

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Comparação entre Modelos de
Espectrometria de Lente Térmica 2D
infinita**

RODRIGO ADRIANO THOMAS

ORIENTADOR: PROF. DR. NELSON GUILHERME CASTELLI ASTRATH

Maringá, 5 de dezembro de 2011.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Comparação entre Modelos de Espectrometria de Lente Térmica 2D infinita

RODRIGO ADRIANO THOMAS

Trabalho de conclusão de curso submetido ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, como parte das exigências para a obtenção do título de Bacharel em Física.

ORIENTADOR: PROF. DR. NELSON GUILHERME CASTELLI ASTRATH

Maringá, 5 de dezembro de 2011.

O problema dessas citações na internet é a dificuldade para saber se elas são realmente autênticas.

Friedrich Nietzsche

RESUMO

Neste trabalho, os modelos Parabólico, Aberrante de Duplo Feixe Descasado (AD) e Aberrante de Duplo Feixe Casado (AC), ou ainda Aberrante de Feixe Único, juntamente com o Modelo Aberrante de Duplo Feixe Descasado Completo (ADC) desenvolvidos para a Espectrometria de Lente Térmica 2D infinita foram analisados e teoricamente comparados por meio de simulações computacionais. Para isso, foram deduzidas via Função de Green, Transformada de Fourier e Transformada de Laplace as expressões para a variação da temperatura induzida pelo feixe gaussiano de radiação laser absorvido pela amostra. Em seguida foram calculadas as variações da fase da frente de onda, os campos elétricos e as intensidades do feixe de prova em um campo distante via Integral de Huygens. Com essas expressões para a intensidade, a sensibilidade de cada modelo foi simulada, concluindo-se que o Modelo AD é o mais sensível entre os modelos considerados. Transientes do Modelo Parabólico e do Modelo ADC foram comparados e inferiu-se que ambos apresentam excelente concordância para valores grandes do parâmetro V . Confrontou-se transientes do Modelo AD e do Modelo AC ao variar os parâmetros geométricos dos modelos. Verificou-se que o parâmetro θ modula o desvio dos parâmetros obtidos ao ajustar os transientes e a aproximação $\phi_{LT} \ll 1$ não precisa ser válida para os dois modelos preverem curvas idênticas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais, Ricardo e Roseli, por estarem ao meu lado quando precisei deles, por (tentar) me educarem, por me motivarem e por acreditarem em mim. Agradeço a eles também por confiarem em mim e em minhas escolhas: quando escolhi em ficar estudando aqui no Paraná enquanto eles se mudaram para o Tocantins e quando escolhi cursar Física. Não posso esquecer também de agradecer o meu irmão Rafael, vulgo Thominhas, que me fez companhia em todos esses anos.

Agradeço a minha namorada Betânia pelo companheirismo, pelo amor, pelo carinho, pelo apoio e pela compreensão, já que aguentar as minhas piadas sem graça não é nada fácil! Sem você ao meu lado tudo teria sido mais difícil!

Agradeço aos meus amigos que conheci durante a graduação: Allan, Costela, Joshua, Foka, Marcelo, Santa, Jackes, Mateus, Kendi, Marcel, Jeremias, Renato, Thalisson, Guapo, Flávia e Edílson. Jogamos muita conversa fora, demos muitas risadas e de quebra ainda falamos um pouquinho de Física. Um agradecimento especial ao Allan: pelo tempo de convivência, pela amizade que temos, por me ajudar, e ajudar muito, nesses anos de graduação, pelas histórias que temos para contar e pela pessoa de grande caráter que é. Um agradecimento ainda mais reforçado a minha mãe, a Betânia e ao Allan, pois foram estes quem leram pela primeira vez este texto e, desta forma, ajudaram a torná-lo mais legível.

Agradeço também ao meu orientador Nelson pela orientação e pelo apoio na escolha do assunto.

SUMÁRIO

Resumo	iv
Agradecimentos	v
1 Introdução	1
2 Transformadas Integrais	3
2.1 Transformada de Fourier	3
2.2 Transformada de Laplace	6
3 A evolução dos modelos teóricos do efeito de Lente Térmica	9
3.1 Modelo Parabólico	13
3.2 Modelo AD	17
3.3 Modelo AC	20
4 Comparação dos modelos que descrevem o efeito de Lente Térmica	21
4.1 Sensibilidade dos modelos	21
4.2 Modelo Parabólico <i>versus</i> Modelo ADC	23
4.3 Modelo ADC <i>versus</i> Modelo AD	25
5 Conclusão	28
A Como surge a equação de difusão?	30
B Função de Green para um meio infinito com uma fonte de calor linear e não instantânea.	32
C O modo TEM₀₀	36
D A integral de difração de Huygens e os atrasos da fase	41
E Integral de difração de Huygens do Modelo AD	46
Referências Bibliográficas	48

INTRODUÇÃO

A Espectrometria de Lente Térmica 2D infinita, também denominada de ELT, é um método não-destrutivo de alta sensibilidade utilizado para medir características termo-ópticas de materiais com baixa absorção, tais como a difusividade térmica (D), condutividade térmica (κ), coeficiente térmico da variação do caminho óptico ($\frac{ds}{dT}$) e o coeficiente térmico da variação do índice de refração ($\frac{dn}{dT}$). Há ainda modelos [1], mais realistas, que podem levar em conta o acoplamento do meio externo com a amostra, dimensões reais da amostra, reações químicas internas e efeitos quânticos que podem revelar outras grandezas, como a eficiência quântica (η) e a concentração de constituintes de líquidos (C).

Desta forma, a ELT é uma poderosa técnica utilizada para caracterizar substâncias, tais como [2] vidros, cristais, bebida do café, óleos diversos e combustíveis, cujos limites de detecção podem ser até três ordens de grandeza maiores que das técnicas espectrofotométricas convencionais [3].

O Efeito de Lente Térmica foi pela primeira vez observado no ano de 1964, quando Gordon *et al* [4], com intuito de medir o espectro Raman de líquidos, inseriram cubetas com amostras de líquidos na cavidade ressonante de um laser e notaram que a intensidade do feixe variava significativamente. Observações subsequentes deram origem ao Modelo Parabólico, assim denominado devido a uma aproximação feita na expressão para temperatura induzida na amostra pelo feixe do laser que resulta em um caráter quadrático para o índice de refração. A partir desta aproximação, obtêm-se uma equação que relaciona a absorção do material com o raio do feixe [5] e, experimentalmente, mede-se a variação do raio do feixe, com o qual é possível obter as características da amostra em questão.

Com o passar dos anos, tanto as técnicas experimentais quanto os modelos teóricos evoluíram e passou-se a monitorar o feixe que prova o efeito com um osciloscópio ligado à um fotodiodo, possibilitando medir a variação da intensidade do feixe transmitido pela amostra, modelar este transiente através de uma expressão teórica e daí tirar os parâmetros da amostra [6] [7]. Posteriormente, em 1982, Sheldon *et al* [8] mantiveram a expressão completa para a variação de temperatura na amostra, levando em conta portanto o efeito da lente em toda sua extensão; calcularam a intensidade do feixe de prova usando a Teoria de Difração precisando apenas fazer a suposição de que a fase induzida pela Lente Térmica, ϕ_{LT} , fosse muito menor do que a unidade, o que poderia ser facilmente obtido já que a absorção da amostra, que supõe-se *a priori* ser muito pequena, é diretamente proporcional a este fator. Através desse novo modelo, o Modelo Aberrante, que se mostrou ser

muito mais realista que o Modelo Parabólico, constatou-se que grande parte das medidas obtidas com o auxílio do modelo antigo precisavam ser refeitas. Dez anos depois, em 1992, Shen *et al* [9] propuseram o Modelo Aberrante de Duplo Feixe que também limita ϕ_{LT} a valores pequenos e usa dois feixes em sua configuração experimental: um é utilizado para a excitação da amostra (para gerar a variação de temperatura na amostra) e outro para provar o efeito. Eles podem ter o mesmo raio na amostra, recebendo então o adjetivo “casado”, que é idêntico ao modelo de Sheldon *et al* e é denominado de Modelo Aberrante Casado (Modelo AC), ou podem ter raios diferentes, recebendo o adjetivo “descasado”, e sendo denominado de Modelo Aberrante Descasado, ou Modelo AD.

Inicialmente, no Capítulo 2, é apresentada uma revisão dos métodos e de algumas propriedades das Transformadas de Fourier e Transformadas de Laplace, utilizadas na resolução da equação de difusão relacionada ao problema de contorno da Lente Térmica.

Na sequência, no Capítulo 3, o Modelo Parabólico, o Modelo ADC e, consequentemente, o Modelo AD e o Modelo AC são deduzidos. O problema de contorno relacionado à Lente Térmica é caracterizado, definido e resolvido. A partir desta expressão, é calculada a variação da fase no feixe, o campo elétrico e a intensidade do mesmo em um campo distante. É explicada também a supressão do termo \ln na expressão da intensidade presente nos modelos aberrantes.

E, finalmente, no Capítulo 4, uma comparação teórica entre os modelos apresentados no capítulo anterior é desenvolvida. Aspira-se confrontar os transientes previstos por cada modelo, investigar sob quais condições eles preveem as mesmas curvas e portanto podem ser considerados descrições alternativas do efeito. Ambiciona-se também variar os parâmetros geométricos da montagem experimental e observar como eles afetam a sensibilidade, além das formas dos transientes e os desvios em relação ao Modelo ADC.

Com o desenvolvimento do trabalho, os cálculos considerados laboriosos e extensos, bem como novos conceitos que precisaram ser apresentados, foram deslocados para os Apêndices para não comprometer a dinâmica do texto e a linha de pensamento. Entretanto, todos possuem informações cruciais que enriquecem a dedução dos modelos.

TRANSFORMADAS INTEGRAIS

Na Física Matemática frequentemente são encontradas pares de funções relacionadas por uma expressão da forma:

$$g(\alpha) = \int_a^b f(s)K(\alpha, s)ds.$$

A função $g(\alpha)$ é denominada transformada (integral) de $f(s)$ pelo núcleo $K(\alpha, s)$. Esta operação também pode ser descrita como o mapeamento da função $f(s)$ no espaço s para uma outra função $g(\alpha)$, no espaço α [10].

Dois núcleos serão aqui apresentados: $\exp[i\omega x]$ e $\exp[-st]$, que dão origem às seguintes transformadas:

$$\begin{aligned} g(\omega) &= \int_a^b f(x) \exp[i\omega x] dx && \text{Transformada de Fourier,} \\ g(s) &= \int_a^b f(t) \exp[-st] dt && \text{Transformada de Laplace,} \end{aligned}$$

Entretanto, as possibilidades de núcleo são ilimitadas.

2.1 Transformada de Fourier

Assim como pode-se expandir funções em termos de uma combinação linear de potências de expoente inteiro da variável em questão, como é feito em uma expansão em série de Taylor da função $f(x)$:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n (x - a)^n,$$

em que c_n são os coeficientes que acompanham cada termo x^n e dependem da forma de $f(x)$ e a é o ponto em que a expansão está sendo feita, pode-se expandir funções em termos de outras funções, como é o caso da série de Fourier:

$$g(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n \exp \left[i \frac{n\pi x}{l} \right], \tag{2.1}$$

na qual expande-se a função em questão em termos de exponenciais complexas, com n inteiro, L é o período da função e os coeficientes são:

$$c_n = \frac{1}{2l} \int_{-l}^l f(x) \exp \left[-i \frac{n\pi x}{l} \right] dx. \quad (2.2)$$

Estas séries de Fourier são úteis para descrever quantidades físicas que são periódicas, tais como ondas sonoras e ondas eletromagnéticas, o movimento de um pendulo e até difusão de calor; elas abrangem funções que a série de Taylor não consegue tratar, tais como funções descontínuas. Se a função $g(x)$ for par, $f(x) = f(-x)$, ou ímpar, $f(x) = -f(-x)$, a exponencial será reduzida para seno ou cosseno, respectivamente.

Entretanto, o que acontece se a periodicidade da função diminuiu tanto que se torne um pulso único, ou seja, como fica a série de Fourier de uma função em que o $l \rightarrow \infty$? Da equação (2.2), vê-se que:

$$\lim_{l \rightarrow \infty} c_n = 0.$$

Propõe-se então a substituição $\omega = n\pi/l$ e induz-se uma variação em ω , que produzirá uma variação em n . Como $\Delta n = 1$, pois n é natural, tem-se que:

$$\Delta\omega = \frac{\pi}{l} \Delta n \quad \rightarrow \quad \frac{1}{2l} = \frac{\Delta\omega}{2\pi}.$$

Então as equações (2.1) e (2.2), ficam:

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n \exp[i\omega x], \quad (2.3)$$

$$c_n = \frac{1}{2l} \int_{-l}^L f(x) \exp[-i\omega x] dx \quad \rightarrow \quad c_n = \frac{\Delta\omega}{2\pi} \int_{-L}^L f(u) \exp[-i\omega u] du, \quad (2.4)$$

em que na última equação, fez-se uma mudança de variável: $x = u$.

Substituindo (2.4) em (2.3):

$$\begin{aligned} f(x) &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[\frac{\Delta\omega}{2\pi} \int_{-l}^l f(u) \exp[-i\omega u] du \right] \exp[i\omega x] \\ &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{\Delta\omega}{2\pi} \int_{-l}^l f(u) \exp[i(x-u)\omega] du \\ &= \frac{1}{2\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} F(\omega) \Delta\omega \end{aligned} \quad (2.5)$$

onde:

$$F(\omega) = \int_{-L}^L f(u) \exp[i(x-u)\omega] du \quad (2.6)$$

Nota-se então do ultimo passo da equação (2.5) que quando $\Delta\omega$ tende à zero esta se assemelha a representação de uma integral. Se fizermos l aumentar indefinidamente (isto é, fazer com que o período de $f(x)$ tenda ao infinito), então:

$$\lim_{l \rightarrow \infty} \Delta\omega = \lim_{l \rightarrow \infty} \pi/l = 0,$$

e o somatório fica representado formalmente por uma integral; a equação (2.6) fica:

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(u) \exp[i(x-u)\omega] du. \quad (2.7)$$

Substituindo então $\sum_{-\infty}^{\infty} F(\omega)\Delta\omega$ por $\int_{-\infty}^{\infty} F(\omega)d\omega$ e (2.7) em (2.5):

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(u) \exp[i(x-u)\omega] du d\omega \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i\omega x] d\omega \int_{-\infty}^{\infty} f(u) \exp[-i\omega u] du. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Se definirmos $g(\omega)$ como:

$$g(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(u) \exp[-i\omega u] du,$$

a equação (2.8) se torna:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) \exp[i\omega x] d\omega,$$

ou de forma mais moderna, mais simétrica e mais bonita:

$$\mathcal{F}\{f(x)\} = F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp[-i\omega x] dx, \quad (2.9)$$

$$\mathcal{F}\{F(\omega)\}^{-1} = f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) \exp[i\omega x] d\omega, \quad (2.10)$$

que nada mais são do que as famosas Transformada de Fourier, equação (2.9), e a Transformada Inversa de Fourier, equação (2.10).

Pode-se também definir a transformada para o caso bidimensional, que será interessante para nós:

$$\mathcal{F}\{f(x, y)\} = F(\omega, \kappa) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) \exp[-i(\omega x + \kappa y)] dx dy \quad (2.11)$$

$$\mathcal{F}\{F(\omega, \kappa)\} = f(x, y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega, \kappa) \exp[i(\omega x + \kappa y)] d\omega d\kappa. \quad (2.12)$$

Para a Transformada de Fourier, $\mathcal{F}\{f(x)\}$, existir, $f(x)$ deve satisfazer algumas condições [11]:

- i) $f(x)$ deve ser integrável em algum intervalo fechado, e
- ii) $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} f(x) = 0$.

Se as condições acima são válidas, então $f(x)$ converge para:

- i) $f(x)$, se $f(x)$ é contínua no ponto x ;
- ii) $\frac{1}{2}[f^+(x) + f^-(x)]$, se $f(x)$ é descontínua no ponto x .

Com as condições acima validadas, procura-se como é a forma da Transformada de Fourier da derivada de uma função qualquer, $\frac{df}{dx} = f'(x)$:

$$\mathcal{F}\{f'(x)\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{df}{dx} \exp[i\omega x] dx,$$

integrando esta expressão por partes, e usando o item ii) das propriedades que a função deve satisfazer para ter uma transformada, fica-se com:

$$\mathcal{F}\{f'(x)\} = i\omega F(\omega). \quad (2.13)$$

Da mesma forma, deseja-se encontrar a expressão para a transformada da derivada segunda de uma função qualquer, $\frac{d^2f}{dx^2} = f''(x)$:

$$\mathcal{F}\{f''(x)\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^2f}{dx^2} \exp[i\omega x] dx,$$

que nos leva à:

$$\mathcal{F}\{f''(x)\} = -\omega^2 F(\omega). \quad (2.14)$$

Estes dois resultados obtidos acima, para a transformada de Fourier da derivada primeira e da derivada segunda de uma função qualquer, serão extremamente úteis na resolução da equação de difusão de calor que será definida no próximo capítulo.

2.2 Transformada de Laplace

Nem todas as funções satisfazem as condições exigidas na teoria das Transformadas de Fourier, como $f(x) = x$ e $f(x) = \exp[x]$ que não tendem a zero em $\pm\infty$. Entretanto, podemos forçar a transformada existir. Relembrando a formula integral de Fourier para $f_1(x)$, a equação (2.8) (sem a mudança de variável) fica:

$$f_1(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i\omega x] d\omega \int_{-\infty}^{\infty} f_1(x) \exp[-i\omega x] dx,$$

impomos que $f_1(x) = 0$ no intervalo $] -\infty, 0[$ ao escrevermos:

$$f_1(x) = \exp[-cx] f(x) H(x) = \exp[-cx] f(x), \quad x > 0, \quad (2.15)$$

onde $H(x)$ é a função de Heaviside ¹, c é uma constante positiva, então (2.8) se torna:

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{\exp[cx]}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i\omega x] d\omega \int_0^{\infty} f(x) \exp[-x(c+i\omega)] dx \\ f(x) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[x(c+i\omega)] d\omega \int_0^{\infty} f(x) \exp[-x(c+i\omega)] dx \end{aligned} \quad (2.16)$$

¹A função de Heaviside é definida como:

$$H(x) = \begin{cases} 0, & x < 0; \\ 1/2, & x = 0; \\ 1, & x > 0. \end{cases}$$

com uma mudança de variável:

$$c + i\omega = s \quad \rightarrow \quad i d\omega = ds,$$

a eq. (2.16) fica:

$$f(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \exp[sx] ds \int_0^{\infty} f(x) \exp[-sx] dx. \quad (2.17)$$

Define-se formalmente a Transformada de Laplace e sua inversa como:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}\{f(x)\} &= L(s) = \int_0^{\infty} f(x) \exp[-sx] dx, \\ \mathcal{L}^{-1}\{L(s)\} &= f(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} L(s) \exp[sx] ds. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Para que uma função $f(x)$ possua Transformada de Laplace, ela deve atender alguns quesitos [12, 13]:

- i) $f(x)$ deve ser contínua ou contínua por partes no intervalo $a < x < \infty$; ou seja, se em cada intervalo finito $a < x < b$ a função tiver finitas descontinuidades, o valor de $f(x)$ converge para:
 - (a) $f(x)$ se x é um ponto na parte contínua, ou;
 - (b) $\frac{1}{2}[f^+(x) + f^-(x)]$, se x é um ponto de descontinuidade.
- ii) $f(x)$ deve ser de ordem exponencial a ($a > 0$) no intervalo $0 \leq x < \infty$ quando $x \rightarrow \infty$. Ou seja, existe algum $a > 0$ tal que $\exp[-ax]$ é limitada por K , uma constante, para todo $x > X$, isto é:

$$\exp[-ax]|f(x)| \leq K$$

$$|f(x)| \leq K \exp[ax],$$

que no limite de $x \rightarrow \infty$:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \exp[-sx]|f(x)| \leq K \lim_{x \rightarrow \infty} \exp[-(s-a)x] = 0, \quad s > a.$$

Ao atender as condições acima, dizemos que a Transformada de Laplace de $f(x)$ existe para $s > a$ ou, de forma mais geral, $\text{Re}\{s > a\}$.

Uma consequência das definições acima, é que:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \mathcal{L}\{f(x)\} = 0,$$

ou seja, toda Transformada de Laplace de uma função qualquer, deve zerar no infinito.

Da mesma que foi feito na seção da Transformada de Fourier, será calculada a expressão para a Transformada de Laplace da derivada primeira de uma função qualquer, $\frac{df}{dx} = f'(x)$:

$$\mathcal{L}\{f'(x)\} = \int_0^{\infty} \frac{df}{dx} \exp[-sx] dx, \quad (2.19)$$

integração por partes nos leva à:

$$\mathcal{L}\{f'(x)\} = f(x) \exp[-sx] \Big|_0^\infty + s \int_0^\infty f(x) \exp[-sx] dx, \quad (2.20)$$

e como $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = 0$:

$$\mathcal{L}\{f'(x)\} = -f(0) + s\mathcal{L}\{f(x)\}. \quad (2.21)$$

Usualmente, usa-se a transformada de Laplace para resolver a parte temporal de uma equação diferencial; aplicaremos esta transformada com esta finalidade para resolver a equação de difusão de calor.

A EVOLUÇÃO DOS MODELOS TEÓRICOS DO EFEITO DE LENTE TÉRMICA

Desde 1964, ano da publicação dos primeiros trabalhos sobre o então recém descoberto Efeito de Lente Térmica, até hoje, a sensibilidade deste efeito aumentou em quatro ordens de grandeza, passando de 10^{-4}cm^{-1} [4] para 10^{-8}cm^{-1} [14]. Esse aumento na resolução pode ser explicado pela evolução do modelo matemático utilizado para descrever a base teórica do efeito e, conseqüentemente, pela maior sensibilidade dos aparelhos usados na montagem experimental.

Mesmo após de mais de quarenta e cinco anos de aprimoramentos, o âmago desta técnica continua o mesmo e pode ser descrito da seguinte forma: incide-se um feixe de luz laser, o feixe de excitação, indicado pelo subscrito e , em um material com absorção óptica muito pequena, tipicamente líquido ou sólido transparente, que absorve esta radiação, fazendo com que a energia interna do material aumente. Esse aumento da energia interna induz uma variação na temperatura que faz com que o caminho óptico também varie, que resulta na convergência ou divergência do feixe, dependendo de uma característica intrínseca do material em questão: o $\frac{ds}{dT}$. O parâmetro s , denominado caminho óptico, é definido pela seguinte expressão [15]:

$$s(\zeta, r, T, t) = n(\zeta, r, T, t)l(T), \quad (3.1)$$

em que n é o índice de refração, l é o comprimento da amostra (m), T é a temperatura (K^{-1}), r é a distância até o centro (m), t é o tempo (s) e ζ representa todas as outras possíveis variáveis do índice de refração, como ε , a constante dielétrica do meio (F/m), entre outras. Ao absorver a energia provinda da radiação, a temperatura da amostra aumentará e tanto o índice de refração quanto o aspecto geométrico da mesma variarão, como esboçado na figura 3.1: antes da radiação ser absorvida pela amostra, as bordas da

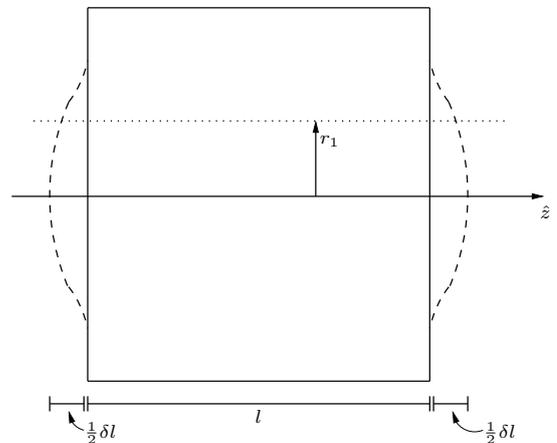


Figura 3.1: Variação da forma de um material ao ser aquecido por um feixe de luz laser paralelo ao eixo \hat{z} , centrado na origem.

amostra eram representadas pelas linhas cheias, e após a absorção as bordas laterais são representadas pelas linhas tracejadas; vê-se que neste caso a amostra dilatou $\frac{1}{2}\delta l$, em que δl é uma pequena variação, e que raios à uma distância r_1 do centro percorrerão um caminho maior do que raios centrados na origem, incluindo um pequeno trecho no material vácuo, que rodeia a amostra. A nova expressão para o caminho óptico será dada então por:

$$s_{\text{total}}(T) = n(T)l(T)_{\text{amostra}} + l(T)_{\text{universo}}. \quad (3.2)$$

Assume-se que estas variações são muito pequenas, e expande-se esta expressão em uma série de Taylor em torno de r_1 em um instante de tempo t , truncando-a ela no termo de primeira ordem:

$$s(r_1, t) = nl + \left\{ n \frac{dl}{dT} + l \frac{dn}{dT} \right\} \Delta T(r_1, t) + \left\{ \delta l(0, t) - \frac{dl}{dT} \Delta T(r_1, t) \right\}. \quad (3.3)$$

Expande-se também a expressão para o caminho óptico em $r = 0$:

$$s(0, t) = nl + \left\{ n \frac{dl}{dT} + l \frac{dn}{dT} \right\} \Delta T(0, t) + \delta l(0, t), \quad (3.4)$$

e, portanto, a variação do caminho óptico em relação à origem é dada por:

$$\Delta s(r, t) = s(r_1, t) - s(0, t) = l \left\{ \frac{n-1}{l} \frac{dl}{dT} + \frac{dn}{dT} \right\} [\Delta T(r_1, t) - \Delta T(0, t)], \quad (3.5)$$

que, ainda segundo [15]:

$$\frac{ds}{dT} = \frac{n-1}{l} \frac{dl}{dT} + \frac{dn}{dT}. \quad (3.6)$$

Quando a amostra é líquida, usa-se um recipiente feito de um material que não absorve uma quantidade significativa de energia no comprimento de onda usado no experimento de LT, geralmente uma cubeta com paredes finas feitas de quartzo, e portanto não há variação do comprimento da mesma, o que nos leva à:

$$\frac{ds}{dT} \approx \frac{dn}{dT}. \quad (3.7)$$

Entretanto, quando a amostra é sólida, a variação do comprimento da amostra não pode ser desprezada, já que as bordas do amostra são parte do material estudado, e a expressão para o $\frac{ds}{dT}$ fica mais complexa.

Em alguns materiais, ao aumentar-se a temperatura o caminho óptico diminui, levando à um $\frac{ds}{dT} < 0$; portanto, se uma amostra composta de um material com a característica acima for excitada com uma radiação que tem perfil de intensidade gaussiano, que é mais intensa no centro e decai com o aumento da distância até o mesmo, haverá uma variação de temperatura maior no centro desta, e portanto um caminho óptico menor nessa região, criando assim um elemento óptico semelhante à uma lente divergente. Contudo, se $\frac{ds}{dT} > 0$, então a variação de temperatura e, pelas mesmas razões discutidas acima, a variação do caminho óptico serão maiores no centro do feixe do que em qualquer outro ponto da amostra, criando portanto um elemento óptico semelhante à uma lente convergente. A convergência ou divergência do feixe fará com que a intensidade no centro do mesmo, ou de outro feixe que também passe pela amostra, dependendo da configuração experimental, aumente ou diminua, respectivamente, em um potenciômetro posicionado em um campo distante, onde as franjas de interferência são mais bem comportadas.

Microscopicamente [16], esta radiação absorvida faz com que as moléculas da amostra se excitam, saiam de seu estado fundamental e se encontrem em um estado excitado. Estas moléculas, ao voltarem para o estado fundamental, liberam energia através de decaimentos radioativos (como a fluorescência), através de decaimentos não radioativos (que resultam em um aquecimento da amostra) ou ainda através estados metaestáveis que a aprisionam e impedem que absorvam mais energia posteriormente. Os constituintes excitados também podem participar de reações fotoquímicas, que além de liberar ou absorver calor, podem produzir novos constituintes que alterarão as propriedades ópticas e térmicas da amostra.

Alguns pressupostos gerais sobre a amostra, utilizados em todas as variações dos modelos de LT apresentados neste trabalho, são dignos de nota:

- i) A amostra, ou a cubeta no caso da amostra ser líquida, deve ter um comprimento desprezível na direção em que o feixe se desloca em relação ao intervalo de Rayleigh¹, para garantir que o raio do feixe seja constante dentro da mesma;
- ii) A amostra deve ser radialmente infinita, isto é, seu raio deve ser muito maior do que o raio do feixe. Esta condição nos livrará dos problemas de borda;
- iii) O coeficiente de absorção da amostra deve ser pequeno o suficiente para que possa ser feita uma aproximação em série de Maclaurin até a primeira ordem na expressão da Lei de Beer², a qual quantifica o decréscimo da intensidade de um feixe ao passar por um meio material;
- iv) A variação do caminho óptico em relação à temperatura, $(\frac{ds}{dT})$, deve se manter constante durante todo o processo que envolve o efeito de LT;
- v) A potência absorvida pela amostra deve ser tal que não surja nenhum efeito de convecção, ou seja, a condução deve ser o único mecanismo de transmissão de calor no interior da amostra;
- vi) A amostra deve ser muitíssimo eficiente, ou seja, transforma praticamente toda a energia incidida apenas em calor;
- vii) Não há troca de calor entre o meio absorvedor e o universo que o rodeia.

Durante o decorrer do texto todos os itens acima serão respeitados e suas consequências serão diretamente aplicadas no desenvolvimento das expressões relacionadas com cada abordagem.

A principal diferença entre os modelos aqui considerados é o ponto em que as aproximações são feitas. No Modelo Parabólico, é feita uma aproximação na expressão para a variação da temperatura na amostra, enquanto que no Modelo Aberrante, de um ou dois feixes, é feita uma aproximação na expressão para fase em que a onda de luz laser é atrasada ao passar pela amostra sob efeito da própria luz laser. Estas características e pressupostos, além de outras nuances do desenvolvimento das expressões para cada uma das três abordagens, serão aprofundados no decorrer do trabalho.

Pode-se tratar a evolução temporal e espacial da temperatura na amostra através de uma equação de difusão de calor com um termo de fonte, que representará o feixe de luz que nela incide. Como dito acima, a fonte de calor é um laser, doravante chamado

¹Intervalo de distância em torno foco do feixe em que a área da seção transversal à direção de deslocamento deste dobra.

²ou ainda Lei de Beer-Lambert ou Lei de Beer-Lambert-Bouguer.

de $Q(r, t)$, com distribuição de intensidade gaussiana em seu modo fundamental, TEM_{00} , cilindricamente simétrica, que aquece a amostra durante um certo intervalo de tempo t . Precisa-se então resolver a seguinte equação, que foi deduzida no Apêndice A:

$$\nabla^2[\Delta T(r, z, t)] + \frac{1}{\kappa}Q(r, z, t) = \frac{1}{D} \frac{\partial[\Delta T(r, z, t)]}{\partial t}, \quad (3.8)$$

juntamente com suas condições de contorno:

$$\Delta T(r, z, t)|_{t=0} = 0, \quad (3.9a)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} [\Delta T(r, z, t)] = 0, \quad (3.9b)$$

A condição (3.9a) nos diz que antes do laser incidir na amostra não há nenhuma fonte gerando calor na mesma, ou se há, o calor está sendo gerado e consumido de tal forma que não há variação de temperatura; já (3.9b) diz que as dimensões da amostra são grandes o suficiente para que a temperatura seja constante nas bordas e, portanto, a variação da temperatura seja nula, que nada mais é do que a tradução para a matemática do item ii) dos pressupostos gerais descritos acima. Desta forma, o problema geral está bem definido e podemos prosseguir na nossa jornada pelo incrível mundo da ELT.

A equação (3.8) possui uma função de Green associada, derivada no Apêndice B:

$$G(r, r', t') = \frac{Q(r')}{2c\rho Dt'} \exp\left[-\frac{(r'^2 + r^2)}{4Dt'}\right] I_0\left[\frac{rr'}{2Dt'}\right],$$

que nos livra das condições de contorno e reduz o problema de resolver a equação diferencial parcial de difusão de calor para resolver:

$$\Delta T(r, t) = \int_0^t \int_0^\infty \frac{r'}{2c\rho Dt'} Q(r') \exp\left[-\frac{(r'^2 + r^2)}{4Dt'}\right] I_0\left[\frac{rr'}{2Dt'}\right] dr' dt',$$

na qual, via Apêndice C:

$$Q(r') = \frac{2P_e\beta}{\pi\omega_e^2(V)} \exp\left[-\frac{2r'^2}{\omega_e^2(V)}\right],$$

em que V é z/z_r , z_r é o intervalo de Rayleigh, $\omega(V)$ é o raio do feixe em V . Entretanto, viu-se no item i) dos pressupostos gerais que o raio do feixe é constante no interior da amostra e, por isso, a partir de agora $\omega_e^2(V)$ será representado por ω_e^2 . Portanto:

$$\begin{aligned} \Delta T(r, t) &= A \int_0^t \int_0^\infty \frac{r'}{t'} \exp\left[-\frac{2r'^2}{\omega_e^2}\right] \exp\left[-\frac{(r'^2 + r^2)}{4Dt'}\right] I_0\left[\frac{rr'}{2Dt'}\right] dr' dt' \\ &= A \int_0^t \frac{1}{t'} \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt'}\right] dt' \int_0^\infty r' \exp\left[-r'^2 \left(\frac{2}{\omega_e^2} + \frac{1}{4Dt'}\right)\right] I_0\left[\frac{rr'}{2Dt'}\right] dr', \end{aligned} \quad (3.10)$$

na qual:

$$A = \frac{P_e\beta}{\pi\omega_e^2 c\rho D}.$$

A integral em r' é ser resolvida usando a relação:

$$\int_0^\infty I_0(ar') \exp[-p^2 r'^2] r' dr' = \frac{1}{2p^2} \exp\left[\frac{a^2}{4p^2}\right],$$

e se fizermos:

$$p^2 = \frac{2}{\omega_e^2} + \frac{1}{4Dt'} \quad a = \frac{r}{2Dt'}$$

ficamos com:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e\beta}{\pi\omega_e^2 c\rho} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'(4D/\omega_e^2)} \exp \left[-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1 + 2t'(4D/\omega_e^2)} \right] dt'. \quad (3.11)$$

Se definirmos:

$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D}, \quad (3.12)$$

em que t_c é o intervalo de tempo característico da formação da lente térmica, a expressão para a variação de temperatura em um ponto r da amostra e tempo t é:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e\beta}{\pi\omega_e^2 c\rho} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp \left[-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1 + 2t'/t_c} \right] dt'. \quad (3.13)$$

Como essa é a solução do problema de contorno que é o mesmo para todos os modelos desenvolvidos até hoje, e esta gera consequências que comprovam que está correta, ela não será alterada doravante. Entretanto, dependendo do modelo analisado ela poderá ser manipulada de forma conveniente.

3.1 Modelo Parabólico

Durante o ano de 1964 [17] [5] foram publicados os primeiros trabalhos científicos sobre o Efeito de Lente Térmica. Entretanto, demarcarei como sendo a pedra fundamental neste trabalho o artigo de Janeiro de 1965 [4], publicado na revista *Journal of Applied Physics*, pois é nele que está exposta uma profunda discussão tanto teórica quanto experimental do efeito. O artigo citado é fruto das ponderações de cinco pesquisadores vinculados ao Bell Telephone Laboratories, em Nova Jérsei, Estados Unidos da América, dentre os quais estavam os brasileiros Sérgio Pereira da Silva Porto e seu antigo aluno de graduação, Rogério César de Cerqueira Leite [18].

Neste estudo, os cientistas expuseram as observações dos efeitos da inserção de uma cubeta com amostras líquidas dentro do laser de Hélio-Neônio entre um espelho da cavidade do laser e o tubo que contem o gás de Hélio-Neônio, e monitoraram a intensidade do feixe de saída. Notaram que a presença da amostra alterava o funcionamento do laser, fazendo com que a intensidade variasse significativamente ou, em casos extremos, anulasse o efeito de *lasing*. Inseriram também duas amostras sólidas, um plástico (vidro acrílico) e um outro vidro com composição desconhecida, ambos com absorções baixas, e notaram, que embora em menor grau, o efeito também acontecia; o que segundo a equação (3.5) nos diz que a provável causa é uma competição entre a variação do índice de refração e a variação do comprimento da amostra.

Até os autores do artigo acima conseguirem explicar o efeito do laser na amostra, que segundo eles tem origem na variação da constante dielétrica do material próximo ao feixe que, por sua vez, cria um gradiente de índice de refração transversal ao feixe, como já descrito anteriormente. Vários outros mecanismos paralelos chegaram a ser estudados. Entretanto, Gordon *et al* [4] postularam que o causador do efeito seja o simples aquecimento da amostra pela absorção da energia do feixe do laser.

Em Julho de 1966, K. E. Rieckhoff publicou um artigo na revista Applied Physics Letters [19] descrevendo a descoberta de um efeito no feixe de luz laser que ao passar por um líquido transparente, como água ou acetona, tinha seu raio aumentado. Nenhum artigo sobre o Efeito de LT é citado durante o texto ou nas referências. Entretanto, três meses depois, em Outubro de 1966, dois dos autores do artigo de 1964, R. C. C. Leite e S. P. S. Porto, juntamente com T. C. Damen publicam um artigo [20], no qual logo no início escrevem:

“Um estudo recente de Rieckhoff relatou um ‘novo efeito’ que consiste na divergência da intensidade de feixes de luz laser ao se propagarem em líquidos. Gostaríamos de salientar que este efeito é o mesmo do descrito e explicado anteriormente por Gordon *et al.*”

Avancemos agora ao cálculo da expressão da temperatura da amostra e da expressão da intensidade do feixe desenvolvida por Gordon *et al* e J. R. Whinnery, trabalhos os quais serão considerados os carros chefe do caminho aqui seguido, além de serem excelentes pontos de referência [4] [6]. Inicialmente observe as figuras 3.2 e 3.3. A primeira representa uma visão simplificada, mas completa, do aparato experimental utilizado para medir as características termo-ópticas da amostra de comprimento l ; ela está posicionada no percurso que a luz laser faz ao sair do laser até chegar ao fotodetector. A última é um zoom fictício na região circutada na figura 3.2, onde consegue-se ver os raios do feixe no shutter, ω_0 , e na amostra, ω_e . Neste esquema, o feixe é forçado à convergir por uma lente, com distância focal conveniente, até o ponto onde o shutter está posicionado. Este dispositivo interrompe a passagem do feixe e é extremamente útil, pois com ele pode-se controlar o intervalo de tempo em que a amostra estará exposta a esta radiação. A distância entre o shutter, o ponto em que o feixe possui seu menor raio, que também pode ser denominado de cintura do feixe, e a amostra é denotada por z_g e a distância entre a amostra e o fotodetector é chamada de z . Ainda segundo a Figura 3.2, $z \gg z_g$ e portanto a verificação da intensidade do feixe será feita em um campo distante.

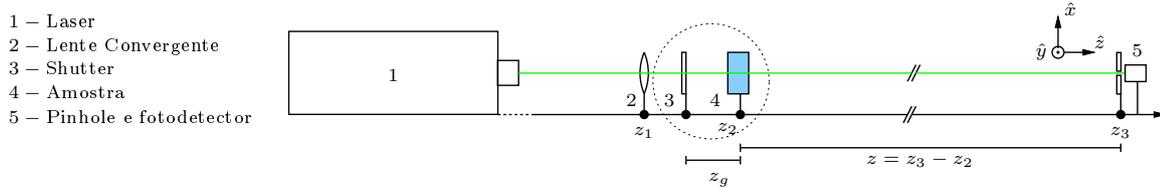


Figura 3.2: Esboço simplificado do arranjo experimental da Espectrometria de Lente Térmica de Feixe Único [7].

Pode-se iniciar a dedução do Modelo Parabólico calculando a expressão para a variação de temperatura. Com esse intuito, integra-se a expressão (3.13) fazendo a substituição:

$$u = 1 + 2t'/t_c \quad \rightarrow \quad du = (2/t_c)dt',$$

assim:

$$\Delta T(r, t) = \frac{P_e \beta t_c}{\pi \omega_e^2 c \rho} \int_1^{1+2t/t_c} \frac{1}{u} \exp \left[\frac{2r^2/\omega_e^2}{u} \right] du, \quad (3.14)$$

que pode ser escrita como:

$$\Delta T(r, t) = \frac{P_e \beta t_c}{\pi \omega_e^2 c \rho} \left\{ \text{Ei} \left[-2r^2/\omega_e^2 \right] - \text{Ei} \left[-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1 + 2t/t_c} \right] \right\}, \quad (3.15)$$

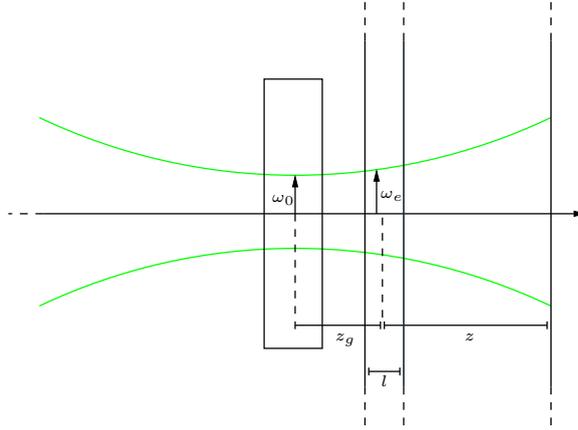


Figura 3.3: Detalhe do raio do feixe ao passar pelo shutter e pela amostra.

em que $Ei(x)$ é uma função especial denominada Exponencial Integral³.

Para valores de argumento pequenos, pode-se expandir a função $Ei(x)$ em uma série de potências da forma:

$$Ei(x) = \gamma + \ln|x| + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{nn!}. \quad (3.16)$$

Aplicando a expansão acima em (3.15) e considerando até o termo de primeira ordem:

$$\Delta T(r, t) = \frac{P_e \beta t_c}{\pi \omega_e^2 c \rho} \left\{ \ln [1 + 2t/t_c] - \frac{2r^2}{\omega_e^2} \left(1 - \frac{1}{1 + 2t/t_c} \right) \right\} \quad (3.17)$$

Na Figura 3.4 as equações (3.15) e (3.17) estão plotadas para $t/t_c = 100$. Em $r/\omega_e = 1$ o desvio percentual entre a expressão para a variação da temperatura exata e aproximada é de aproximadamente 17%.

Gordon *et al* supuseram que a causa da formação da LT está unicamente relacionada com a variação do índice de refração, já que em nenhuma passagem do trabalho há comentários sobre a variação da espessura do material, fator de igual importância na equação (3.5), a expressão do $\frac{ds}{dT}$. Serão considerados então apenas líquidos armazenados em recipientes de quartzo, que não possuem variação de espessura, para seguir a notação usada por eles.

Se a variação do índice de refração for muito pequena, da ordem de 10^{-5} , pode-se considera-la com uma perturbação nesta grandeza e expandir $n(\zeta, r, t)$ em uma série de Taylor:

$$\begin{aligned} n(\zeta, r, t) &= n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) + \dots \\ &\approx n_0 + \frac{dn}{dT} \frac{P_e \beta t_c}{\pi \omega_e^2 c \rho} \left\{ -\frac{2r^2}{\omega_e^2} \left(1 - \frac{1}{1 + 2t/t_c} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (3.18)$$

em que o termo \ln foi desconsiderado pois é muito pequeno comparado com o termo quadrático. A equação acima pode ser escrita como:

$$n(r, t) \approx n_0 \left[1 + \delta \frac{r^2}{\omega_e^2} \right], \quad (3.19)$$

³A função especial Exponencial Integral é definida como: $Ei(x) = \int_0^{\infty} \frac{\exp[-x]}{x} dx$.

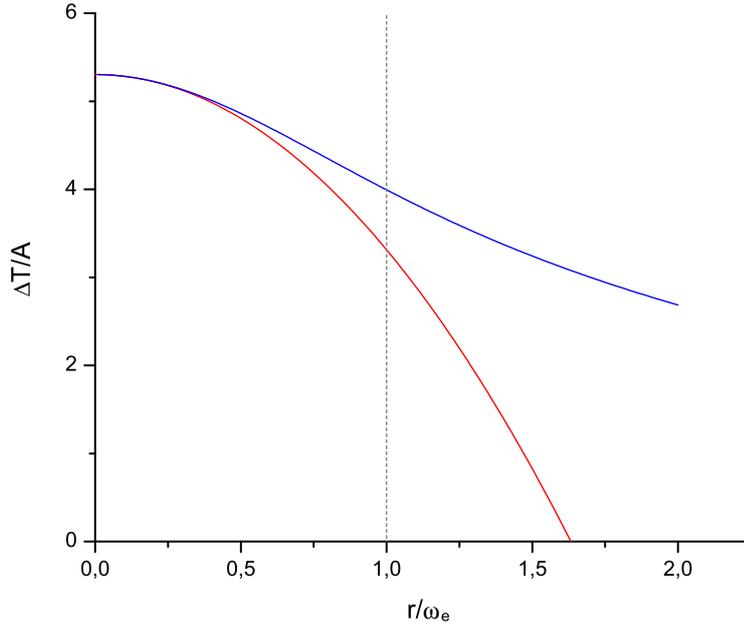


Figura 3.4: Gráfico das curvas da intensidade da temperatura sem aproximação (azul), equação (3.15), e com aproximação de primeira ordem (vermelho), equação (3.17), pelo número de raios do feixe de excitação, r/ω_e ; $A = \pi\omega_e^2 c\rho/P_e\beta t_c$.

na qual:

$$\delta = -\frac{2P_e\beta t_c}{\pi\omega_e^2 n_0 c\rho} \frac{dn}{dT} \frac{1}{1 + t_c/2t}. \quad (3.20)$$

Ou seja, a variação do índice de refração pode ser tratada como sendo parabólica em relação ao raio. Esse é o porque do “parabólico” na nomenclatura “Modelo Parabólico”.

Até agora foi calculado como varia a temperatura na amostra após fazer com que um laser a aqueça por um intervalo de tempo t , e qual é a variação induzida no índice de refração por esta variação de temperatura. Entretanto, como faz-se para medir essa variação do índice de refração? Como pode-se provar que o que ocorre na amostra é um aquecimento que induz um elemento óptico semelhante uma lente? Experimentalmente, nos laboratórios do Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos (GEFF-UEM), não mede-se diretamente a variação do índice de refração na amostra. O que mede-se, na verdade, é a variação da intensidade de um feixe de luz que passou pela amostra.

O caminho que será aqui seguido para calcular essa variação da intensidade difere do apresentado nas referências citadas anteriormente [6] [21] [7], na qual foi usada a matriz de transferência de raios para a propagação do feixe gaussiano.

Pode-se tratar a amostra como um meio difrator e, desta forma, calcular a intensidade deste feixe através de seu campo elétrico, via Integral de Difração de Huygens na aproximação de Fresnel. Segundo a expressão (D.9) do Apêndice D, o campo elétrico do feixe à uma distância z da amostra é dado por:

$$E_P(g, V) = B \int_0^\infty \exp[-ik\phi_{LT}(r, t) - g(1 + iV)] dg, \quad (3.21)$$

em que $\phi_{LT}(r, t)$ é o deslocamento da fase do feixe ao este atravessar a amostra, $g = r^2/\omega_e^2$

e:

$$B = \frac{\pi i A \omega_e^2 \exp[-ikz]}{\lambda z}.$$

O termo $\phi_{LT}(r, t)$ é dado por (D.6):

$$\phi_{LT}(r, t) = l_0 \frac{dn}{dT} [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)]$$

e no caso do Modelo Parabólico, o termo $\Delta T(r, t)$ é dado por (3.17), que é:

$$\Delta T(r, t) = \frac{P_e \beta t_c}{\pi \omega_e^2 c \rho} \left\{ \ln [1 + 2t/t_c] - \frac{2r^2}{\omega_e^2} \left(1 - \frac{1}{1 + 2t/t_c} \right) \right\}.$$

Portanto:

$$\phi_{LT}(g, t) = \frac{ds}{dT} \frac{P_e l \beta t_c}{\pi \omega_e^2 c \rho} \left\{ -2g \left(1 - \frac{1}{1 + 2t/t_c} \right) \right\}.$$

Ao colocar a expressão acima em (D.9), fica-se com:

$$E_P(g, V, t) = B \int_0^\infty \exp [-i\theta(1 + t_c/2t)^{-1}g - g(1 + iV)] dg,$$

em que:

$$\theta = -\frac{dn}{dT} \frac{P_e l \beta}{\lambda \kappa}. \quad (3.22)$$

Finalmente, o módulo do campo elétrico é dado por:

$$E_P(V, t) = \frac{-B}{1 + i[\theta(1 + t_c/2t)^{-1} + V]}. \quad (3.23)$$

Entretanto, como dito acima, o que mede-se é a intensidade e sua variação e por isso deve-se tomar o módulo quadrado deste campo elétrico, que nada mais é do que a intensidade do mesmo:

$$I_P(V, t) = |E_P(V, t)|^2 = \frac{B^2}{1 + [\theta(1 + t_c/2t)^{-1} + V]^2}.$$

Normalizando esta intensidade à unidade quando $t = 0$, a expressão final da intensidade do feixe no Modelo Parabólico é dada por:

$$I_P(V, t) = B^2 \frac{1 + V^2}{1 + [\theta(1 + t_c/2t)^{-1} + V]^2}. \quad (3.24)$$

3.2 Modelo AD

Em 1992, J. Shen, R. D. Lowe e R. D. Snook, pesquisadores pela University of Manchester, publicaram na revista Chemical Physics um artigo [9] contendo o modelo teórico da Espectrometria de Lente Térmica de duplo feixe no modo descasado ou, abreviadamente, modelo AD. Neste contexto, o adjetivo “descasado” significa que a razão entre os raios dos dois feixes na amostra é diferente de 1; o seu antônimo, “casado”, indica que a razão entre os raios dos dois feixes na amostra é 1. O grande diferencial da configuração experimental deste modelo em relação à tratada na seção anterior, vide Figura 3.5, é a adição de um outro laser, o laser de prova, que será usado para provar o efeito de lente térmica, com a radiação laser menos intensa e comprimento de onda diferente do laser de excitação. É neste feixe que a Integral de Huygens será calculada.

- 1 – Laser de prova
- 2 – Laser de excitação
- 3 – Lentes
- 4 – Shutter
- 5 – Amostra
- 6 – Pinhole e Fotodetector

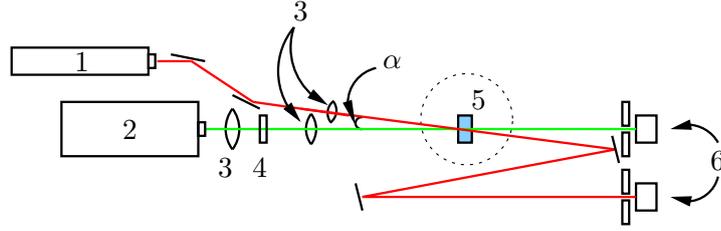


Figura 3.5: Esboço do arranjo experimental do modelo de lente térmica aberrante de duplo feixe no modo casado.

Embora essa configuração tenha sido usada desde o início da década de 1970 [22], neste artigo os autores deduziram um modelo teórico para esse arranjo experimental. Considere a Figura 3.6, que é um zoom na região circulada em torno da amostra. Ali está representado a verificação experimental de Berthoud *et al* [23]: a amostra está posicionada na cintura do feixe de excitação, posição na qual a densidade de potência do laser e a variação do índice de refração são máximos e, conseqüentemente, a variação da intensidade também é maximizada.

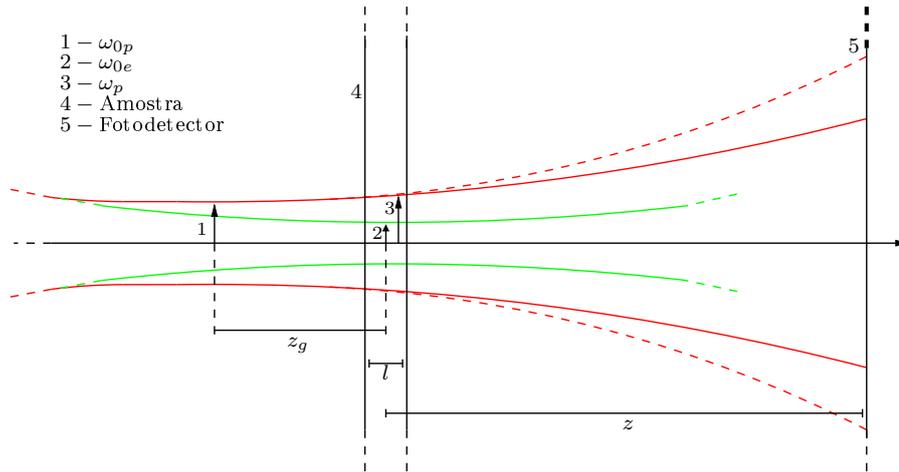


Figura 3.6: “Zoom” na região circulada na Figura 3.5.

Para encontrar a forma da expressão da variação da intensidade do feixe de prova, considera-se a expressão (3.13) como sendo a expressão da variação da temperatura na amostra:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e\beta}{\pi\omega_{0e}^2 c\rho} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left[-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + 2t'/t_c}\right] dt'. \quad (3.25)$$

Não será feita nenhuma aproximação em série nesta equação, e portanto o elemento óptico formado após o aquecimento da amostra não será mais uma lente fina perfeita, assim como era no caso do Modelo Parabólico.

E para calcular a Integral de Huygens, dada na equação (D.9) no Apêndice D:

$$\vec{E}(r, z) = B \int_0^\infty \exp[-ik\phi_{LT}(g, t) - g(1 + iV)] dg \quad (3.26)$$

em que $g = r^2/\omega_p^2$ e:

$$B = \frac{\pi i A \omega_p^2}{\lambda} \frac{\exp[-ikz]}{z}.$$

Note que a diferença entre os subscritos nos raios aparece pois a excitação da amostra e a prova do efeito são feitas em usando feixes diferentes. O termo $\phi_{LT}(g, t)$ é dado por:

$$\phi_{LT}(g, t) = l_0 \frac{ds}{dT} [\Delta T(r_1, t) - \Delta T(0, t)].$$

Ao substituir-se (3.25) na expressão acima, fica-se com:

$$\phi_{LT}(g, t) = \frac{2P_p \beta l}{4t_c \pi K} \frac{ds}{dT} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left\{ 1 - \exp \left[\frac{-2g\omega_p^2/\omega_{0e}^2}{1 + 2t'/t_c} \right] \right\} dt' \quad (3.27)$$

em que ω_p^2/ω_{0e}^2 será denominado por m , que é o grau de descasamento entre os feixes. Esta é a fase induzida pela Lente Térmica no feixe do laser de prova ao este passar pela amostra. Insere-se a equação (3.27) em (3.26):

$$E_{ADC}(r, z) = B \int_0^\infty \exp \left[-g(1 + iV) - i\frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left\{ 1 - \exp \left[\frac{-2mg}{1 + 2t'/t_c} \right] \right\} dt' \right] dg, \quad (3.28)$$

em que:

$$\theta = \frac{P_p \beta l}{\lambda \kappa} \frac{ds}{dT}.$$

A equação (3.28) é a expressão para o campo elétrico do Modelo ADC. A intensidade correspondente é:

$$I_{ADC}(r, z) = \left| B \int_0^\infty \exp \left[-g(1 + iV) - i\frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left\{ 1 - \exp \left[\frac{-2mg}{1 + 2t'/t_c} \right] \right\} dt' \right] dg \right|^2. \quad (3.29)$$

Contudo, a não consegue-se encontrar uma expressão analítica para a integral (3.28); faz-se então uma aproximação em série de Taylor no termo do atraso da fase relativo à Lente Térmica:

$$\exp[-ik\phi_{LT}(r, t)] = 1 - ik\phi_{LT} + \dots,$$

que é uma excelente aproximação se garantirmos que $\phi_{LT} \ll 1$, fato que é facilmente obtido experimentalmente. Portanto, a equação (3.28) é reescrita da seguinte forma:

$$E_{AD}(g, t) = B \int_0^\infty \left[1 - i\frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left\{ 1 - \exp \left[\frac{-2mg}{1 + 2t'/t_c} \right] \right\} dt' \right] \exp[-g(1 + iV)] dg,$$

Integra-se esta expressão primeiramente em g e depois em t' , segundo a equação (E.1) do Apêndice E, para obter:

$$E_{AD}(t) = \frac{B}{1 + iV} \left\{ 1 - \frac{i\theta}{4} \ln \left[\frac{[1 + 2m(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{[1 + 2m]^2 + V^2} \right] \right\} + \frac{B}{1 + iV} \left\{ \frac{i\theta}{4} \arctan \left[\frac{2mV}{[(1 + 2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right] \right\},$$

cuja intensidade associada, segundo (E.2), é:

$$I'_{AD}(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \arctan \left[\frac{2mV}{[(1 + 2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right] \right]^2 + I(0) \left[\frac{\theta}{4} \ln \left[\frac{[1 + 2m/(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{(1 + 2m)^2 + V^2} \right] \right]^2, \quad (3.30)$$

em que:

$$I(0) = \left| \frac{B}{(1 + iV)} \right|^2.$$

Entretanto, viu-se [24] que a expressão (3.30) só descreve o comportamento real de um transiente experimental se o termo \ln for desprezado. Segundo [25], este termo aparece devido a aproximação de ϕ_{LT} ter sido truncada no termo de primeira ordem, já que ao simular numericamente alguns transientes para expressão para intensidade com termos de maior ordem, viu-se que estes ajustam com boa aproximação o transiente gerado pelo modelo ADC. Portanto, o termo \ln nas aproximações de maior ordem é neutralizado pelo resto da expressão. Assim:

$$I_{AD}(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \arctan \left[\frac{2mV}{[(1 + 2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right] \right]^2 \quad (3.31)$$

3.3 Modelo AC

Historicamente, o modelo aberrante de feixe duplo no modo casado, ou Modelo AC, desenvolvido por S. J. Sheldon, L. V. Knight e J. M. Thorne, surgiu 10 anos antes que o Modelo AD. O Modelo AC foi apresentado em forma de artigo na revista *Applied Optics* no mês de Maio do ano de 1982. Este pode ser entendido como sendo um caso especial do modelo proposto por Shen *et al*, no qual $m = 1$. A expressão para a intensidade se torna:

$$I_{AC}(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \arctan \left[\frac{2V}{[9 + V^2](t_c/2t) + 3 + V^2} \right] \right]^2 \quad (3.32)$$

COMPARAÇÃO DOS MODELOS QUE DESCREVEM O EFEITO DE LENTE TÉRMICA

4.1 Sensibilidade dos modelos

A sensibilidade de um modelo, a capacidade do modelo reagir a mínima variação de qualquer parâmetro, pode ser definida de duas maneiras:

$$S_A = \frac{I(0) - I(\infty)}{I(\infty)}, \quad (4.1a)$$

$$S_B = \frac{I(\infty) - I(0)}{I(0)}. \quad (4.1b)$$

Como S_A é mais sensível do que S_B em relação às variações em θ [26], a forma para a sensibilidade usada neste trabalho será a equação (4.1a), que doravante será abreviadamente denominada de S .

Desta forma, pode-se calcular a expressão para a sensibilidade de cada modelo descrito no capítulo anterior usando as expressões lá encontradas para a intensidade:

i) Modelo Parabólico:

$$S_P = \frac{1 + (\theta + V)^2}{1 + V^2} - 1 \quad (4.2)$$

ii) Modelo AD:

$$S_{AD} = \left[1 - \frac{\theta}{2} \arctan \left[\frac{2mV}{1 + 2m + V^2} \right] \right]^{-2} - 1 \quad (4.3)$$

iii) Modelo AC:

$$S_{AC} = \left[1 - \frac{\theta}{2} \arctan \left[\frac{2V}{3 + V^2} \right] \right]^{-2} - 1 \quad (4.4)$$

Usando estas equações, foram simuladas, vide figura 4.1, as curvas da sensibilidade em função da posição da amostra em relação ao centro do feixe para alguns valores de m ,

a razão entre os raios dos feixes. Nos Modelo Parabólico e no Modelo AC, $m = 1$ por definição experimental da técnica. Já para o modelo AD, foram escolhidos os valores $m = 2, 5, 10$ e 20 . Para todas as curvas, a amostra fictícia possui $t_c = 10\text{ms}$ e $\theta = 0.25$. Observando a figura em questão, vê-se que o pico de sensibilidade do Modelo Parabólico é maior do que o Modelo AC, mas é menor do que o Modelo AD, para qualquer valor de $m > 1$.

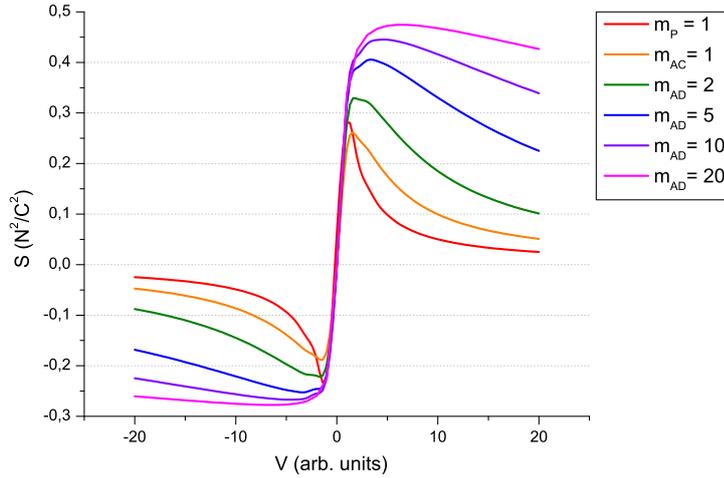


Figura 4.1: Sensibilidade *vs* posição da amostra em relação ao centro do feixe. Os subscritos *P*, *AC* e *AD* indicam o modelo usado para gerar a curva correspondente.

O valor de V que leva a maior sensibilidade em cada simulação é encontrado ao derivar-se a expressão para a sensibilidade de cada modelo em relação à V e igualar a 0. Desta forma, para o Modelo Parabólico:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_P}{\partial V} &= 0 \\ \theta V^2 + \theta^2 V - \theta &= 0 \\ V_{\max} &= \frac{-\theta \pm \sqrt{\theta^2 + 4}}{2} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Normalmente, na literatura, como em [27], quando procurando uma posição de máxima sensibilidade, os autores desprezam o termo contendo θ^2 em S_P , o que faz com que a expressão para a sensibilidade se torne:

$$S_P = \theta \frac{2V}{1 + V^2},$$

cuja derivada em relação à V nos leva a:

$$\begin{aligned} V^2 &= 1, \\ V_{\max}^L &= \pm 1 \end{aligned} \quad (4.6)$$

como a posição de sensibilidade maximizada. O sobrescrito L indica o valor segundo a literatura.

A solução (4.5) tem a expressão acima como caso limite, quando $\theta \rightarrow 0$:

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{-\theta \pm \sqrt{\theta^2 + 4}}{2} = \pm 1. \quad (4.7)$$

Como já mencionado acima, no caso das simulações apresentadas na figura 4.1 o valor de $\theta = 0.25$. Segundo (4.5), $V_{\max} = 0.883$ e $V_{\min} = -1.133$, os quais diferem 11.7% e 13.3% de $V_{\max}^L = \pm 1$, respectivamente.

Já para o Modelo AD:

$$\begin{aligned}\frac{\partial S_{AD}}{\partial V} &= 0 \\ V^2 &= 1 + 2m\end{aligned}\quad (4.8)$$

$$V = \pm\sqrt{1 + 2m},\quad (4.9)$$

e, conseqüentemente, para o Modelo AC:

$$V_{AC} = \pm\sqrt{3}.\quad (4.10)$$

Nota-se que no Modelo AD a posição procurada depende de m , e portanto, pelo menos teoricamente, ela pode aumentar ilimitadamente; entretanto, quando maior o valor de m , mais tempo será necessário para que o sinal atinja o caso estacionário, pois o raio do feixe de prova monitorará uma área maior. Existe então uma “queda de braço” entre uma maior sensibilidade, e o tempo disponível para obter um transiente completo.

Ainda sobre o Modelo AD, é digno de nota que embora as posições de maximização da sensibilidade sejam simétricas em relação à origem, o valor em módulo dessa variação de intensidade é diferente para os dois casos: se a amostra estiver posicionada em $V = -V_{\max}$ a variação da intensidade será menor do que se estiver posicionada em $V = V_{\max}$. Para $V < 0$ o feixe do laser estará convergindo para a sua cintura e a Lente Térmica fará com que essa convergência diminua; portanto, quando o feixe passar pela cintura do feixe, sua divergência será abrandada. Para $V > 0$ o feixe já terá passado pela sua cintura, estará divergindo e a Lente Térmica fará com que ele divirja ainda mais.

4.2 Modelo Parabólico *versus* Modelo ADC

O Modelo Parabólico difere do Modelo ADC na expressão da temperatura usada para calcular a fase induzida pela Lente Térmica; enquanto no último é levada em conta a contribuição de toda a amostra, de $-\infty$ à ∞ , no primeiro esta contribuição é vetada para a região da amostra situada dentro de uma parábola, dada pela expressão (3.17). Para gerar as curvas da figura 4.2, foram simulados os transientes da intensidade para os dois modelos com os parâmetros $\theta = 0.25$, $t_c = 10\text{ms}$ e $m = 1$, este último somente para o Modelo ADC; calculou-se então o desvio entre os dois modelos usando:

$$D(\%) = \frac{|I_{ADC}(V) - I_P(V)|}{I_{ADC}(V)} \times 100,\quad (4.11)$$

para $0 < V < 30$ e para diversos tempos de aquecimento da amostra que estão indicados na legenda da figura. Vê-se que quanto maior o tempo de aquecimento da amostra, maior a diferença entre a variação de intensidade prevista pelos modelos.

Independentemente do tempo de aquecimento, a curva do desvio sai de 0 em $V = 0$, passa por um pico situado em torno de $V = 1$ e tende novamente à zero quando V tende a valores grandes. Em $V = 0$ a diferença é nula pois em ambos os modelos se a amostra for posicionada na cintura do feixe, não haverá efeito de Lente Térmica, como pode ser visto na figura 4.1. O pico em torno de $V = 1$ aparece pois é nesta posição onde o Modelo

Parabólico apresenta sua maior sensibilidade, a qual é significativamente maior do que a do Modelo AC. E, finalmente, no limite $V \rightarrow \infty$ a diferença tende a zero pois ambos os modelos preveem que a intensidade tende à 0.

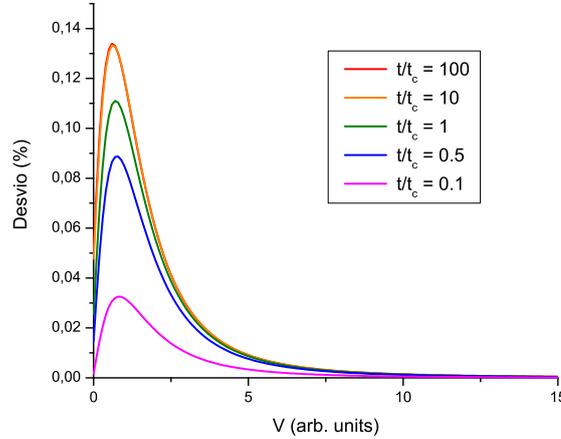


Figura 4.2: Desvio entre os modelos ADC e Parabólico *vs* posição da amostra, para diversos intervalos de tempo de aquecimento da amostra.

Na figura 4.3, vê-se que o desvio entre os parâmetros θ e t_c previstos em ambos os modelos segue a forma das curvas de desvio da figura 4.4. Para obter-se as curvas das figuras acima citadas foram simulados os transientes usando o Modelo ADC com os parâmetros $t_c = 10\text{ms}$, $m = 1$, $\theta = \{0.05, 0.15, 0.25, 0.35, 0.45\}$ e $V = \{1, 2, 5, 10, 20, 40, 60, 80\}$, escolhidos a esmo; estes transientes foram então fitados pelo Modelo Parabólico, o qual usou diferentes valores dos parâmetros θ e t_c para gerar um transiente igual ao gerado pelo Modelo ADC. A partir desses dois diferentes valores para estas grandezas, foi calculado o desvio usando (4.11).

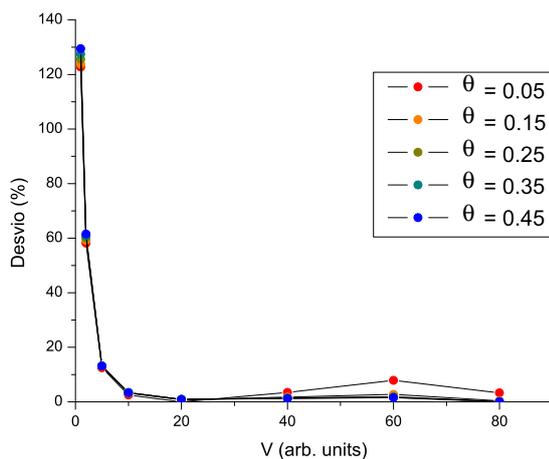


Figura 4.3: Desvio no parâmetro t_c *vs* posição da amostra, para diversos θ .

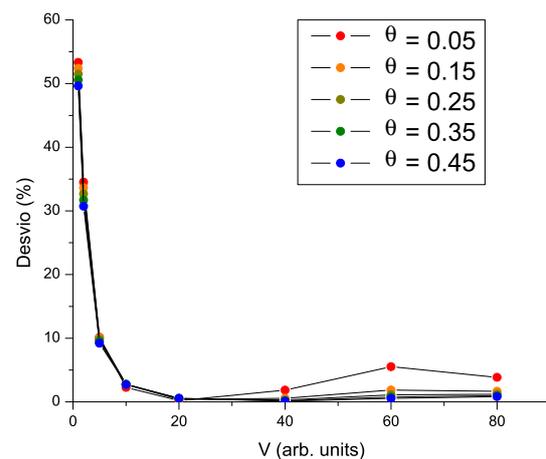


Figura 4.4: Desvio no parâmetro θ *vs* posição da amostra, para diversos θ .

Nota-se que o desvio entre os dois modelos se mantém aproximadamente o mesmo independente do valor de θ e que tende a zero quando V tende a valores grandes. Este último fato está em total acordo com as características do Modelo Parabólico, já que não é feita nenhuma restrição aos valores de θ , diferentemente do Modelo AD com aproximação

em ϕ_{LT} , em que a limitação imposta, $\phi_{LT} \ll 1$, é obtida geralmente para $\theta \ll 1$; usou-se “geralmente” e não “sempre” pois, como será visto nas próximas páginas, esta condição pode ser satisfeita mesmo quando θ é grande. O Modelo Parabólico é então uma boa alternativa para tratar os dados de transientes de materiais com a absorbância não tão pequena.

4.3 Modelo ADC *versus* Modelo AD

Os modelos ADC e AD, fundamentalmente, diferem por uma aproximação na fase induzida pela LT no feixe ao este passar pela amostra; no modelo AD assume-se que $\phi_{LT} \ll 1$. A expressão para ϕ_{LT} é dada por (3.27):

$$\phi_{LT}(g, t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left\{ 1 - \exp \left[\frac{-2mg}{1 + 2t'/t_c} \right] \right\} dt',$$

em que $m = \omega_p^2/\omega_e^2$. Nota-se, então, que a condição $\phi_{LT} \ll 1$ pode ser obtida fazendo $\theta \ll 1$, já que as duas grandezas são diretamente proporcionais. A figura 4.5 apresenta os transientes gerados pelo modelo ADC com os parâmetros $m = 25$, $t_c = 10\text{ms}$, $V = 5$ para cada valor de θ apresentado na legenda, representados pelas curvas tracejadas, e os ajustes desses transientes feitos com o modelo AD, representados pelas linhas cheias, usando os mesmos valores de m , t_c e V . Esses ajustes retornaram outros valores de θ e t_c que foram usados para calcular o desvio padrão entre os modelos, dado pela equação:

$$D(\%) = \frac{|I_{ADC}(V) - I_{AD}(V)|}{I_{ADC}(V)} \times 100, \quad (4.12)$$

e foram plotados na figura 4.6.

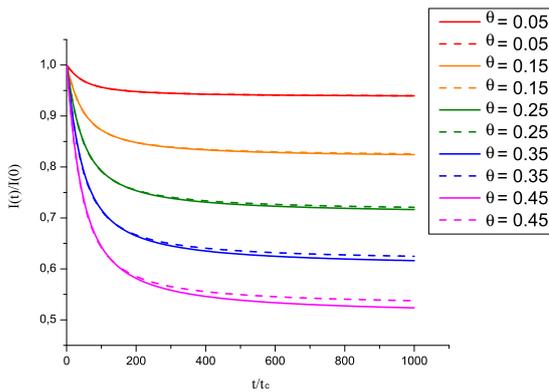


Figura 4.5: Simulação para alguns valores de θ nos Modelos ADC, linhas tracejadas, e AD, linhas sólidas.

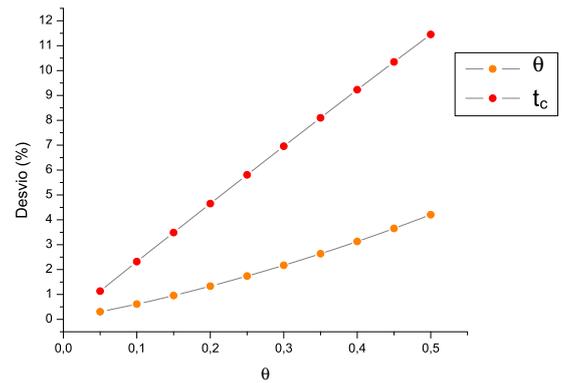


Figura 4.6: Desvios nos parâmetros θ , em vermelho, e t_c , em laranja, dos transientes na figura ao lado.

Da figura 4.5, nota-se que para $t/t_c \leq 200$, os dois modelos preveem praticamente o mesmo transiente, independente do valor de θ ; entretanto, para maiores tempos de aquecimento, fato necessário para conseguir caracterizar o material com maior precisão, o desvio entre os transientes previstos aumentam conforme θ aumenta. Da figura 4.6, vê-se que o desvio entre os modelos nos parâmetros θ e t_c aumenta com o valor de θ .

Na figura 4.7, foram simulados transientes usando o modelo ADC para os parâmetros $\theta = 0.25$, $m = 25$, $t_c = 10\text{ms}$ e $V = 1, 2, 3, 5, 11$ e 19 ; a partir destas curvas, ajustou-se elas com o modelo AD, procurando novamente pelos melhores valores de θ e t_c , usando os valores de m e V dados acima. Nota-se que os dois modelos preveem o mesmo transiente para algum valor entre $3 < V < 5$. Entretanto, ao inspecionar a expressão da fase induzida no feixe pela Lente Térmica vê-se que esta não depende o parâmetro V ; portanto como podem os dois modelos apresentarem transientes diferentes sendo que o motivo da diferença entre ambos não varia com este parâmetro? Segundo [28], diferentes valores de V remetem a curvaturas da frente de onda do feixe de prova diferentes na amostra, ou seja, a forma do feixe de prova ao incidir na amostra é diferente, e portanto a forma da difusão do calor, do gradiente de índice de refração e da variação da intensidade também são diferentes. Para obter figuras 4.8 e 4.9, gerou-se transientes com o modelo ADC para

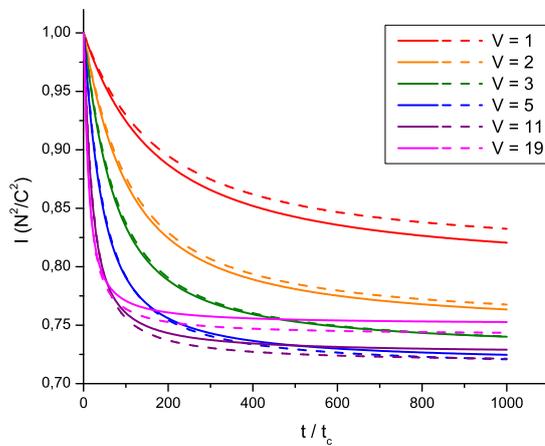


Figura 4.7: Simulação de transientes usando os modelos ADC, linhas tracejadas, e AD, linhas sólidas, para diversos valores de V .

os parâmetros $m = 25$, $t_c = 10\text{ms}$, $V =$ números primos entre 1 e 19 (escolhidos com nenhum motivo especial) e $\theta = 0.05, 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$; ajustou-se então estas curvas com o modelo AD para os mesmo valores de m e V , que retornou outros valores para θ e t_c ; usando (4.12), calculou-se os desvios nos respectivos parâmetros e observa-se que os desvios são modulados por θ , em ambos os casos.

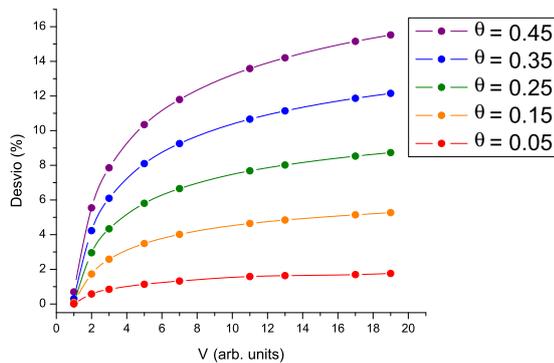


Figura 4.8: Desvio no parâmetro t_c .

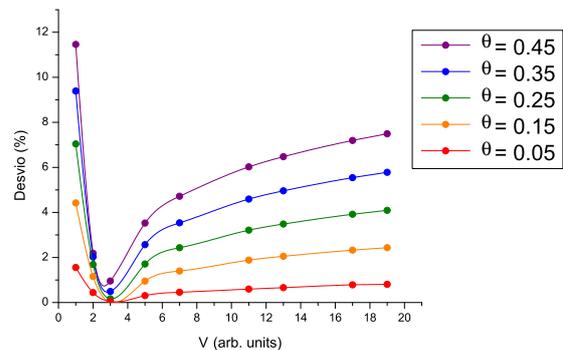


Figura 4.9: Desvio no parâmetro θ .

Na figura 4.10, estão apresentadas as simulações usando o modelo ADC com os parâmetros $\theta = 0.25$, $t_c = 10\text{ms}$, $V = 5$ e $m = 0.5, 2, 5, 25, 75, 125$. Vê-se que os transientes previstos pelos dois modelos se concordam para $m = 0.5$, diferem substancialmente para $0.5 < m < 25$ e voltam a concordar para $m > 25$. Dois fatores são a causa deste comportamento: a fase induzida pela LT no feixe de prova, ϕ_{LT} , e o peso do termo \ln na expressão da intensidade do modelo AD. Na figura 4.11, estão plotadas as fases induzidas pela LT dos transientes da figura 4.10. Para $m = 0.5$, $\phi_{LT} \leq 0.1$ e a aproximação usada no modelo AD, que $\phi_{LT} \ll 1$, é válida e o termo \ln poderia até ser considerado que ainda assim ajustaria muito bem a curva do modelo ADC. Para $m = 5$, ϕ_{LT} é um pouco maior e é o limite superior da validade da aproximação e as duas curvas começam a diferir significativamente; para $m \geq 25$, a falta do termo \ln já não é mais percebida, pois este já foi dominado pelo termo \arctan da expressão da intensidade do modelo AD.

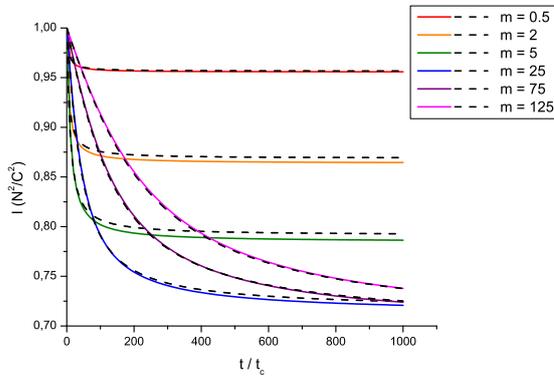


Figura 4.10: Desvio no parâmetro t_c .

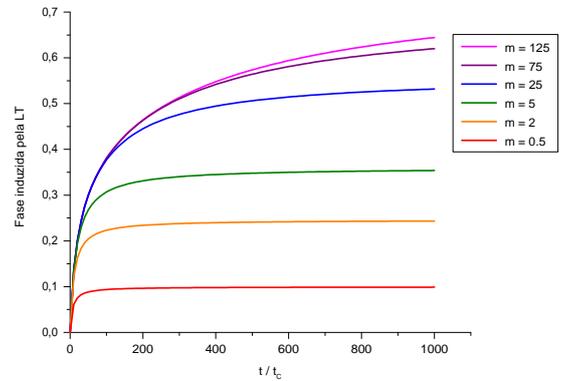


Figura 4.11: Fases induzidas pela lente térmica para os parâmetros $\theta = 0.25$, $t_c = 10\text{ms}$ e $V = 5$.

Nas figuras 4.12 e 4.13, estão plotadas os desvios relativos aos parâmetros θ e t_c , que surgem ao seguir o mesmo procedimento de simulação e ajuste descritos desde o início desta seção. Os desvios são modulados por θ e tem o mesmo comportamento das figuras 4.10 e 4.11, diferem substancialmente para $m = 5$ a tendem a prever o mesmo transiente para valores grandes de m .

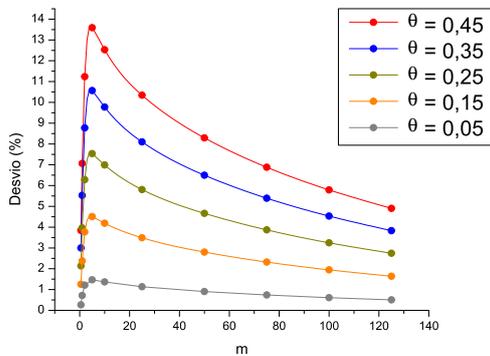


Figura 4.12: Desvio no parâmetro t_c .

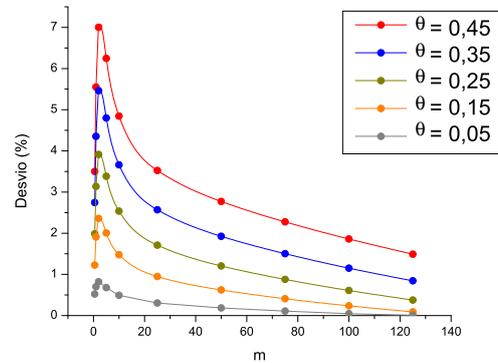


Figura 4.13: Desvio no parâmetro θ .

CONCLUSÃO

Neste trabalho foram analisados os modelos que descrevem o Efeito de Lente Térmica 2D infinita, que é a abordagem mais antiga e mais idealizada das que modelam tal efeito. Este modelo infinito não leva em conta a interação entre o meio externo e a amostra nem as dimensões reais da mesma. Foram deduzidas via Função de Green, Transformada de Fourier e Transformada de Laplace as expressões para a variação da temperatura induzida pelo feixe de intensidade com perfil gaussiano na amostra e calculadas as suas variações de fase, os campos elétricos e as intensidades do mesmo em um campo distante via Integral de Huygens.

Por meio de simulações computacionais, foi comparada a sensibilidade dos Modelos Parabólico, AC e AD, este último para alguns valores de m , de onde percebeu-se que o Modelo AD é o mais sensível, e que o pico de sensibilidade cresce com m .

Comparou-se também os transientes dos Modelos Parabólico e ADC, de onde tirou-se que ambos modelos concordam em suas previsões para valores grandes de V , independentemente do valor de θ , e portanto conclui-se que o Modelo Parabólico é um método confiável, embora menos sensível, para obtenção de parâmetros termo-ópticos da amostra em questão. Os desvios nos parâmetros previstos pelos modelos seguem o mesmo comportamento dos desvios observados nos transientes.

A dependência de θ dos Modelos AD e ADC foi analisada, de onde viu-se que a diferença entre os dois aumenta com o aumento do parâmetro θ , assim como os desvios entre os parâmetros θ e t_c . Variando os parâmetros geométricos da amostra, m e V , notou-se que a aproximação $\phi_{LT} \ll 1$ não precisa ser satisfeita para que os modelos AD e ADC gerem curvas muito parecidas. Ao variar V , percebeu-se que os modelos preveem transientes semelhantes para $3 < V < 5$, divergindo gradualmente com a distância deste intervalo. Isto acontece pois diferentes valores de V levam a diferentes curvaturas da frente de onda do feixe de prova e, portanto, a diferentes formas da difusão do calor, do gradiente de índice de refração e da variação da intensidade; os desvios do parâmetro θ seguem o mesmo padrão enquanto os desvios do parâmetro t_c crescem com o valor de V , ambos sendo modulados por θ . E, finalmente, ao variar m , percebeu-se que os Modelos AD e ADC geram transientes semelhantes para $m < 1$ e para $m > 25$, diferindo significativamente no intervalo $1 < m < 25$. Esse comportamento é explicado pela validade da aproximação e pelo peso da desconsideração do termo \ln na expressão da intensidade do Modelo AD. O primeiro fator é o porquê dos modelos concordarem para m pequeno e o peso do segundo fator é a causa da divergência em valores intermediários de m , quando influi

significativamente na expressão da intensidade. O segundo fator também é a causa da concordância em valores grandes de m , quando já foi dominada pelo termo \arctan ; os desvios em θ e t_c seguiram o mesmo padrão do desvio dos transientes.

COMO SURGE A EQUAÇÃO DE DIFUSÃO?

Imagine um volume qualquer fechado, \mathcal{V} , limitado por uma superfície \mathcal{B} e isolado do universo. Seja $T(x, y, z, t)$ a temperatura no ponto (x, y, z) no instante t . Se a temperatura não é constante dentro de \mathcal{V} , o calor, segundo a 2ª Lei da Termodinâmica, flui das partes mais quentes para as mais frias. Suponha que o fluxo de calor obedeça a Lei de Fourier:

$$q = -\kappa \nabla T,$$

onde κ é a condutividade térmica, em $\text{J s}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$, que em materiais isotrópicos é constante, devido a homogeneidade da orientação molecular, e o sinal $(-)$ indica o sentido que a temperatura decresce mais rapidamente.

Considere agora um outro volume fechado qualquer \mathcal{V}^* , limitado por uma superfície \mathcal{B}^* , ambos contidos em \mathcal{V} , feitos do mesmo material, a uma temperatura $T_{\mathcal{V}^*} < T_{\mathcal{V}}$. Se houver calor sendo gerado em \mathcal{V}^* (por reações exotérmicas, ou devido algum outro fator externo) a uma taxa $s(x, y, z, t)$, o calor total em \mathcal{V}^* será:

$$Q = \kappa \iint_{\mathcal{B}^*} \nabla T \cdot \hat{n} d\mathcal{B}^* + \iiint_{\mathcal{V}^*} s d\mathcal{V}^*, \quad (\text{A.1})$$

aplicando o Teorema da Divergência¹ no primeiro termo da equação acima:

$$\begin{aligned} \kappa \iint_{\mathcal{B}^*} \nabla T \cdot \hat{n} d\mathcal{B}^* &= \kappa \iiint_{\mathcal{V}^*} \nabla \cdot (\nabla T) d\mathcal{V}^* \\ &= \kappa \iiint_{\mathcal{V}^*} \nabla^2 T d\mathcal{V}^*, \end{aligned}$$

portanto (A.1) fica:

$$\begin{aligned} Q &= \kappa \iiint_{\mathcal{V}^*} \nabla^2 T d\mathcal{V}^* + \iiint_{\mathcal{V}^*} s d\mathcal{V}^* \\ &= \iiint_{\mathcal{V}^*} [\kappa \nabla^2 T + s] d\mathcal{V}^*, \end{aligned}$$

Mas a quantidade de calor total em \mathcal{V}^* é:

$$\iiint_{\mathcal{V}^*} c\rho T d\mathcal{V}^*,$$

¹ou Teorema de Gauß: $\iint_S \vec{A} \cdot \hat{n} dS = \iiint_V \nabla \cdot \vec{F} dV$

e a taxa com que essa quantidade cresce é:

$$\iiint_{\mathcal{V}^*} c\rho \frac{\partial T}{\partial t} d\mathcal{V}^*,$$

e como a taxa de acréscimo de calor em \mathcal{V}^* deve ser igual ao calor que adentrou \mathcal{V}^* :

$$\begin{aligned} \iiint_{\mathcal{V}^*} c\rho \frac{\partial T}{\partial t} d\mathcal{V}^* &= \iiint_{\mathcal{V}^*} [\kappa \nabla^2 T + s] d\mathcal{V}^* \\ \iiint_{\mathcal{V}^*} \left[-c\rho \frac{\partial T}{\partial t} + \kappa \nabla^2 T + s \right] d\mathcal{V}^* &= 0. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Assume-se que $T(x, y, z, t)$ e $s(x, y, z, t)$ sejam bem comportadas, suaves, e portanto contínuas. Se supormos que o integrando seja não nulo no ponto (x_0, y_0, z_0) em \mathcal{V}^* , então, por continuidade, é não nulo em um pequeno círculo de raio r , com centro em (x_0, y_0, z_0) . Por indução, extendemos a idéia acima para todo o volume \mathcal{V}^* . Logo, a integral deve ser não nula, o que contradiz a equação (A.2). Portanto, o integrando é nulo em \mathcal{V}^* e:

$$\begin{aligned} -c\rho \frac{\partial T}{\partial t} + \kappa \nabla^2 T + Q &= 0 \\ \nabla^2 T &= \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{1}{\kappa} Q, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

em que $D = \frac{\kappa}{c\rho}$, em $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$, é a difusividade térmica. Esta equação é a tão querida equação de difusão de calor.

FUNÇÃO DE GREEN PARA UM MEIO INFINITO COM UMA FONTE DE CALOR LINEAR E NÃO INSTANTÂNEA.

Seja a equação de difusão de calor deduzida no Apêndice A, equação (A.3):

$$\nabla^2[\Delta T(r, z, t)] + \frac{1}{\kappa}Q(r, z, t) = \frac{1}{D} \frac{\partial[\Delta T(r, z, t)]}{\partial t},$$

suponha que queira medir a variação da temperatura no ponto r em um instante de tempo t , considerando que a fonte começou a difundir o calor no instante $t = 0$, e nesse instante $\Delta T(r, z, 0) = 0$. Considere também que as dimensões do corpo em que a fonte atua são muito grandes comparadas com a distância que o calor pode se difundir durante o intervalo de tempo Δt que fonte fornecerá calor; portanto a variação da temperatura em regiões muito distantes da fonte será nula: $\Delta T(\pm\infty, z, t) = 0$.

Da mesma forma que pode-se o método das transformadas para resolver a EDP acima, pode-se definir este problema de contorno usando o método das funções de Green¹:

$$\frac{\partial^2 G(x, \xi, t)}{\partial x^2} + \frac{1}{\kappa}\delta(x - \xi)\delta(t) = \frac{1}{D} \frac{\partial G(x, \xi, t)}{\partial t}, \quad (\text{B.1})$$

sendo que as condições de contorno se tornam:

$$\begin{aligned} G(\pm\infty, \xi, t) &= 0 \\ G(x, \xi, 0) &= 0, \end{aligned}$$

em que ξ é o ponto onde se encontra a fonte. Pode-se resolver (B.1) pelo método das transformadas integrais. É isso o que faremos. Aplicando, primeiramente, a transformada de Fourier² e definindo $\mathcal{F}\{G\} = G_F$:

$$\mathcal{F}\left\{\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right\} = -\omega^2 G_F$$

¹Por simplicidade, reduziremos o problema para o caso unidimensional. Entretanto, o caso tridimensional é análogo e retornaremos este no decorrer do desenvolvimento da dedução.

²As transformadas integrais e suas propriedades que serão aqui usadas estão expostas na Revisão Teórica.

$$\mathcal{F} \left\{ \frac{1}{D} \frac{\partial G}{\partial t} \right\} = \frac{1}{D} \frac{dG_F}{dt}$$

$$\mathcal{F} \left\{ \frac{1}{\kappa} \delta(x - \xi) \delta(t) \right\} = \frac{1}{\kappa \sqrt{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - \xi) \delta(t) \exp[-i\omega x] dx = \frac{\exp[-i\omega \xi]}{\kappa \sqrt{2}} \delta(t)$$

e (B.1) fica:

$$-\omega^2 G_F + \frac{\exp[-i\omega \xi]}{\kappa \sqrt{2}} \delta(t) = \frac{1}{D} \frac{dG_F}{dt}, \quad (\text{B.2})$$

aplicando agora a transformada de Laplace na equação acima, e definindo $\mathcal{L}\{G_F\} = G_{FL}$:

$$\mathcal{L} \left\{ \frac{1}{D} \frac{dG_F}{dt} \right\} = \frac{s}{D} G_{FL}$$

$$\mathcal{L} \{-\omega^2 G_F\} = -\omega^2 G_{FL}$$

$$\mathcal{L} \left\{ \frac{\exp[-i\omega \xi]}{\kappa \sqrt{2\pi}} \delta(t) \right\} = \int_0^{\infty} \frac{\exp[-i\omega \xi]}{\kappa \sqrt{2\pi}} \delta(t) \exp[-st] dt = \frac{\exp[-i\omega \xi]}{\kappa \sqrt{2\pi}}$$

desta forma, (B.2) é:

$$\frac{s}{D} G_{FL} = -\omega^2 G_{FL} + \frac{\exp[-i\omega \xi]}{\kappa \sqrt{2\pi}}$$

$$G_{FL} \left(\frac{s}{D} + \omega^2 \right) = \frac{\exp[-i\omega \xi]}{\kappa \sqrt{2\pi}}$$

$$G_{FL} = \frac{1}{c\rho\sqrt{2\pi}} \frac{1}{s + D\omega^2} \exp[-i\omega \xi],$$

esta é a solução da EDP de Green, (B.1), no espaço de Laplace-Fourier. Para sabermos qual é a solução no sistema de coordenadas original, devemos inverter ambas as transformadas. Começamos invertendo a transformada de Laplace, lembrando que $\mathcal{L}^{-1}\{G_{FL}\} = G_F$:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{-1}\{G_{FL}\} = G_F &= \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{1}{c\rho\sqrt{2\pi}} \frac{1}{s + D\omega^2} \exp[-i\omega \xi] \exp[st] ds \\ &= \frac{1}{2\pi i} \frac{\exp[-i\omega \xi]}{c\rho\sqrt{2\pi}} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{\exp[st]}{s + D\omega^2} ds. \end{aligned}$$

A integral anterior pode ser resolvida pelo método dos resíduos. Como só temos um pólo e ele é simples, pode-se usar:

$$\text{Res} f(a) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} f(s) ds = \lim_{s \rightarrow a} (s - a) f(s),$$

então:

$$\begin{aligned} \text{Res} f(-D\omega^2) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{\exp[st]}{s + D\omega^2} ds = \lim_{s \rightarrow -D\omega^2} (s + D\omega^2) \frac{\exp[st]}{s + D\omega^2} \\ &= \lim_{s \rightarrow -D\omega^2} \exp[st] \\ &= \exp[-D\omega^2 t], \end{aligned}$$

deste modo:

$$G_F = \frac{\exp[-i\omega\xi]}{c\rho\sqrt{2\pi}} \exp[-D\omega^2].$$

Invertendo agora a transformada de Fourier:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{-1}\{G_F\} = G &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp[-i\omega\xi]}{c\rho\sqrt{2\pi}} \exp[-D\omega^2] \exp[i\omega x] d\omega \\ &= \frac{1}{2\pi c\rho} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-i\omega(\xi - x) - D\omega^2 t] d\omega, \end{aligned}$$

para resolver a integral acima, completa-se o quadrado fazendo a substituição:

$$a = i(\xi - x), \quad b = Dt,$$

e chegamos finalmente solução final:

$$G(x, \xi, t) = \frac{\exp[-(\xi - x)^2/4Dt]}{2c\rho\sqrt{\pi Dt}},$$

que generalizada para o caso tridimensional é:

$$G(\vec{r}, \vec{\xi}, t) = \frac{\exp[-(\vec{\xi} - \vec{r})^2/4Dt]}{8c\rho(\pi Dt)^{3/2}}.$$

A solução geral da função de Green é dada por:

$$\Delta T(r, t) = \int_{-\infty}^{\infty} Q(\vec{\xi}) G(\vec{r}, \vec{\xi}, t) d^3\xi. \quad (\text{B.3})$$

Como a fonte de calor $Q(\vec{\xi})$ tem simetria cilíndrica, ela não depende de z nem de θ . Abrindo a solução geral (B.3) em coordenadas retangulares:

$$\Delta T(x, y, z, t) = \iiint_{-\infty}^{\infty} \frac{Q(x', y')}{8c\rho(\pi Dt)^{3/2}} \exp\left[-\frac{(x' - x)^2}{4Dt}\right] \exp\left[-\frac{(y' - y)^2}{4Dt}\right] \exp\left[-\frac{(z' - z)^2}{4Dt}\right] dx' dy' dz',$$

em que as coordenadas com apostrofe representam a posição da fonte. Transformando a equação acima para coordenadas cilíndricas:

$$\begin{aligned} \Delta T(r, t) &= \frac{1}{8c\rho(\pi Dt)^{3/2}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} r' Q(r') \exp\left[-\frac{(r' - r)^2}{4Dt}\right] dr d\theta \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{(z' - z)^2}{4Dt}\right] dz' \\ &= \frac{1}{4c\rho\pi Dt} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} r' Q(r') \exp\left[-\frac{(r' - r)^2}{4Dt}\right] dr d\theta \end{aligned}$$

mas $(r' - r)^2 = r'^2 + r^2 - 2rr' \cos \theta$, portanto:

$$\Delta T(r, t) = \frac{1}{4c\rho\pi Dt} \int_0^{\infty} r' Q(r') \exp\left[-\frac{(r'^2 + r^2)}{4Dt}\right] dr' \int_0^{2\pi} \exp\left[\frac{rr'}{2Dt} \cos \theta\right] d\theta,$$

em que a integral em θ é a representação da função de Bessel modificada de ordem zero. Assim:

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

Entretanto, a solução acima é para uma fonte de calor instantânea e no nosso problema de contorno a fonte fornece calor durante um certo instante de tempo t . Se considerarmos que a temperatura inicial é nula, ao a fonte de calor aquecer a amostra durante um certo intervalo de tempo t , a variação da temperatura será dada pela integral de (B.4) de $t' = 0$ até $t' = t$:

$$\Delta T(r, t) = \int_0^t \int_0^\infty \frac{r'}{2c\rho Dt'} Q(r') \exp\left[\frac{-(r'^2 + r^2)}{4Dt'}\right] I_0\left[\frac{rr'}{2Dt'}\right] dr' dt', \quad (\text{B.5})$$

a qual por sua vez nos dá a derradeira forma para a função de Green:

$$G(r, r', t') = \frac{Q(r')}{2c\rho Dt'} \exp\left[\frac{-(r'^2 + r^2)}{4Dt'}\right] I_0\left[\frac{rr'}{2Dt'}\right]. \quad (\text{B.6})$$

O MODO TEM₀₀

Todo campo elétrico pode ser escrito como uma superposição infinitesimal de ondas planas [29] ou, de outra forma, como uma transformada de Fourier em que o núcleo da transformada é uma onda plana. Considere uma onda se deslocando na direção \vec{z} e um plano perpendicular a este. Portanto:

$$E(x, y, z) = \frac{1}{(2\pi)^2} \iint_{-\infty}^{\infty} A(k_x, k_y) \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] dk_x dk_y, \quad (\text{C.1})$$

em que $A(k_x, k_y)$ é a amplitude da contribuição da onda plana com vetor de onda \vec{k} , e:

$$\begin{aligned} \vec{k} &= k_x \hat{x} + k_y \hat{y} + k_z \hat{z}; \\ \vec{r} &= x \hat{x} + y \hat{y} + z \hat{z}. \end{aligned}$$

Assim, pode-se escrever:

$$E(x, y, z) = \frac{1}{(2\pi)^2} \iint_{-\infty}^{\infty} A(k_x, k_y) \exp[i(k_x x + k_y y + \sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2})z] dk_x dk_y. \quad (\text{C.2})$$

Se assumirmos que $A(k_x, k_y)$ decresce rapidamente nas direções \hat{x} e \hat{y} , pode-se usar a aproximação paraxial para descrever esta expansão. Esta aproximação nos diz que:

$$k_x^2 + k_y^2 \ll k^2,$$

e expande-se então a raiz no argumento da função exponencial até a primeira ordem em uma série binomial¹:

$$(k^2 - k_x^2 - k_y^2)^{\frac{1}{2}} = k \left(1 - \frac{k_x^2 + k_y^2}{k^2} \right)^{\frac{1}{2}} \approx k \left(1 - \frac{k_x^2 + k_y^2}{2k^2} \right),$$

e a equação (C.2) se torna:

$$E(x, y, z) = \frac{1}{(2\pi)^2} \iint_{-\infty}^{\infty} A(k_x, k_y) \exp \left[i(k_x x + k_y y + \left(k - \frac{k_x^2 + k_y^2}{2k} \right) z) \right] dk_x dk_y. \quad (\text{C.3})$$

Considere agora duas características do fluxo de energia que estão associadas à $A(k_x, k_y)$ ²:

¹ $(1+x)^n = 1 + nx + \frac{n(n-1)}{2!}x^2 + \dots$

²Doravante, as funções $A(k_x, k_y)$ e $E(x, y, z)$ também poderão ser chamadas de A e E .

- i) divergência: é a distribuição, o espalhamento, das amplitudes das ondas planas no espaço dos vetores de onda; é definida por:

$$\frac{1}{(2\pi)^2} \iint_{-\infty}^{\infty} (k_x^2 + k_y^2) |A|^2 dk_x dk_y$$

- ii) alargamento espacial transversal: é a distribuição, o espalhamento, da intensidade do campo no plano perpendicular à propagação do feixe:

$$\begin{aligned} \frac{1}{(2\pi)^2} \iint_{-\infty}^{\infty} (x^2 + y^2) |E|^2 dx dy &= \frac{1}{(2\pi)^2} \left[\iint_{-\infty}^{\infty} x^2 |E|^2 dx dy + \iint_{-\infty}^{\infty} y^2 |E|^2 dx dy \right] \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \left[\iint_{-\infty}^{\infty} |xE|^2 dx dy + \iint_{-\infty}^{\infty} |yE|^2 dx dy \right], \end{aligned}$$

mas:

$$E(x, y, z) = \frac{1}{(2\pi)^2} \iint_{-\infty}^{\infty} A(k_x, k_y) \exp[i(k_x x + k_y y)] \exp \left[iz \left(k - \frac{k_x^2 + k_y^2}{2k} \right) \right] dk_x dk_y,$$

lembrando que multiplicar a função pela variável x (y) no espaço real é equivalente à derivar a função transformada em relação à k_x (k_y) no espaço de Fourier e também usando a relação de Parseval³, chega-se a⁴:

$$\begin{aligned} \frac{1}{(2\pi)^2} \iint_{-\infty}^{\infty} |xE|^2 dx dy &= \frac{1}{(2\pi)^2} \iint_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{\partial}{\partial k_x} \left[A \exp \left[iz \left(k - \frac{k_x^2 + k_y^2}{2k} \right) \right] \right] \right|^2 dk_x dk_y \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \iint_{-\infty}^{\infty} \left| \left[\frac{\partial A}{\partial k_x} + iz A \left(\frac{k_x^2 + k_y^2}{2k} - \frac{k_x}{k} \right) \right] \exp \left[iz \left(k - \frac{k_x^2 + k_y^2}{2k} \right) \right] \right|^2 dk_x dk_y \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \iint_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{\partial A}{\partial k_x} \right|^2 dk_x dk_y, \end{aligned}$$

em que na penúltima linha da equação acima foi usada a aproximação parabólica, $k_x^2 + k_y^2 \ll k^2$.

Portanto, o alargamento espacial transversal é dado por:

$$\frac{1}{(2\pi)^2} \iint_{-\infty}^{\infty} (x^2 + y^2) |E|^2 dx dy = \frac{1}{(2\pi)^2} \iint_{-\infty}^{\infty} \left[\left| \frac{\partial A}{\partial k_x} \right|^2 + \left| \frac{\partial A}{\partial k_y} \right|^2 \right] dk_x dk_y.$$

Procura-se então por um campo eletromagnético que tenha simultaneamente a divergência e o alargamento espacial transversal mínimos, ou seja, uma campo que minimize essas duas características ao mesmo tempo. Como não existem termos cruzados no produto destas características, podemos procurar uma função de distribuição de amplitudes que minimize o produto na componente x e na componente y separadamente⁵:

$$\left(\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} k_x^2 |A|^2 dk_x \right) \left(\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{\partial A}{\partial k_x} \right|^2 dk_x \right).$$

³ $\iint_{-\infty}^{\infty} |f(x, y)|^2 dx dy = \iint_{-\infty}^{\infty} |f(k_x, k_y)|^2 dk_x dk_y$

⁴ Resolverei apenas a primeira integral $\iint |xE|^2 dx dy$, entretanto na segunda integral os passos são idênticos.

⁵ Novamente, será resolvido apenas o caso da componente x . O caso da componente y é idêntico.

Aplica-se esse produto de funções na Desigualdade de Schwartz⁶:

$$\begin{aligned} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} k_x^2 |A|^2 dk_x \int_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{\partial A}{\partial k_x} \right|^2 dk_x &\geq \left| \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{k_x}{2} \left(A^* \frac{\partial A}{\partial k_x} + A \frac{\partial A^*}{\partial k_x} \right) dk_x \right|^2 \\ &\geq \left| \frac{1}{2(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} k_x \frac{\partial |A|^2}{\partial k_x} dk_x \right|^2 \\ &\geq \left| \frac{1}{2(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} |A|^2 dk_x \right|^2 \\ &\geq \frac{|A|^4}{(8\pi)^2} \end{aligned}$$

em que da penúltima para a última linha foi usada uma integral por partes, assumindo que $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} k_x = 0$. Portanto, se $|A|^4$ é constante, o produto da divergência com o alargamento espacial transversal tem um mínimo quando o lado esquerdo da desigualdade acima é igual ao lado direito; isso acontece quando $k_x A$ e $\frac{\partial A}{\partial k_x}$ diferem apenas por uma constante. Tem-se portanto uma equação diferencial para resolvermos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial k_x} &= -\frac{\omega_0^2}{2} k_x A \\ A(k_x) &= C' \exp \left[-\frac{\omega_0^2}{4} k_x^2 \right], \end{aligned}$$

juntando com a parte em y , chega-se a:

$$A(k_x, k_y) = C \exp \left[-\frac{\omega_0^2}{4} (k_x^2 + k_y^2) \right],$$

em que C é a constante à ser determinada pelas condições de contorno. Voltando à expressão do campo elétrico, (C.3):

$$E = \frac{\exp[ikz]}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ik_x x - \left(\frac{iz}{2k} + \frac{\omega_0^2}{4} \right) k_x^2 \right] dk_x \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ik_y y - \left(\frac{iz}{2k} + \frac{\omega_0^2}{4} \right) k_y^2 \right] dk_y,$$

cujas integrais podem ser efetuadas usando a propriedade:

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[i\xi g - \frac{\sigma^2}{2} \xi^2 \right] d\xi = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp \left[-\frac{g^2}{2\sigma^2} \right],$$

desta forma, a expressão para o campo fica:

$$E(x, y, z) = \frac{C}{(\omega_0^2 + 2iz/k)} \exp \left[ikz - \frac{x^2 + y^2}{\omega_0^2 + 2iz/k} \right], \quad (\text{C.4})$$

Ao introduzirmos a mudança de variável:

$$V = z_g/z_r,$$

⁶ $\int_{-\infty}^{\infty} |f(\xi)|^2 d\xi \int_{-\infty}^{\infty} |g(\xi)|^2 d\xi \geq \left| \int_{-\infty}^{\infty} f^*(\xi)g(\xi) d\xi \right|^2$, em que o asterisco representa o complexo conjugado da função $f(\xi)$.

em que z_g é a distância da amostra até a cintura do feixe e z_r é o comprimento de Rayleigh, dado por:

$$z_r = k\omega_0^2/2,$$

a equação (C.4) fica:

$$E(x, y, z) = \frac{C\omega_0}{\omega_0(1+iV)} \exp \left[ikz - \frac{x^2 + y^2}{\omega_0^2(1+iV)} \right],$$

sabe-se que⁷:

$$\frac{1}{1+iV} = \frac{\exp[-i \arctan[V]]}{\sqrt{1+V^2}},$$

e que $r^2 = x^2 + y^2$, portanto:

$$E(x, y, z) = \frac{C\omega_0}{\omega_0\sqrt{1+V^2}} \exp \left[ikz - \frac{r^2(1-iV)}{\omega_0^2(1+V^2)} - i \arctan[V] \right]$$

em que o termo arco tangente é a fase de Gouy, que é o deslocamento da fase que a onda convergente sofre ao ser focalizada.

Pode-se, ainda, definir:

i) o diâmetro do feixe:

$$\omega(V) = \omega_0\sqrt{1+V^2};$$

ii) o raio da curvatura do feixe:

$$R(V) = z_g \left(1 + 1/V^2 \right),$$

de onde chega-se a forma compacta do campo elétrico, que é:

$$E(x, y, z) = \frac{C\omega_0}{\omega(V)} \exp \left[ikz + ik \frac{r^2}{R(V)} - \frac{r^2}{\omega^2(V)} - i \arctan[V] \right] \quad (\text{C.5})$$

Este campo elétrico é denominado **modo gaussiano fundamental** ou **modo TEM₀₀** pois a forma de sua intensidade:

$$I(r, z) = |E(r, z)|^2 = I_0 \exp \left[-\frac{2r^2}{\omega^2(V)} \right], \quad (\text{C.6})$$

que tem perfil gaussiano no plano xy , perpendicular à direção de propagação do feixe.

Se definirmos a potência do feixe como:

$$P_e = \iint_{-\infty}^{\infty} I(r, z) dA,$$

e a transformarmos para coordenadas cilíndricas:

$$P_e = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} I(r, z) r d\theta dr = 2\pi \int_0^{\infty} I(r, z) r dr = \frac{\pi\omega_e^2}{2} I_0, \quad (\text{C.7})$$

⁷Das propriedades dos números complexos, nota-se que: $\frac{1}{1+iV} = \frac{1}{1+iV} \frac{1-iV}{1-iV} = \frac{1}{1-iV} \frac{1-iV}{1+iV} = \frac{1}{1-iV} \left(\frac{1-iV}{1+iV} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1-iV}{1+iV} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{1+V^2}} \exp[-i \arctan[V]]$

desta forma, a expressão da intensidade é, com todas as constantes definidas é:

$$I(r, z) = \frac{2P_e}{\pi\omega_e^2} \exp\left[-\frac{2r^2}{\omega_e^2}\right] \quad (\text{C.8})$$

em que P_e é a potência do laser de excitação e ω_e é o raio do feixe de excitação na amostra.

Entretanto ao feixe passar pela amostra a energia deste será absorvida pelo meio, a intensidade do feixe decrescerá. Acredita-se que esse decréscimo siga a lei de Beer⁸. Desta forma um termo de atenuação na intensidade deve ser adicionado na equação acima:

$$I(r, z) = \frac{2P_e}{\pi\omega_e^2} \exp\left[-\frac{2r^2}{\omega_e^2}\right] \exp[-\beta z], \quad (\text{C.9})$$

em que β é o coeficiente de absorção óptica.

Considere agora que a amostra possua comprimento l . Ao feixe de excitação passar pela amostra, haverá uma variação na intensidade do mesmo. Ela pode ser assim escrita:

$$\begin{aligned} \Delta I(r, z) &= I(r, 0) - I(r, l) \\ &= \frac{2P_e}{\pi\omega_e^2} \exp\left[-\frac{2r^2}{\omega_e^2}\right] - \frac{2P_e}{\pi\omega_e^2} \exp\left[-\frac{2r^2}{\omega_e^2}\right] \exp[-\beta l] \\ &= \frac{2P_e}{\pi\omega_e^2} \exp\left[-\frac{2r^2}{\omega_e^2}\right] (1 - \exp[-\beta l]). \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

Chegamos aqui em um ponto crucial da derivação: como já apontado nos pressupostos gerais neste trabalho consideraremos apenas amostras com coeficiente de absorção baixo. Mas, quantitativamente, quão pequeno é este coeficiente? Ele é pequeno o suficiente para que possamos expandir a função $\exp[-\beta l]$ em uma série de Maclaurin e considerar que termos de ordem maior ou igual dois sejam desprezíveis, isto é:

$$\exp[-\beta l] = 1 - \beta l - \dots \quad (\text{C.11})$$

Voltando equação (C.10), que não depende mais de z , ficamos com:

$$\begin{aligned} \Delta I(r) &= \frac{2P_e}{\pi\omega_e^2} \exp\left[-\frac{2r^2}{\omega_e^2}\right] (1 - 1 + \beta l) \\ &= \frac{2P_e\beta l}{\pi\omega_e^2} \exp\left[-\frac{2r^2}{\omega_e^2}\right]. \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

Portanto, quantidade de calor por unidade de comprimento da amostra é [30]:

$$Q(r) = \frac{I(r)}{l} = \frac{2P_e\beta}{\pi\omega_e^2} \exp\left[-\frac{2r^2}{\omega_e^2}\right], \quad (\text{C.13})$$

que é o termo que aparece na equação de difusão de calor.

⁸ou ainda Lei de Beer-Lambert ou Lei de Beer-Lambert-Bouguer

A INTEGRAL DE DIFRAÇÃO DE HUYGENS E OS ATRASOS DA FASE

Em um experimento de lente térmica, ao o feixe do laser incidir na amostra, esta absorve calor e, quase que instantaneamente, surge um gradiente de índice de refração na mesma que altera o caminho óptico da luz nesse meio fazendo com que a intensidade deste feixe varie. Esta intensidade varia de tal forma que pode-se imaginar que a luz laser sofre difração no interior da amostra.

A Teoria da Difração é baseada em um princípio físico chamado de **Princípio de Huygens**:

“Dada uma distribuição inicial do campo elétrico, $E_0(r_0, z_0)$, em uma superfície fechada S_0 , podemos considerar cada ponto nessa superfície como uma fonte de uma nova onda, ou *wavelets* de Huygens. O campo resultante em qualquer outro ponto do espaço, $E(r, z)$, pode ser calculado somando todos esses wavelets provindos de todos os pontos da superfície S_0 .”

Ou seja, se considerarmos um sistema em coordenadas cilíndricas ou cartesianas, o campo elétrico em um plano de saída nada mais é do que uma superposição, uma interferência, dos wavelets de Huygens provindos de um plano de entrada.

O formalismo matemático deste princípio acima foi desenvolvido primeiramente por Fresnel e Kirchoff e posteriormente refinado por Rayleigh e Sommerfeld [31]. A idéia geral cunhada pelos intelectuais recém citados é de que cada wavelet pode ser entendido como uma onda esférica¹, o que nos conduz a **Integral de Huygens**, cuja forma é (já em coordenadas cilíndricas):

$$E(r, z) = \frac{i}{\lambda} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \vec{E}_0(r_0, z_0) \frac{\exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}]}{r} \cos[\theta(\hat{n}, \vec{r})] r dr d\theta, \quad (\text{D.1})$$

em que \vec{r} é o vetor posição, distância entre a fonte do wavelet de Huygens e o ponto de observação, $\cos[\theta(\hat{n}, \vec{r})]$ é o fator de obliquidade, ângulo entre o vetor normal à superfície no ponto onde a fonte de Huygens se situa e o vetor posição, $\vec{E}_0(r_0, z_0)$ é o campo no plano de

¹Uma onda esférica é a solução da parte espacial da Equação de Onda, que nada mais é do que uma Equação de Helmholtz. A forma desta solução é: $\vec{U}(r) = \frac{A}{r} \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}]$, em que A é uma constante, \vec{k} é o vetor de onda e \vec{r} é o vetor posição.

considerar que:

$$r \ll z.$$

o que permite fazer algumas simplificações na expressão (D.1):

$$d = \sqrt{(z_2 - z_1)^2 + r^2} = \sqrt{z^2 + r^2} = z\sqrt{1 + \frac{r^2}{z^2}} = z \left[1 + \frac{1}{2} \frac{r^2}{z^2} + \dots \right] \approx z \left[1 + \frac{1}{2} \frac{r^2}{z^2} \right]$$

$$\cos[\theta(\hat{n}, \vec{r})] = \cos[r/z] = 1 - \frac{1}{2!} \frac{r^2}{z^2} + \dots \approx 1,$$

que obtém a seguinte forma:

$$\begin{aligned} E(r, z) &= \frac{i}{\lambda} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{\exp[-ikz(1 + r^2/2z^2)]}{z} r dr d\theta \\ &= \frac{i}{\lambda} \frac{\exp[-ikz]}{z} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \exp[-ikr^2/2z] r dr d\theta \\ &= \frac{2\pi i}{\lambda} \frac{\exp[-ikz]}{z} \int_0^\infty \exp[-ikr^2/2z] r dr, \end{aligned} \quad (\text{D.3})$$

que é a **Integral de Huygens na aproximação de Fresnel** em coordenadas cilíndricas.

Segundo [8], o efeito do meio absorvedor, que é a amostra, em um feixe de luz pode ser considerado como uma aberração, que é um atraso na fase da onda original, que será representado por $\Phi(r, t)$. Matematicamente:

$$E(r, z) = \frac{2\pi i}{\lambda} \frac{\exp[-ikz]}{z} \int_0^\infty \exp[-ik\Phi(r, t)] \exp[-ikr^2/2z] r dr. \quad (\text{D.4})$$

Entretanto, $\Phi(r, t)$ é composto por duas fases, tal que:

$$\Phi(r, t) = \phi_{PE}(r) + \phi_{LT}(r, t).$$

Em que:

- i) $\phi_{PE}(r)$ é fase relativa ao formato do plano de entrada da amostra, que é um plano, e a frente de onda, que é uma esfera.

Este atraso pode ser calculado observando a geometria da Figura D.2 e notando que $R \gg r$:

$$L = \sqrt{r^2 + R^2} = R\sqrt{1 + \frac{r^2}{R^2}} = R \left(1 + \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} + \dots \right) \approx R + \frac{1}{2} \frac{r^2}{R},$$

multiplicando a equação por k :

$$kL = kR + \frac{k}{2} \frac{r^2}{R},$$

mas kR é uma frente de onda de raio R . Portanto:

$$\phi_{PE}(r) = \frac{1}{2} \frac{r^2}{R}; \quad (\text{D.5})$$

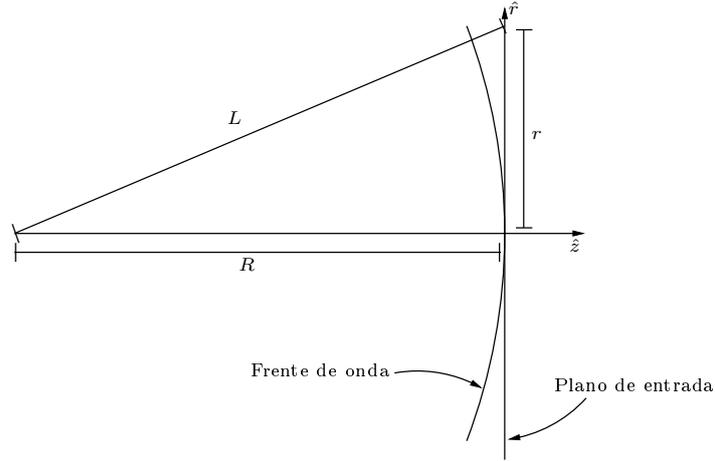


Figura D.2: Esquema da geometria da frente de onda da luz laser antes do plano de entrada.

- ii) $\phi_{LT}(r, t)$ é fase relativa à variação do caminho óptico causado pelo gradiente de índice de refração causado pela luz laser.

A expressão para a variação do caminho óptico (3.5), que pode ser associada a variação da fase:

$$\phi_{LT}(r, t) \equiv \Delta s(r, t) = l \frac{ds}{dT} [\Delta T(r_1, t) - \Delta T(0, t)], \quad (D.6)$$

em que:

$$\frac{ds}{dT} = \frac{n-1}{l} \frac{dl}{dT} + \frac{dn}{dT}. \quad (D.7)$$

Assim, a equação (D.4) toma a seguinte forma:

$$E(r, z) = \frac{2\pi i A \exp[-ikz]}{\lambda z} \int_0^\infty \exp \left[-\frac{r^2}{\omega^2(V)} - ik \left(\frac{1}{2} \frac{r^2}{R} + \phi_{LT}(r, t) \right) - \frac{ikr^2}{2z} \right] r dr,$$

contudo, se for feita uma mudança de variável $r^2/\omega_e^2(V) = g$ na equação anterior, fica-se com:

$$E(r, z) = B \int_0^\infty \exp \left[-g - ik\phi_{LT}(r, t) - \frac{ikg}{2}\omega_e^2(V) \left(\frac{1}{R(V)} + \frac{1}{z} \right) \right] dg.$$

O terceiro termo do argumento da exponencial pode ser simplificado usando as seguintes relações definidas no Apêndice C:

$$\begin{aligned} \omega(V) &= \omega_0 \sqrt{1 + V^2} \\ R(V) &= z_g (1 + 1/V^2) \\ z_r &= k\omega_0^2/2 \\ V &= z_g/z_r \end{aligned}$$

desta forma:

$$\frac{ikg}{2}\omega_e^2(V) \left(\frac{1}{R(V)} + \frac{1}{z} \right) = ig \left[\frac{z_r}{z_g} \left(V^2 + \frac{z_g}{z} \right) \right] \approx igV, \quad (D.8)$$

pois $z \gg z_g$.

Portanto, a forma da Integral de Huygens na aproximação de Fresnel relacionada à feixe de luz laser de perfil gaussiano atravessando um obstáculo de raio infinito (em relação ao raio do feixe) e largura l é:

$$E(r, z) = B \int_0^\infty \exp[-ik\phi_{LT}(r, t) - g(1 + iV)] dg \quad (\text{D.9})$$

em que:

$$B = \frac{\pi i A \omega_e^2 \exp[-ikz]}{\lambda z}.$$

INTEGRAL DE DIFRAÇÃO DE HUYGENS DO MODELO AD

Vimos que a expressão do campo elétrico para o feixe após passar pela amostra é:

$$E_A(r, z) = B \int_0^\infty \left[1 - i \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left\{ 1 - \exp \left[\frac{-2mg}{1 + 2t'/t_c} \right] \right\} dt' \right] \exp[-g(1 + iV)] dg.$$

Rearranjando os termos da equação acima, chega-se à:

$$E_A(r, z) = B \left\{ \int_0^\infty \exp[-g(1 + iV)] dg - i \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \int_0^\infty \frac{\exp[-g(1 + iV)]}{1 + 2t'/t_c} dg dt' \right\} \\ + B \left\{ i \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \int_0^\infty \frac{\exp[-g(1 + iV + 2m/(1 + 2t'/t_c))]}{1 + 2t'/t_c} dg dt' \right\}$$

Integra-se primeiramente em g e obtém-se:

$$E_A(V, t) = \frac{B}{1 + iV} \left\{ 1 - i \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{dt'}{1 + 2t'/t_c} + i(1 + iV) \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1 + 2t'/t_c}{1 + iV + 2m/(1 + 2t'/t_c)} dt' \right\},$$

sendo que o último termo pode ser escrito como:

$$\int_0^t \frac{1 + 2t'/t_c}{1 + iV + 2m/(1 + 2t'/t_c)} dt' = \frac{1}{1 + iV} \int_0^t \left[\frac{1}{1 + 2t'/t_c} - \frac{2m}{1 + iV + 2m/(1 + 2t'/t_c)} \right] dt',$$

assim:

$$E_A(V, t) = \frac{B}{1 + iV} \left\{ 1 - i \frac{2m\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + iV + 2m/(1 + 2t'/t_c)} dt' \right\},$$

multiplicando o integrando por seu complexo conjugado, transforma-se a expressão acima em:

$$E_A(V, t) = \frac{B}{1 + iV} \left\{ 1 - i \frac{2m\theta}{t_c} \int_0^t \left[\frac{1 + 2m(1 + 2t'/t_c)}{[1 + 2m/(1 + 2t'/t_c)]^2 + V^2} + \frac{iV}{[1 + 2m/(1 + 2t'/t_c)]^2 + V^2} \right] dt' \right\}.$$

Ao usar as seguintes relações:

$$\int_a^b \frac{x dx}{x^2 + y^2} = \frac{1}{2} \ln[x^2 + y^2] \Big|_a^b$$

$$\int_a^b \frac{dx}{x^2 + y^2} = \frac{1}{y} \arctan \left[\frac{x}{y} \right] \Big|_a^b$$

chega-se à:

$$E_A(V, t) = \frac{B}{1 + iV} \left\{ 1 - \frac{i\theta}{4} \ln \left[\frac{[1 + 2m(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{[1 + 2m]^2 + V^2} \right] \right\} + \frac{B}{1 + iV} \left\{ \frac{i\theta}{4} \arctan \left[\frac{2mV}{[(1 + 2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right] \right\} \quad (\text{E.1})$$

cuja intensidade é:

$$I_A(t) = I(0) \left\{ 1 + \frac{\theta}{4} \ln \left[\frac{[1 + 2m(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{[1 + 2m]^2 + V^2} \right] \right\}^2 + I(0) \left\{ \frac{\theta}{2} \arctan \left[\frac{2mV}{[(1 + 2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2, \quad (\text{E.2})$$

na qual:

$$I(0) = \left| \frac{B}{1 + iV} \right|^2.$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N. G. C. Astrath, F. B. G. Astrath, J. Shen, J. Zhou, K. H. Michaelian, C. Fairbridge, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, P. A. Santoro, and M. L. Baesso, *Applied Letters Physics* 95, 191902 (2009).
- [2] M. P. Belançon, Análise das técnicas de espelho térmico e de lente térmica para o estudo de materiais semitransparentes e opacos, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM (2009), página 8.
- [3] J. Shen, Theoretical Modelling of Photothermal Lens Spectrometry and Its Experimental Applications, Tese apresentada à Faculty of Technology, University of Manchester (1993), página 1.
- [4] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto and J. R. Whinnery, *Journal Applied Physics* 36, (1965).
- [5] R. C. C. Leite, R. S. Moore, J. R. Whinnery, *Applied Physics Letters* 5, 7 (1964).
- [6] J. R. Whinnery, *Accounts of Chemical Research* 7, (1974).
- [7] C. Hu and J. R. Whinnery, *Applied Optics* 12, 1 (1973).
- [8] S. J. Sheldon, L. V. Knight and J. M. Thorne, *Applied Optics* 21, 9 (1982).
- [9] J. Shen, R. D. Lowe and R. D. Snook, *Chemical Physics* 165, 385 (1992).
- [10] G. B. Arfken, Física matemática: métodos matemáticos para Engenharia e Física. 6th Edition. Tradução de Arlete Simille Marques. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.
- [11] L. Debnath and D. Bhatta, *Integral Transforms and their applications*, 2nd Edition, Chapman & Hall/CRC, 2006, página 11.
- [12] L. Debnath and D. Bhatta, *Integral Transforms and their applications*, 2nd Edition, Chapman & Hall/CRC, 2006, página 139.
- [13] E. Butkov, *Mathematical Physics*. Addison-Wesley Publishing Company, 1968, página 182.
- [14] P. R. B. Pedreira, Desenvolvimento de um protótipo de Lente Térmica, resolvida no tempo, para estudos de líquidos em condições transitórias em tempo real, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, UEM (2005), página 12.

- [15] J. Shen, Theoretical Modelling of Photothermal Lens Spectrometry and Its Experimental Applications, Tese apresentada à Faculty of Technology, University of Manchester (1993), páginas 123 e 124.
- [16] S. E. Bialkowski, Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis, Wiley, New York, 1996, página 4.
- [17] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto and J. R. Whinnery, Bulletin of the American Physical Society 9, 501 (1964).
- [18] W. A. L. de Santana e O. F. Junior, Revista Brasileira de Ensino de Física 32, 3, 3601 (2010).
- [19] K. E. Rieckhoff, Applied Physics Letters 9, 2 (1966).
- [20] R. C. C. Leite, S. P. S. Porto and T. C. Damen, Applied Physics Letters 10, 3 (1967).
- [21] P. R. B. Pedreira, Desenvolvimento de um protótipo de Lente Térmica, resolvida no tempo, para estudos de líquidos em condições transitórias em tempo real, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, UEM (2005), página 161.
- [22] P. R. B. Pedreira, Desenvolvimento de um protótipo de Lente Térmica, resolvida no tempo, para estudos de líquidos em condições transitórias em tempo real, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, UEM (2005), página 5.
- [23] T. Berthoud, N. Delorme, P. Mauchien, Analytical Chemistry 57, 7 (1985).
- [24] J. Shen, Theoretical Modelling of Photothermal Lens Spectrometry and Its Experimental Applications, Tese apresentada à Faculty of Technology, University of Manchester (1993), página 38.
- [25] J. Shen, Theoretical Modelling of Photothermal Lens Spectrometry and Its Experimental Applications, Tese apresentada à Faculty of Technology, University of Manchester (1993), página 43.
- [26] P. R. B. Pedreira, Desenvolvimento de um protótipo de Lente Térmica, resolvida no tempo, para estudos de líquidos em condições transitórias em tempo real, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, UEM (2005), página 158.
- [27] G. G. G. Costa, Espectrometria de Lente Térmica: Teoria e Aplicações, Tese de Doutorado apresentada ao IFUSP, USP (2005), página 59.
- [28] J. Shen, Theoretical Modelling of Photothermal Lens Spectrometry and Its Experimental Applications, Tese apresentada à Faculty of Technology, University of Manchester (1993), página 45.
- [29] J. Enderlein and F. Pampaloni, Journal of the Optical Society of America A 21, 8.
- [30] P. R. B. Pedreira, Desenvolvimento de um protótipo de Lente Térmica, resolvida no tempo, para estudos de líquidos em condições transitórias em tempo real, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, UEM (2005), página 24.
- [31] A. E. Siegman, Lasers, University Science Books, 1986, página 632.