 Introdução

A água pura, extensivamente estudada no intuito de investigar a dependência na temperatura das suas propriedades termo-ópticas[1, 5], revela uma grande variação nos valores medidos para os parâmetros reportados. Além disto existem vários comportamentos anômalos destas propriedades quando a temperatura da água é variada de temperatura ambiente à cerca de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1, 6]. Estas anomalias podem ser observadas durante medidas de parâmetros físicos tais como densidade, índice de refração, viscosidade, compressibilidade e calor específico[1, 8]. Entretanto, elas são muito fracas, e difíceis de medir

utilizando métodos convencionais. Portanto, considerando a importância crucial da água, não somente para a existência da vida mas também para muitas aplicações tecnológicas, a pesquisa por métodos experimentais para medidas quantitativas e acuradas muito próximas às temperaturas onde as anomalias mencionadas ocorrem é altamente necessária. Como mencionado anteriormente, a alta transparência da água torna as medidas espectroscópicas convencionais muito difíceis para serem empregadas.

A Espectrometria de Lente Térmica (ELT) é uma técnica transiente que tem sido crescentemente utilizada para investigar propriedades termo-ópticas de materiais transparentes[9, 17]. A alta sensibilidade deste método tem permitido medir amostras com coeficiente de absorção óptica tão pequenos quanto 10^{-7}cm^{-1} . A lente térmica é uma técnica remota, o que permite efetuar medidas em amostras colocadas, por exemplo, em um forno. Deste modo os experimentos podem ser efetuados como uma função da temperatura[18, 21]. Nesta técnica a elevação da temperatura na amostra é menor que $10^{-2} \text{ }^\circ\text{C}$, elevação necessária para obter o sinal de LT, permitindo, assim, a determinação fina dos parâmetros experimentais muito próximos à temperatura de interesse.

O objeto deste tópico é aplicar a LT na configuração de modo descasado e resolução temporal, ou transiente, para medir as propriedades termo-ópticas da água destilada e deionizada como função da temperatura. As experiências foram efetuadas no intervalo de temperatura entre $22 \text{ }^\circ\text{C}$ e $70 \text{ }^\circ\text{C}$ [22].

4.2 Experimental

Para este experimento utilizamos um ELT de duplo feixe de onda contínua, modo descasado e resolução temporal. Os parâmetros do espectrômetro foram $m = 8,91$ e $V = 1,74$. Os lasers de excitação e de prova foram respectivamente um laser de Ar^+ , com comprimento de onda de $514,5 \text{ nm}$ com potência variável entre $0,3$ e $1,2 \text{ W}$, modelo Innova 90 fabricado pela Coherent; como laser de prova utilizamos um laser de $\text{He} - \text{Ne}$ em $632,8 \text{ nm}$ fabricado por UniPhase.

Como já vimos anteriormente, o efeito de LT é induzido quando um

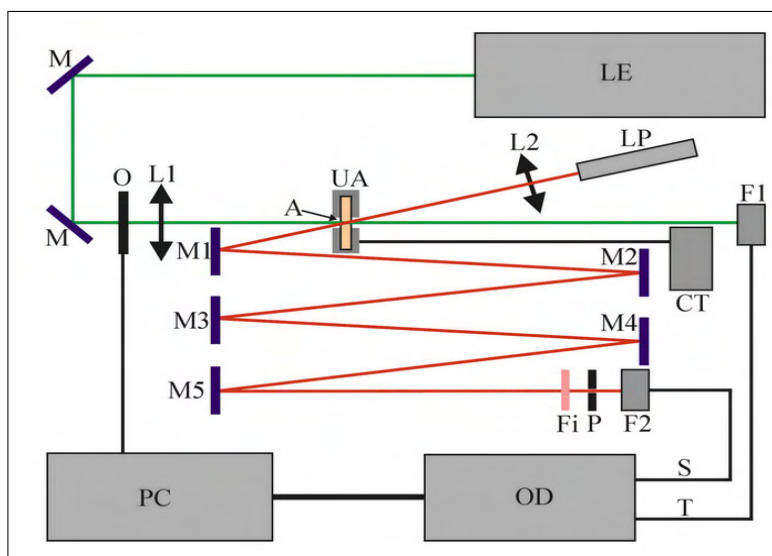


Figura 4.1: Arranjo experimental para espectrometro de LT com varredura em temperatura. Na figura (3.1) temos podemos observar uma representação real deste arranjo.

feixe laser passa através de uma amostra e a energia absorvida é convertida em calor. A consequente mudança no índice de refração, induzida pelo aumento de temperatura, produz um elemento óptico tipo lente na amostra. A propagação do feixe de prova, através desta LT, será afetada provocando um espalhamento ou focalização do feixe. Através da medida da variação da intensidade do centro do feixe, com um detector posicionado no campo distante, as propriedades termo-ópticas da amostra podem ser determinadas. A configuração em modo descasado utiliza dois feixes, com diferentes tamanhos da mancha luminosa ou diferentes "spot sizes", na posição da amostra. Está mostrado no Apêndice E que esta é a configuração mais sensível para medidas de LT. Este arranjo está esquematizado na Fig. (4.1)

Nesta Fig. LE e LP são respectivamente os lasers de excitação e prova; os dispositivos indexados pela letra M são espelhos planos, os indexados por L são lentes convergentes e F1 e F2 são fotodiodos; PC é um microcomputador pessoal; CT é o controlador de temperatura, UA é o porta amostra com elemento aquecedor, Fi é um filtro interferencial de banda estreita centrada

na frequência de operação do laser de prova, O é um obturador e P é um pinhole. S e T referem-se aos sinais de lente térmica e de disparo de varredura do osciloscópio digital OD, respectivamente.

Os feixes dos lasers estão no mesmo plano horizontal, porém levemente inclinados entre si, o que permite utilizar menos dispositivos ópticos na separação dos feixes que chegam ao pinhole.

O sistema inicia uma aquisição sob autorização do PC: o obturador é aberto, o laser de excitação atravessa a amostra e atinge o fotodetector F1; este envia o sinal ao OD que inicia a aquisição do sinal de LT gerado pelo fotodiodo F2. O sinal será adquirido pelo OD durante tempo pré-determinado e o programa, após este tempo, fecha o obturador. O sinal adquirido pelo OD é então transferido para o PC, onde será tratado¹, através de ajuste de curva não linear, para o cálculo dos parâmetros θ e tc . O tratamento teórico do efeito de LT, mostrado no capítulo 2, leva em conta a aberração esférica da LT e também considera a variação total do caminho óptico com a temperatura[11, 14][12]. Assim podemos utilizar a expressão 2.45 para a determinação absoluta das propriedades termo-ópticas da amostra.

As amostras da água (destiladas e deionizadas) usadas no experimento foram colocadas em uma cubeta de quartzo com 1 *cm* de espessura. Após isto, a amostra foi posicionada em um estágio aquecedor (banho térmico modelo MK2000) no qual a temperatura pôde ser variada entre 22°C e 70°C. Os experimentos foram efetuados somente quando a temperatura da amostra estava estabilizada com desvio menor que 0,1°C.

4.3 Resultados e discussões

Na Fig. (4.2) nós apresentamos vários sinais de lente térmica transientes para a água destilada para algumas temperaturas entre 30°C e 70°C, a título de ilustração. Todos os sinais foram observados com a mesma potência e os mesmos parâmetros para o espectrômetro. No caso em especial, $m = 8, 91$,

¹O sinal de LT é ajustado à curva descrita pela equação 2.45, com os parâmetros m e V fixados e θ e tc ajustáveis. Se a curva é normalizada para a unidade, $I(0)$ será sempre unitário.

$$V = 1,74 \text{ e } \omega_e^2 = 53,5 \text{ } \mu\text{m}.$$

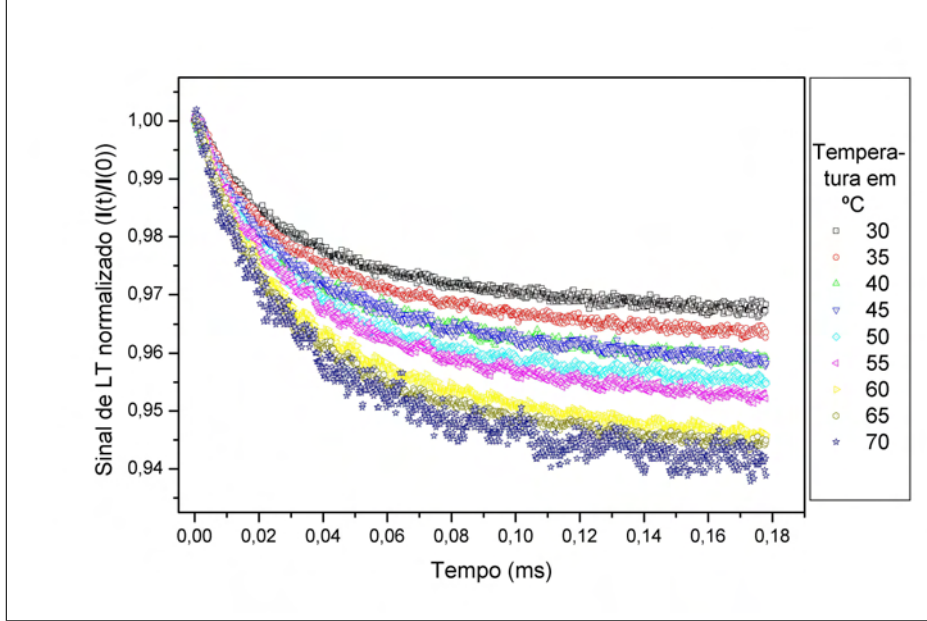


Figura 4.2: Sinal de LT transiente com temperaturas variando de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, em intervalos de $5 \text{ }^\circ\text{C}$. A potência do feixe de excitação na amostra foi 497 mW .

Na Fig. (4.3) mostramos um sinal de LT transiente típico para água destilada em $31 \text{ }^\circ\text{C}$.

A linha sólida corresponde ao ajuste não linear da função sinal de LT, dada pela Eq. (2.45), aos dados experimentais. Neste ajuste os parâmetros θ , I_0 e tc foram ajustados e m e V foram fixados. Os valores ajustados foram $\theta = (0,040 \pm 0,001)$ e $tc = (5,4 \pm 0,2) \text{ ms}$. Usando a definição $tc = (\omega_{0e}^2/4D)$ e sabendo que $\omega_{0e} = (5,35 \pm 0,02) \times 10^{-3} \text{ cm}$, nós obtivemos $D = (1,33 \pm 0,08) \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, para a difusividade térmica. Este valor está em boa concordância com o valor reportado na literatura, para temperatura ambiente, o qual é $1,4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [23].

Deve ser observado que, a despeito do sinal obtido ser da ordem de 4% da intensidade do sinal sem LT, a curva de ajuste produziu um coeficiente de correlação muito bom ($R = 0,999$), mostrando a exatidão do modelo teórico empregado. O baixo nível do sinal de LT ocorre porque a água é um meio

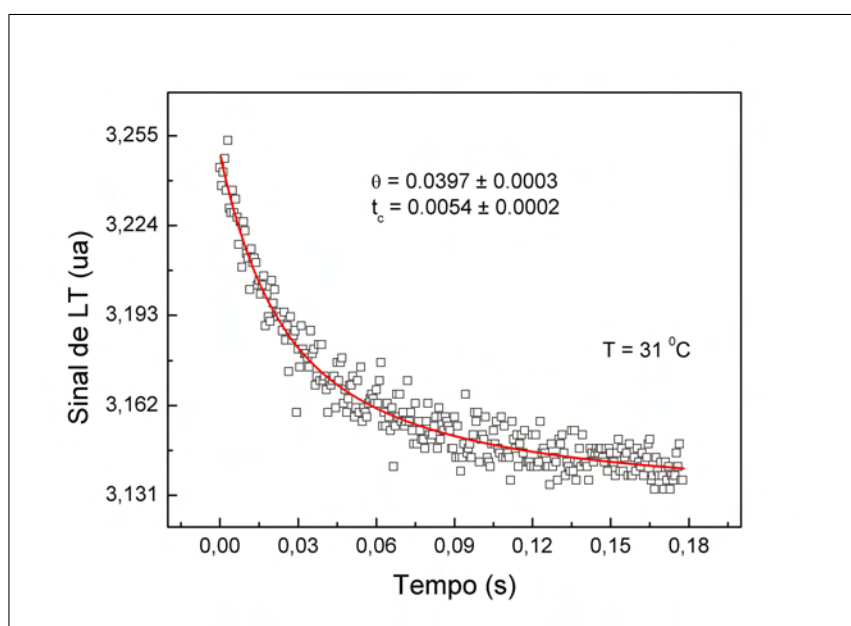


Figura 4.3: Sinal de LT transiente com ajuste de curva. Os parâmetros do espectrômetro são $m = 8,91$ e $V = 1,74$. Neste transiente, a potência do feixe de excitação na amostra também foi 497 mW .

muito pobre para medidas de LT, visto que ela combina baixo coeficiente de absorção com alta condutividade térmica. Isto pode ser visto na equação que define θ , Eq. (2.25), onde a razão A/κ efetua um papel importante na grandeza do sinal de LT. A Fig. (4.4) mostra a distribuição dos valores dos erros residuais obtida subtraindo a curva teórica ajustada dos dados experimentais da Fig. (4.3). O perfil Gaussiano bem definido indica novamente que esta técnica é confiável para medidas quantitativas em água destilada.

Este mesmo procedimento adotado em $31 \text{ }^\circ\text{C}$, foi empregado para efetuar as medidas da LT na água como uma função da temperatura no intervalo entre $22 \text{ }^\circ\text{C}$ e $70 \text{ }^\circ\text{C}$. O limite superior para a excursão da temperatura foi essencialmente ditado pela formação de bolhas na amostra, o que podia induzir espalhamento dos feixes de luz, proibindo deste modo o experimento de LT ser efetuado a contento.

A curva da Fig. (4.5a) exhibe a dependência do parâmetro de LT, θ , com a temperatura para água destilada. A varredura da temperatura foi repetida

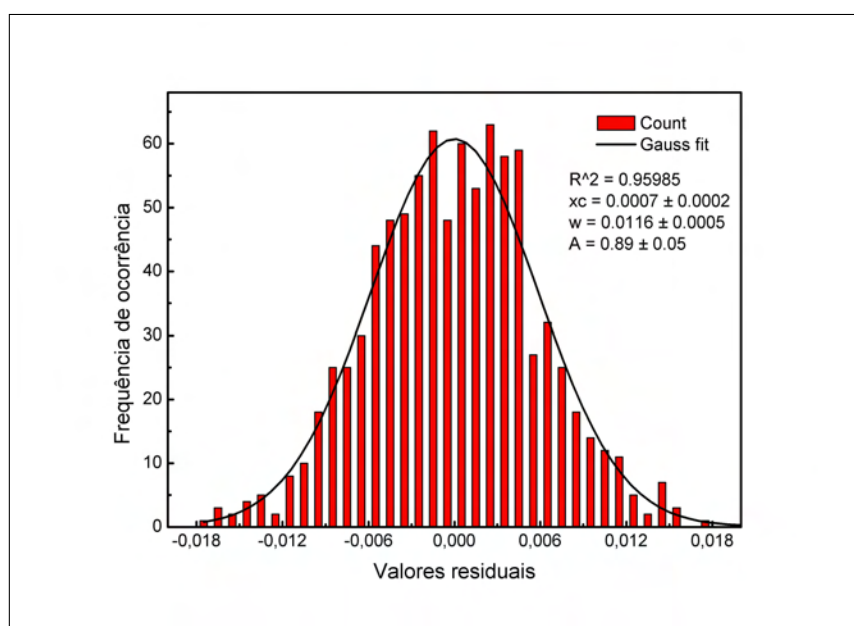


Figura 4.4: Distribuição dos erros residuais. Os parâmetros da curva são definidos como sendo: A a área, w a largura à semi-altura e x_c a coordenada do ponto de máximo. R é o coeficiente de correlação.

três vezes e as barras de erro observadas foram sempre menores que 3%.

No intuito de ser mais perspicaz em relação à dependência da temperatura, como também entender como quão sensíveis são as medidas de LT para análise de água pura, nós efetuamos o melhor ajuste de nossos dados a um conjunto de funções Gaussianas, de tal modo que estes dados pudessem ser representados por uma função contínua diferenciável. Assim fazendo, nós notamos que existem mudanças no perfil da curva θ/P em torno das temperaturas: 39° , $42^\circ C$ e $59^\circ C$.

Para melhor explorarmos esta dependência complexa de θ/P na temperatura, apresentamos na Fig. 4.5b a derivada em relação à temperatura dos dados interpolados correspondentes da Fig. (4.5a). Nós observamos, então, uma forte variação na derivada de θ/P , em relação à temperatura, quando a temperatura atinge as regiões anômalas em 39° , $42^\circ C$ e em $59^\circ C$. Estes resultados mostram que, a despeito da pequena razão sinal/ruído, a LT está apta a exibir pequenas variações das propriedades termo-ópticas na região

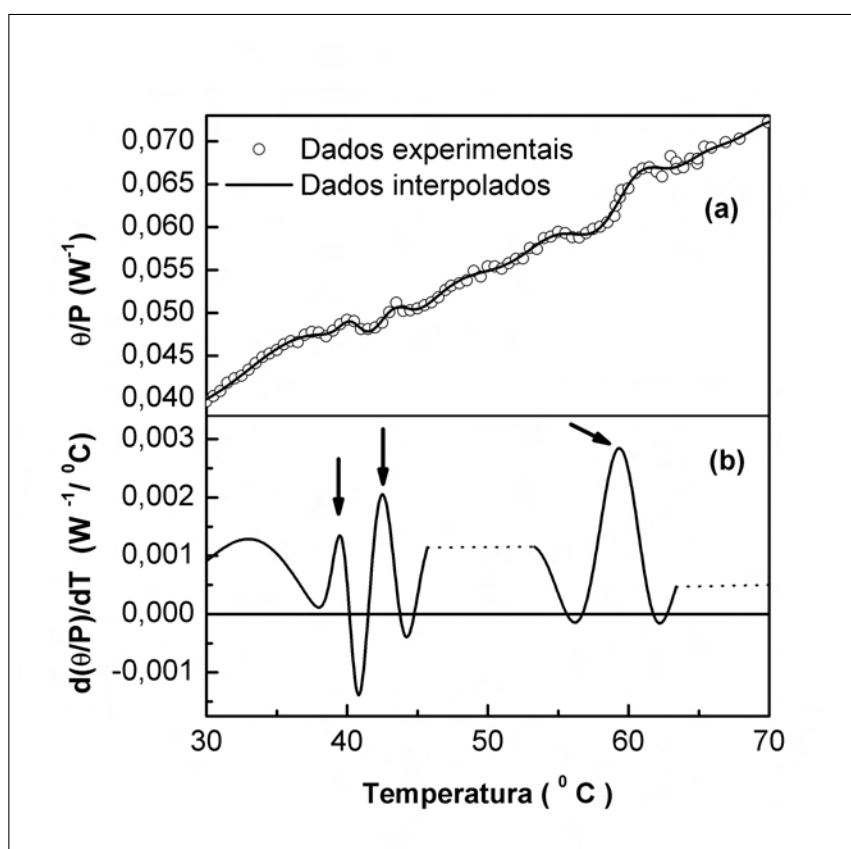


Figura 4.5: a) θ/P em função da temperatura para água destilada; b) derivada em relação à temperatura do sinal de LT $(d\theta/dT)/P$.

anômala. Um ponto importante, que merece atenção especial, é que este resultado apresentado neste trabalho é consistente com os dados publicados obtidos da Espectroscopia Raman[1], de medidas diamagnéticas[2], de calor específico e compressibilidade[3] os quais foram utilizados para a primeira identificação da região de temperatura na qual a água apresenta este comportamento inesperado quando comparada à outros líquidos. Estes trabalhos sugerem que variações significantes no arranjo molecular ou na associação de moléculas de água podem ocorrer nas regiões anômalas mencionadas. Da relação que define o parâmetro θ , equação 2.25, pode ser visto que este parâmetro é relacionado com a condutividade térmica, o coeficiente de absorção óptica e dn/dT . Portanto, complementado com o conhecimento do

índice de refração e da condutividade térmica, a LT com varredura em temperatura pode fornecer o coeficiente de absorção óptica da água em função da temperatura. Uma vantagem adicional da LT com varredura em temperatura origina-se do fato que a LT pode ser efetuada com razão e modo adequados de aquecimento a escolher: pode-se variar a temperatura em degraus, com o passo desejado, ou pode-se variar a temperatura continuamente com a taxa desejada fazendo-se a aquisição em tempos determinados. Em ambos os casos consegue-se uma determinação fina dos parâmetros experimentais muito próximos da temperatura de interesse.

4.4 Conclusão

Os resultados mostram que a LT é um método sensível para investigar as propriedades termo-ópticas da água destilada e deionizada como função da temperatura. As propriedades termo-ópticas mostraram três regiões anômalas que foram bem definidas pelos dados experimentais. Estas observações podem contribuir para um melhor entendimento das propriedades físicas e químicas da água.

Bibliografia

- [1] A.P. Wills, G.F. Boeker, *Phys. Rev.* **46**, (1934) 97.
- [2] G. Abbate, U. Bernini, E. Ragozzino, F. Somma, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **11**, (1978) 1167.
- [3] Y. Zheng, J.A. Roberts, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, (1996) 886.
- [4] I. Thormahlen, J. Straub, U. Grigull, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, (1985) 933.
- [5] H. Eisenberg, *J. Chem. Phys.* **43**, (1965) 3887.
- [6] H. E. Stanley, *MRS Bulletin*, **24**, (1999) 22.
- [7] M. Franko, C.D. Tran, *Chem. Phys. Lett.* **158**, (1989) 31.
- [8] S.M. Colcombe, R.D. Snook, *Anal. Chim. Acta*, **29**, (1999) 155.
- [9] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto and J. R. Whinnery, *J. Appl. Phys.* **36**, (1965) 3.
- [10] J. Stone, *J. Opt. Soc. Of Am.* **62**, (1972) 327
- [11] M.L. Baesso, J. Shen and R.D. Snook, *J. Appl. Phys.*, **75**, (1994) 3732.
- [12] J. Shen M. L. Baesso, R. D. Snook, *J. Appl. Phys* **75**, (1994) 3738.
- [13] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, T. Catunda, E. Pecoraro, L. A. O. Nunes, J. A. Sampaio and S. Gama, *Phys. Rev. B* **57**, (1998) 10545.

- [14] S. M. Lima, A. A. Andrade, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, T. Catunda, M. L. Baesso, *Appl. Phys. Lett.* **78**, (2001) 3220.
- [15] A. Marcano, C. Loper, N. Melikechi, *Appl. Phys. Lett.* **78**, (2001) 3415.
- [16] M. L. Baesso, J. Shen and R. D. Snook, *Chem. Phys. Letters* **197**, (1992) 255.
- [17] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, T. Catunda, J. A. Sampaio and S. Gama, *J. Non-Cryst. Solids* **219**, (1997).
- [18] J.H. Rohling, A.M.F. Caldeira, J.R.D. Pereira, A.N. Medina, A.C. Bento, M.L. Baesso, L.C.M. Miranda, *J. Appl. Phys.* **89**, (2001) 2220.
- [19] J.H. Rohling, A.N. Medina, A.C. Bento, J.R.D. Pereira, M.L. Baesso, L.C.M. Miranda, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, (2001) 407.
- [20] S.M. Lima, T. Catunda, R. Lebullenger, A.C. Hernandez, M.L. Baesso, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, *Phys. Rev. B*, **60**, (1999) 15173.
- [21] J.H. Rohling, J. Mura, A.N. Medina, A.J. Palangana, A.C. Bento, J.R.D. Pereira, M.L. Baesso, L.C.M. Miranda, *Braz. J. Phys.* **32(2B)**, (2002) 575.
- [22] P. R. B. Pedreira, L. Hirsch, J. R. D. Pereira, A. N. Medina, A. C. Bento e M. L. Baesso, *Rev. Scientif. Instrum.* **74** (2003) 808.
- [23] R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC, Boca Raton, FL, 67 th edition, 1986-1987).

Capítulo 5

ELT em concentrações variáveis

Investigação da espécie Cr(VI) em água, utilizando ELT de duplo feixe em modo descasado e resolvida no tempo, exibiu comportamento anormal dos transientes. Este desvio de comportamento foi atribuído à uma reação fotoquímica induzida pelo laser de excitação. Com o propósito de melhor entendermos este fenômeno, o modelo teórico existente para a LT foi generalizado de modo a levar em conta a dependência da absorbância da amostra com o tempo, devido às mudanças na concentração resultantes da reação fotoquímica e da difusão da espécie absorvedora. O procedimento adotado demonstra a utilidade do método de LT resolvida no tempo para o estudo de reações fotoquímicas sob a presença de difusão de espécies absorventes, com a vantagem de podermos monitorar o processo de forma quantitativa e com resolução temporal de poucos milisegundos.

5.1 Introdução

A LT é um poderoso método de medidas de baixa absorbância, como demonstrado por Harris e Dovichi[1], ou por Franko e Tran[2]. Neste método um feixe de laser TEM_{00} focado em um pequeno volume da amostra¹ produz um

¹O volume da amostra preenchido pelo laser é geralmente da ordem de décimo de mm de raio, ou seja volumes de milésimos de cm^3 , enquanto que a amostra ocupa volumes da ordem de cm^3 .

gradiente de temperatura, com um perfil muito semelhante ao da distribuição de energia no feixe do laser, devido à processos de relaxação não radiativa da energia absorvida do laser. Quando o laser, com a distribuição cilíndricamente simétrica da intensidade, é usado para excitar uma amostra o calor gerado é mais intenso no centro e se distribui com um perfil semelhante ao do feixe laser. Como consequência um elemento tipo lente é criado na amostra, o que nos permite obter informações a respeito da absorbância da amostra, mesmo em absorções ópticas tão baixas quanto $10^{-7}cm^{-1}$ [1][2]. Tendo estes fatos em vista é de se esperar que o método possa ser utilizado em medidas de reações químicas rápidas ($\lesssim ms$) nas quais ou os reagentes ou os produtos, ou ambos, tenham baixa absorção óptica ($\leq 10^{-4}cm^{-1}$). Entretanto os modelos teóricos existentes para a LT, parabólico e aberrante em modo casado ou não[3][4][5][6], são todos baseados em concentrações constantes no tempo, impedindo-os deste modo de descrever a formação de LT quando a amostra sofre uma reação química. Em suma, podemos utilizar estes modelos de LT somente para estudos cinéticos de razões de reações suficientemente lentas, isto é, quando as concentrações das espécies podem ser consideradas constantes durante o intervalo de tempo de formação da LT até atingir o estado estacionário.

Em 1991 M. Franko e C. Tran[7] propuseram uma extensão aos modelos teóricos parabólico e aberrante, este em modo casado em regime pulsado (modelo do Sheldon[4]), para concentrações que variam com o tempo de uma maneira particular: a espécie absorvente, responsável pela formação da LT, é consumida durante a formação da LT até a sua completa extinção no interior do volume responsável por esta formação. Este modelo teórico permite modelar a LT na presença de reações químicas rápidas.

A Fig. (5.1) mostra transientes de LT na amostra de água com concentração inicial de $12 \mu g.L^{-1}$ de $Cr(VI)$ obtidos para as potências do laser de excitação² de 100 e 300 mW .

Observa-se que, ao aumentar a potência do laser as curvas dos transientes

²O laser de Ar^+ , Coherent modelo Innova 90 Plus, foi empregado como fonte de excitação (LE) com $\lambda_E = 514,5 nm$. O laser de prova (LP) foi um laser de $He - Ne$, Uniphase em $\lambda = 632,8 nm$. A potência do laser de prova foi reduzida, através de filtro de densidade neutra, para aproximadamente 0,5 mW .

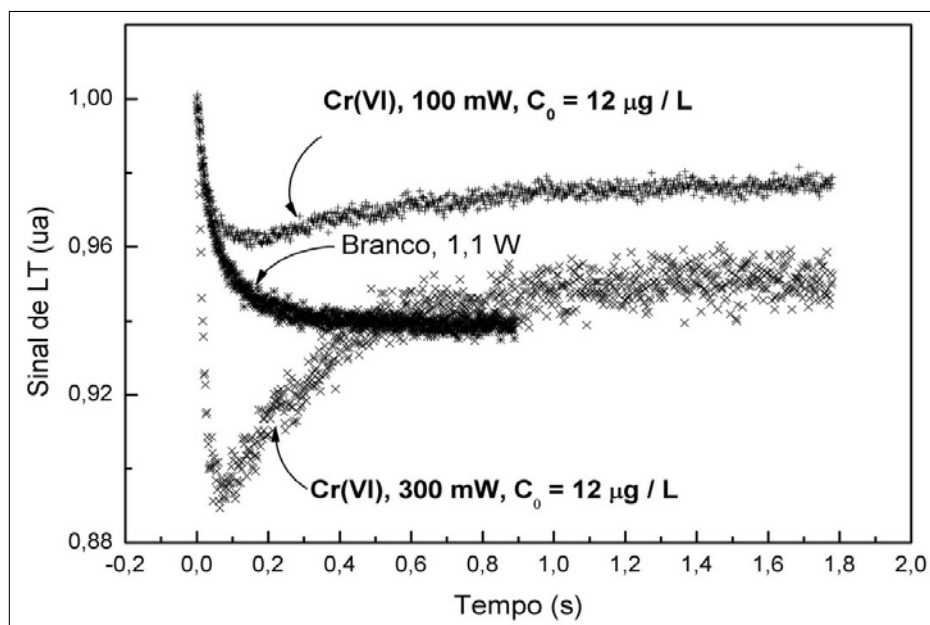


Figura 5.1: Transientes de LT da amostra branca e da amostra dopada com concentração inicial de $12 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ para duas potências do laser de excitação, 100 e 300 mW .

foram sendo modificadas até apresentarem um mínimo em torno de 60 ms ; em seguida as referidas curvas invertem suas tendências de queda apresentando formatos de vale durante a continuação da formação da LT. A forma convencional do sinal de LT é semelhante àquela ilustrada na mesma figura para a amostra branca³, potência do laser de excitação de 1100 mW , em que reflete a taxa de conversão e difusão do calor da amostra após o início da incidência do laser. Quando gerando LT's em amostras dopadas com $Cr(VI)$ verificamos que ao aumentarmos a potência do laser de excitação a "anormalidade" torna-se mais evidente. Os experimentos foram repetidos várias vezes, para uma configuração determinada do Espectrômetro de Lente Térmica (ELT) e uma vez mais com o mesmo ELT com outra configuração geométrica⁴, e em todas as séries de medidas o efeito foi observado. Neste

³Por amostra branca queremos dizer a amostra com a mesma quantidade de reagente adicionados, porém sem o cromo.

⁴Na primeira configuração $m = 16,30$ e $V = 2,51$. Na segunda configuração, $m = 17,19$ e $V = 2,46$.

capítulo mostraremos alguns resultados obtidos com ambas as configurações do ELT.

Neste nosso trabalho procuramos explicar este efeito, mostrando que ele é decorrente de reação química rápida acompanhada de difusão de massa, no volume iluminado pelo laser de excitação. Aplicando esta idéia, a partir do trabalho de Franko et al[7], ao modelo teórico aberrante para LT em modo descasado, em regime transiente, na presença de reações químicas e adicionando a difusão de massa chegamos à expressão do sinal de LT adequada ao processo. Deste modo, além de consumo da espécie absorvente por reações químicas, teremos a reposição da espécie absorvente por mecanismos de difusão de massa simultaneamente. As dificuldades matemáticas de se encontrar soluções fechadas com funções matemáticas simples, que permitam ajustes dos dados experimentais à estas funções, nos levaram a adotar um processo empírico, justificado pelo sucesso da simulação com o modelo mais simples (modelo parabólico). Por motivos de clareza, apresentaremos o trabalho em etapas: desenvolveremos a nossa generalização ao modelo parabólico, em forma exata e em forma aproximada; através de simulações estabeleceremos parâmetros de aplicabilidade do processo; por fim, aplicaremos a aproximação ao modelo teórico de LT aberrante em modo descasado em regime transiente, usando como justificativa para a aproximação o sucesso do modelo parabólico e apresentaremos resultados experimentais que confirmam a aplicabilidade deste modelo.

5.2 Preparação das amostras

Utilizamos água purificada por um sistema Milli-Q (Millipore) para a preparação das amostras e soluções padrões. Toda a química utilizada foi em grau de reagente analítico. A solução de estoque do cromo hexavalente (1000 mg.L^{-1}) foi preparada dissolvendo 2,8280 g de $K_2Cr_2O_7$ em 1,0 L de água. Soluções de $Cr(VI)$ para a preparação das curvas de calibração no intervalo entre 0,2 e 15 ppb ($\mu\text{g.L}^{-1}$) de $Cr(VI)$ foram obtidas por diluição apropriada da solução de estoque. A solução de DPC (1%) foi preparada por dissolução do reagente 1,2-difenilcarbazida em acetona. As amostras foram

preparadas pipetando as alíquotas apropriadas da solução de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cr(VI) para frascos volumétricos de 25 mL , adicionando $0,150 \text{ mL}$ de H_2SO_4 e $0,250 \text{ mL}$ de reagente DPC, e diluindo para 25 mL , com água destilada e deionizada. As amostras foram medidas após 25 min para permitir o completo desenvolvimento da cor. Os complexos Cr-DPC são conhecidos por exibirem uma absorção óptica em torno de 540 nm , conforme mostra a Fig. (5.2). Esta banda de absorção é essencial para explicar o comportamento anormal dos transientes mostrados na Fig. (5.1). Nossa hipótese é de que a energia do laser de excitação é suficiente para induzir mudanças na forma dos complexos Cr-DPC que deixariam de absorver em 514 nm diminuindo, conseqüentemente, a intensidade do sinal. De modo a assegurar a contribuição real do Cr-DPC para o efeito de LT, nós efetuamos comparações com a solução "branca".

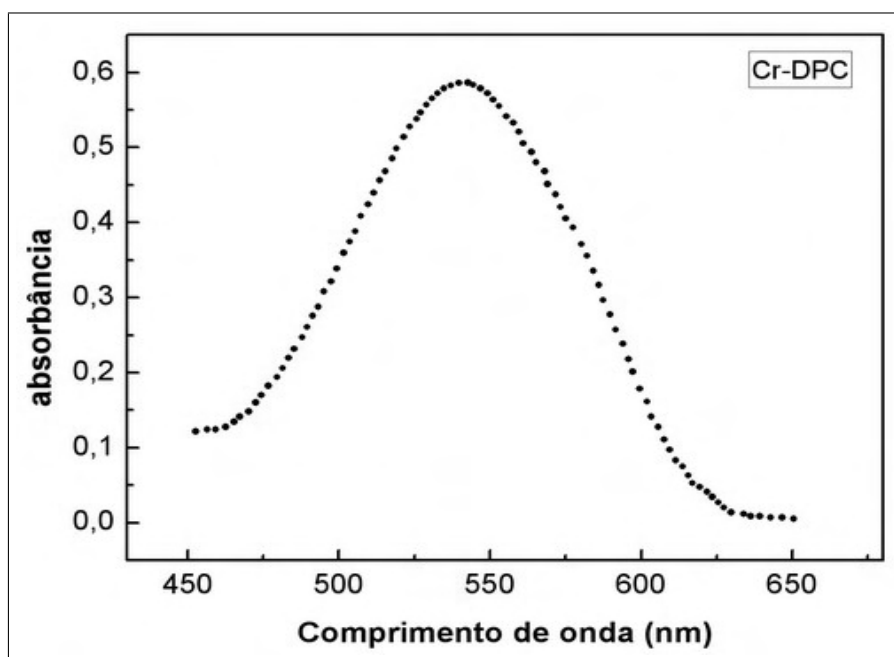


Figura 5.2: Espectro de absorção do Cr-DPC.

5.3 Modelo parabólico

5.3.1 Teoria de formação da LT

A base para o modelo parabólico é o estudo original da LT efetuado por Gordon et al[8], seguido pelo trabalho de Hu e Whinnery[9]. Neste método, é utilizado um modelo geométrico para calcular o ângulo de divergência de um raio passando por uma amostra com uma perturbação do índice de refração radialmente simétrica utilizando a equação do eikonal. A aproximação recebeu o nome de "modelo parabólico" devido ao truncamento da expansão em série do índice de refração. O método apresentado a seguir segue aquele utilizado por Whinnery et al[10]. Vamos aqui repetir um pequeno trecho do Capítulo 2 para facilitar a leitura.

O efeito de aquecimento por absorção de energia é primariamente produzir mudanças na densidade das moléculas, em líquidos polares e/ou não polares, que contribuem para a polarização. Representamos a situação física em que calor está sendo continuamente gerado pela quantidade $f(r) = Q(r)/(\rho c)$. Nesta expressão, ρ é a densidade, em g/cm^3 , e c_p o calor específico, em $(J/(g.K))$. $Q(x)$ é a distribuição de calor por unidade de volume. Esta função $f(r)$ representa a variação da temperatura imposta pela fonte externa por unidade de tempo. O calor gerado pela absorção de energia do feixe laser (no limite de baixa absorvidade, ou seja para $A \ll 10^{-4} cm^{-1}$), por unidade de comprimento e unidade de tempo entre r e $r + dr$, em um meio com coeficiente de absorção óptica A , é dado pela lei de Beer e a variação da intensidade da luz do laser, $I(r)$, quando ela atravessa a amostra (como descrito na seção 2.3) pode ser escrita como (os índices e e s referem-se à entrada e saída, respectivamente)

$$\Delta I(r) = I_e(r) - I_s(r) \approx I_e(r)AL. \quad (5.1)$$

Assim, a distribuição do calor por unidade de volume é dado por

$$Q(r) = \frac{\Delta I(r)}{L} = I_e(r)A, \quad (5.2)$$

e para um feixe Gaussiano (feixe de excitação), a intensidade de entrada $I_e(r)$ é

$$I_e(r, z) = \frac{2P}{\pi\omega(z)^2} \exp\left(-2r^2/\omega(z)^2\right), \quad (5.3)$$

onde P é a potência total do feixe laser; $\omega(z)$ é o raio deste feixe de excitação na posição z . Assim,

$$Q(r) dr = \frac{2AP}{\pi\omega(z)^2} \exp\left(-2\frac{r^2}{\omega(z)^2}\right) 2\pi r dr. \quad (5.4)$$

A equação de difusão do calor e as condições de contorno sendo

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

$$\Delta T(r, 0) = 0,$$

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

com c , ρ e κ como calor específico ($J.g^{-1}.K^{-1}$), densidade ($g.cm^{-3}$) e condutividade térmica ($J.s^{-1}.cm^{-1}.K^{-1}$) da amostra, respectivamente. $\Delta T(r, t)$ é a variação de temperatura da amostra. A solução desta equação diferencial é,

$$\Delta T(r, t) = \int_0^\infty \int_0^t Q(r') G(r, r', t, t') dt' dr', \quad (5.5)$$

com $G(r, r', t, t')$ como a função de Green para o problema, e descrita por

$$G(r, r', t, t') = \frac{1}{4\pi k t'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4D(t-t')}\right) I_0\left(\frac{r r'}{2D(t-t')}\right). \quad (5.6)$$

Combinando as Eqs. (5.4), (5.6) e (5.5) temos a distribuição espacial e temporal da variação da temperatura dada por

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e}{\pi c_p \rho \omega_e^2} \int_0^t \frac{A}{1 + 2(t-t')/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1 + 2(t-t')/t_c}\right) dt', \quad (5.7)$$

onde $t_c = \omega_e^2/4D$ é a constante de tempo térmica característica da amostra e $\omega_e = \omega(z_1)$, sendo z_1 a posição da amostra no eixo z , ou a distância da cintura do laser à amostra. A dedução desta expressão trata o calor, produzido pela absorção da energia do feixe de excitação, como uma fonte cilíndrica de calor com distribuição radial Gaussiana, com o eixo ao longo do eixo z , e a amostra como um meio infinito em relação ao raio do feixe de excitação.

O fato mais importante do exposto acima, para o qual queremos chamar a atenção, é que o cálculo desta função propagação $G(r, r', t, t')$ é independente do termo de fonte, isto é, é independente da quantidade de calor gerado dentro da amostra iluminada. Portanto, podemos usar esta mesma função propagação para os casos em que a concentração da espécie absorvente da amostra sofra variações durante o processo de iluminação. A alteração necessária é a introdução da dependência da absorbância com a concentração no cálculo da variação da temperatura, quando a concentração da espécie absorvente não for constante.

Supondo que somente um reagente está presente, e fazendo as substituições $A \rightarrow A_b + C(t') \cdot \varepsilon$, onde A_b é o coeficiente de absorção óptica do branco (cm^{-1}), ε é o coeficiente de absorção molar ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) da espécie absorvente, $C(t')$ é a concentração da espécie absorvente dependente do tempo ($mol \cdot L^{-1}$), ω_0 é o raio do feixe laser na amostra, t' é o instante no qual o calor é gerado, t é o tempo de observação do efeito (desde o instante inicial até t) e t_c é o tempo característico da amostra, ou o tempo de resposta da amostra à geração do calor no meio, obtemos a expressão de variação da temperatura para concentrações dependentes do tempo:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e}{\pi\omega_e^2 c_p \rho} \int_0^t dt' \frac{[A_b + \varepsilon C(t')] \exp\left[-\frac{(2r^2/\omega_e^2)}{(1+2(t-t')/t_c)}\right]}{1 + 2(t-t')/t_c} dt'. \quad (5.8)$$

Com o propósito de calcularmos a intensidade no centro do feixe laser no campo distante, seguimos o método sugerido primeiramente por Gordon et al[8], o qual utiliza princípios de óptica geométrica (ver Born e Wolf[13]) e mais tarde aperfeiçoado por Whinnery[10]. Neste método é utilizada a

distância focal da LT, dada por (Eq. (F.49), Apêndice D),

$$F(t) = - \left[L \left(\frac{dn}{dT} \right) \left(\frac{\partial^2 \Delta T}{\partial r^2} \right)_{r=0} \right]^{-1}. \quad (5.9)$$

A variação relativa da intensidade no centro do feixe de prova, para uma LT fraca, pode ser aproximada por (ver Eq. (F.35), Apêndice F)

$$\frac{\Delta I(t)}{I(0)} = -2 \left[\frac{z_1}{F(t)} \right]. \quad (5.10)$$

Neste caso, $\Delta I(t)/I(0) = [I(0) - I(t)]/I(0)$, e a expressão para $F(t)$ é dada por

$$\frac{1}{F[t]} = \left[\frac{8PL (dn/dT)}{\pi \omega_e^4 \rho c_p} \int_0^t \frac{A(C) dt'}{(1 + 2(t-t')/t_c)^2} \right]. \quad (5.11)$$

Se a concentração é invariável no tempo ($A(C) = A$), chegamos ao sinal de LT no centro do feixe no fotodiodo $I(t)$,

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{4\theta}{t_c} \int_0^t \frac{dt'}{[1 + 2(t-t')/t_c]^2} \right]. \quad (5.12)$$

onde usamos a relação

$$\theta = - \frac{APL (dn/dT)}{\lambda \kappa}, \quad (5.13a)$$

posto que

$$\omega_e^2 = \omega_0^2 \left(1 + \frac{z_1^2}{z_c^2} \right), \quad (5.14)$$

e a condição de máximo sinal de LT é

$$z_1 = z_c = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda}. \quad (5.15)$$

Se o coeficiente de absorção óptica A , aparecendo na Eq. (5.11), é dependente da concentração $C(t)$ da espécie absorvente, $A(C)$ deve ser escrito como

$$A(C) = A_b + \varepsilon C(t) \quad (5.16)$$

A dependência da concentração dos reagentes e produtos nas reações químicas é regida pela lei de razão e pela constante razão de reação k_r (s^{-1}).

Quando somente um reagente está presente esta lei é expressa como

$$-\frac{dC(t)}{dt} = k_r C(t)^n. \quad (5.17)$$

Nesta equação $C(t)$ é a concentração do reagente (dado em $g.L^{-1}$) e n é a ordem da reação. No nosso caso estudaremos somente reações de primeira ordem; o raciocínio é o mesmo para as demais ordens. No caso de reações de primeira ordem

$$C(t) = C_0 \exp(-k_r t), \quad (5.18)$$

sendo C_0 a concentração no tempo $t = 0$. A dependência do coeficiente de absorção óptica deve ser incluído na integração da Eq.(5.11), fornecendo a expressão

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{4\theta_b}{t_c} \int_0^t \frac{dt'}{(1 + 2(t-t')/t_c)^2} \right\} - I(0) \frac{4\theta'}{t_c} \int_0^t \frac{C_0 \exp(-k_r t') dt'}{(1 + 2(t-t')/t_c)^2}. \quad (5.19)$$

Para tanto, usamos as constantes θ' e θ_b , definidas por

$$\theta' = -\frac{P(dn/dT)\varepsilon L}{\lambda\kappa}, \quad (5.20)$$

$$\theta_b = -\frac{P(dn/dT)A_b L}{\lambda\kappa}, \quad (5.21)$$

e também a relação $z_1 = \pm z_c$ (ver Apêndice **F**), juntamente com a definição

$$\theta(t) = \theta_b + \theta' C_0 \exp(-k_r t). \quad (5.22)$$

Se o solvente é escolhido criteriosamente (gera sinal de LT muito pequeno ou nulo), a primeira integral na Eq. (5.19) poderá ser desprezível comparada com a segunda. Assim, desprezando a primeira integral na Eq. (5.19), a intensidade no centro do feixe de prova no fotodiodo torna-se

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{4\theta'}{t_c} \int_0^t \frac{C_0 \exp(-k_r t') dt'}{[1 + 2(t-t')/t_c]^2} \right\}. \quad (5.23)$$

Resolvendo esta integral obtemos a expressão para o sinal de LT no centro do fotodiodo⁵,

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta' C_0}{2t/t_c + 1} - 2\theta' C_0 \exp(-k_r t) \right] + I(0) C_0 \theta' k_r t_c \exp \left[-\frac{1}{2} k_r (2t + t_c) \right] \times \quad (5.24)$$

$$\left[\text{Ei} \left(\frac{kt_c}{2} \right) - \text{Ei} \left(\frac{1}{2} k (2t + t_c) \right) \right]. \quad (5.25)$$

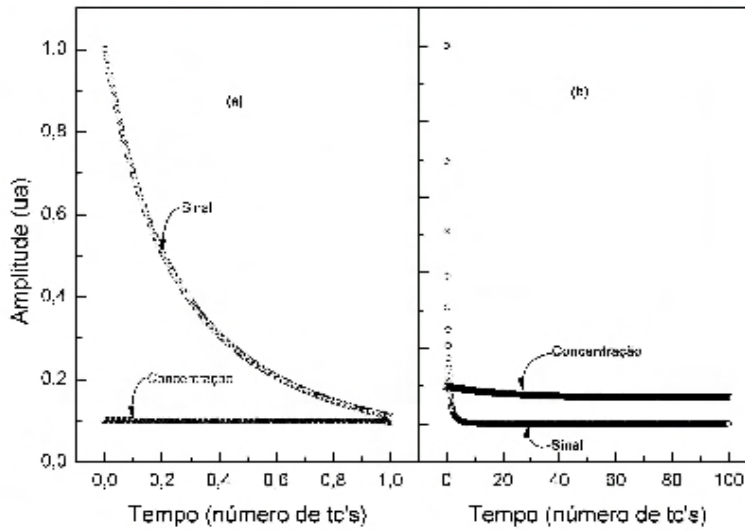


Figura 5.3: Curvas mostrando a variação relativa das funções que compõem o integrando da Eq. (5.23). No gráfico **a** a duração de observação um t_c . No gráfico **b** a duração é de $100.t'_c s$. Os parâmetros das curvas são $C_0 = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $C_e = 2.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, $k_r = 8 \text{ s}^{-1}$, $t_c = 0,005 \text{ s}$ e $\theta = 0,1$

A Eq. (5.25) é o resultado exato para o sinal de LT com concentração dependente do tempo. Se observarmos a integral dada pela Eq. (5.23) veremos que podemos dividir o integrando em duas partes: a função concentração

⁵Ei (z) é a função integral exponencial definida por

$$\text{Ei}(z) = - \int_{-z}^{\infty} \frac{\exp(-t)}{t} dt,$$

onde o valor principal da integral é tomado.

$(4\theta'/t_c) C_0 \exp(-k_r t)$, e a função sinal $1/(1 + 2t'/t_c)^2$. Como as curvas Fig. (??a e ??b) indicam claramente, a concentração é essencialmente constante se comparada à função sinal no intervalo entre 0 e $100 t_c$, para os parâmetros escolhidos ($C_0 = 2 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, $C_e = 2 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$, $k_r = 8 \text{ s}^{-1}$, $t_c = 0,005 \text{ s}$ e $\theta = 0,5 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1}$). Por volta de $100 t_c$ a LT se encaminha assintoticamente para o estado estacionário, com ambas as funções do integrando tornando-se essencialmente constantes. Logo, $A(C)$ pode ser considerada não variar significativamente quando comparada à variação do sinal de LT entre 0 e t , o que nos permite sacar $C(t)$ do integrando.

Se assim procedermos encontraremos a seguinte expressão aproximada para a intensidade no fotodiodo, no centro do feixe laser,

$$I(t) = I_0 \left[1 - 4 \frac{\theta' C_0 \exp(-k_r t)}{2 + t_c/t} \right]. \quad (5.26)$$

Na Fig. (5.4) podemos observar a simulação matemática de transientes de LT a partir das funções calculadas, com e sem aproximação no método de integração, para vários k_r (constantes razão de reação) diferentes, a saber, 0, 1, 10 e 100.. As curvas tracejadas representam o cálculo de modo aproximado, enquanto que as curvas sólidas representam aquelas calculadas de modo exato.

É notório que para k_r menor, ou igual, que 10 praticamente não existem diferenças entre as curvas calculadas de modo aproximado e de modo exato.

5.3.2 Modelo parabólico e difusão de massa

Ao realizarmos experimentos nas amostras de água com íons de $Cr(VI)$ observamos a ocorrência de reação fotoquímica quando a luz do laser incidiu sobre as mesmas[14]. A Fig. (5.1) mostra os transientes de LT na amostra de água com $12 \mu\text{g L}^{-1}$ de $Cr(VI)$ obtidos para duas potências diferentes do laser de excitação (100 e 300 mW) e o transiente para o branco. Observamos que no primeiro transiente, para a potência do laser de excitação de 100 mW , a curva do transiente já está modificada, em relação ao transiente esperado, aquele da amostra da espécie hospedeira, ou seja, o da água. Tam-

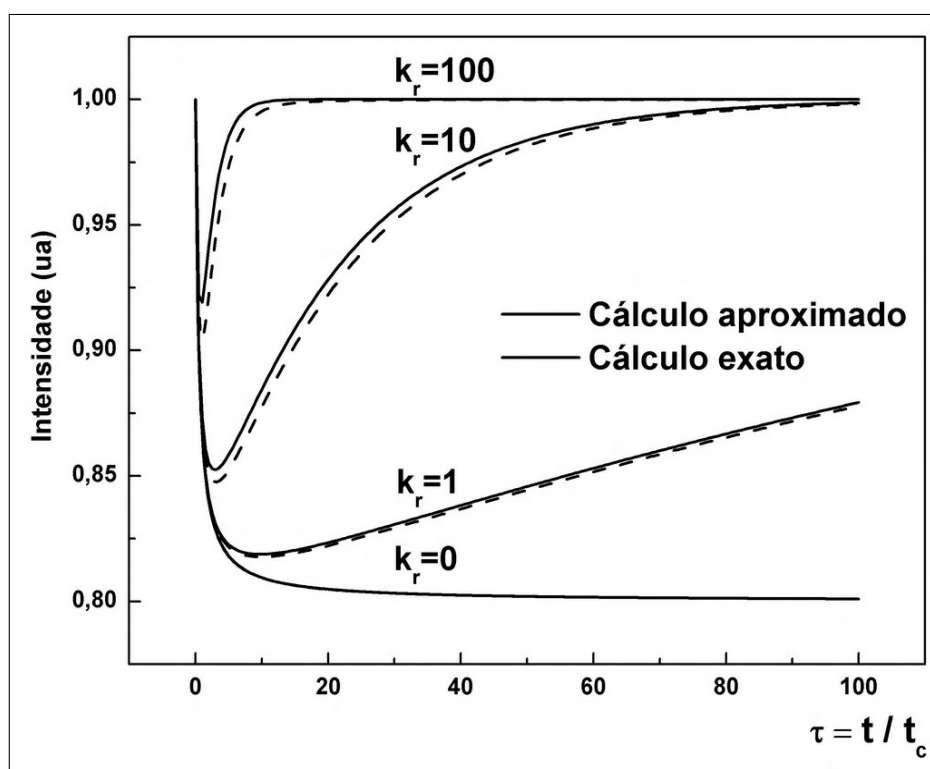


Figura 5.4: Simulação de sinais de LT com reação fotoquímica. Foram usados $t_c = 0,005$ s; $C_0 = 0.02 \mu\text{mol.L}^{-1}$; $C_e = 1 \text{ nmol.L}^{-1}$. $K_T = 0, 1, 10$ e 100 s^{-1} .

bém podemos notar que para termos transientes de amplitudes similares, entre a espécie absorvente e o branco, precisamos modificar drasticamente a potência do laser de excitação. No caso do transiente devido ao branco utilizamos a potência de 1100 mW , para o laser de excitação, para conseguir uma extensão do sinal de LT de $\approx 6\%$, ao passo que com a mesma amostra dopada com 12 ppb de Cr(VI) e potência de 100 mW o sinal de LT apresenta uma excursão do sinal de $\approx 4\%$. Com o aumento da potencia do laser de excitação o processo apresenta uma ênfase notável. Quando passamos de 100 mW para 300 mW a excursão do sinal passa de 4 pra $\approx 11\%$, o que mostra uma excursão proporcional à potência, como era de se esperar, mas apresenta também um vale muito pronunciado na região de 60 ms .

Nos transientes da Fig (5.1) observamos que a característica que chama a

atenção é a modificação apresentada na inversão da tendência, apresentando a forma de vale na região de 60 *mS*. Como pode ser visto, o sinal normalizado não tende para 1 após um longo período de tempo, predizendo que o sinal de LT não está mais presente em regime de tempo longo. Ou seja, os resultados experimentais não concordam com este modelo teórico. Estes experimentos foram repetidos seis vezes e em todas as séries de amostras preparadas o efeito foi observado.

Para melhor entendermos este comportamento estranho fizemos a suposição que além da reação fotoquímica tínhamos um outro processo, atuando simultaneamente. Este outro processo seria a difusão de massa da espécie absorvente. Devido ao efeito da reação fotoquímica, a concentração de $Cr(VI)$ na região de LT é reduzida. Como consequência, pode ocorrer a difusão da espécie absorvente da região externa ao volume iluminado para a região interna. A área excitada comporta-se similarmente às reações reversíveis, envolvendo sentidos diretos e reversos[15], onde a constante razão de reação pode ser expressada como $K_T = k_r + k_d$, em que K_T é a constante razão de reação reversa. Esta última (k_d) representa, em nosso caso, a constante razão de difusão de massa. A diferença é que, neste trabalho, não existe a reação reversa, e a solução é o reservatório da espécie que difunde para a área excitada, enquanto o feixe de excitação atinge a amostra⁶.

Vamos modificar o nosso modelo teórico para levar em conta a difusão de massa, além da reação direta. Teremos então um sistema repositivo de absorvedores no volume de interesse com a amostra funcionando como um reservatório da espécie absorvente. Assim sendo podemos reescrever a Eq.(5.18) como:

$$C(t) = (C_0 - C_e) \exp(-K_T t) + C_e. \quad (5.27)$$

Na Eq. (5.27), o parâmetro C_e é a concentração em estado de equilíbrio no volume iluminado, ou seja, quando a taxa de fotodegradação das espécies absorvedoras é a mesma da de difusão das massas para o interior da região excitada. Finalmente, a intensidade do feixe de prova no detetor pode ser

⁶De agora em diante a constante razão de difusão da espécie será nominada como k_d .

expressa como

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{4\theta'}{t_c} \int_0^t \frac{(C_0 - C_e) \exp(-K_T t') + C_e}{\left(1 + 2\frac{t-t'}{t_c}\right)^2} dt' \right], \quad (5.28)$$

cujas solução exata é

$$\begin{aligned} I(t) = I(0) & \left\{ 1 - 2C_e\theta' + \frac{2C_0\theta'}{1 + 2t/t_c} - 2\theta' (C_0 - C_e) \exp[-K_T t] \right\} + \\ & + K_T t_c \theta' (C_0 - C_e) \exp\left[-\frac{1}{2}K_T (2t + t_c)\right] \cdot \\ & \cdot \left[\text{Ei}\left(\frac{K_T t_c}{2}\right) - \text{Ei}\left(\frac{1}{2}K_T (2t + t_c)\right) \right]. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Da mesma maneira que na seção anterior, multiplicamos a função de sinal de LT sem reação química ou LT normal, pela concentração dependente do tempo. O sinal no fotodiodo, nestas condições, é dado por

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - [(C_0 - C_e) \exp(-K_T t) + C_e] \frac{2\theta'}{1 + t_c/(2t)} \right\}. \quad (5.30)$$

Na Fig. (5.5) vemos a simulação das função (5.29) para vários valores de K_T . com o seguinte conjunto de parâmetros: $t_c = 0,005$ s; $C_0 = 0,02$ $\mu\text{mol.L}^{-1}$; $C_e = 2$ nmol.L^{-1} . $K_T = 0, 10$ e 100 s^{-1} . Nesta figura podemos comparar os sinais de LT para processos com reações químicas e difusão de massa, e verificar que a aproximação difere da curva exata por menos que 10% no pior caso ($K_T = 100$ s^{-1} , $t_c = 0,005$ s). As curvas em linhas sólidas são as funções exatas, enquanto que as tracejadas são as aproximações. Neste caso, as curvas aproximadas são dadas pela Eq. (5.30), e os parâmetros utilizados na aproximação são os mesmos que aqueles utilizados no gráfico da função calculada de modo exato.

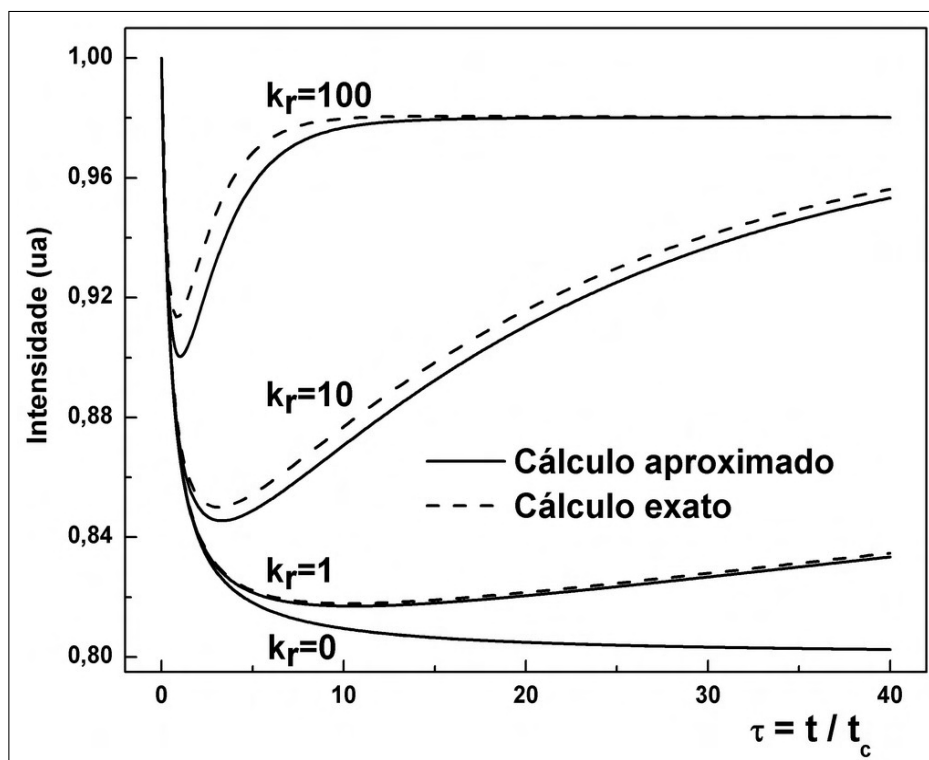


Figura 5.5: Simulação de transiente de LT com reposição da espécie absorvente.

5.4 Modelo aberrante

A Fig. (5.6), curva a, mostra um transiente de LT obtido de uma amostra com $Cr(VI)$ na concentração de 12 *ppb*, com espectrômetro de duplo feixe na configuração de modo descasado[5],[16],[17], usando como laser de excitação um laser de Ar^+ da Coherent modelo Innova90 Plus em 514,5 *nm* e um laser de He-Ne em 632,8 *nm* como laser de prova. O feixe de excitação foi focado por meio de lente convergente ($f = 20,0$ *cm*), e a amostra foi colocada em seu foco. A exposição foi controlada por um obturador, e o sinal de LT, lido por um fotodiodo, foi enviado à um osciloscópio digital. O feixe de prova foi focalizado por lente convergente ($f = 15$ *cm*) colocada de tal modo que a amostra ficou posicionada próxima à sua posição confocal. Neste trabalho nós usamos: $\omega_{0e} = 49\mu m$, $\omega_{0p} = 201\mu m$, $z_1 = 5,3$ *cm* e a distância confocal

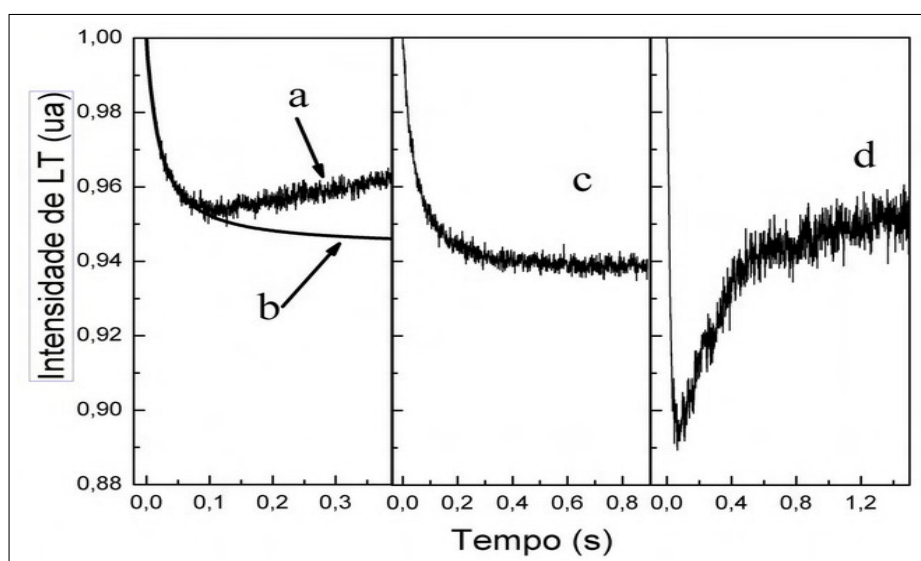


Figura 5.6: Transientes de LT para: a) 12 *ppb* de *Cr(VI)* with $P_e = 100mW$; b) curva simulada; c) amostra branco, usando $P_e = 1,1W$; d) transiente de LT para 12 *ppb* de *Cr(VI)* usando $P_e = 300 mW$.

do feixe de prova $z_c = 2,1 cm$. Sendo assim, $m = 16,30$ e $V = 2,51$. As amostras investigadas foram colocadas em uma cubeta de quartzo, com caminho óptico de $0,2 cm$ e as medidas foram feitas variando a potência de excitação e gravando o sinal LT para diferentes escalas de tempo.

Observando a figura notamos que após a usual queda abrupta do sinal de LT, a intensidade no centro do feixe de prova tende a crescer enquanto o feixe de excitação atinge continuamente a amostra. Este comportamento era, em princípio, não esperado, desde que a construção usual do sinal de LT é como aquele mostrado na curva b. A primeira parte da curva (entre 0 e 50 *ms*) foi obtida por ajuste dos dados experimentais usando a Eq. (2.45). Para o intervalo de tempo entre 50 e 400 *ms*, a curva foi extrapolada de modo a simular o comportamento esperado de um transiente regular de LT. Para efeito de comparação, a curva (5.6c) mostra o sinal transiente de LT para a amostra branco da solução de *DPC* aquosa sem a presença de *Cr(VI)*. Neste caso o comportamento anormal descrito acima não foi observado, indicando que ele pode ser atribuído à presença do complexo *Cr – DPC* na amostra.

Nós repetimos os experimentos, como função da concentração de $Cr(VI)$, com várias potências do feixe de excitação e diferentes escalas de tempo para as medidas.

Como pode ser notado na curva (5.6d), após atingir amplitude máxima entre 50 e 60 ms , o sinal notadamente decresce tendendo para o estado estacionário quando a duração da excitação excede 4 s (não mostrado).

As curvas de **a** até **i** da Fig. (5.7) mostram este efeito para escalas de potência e de tempo variadas com concentração de $Cr(VI)$ sempre igual a 12 $\mu g.L^{-1}$. Podemos observar, do conjunto de sinais de LT adquiridos, a evolução do transiente com o tempo. À exceção da curva (5.7f) todas as demais curvas foram adquiridas com a mesma configuração, excetuando-se o tempo de aquisição. Na curva (a) o efeito é quase imperceptível. Entretanto na curva (5.7e) o efeito da reação fotoquímica é mais que evidente. Do mesmo modo, quando comparamos as curvas (5.7e) e (5.7f), que diferem na potência de excitação, é notória a ênfase do efeito.

Um teste adicional foi efetuado, controlando o tempo de exposição da amostra ao feixe de excitação, como mostrado na Fig. (5.8a).

O feixe de excitação foi ligado em $t = 0$, quando a construção do sinal iniciou, e desligado em $t = 460$ ms . Pode ser visto que a intensidade do feixe de prova retornou ao seu valor inicial quando a LT relaxou completamente. Na curva (5.8b), o experimento foi efetuado para um intervalo de tempo mais longo, até 17 s . O feixe de excitação foi ligado em $t = 0$ s , desligado por volta de 4 s ; ligado novamente por volta de 9 s , e finalmente desligado em $t = 13,8$ s . Este resultado mostra pelo menos dois fatos muito importantes: primeiro, o efeito de LT é fortemente reduzido durante a excitação óptica, e segundo, como demonstrado pela curva b, a amplitude do sinal de LT diminui para cada formação consecutiva da LT, indicando que a quantidade da espécie absorvente na região onde o feixe está passando foi significativamente reduzida. Como mencionado anteriormente uma possível explicação para o efeito seria uma reação fotoquímica tomando lugar na região da amostra irradiada pelo feixe de excitação, uma área estimada de cerca de 8×10^{-3} mm^2 . A reação química foto-induzida decompõe a espécie $Cr - DPC$, resultando em um decréscimo da concentração da espécie ab-

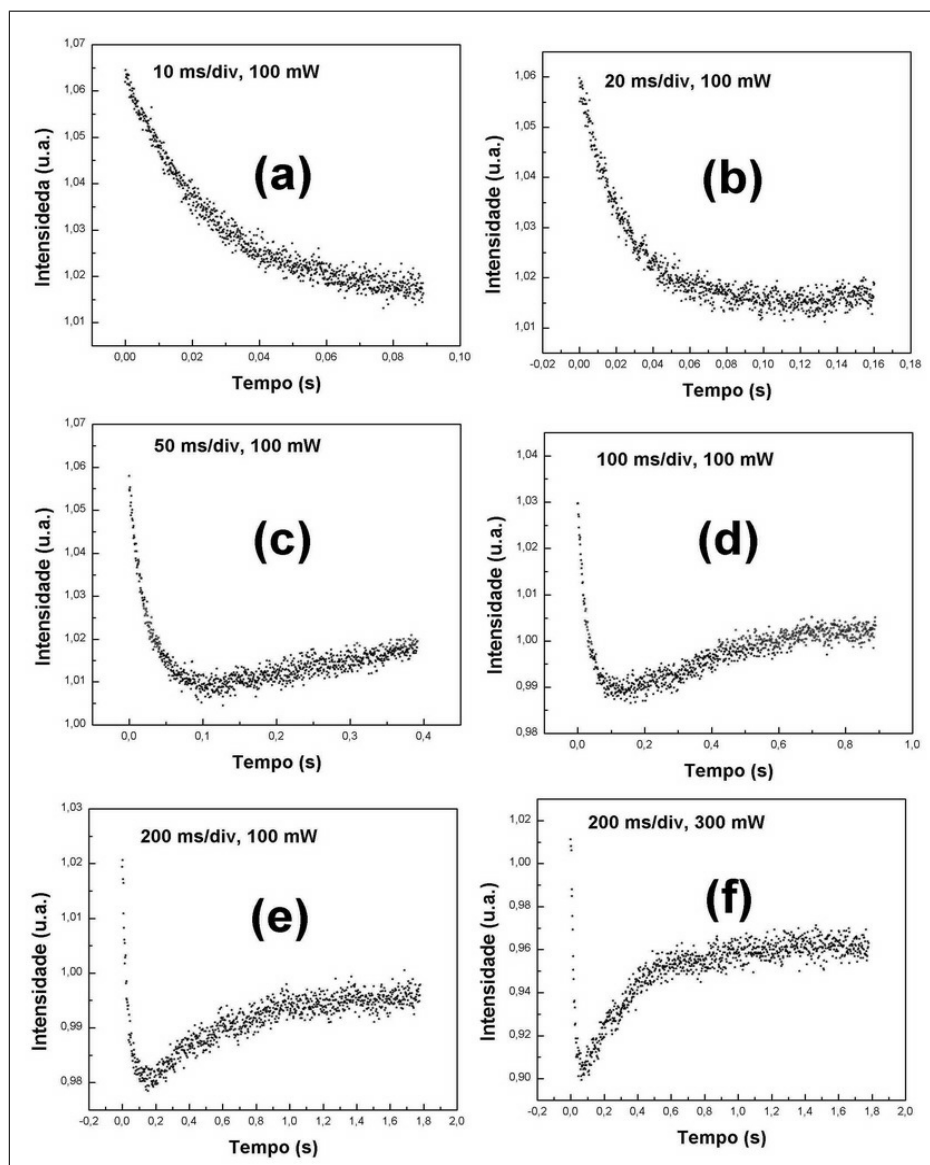


Figura 5.7: Transientes de LT como função da concentração de Cr(VI), com várias potências do feixe de excitação e diferentes escalas de tempo para as medidas. Os parâmetros do ELT foram $m = 17, 19$ e $V = 2, 46$.

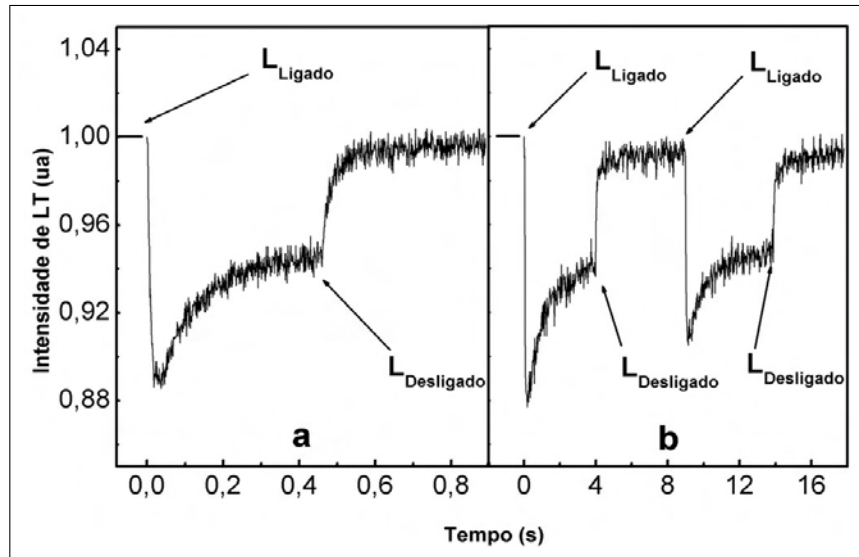


Figura 5.8: Transientes de Lt para 8 ppb: a) com uma excitação óptica de duração ($P_e = 500mW$); b) com duas excitações ópticas ($P_e = 500mW$).

sorvente. Conseqüentemente o valor da absorbância (em $514,5 nm$) da área iluminada foi reduzida, afetando, então, a amplitude do sinal de LT.

Medidas adicionais, com soluções contendo íons Cr^{3+} ou Fe^{3+} , foram efetuadas na presença de DPC , em vez de íons $Cr(VI)$. Em ambos os casos nenhuma anormalidade foi encontrada, confirmando o papel da decomposição do $Cr - DPC$ na reação fotoquímica observada. De modo que, para avaliarmos quantitativamente esta reação fotoquímica, devemos levar em conta a variação da concentração da espécie absorvente no modelo teórico de LT utilizado. No modelo aberrante para duplo feixe em modo descasado a generalização segue os mesmos passos para a alteração do modelo parabólico. A expressão para a variação da temperatura é a mesma (Eq. (5.7) implicando na Eq. (5.8), de tal modo que nós ficamos com

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e}{\pi c_P \rho \omega_{0e}^2} \int_0^t \left[\frac{A_e(C)}{1 + (2t'/t_c)} \right] \exp \left[-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + (2t'/t_c)} \right] dt'. \quad (5.31)$$

O coeficiente de absorção óptica da espécie absorvente é dependente da

concentração da espécie, o que significa que $A_e(C)$ deveria ser $A_e(C(t)) = A_b + C(t)\varepsilon$. Se a constante tempo de reação fotoquímica ($\tau_k = 1/k_r$) é muito maior do que t_c (i.e. $\tau_k \gg t_c$), $A_e(t)$ pode ser considerado não mudar significativamente desde $t' = 0$ até $t' = t$, como já explicado no caso parabólico, a Eq. (5.31) torna-se

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A_e(C(t))}{\pi c_P \rho \omega_{0e}^2} \int_0^t \left[\frac{1}{1 + (2t'/t_c)} \right] \exp \left[-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + (2t'/t_c)} \right] dt'. \quad (5.32)$$

O gradiente do índice de refração na amostra, induzido pela variação de temperatura $\Delta T(r, t)$, introduz uma leve deformação na frente de onda do feixe de prova em relação ao eixo do feixe de prova (ver capítulo 2, Gradiente de temperatura)

$$\frac{\phi \lambda_p}{2\pi} = L \left(\frac{dn}{dT} \right)_p [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)], \quad (5.33)$$

nesta expressão ϕ é o deslocamento de fase induzido quando o feixe de prova passa através da LT, λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova, e $(dn/dT)_p$ é o coeficiente do índice de refração da amostra. Finalmente, usando a teoria de difração de Fresnel, a intensidade do feixe de prova no plano do detetor pode ser escrita como uma expressão analítica para determinação absoluta das propriedades termodinâmicas da amostra, à exemplo de quando a concentração é constante, como

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta_s}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2mV}{(1+2m)^2 \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2. \quad (5.34)$$

Nesta expressão utilizamos as seguintes definições:

$$\theta_s = -\frac{P_e L A_e (C(t))}{\kappa \lambda_p} \left(\frac{dn}{dT} \right)_p \quad (5.35a)$$

$$= -\frac{P_e L}{\kappa \lambda_p} \left(\frac{dn}{dT} \right)_p [C(t) \varepsilon + A_b] \quad (5.35b)$$

$$V = \frac{z_1}{z_c}; \quad (5.35c)$$

$$m = \left(\frac{\omega_{0p}}{\omega_{0e}} \right)^2. \quad (5.35d)$$

Nesta expressão, θ' é o intensificador do deslocamento de fase associado à espécie $Cr - DPC$, θ_b é o intensificador do deslocamento de fase associado ao branco. Assim, com estas definições, o sinal de LT modificado, $I(t)$, que considera a reação fotoquímica, está simulado na curva (Fig. (5.9A)), e é descrito pela Eq.(5.34).

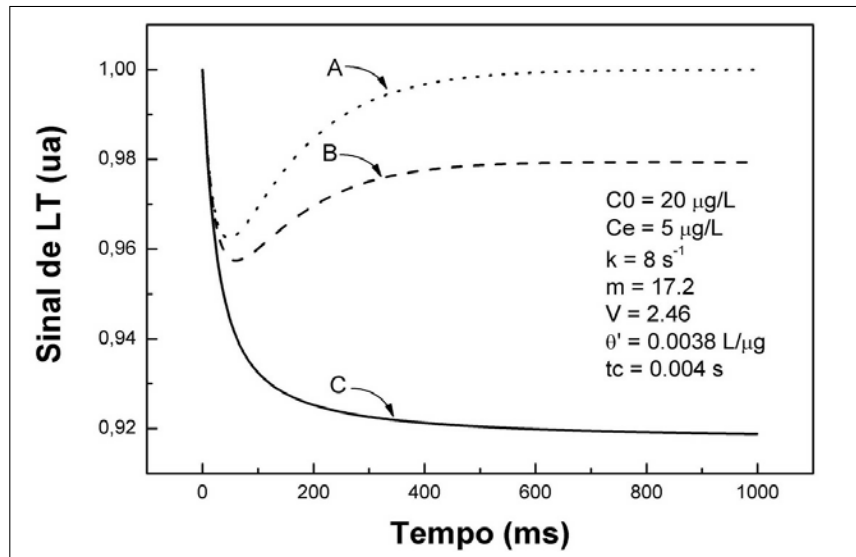


Figura 5.9: a) Simulação do transiente com a presença da reação fotoquímica, b) transiente com reação fotoquímica e difusão de massa, e c) transiente de LT sem reação fotoquímica.

A Fig. (5.9) mostra a simulação, curva (5.9A) da intensidade do feixe de

prova com o termo devido à reação fotoquímica. Como pode ser esperado o sinal normalizado tende a ser 1 após um longo período de tempo, predizendo que o sinal de LT não está mais presente no regime de tempo longo, o qual não é o comportamento observado nos resultados experimentais mostrados nas Figs. (5.7e, e 5.7f). A diferença entre a curva simulada (5.9A) e os resultados experimentais (5.7e) e (5.7f) pode ser causada pela difusão da espécie absorvente. Como já explicado anteriormente, a curva (Fig. (5.9B)) reflete este fatos. A idéia, a exemplo do modelo parabólico, é introduzir uma nova expressão para a concentração dependente do tempo, que leva em conta a difusão da espécie absorvente, na definição do parâmetro θ_s na Eq. (5.34). Assim fazendo, a nova definição de θ_s fica sendo

$$\theta_s = [(C_0 - C_e) \exp(-K_T t) + C_e] \theta' + \theta_b, \quad (5.36)$$

resultando na intensidade do centro de feixe de prova, vista pelo detector, descrita pela expressão

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta_s}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2mV}{(1+2m)^2 \left(\frac{t_c}{2t}\right) + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2. \quad (5.37)$$

A Fig. (5.9B) é a simulação usando a Eq. (5.37), levando em conta a contribuição adicional da reação fotoquímica e difusão da espécie para $I(t)$. Esta curva apresenta uma forma similar àquelas do resultado experimental mostrados nas Figs. (5.1), (5.6) e (5.7). Por comparação, a Fig. (5.6d) ilustra a forma do sinal quando ambos os efeitos, reação e difusão, estão presentes durante a excitação, assim como as várias curvas da Fig. (5.7). Em outras palavras, a Eq. (5.37) prediz um comportamento realístico para a evolução temporal do sinal e pode ser uma expressão analítica conveniente para descrever quantitativamente o comportamento da lente térmica na presença de reação fotoquímica e difusão das espécies absorventes na amostra. Para testarmos, em definitivo o modelo, nós tentamos diferenciar experimentalmente o efeito da reação fotoquímica e o processo de difusão. As medidas foram então repetidas em amostras novas usando baixa potência no feixe de excitação, justamente a potência suficiente para a obtenção do sinal de LT,

durante um curto período de iluminação (menos que 100 *ms*). Desta maneira a exposição da amostra ao feixe de excitação foi minimizada, permitindo que o transiente de LT fosse medido sob a condição experimental na qual a reação fotoquímica e a difusão eram significativamente reduzidas.

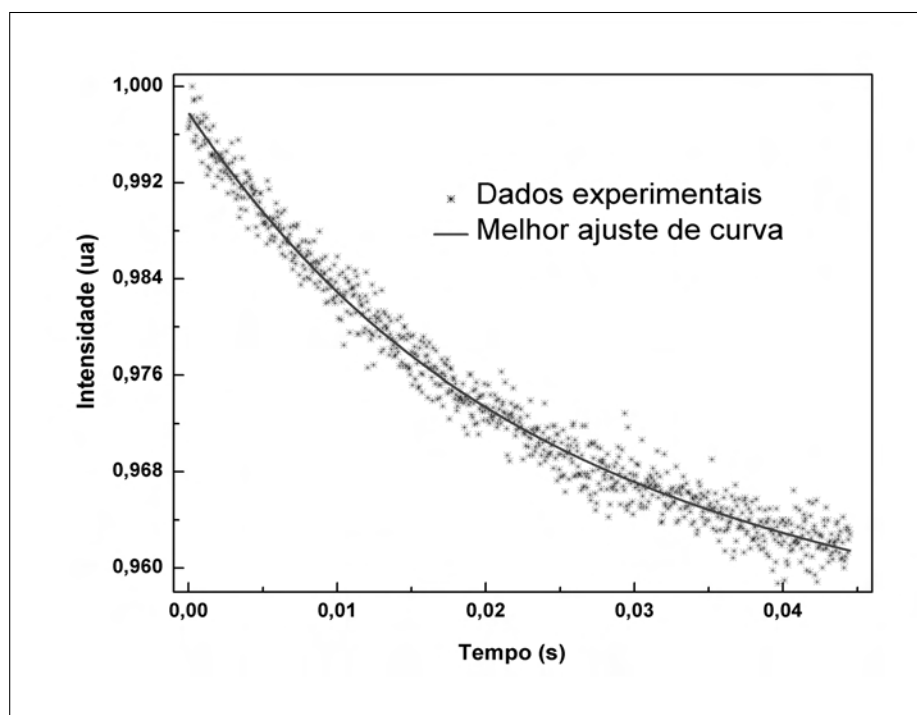


Figura 5.10: Transiente de LT com $C_0 = 8\mu g.L^{-1}$ para a potência $Pe = 100\text{ mW}$ e curto tempo de iluminação (0 – 50 *ms*). Ajustamos os dados à Eq. (5.37).

A Fig. (5.10) mostra um típico transiente de LT usando o intervalo de tempo entre zero e 50 *ms*, e uma variação do sinal de cerca de 5%. Sob estas condições os parâmetros θ e t_c podem ser obtidos ajustando os dados experimentais à Eq. (5.37). A partir do conhecimento de t_c fornecido pelo ajuste dos dados à função (5.37), a difusividade da amostra foi calculada como sendo $(1,45 \pm 0,03) \times 10^{-3}\text{ cm}^2.s^{-1}$. Como era de se esperar, este valor é similar àquele da água pura encontrado na literatura[18], $1,44 \times 10^{-3}\text{ cm}^2.s^{-1}$, o que era esperado posto que a solução estudada é formada por mais de 99% de água. O fato que a difusividade térmica permaneceu constante indepen-

dentemente da concentração de cromo utilizada, é uma indicação que esta condição experimental resolvida no tempo nos permitiu detectar somente o efeito térmico na amostra. Este resultado também sugere que a reação fotoquímica do complexo $Cr - DPC$ é muito mais lenta que a formação da lente térmica, com uma constante mais alta que 50 ms . Entretanto, o procedimento resolvido no tempo nos permitiu detectar a fração da energia absorvida, que foi convertida em calor antes da reação fotoquímica e difusão da espécie absorvente.

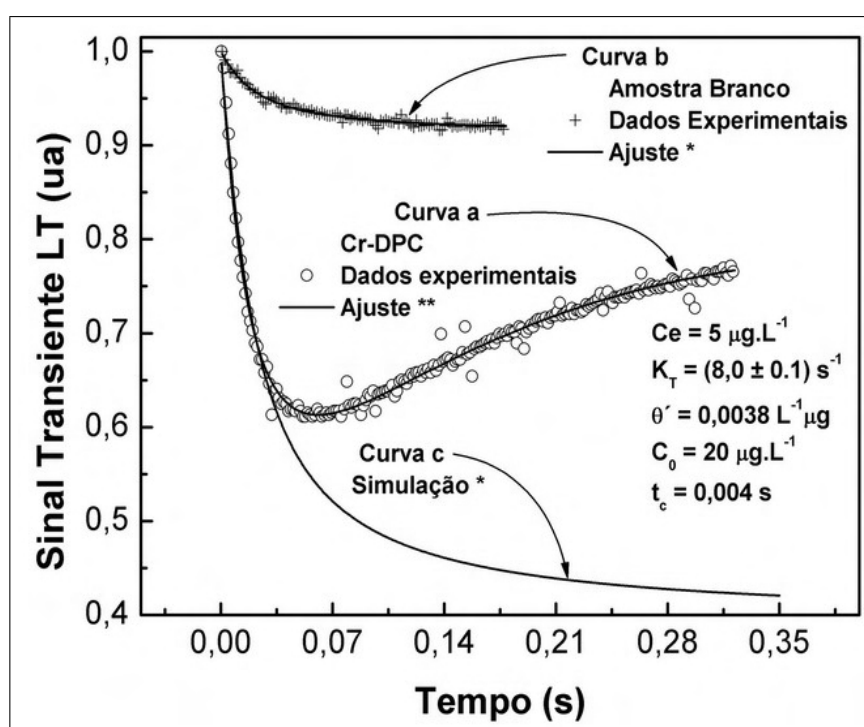


Figura 5.11: Sinal transiente: a) para a amostra com 12 ppb de Cr(VI) usando $Pe = 300 \text{ mW}$ e ajustada com a Eq. (2.45), b) para a amostra branco usando $Pe = 1,1 \text{ W}$ e ajustada com a Eq. (2.45), e c) sinal simulado para a curva (a) sem reação fotoquímica.

Após verificar a diferença significativa entre as constantes tempo de reação fotoquímica e tempo característico da LT, nós testamos nosso modelo generalizado ajustando os dados experimentais dos transientes à Eq. (5.37) no intervalo temporal completo, no qual o efeito LT, a reação fotoquímica e

os processos de difusão estavam presentes. O resultado está mostrado na curva (Fig. (5.11a)). Para efeito de comparação, mostramos os transientes da amostra branco, ajustada com a Eq. (2.45), e o sinal simulado para a curva (5.11a) usando a Eq. (2.45) através das curvas (Fig. 5.11b) e (Fig. 5.11c).

Observando a curva 5.11 a, nós encontramos uma excelente concordância entre os dados experimentais e a nova expressão de $I(t)$ (Eq. (5.37)), a qual inclui três mecanismos: o efeito LT, a reação fotoquímica e os processos de difusão. Dos parâmetros ajustados, a razão de reação total, K_T , foi encontrado ser $(8,0 \pm 0,1) s^{-1}$, indicando que a reação fotoquímica e os processos de difusão são, de fato, muito mais lentos que a formação da LT a qual tem, neste caso, tempo característico $t_c = 0,004 s$.

Nas curvas que compõem a Fig. (5.12) podemos observar uma série de medidas de LT efetuadas com a mesma amostra, $C_0 = 20 \mu g/L$ do complexo $Cr - DPC$, com potências variando de 40 a 600 mW . Os demais parâmetros foram os mesmos para todas as medidas. O valor de $t_c = 4 ms$ forneceu o valor da difusividade $D = 14,7 \times 10^{-4} cm^2 s^{-1}$, muito próximo ao valor da literatura[18], $1,44 \times 10^{-3} cm^2.s^{-1}$. As várias curvas da Fig. (5.12) exibem os dados experimentais observados em tempo real e seus melhores ajustes à função $I(t)$ dada pela Eq. (5.37). Na Fig (5.14) estão as variações dos parâmetro K_T e C_{eq} em função da potência de excitação.

Como um comentário final relacionado ao tratamento teórico proposto, nós reforçamos a necessidade para a cálculo dos três processo em termos das constantes de tempo envolvidas, ie: t_c , que descreve a formação da LT, k_r e k_d . A constante t_c pode ser escolhida de acordo com as características da amostra desde que ela depende única e exclusivamente (para uma dada amostra) do tamanho da cintura do feixe de excitação. Desta maneira, existe a possibilidade de utilizarmos t_c sempre de forma a discriminar a formação da LT dos outros dois processos, como observado neste trabalho. Por outro lado, a constante ajustável K_T carrega a informação de ambas as constantes k_r e k_d . Elas estão acopladas e uma vez que k_r é ativada pela característica da espécie absorvente, k_d parece ser dependente da viscosidade da amostra. Embora o ajuste da curva aos dados apresentado não permita uma discriminação direta entre k_r e k_d , uma avaliação assintótica das duas constantes

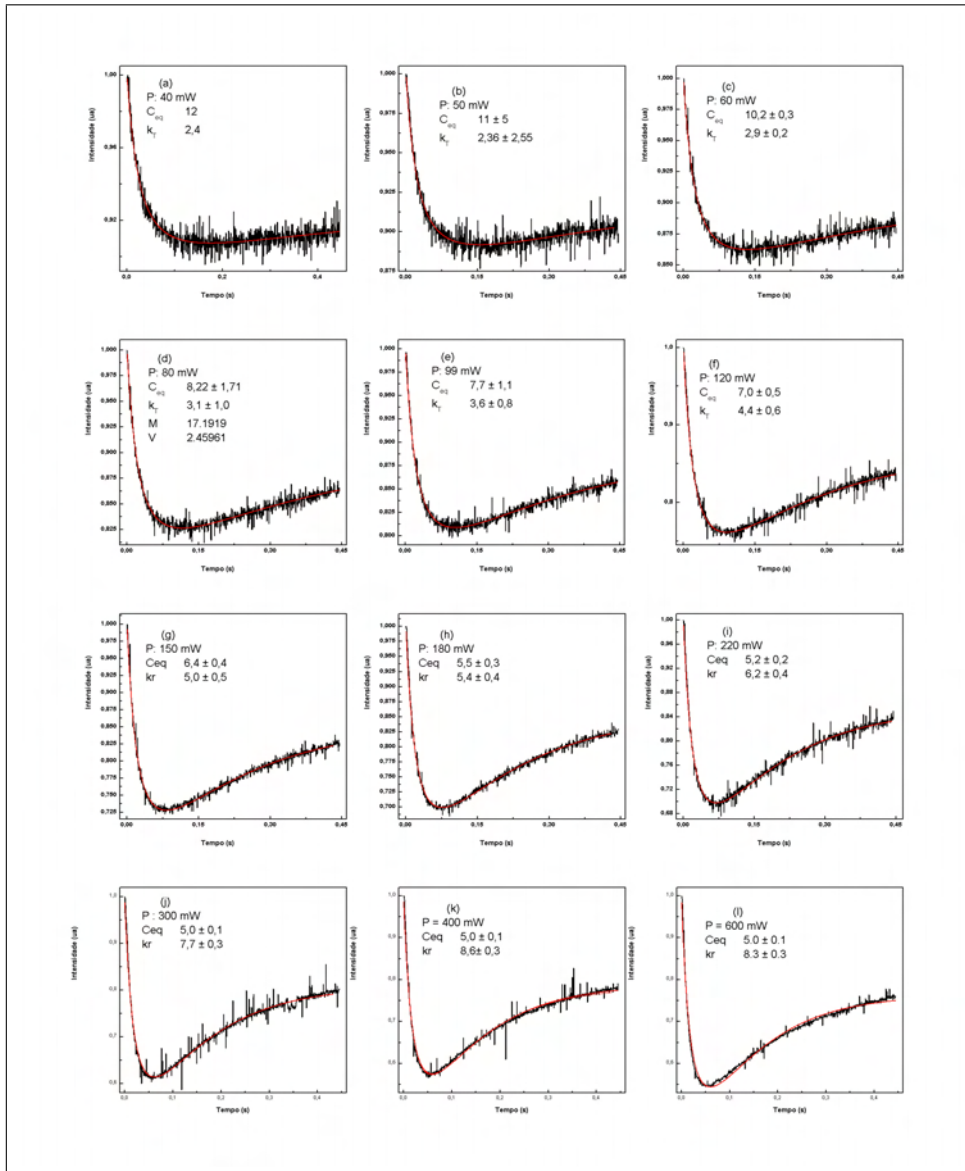


Figura 5.12: Sinais de LT em função da potência e seus respectivos ajustes à função $I(t)$ (Eq. (5.37)) em vista bidimensional. Ajuste às curvas em vermelho.

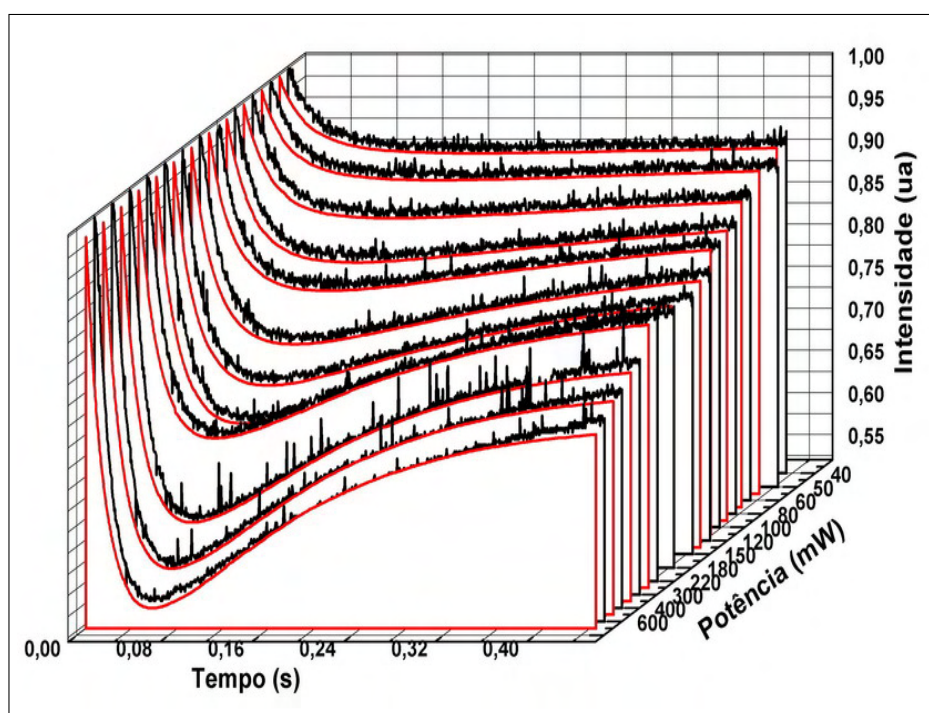


Figura 5.13: Sinais de LT em função da potência e seus respectivos ajustes à função $I(t)$ (Eq. (5.37)) em vista 3D. As curvas de ajuste estão em vermelho.

pode revelar algumas características do processo. Primeiro, supondo que k_d tende a zero, o que significa dizer que nós temos uma constante tempo de difusão ($\tau_d = k_d^{-1}$) que tende a ser infinita. Nesta condição a difusão de massa não deveria influenciar o comportamento do sinal, como predito pela simulação mostrada na Fig. (5.9)a. Neste limite o máximo valor para k_r é obtido fazendo $K_T = k_r$, o que deveria refletir a máxima rapidez que a reação poderia acontecer. Então, utilizando o valor ajustado de $K_T = 8 \text{ s}^{-1}$, o menor valor da constante tempo de reação ($\tau_r = k_r^{-1}$) pode ser estimado ser 125 ms . Segundo, o limite quando $k_d = k_r$, poderia ser considerado como a região temporal, no transiente, onde a forma da curva experimental mostra um desvio do comportamento de LT esperado. Este deveria ser o intervalo de tempo em que a redução da espécie absorvente, devido à reação fotoquímica, é mais alta que a habilidade da solução em compensar a área excitada com a mesma quantidade da espécie absorvente. Pode ser visto na curva a da

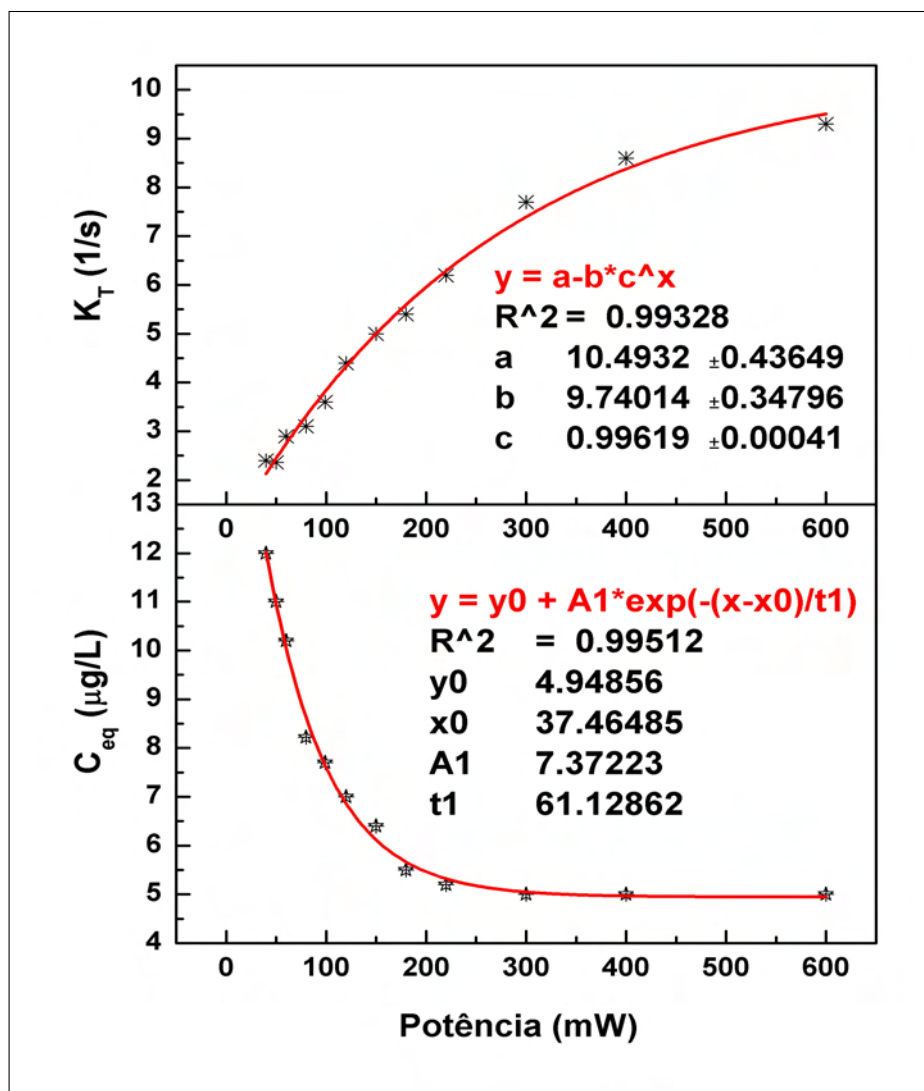


Figura 5.14: Variação de K_T e C_{eq} em função da potência do laser de excitação, para uma amostra de $12 \mu\text{g/L}$ de $Cr(VI) - DPC$.

Fig. (5.11) que esta condição ocorre em cerca de 50 *ms*. Em outras palavras, a mudança na tendência da curva representando o transiente revela que a razão de reação é mais eficiente que a habilidade da solução de difundir a espécie através do caminho do feixe de excitação. Então, usando novamente o valor ajustado para K_T como 8 s^{-1} , para $k_d = k_r$ nós temos $k_r = 4 \text{ s}^{-1}$, $\tau_r = 250 \text{ ms}$, $k_d = 4 \text{ s}^{-1}$, e $\tau_d = 250 \text{ ms}$. Resumindo, podemos afirmar que a constante tempo de reação deverá estar no intervalo $125 \text{ ms} \leq \tau_r \leq 250 \text{ ms}$. Do mesmo modo, e na mesma direção nós somente podemos afirmar que $\tau_d > 250 \text{ ms}$. É importante enfatizar, novamente, que ambas as constantes τ_r e τ_d são muito maiores que a constante de tempo característica da LT t_c , a qual, neste exemplo, foi da ordem de 4 *ms*. Estas observações validam nossa suposição, na dedução da Eq. (5.36), que $A_e(t)$ não muda apreciavelmente durante a formação da LT. É também importante enfatizar que o ajuste dos dados experimentais à curva teórica forneceu $C_e = (5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$, o qual é a concentração da espécie absorvente no estado de equilíbrio no volume iluminado da amostra. Em outras palavras, a generalização do modelo permite prever, quantitativamente, o comportamento resolvido no tempo do efeito LT, em tempo real na presença de reação fotoquímica e difusão da espécie.

Com este procedimento, nós estávamos em condições de determinar θ/P como uma função da concentração de $Cr - DPC$, mostrada na Fig (5.15). Os resultados são os mesmos que aqueles determinados quando aplicamos excitação de baixa potência e utilizamos intervalos de tempo curtos para aquisição, como discutido na Ref. ([14]). Na Eq. (5.35a), os parâmetros da água pura ($K = 5,9 \text{ mW}/(\text{cm} \cdot \text{K})$, $(dn/dT = -9,1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1})$ [5], $\lambda_p = 632,8 \text{ nm}$ and $L = 0,2 \text{ cm}$, foram usados para a obtenção da absorbância óptica ($Abs(C)$) como uma função da concentração de $Cr(VI)$, como mostrado na Fig. (5.15b).

Aqui nós fizemos uso de $Abs(C)$ como $Abs(C) = (Ae(C) \cdot L)/2.303$. Devemos chamar a atenção para o fato que na Fig. (5.15) o valor de θ/P_e , ou o de $Abs(C)$, para a concentração de 1ppb de $Cr(VI)$, considerando a barra de erro em torno de 5%, é diferente daquele da amostra branco. Então, o procedimento adotado nos permitiu detectar 1ppb de $Cr(VI)$ em água, o qual é o limite de detecção que pode ser atingido com a Espectrometria de

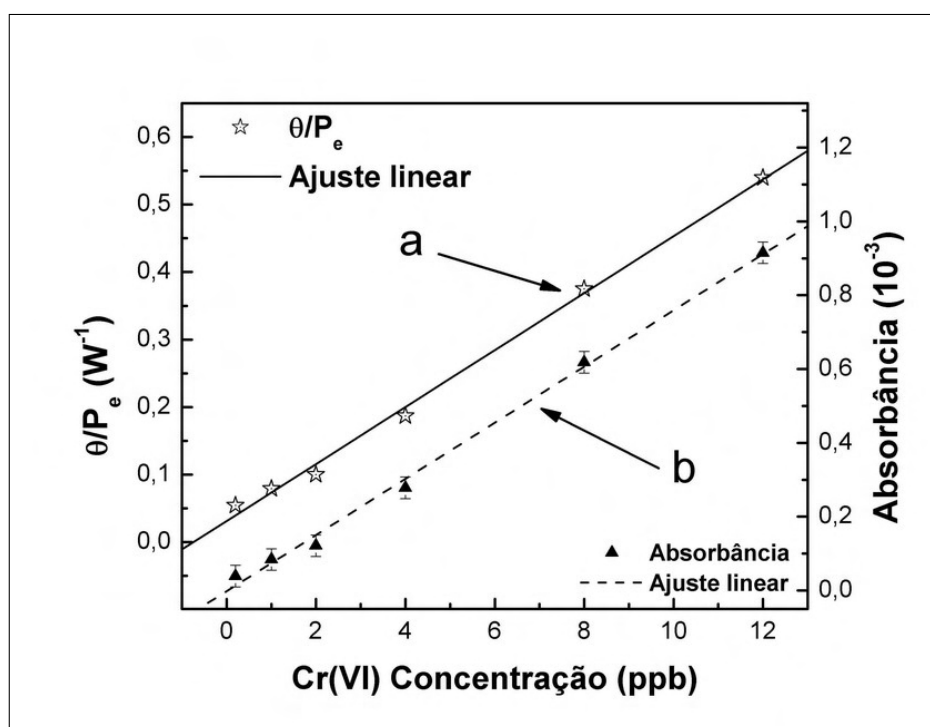


Figura 5.15: a) Amplitude TL (θ/P_e) como uma função da concentração de $Cr(VI)$ (o intervalo de potências utilizado estava entre 100 e 800 mW) b) Absorbância (Abs) como uma função da concentração de $Cr(VI)$.

Absorção Atômica de Chama.

Finalmente, nós enfatizamos que a estequiometria dos complexos $Cr - DPC$ tem sido objeto de muitas discussões, e uma definição completa de suas estruturas não foi ainda obtido. A fórmula geral para os complexos DPC é acreditada ser $M(HD)_n$ [19] onde HD corresponde ao ânion DPC e n é a valência do cátion metal. Entratanto $Cr(III)$ não se ajusta neste contexto desde que estruturas tais como $Cr(HD)_2^+$ [20] or $Cr(HD)^{2+}$ [21] tem sido sugeridas após a oxidação do DPC por $Cr(VI)$. Alguns autores tem reportado que o Cr existe como $Cr(II)$ no complexo DPC [22]. Similarmente, e importante para este trabalho, é o fato que os mecanismos da reação de fotodegradação também não são conhecidos, embora alguns complexos DPC metálicos são sabidos serem foto-sensíveis. Por analogia aos complexos $Cu(II) - DPC$, os quais são conhecidos como menos estáveis[14], o produto

final de tal fotodecomposição poderia ser um cromo metálico e difenilcarbazona (uma forma oxidizada do *DPC*) com um número de intermediários não identificados. Certamente é necessário mais investigações para melhor entendimento da reação química observada que influencia o sinal de Lente Térmica. Esta investigação, combinada com o modelo teórico para avaliar os resultados experimentais apresentados neste trabalho, deveria fornecer uma descrição completa da natureza do efeito medido.

5.5 Conclusão

Em conclusão, nós temos desenvolvido um modelo generalizado que leva em conta as reações fotoquímicas ocorrendo durante a medida de LT. Com este modelo, podemos diferenciar quantitativamente os processos de reação fotoquímica do efeito de LT para obter a razão de reação fotoquímica sob a presença da difusão das espécies absorventes. Este modelo de tempo real para a LT estende as aplicações do método de LT na área da ciência analítica, incluindo as reações fotoquímicas, com a vantagem do monitoramento do processo em tempo real de modo quantitativo, com resolução de poucos milisegundos.

Bibliografia

- [1] J. M. Harris and N. J. Dovichi, *Anal. Chem.*, **52** (1980), 695A.
- [2] M. Franko e Chieu D. Tran, *Anal. Chem.*, **60** (1988) 1925.
- [3] R. Vyas e R. Gupta, *Appl. Opt.*, **27** (1988) 4701.
- [4] S. J. Sheldon, L. V. Knight e J. M. Thorne, *Appl. Opt.*, **21** (1982) 1663.
- [5] J. Shen, Roger D. Lowe and Richard D. Snook, *Chemical Physics*. **165** (1992) 385-396
- [6] C. A. Carter e J. M. Harris, *Appl. Opt.*, **23** (1984) 476.
- [7] M. Franko e C. D. Tran, *Rev. Sci. Instrum.*, **62** (1991) 2430.
- [8] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto and J. R. Whinnery, *J. Appl. Phys.* **36**, (1965) 3.
- [9] C. Hu and J. R. Whinery, *Appl. Opt.* **12**, 1, (1973) 72.
- [10] J. R. Whinery, *Acc. Chem. Res.* **7** (1974) 225.
- [11] A. E. Siegman, *Lasers*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1986
- [12] H. S. Carslaw e J. C. Jaeger, *Operational Methods in Applied Mathematics* (Dover, New York) 1963, p.109
- [13] M. Born e E. Wolf, *Principles of Optics* 4^a ed. (Pergamon, Oxford, England, 1970) p. 124.

- [14] P. R. B. Pedreira, L. R. Hirsch, J. R. D. Pereira, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, M. C. Rollemberg e M. Franko, *Chem. Phys. Lett.* **396** (2004) 4.
- [15] I. N. Levine, *Physical Chemistry*, (McGraw-Hill, New York, 1995).
- [16] M. L. Baesso, J. Shen e R. D. Snook, *Chem. Phys. Letters* **197** (1992) 255.
- [17] P. R. B. Pedreira, L. R. Hirsch, J. R. D. Pereira, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, *Rev. Of Sci. Instrum.* **74** (2003) 808.
- [18] R. D. Snook e R. D. Lowe, *Analyst* , **120** (1995) 2051.
- [19] S. Balt, E. Van Elden, *Anal. Chim. Acta.* **29** (1963) 466.
- [20] H. Sano, *Anal. Chim. Acta.* **27** (1962) 398.
- [21] H. Marchart, *Anal. Chim. Acta.* **30** (1964) 11.
- [22] M. Bose, *Anal. Chim. Acta.* **10** (1954) 201.

Capítulo 6

Conclusão

A partir de um procedimento sistemático, montamos um espectrômetro de LT, com m e V variáveis; apresentamos uma sugestão de avaliação destes parâmetros de forma simplificada e factível, de modo geral, com o propósito de permitir ao ELT uma gama dinâmica para t_c maior que uma ordem de grandeza. Foi desenvolvido um programa para microcomputador pessoal, que automatiza o sistema de aquisição e análise de dados e foi incorporado uma interface de aquisição de dados, possibilitando o uso do espectrômetro ligado diretamente ao microcomputador pessoal, eliminando a necessidade de um osciloscópio digital. Outra propriedade importante deste espectrômetro reside nas suas dimensões físicas: $(0,90 \times 0,90) \text{ cm}^2$. O laser de excitação, sendo um laser de Nd-YAg bombeado à diodo, dispensa o uso de refrigeração em grande volume. O sistema todo pode ser transportado em um porta malas de automóvel de porte médio.

Montamos, pela primeira vez no Brasil, um sistema HPLC-LT, com visão futura para análise de autenticidade e adulteração de alimentos industrializados, óleos vegetais e bebidas. Podemos, em princípio, aplicar esta técnica à determinação da qualidade, autenticidade e eventual adulteração de alimentos tais como sucos de frutas, óleos vegetais, café, etc.. Pretendemos aliar a alta sensibilidade da LT na determinação de quantidades diminutas de compostos marcadores, individualizados pelo HPLC, em amostras complexas, com a informação das propriedades térmicas da amostra, também

individualizados pela separação em analitos, para permitir assim obtermos informação sobre a qualidade dos produtos e a otimização da temperatura de processamento.

Os resultados mostram que a LT é um método sensível e preciso para investigar as propriedades termo-ópticas da água pura, destilada e deionizada, como função da temperatura. As propriedades termo-ópticas mostraram três regiões anômalas que foram bem definidas pelos dados experimentais. Estas observações podem contribuir para um melhor entendimento das propriedades físicas e químicas da água.

Desenvolvemos um modelo generalizado de LT que leva em conta as reações fotoquímicas ocorrendo durante a medida de LT. Com este modelo, podemos diferenciar quantitativamente os processos de reações fotoquímicas do efeito de LT para obter a razão de reação fotoquímica na presença de difusão das espécies absorventes. Este modelo para a LT, em tempo real, estende as aplicações do método na área da ciência analítica, incluindo as reações fotoquímicas, com a vantagem do monitoramento do processo de modo quantitativo, com resolução de poucos milisegundos.

Parte II

Apêndices

Apêndice A

Feixes Gaussianos

Para modelar o sinal da espectroscopia de lente térmica (ELT), dividimos a geração deste sinal em vários processos, cada um dos quais influencia o sinal usado para determinar a absorção na amostra. O comportamento geral da propagação da luz, e da luz do laser em particular, em meios homogêneos, é vital para vários dos processos que resultam em sinal fototérmico. Os processos principais são a excitação óptica e a relaxação do estado excitado, a variação do índice de refração, a geração de elementos ópticos, o monitoramento destes elementos, o desenvolvimento do sinal óptico e a detecção deste sinal. Com exceção da excitação óptica e da relaxação (não estudados neste trabalho), para o entendimento dos demais processos é necessário um entendimento da propagação do feixe laser tanto em meios homogêneos quanto no vácuo. Os tópicos serão introduzidos para permitir 1) o entendimento dos desenhos ópticos usados em ELT, 2) avaliar os efeitos dos sinais fototérmicos sobre a propagação da luz, 3) calcular o sinal de LT mensurável, e 4) fornecer ferramentas básicas que nos permitam desenhar e otimizar equipamentos para uso em ELT.

A ferramenta mais importante para a ELT é o laser¹. Como tal é imprescindível que conheçamos como a luz do laser se propaga através do espaço

¹Usaremos indistintamente, quando não houver confusão, as palavras laser, feixe, ou mesmo feixe laser, para designarmos a mesma entidade: a luz emitida pelo dispositivo laser.

livre e de meios materiais. O feixe laser é um tipo de luz² com características especiais: é espacialmente confinada e é propagada no espaço livre com espalhamento angular muito pequeno. Vale a pena ressaltar que a natureza ondulatória da luz proíbe este tipo de comportamento. Uma onda plana e uma onda esférica são dois exemplos extremos do confinamento angular e espacial. As normais às frentes das ondas³ planas são paralelas à direção de propagação da onda, tal que não existe espalhamento angular, mas a energia da onda está distribuída por todo o espaço. Por outro lado, a onda esférica origina-se de um único ponto, mas normais às frentes das ondas divergem para todas as direções.

O laser, sob condições especiais, apresenta a potência concentrada em um cilindro com raio pequeno em torno do eixo do feixe. A distribuição da intensidade em qualquer plano transversal é uma função Gaussiana cilíndricamente simétrica, as frentes das ondas são aproximadamente planas em regiões próximas à cintura do feixe (plano transversal ao feixe onde a largura da Gaussiana que descreve a distribuição de intensidade, o raio do feixe, é mínimo), e encurvam gradualmente tornando-se aproximadamente esféricas longe da cintura. O raio do feixe, à medida em que se distancia da cintura, cresce em ambas as direções. Para melhor entendermos todos estes comportamentos faremos uma breve digressão sobre este tipo de radiação EM, denominada "feixes Gaussianos"⁴. A natureza ondulatória dos lasers é levada em conta, mas os efeitos de difração devido ao tamanho finito de aberturas são desprezados. Os resultados deduzidos aqui são aplicáveis à sistemas ópticos com "grandes aberturas", isto é, aberturas que interceptam

²Luz é um fenômeno eletromagnético (EM) ondulatório descrito pelos mesmos princípios teóricos que governam todas as formas de radiação EM, as equações de Maxwell. Antigamente era a parte visível a olho humano do espectro EM. Atualmente a definição de luz subentende as frequências ópticas que vão desde o infravermelho ($\lambda = 1 \text{ mm} \longleftrightarrow 760 \text{ nm}$), atravessando o visível ($760 \text{ nm} \longleftrightarrow 390 \text{ nm}$) e atingindo o ultravioleta ($390 \text{ nm} \longleftrightarrow 10 \text{ nm}$). O espectro da luz vai, então desde ($10^{14} \longleftrightarrow 10^{15} \text{ Hz}$).

³Uma onda harmônica escalar é descrita por uma função do tipo $u(\vec{r}, t) = a(\vec{r}) \cos(2\pi\nu t + \phi(\vec{r}))$, em que $a(\vec{r})$ é a amplitude, $\phi(\vec{r})$ é a fase, ν é a frequência e $\omega = 2\pi\nu$ é a frequência angular.

Frentes de ondas são superfícies de fase constante, $\phi(\vec{r}) = cte$. A constante é geralmente tomada como $2\pi q$, com q inteiro.

⁴Este assunto é muito bem apresentado em textos de fotônica ou de introdução aos lasers[1, 3, 6, 5, 4].

(barram) somente uma parte desprezível da potência do feixe. Os primeiros que usaram este tipo de raciocínio foram Boyd e Gordon[1], entretanto a discussão apresentada aqui segue uma análise feita por Kogelnik[2].

A.1 Equação de onda

Embora o laser seja similar à onda plana, em muitos aspectos as diferenças entre eles são marcantes. Enquanto na onda plana a distribuição de intensidade é uniforme, e estende-se por todo o espaço, no laser a intensidade está muito concentrada próximo ao eixo de propagação. As frentes das ondas do laser são levemente encurvadas.

Uma onda monocromática é representada por uma função de onda, com dependência harmônica no tempo, descrita por uma função do tipo $u(\vec{r}, t) = a(\vec{r}) \cos[2\pi\nu t + \phi(\vec{r})]$ em que

$$a(\vec{r}) = \text{amplitude} \quad (\text{A.1a})$$

$$\phi(\vec{r}) = \text{fase} \quad (\text{A.1b})$$

$$\nu = \text{frequência} \quad (\text{A.1c})$$

$$\omega = 2\pi\nu = \text{frequência angular.} \quad (\text{A.1d})$$

É conveniente representar a função de onda real $u(\vec{r}, t)$ em termos de uma função complexa para facilitar o trabalho matemático. Definimos

$$U(\vec{r}, t) = a(\vec{r}) \exp[j\phi(\vec{r})] \exp(j2\pi\nu t), \quad (\text{A.2})$$

tal que

$$u(\vec{r}, t) = \text{Re}[U(\vec{r}, t)] = (1/2) [U(\vec{r}, t) + U^*(\vec{r}, t)]. \quad (\text{A.3})$$

Do mesmo modo que a função de onda real $u(\vec{r}, t)$, a função de onda complexa $U(\vec{r}, t)$ deve também, satisfazer à equação de onda

$$[\nabla^2 - (1/c_P^2) \partial^2/\partial t^2] U = 0 \quad (\text{A.4})$$

derivada das equações de Maxwell. Ambas as funções, real e complexa, devem satisfazer às mesmas condições de contorno.

Podemos escrever a função de onda complexa como

$$U(\vec{r}, t) = U(\vec{r}) \exp(j2\pi\nu t), \quad (\text{A.5})$$

em que o fator independente do tempo $U(\vec{r}) = a(\vec{r}) \exp[j\phi(\vec{r})]$ é referido como a **amplitude complexa** (ou **Fasor**). Por substituição direta de $U(\vec{r}, t)$ na equação de onda, nós obtemos uma nova equação diferencial

$$[\nabla^2 + k^2] U(\vec{r}) = 0 \quad (\text{A.6})$$

chamada equação de onda escalar (EOE), ou simplesmente **equação de Helmholtz**. Nesta equação utilizamos as relações $k = (2n\pi\nu/c) = n\omega/c$, sendo n o índice de refração do meio de propagação. Esta equação ignora a natureza vetorial dos campos, adiciona a polarização em forma ad-hoc mas as soluções são tratáveis matematicamente e funcionam notavelmente bem. A EOE fornece soluções simples. As soluções mais simples desta equação, em um meio homogêneo, são as ondas planas e as ondas esféricas.

A onda plana tem amplitude complexa $U(\vec{r}) = A \exp(-j\vec{k} \cdot \vec{r})$, sendo A uma constante complexa denominada **envelope complexo**. Desde que a fase

$$\arg\{U(\vec{r})\} = \arg\{A\} - \vec{k} \cdot \vec{r}, \quad (\text{A.7})$$

as frentes das ondas obedecem à equação

$$\vec{k} \cdot \vec{r} = k_x x + k_y y + k_z z = 2\pi q + \arg\{A\}, \quad (\text{A.8})$$

com q inteiro. Esta é a equação que descreve planos paralelos perpendiculares ao vetor \vec{k} , daí o nome "ondas planas". Estes planos estão separados por uma distância $\lambda = 2\pi/(nk) = c/(n\nu)$. Se o eixo z é tomado como a direção do vetor \vec{k} , então

$$U(\vec{r}) = A \exp(-jkz). \quad (\text{A.9})$$

Outra solução simples da **equação de Helmholtz**, ou EOE, é a onda esférica

$$U(\vec{r}) = \frac{A}{r} \exp(-jkr), \quad (\text{A.10})$$

sendo r a distância do ponto de observação à origem. Por raciocínio inteiramente análogo ao caso da onda plana, vemos que se tomarmos $\arg\{A\} = 0$ por simplicidade, as frentes das ondas são as superfícies $kr = 2\pi q$ ou $r = q\lambda$, com q inteiro. Logo, estas frentes das ondas são superfícies esféricas, centradas na origem, separadas entre si por uma distância radial $\lambda = 2\pi/k$, que avançam radialmente com velocidade de fase c^5 .

Examinemos uma onda esférica, com origem em $\vec{r} = 0$, nos pontos $\vec{r} = (x, y, z)$ suficientemente próximos do eixo z mas longe da origem, tal que $(x^2 + y^2) \ll z^2$. Levando esta relação em conta, definindo

$$\zeta^2 = (x^2 + y^2) / z^2 \quad (\text{A.11})$$

e usando uma aproximação baseada na expansão em série de Taylor, vemos que

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} \quad (\text{A.12a})$$

$$= z(1 + \zeta^2)^{1/2} = z \left(1 + \frac{\zeta^2}{2} - \frac{\zeta^4}{8} + \dots \right) \quad (\text{A.12b})$$

$$\approx z \left(1 + \frac{\zeta^2}{2} \right) = z + \frac{x^2 + y^2}{2z}. \quad (\text{A.12c})$$

Substituindo este resultado para r na fase, e $r = z$ na amplitude de $U(\vec{r})$, nós obtemos

$$U(\vec{r}) \approx \frac{A}{z} \exp(-jkz) \exp \left[-jk \frac{(x^2 + y^2)}{2z} \right]. \quad (\text{A.13})$$

O valor mais exato para r foi usado na fase por que a sensibilidade da fase ao erro é maior do que a sensibilidade da amplitude. Esta aproxima-

⁵A fase da função de onda complexa, $\arg\{U(\vec{r}, t)\} = 2\pi\nu(t - z/c) + \arg\{A\}$, varia com o tempo e posição como uma função da variável $t - z/c$, c é chamada de velocidade de fase da onda.

ção é conhecida como a aproximação de Fresnel. Por inspeção notamos que a amplitude complexa, dada pela Eq. (A.13), pode ser interpretada como a representação de uma onda plana $A \exp(-jkz)$ modulada pelo fator $(1/z) \exp[-jk(x^2 + y^2)/2z]$, o qual envolve a fase $k(x^2 + y^2)/2z$. Este fator de fase serve para encurvar as frentes das ondas da onda plana e transformá-las em ondas paraboloidais, visto que a equação de superfícies paraboloidais de revolução é $(x^2 + y^2)/z = \text{cte}$. Quando z é muito grande, a fase em (A.13) tende a kz e a amplitude varia lentamente, de tal modo que a onda esférica eventualmente assemelha-se à uma onda plana $\exp(-jkz)$.

A aproximação de Fresnel nem sempre é válida sob a condição $\zeta^2 \ll 1$. A pergunta pertinente é "qual a condição em que a aproximação de Fresnel é sempre válida"? Notemos que na expansão em série de Taylor o primeiro termo desprezado, $\zeta^4/8$, pode ser muito pequeno comparado com o termo anterior mas pode ser significativo, ou comparável a π , quando multiplicado por kz . Visto isso, podemos então concluir que a aproximação será válida quando $kz\zeta^4/8 \ll \pi$, ou dito de outro modo, para pontos dentro de um círculo de raio a centrado no eixo z , a condição de validade é $a^2 \ll 4z^3\lambda$ ou $(N_F\zeta_m^2)/4 \ll 1$. Aqui $\zeta_m = a/z$ representa o ângulo máximo na condição de validade. A constante $N_F = a^2/\lambda z$ é conhecida como **número de Fresnel**.

Inicialmente chamaremos a atenção para o fato que a maioria dos feixes ópticos propagando em meios homogêneos são TEM (Transversal EletroMagnética)⁶. Em outras palavras, os componentes dos campos permanecem

⁶A maioria dos problemas que nos interessam são harmônicos no tempo (e se não o são podem sempre ser decompostos em componentes de Fourier). Usando a representação de fasores $\vec{e}(\vec{r}, t) = \text{Re}[\vec{E}(\vec{r})e^{j\omega t}]$, $\vec{h}(\vec{r}, t) = \text{Re}[\vec{H}(\vec{r})e^{j\omega t}]$ e a relação de dispersão $k = n\omega/c = n2\pi/\lambda$ convertemos a equação de onda livre na equação de Helmholtz (com o análogo correspondente ao campo \vec{h}) $\nabla^2\vec{E}(\vec{r}) + k^2\vec{E}(\vec{r}) = 0$. A melhor solução conhecida para esta equação é a onda plana descrita por $\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0 \exp(-j\vec{k} \cdot \vec{r})$, com $|\vec{k}| = k$ definido acima, e $\lambda = 2\pi/k$. O campo magnético associado está em uma razão fixa com o campo elétrico dada por $H_0 = E_0(n/\sqrt{\mu_0/\epsilon_0}) = E_0/\eta$. No caso de uma onda plana no vácuo $\eta = 377 \Omega$, que é a impedância do espaço livre. A partir das equações de Maxwell (Faraday e Ampère) e o uso de fasores, obtemos $\vec{H}_0 = (k/\omega\mu_0)\hat{k} \times \vec{E}_0$, e $\vec{E}_0 = -(k/\omega\epsilon)\hat{k} \times \vec{H}_0$. Estas relações implicam que \vec{k} , \vec{E} e H são mutuamente ortogonais, e como \vec{E} e H permanecem em um plano ortogonal à \hat{k} , direção de propagação, a onda é chamada de onda Transversal EletroMagnética (TEM).

em planos perpendiculares à direção de propagação. O fato mais notório é que $k = 2\pi n/\lambda$ é um número muito grande. Isto significa que a descrição completa dos campos deve envolver funções que variam muito rapidamente com z . Para uma onda de luz viajando na direção z podemos escrever

$$U(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) \exp(-jkz), \quad (\text{A.14})$$

com ψ representando uma função complexa variando muito lentamente, a qual representa as diferenças entre um feixe laser e uma onda plana, nominalmente: uma distribuição não uniforme de intensidade, a expansão do feixe com a distância de propagação, a curvatura da frente de onda e outros fatores de menor importância. Então $\psi(\vec{r})$ mede como o feixe laser se desvia de uma onda plana uniforme.

Substituindo a expressão (A.14) na eq.(A.6), deduzimos outra equação que envolve ψ unicamente. Em outras palavras, queremos saber, a partir de nosso conhecimento de ondas planas, o comportamento de ondas que desviam deste comportamento, mas que mantêm a natureza subjacente da onda plana. Assim

$$[\nabla^2 + k^2] U(\vec{r}) = 0 \quad (\text{A.15})$$

ou, o que é o mesmo, usando $\nabla^2 = \nabla_T^2 + \partial^2/\partial z^2$, em que o laplaciano transversal é descrito por

$$\nabla_T^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2, \quad (\text{A.16})$$

com $U(\vec{r})$ dado pela Eq. (A.14)

$$\left[\nabla_T^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + k^2 \right] U(\vec{r}) = 0. \quad (\text{A.17})$$

Calculando as derivadas necessárias, substituindo nesta equação diferencial e efetuando as simplificações temos

$$\nabla_T^2 \psi - j2k \frac{\partial \psi}{\partial z} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = 0. \quad (\text{A.18})$$

A equação acima é exata; ela é uma nova representação da equação de onda. A nossa hipótese que $\psi(\vec{r})$ varia muito lentamente com z significa que dentro de uma distância $\Delta z = \lambda$, a variação $\Delta\psi \ll \psi$. Como ψ é uma quantidade complexa, esta desigualdade se aplica às partes real e imaginária de ψ separadamente. Desde que $\Delta\psi = (\partial\psi/\partial z)\Delta z = (\partial\psi/\partial z)\lambda$, segue que $(\partial\psi/\partial z) \ll \psi/\lambda$, e então $(\partial\psi/\partial z) \ll k\psi$. De modo similar, $(\partial\psi/\partial z)$ varia lentamente dentro da distância de um comprimento de onda, tal que $(\partial^2\psi/\partial z^2) \ll k(\partial\psi/\partial z)$, e então $(\partial^2\psi/\partial z^2) \ll k^2\psi$. Em vista destes fatos a Eq. (A.18) simplifica para

$$\nabla_T^2\psi - j2k\frac{\partial\psi}{\partial z} = 0, \quad (\text{A.19})$$

que é a **aproximação de envelope variando lentamente** da equação de Helmholtz. Nós a chamaremos de equação de onda paraxial. É uma equação diferencial similar à equação de Schrödinger da física quântica. A solução mais simples desta equação é a onda paraboloidal, a qual é a aproximação paraxial da onda esférica. Entretanto a solução mais interessante e útil é o **feixe Gaussiano**.

A.2 Modo TEM_{00}

Vamos procurar soluções para a Eq. (A.19) mantendo a matemática no mínimo possível. Deste modo procuramos uma solução que seja cilíndricamente simétrica, ou seja, queremos uma solução para a equação

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) - j2k\frac{\partial\psi}{\partial z} = 0. \quad (\text{A.20})$$

Como já temos noção de como⁷ deve ser a forma funcional da solução, nosso "palpite" terá parâmetros e/ou funções a serem escolhidas a posteriori

⁷Lembremos que a EOE é similar à equação de Schrödinger; mesmas equações levam às mesmas soluções.

para que a Eq. (A.20) seja satisfeita. Para este fim, escolhemos

$$\psi(r, z) = \exp \left\{ -j \left[P(z) + k \frac{r^2}{2q(z)} \right] \right\}. \quad (\text{A.21})$$

sendo $r^2 = x^2 + y^2$, o parâmetro $P(z)$ representa um deslocamento de fase complexo o qual é associado à propagação do feixe de luz, e $q(z)$ é um parâmetro complexo do feixe que descreve não somente a variação Gaussiana na intensidade do feixe com a distância ao eixo óptico como também a curvatura da frente de onda, que é esférica próxima ao eixo. Impomos que $q(z)$ seja complexo, pois se ele fosse real deveria representar uma onda de amplitude constante propagando na direção radial com variação na fase ocorrendo cada vez mais rápido por unidade de r .

Calculando as derivadas, substituindo na equação diferencial (A.20) e igualando os coeficientes de mesma potência de r a zero, temos que

$$\frac{dq}{dz} = 1, \quad (\text{A.22a})$$

$$\frac{dP(z)}{dz} = -\frac{1}{q(z)}. \quad (\text{A.22b})$$

A integração de (A.22a) é trivial: $q(z) = q_0 + z$, que relaciona o parâmetro do feixe $q(z)$ em um plano com o parâmetro q_0 em um outro plano, separado do primeiro por z .

A.3 Leis de propagação do modo TEM_{00}

Um feixe de luz com perfil de intensidade Gaussiano não é a única solução da EOE, mas talvez seja a mais importante. Este feixe é geralmente denominado de "modo fundamental", como comparado aos outros modos possíveis. O modo fundamental será o único discutido neste trabalho.

Como já vimos, $q(z)$ é complexo e z obviamente é real; portanto qualquer parte real de q_0 representa um deslocamento na coordenada espacial. Se escolhermos inicialmente $z = 0$, absorvendo a parte real, podemos utilizar q_0

puramente imaginário, isto é $q_0 = jz_c$, o que é o mesmo que

$$q(z) = z + jz_c, \quad (\text{A.23})$$

sendo z uma constante a ser determinada e interpretada. Substituindo o valor de $q(z)$, dado por (A.23), em (A.21) e fazendo $z = 0$ nós obtemos uma imagem física de ψ muito interessante:

$$\psi(r, z = 0) = \exp\left(-\frac{kr^2}{2z_c}\right) \exp[-jP(0)]. \quad (\text{A.24})$$

Temos então, um produto de uma Gaussiana, de largura $(2z_c/k)^{1/2}$ e uma fase $P(0)$. Obviamente esta largura sugere um fator de escala de comprimento para o feixe de luz. O campo varia como $\exp(-r^2/\omega_0^2)$ no plano $z = 0$, e como nossos olhos respondem ao quadrado do campo, deveremos enxergar um "ponto" com aproximadamente 86% da luz contida em um círculo de raio ω_0 ; por isto definimos $\omega_0 = (2z_c/k)^{1/2} = (\lambda z_c/\pi)^{1/2}$ como o raio do feixe em $z = 0$. Em qualquer outro ponto no eixo z o valor de $q(z)$ varia de acordo com (A.23). Substituindo este valor em (A.21)

$$\psi(r, z) = \left\{ \exp\left[-\frac{kz_cr^2}{2(z^2 + z_c)}\right] \right\} \left\{ \exp\left[-j\frac{kzr^2}{2(z^2 + z_c^2)}\right] \right\} \{ \exp[-jP(z)] \}. \quad (\text{A.25})$$

Agora temos uma fase, $kzr^2/2(z^2 + z_c)$, que à medida que nos afastamos do eixo, varia cada vez mais rapidamente com r , mas em compensação a amplitude varia com $\exp[-kz_cr^2/2(z^2 + z_c^2)]$, tornando-se insignificante com r grande. Isto evita uma solução absurda. Notemos que o termo que multiplica r^2 na amplitude é um fator de escala de comprimento em z . Deste

modo ele é chamado de raio do feixe em z , e é definido como

$$\begin{aligned}\omega^2(z) &= \frac{2(z^2 + z_c^2)}{kz_c} \\ &= \frac{2z_c}{k} \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right] \\ &= \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right].\end{aligned}\quad (\text{A.26})$$

Define-se o fator de escala de comprimento na fase como $R(z)$. Deste modo

$$R(z) = \frac{z^2 + z_c^2}{z} = z \left[1 + \left(\frac{\pi w_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right]. \quad (\text{A.27})$$

Como $P(z)$ é relacionado à $q(z) = z + jz_c$ pela Eq. diferencial (A.22b), integramos esta equação para calcular $P(z)$,

$$jP(z) = \ln \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right]^{1/2} - j \tan \left(\frac{z}{z_c} \right), \quad (\text{A.28})$$

o que nos fornece

$$\exp(-jP(z)) = \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right]^{-1/2} \exp \left[j \arctan \left(\frac{z}{z_c} \right) \right]. \quad (\text{A.29})$$

A expressão completa para o modo fundamental é obtida juntando todos os termos. Assim obtemos o modo TEM_{00} , o qual é escrito como

$$\begin{aligned}\psi(r, z) &= A \left\{ \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left[-\frac{r^2}{\omega^2(z)} \right] \right\} && \text{fator de amplitude} \\ &\times \exp \left\{ -j \left[kz - \arctan \left(\frac{z}{z_c} \right) \right] \right\} && \text{fase longitudinal (A.30)} \\ &\times \exp \left[-j \frac{kr^2}{2R(z)} \right] && \text{fase radial.}\end{aligned}$$

A expressão (A.30) contém dois parâmetros, ω_0 e z_c , que são determinados a partir de condições de contorno. Todos os outros parâmetros desta

expressão podem ser obtidos através deles, ou seja

$$\begin{aligned}\omega(z) &= \omega_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right)^2 \right]^{1/2} \\ &= \omega_0 \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right]^{1/2} \quad \text{Raio do feixe,} \quad (\text{A.31})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}R(z) &= z \left[1 + \left(\frac{\pi \omega_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right] \\ &= z \left[1 + \left(\frac{z_c}{z} \right)^2 \right] \quad \text{raio de curvatura,}\end{aligned}$$

$$\omega_0 = \left(\frac{\lambda z_c}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{cintura do feixe,} \quad (\text{A.32})$$

$$z_c = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad \text{distância confocal.} \quad (\text{A.33})$$

A.4 Propriedades do feixe Gaussiano

A.4.1 Intensidade e potência

A intensidade óptica⁸ $I(\vec{r}) = |\psi(r, z)|^2$ é uma função das distâncias axial z e radial $r = (x^2 + y^2)^{1/2}$,

$$I(r, z) = A^2 \left[\frac{\omega_0}{\omega(z)} \right]^2 \exp \left[-2 \frac{r^2}{\omega^2(z)} \right]. \quad (\text{A.38})$$

A distribuição de intensidade acima explica o motivo do nome "feixe Gaussiano"; a Gaussiana tem seu pico em $r = 0$ (no eixo óptico) e cai monotonicamente com r crescente. A largura $\omega(z)$ do feixe Gaussiano cresce com a distância axial (em ambos os sentidos) z . No eixo do feixe, $r = 0$, a intensidade $I(0, z) = A^2 [\omega_0/\omega(z)]^2 = A^2 / [1 + (z/z_c)^2]$ atinge seu valor máximo A^2 em $z = 0$, e metade deste valor de pico em $z = \pm z_c$. Quando $z \gg z_c$, $I(0, z) \approx A^2 (z_c/z)^2$, tal que a intensidade decresce com a distância obedecendo à uma lei de inverso do quadrado, como as ondas esféricas e paraboloïdais. A intensidade de pico total ocorre no centro do feixe, $I(0, 0)$.

A integral da intensidade óptica sobre um plano transversal, em uma

⁸O fluxo de potência eletromagnética é governado pela média no tempo do vetor de Poynting $\vec{s} = \vec{e} \times \vec{h}$. Em termos das amplitudes complexas, ou fasores,

$$\vec{s} = \text{Re}[\vec{E}_0 e^{-j(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}] \times \text{Re}[\vec{H}_0 e^{-j(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}] \quad (\text{A.34})$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \left(\vec{E}_0 \times \vec{H}_0^* + \vec{E}_0^* \times \vec{H}_0 \right) + \\ &+ \frac{1}{2} \left(\vec{E}_0 \times \vec{H}_0 e^{2j(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \vec{E}_0^* \times \vec{H}_0^* e^{-2j(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

Os termos contendo $e^{j2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$ e $e^{-j2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$ são eliminados pela operação de média temporal, tal que

$$\langle \vec{s} \rangle = \frac{1}{4} \left(\vec{E}_0 \times \vec{H}_0^* + \vec{E}_0^* \times \vec{H}_0 \right) \quad (\text{A.36})$$

$$= \frac{1}{2} \left(\vec{S} + \vec{S}^* \right) = \text{Re}[\vec{S}]. \quad (\text{A.37})$$

Nesta última expressão $\vec{S} = (1/2) \vec{E}_0 \times \vec{H}_0^* = (E_0^2/2\eta) \hat{k}$ é visto como o "vetor de Poynting complexo". O vetor de Poynting tem a mesma direção que o vetor \vec{k} . O vetor de Poynting é a média do fluxo de potência por ciclo.

Tabela A.1: Exemplos de intensidade e campo elétrico para alguns dos lasers mais conhecidos.

	Intensidade	Campo elétrico
He-Ne	$1mW/1mm^2$	$870 V/m$
Q-switch Nd:YAG	$100MW/10\mu m^2$	$27 GV/m$
TTT Ti:Sapphire	$1 TW/10\mu m^2$	$2,7 TV/m$

posição longitudinal z , fornece a potência óptica total, ou seja

$$P = \int_0^{\infty} I(r, z) 2\pi r dr \quad (\text{A.39})$$

$$= (1/2) A^2 (\pi\omega_0^2). \quad (\text{A.40})$$

Como esperado, a potência total é independente de z . Notemos que a potência total é metade da intensidade de pico vezes a área do feixe. Assim, podemos expressar a intensidade como

$$I(r, z) = \frac{2P}{\pi\omega^2(z)} \exp\left(-2\frac{r^2}{\omega^2(z)}\right). \quad (\text{A.41})$$

Concluimos, então, que a potência transportada dentro de um círculo de raio r_0 no plano transversal na posição z é dada por

$$\int_0^{r_0} I(r, z) 2\pi r dr = P \left[1 - \exp\left(-2\frac{r_0^2}{\omega^2(z)}\right)\right]. \quad (\text{A.42})$$

A potência contida dentro de um círculo de raio $r_0 = \omega_0$ é aproximadamente 86% da potência total e que cerca de 99% da potência está contida em um círculo de raio $1,5\omega_0$. Na tabela A.1, a título de ilustração, mostramos alguns valores típicos de intensidade e campo elétrico para alguns dos lasers mais utilizados:

A.4.2 Raio do feixe

Vimos, na seção anterior, que em qualquer plano transversal a intensidade do feixe cai por um fator $(1/e^2) \approx 0,135$ na distância radial $r = \omega(z)$. Deste modo 86% da potência é transportada dentro de um círculo de raio $\omega(z)$, e nós interpretamos $\omega(z)$ como o raio, ou largura, do feixe. De acordo com a dependência do raio do feixe em z (Eq. (A.31)) vemos que ele assume seu valor mínimo em ω_0 no plano $z = 0$. Este valor, ω_0 , é chamado de cintura do feixe. O diâmetro do feixe, $2\omega_0$, é chamado de tamanho da mancha luminosa (**spot size**). O raio do feixe cresce gradualmente com z até atingir $\sqrt{2}\omega_0$ em $z = z_c$, e continua crescendo monotonicamente com z (ver Fig. (A.1a)). Para $z \gg z_c$, podemos dizer que o raio do feixe tem uma relação linear com z , dada por $\omega(z) \approx (\omega_0/z_c)z$. Sendo assim, calculamos a divergência do feixe por meio da expressão

$$\begin{aligned} \theta_0 &= \frac{d\omega(z)}{dz} \\ &= \frac{\omega_0}{z_c} \\ &= \frac{\lambda}{\pi\omega_0} \end{aligned} \tag{A.43}$$

fazendo uso da relação (A.32). Isto tudo significa que muito longe do centro do feixe, $z \gg z_c$, o raio do feixe cresce linearmente com z fazendo um cone de semi-ângulo θ_0 . Cerca de 86% da potência do feixe está concentrado no interior deste cone. Analisando a Eq. (A.43) vemos que a divergência do feixe é diretamente proporcional ao comprimento de onda e inversamente proporcional ao raio do feixe. Assim, se a cintura é muito apertada, o raio é muito pequeno e o feixe diverge fortemente; para conseguirmos um feixe altamente direcional o comprimento de onda deve ser muito curto e a cintura gorda.

A.4.3 Profundidade de foco

Como o feixe laser tem, por hipótese, o valor mínimo do raio em $z = 0$ o seu melhor foco está em $z = 0$. Em qualquer direção que se propague o

raio do feixe cresce, e cresce para "fora do foco". O intervalo em que o feixe tem o raio menor ou igual à $\sqrt{2}\omega_0$ é chamado de **distância confocal** ou **profundidade de foco**. Podemos ver que a profundidade de campo de um feixe laser Gaussiano TEM_{00} é dada por

$$2z_c = \frac{2\pi\omega_0^2}{\lambda}. \quad (\text{A.44})$$

Assim, se o feixe é focalizado em um ponto muito pequeno (ω_0 muito pequeno⁹), a profundidade de foco é muito pequena e o plano da cintura deve ser localizado com maior exatidão. A menos que o comprimento de onda seja muito curto, não podemos conseguir uma grande profundidade de foco. A título de exemplo, um laser de He-Ne, $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, com um spot size $2\omega_0 = 2 \text{ cm}$ terá uma profundidade de campo de cerca de $2z_c = 1 \text{ km}$, ao passo que, se diminuirmos o spot size para $20 \mu\text{m}$ teremos uma profundidade de campo de 1 mm .

A.4.4 Fase

A fase do feixe Gaussiano é, da Eq. (A.30), composta dos termos fase longitudinal e fase radial. No eixo do feixe a fase radial se anula e a fase do feixe Gaussiano torna-se

$$\phi(0, z) = kz - \arctan(z/z_c). \quad (\text{A.45})$$

A fase ϕ ainda é composta de duas partes. A primeira, kz , é a fase de uma onda plana. A segunda representa um atraso na fase desta onda, dado por $\zeta(z) = \arctan(z/z_c)$, com valores no intervalo $[-\pi/2, \pi/2]$ quando z varia em $\{-\infty, \infty\}$. Este atraso de fase corresponde à um retardo na frente de onda em comparação à onda plana, ou onda esférica. O atraso total acumulado quando a onda viaja desde $z = -\infty$ até $z = \infty$ é π . Este fenômeno é conhecido como **efeito Guoy**.

A componente radial do fator de fase é dada por $kr^2/[2R(z)]$, e é ela a responsável pelo encurvamento da frente de onda. Esta expressão representa

⁹Pequeno significa a relação com a distância focal z_0 .

o quanto a fase, em pontos fora do eixo de um dado plano transversal em z , desvia da fase do ponto axial. As superfícies de fase constante devem satisfazer à equação $k[z + r^2/2R(z)] - \zeta(z) = 2\pi q$, com q inteiro. Lembrando que $\zeta(z)$ e $R(z)$ são funções que variam lentamente com z , ou seja, podem ser consideradas constantes dentro da área limitada pelo raio do feixe, transforma a equação das superfícies de fase constante em $k[z + r^2/2R] - \zeta = 2\pi q$, com R e ζ constantes. Para um dado R , esta é a equação de uma superfície paraboloidal de raio de curvatura R . Podemos verificar na Eq. (A.32) que $R(0) = \infty$, o que corresponde à uma frente de onda plana. Quando z cresce o raio diminui para um valor finito, assumindo o valor mínimo em $z = z_c$, ou seja $R(z_c) = 2z_c$. Com z crescendo, o raio de curvatura continua crescendo até $R(z) \approx z$ para $z \gg z_c$. Nesta região a frente de onda tem o mesmo comportamento que o da onda esférica. Para valores de z negativos o comportamento é o mesmo, exceto por uma mudança no sinal. A convenção adotada é que a frente de onda divergente possui raio de curvatura positivo, enquanto que uma onda convergente possui raio de curvatura negativo.

A.5 Medidas dos parâmetros Gaussianos

O raio de curvatura da frente de onda R , e o raio do feixe ω , ao longo da direção de propagação z (trajetória do feixe) caracterizam univocamente o feixe Gaussiano (do mesmo modo, o conhecimento de ω e λ permitem caracterizar univocamente o feixe Gaussiano). Entretanto, a determinação precisa de R requer uma medida interferométrica muito difícil. Equivalentemente, podemos caracterizar o feixe medindo ω em duas localizações distintas ao longo do eixo de propagação. Estas duas medidas nos permitem calcular todos os parâmetros do feixe.

Feixes Gaussianos são aproximações paraxiais para a equação de onda. Uma expressão para a amplitude complexa $U(r)$ do feixe Gaussiano é

$$U(r) = A_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp\left[-\frac{r^2}{\omega(z)^2}\right] \exp\left[-i\kappa z - i\kappa \frac{r^2}{2R(z)^2} + i\zeta(z)\right] \quad (\text{A.46})$$

com os parâmetros do feixe definidos como

$$\omega(z) = w_0 \left(1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right)^{1/2}, \quad (\text{A.47a})$$

$$R(z) = z \left(1 + \left(\frac{z_c}{z} \right)^2 \right), \quad (\text{A.47b})$$

$$\zeta(z) = \arctan \left(\frac{\lambda z_c}{\pi} \right), \quad (\text{A.47c})$$

$$\omega_0 = \left(\frac{\lambda z_c}{\pi} \right)^{1/2}. \quad (\text{A.47d})$$

O gráfico do raio do feixe em função da distância longitudinal é mostrado na Fig. (A.1b).

A seguir apresentaremos a construção do perfil de intensidade do laser (Fig. (A.1c)) a partir de duas medidas do raio do feixe em duas posições arbitrárias, conhecendo-se apenas a distância relativa, de uma posição à outra.

A.6 Procedimento

Medimos o raio do feixe em z_1 e em z_2 sob a condição $z_{1,2} \gg z_c$, para obtermos os valores $\omega(z_{1,2})$. Para a obtenção destes raios determinamos as distâncias entre os pontos da curva de distribuição de intensidade, no plano transversal ao feixe, onde a intensidade vale $1/e^2$ da intensidade máxima (ver Fig. (A.1)b).

A partir da hipótese $z_{1,2} \gg z_c$ e usando a Eq. (A.47a) temos

$$\omega_{1,2} = \frac{z_{1,2}}{z_c} \omega_0 \quad (\text{A.48})$$

e por conseguinte

$$\frac{\omega_0}{z_c} = \frac{\omega_2 - \omega_1}{z_2 - \omega_1}. \quad (\text{A.49})$$

mas, usando a Eq. (A.47a) e a condição $z \gg z_c$ juntamente com a Eq.

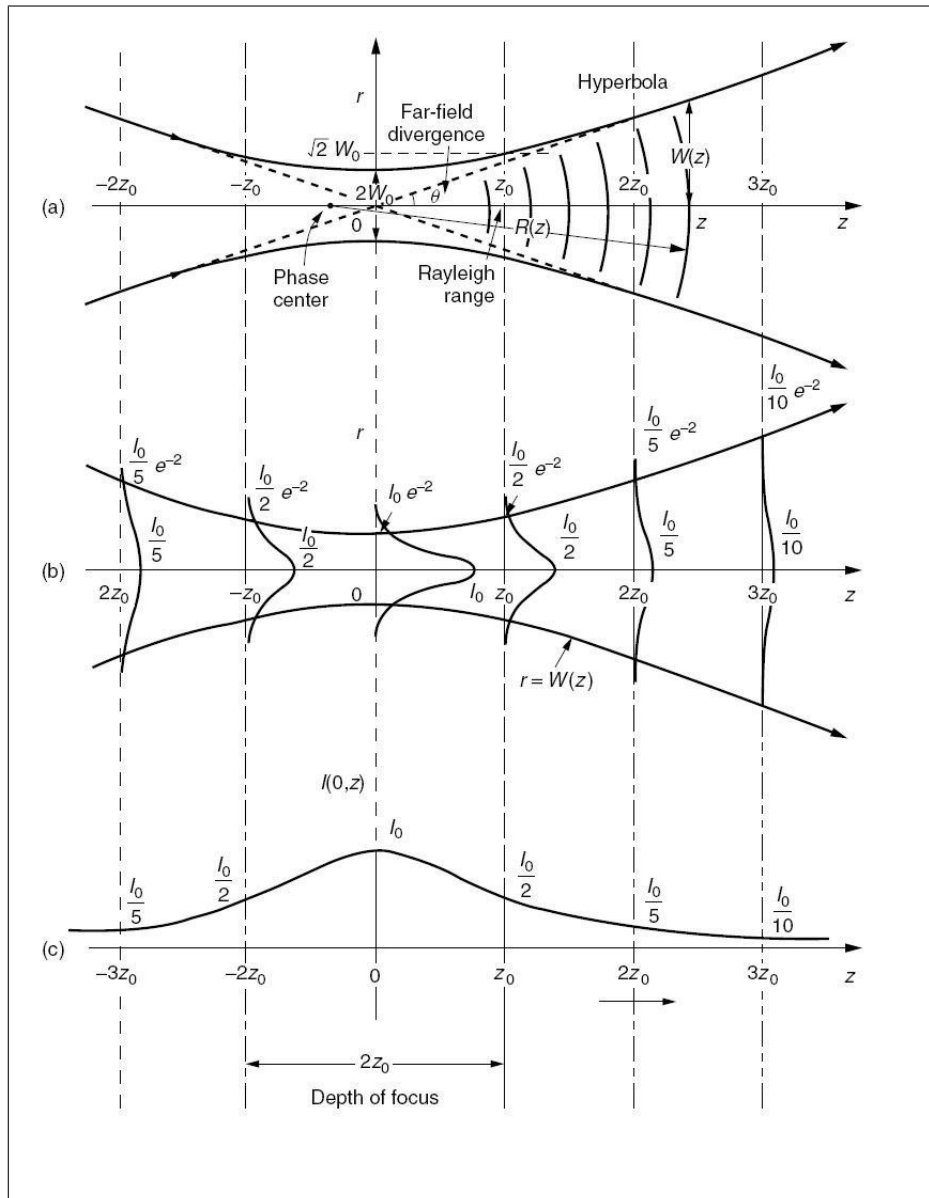


Figura A.1: Feixe Gaussiano. a) Distribuição de amplitude; b) distribuição da intensidade na seção reta do feixe Gaussiano e c) distribuição da intensidade ao longo do feixe Gaussiano[7].

(A.49) podemos escrever que

$$\frac{\omega_0}{z_c} = \frac{\omega_2 - \omega_1}{z_2 - \omega_1} = \frac{\lambda}{\pi\omega_0}; \quad (\text{A.50})$$

o que nos fornece

$$\omega_0 = \frac{\omega_2 - \omega_1}{z_2 - z_1} \frac{\lambda}{\pi} \quad (\text{A.51a})$$

$$z_c = \left(\frac{z_2 - z_1}{\omega_2 - \omega_1} \right)^2 \frac{\lambda}{\pi}. \quad (\text{A.51b})$$

A partir da propriedade das proporções

$$\frac{a}{b} = \frac{c}{d} \Rightarrow \frac{a \pm \xi c}{b \pm \xi d} = \frac{c}{d}, \quad (\text{A.52})$$

concluimos que

$$\frac{\omega_{1,2}}{z_{1,2}} = \frac{\omega_2 - \omega_1}{z_2 - z_1}, \quad (\text{A.53})$$

tirando desta expressão o resultado

$$z_{1,2} = \omega_{1,2} \frac{z_2 - z_1}{\omega_2 - \omega_1}. \quad (\text{A.54})$$

Calculamos então a divergência do feixe dada por, (ω_0 é calculado através da Eq. (A.51a))

$$\theta = \frac{\lambda}{\pi\omega_0}. \quad (\text{A.55})$$

Nos resta agora calcular a profundidade de foco, ou o intervalo no qual o laser é considerado colimado, ou o intervalo de Rayleigh. Este intervalo é calculado como

$$2z_c = 2\pi \frac{\omega_0^2}{\lambda}. \quad (\text{A.56})$$

De posse destes resultados e do conjunto de Eqs. (A.47a a A.47d) podemos calcular os demais parâmetros, a saber, $R(z)$ e $\zeta(z)$. Fica então determinado que a cintura do laser está à $z_{1,2}$ unidades de comprimento da posição onde medimos $\omega_{1,2}$, possui divergência dada por θ e a frente de onda tem o raio de curvatura dado por $R(z)$. O raio do feixe em qualquer posição z é dado

por $\omega(z)$. Com todos estes parâmetros podemos construir a Fig. (A.1) para qualquer laser.

A.7 Modificação do feixe Gaussiano por lente

Como um feixe Gaussiano propagando-se pelo espaço não pode ter mais que uma cintura, se desejamos modificar a cintura existente devemos propiciar a possibilidade. Isto é feito inserindo-se uma lente para o feixe, a qual criará uma nova cintura, com tamanho e localização diferentes daquelas do feixe original.

Como mostrado na Fig. (A.2), uma lente fina, convexa está colocada à distância z_1 da cintura do feixe incidente. Designaremos pelo índice 0 as quantidades associadas com o feixe incidente. As quantidades associadas ao feixe emergente terão o índice 1. O problema é, então, calcular os parâmetros $\omega_1(z)$, $R_1(z)$ e z_{10} .

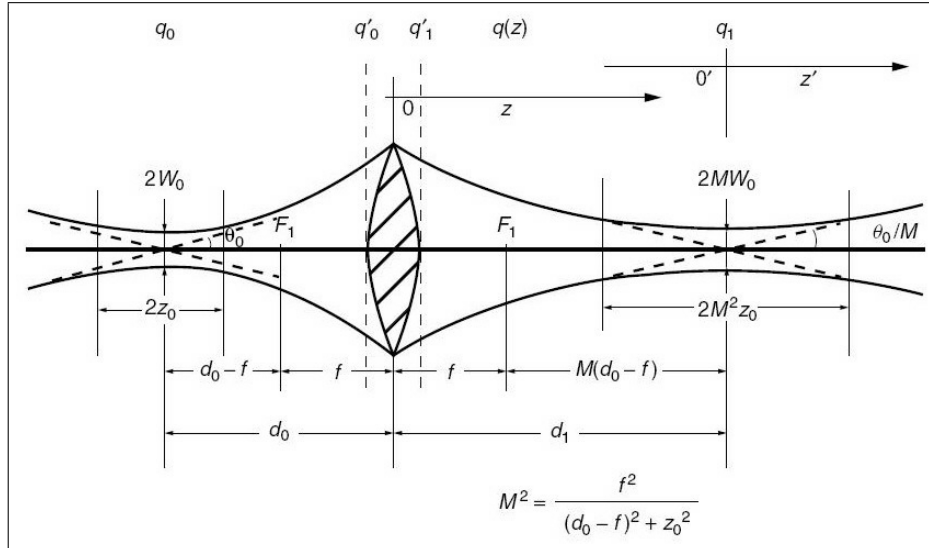


Figura A.2: Transformação de um feixe Gaussiano por uma lente fina[7].

A lente além de convergir as frente de ondas também alteram o raio do feixe. Assim devemos usar o parâmetro básico q definido por (Eq. (A.23 e

Eq.(A.33))

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - j \frac{\lambda}{\pi \omega(z)^2}. \quad (\text{A.57})$$

Seja $q = q_0$ o parâmetro complexo calculado na cintura do feixe incidente ($z = 0$). Como o raio de curvatura é infinito na cintura, onde o laser é uma onda plana, o valor de q é puramente imaginário e vale $q_0 = q(0) = j(\pi \omega_0^2 / \lambda)$, mas nos outros pontos q é um número complexo com parte real não nula. Na superfície da lente de distância focal f , à distância d_0 da cintura original, $q'_0 = q_0 + d_0$, e após passar pela lente

$$\frac{1}{q'_1} = \frac{1}{q'_0} - \frac{1}{f}. \quad (\text{A.58})$$

Depois de se propagar por uma distância z , o parâmetro é

$$q(z) = q'_1 + z \quad (\text{A.59})$$

com a origem do sistema de coordenada z , do feixe emergente, é assumido como na localização da lente (não na cintura, agora). Desta forma q é expressado como

$$q(z) = \frac{(d_0 + q_0)(f - z) + fz}{(f - d_0) - q_0}. \quad (\text{A.60})$$

Inserindo $q_0 = -jz_c$ na Eq. (A.60) obtemos

$$q(z) = \frac{(z - f)[(d_0 - f)^2 + z_c] - f^2(d_0 - f) - jf^2z_c}{(d_0 - f)^2 + z_c} \quad (\text{A.61})$$

que separando em partes real e imaginária fornecem as novas cinturas e raios de curvatura de frente de ondas. Para a nova cintura ω_1 temos que em $z = d_1$ o raio de curvatura $R(d_1)$ é nulo. Logo,

$$\omega_1^2 = -\frac{\lambda}{\pi} \text{Im}(q(d_1)), \quad (\text{A.62a})$$

$$\omega_1 = M\omega_0, \quad (\text{A.62b})$$

com M definido como

$$M = \frac{f}{\sqrt{(d_0 - f)^2 + z_c}}. \quad (\text{A.63})$$

Para calcularmos a localização da cintura do feixe após a lente utilizamos o mesmo raciocínio que anteriormente: na cintura do feixe a parte real de $q(z = d_1)$ é nula. Assim sendo concluímos que

$$(d_1 - f) = \frac{f^2}{(d_0 - f)^2 + z_c} (d_0 - f), \quad (\text{A.64a})$$

$$(d_1 - f) = M^2 (d_0 - f), \quad (\text{A.64b})$$

O intervalo de Rayleigh do feixe emergente é dado pelo tamanho da cintura ω_1 deste feixe. Assim,

$$z_1 = \frac{\pi}{\lambda} \omega_1^2, \quad (\text{A.65a})$$

$$z_1 = M^2 z_c. \quad (\text{A.65b})$$

De maneira análoga, a profundidade de foco D_1 é

$$D_1 = M^2 D_0. \quad (\text{A.66})$$

Notemos que, tanto z_c quanto D_0 crescem por um fator M^2 . Usando a mesma análise, mais uma vez, concluímos que a divergência do feixe emergente diminui por um fator M , ou seja,

$$\theta_1 = \frac{\theta_0}{M}. \quad (\text{A.67})$$

Para encerrar apresentamos uma tabela com o resumo das equações de transformação de um feixe Gaussiano por uma lente. As figuras associadas à tabela são as Figs. (A.1) e (A.2).

Transformação de feixe Gaussiano por lente fina		
Cintura do feixe	ω_0	$\omega_{10} = M\omega_0$
Localização da cintura	$(d_0 - f)$	$(d_1 - f) = M^2 (d_0 - f)$
Intervalo de Rayleigh	$z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda$	$z_1 = M^2 z_0$
Profundidade de foco	$D_0 = 2z_0$	$D_1 = M^2 D_0$
Divergência	$\theta_0 = \tan^{-1}(\lambda/(\pi\omega_0))$	$\theta_1 = \theta_0/M$
Amplificação	1	$M^2 = f^2 / [(d_0 - f)^2 + z_0^2]$ $= (d_1 - f) / (d_0 - f)$

Tabela A.2: Tabela de transformação dos parâmetros de um feixe Gaussiano por uma lente fina de comprimento focal f .

Bibliografia

- [1] G. D. Boyd e J. P. Gordon, *Bell Sys. Tech. J.*, **40** (1961) 453-488.
- [2] H. Kogelnik e T. Li, *Appl. Opt.*, **4** (1965) 1562-1569.
- [3] A. E. Siegman, *Lasers*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1986
- [4] A. Yariv, *Quantum Electronics*, Wiley, New York, 1967, 3rd ed. 1989
- [5] J. T. Verdeyen, *Laser Electronics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1981, 2nd ed. 1989
- [6] A. E. Siegman, *An Introduction to Lasers and Masers*, Mc-Graw Hill, New York ,1971
- [7] Keigo Iizuka, *Elements of Photonics, Volume I: In Free Space and Special Media*, John Wiley & Sons, Inc, 2002

Apêndice B

A equação de condução de calor

B.1 Lei de Fourier

Para um corpo isotrópico esta lei enuncia (i) que a direção do fluxo de calor em um ponto P do corpo é normal à superfície isotérmica através de P; (ii) que a razão do fluxo de calor por unidade de área através desta superfície isotérmica através de P é proporcional ao gradiente de temperatura em P.

Seja \vec{F} o fluxo de calor e θ a temperatura (tal que $\nabla\theta$ é o gradiente de temperatura) em P, então $\vec{F} \propto \nabla\theta$, isto é

$$\vec{F} = -k \nabla\theta \quad (\text{B.1})$$

k sendo uma quantidade positiva chamada a condutividade térmica do corpo em P; k é independente de θ mas pode depender das coordenadas do ponto P. O sinal negativo no lado direito da equação B.1 indica que o fluxo de calor flui da temperatura mais alta para a mais baixa.

Seja S uma superfície fechada envolvendo um volume τ do corpo e seja \vec{n} um vetor unitário normal à S e de sentido para fora de S . A razão do fluxo de calor (supondo que nenhum calor é gerado no interior de τ) por área unitária através de S é $\vec{n} \cdot \vec{F}$, o qual por B.1 é $-k \vec{n} \cdot \nabla\theta$. Desta relação

vemos que o fluxo através de S é

$$-\int_S k \vec{n} \cdot \nabla \theta = -\int_{\tau} \nabla \cdot (k \nabla \theta) d\tau \quad (\text{B.2})$$

onde fizemos uso do teorema da divergência de Gauss, tal que a razão na qual o calor é ganho em τ é

$$\int_{\tau} \nabla \cdot (k \nabla \theta) d\tau. \quad (\text{B.3})$$

Se, entretanto, calor é gerado em uma razão Q por volume unitário de τ (por exemplo, por correntes elétricas) então a razão total na qual o calor é ganho em τ é, usando B.3

$$\int_{\tau} (Q + \nabla \cdot (k \nabla \theta)) d\tau. \quad (\text{B.4})$$

Seja ρ a densidade e c o calor específico do elemento $d\tau$. A razão de ganho do calor em $d\tau$ é $\rho c (\partial\theta/\partial t)$ e por conseguinte a razão de ganho para o volume total é

$$\int_{\tau} \rho c (\partial\theta/\partial t) d\tau \quad (\text{B.5})$$

o qual é evidentemente igual ao valor dado por B.4. Desde que a superfície S , e, conseqüentemente o volume τ , são arbitrários a igualdade das integrais B.4 e B.5 implica que os integrandos sejam iguais, isto é

$$Q + \nabla \cdot (k \nabla \theta) = \rho c (\partial\theta/\partial t) \quad (\text{B.6})$$

a equação desejada para a condução de calor.

B.2 Caso especial

Quando o corpo é homogêneo, o que implica k constante, a equação B.6 assume a forma

$$k\nabla^2\theta + Q = \rho c(\partial\theta/\partial t). \quad (\text{B.7})$$

Escrevendo $D = k/\rho c$ (D é a difusividade térmica do material) e $f = Q/(\rho c)$ obtemos a equação de difusão para a temperatura, ou seja

$$D\nabla^2\theta + f = \partial\theta/\partial t. \quad (\text{B.8})$$

Apêndice C

Função de Green para eq. de condução do calor

C.1 Fonte de calor puntiforme instantânea

Seja $Q(x)$ uma fonte externa de calor que fornece calor, por unidade de tempo no volume unitário, em x e ligada em $t = 0$. Usando os argumentos do Apêndice anterior obtém-se a equação para a difusão da temperatura, dada por

$$\frac{\partial \Delta T(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta T(x, t)}{\partial x^2} + f(x), \quad (\text{C.1})$$

representando a situação física em que calor está sendo continuamente gerado e a função $f(x) = Q(x)/(\rho c)$ representa a variação da temperatura imposta pela fonte externa, por unidade de tempo.

As condições de contorno apropriadas para o sistema em questão são

$$\Delta T(\pm\infty, t) = 0, \quad (\text{C.2})$$

enquanto que a condição inicial é

$$\Delta T(x, 0) = 0. \quad (\text{C.3})$$

Esta última condição segue do fato que as condições iniciais são as condições de contorno em relação ao tempo. A condição inicial é única porque a equação diferencial é de primeira ordem no tempo.

Desejamos encontrar a função de Green, $G(x, \xi, t)^1$, para esta situação. Esta função deve satisfazer

$$\begin{aligned} \frac{\partial G(x, \xi, t)}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 G(x, \xi, t)}{\partial x^2} + \delta(x - \xi) \delta(t), & (t > 0), \\ G(\pm\infty, \xi, t) &= 0, & \\ G(x, \xi, 0) &= 0 & t > 0, \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Podemos achar $G(x, \xi, t)$ utilizando as transformadas de Fourier e Laplace. Inicialmente tomamos a transformada de Fourier em relação a x ($G_F = \mathcal{F}\{G\}$). Colecionando os termos semelhantes obtemos²

$$\frac{dG_F}{dt} + Dk^2 G_F = \frac{e^{ik\xi}}{\sqrt{2\pi}} \delta(t). \quad (\text{C.5})$$

Agora tomamos a transformada de Laplace em relação a t ($G_{FL} = \mathcal{L}\{G_F\}$) e usamos a condição inicial para obter

$$sG_{FL} + Dk^2 G_{FL} = \frac{e^{ik\xi}}{\sqrt{2\pi}}. \quad (\text{C.6})$$

$$G_{FL} = \frac{1}{s + Dk^2} \frac{e^{ik\xi}}{\sqrt{2\pi}}. \quad (\text{C.7})$$

Tomando a transformada inversa de Laplace,

$$G_F = e^{-Dk^2 t} \frac{e^{ik\xi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (\text{C.8})$$

¹Notar que $G(x, \xi, t)$ tem dimensão de $L^{-1}T^{-1}$.

²Onde fizemos uso das propriedades da transformada de Fourier de derivadas primeira e segunda.

e a transformada inversa de Fourier ficamos com

$$G(x, \xi, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-(x - \xi)^2}{4Dt}\right). \quad (\text{C.9})$$

Generalizando para as três dimensões, a função de Green para uma fonte puntiforme e instantânea de calor na posição $\vec{\xi}$ é

$$G(\vec{r}, \vec{\xi}, t) = \frac{1}{8(\pi Dt)^{3/2}} e\left(\frac{-(\vec{r} - \vec{\xi})^2}{4Dt}\right). \quad (\text{C.10})$$

Para sabermos a variação da temperatura $\Delta T(x, t)$, devida à absorção de energia de uma fonte extensa, multiplicamos a equação C.10 pela distribuição de temperatura espacial no tempo $t = 0$, que descreve esta fonte, e integramos em todo o espaço. Assim

$$\Delta T(r, t) = \int_{\xi=0}^{\infty} d^3\xi f(\vec{\xi}) G(\vec{r}, \vec{\xi}, t) \quad (\text{C.11})$$

com $G(r, \xi, t)$ dada pela equação C.10. Como no problema particular a fonte de calor possui simetria cilíndrica (só depende de $|\vec{r}|$), efetuamos as integrais nas coordenadas z e θ imediatamente. Deste modo integrando em z ,

$$\begin{aligned} \Delta(r, t) = & \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_{-\infty}^{\infty} dy' \frac{f(x', y')}{8(\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(\frac{-(x - x')^2}{4Dt}\right) \exp\left(\frac{-(y - y')^2}{4Dt}\right) \cdot \\ & \int_{-\infty}^{\infty} dz' \exp\left(\frac{-(z - z')^2}{4Dt}\right), \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

$$\Delta(r, t) = \frac{1}{4(\pi Dt)} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_{-\infty}^{\infty} dy' \exp\left(\frac{-(x - x')^2}{4Dt}\right) \exp\left(\frac{-(y - y')^2}{4Dt}\right) f(x', y'), \quad (\text{C.13})$$

e transformando esta última expressão em coordenadas polares temos

$$\Delta(r, t) = \frac{1}{4(\pi Dt)} \int_0^\infty r' dr' \int_0^{2\pi} d\theta' \exp\left(\frac{-(\vec{r} - \vec{r}')^2}{4Dt}\right) f(r'), \quad (\text{C.14})$$

usando a relação $(\vec{r} - \vec{r}')^2 = r^2 + r'^2 - 2rr' \cos(\theta - \theta')$,

$$\Delta(r, t) = \frac{1}{4(\pi Dt)} \int_0^\infty r' dr' f(r') \exp\left(\frac{-(r^2 + r'^2)}{4Dt}\right) \int_0^{2\pi} d\theta' \exp\left(\frac{rr'}{2Dt} \cos(\theta - \theta')\right). \quad (\text{C.15})$$

Escolhemos \vec{r} coincidente com o eixo z , (deste modo $\theta = 0$). A integral em θ' torna-se a representação integral da função de Bessel modificada do primeiro tipo $I_n(z)$ ³ de ordem zero. Usando esta representação, obtemos

$$\Delta T(r, t) = \int_0^\infty f(r') \left[\frac{1}{4\pi Dt} \exp\left(\frac{-(r^2 + r'^2)}{4Dt}\right) I_0\left(\frac{rr'}{2Dt}\right) \right] 2\pi r' dr'. \quad (\text{C.16})$$

$$\Delta(r, t) = \int_0^\infty f(r') G_1(r, r', t) 2\pi r' dr'. \quad (\text{C.17})$$

A expressão entre colchetes é a função de Green para o nosso problema, ou seja

$$G_1(r, r', t) = \frac{1}{4\pi Dt} \exp\left(\frac{-(r^2 + r'^2)}{4Dt}\right) I_0\left(\frac{rr'}{2Dt}\right). \quad (\text{C.18})$$

Ela fornece a temperatura em r no tempo t para uma fonte de calor instantânea, em linha, colocada em r' no tempo $t = 0$ em um meio infinito.

Se supomos que o calor seja liberado em uma razão $Q(r) = \rho c f(r)$, por unidade de tempo, por unidade de comprimento da amostra entre r e $r + dr$, e o suprimento inicia-se em $t = 0$, quando $\Delta T(r, 0) = 0$ (condição inicial), a variação da temperatura no tempo t é dada pela integração da equação C.16

³ $\int_{\theta=0}^{2\pi} d\theta \exp\left(\frac{rr'}{2Dt} \cos(\theta)\right) = 2\pi I_0\left(\frac{rr'}{2Dt}\right)$

no tempo, desde $t' = 0$ até t .

$$\Delta T(r, t) = \int_0^t dt' \int_{r'=0}^{\infty} Q(r') \left[\frac{1}{4\pi k t'} \exp\left(\frac{-(r^2 + r'^2)}{4Dt'}\right) I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \right] 2\pi r' dr', \quad (\text{C.19})$$

o que nos sugere outra forma para a função de Green, quando temos uma fonte de calor com simetria cilíndrica. Ela fornece a distribuição de temperatura espacial e temporal,

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4\pi k t'} \exp\left(\frac{-(r^2 + r'^2)}{4Dt'}\right) I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right). \quad (\text{C.20})$$

Apêndice D

Supressão do termo ln

Apresentamos, e discutimos, os resultados experimentais obtidos por Sheldon et al[11]. para explicação da reirada do termo "ln" da expressão para o sinal de LT.¹. Podemos verificar que a retirada do termo ln equivale à obtenção do resultado para o qual a série completa convergiria.

Quando analisamos os resultados experimentais de LT, em estado estacionário, costumamos tomar o sinal relativo como

$$\frac{I(\infty) - I(0)}{I(0)}. \quad (\text{D.1})$$

Se substituimos a equação 2.44 na equação D.1, o sinal de LT relativo torna-se

$$S_1 = \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{1 + V^2}{(1 + 2m)^2 + V^2} \right) \right]^2 - 1. \quad (\text{D.2})$$

Para surpresa, foi encontrado que a curva S_1 (equação D.2) não se ajusta aos dados experimentais obtidos nos experimentos de estado estacionário. Mais surpreendente ainda é que ao retirarmos o termo "ln", desta expressão, a curva se ajusta perfeitamente bem. Assim, a expressão para o sinal de LT

¹Os dados experimentais, em sua maioria, foram obtidos por Shen e colaboradores, os demais pelo autor da tese.

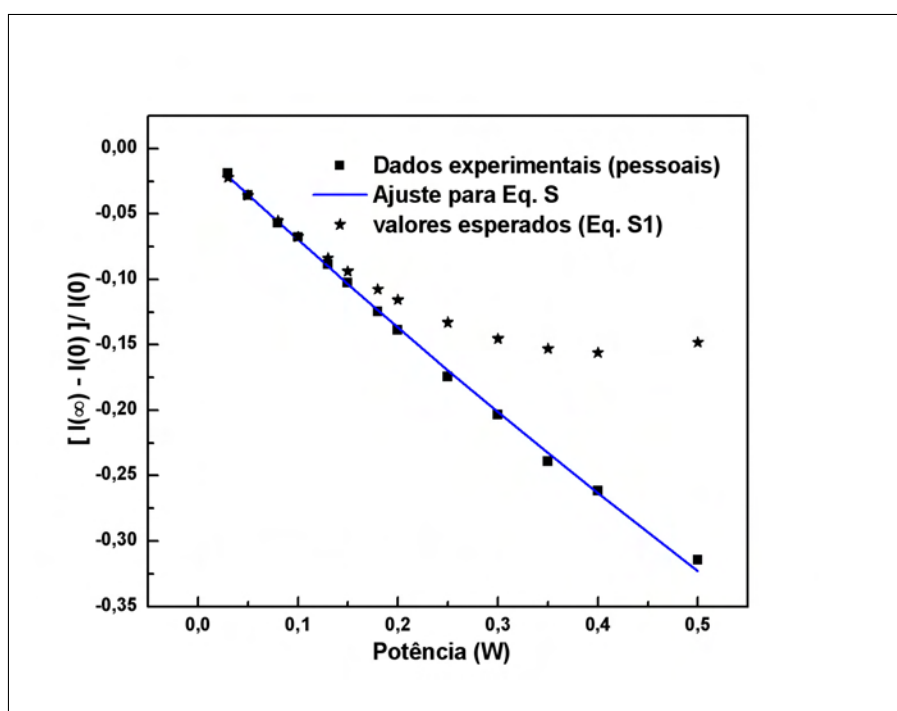


Figura D.1: Dados experimentais e a melhor curva de ajuste.

sem o termo "ln" pode ser escrita como

$$S = \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 - 1. \quad (\text{D.3})$$

A absorção da solução aquosa, com $1 \times 10^{-7} M$, de azul de metileno foi encontrada como sendo $4,9 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ pelo ajuste da equação D.3 com um coeficiente de correlação $R > 0,999$, o que está em excelente acordo com a absorção esperada de $5,00 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ medida com o espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 5. A Fig. D.1 mostra dados experimentais de estado estacionário e os ajustes das expressões S e S_1 .

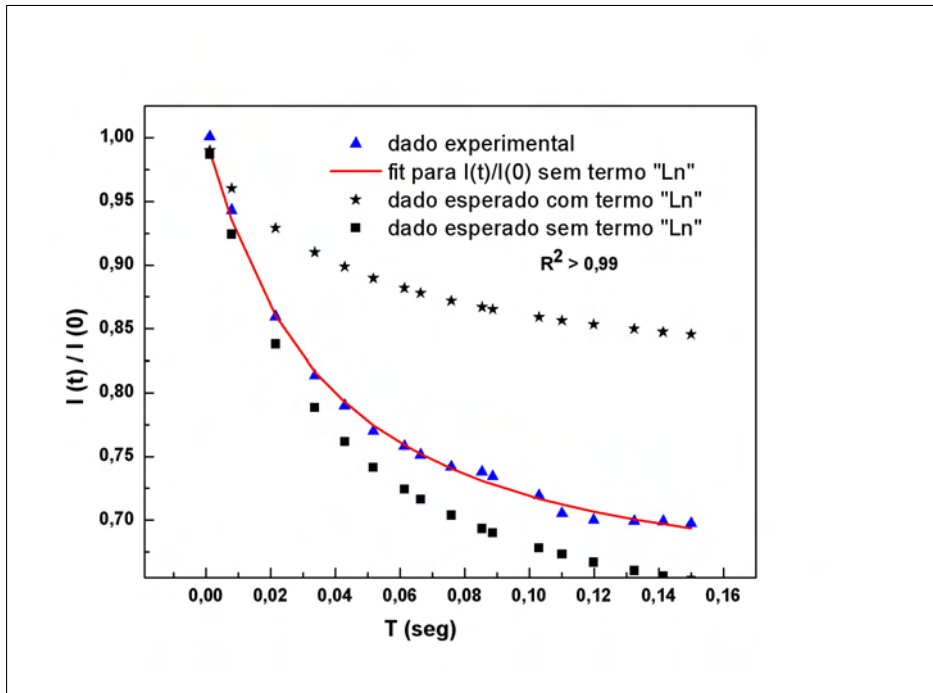


Figura D.2: Experiência com resolução temporal e seu melhor ajuste de curva.

Na experiência de LT resolvida no tempo, o sinal é dado por

$$I_1(t) = \frac{I(t)}{I(0)} = \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] (t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{[1 + 2m/(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{(1 + 2m)^2 + V^2} \right) \right]^2, \quad (D.4)$$

de modo similar ao experimento em estado estacionário, o sinal de LT com resolução temporal $I_1(t)$ (equação D.4), não pôde ser ajustada aos dados experimentais. Entretanto estes mesmos dados experimentais permitiram um excelente ajuste à expressão sem o termo "ln",

$$I(t) = \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] (t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (\text{D.5})$$

com um coeficiente de correlação $R > 0,999$, mostrado na Fig. D.2.

A absorção da amostra com concentração de $1 \times 10^{-6} M$ de azul de metileno foi encontrado valer $4,52 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ com um erro relativo de 6,8% comparado com o valor esperado de $4,85 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. Do mesmo modo foi medido o valor de t_c e encontrado ser $1,20 \times 10^{-2} \text{ s}$, enquanto que o seu valor esperado era de $1,13 \times 10^{-2} \text{ cm}$, o que equivale a um erro cometido de 6,2%. Os dados esperados e a equação D.4 com a absorção esperada e t_c estão mostrados na Fig. D.2.

D.1 Justificativa teórica

A partir dos experimentos de ELT e os ajustes das curvas teóricas, tanto no regime de estado estacionário quanto no transiente, ou de resolução temporal, seja no modo casado ou não, vemos que o modelo teórico desenvolvido somente descreve muito bem o experimento quando o termo "ln" é retirado da expressão para a intensidade do sinal no centro do fotodiodo. Este fato exige uma discussão teórica. A expressão dada pela equação 2.40 é a descrição do sinal de LT no plano do fotodetector sem nenhuma aproximação. A partir desta expressão podemos escrever o sinal de LT, tanto no regime estacionário quanto no transiente. Para o regime estacionário podemos escrever

$$S_0 = \frac{|U_P(Z_1 + Z_2, \infty)|^2 - |U_P(Z_1 + Z_2, 0)|^2}{|U_P(Z_1 + Z_2, 0)|^2} \quad (\text{D.6})$$

e para o regime transiente,

$$I_0 = \frac{|U_P(Z_1 + Z_2, t)|^2}{|U_P(Z_1 + Z_2, 0)|^2}. \quad (\text{D.7})$$

Infelizmente, a integração da equação 2.40 é muito difícil de efetuar. A

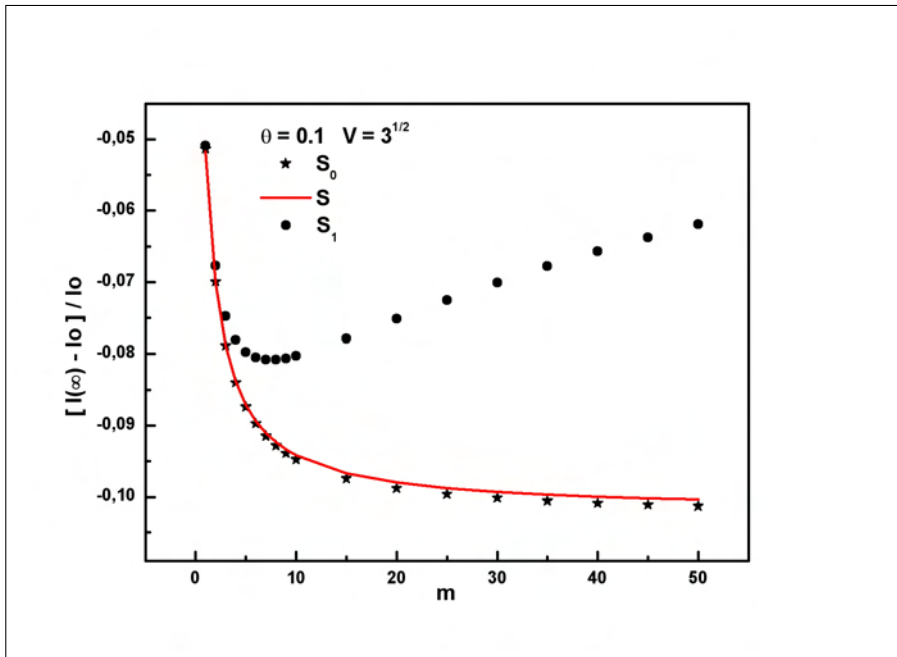


Figura D.3: Variação do sinal de LT em modo estacionário versus m .

solução encontrada foi fazer uma aproximação da exponencial tomando somente seus dois primeiros termos, usando a hipótese que $\Phi \ll 1$, o que nos leva à equação 2.41. A partir desta equação chegamos às equações 2.44, D.2 e D.4. A Fig. D.3 nos mostra que para $m < 5$ a curva S_1 é muito próxima às curvas S_0 e S , sendo que a diferença relativa $|S_1 - S_0|/S_0$ é menor que 9%.

Olhando a Fig. D.4 vemos que o deslocamento de fase com θ unitário está em torno de 1,4 quando $m = 5$. No caso exibido na Fig. D.3 temos $\theta = 0,1$ e o deslocamento de fase $\Phi < 0,14$ ($m < 5$), satisfazendo a condição de aproximação, e a aproximação funciona muito bem. Quando o deslocamento de fase se torna maior, a aproximação é invalidada. Notemos que a curva S permanece muito próxima à S_0 com um pequeno desvio relativo ($|S - S_0| < 2\%$). Informações similares às da Fig. D.3 são dadas na Fig. D.5.

Para o espectrômetro de Lente Térmica de feixe simples ou de feixe duplo modo descasado, quando $t < 20t_c$ o deslocamento de fase por θ unitário é menor do que 0,65 mostrado na Fig. D.4, e o deslocamento de fase com

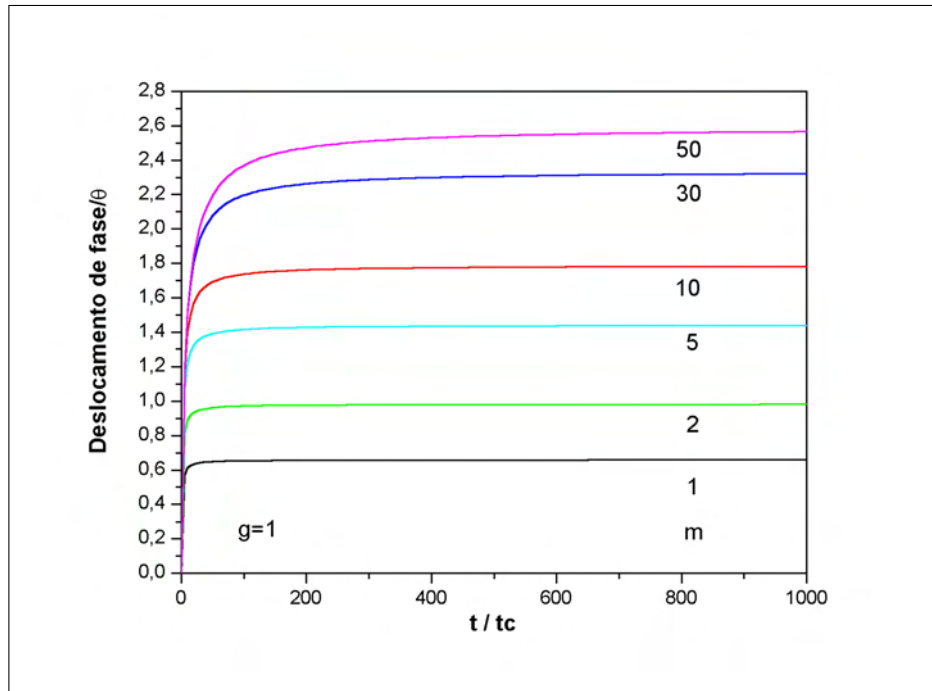
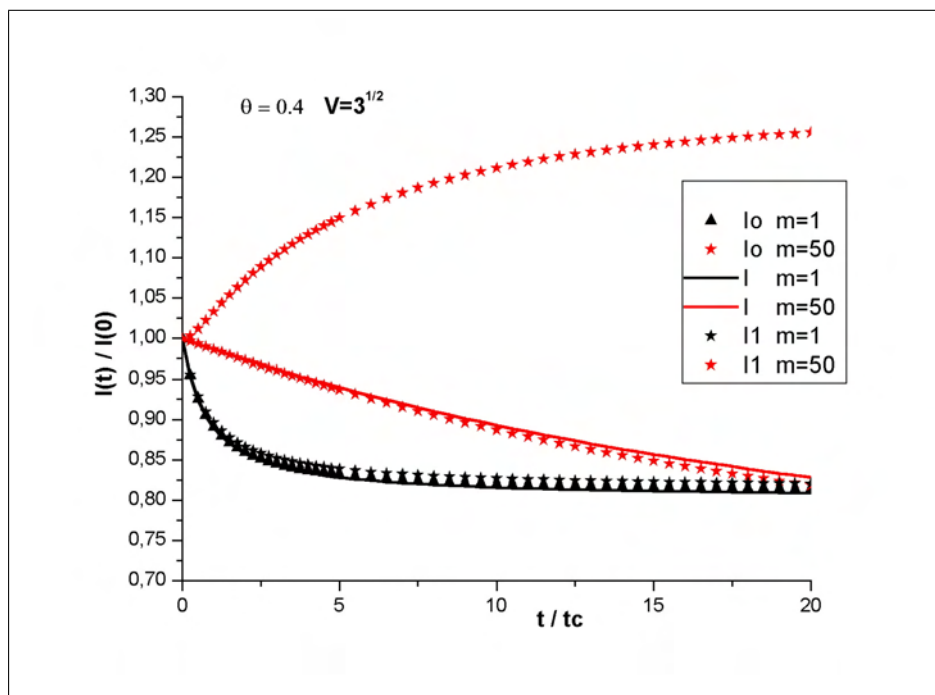


Figura D.4: Variação do deslocamento de fase por unidade de θ versus t/t_c .

$\theta = 0,4$ é menor do que $0,26$ e as curvas das duas aproximações I e I_1 são muito próximas da curva I_0 . Para o espectrômetro de Lente Térmica modo descasado ($m = 50$) o deslocamento de fase com θ unitário é algo em torno de $1,8$ ($t = 20t_c$), mostrado na Fig. D.4, e o deslocamento de fase torna-se próximo à $7,2$. A curva I está ainda muito próxima de I_0 com diferenças relativas em torno de 1% , embora a aproximação não seja mais válida.

As Figs D.3 e D.5 mostram que se a condição $\Phi \ll 1$ é satisfeita a aproximação é válida, como esperado. Entretanto, não importa se a aproximação é válida ou não as curvas S e S_1 são sempre muito próximas às descrições completas S_0 e I_0 , o que fortemente sugere que o termo "ln" é deslocado por alguns termos nas descrições completas D.6 e D.7. A expressão $\exp(-i\Phi)$ pode ser expandida como

$$\exp(-i\Phi) = 1 - i\Phi + \frac{1}{2!}(i\Phi)^2 - \frac{1}{3!}(i\Phi)^3 + \frac{1}{4!}(i\Phi)^4 + \dots \quad (\text{D.8})$$

Figura D.5: Sinal de LT resolvido em tempo versus t/t_c .

Usando esta expansão na equação 2.40 obtemos

$$U_2(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp[-(1 + iV)g] \left[1 - i\Phi + \frac{1}{2!} (i\Phi)^2 \right] dg, \quad (\text{D.9})$$

$$U_3(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp[-(1 + iV)g] \cdot \left[1 - i\Phi + \frac{1}{2!} (i\Phi)^2 - \frac{1}{3!} (i\Phi)^3 \right] dg, \quad (\text{D.10})$$

$$U_4(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp[-(1 + iV)g] \cdot \left[1 - i\Phi + \frac{1}{2!} (i\Phi)^2 - \frac{1}{3!} (i\Phi)^3 + \frac{1}{4!} (i\Phi)^4 \right] dg. \quad (\text{D.11})$$

Similarmente definimos as expressões

$$S_2 = \frac{|U_2(Z_1 + Z_2, \infty)|^2 - |U_2(Z_1 + Z_2, 0)|^2}{|U_2(Z_1 + Z_2, 0)|^2}, \quad (\text{D.12})$$

$$S_3 = \frac{|U_3(Z_1 + Z_2, \infty)|^2 - |U_3(Z_1 + Z_2, 0)|^2}{|U_3(Z_1 + Z_2, 0)|^2}, \quad (\text{D.13})$$

$$S_4 = \frac{|U_4(Z_1 + Z_2, \infty)|^2 - |U_4(Z_1 + Z_2, 0)|^2}{|U_4(Z_1 + Z_2, 0)|^2}. \quad (\text{D.14})$$

Estas expressões são o sinal de LT com relação às equações D.9, D.10 e D.11. A Fig. D.6 nos mostra como as aproximações S_1 , S_2 , S_3 e S_4 aproximam-se da descrição completa S_0 quando mantendo os termos desde $(i\Phi)$ até $(i\Phi)^4$ na expansão da equação D.8.

Finalmente, S_4 , com até $(i\Phi)^4$ muito proximamente reproduz a descrição completa de S_0 com pequena diferença relativa $|(S_4 - S_0)/S_0| < 2\%$, en-

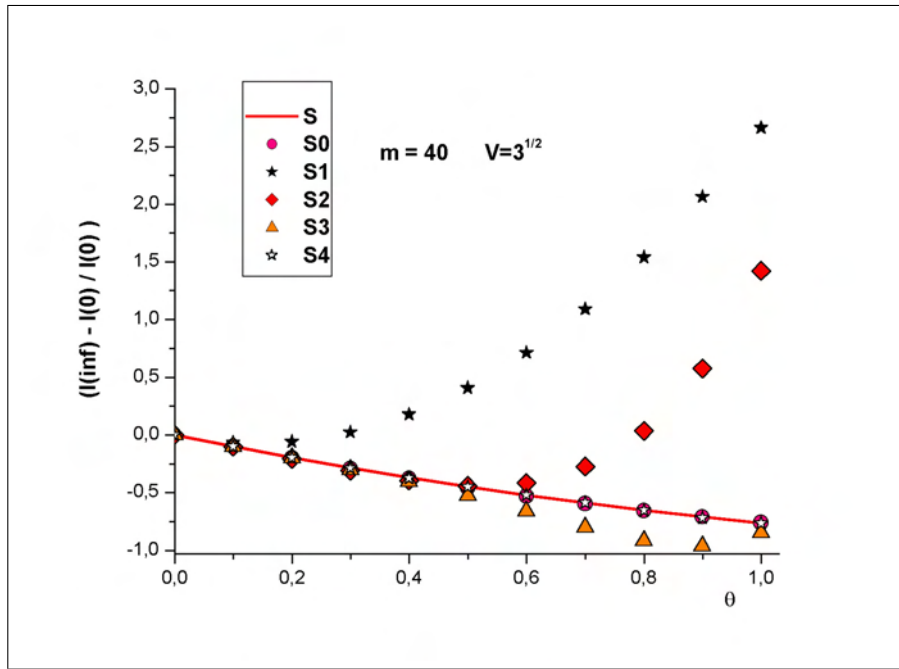


Figura D.6: Sinal de LT estado estacionário versus θ .

quanto que S também está muito aproximadamente idêntica à S_0 ,

$$|(S - S_0) / S_0| < 2,3\%. \quad (\text{D.15})$$

Isto tudo quer significar que o termo "ln" que aparece na primeira aproximação S_1 na equação D.2, tem sido neutralizado, e o resto da aproximação, equação 2.44, descreve o comportamento da LT quantitativamente e precisamente, não importando se a condição de aproximação é satisfeita ou não. As Figs. D.3-D.6 também mostram que, neste modelo, I e S cobrem um grande intervalo dinâmico: **mesmo quando ambos m e θ são grandes, o modelo ainda é válido.**

Apêndice E

Definição e sensibilidade da LT

Qual é o melhor ELT? Apresentamos uma análise que aponta para o ELT de feixe duplo em modo descasado e mostramos que ele proporciona maior sensibilidade.

Existem duas definições para o sinal de LT estacionária. Uma delas é

$$S' = \frac{I(0) - I(\infty)}{I(\infty)}; \quad (\text{E.1})$$

enquanto que a outra é definida pela equação D.1

$$S = \frac{I(\infty) - I(0)}{I(0)}. \quad (\text{E.2})$$

As duas definições estão na forma de variação fracional. Para este modelo a equação E.1 torna-se

$$S' = \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{1 + 2m + V^2} \right) \right]^{-2} - 1, \quad (\text{E.3})$$

enquanto que a equação E.2 torna-se

$$S = \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 - 1. \quad (\text{E.4})$$

A Fig. E.1 mostra que a definição S é mais linear que a S' , enquanto que

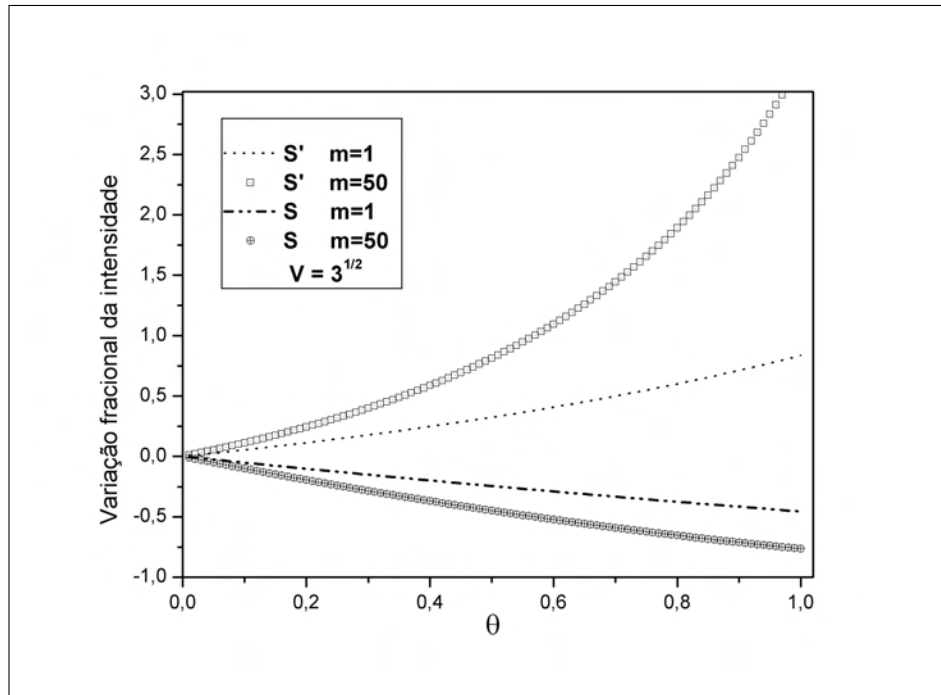


Figura E.1: Variação da intensidade fracional do sinal de LT versus θ para as duas definições de sinal de LT.

S' é mais sensível às mudanças em θ que S .

A Fig. E.1 junto com as Figs D.4 e D.3 mostram que o espectrômetro de feixe duplo em modo descasado é mais sensível do que o espectrômetro de feixe simples ou de feixe duplo em modo casado. Esta conclusão pode ser tirada da equação E.4, onde vemos que quanto maior é a quantidade $\tan^{-1} [2mV / (1 + 2m + V^2)]$, maior é $|S|$. No caso do experimento de LT de feixe duplo em modo casado, com $m = 1$ e $V = 3^{1/2}$,

$$\tan^{-1} [2mV / (1 + 2m + V^2)] = 0,524.$$

Para um experimento similar em modo descasado, onde $m = 50$ e $V = 3^{1/2}$,

$$\tan^{-1} [2mV / (1 + 2m + V^2)] = 1,03,$$

o que é aproximadamente o dobro do resultado do modo casado. Este resul-

tado pode ser devido à parte da lente térmica que excede o raio ω_e , do feixe de excitação, provocar um deslocamento de fase adicional de tal jeito que o deslocamento de fase total suplanta aquele provocado pela LT do modo casado, ou o de feixe simples. No modo casado, ou de feixe simples, a região mais externa, além do raio ω_e , tem pouca ou nenhuma atuação no deslocamento de fase do feixe de prova. Entretanto, quando a distância radial até o eixo é grande, o gradiente do índice de refração muda, a contribuição para o deslocamento de fase diminui, e então, a sensibilidade cresce gradualmente, porém mais lentamente quando o raio do feixe de prova e m crescem, como mostrado nas Fig.s D.4 e D.3. Assim, o espectrômetro de LT de feixe duplo em modo descasado utiliza totalmente a mudança do índice de refração quando m é grande.

Apêndice F

Modelo parabólico

O modelo parabólico, proposto por Gordon e colaboradores[1] considera a amostra como sendo um meio infinito (do ponto de vista térmico), tanto na direção radial quanto na direção axial (simetria cilíndrica), e a LT formada por este meio como sendo uma lente fina ideal que obedece às leis da óptica geométrica. O nome parabólico para o modelo provem da aproximação feita para a descrição da distribuição do índice de refração na amostra. A lente considerada tem raio igual a ω_0 , o raio do feixe. Sendo assim somente 87% da energia do feixe é considerada neste modelo.

F.1 Distância focal

A razão para a utilização deste modelo provem do fato que apenas dois elementos ópticos convergem (focalizam), ou divergem (desfocalizam), os raios de luz que passam através deles. O primeiro destes elementos é a lente fina. Este é um elemento ideal pois não possui espessura ao longo da direção de propagação da luz (ópticamente fino). Raios de luz entrando em uma lente fina com um deslocamento radial r_0 saem desta lente com o mesmo deslocamento r_0 . Resumindo, as lentes finas mudam a direção de propagação do raio mas não mudam o deslocamento em relação ao eixo de simetria da lente. As diferenças entre as lentes finas ideais e reais são pequenas para lentes reais

de grandes distâncias focais¹. Para lentes reais com distâncias focais curtas uma criteriosa escolha dos pontos da lente para a referência do ponto focal pode tornar esta aproximação muito boa.

Nos interessa saber qual o efeito de uma lente fina sobre uma frente de onda. Se uma onda plana atinge uma lente fina, todos os raios estarão em fase na chegada à lente, e após passar através da lente os raios, no eixo de simetria da lente, serão retardados em relação àqueles que passaram próximos às bordas da lente. A onda, na saída da lente, terá uma frente de onda esférica com um raio de curvatura igual ao comprimento focal da lente.

O segundo elemento óptico que focaliza (desfocaliza), um feixe de raios de luz é um meio com um gradiente de índice de refração. Existem lentes que utilizam este princípio e por isto são denominadas de **Graded Refractive INdex**, **GRIN**. A absorção de energia do laser por um elemento, sólido ou líquido, gera um elemento deste tipo. Este elemento é o que nos interessa, e por isto vamos calcular a matriz transferência para este meio sujeito à esta condição. Vamos fazê-lo através da dedução da equação de raio paraxial em uma fatia com gradiente de índice de refração usando a lei de Snell[?].

Como escolhemos um feixe para o qual a intensidade obedece à uma distribuição Gaussiana, podemos esperar que a distribuição do índice de refração tenha aproximadamente a mesma forma, principalmente na parte inicial do transiente. Entretanto, por simplicidade, vamos considerar que a variação radial do índice de refração seja parabólica, a qual casa bem com a intensidade do feixe para pontos próximos ao eixo e com simetria cilíndrica². Na Fig. (F.1) está o esquema de um raio paraxial atravessando um meio com índice de refração variável e radialmente dependente.

Este raio atravessa cascas infinitesimais superpostas com índices de refração diferentes. Aplicando-se a lei de Snell a cada interface entre cascas infinitesimais obtemos

$$n(r) \cos(\theta_0) = n(r + dr) \cos(\theta_0 + d\theta). \quad (\text{F.1})$$

¹Aqui, grande quer significar a relação entre a distância focal e o diâmetro da lente.

²Em um deslocamento do centro por 1 *raio* do feixe, a aproximação parabólica desvia da Gaussiana por cerca de 20%. Os raios de prova usados para monitorar a lente térmica não podem estar afastados mais do que (1/2) *raio* do centro do feixe.

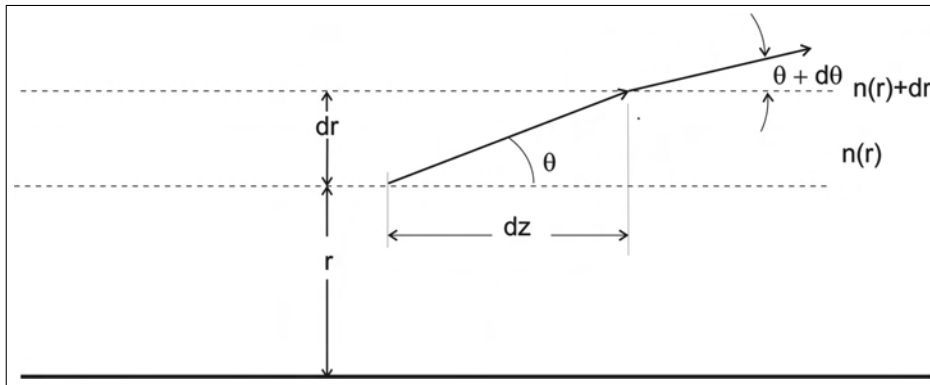


Figura F.1: Um raio em um meio com índice de refração inhomogêneo.

Expandindo a expressão do índice de refração em série de Taylor, resulta em

$$n(r + dr) = n(r) + \frac{dn(r)}{dr} dr + \frac{1}{2!} \frac{d^2n(r)}{dr^2} dr^2 + \dots \quad (\text{F.2})$$

Supondo $dr \ll 1$ e retendo somente termos em primeira ordem em dr , usando a expressão para cosseno de soma de arcos obtemos

$$n(r) \cos(\theta_0) = \left[n(r) + \frac{dn(r)}{dr} dr \right] (\cos(\theta_0) \cos(d\theta) - \text{sen}(\theta_0) \text{sen}(d\theta)). \quad (\text{F.3})$$

Se $d\theta_0$ é suficientemente pequeno para que $\cos d\theta_0 \simeq 1$ e $\text{sen}(d\theta) \simeq d\theta$, a expressão acima é reescrita como

$$\frac{dn(r)}{dr} dr \cos(\theta_0) = n(r) \text{sen}(\theta_0) d\theta \quad (\text{F.4})$$

$$\frac{dn(r)}{dr} = n(r) \text{tg}(\theta_0) \frac{d\theta}{dr}, \quad (\text{F.5})$$

mas, da figura, podemos inferir que

$$\frac{dr}{dz} = \text{tg}(\theta_0), \quad (\text{F.6})$$

logo

$$\frac{1}{n(r)} \frac{dn(r)}{dr} = \frac{d\theta}{dr} \frac{dr}{dz} = \frac{d\theta}{dz}. \quad (\text{F.7})$$

Na aproximação paraxial $\theta \simeq dr/dz$. Deste modo, pela lei de Snell, temos

$$\frac{1}{n(r)} \frac{dn(r)}{dr} = \frac{d}{dz} \left(\frac{dr}{dz} \right) = \frac{d^2r}{dz^2}. \quad (\text{F.8})$$

Esta é a **expressão básica** para a propagação do raio em um meio homogêneo. O meio não necessita ter simetria cilíndrica, porém é de nosso interesse meios que possuem esta simetria. Deste modo, podemos expandir o índice de refração em série de MacLaurin, com $n_0 = n(r=0)$,

$$n(r) = n_0 + \left(\frac{dn}{dr} \right)_{r=0} r + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2n}{dr^2} \right)_{r=0} r^2 + \dots \quad (\text{F.9})$$

Nesta expressão o primeiro termo é o índice de refração constante do meio, o segundo é o gradiente do índice de refração, o terceiro termo é a curvatura, e assim por diante. Quando a variação do índice de refração é proporcional à r^2 , o elemento óptico é similar à uma lente.

No caso onde os raios estão propagando próximos ao eixo de simetria, e com pequenas inclinações em relação à este mesmo eixo, as derivadas ímpares se anulam e somente o primeiro e o terceiro termo sobrevivem

$$n(r) \simeq n_0 + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2n}{dr^2} \right)_{r=0} r^2. \quad (\text{F.10})$$

Usando a equação básica de propagação do feixe e a aproximação acima (equações (F.8) e (F.10))

$$\frac{d^2r}{dz^2} = \frac{1}{n(r)} \frac{dn(r)}{dr} = \frac{r}{n_0 + \frac{r^2}{2} \left(\frac{d^2n}{dr^2} \right)_{r=0}} \left(\frac{d^2n(r)}{dr^2} \right)_{r=0}. \quad (\text{F.11})$$

A restrição do deslocamento radial às posições tais que $(d^2n/dr^2)_{r=0} r^2 \lll 1$ nos leva a

$$\frac{d^2r}{dz^2} = \frac{r}{n_0} \left(\frac{d^2n(r)}{dr^2} \right)_{r=0}. \quad (\text{F.12})$$

Definindo

$$a = \sqrt{-\frac{1}{n_0} \left(\frac{d^2n(r)}{dr^2} \right)_{r=0}} \quad (\text{F.13})$$

a equação diferencial acima (F.12) tem como solução, dadas as condições iniciais $r(0) = r_{in}$ e $r'(0) = \theta_{in}$,

$$r(z) = r_{in} \cos(a z) + \frac{\theta_{in}}{a} \text{sen}(a z). \quad (\text{F.14})$$

Por definição $\theta = r' = dr/dz$, logo

$$\theta(z) = r_{in}(-a) \text{sen}(a z) + \theta_{in} \cos(a z). \quad (\text{F.15})$$

Assim, usando a teoria matricial de traçados de raios, concluímos que a matriz transferência deste elemento óptico é

$$T = \begin{bmatrix} \cos(a L) & \frac{1}{a} \text{sen}(a L) \\ -a \text{sen}(a L) & \cos(a L) \end{bmatrix} \quad (\text{F.16})$$

onde L é a distância que o feixe percorre no meio tipo lente. Como teste desta nossa matriz, façamos a aproximação de $a \lll 1/L$ tal que $\cos(a L) \approx 1$ e $\text{sen}(a L) \approx a L$. Deste modo

$$T = \begin{bmatrix} 1 & L \\ -a^2 L & 1 \end{bmatrix}. \quad (\text{F.17})$$

Esta matriz limite é semelhante à matriz transferência para uma propagação do feixe de luz através de um meio uniforme de espessura L e após por uma lente fina de comprimento focal dado por

$$F = (a^2 L)^{-1} = - \left[\left(\frac{L}{n_0} \left(\frac{d^2 n}{dr^2} \right) \right)_{r=0} \right]^{-1}. \quad (\text{F.18})$$

Este é um resultado importante para a ELT. Ele estabelece uma **relação entre o foco da lente térmica e a derivada espacial do índice de refração**. Quando $(d^2 n/dr^2)_{r=0} < 0$, isto é, o índice de refração diminui com a distância ao eixo de simetria, os elementos da matriz são trigonométricos e o elemento óptico atua como uma lente convergente. Quando, por outro lado, $(d^2 n/dr^2)_{r=0} > 0$, a lente é divergente e a é imaginário, o que torna

os elementos da matriz em termos hiperbólicos. No caso do elemento óptico atuando como lente divergente, faz com que o caminho óptico no centro do elemento seja mais curto do que longe do centro, do mesmo modo como em uma lente fina. No caso de $d^2n/dr^2 > 0$, a matriz para a lente divergente é

$$T = \begin{bmatrix} \cosh(a L) & \frac{1}{a} \sinh(a L) \\ -a \sinh(a L) & \cosh(a L) \end{bmatrix}. \quad (\text{F.19})$$

F.2 Sinal de Lente Térmica simétrica

A Fig. F.2 mostra um desenho esquemático para o arranjo óptico, usado em experimentos típicos, para monitoramento da lente térmica. O laser de prova TEM_{00} propaga-se ao longo do eixo z e é focalizado com uma lente para uma imagem de tamanho mínimo de raio ω_0 em uma distância z' antes da lente térmica. Após o foco, o feixe diverge e tem uma cintura $\omega_1(z')$ quando passa pela amostra, a qual é suposta formar uma lente térmica com distância focal $F(t)$. Após passar pela lente térmica o feixe de prova propaga por uma distância d até encontrar um pinhole³. Usando a técnica matricial para traçamento de raios e a aproximação parabólica, ambos da óptica geométrica, encontramos a matriz representativa do sistema. Esta matriz é dada pelo produto das matrizes deslocamento no espaço livre (de uma distância z') do feixe laser, de uma lente fina de distância focal F e novamente da matriz propagação pelo espaço livre por uma distância d deste feixe modificado.

Deste modo a matriz que representa o sistema é dada por

$$T = \begin{bmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -1/F(t) & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & z' \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{F.20})$$

$$T = \begin{bmatrix} 1 - d/F(t) & z' + d[1 - z'/F(t)] \\ -1/F(t) & 1 - z'/F(t) \end{bmatrix} \quad (\text{F.21})$$

Usando os parâmetros complexos do feixe (derivados da Óptica Gaus-

³Pinhole: pequeno orifício circular.

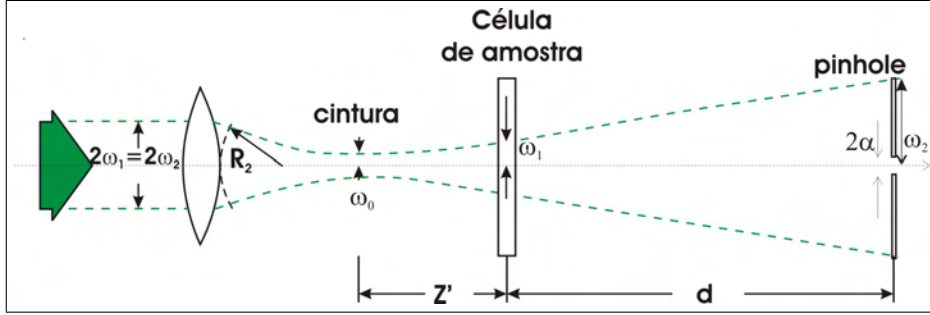


Figura F.2: Geometria usada para definição do sinal de lente térmica teórica.

siana) no foco da lente (escolhemos o foco do feixe devido à primeira lente como sendo o ponto $z = 0$), chegamos à

$$R(z) = z \left(1 + \frac{z_c^2}{z^2} \right) \quad \text{usando} \quad R(0) = \infty \quad (\text{F.22})$$

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_c^2} \right) \quad \text{usando} \quad \omega^2(0) = \omega_0^2 \quad (\text{F.23})$$

d'onde

$$\frac{1}{\tilde{q}(0)} = -\frac{i}{z_c} \quad \text{ou} \quad \tilde{q}(0) = i z_c. \quad (\text{F.24})$$

Usando a lei ABCD⁴

$$\tilde{q}_2(z) = \frac{A\tilde{q}(0) + B}{C\tilde{q}(0) + D}, \quad (\text{F.25})$$

e lembrando que a distância confocal é dada por $z_c = \pi\omega_0^2/\lambda$ calculamos o parâmetro complexo do feixe na posição do pinhole

$$\omega_2^2 = \frac{\lambda}{\pi z_c} \left\{ (z_c^2 + z'^2) \left[1 - \frac{d}{F(t)} \right]^2 + 2 d z' + d^2 \left[1 - \frac{2 z'}{F(t)} \right] \right\}. \quad (\text{F.26})$$

Sendo P a potência total do laser, e com um pinhole de raio a posicionado

⁴Ver Apendice G.

no centro do feixe, a potência monitorada é dada por

$$P(t) = \frac{2P}{\pi\omega_2^2(t)} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\alpha \text{Exp}(-2r^2/\omega_2^2(t)) r dr \quad (\text{F.27})$$

$$= P(1 - \text{Exp}(-2\alpha^2/\omega_2^2(t))). \quad (\text{F.28})$$

Para um pinhole com raio α , pequeno se comparado ao raio do feixe, a potência transmitida é

$$P_\alpha(t) = \lim_{(\alpha/\omega_2(t)) \rightarrow 0} = \frac{2P\alpha^2}{\omega_2^2(t)}. \quad (\text{F.29})$$

Definimos o sinal de lente térmica dependendo do modo de excitação da amostra como: a) se a excitação é contínua, e neste caso a intensidade inicial do laser é máxima, o sinal de lente térmica é

$$S(t)_{contínua} = \frac{P(0) - P(t)}{P(t)} = \frac{\omega_2^2(t)}{\omega_2^2(0)} - 1, \quad (\text{F.30})$$

b) para o caso de excitação pulsada, quando a intensidade inicial é nula,

$$S(t)_{pulsada} = \frac{P(t) - P(0)}{P(0)} = \frac{\omega_2^2(0)}{\omega_2^2(t)} - 1. \quad (\text{F.31})$$

A definição do sinal como uma razão tem as vantagens de eliminar a dependência dos parâmetros do feixe laser de prova, da eletrônica de detecção e da resposta do detector. Seja para excitação pulsada, ou seja para excitação contínua, a cintura do feixe laser de prova na ausência de uma lente térmica é

$$\omega_2^2 = \frac{\lambda}{\pi z_c} (z_c^2 + z'^2 + 2d z' + d^2) \quad (\text{F.32})$$

e o sinal então é

$$S(t) = - \left[\frac{2d}{F(t)} \right] \frac{z_c^2 + z'^2 + d z'}{(z' + d)^2 + z_c^2} + \left[\frac{d}{F(t)} \right]^2 \frac{z_c^2 + z'^2}{(z' + d)^2 + z_c^2}. \quad (\text{F.33})$$

Esta expressão fornece o sinal exato que é observado com lentes térmicas.

Este sinal consiste de uma parte linear e uma parte quadrática. A dependência de segunda ordem do inverso do comprimento focal provoca desvios de uma resposta linear para comprimentos focais curtos. (por exemplos em grandes sinais).

Se ao montarmos o espectrometro de lente térmica tomarmos o cuidado de construí-lo com $d \gg z' \sim z_c$, o denominador de $S(t)$ será dado por d^2 e o sinal é aproximadamente (para $d \gg z'^2 + z_c^2$)

$$S(t) = -\frac{2z'}{F(t)} + \left[\frac{1}{F(t)} \right]^2 (z'^2 + z_c^2). \quad (\text{F.34})$$

Finalmente, para comprimentos focais suficientemente longos tais que o termo de segunda ordem possa ser desprezado, o sinal de lente fototérmica é

$$S(t) \simeq -\frac{2z'}{F(t)}. \quad (\text{F.35})$$

Esta expressão é normalmente considerada o **sinal de lente térmica**. Entretanto ela somente é válida para sinais fracos e quando o pinhole é colocado em uma distância da amostra muito maior que a distância confocal. Devenos notar que ambos os termos variam com $z'/F(t)$. Então, quando $z'/F(t) \leq 0,1$ o termo de segunda ordem será menos que 1% do sinal. Como z' pode ser muito curto, da ordem de 10 *cm* ou menos, em muitos espectrometros o sinal de lente térmica será linear para a maioria das aplicações práticas. Entretanto, amostras com absorbâncias muito altas resultam em comprimentos focais da ordem da distância confocal. Quando isto for o caso o termo quadrático não poderá ser desprezado!

O efeito de aquecimento por absorção de energia é primariamente produzir mudanças na densidade das moléculas, em líquidos polares e ou não polares, que contribuem para a polarização. Este mecanismo produz um dn/dT (dn/dT é a taxa de variação de n em função da temperatura) da ordem⁵ $\approx 10^{-3}K^{-1}$. A variação no índice de refração da amostra é resultado do aumento na temperatura (ΔT) na direção radial. Esta variação pode ser

⁵Por exemplo, o valor de dn/dT do dissulfeto de carbono em $20^\circ C$ é $-0,794 \times 10^{-3}K^{-1}$.

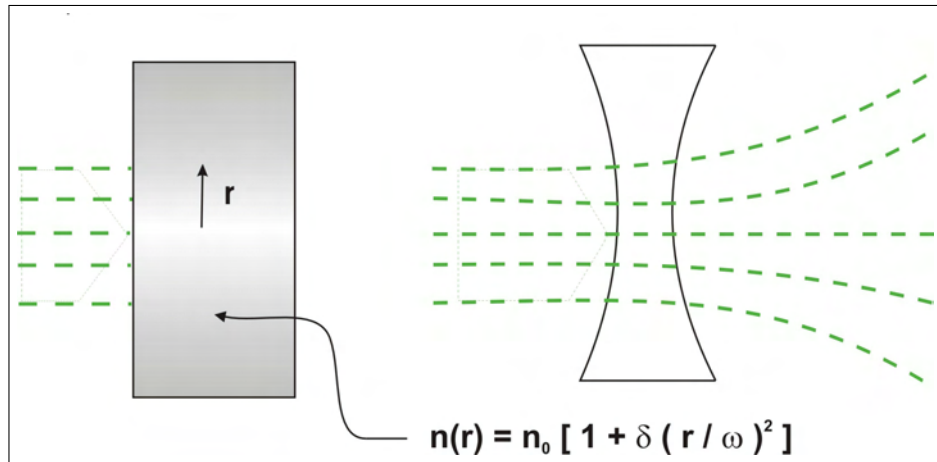


Figura F.3: Amostra com variação quadrática do índice próximo ao eixo e sua representação de lente divergente equivalente.

escrita como

$$n(\Delta T(r, t)) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t), \quad (\text{F.36})$$

onde r é a coordenada radial, em coordenadas cilíndricas, t é a variável temporal e $\Delta T(r, t)$ é a variação da temperatura. A variação $\Delta T(r, t)$ é determinada ao se obter a solução da equação de difusão de calor em um meio isotrópico.

O desenvolvimento do modelo supõe, então, um feixe laser Gaussiano passando através de um comprimento elementar de uma amostra absorvedora na qual o fluxo de calor é radial e a convecção é desprezível. O feixe é ligado em $t = 0$ e os efeitos transientes são desenvolvidos.

O modelo presente trata o feixe do laser como uma fonte de energia, com simetria cilíndrica e perfil Gaussiano. Se um feixe de laser com distribuição radial Gaussiana entra em um meio material com absorção óptica, o acréscimo da temperatura será maior ao longo do eixo. Se dn/dT é negativo, como o é para a maioria dos materiais, o índice será menor no centro do que nas bordas do feixe e a lente será divergente. Do contrário, obviamente será convergente. A Fig. F.3 mostra este efeito com a analogia com uma lente divergente.

O desenvolvimento do modelo supõe, então, um feixe laser Gaussiano

passando através de um comprimento elementar de uma amostra absorvedora na qual o fluxo de calor é radial e a convecção é desprezível. O feixe é ligado em $t = 0$ e os efeitos transientes são desenvolvidos.

A distribuição da intensidade do feixe no modo Gaussiano TEM_{00} é dada por

$$I(r) = \frac{2P}{\pi\omega_0^2} \exp(-2r^2/\omega_0^2) \quad (\text{F.37})$$

onde r é a coordenada radial (simetria cilíndrica) e ω_0 é o "raio do feixe", ou o raio onde a intensidade cai a $1/e^2$ da intensidade no eixo, e a constante à frente da exponencial é resultado da normalização: a potência total do feixe é P . O calor gerado pelo feixe laser, por unidade de comprimento e unidade de tempo entre r e $r + dr$, em um meio com coeficiente de absorção A , é então⁶

$$\begin{aligned} Q(r) dr &= AI(r) 2\pi r dr \\ &= \frac{2AP}{\pi\omega_0^2} \exp(-2r^2/\omega_0^2) 2\pi r dr. \end{aligned} \quad (\text{F.38})$$

A função de Green, que fornece a temperatura no raio r no tempo t para uma fonte de calor infinita, em linha em r' , e ligada no tempo $t = 0$, em um meio infinito, é expressa como sendo

$$G(r, r', t, t') = \frac{1}{4\pi\kappa(t-t')} \exp\left(\frac{-(r^2 + r'^2)}{4D(t-t')}\right) I_0\left(\frac{rr'}{2D(t-t')}\right), \quad (\text{F.39})$$

onde I_0 é a função de Bessel modificada do primeiro tipo de ordem zero, e $D = \kappa/\rho c$ é a difusividade térmica (D está em cm^2/seg , κ a condutividade térmica em $(J/(s.cm.K))$, ρ a densidade em g/cm^3 e c o calor específico, em $(J/(g.K))$). Deste modo a variação de temperatura é dada por (Eq. (C.19))

$$\Delta T(r, t) = \int_0^t dt' \int_{r'=0}^{\infty} G(r, r', t, t') Q(r') dr'. \quad (\text{F.40})$$

⁶Se $Q(r)$ é dado em $cal/(seg.cm^2)$ e P em $watts$ então devemos dividir esta expressão por J , onde $J = 4,184 J/cal$.

Assim, usando as equações (F.38) e (F.39)

$$\Delta T(r, t) = \frac{2AP}{\pi\omega_0^2} \int_0^t dt' \int_{r'=0}^{\infty} \exp(-2r'^2/\omega_0^2) \times \left[\frac{1}{4\pi\kappa(t-t')} \exp\left(\frac{-(r^2+r'^2)}{4D(t-t')}\right) I_0\left(\frac{rr'}{2D(t-t')}\right) \right] 2\pi r' dr' \quad (\text{F.41})$$

Após efetuarmos a integração em r' ,

$$\Delta T(r, t) = \frac{2AP}{\pi\rho c\omega_0^2} \int_0^t \frac{1}{1+2(t-t')/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_0^2}{1+2(t-t')/t_c}\right) dt' \quad (\text{F.43})$$

onde usamos a definição da constante de tempo térmica⁷ $t_c = \omega_0^2\rho c/4\kappa$.

Vamos, agora, fazer uma breve recapitulação da teoria de traçamento de raios: uma amostra, com índice de refração n_0 , está sendo excitada por um laser Gaussiano (modo TEM_{00}). Os raios de prova entram na amostra, vindos do ar, índice de refração n_A , propagam e saem dela fazendo a transição para o ar. A matriz transferência deve levar em conta a variação do índice de refração entre a amostra e o ar, na entrada e na saída da célula. Supondo que as janelas da célula são desprezivelmente finas, a matriz transferência total para um raio passando pela amostra é (ver Eq. (F.19), para uma LT divergente,

$$T = \begin{bmatrix} \cosh(aL) & \frac{n_A}{n_0 a} \sinh(aL) \\ \frac{n_0 a}{n_A} \sinh(aL) & \cosh(aL) \end{bmatrix} \quad (\text{F.44})$$

Aqui usamos a definição

$$a = \sqrt{\frac{1}{n_0} \left(\frac{\partial^2 n(r, t)}{\partial r^2} \right)_{r=0}} \quad (\text{F.45})$$

o que é o mesmo que

$$a = \sqrt{\frac{1}{n_0} \left(\frac{dn}{dT} \right) \left(\frac{\partial^2 \Delta T(r, t)}{\partial r^2} \right)_{r=0}}, \quad (\text{F.46})$$

⁷ t_c é essencialmente o tempo de resposta do meio à entrada de calor.

utilizando a Eq. (F.36). Para pequenas mudanças do índice de refração, ou da temperatura,

$$\lim_{a \rightarrow 0} T = \begin{bmatrix} 1 & n_A L / n_0 \\ L a^2 n_0 / n_A & 1 \end{bmatrix}. \quad (\text{F.47})$$

Cada elemento desta matriz aproximação difere do termo hiperbólico equivalente por menos que 1% para $aL \leq 0.3$. Esta matriz é a mesma matriz de uma lente grossa com índice de refração n_0 . O termo inferior à esquerda é o inverso do comprimento focal da lente térmica. Efetuando a substituição de a^2 , o comprimento focal inverso da lente térmica é

$$\frac{1}{F} = -L a^2 \frac{n_0}{n_A} = -\frac{L}{n_A} \left(\frac{dn}{dT} \right) \left(\frac{\partial^2 \Delta T}{\partial r^2} \right)_{r=0}. \quad (\text{F.48})$$

O índice do refração do ar é usualmente tomado como igual à unidade; deste modo

$$\frac{1}{F} = -L \left(\frac{dn}{dT} \right) \left(\frac{\partial^2 \Delta T}{\partial r^2} \right)_{r=0} \quad (\text{F.49})$$

Consequentemente, no centro do feixe ($r = 0$), usando a Eq. (F.43), a derivada segunda da variação da temperatura $\Delta(r, t)$ em relação ao raio é

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta T(r, t)}{\partial r^2} \right)_{r=0} = \frac{8AP}{\pi \rho c \omega^4} \int_0^t \frac{dt'}{(1 + 2(t - t')/t_c)^2} \quad (\text{F.50})$$

forneendo

$$\frac{1}{F(t)} = -\frac{dn}{dT} \frac{APL}{\pi \kappa \omega_0^2 (1 + z'^2/z_c^2)} \frac{1}{(1 + t_c/2t)}. \quad (\text{F.51})$$

Combinando as equações (F.35) e (F.51),

$$S(t) = -2z' \frac{dn}{dT} \frac{APL}{\pi \kappa \omega_0^2} \frac{1}{(1 + t_c/2t)}. \quad (\text{F.52})$$

De acordo com a óptica Gaussiana, o raio do feixe laser é

$$\omega^2 = \omega_0^2 (1 + z'^2/z_c^2) \quad (\text{F.53})$$

com z_c dado por

$$z_c = \pi\omega_0^2/\lambda, \quad (\text{F.54})$$

e portanto

$$S(t) = -\frac{2z'}{(1+z'^2/z_c^2)} \frac{dn}{dT} \frac{APL}{\kappa\lambda z_c} \frac{1}{(1+t_c/2t)}. \quad (\text{F.55})$$

Por métodos diferenciais podemos ver que o máximo sinal de lente térmica ocorre quando $z' = \pm z_c$. Como foi dito antes, uma região com variação de índice quadrática é sabida comportar-se como uma lente fina de distância focal dada por

$$\frac{1}{F(t)} = -\frac{1}{2z_c} \frac{APL}{\kappa\lambda} \frac{dn}{dT} \frac{1}{(1+t_c/2t)} \quad (\text{F.56a})$$

$$F(t) = \frac{2z_c}{\theta} \left(1 + \frac{t_c}{2t}\right) \quad (\text{F.56b})$$

$$F(t) = F_\infty \left(1 + \frac{t_c}{2t}\right), \quad (\text{F.56c})$$

onde usamos as definições

$$\theta = -\frac{APL}{\kappa\lambda} \frac{dn}{dT}. \quad (\text{F.57})$$

e

$$F_\infty = -\frac{2\kappa\lambda z_c}{APL (dn/dT)} = 2\frac{z_c}{\theta}. \quad (\text{F.58})$$

Para um feixe laser focalizado em $\pm z_c$ relativo ao centro da amostra,

$$S(t) = \pm \frac{\theta}{(1+t_c/2t)}. \quad (\text{F.59})$$

Se desejarmos uma expressão válida quando $F(t)$ não é suficientemente longo, usamos a expressão dada pela Eq. (F.33), com $z' = z_c$. Deste modo a expressão do sinal de LT em qualquer tempo é dada por

$$S(t) = \left[-\frac{\theta}{1+t_c/2t} + \left(\frac{\theta}{1+t_c/2t} \right)^2 \right], \quad (\text{F.60})$$

e a expressão para o sinal no fotodiodo é

$$I(t) = I(0) \left[1 + \left(\frac{\theta}{1 + t_c/2t} \right) - \left(\frac{\theta}{1 + t_c/2t} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (\text{F.61})$$

Devemos observar que o comprimento L deve ser mantido pequeno por 3 razões:

1) - Como ω_0 é suposto constante em todo o comprimento da célula, exige que $L \ll z_c$ para que o feixe não difrate apreciavelmente sobre este comprimento;

2) - Como a lente é considerada ser fina é necessário que $L \ll F_\infty$;

3) - Estamos supondo que a potência é constante ao longo da célula, então as perdas devidas ao espalhamento e à absorção devem ser desprezíveis na redução de P (a amostra deve ser termicamente fina).

Apêndice G

Lei ABCD

Consideremos um sistema óptico arbitrário (uma caixa preta) contendo uma ou mais lentes, interfaces dielétricas, ou quaisquer outros elementos modificadores de feixes, como mostrado na Fig. (G.1a) . Utilizando o método de traçamento de raios da seção anterior é possível encontrar uma matriz que descreva a ação total da caixa preta, sendo o seu efeito geral dado por

$$\begin{aligned}r_1 &= Ar_0 + B\theta_0 \\ \theta_1 &= Cr_0 + D\theta_0\end{aligned}\tag{G.1}$$

Vamos analisar como uma onda esférica ideal se propaga através desta caixa preta. Desde que um raio óptico é essencialmente um vetor normal à frente de onda óptica, é evidente da geometria da Fig. (G.1b) que a curvatura da frente de onda R e os parâmetros do raio r e θ estão relacionados por

$$\theta_1 = \frac{r}{R} \text{ ou } R = \frac{r}{\theta}.\tag{G.2}$$

Então as curvaturas das frentes das ondas de saída e de entrada para a caixa preta estão relacionadas por

$$R_1 = \frac{r_1}{\theta_1} = \frac{Ar_0 + B\theta_0}{Cr_0 + D\theta_0} = \frac{AR_0 + B}{CR_0 + D}.\tag{G.3}$$

Em conexão com as matrizes da seção anterior, nós já vimos que, ao menos

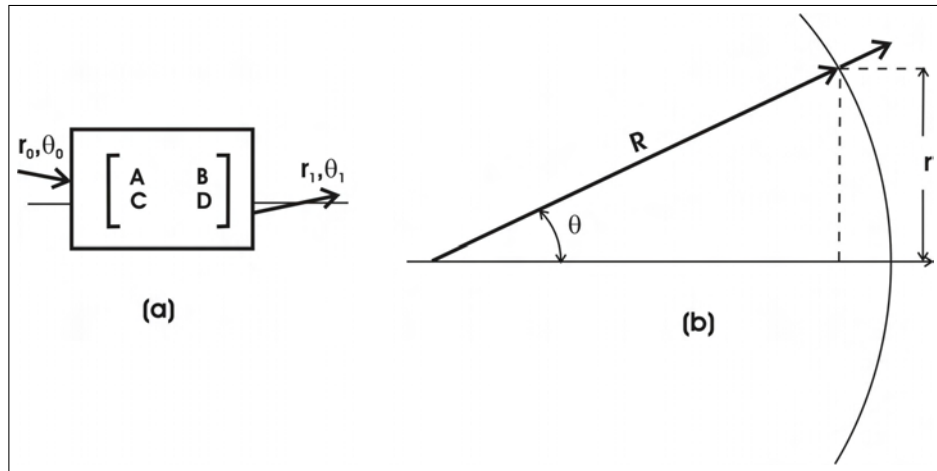


Figura G.1: Avaliação da propagação do raio ou do feixe Gaussiano através de um sistema óptico.

para propagação no espaço livre e para uma lente simples, a curvatura complexa \tilde{q} obedece exatamente às mesmas leis de propagação que as curvaturas R em óptica geométrica. Entretanto, esta relação vale para *qualquer* sistema se \tilde{q} é substituído por R na equação (G.3). Isto é, se um feixe Gaussiano com curvatura complexa \tilde{q}_1 é enviado para a entrada da caixa preta da Fig. (G.1.a), a curvatura complexa do feixe de saída pode ser obtido simplesmente da matriz de raios do sistema escrevendo

$$\tilde{q}_1 = \frac{A\tilde{q}_0 + B}{C\tilde{q}_0 + D}. \quad (\text{G.4})$$

Apêndice H

Parâmetros do protótipo de ELT

Apresentamos, a seguir, os parâmetros Gaussianos dos lasers de excitação e de prova e os parâmetros geométricos do espectrômetro de lente térmica construído como descrito no capítulo "Protótipo de espectrômetro de LT". Os perfis são medidos a partir da lente de focalização; as dimensões nos gráficos são tomadas com a respectiva origem de coordenadas no centro da lente; z_0 é o mesmo que distância confocal z_c .

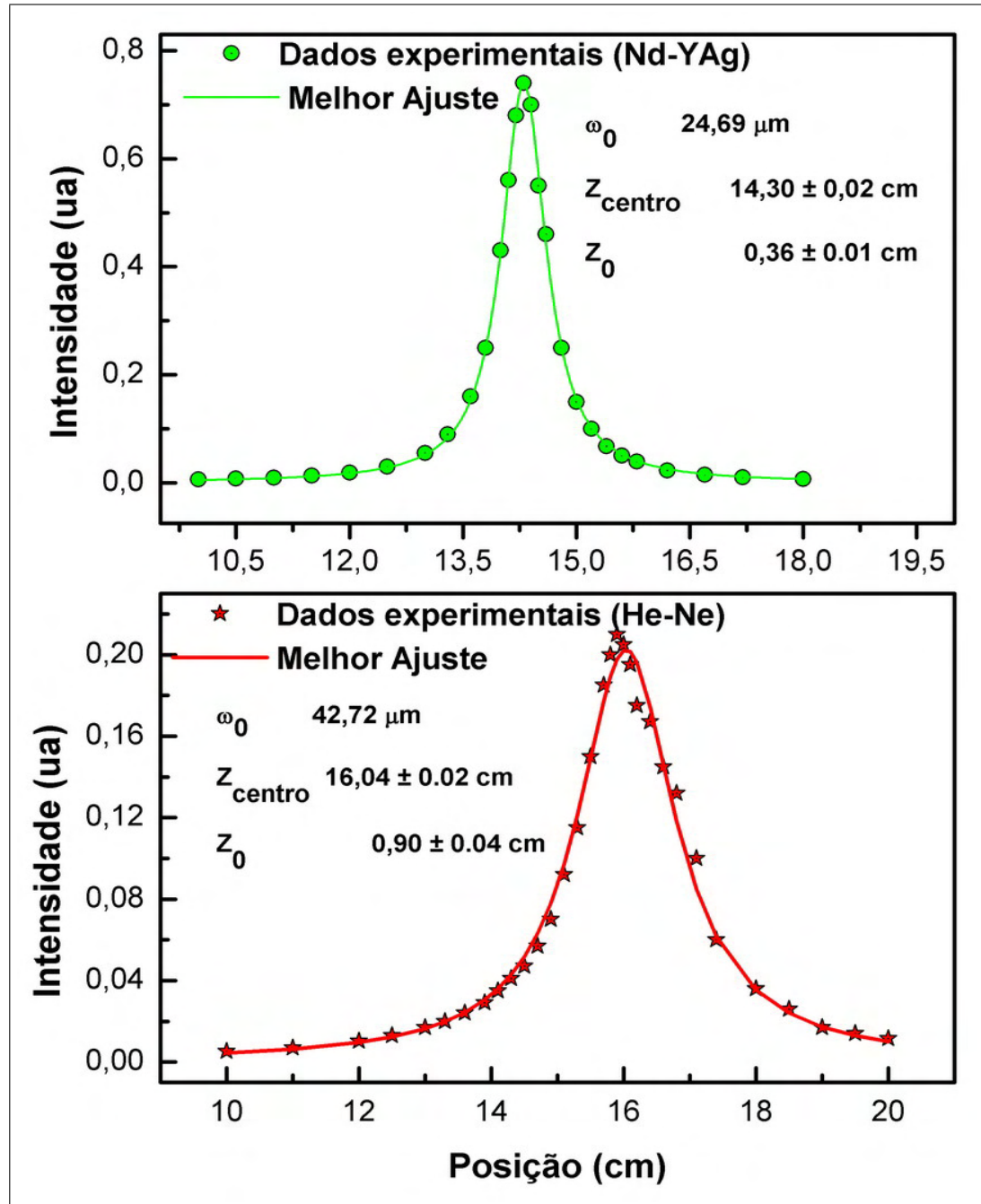
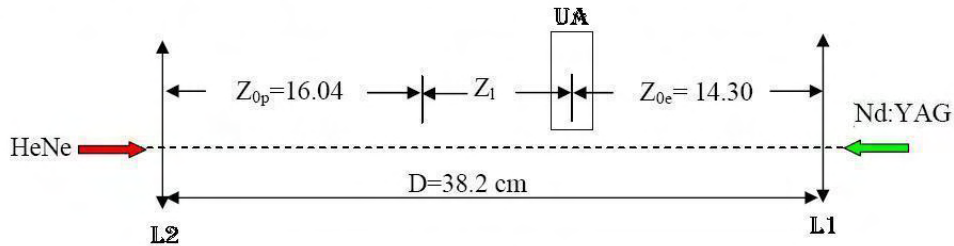


Figura H.1: Perfis dos lasers de He-Ne (gráfico inferior) e Nd-YAG (gráfico superior).

MEDIDA DA CINTURA DOS LASERES HE-NE E ND:YAG



Pinhole de 25 μm (Nd:YAG e HeNe)

Distância focal da lente do He-Ne 15.0 cm

Distância focal da lente do Nd:YAG 15.0 cm

Dados do laser de Nd-YaG e do laser de HeNe e da geometria do espectrômetro de lente térmica:

$$\lambda_e = 532 \text{ nm}$$

$$\lambda_p = 632.8 \text{ nm}$$

$$Z_{0e} = 14.30 \text{ cm}$$

$$Z_{ce} = 0.36 \text{ cm}$$

$$Z_{0p} = 16.04 \text{ cm}$$

$$Z_{cp} = 0.90 \text{ cm}$$

$$Z_1 = 7.86 \text{ cm}$$

$$\omega_{0e} = 0.002469 \text{ cm} = 24.69 \mu\text{m}$$

$$\omega_{0p} = 0.004272 \text{ cm} = 42.72 \mu\text{m}$$

$$\omega_p = 0.037552 \text{ cm} = 375.52 \mu\text{m}$$

Cálculos dos parâmetros após as lentes:

$$V = \frac{z_1}{Z_{cp}} = \frac{D - (Z_{0e} + Z_{0p})}{Z_{cp}} = 8,73$$

$$m = \left(\frac{\omega_p}{\omega_{0e}} \right)^2 = 231,33$$

na qual:

$$\omega_{ip} \text{ é o raio do feixe de prova na amostra onde } \omega_p = \omega_{0p} \left(1 + \left(\frac{Z_1}{Z_{cp}} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \text{ e } Z_1 = 7.13 \text{ cm}$$

ω_e é o raio do feixe de excitação na amostra. Neste caso a cintura do feixe.

$$Z_c = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda}$$

Figura H.2: Parâmetros geométricos do espectrômetro de LT construído.

