Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física
Pós-graduação em Física

Vinicius Granatto Camargo

A influência de parâmetros geométricos do laser de excitação na técnica de lente térmica

Maringá
2015

Vinicius Granatto Camargo

A influência de parâmetros geométricos do laser de excitação na técnica de lente térmica

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física do Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Estadual de Maringá.

Orientador: Prof. Dr. Luis Carlos Malacarne

Maringá
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

Camargo, Vinicius Granatto
C172i A influência de parâmetros geométricos do laser de excitação na técnica de lente térmica / Vinicius Granatto Camargo. -- Maringá, 2015.
ix, 66 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luis Carlos Malacarne.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2015.

1. Lente térmica - Raio de excitação. 2. Raio de excitação - Distância confocal. 3. Efeito fototérmico. I. Malacarne, Luis Carlos, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 21.ed. 535.5
AMMA-003039

Dedico este trabalho a todos os professores que me acompanharam nesta etapa da minha vida e que a cada dia me ajudam a progredir.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer à minha mãe, ao meu pai, ao meu irmão e à minha esposa por todo apoio incondicional. Por me ajudarem, mesmo que de forma indireta, a chegar na posição que me encontro atualmente.

Quero agradecer também ao Dr. Luis Carlos Malacarne e ao Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath por me acolherem em seu grupo de pesquisa, desde o início da minha carreira científica, e por continuarem me acolhendo em todas as outras etapas dessa jornada e por todo o apoio e suporte dado na minha pesquisa.

Aos professores que me acompanharam desde a graduação. Em especial, aos professores Dr. Luiz Roberto Evangelista e Dr. Rênio dos Santos Mendes, que são dois grandes exemplos para mim.

Ao meus amigos que me acompanharam neste período, que sabem as dificuldades e vitórias que surgiram nesta caminhada e que me ajudaram em todo o tempo que eu precisei.

As fundações CAPES, CNPq e Fundação Araucária pelos financiamentos dos meus projetos de pesquisa ao longo desses anos.

"A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê."

(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

A influência de parâmetros geométricos do laser de excitação na técnica de lente térmica

Quando uma onda eletromagnética incide sobre um dado material diversos efeitos podem ocorrer dependendo das propriedades físicas deste material. Um deles é de grande interesse para as análises das propriedades ópticas e térmicas, e é conhecido como efeito fototérmico. A base da técnica de lente térmica (LT) consiste neste efeito e desde a sua descoberta a lente térmica se tornou uma poderosa ferramenta para a descrição de propriedades termo-ópticas de uma grande quantidade de materiais, sejam eles líquidos ou sólidos. Entretanto, por mais abrangente que fosse, todos os modelos que surgiram ao longo dos anos sempre partiam do pressuposto de que o raio do feixe do laser não variava ao atravessar a amostra. Afim de verificar a validade de considerarmos esta condição, desenvolvemos aqui um modelo para o modo descasado que considera uma dependência azimutal no raio do feixe de excitação. A obtenção da expressão de intensidade nos permitiu realizar diversas simulações para verificar o nosso modelo e fazer uma comparação com dados obtidos experimentalmente. Concluímos que a consideração do raio constante ao atravessar a amostra é válida desde que a razão entre a distância confocal e a espessura da amostra seja suficientemente grande, ou seja, desde que a distância confocal seja maior do que a espessura da amostra. Do contrário o modelo proposto deve ser empregado para melhor descrever os parâmetros físicos da amostra.

Palavras-chave: Lente térmica, raio de excitação, distância confocal.

ABSTRACT

The influence of geometrical parameters of the pump laser in the thermal lens technique

When electromagnetic waves go through materials different effects may occur depending upon the physical properties of the materials. One of them is of great interest for the analysis of thermal-optical properties and it is known as the photothermal effect. The thermal lens technique's bases is this effect and since it's discovery the thermal lens became a powerful tool to describe the thermal-optical properties of huge number of materials, whether liquids or solids. However, no matter how detailed, all the model that have emerged over the years always considered that the excitation beam radius didn't change throughout the sample. In order to verify this condition, we developed a thermal lens mismatched-mode model that consider an azimuthal dependence for the laser radius. Obtaining the intensity expression allowed us to perform a lot of computational analysis and also allowed us to compare this analysis with experimental data. We concluded that the constant radius consideration is valid only if the ratio between the confocal distance and the thickness of the sample is sufficiently large, in other words, the confocal distance must be larger than the sample's thickness, otherwise the presented model must be used.

Keywords: Thermal lens, excitation radius, confocal distance.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS

T Gradiente de temperatura

A_e Coeficiente de absorção óptico

P Potência do laser

ω_0 Raio do laser em sua cintura

k Condutividade térmica

D Difusividade térmica

ρ Densidade de massa

c Calor específico

ϕ Taxa de energia convertida em energia térmica

J Coeficiente de Joule

n Gradiente de índice de refração

n_0 Índice de refração inicial do material

$\frac{dn}{d\mathrm{T}}$ Taxa de variação do índice de refração em função da temperatura

L Espessura da amostra

z_c Distância confocal

t_c Tempo característico de formação da lente térmica

λ Comprimento de onda

$\tilde{U}$ Amplitude complexa do campo elétrico

Φ_0 Fase

Φ Diferença de fase

α_{T} Coeficiente de expansão térmico

σ_i Componente da tensão na direção j, no plano definido pelo versor normal e_i

u_i Componente i do vetor deslocamento

E Módulo de Young

ν Razão de Poisson

$q_{\|}$ Coeficiente de tensão óptico paralelo ao eixo de polarização

$q_{\perp}$ Coeficiente de tensão óptico perpendicular ao eixo de polarização

χ Coeficiente de distorção óptico

$\frac{dS}{dT}$ Taxa de variação do caminho óptico em função da temperatura

$\frac{dn}{dC_R}$ Taxa de variação do índice de refração em função da concentração de reagentes

σ Seção reta de fotoreação

h Constante de Planck

υ Frequência óptica

$()_e$ Todos os subíndices e se referem ao laser de excitação

$()_p$ Todos os subíndices p se referem ao laser de prova

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO

Quando uma onda eletromagnética incide sobre um dado material diversos efeitos podem ocorrer dependendo das propriedades físicas deste material. Alguns destes efeitos são variações de temperatura, deformação da estrutura do material, efeitos relacionados com a transmissão ou absorção da onda eletromagnética, efeitos de emissão, reações fotoquímicas, etc. Este tipo de interação pode ser verificada em sólidos, líquidos e gases.

O efeito conhecido como efeito fototérmico é de grande interesse para as análises das propriedades ópticas e térmicas de um material. Este efeito consiste na transformação de parte da energia transportada por uma onda eletromagnética em energia térmica. A base da técnica de lente térmica (LT) consiste neste efeito. Elas se formam quando a energia absorvida de um laser de excitação gera um aquecimento no meio absorvedor. Devido à variação do índice de refração gerada na região aquecida pelo laser de excitação, o meio atua como uma lente divergente ou convergente, e assim, há uma divergência (ou convergência) do feixe do laser de prova, ou seja, dependendo do comportamento da lente há uma queda ou um aumento na intensidade na parte central do feixe. Portanto, mensurando a intensidade do laser de prova com um fotodetector, podemos estudar as propriedades termo-ópticas de materiais. A alta sensibilidade da técnica tem se mostrado um diferencial em relação a outras técnicas direcionadas a determinar parâmetros térmicos ou ópticos. Além disso, a lente térmica também se mostra vantajosa por ser uma técnica remota.

No capítulo um veremos de forma resumida como a técnica de lente térmica evoluiu ao longo dos anos e como este progresso tem gerado oportunidades de estudo cada vez mais abrangentes. Ficará claro que desde a sua descoberta, apresentada no trabalho de *Porto et al* (1965) [1], que diversas modificações experimentais e teóricas surgiram de tal forma que a descrição de propriedades termo-ópticas vem se tornando cada vez mais precisas, por exemplo, em sua descoberta Porto (1965) desenvolveu seu modelo de lente térmica a partir de uma aproximação parabólica que em 1982 foi substituída pelo modelo aberrante de *Sheldon et al* [2]. O modelo de feixes descasados de *Shen et al* (1992) [3], em que dois lasers com raios diferentes eram utilizados, um laser para gerar o efeito e outro para prová-lo, também foi uma mudança adotada que trouxe maior sensibilidade e precisão do que a montagem de feixe único. Outros avanços como a consideração de acoplamento térmico, a unificação do caminho óptico e a descrição de efeitos fotofísicos, feitos por Malacarne *et al* [4–6] (2010-2014) no Centro de investigação da Luz-Matéria, na Universidade Estadual de Maringá, também são exemplos do crescimento que a técnica teve ao longo dos anos.

Em todos os modelos de lente térmica desenvolvidos, uma condição de validade foi empregada sem exceção, esta condição afirma que as distâncias confocais dos lasers sejam maiores do que a espessura da amostra. Esta condição está relacionada com o fato de que ao desenvolver o modelo de lente térmica é considerado que os raios dos feixes não variem ao atravessar a amostra. No capítulo dois apresentaremos o tratamento teórico que empregamos para analisar a validade desta condição e apresentaremos também o modelo de modo descasado e perfil gaussiano que descreve o sinal de LT para distâncias confocais menores que a espessura da amostra, ou seja, para situações em que o raio do laser de excitação está muito focado.

Por fim, apresentaremos nos capítulos três e quatro as análises feitas por meio de simulações e de dados experimentais. Por intermédio das simulações estudaremos o comportamento e os limites de nosso modelo e por último apresentaremos uma comparação entre elas e os dados experimentais de forma a validá-lo.

CAPÍTULO 1

ANÁLISE HISTÓRICA DA TÉCNICA DE LENTE TÉRMICA

Antes de descrevermos de forma aprofundada a temática proposta neste trabalho, é de grande valia primeiro analisar historicamente, mesmo que de forma breve, alguns trabalhos que influenciaram e modelaram o efeito de lente térmica, para em seguida, estando aptos a compreensão do fenômeno, adentrarmos em tópicos que até então não haviam sido considerados. Entretanto, é importante ressaltar de antemão que os trabalhos que foram escolhidos para serem comentados aqui, não são os únicos a tratar e contribuir para a técnica de lente térmica. Ao longo destes aproximadamente 50 anos de descoberta, a lente térmica foi extensivamente estudada por outros pesquisadores como Shen, Malacarne, Astrath, Bialkowski etc. Estes estudos trouxeram grandes contribuições experimentais e teóricas para este efeito, e assim o objetivo deste capítulo será apresentar ao leitor algumas destas contribuições de forma resumida. Logo, faz-se necessário de antemão descrever o que é o efeito de lente térmica. Sheldon *et al* (1982), no trabalho intitulado "Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model" afirmam [2]:

> Lentes térmicas ocorrem quando a energia absorvida de um feixe gaussiano produz um aquecimento local de um meio absorvedor em torno do eixo de propagação. Uma distribuição de temperatura com dependência radial é gerada e produz uma variação no índice de refração por um fator $dn/d\mathrm{T}$. Isto torna o meio uma lente para o feixe de laser. A formação desta lente térmica ocorre no curto intervalo de tempo em que o laser alcança o equilíbrio térmico com o meio...medindo a magnitude e a dependência temporal da variação de intensidade por meio de uma pequena abertura em um detector, posto no centro do feixe de laser e após a amostra, propriedades fototérmicas da amostra podem ser estudadas (Sheldon, 1982, tradução nossa).

Este trecho do trabalho de Sheldon (1982) resume o efeito de lente térmica e será utilizado como base para ideias mais aprofundadas sobre este fenômeno.

1.1 As primeiras observações experimentais

Os primeiros a observar o efeito de lente térmica foram Porto *et al* (1965) em seu trabalho intitulado "Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Sample" [1]. Porto *et al* descreveram as primeiras observações experimentais ao introduzir uma amostra orgânica, líquida e contendo uma espessura de 1 cm entre o tubo de He-Ne e o espelho do laser dentro da cavidade. O setup [1], utilizado inicialmente para o estudo de espectroscopia Raman, é ilustrado na figura (1.1).

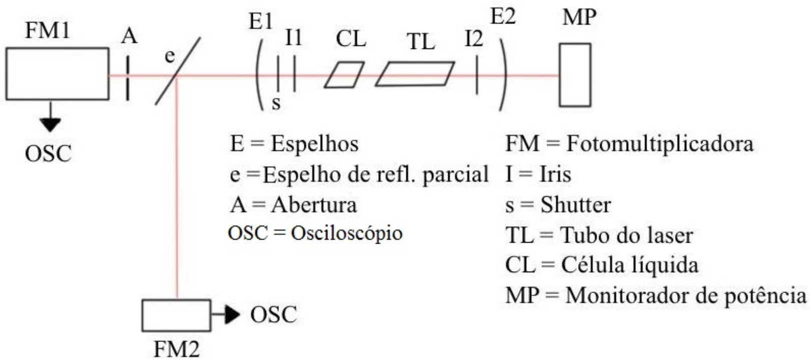


Figura 1.1: Ilustração do setup experimental utilizado por Porto *et al* [1].

Segundo os autores, houve um aumento da intensidade inicial do feixe de laser que chegava a fotomultiplicadora até atingir um valor máximo. Em seguida havia um decréscimo, abaixo de seu valor inicial. Em alguns casos, somente o decréscimo na intensidade era observado. Estes transientes eram da ordem de tempo de segundos e a constante de tempo relacionada à formação destes transientes sugeria que eles eram de origem térmica. Porto *et al* (1965) observaram que outros efeitos e fatores como o tempo de relaxação e a posição da amostra também afetaram o transiente. Análises sobre o diâmetro do laser antes e após a amostra confirmavam a suposição inicial de que a amostra se comportava como uma lente (neste caso divergente). Como foi proposto que a formação destas "lentes" provinham de gradientes térmicos oriundos da absorção de energia proveniente do laser, para que fosse feita a modelagem do fenômeno os autores propuseram que o perfil de temperatura fosse descrito por

$$\mathrm{T}(\mathbf{r},\mathbf{r}',t) = \int_0^{\infty}\int_0^{t} 2\pi r' Q(\mathbf{r}')G(\mathbf{r},\mathbf{r}',t')\mathrm{d}t\mathrm{d}\mathbf{r}'. \tag{1.1}$$

Eles consideraram um perfil gaussiano para o laser

$$Q(\mathbf{r}) = Aexp(-2\mathbf{r}^2/\omega_0^2), \tag{1.2}$$

[1]Setup refere-se à palavra arranjo experimental.

em que A é uma constante relacionada a potência total do laser e a taxa de dissipação e é escrita como

$$A = \frac{0,48Pb}{\pi\omega_0^2}, \tag{1.3}$$

em que P e ω_0 são a potência e o raio na cintura do laser, respectivamente; b é outra constante relacionada com a taxa de dissipação. Porto *et al* (1965), *apud* Carslaw e Jaeger, assumem a função de Green

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \frac{1}{4\pi kt} exp\left[-\frac{(\mathbf{r}^2 + \mathbf{r}'^2)}{4Dt} I_0(\mathbf{r}\mathbf{r}'/2Dt)\right], \tag{1.4}$$

na qual k é a condutividade térmica e D é a difusividade térmica dada por

$$D = \frac{k}{c\rho}, \tag{1.5}$$

sendo c e ρ o calor específico e a densidade específica da amostra, respectivamente.

Desta forma, após a utilização de métodos matemáticos, o perfil de temperatura foi escrito como

$$\mathrm{T}(r, t) = \frac{A\omega_0^2}{8k}\left[\mathrm{Ei}\left(-\frac{2r^2}{\omega_0^2}\right) - \mathrm{Ei}\left(-\frac{2r^2}{8Dt + \omega_0^2}\right)\right]. \tag{1.6}$$

Análises posteriores da distribuição de temperatura em função do raio mostraram que próximo ao eixo o comportamento da função era aproximadamente parabólico (ver figura (1.2)) e que o perfil de temperatura poderia ser expandido em série, em termos de r^2, da seguinte forma

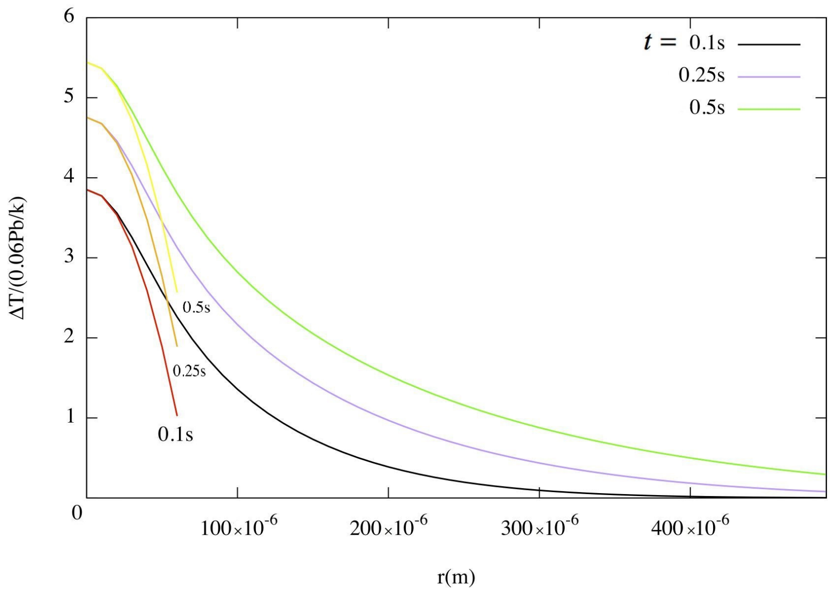


Figura 1.2: Aproximação parabólica utilizada por Porto *et al* [1].

$$\mathrm{T}(r,t) \approx \frac{0,06Pb}{k}\left[\ln\left(1+\frac{8Dt}{\omega_0^2}\right) - \frac{16Dt}{\omega_0^2+8Dt}\frac{r^2}{\omega_0^2}\right]. \tag{1.7}$$

Por simplicidade, foi assumido o gradiente de índice de refração

$$n = n_0[1+\delta(r/\omega_0)^2], \tag{1.8}$$

em que n_0 é o índice de refração inicial da amostra.

Considerando que o termo quadrático é dominante, foi concluído que a distância focal seria dada por

$$F \approx -(1/2\delta)\omega_0^2/L, \tag{1.9}$$

com L sendo a espessura da amostra.

Levando-se em conta que o gradiente de temperatura gerasse um gradiente de índice de refração

$$n(r,t) = n_0 + (dn/d\mathrm{T})\Delta\mathrm{T}(r,t), \tag{1.10}$$

os autores concluíram que

$$n(r,t) = n_0 + (dn/d\mathrm{T})\frac{0,06Pb}{k\pi}\left[\ln\left(1+\frac{8Dt}{\omega_0^2}\right) - \left(\frac{16Dt}{\omega_0^2+8Dt}\frac{r^2}{\omega_0^2}\right)\right], \tag{1.11}$$

no qual o termo $dn/d\mathrm{T}$ é pequeno e o primeiro termo entre colchetes é negligenciável, assim

$$\delta = -\frac{0,12Pb}{n_0\pi k}\frac{dn}{d\mathrm{T}}\frac{8Dt}{\omega_0^2+8Dt}, \tag{1.12}$$

e ainda,

$$F(t) = \frac{\pi n_0 k\omega_0^2(\omega_0^2+8Dt)}{0,24PbL(dn/d\mathrm{T})(8Dt)}. \tag{1.13}$$

Se a amostra é muito fina, a distância focal da lente equivalente torna-se

$$F(t) = F_\infty\left[1+\frac{t_c}{2t}\right], \tag{1.14}$$

com $t_c = \omega_0^2/4D$ sendo a constante de tempo relacionada à formação do efeito de lente térmica.

$$F_\infty = \frac{k\pi n_0\omega_0^2}{0,24PbL(dn/d\mathrm{T})}. \tag{1.15}$$

1.2 A montagem experimental e o tratamento teórico de Hu e Whinnery

Whinnery e Hu em seus trabalhos "New Thermooptical Measurement Method and a Comparison with Other Methods" (1973) [7] e "Laser Measurement of Optical Absorption in Liquids" (1974) [8], partindo das ideias de Porto *et al* (1965) propuseram que era mais simples posicionar a amostra fora da cavidade do laser de He-Ne. Embora a potência fosse menor fora da cavidade, eles observaram que ao posicionar a amostra na posição em que o raio de curvatura era mínimo para a frente de onda do feixe e analisando as variações de intensidade em seu centro, um método mais simples e com grande sensibilidade era obtido. O arranjo experimental proposto pelos autores é esquematizado na figura (1.3).

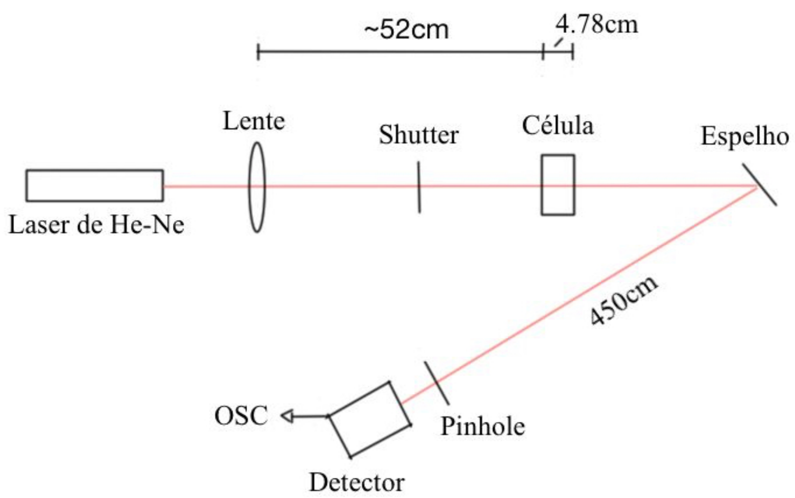


Figura 1.3: Ilustração do setup experimental utilizado por Whinnery e Hu [7, 8].

Os autores utilizaram na montagem uma lente convergente afim de obter um raio mínimo para o feixe e posicionavam um shutter[2] nesta região para que o laser pudesse ser interrompido de forma mais rápida. A amostra era posicionada a uma distância da cintura do feixe de laser e um detector com uma abertura era posicionado em seguida. Hu, em seu trabalho, mostra que a maior sensibilidade para a lente térmica é obtida quando a amostra é posicionada a direita da distância confocal

$$z_c = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}, \tag{1.16}$$

em que λ é o comprimento de onda.

Assumindo que esta distância é muito maior do que a espessura da amostra e que a distância em que o detector é posicionado é muito maior do que a distância confocal, a variação de

[2]Palavra inglesa para obturador.

intensidade no centro do feixe é dada por

$$\frac{I_{bc}(0)}{I_{bc}(t)} = 1 - \frac{\Theta}{(1 + t_c/2t)} + \frac{\Theta^2}{(1 + t_c/2t)^2}, \tag{1.17}$$

em que

$$\Theta = \frac{P_{abs}}{Jk\lambda}\frac{dn}{d\mathrm{T}}, \tag{1.18}$$

com J sendo o coeficiente de Joule.

Se Θ é muito pequeno, o termo quadrático da expressão anterior pode ser desprezado, e o coeficiente de absorção óptico da amostra pode ser relacionado com a variação de intensidade por meio da relação

$$A_e = -\frac{[I_{bc}(0) - I_{bc}(t)]}{I_{bc}(\infty)}\frac{J\lambda k}{Pl(dn/d\mathrm{T})}. \tag{1.19}$$

Assim, partindo das ideias de Porto *et al* (1965) [1], que haviam derivado uma expressão para a distância focal da lente térmica, Hu e Whinnery (1973) obtiveram uma expressão para a variação de intensidade de um feixe gaussiano em um plano distante que atravessou uma lente térmica, além de ter aprimorado a montagem experimental, aumentando sua precisão e sensibilidade. Entretanto, ambos os modelos trataram a natureza da lente térmica por meio da aproximação parabólica, e estudos posteriores mostraram-se mais corretos ao considerar a verdadeira natureza aberrante deste fenômeno, como será discutido a seguir.

1.3 A natureza aberrante da lente térmica

Retomemos agora o trabalho de Sheldon *et al* (1982) [2], no qual eles propuseram *apud* Whinnery que a distribuição de temperatura poderia ser escrita como

$$\mathrm{T}(r,t) = \frac{0,24Pb}{4\pi k}\left[\ln\left(1 + \frac{2t}{t_c}\right) + \sum_{m=1}^{\infty}\frac{(-2r^2/\omega^2)^m}{mm!}\left[1 - \left(\frac{1}{1 + 2t/t_c}\right)^m\right]\right]. \tag{1.20}$$

A partir da expressão anterior, os autores geraram simulações da variação de temperatura em função do raio para diferentes tempos, como pode ser observado na figura (1.4). As curvas obtidas eram bastante diferentes daquelas apresentadas em trabalhos que levavam em consideração a aproximação parabólica, na qual apenas o primeiro termo da série na expressão (1.20) era levado em consideração.

Sheldon *et al* (1982) [2] iniciaram sua abordagem afim de determinar a relação entre o gradiente de índice de refração gerado e a variação de intensidade do laser a partir do princípio de Huygens: "...a amplitude da fase complexa de uma onda em um dado ponto no plano de saída é resultado de uma superposição das ondas de Huygens oriundas de todos os pontos do

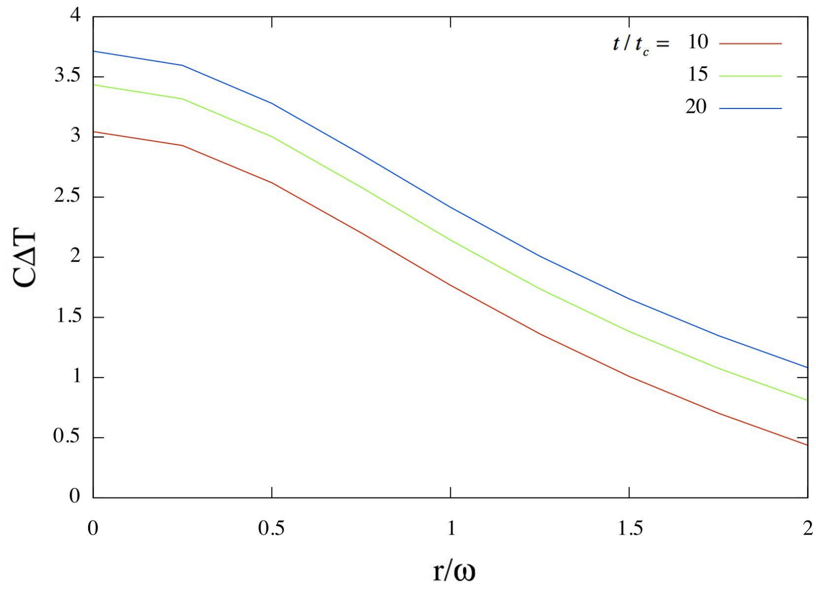


Figura 1.4: Variação da temperatura em função do raio para a distribuição de temperatura de Sheldon *et al* [2].

plano de entrada (Sheldon, 1982, tradução nossa).".

Matematicamente este princípio se resume a

$$\tilde{U}_{bc}(t) = \frac{i}{\lambda}\int_0^{\infty}\int_0^{2\pi}\tilde{U}_i(r,t)\left(\frac{1+cos\alpha}{2}\right)\frac{\exp\left[\left(-i\frac{2\pi}{\lambda}\right)|Z_2-r|\right]}{|Z_2-r|}r\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta. \tag{1.21}$$

A figura (1.5) ilustra as distâncias presentes na equação (1.21).

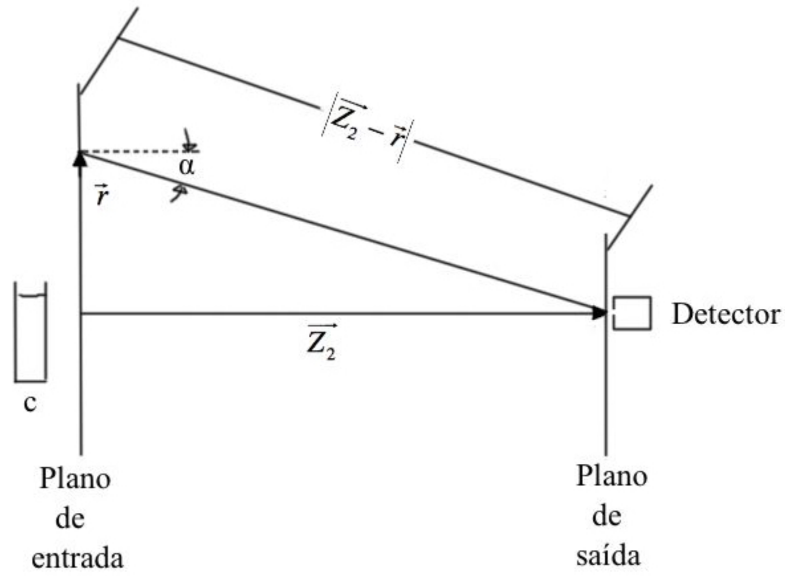


Figura 1.5: Símbolos utilizados na integral de difração de Sheldon *et al* [2].

Na equação (1.21), $\tilde{U}_i(r,t)$ é a amplitude complexa das ondas no plano de entrada ou onde elas saem da amostra, o segundo termo é um fator de inclinação, a exponencial é a fase e atenuação da onda após percorrer uma distância $|Z_2 - r|$ e por fim, $\tilde{U}_{bc}(t)$ é a amplitude complexa das ondas sob o eixo ou no centro do feixe no plano de saída onde o detector está localizado.

Os autores propuseram em seu trabalho que a expressão (1.21) poderia ser aproximada por

$$\tilde{U}_{bc}(t) = A\int_0^{\infty}\int_0^{2\pi}\tilde{U}_i(r,t)\mathrm{exp}\left(-i\frac{\pi r^2}{\lambda Z_2}\right)r\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta, \tag{1.22}$$

em que A representa todas as constantes. Os efeitos de lente do meio foram desconsiderados e assumindo que o feixe é composto por ondas esféricas com raio de curvatura R e distribuição gaussiana, o fator de amplitude foi escrito como

$$|\tilde{U}_i| = Bexp(-r^2/\omega^2), \tag{1.23}$$

no qual B é uma constante. Sheldon *et al* (1982) afirmaram, *apud* Born e Wolf (1965), que o efeito de lente no meio é considerado uma aberração (ver figura (1.6)), descrito por um pequeno atraso na fase dado por $\pi r^2/(\lambda R)$.

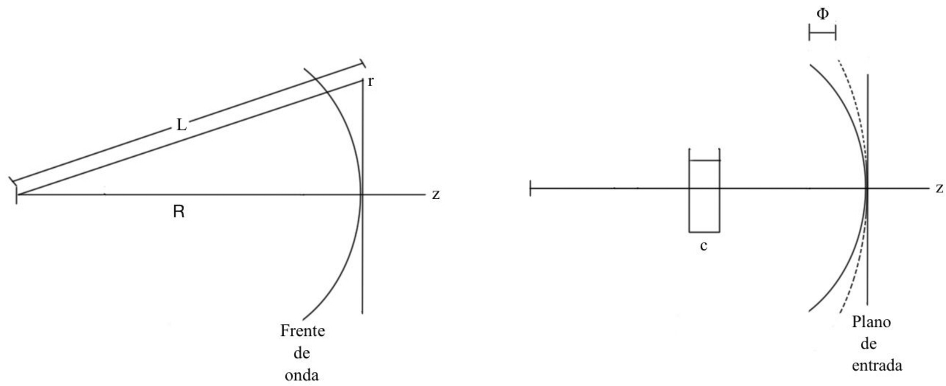


Figura 1.6: Distribuição da fase no plano de entrada sem e com a lente presente apresentada no trabalho de Sheldon *et al* [2].

A fase podia ser inicialmente escrita como

$$\Phi_0 = n_0 L, \tag{1.24}$$

e portanto, a diferença de fase seria descrita por

$$\Phi(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda}[S(r,t) - S(0,t)], \tag{1.25}$$

em que $S(r,t)$ é o caminho óptico, dado por

$$S(r,t) = \int_{\mathrm{caminho}} n(r,z,t)\mathrm{d}z. \tag{1.26}$$

Caso $n(r,t)$ não dependa de z para a amostra de espessura L, temos

$$\Phi(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda} L[n(r,t) - n(0,t)], \tag{1.27}$$

ou,

$$\Phi(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{dn}{d\mathrm{T}} L\left[\mathrm{T}(0,t) - \mathrm{T}(r,t)\right]. \tag{1.28}$$

Conclui-se que $\tilde{U}_{bc}$ pode ser escrito como

$$\tilde{U}_{bc}(t) = C \int_0^\infty \exp - \left[u + i \left[\Phi(u,t) + \frac{\pi\omega^2}{\lambda} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{Z_2} \right) u \right] \right] \mathrm{d}u, \tag{1.29}$$

em que C é uma constante e u se designa à mudança de variável $u = r^2/\omega^2$. Por meio de outras mudanças de variáveis e aproximações matemáticas a expressão (1.29) ainda pode ser escrita como

$$\tilde{U}_{bc}(t) = \int_0^\infty \left[1 - i\frac{\theta}{t_c} \int_0^t \tau[1 - \exp(-2\tau u)] dt' \right] \exp[-(1 + i\zeta)u] \mathrm{d}u, \tag{1.30}$$

com

$$\theta = \frac{0,24Pb}{\lambda k} \frac{dn}{d\mathrm{T}}, \tag{1.31}$$

$$\zeta = \frac{Z_1}{z_c}, \tag{1.32}$$

e

$$\tau(t') = \frac{1}{1 + 2t'/t_c}. \tag{1.33}$$

Por último, os autores apresentaram a expressão para a variação de intensidade na seguinte forma:

$$\frac{I(t) - I(\infty)}{I(\infty)} = \frac{1 - \theta \tan^{-1}\left[\frac{2\zeta}{3+\zeta^2+(9+\zeta^2)(t_c/2t)}\right]}{1 - \theta \tan^{-1}\left(\frac{2\zeta}{3+\zeta^2}\right)}, \tag{1.34}$$

ou, para $t = 0$,

$$\frac{I(0) - I(\infty)}{I(\infty)} = \frac{1}{1 - \theta \tan^{-1}\left(\frac{2\zeta}{3+\zeta^2}\right)} - 1. \tag{1.35}$$

Experimentos foram realizados por Sheldon *et al* (1982) e ajustes dos dados experimentais para amostras de propriedades físicas conhecidas utilizando as equações (1.34) e (1.35) levaram a valores para as constantes do sistema que estavam de acordo com o valor esperado em uma margem de erro de 10%. Desta forma, os autores apresentaram um modelo de lente térmica baseado na teoria de difração de aberrações e as considerações sobre a natureza aberrante da lente térmica levaram a predições mais precisas do que o modelo parabólico.

1.4 O modelo de Shen para feixes descasados

Muitos outros trabalhos de LT foram introduzidos a literatura além dos que foram comentados até agora. Outro trabalho de destaque é o trabalho de Shen *et al* (1992) [3], "A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry", que foi o primeiro a propor a utilização de dois feixes de laser (um para excitação, que era responsável por formar a lente térmica e outro para provar o efeito) no modo descasado, no qual os raios de cada feixe possuem tamanhos diferentes na posição da amostra. O modelo serve para o estado estacionário e para o resolvido no tempo, entretanto, devido às aproximações empregadas, sua aplicabilidade é limitada. No modelo de Shen *et al* (1992) dois feixes gaussianos CW (do inglês *continuos wave*, referindo-se ao laser no modo contínuo) TEM_{00} (modo transversal da radiação eletromagnética medido no plano transversal a direção de propagação) eram utilizados, como já dito, um para provar o efeito (laser de prova) e outro para formar a lente térmica (laser de excitação). A posição da cintura do feixe era considerada como sendo a origem do eixo azimutal. A amostra era posicionada a uma distância Z_1 e o plano do detector ficava a uma distância Z_2 da amostra, como ilustrado na figura (1.7).

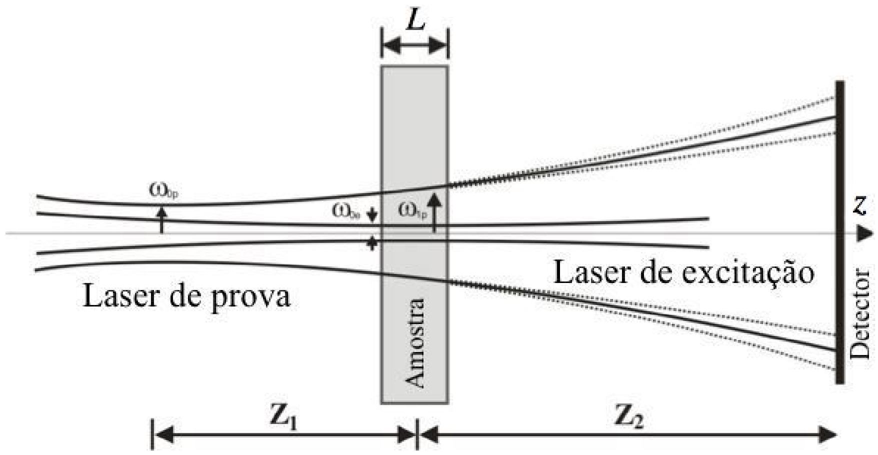


Figura 1.7: Ilustração do setup utilizado por Shen *et al*.

Os autores consideraram que a validade do modelo baseava-se nas seguintes afirmativas:

1. O comprimento da amostra é pequeno quando comparado à menor das duas distâncias confocais dos dois lasers, para garantir que o raio dos feixes seja constante no interior da amostra.

2. As dimensões radiais da amostra são grandes se comparadas ao raio do laser de excitação, para evitar efeitos de borda.

3. A potência do laser deve ser pequena e nenhum efeito de convecção deve ser induzido, para o caso de amostras líquidas.

4. A variação do índice de refração com a temperatura da solução deve se manter constante com o aumento de temperatura do sistema.

5. O coeficiente de absorção óptico das amostras deve ser pequeno.

A equação de difusão em coordenadas cilíndricas, considerando um perfil de intensidade gaussiano para o laser, pode ser escrita como

$$\frac{\partial \mathrm{T}(r,t)}{\partial t} - D\nabla^2 \mathrm{T}(r,t) = Q(r), \tag{1.36}$$

em que

$$Q(r) = Q_0 \exp(-2r^2/\omega_{0e}^2), \tag{1.37}$$

com Q_0 dado por

$$Q_0 = \frac{2P_e A_e \phi}{\pi \rho c \omega_{0e}^2}, \tag{1.38}$$

com ϕ sendo a taxa de energia absorvida que é convertida em calor[3].

A partir da equação de difusão os autores determinaram que o gradiente de temperatura na amostra é dado por

$$\mathrm{T}(r,t) = \frac{2P_e A_e}{\pi c \rho \omega_{0e}^2} \int_0^t \frac{1}{1+2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1+2t'/t_c}\right) \mathrm{d}t'. \tag{1.39}$$

Assim como Sheldon *et al* (1982), considerando a natureza aberrante da lente térmica, a diferença de fase gerada pela variação do índice de refração é dada por

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda_p} L \frac{dn}{d\mathrm{T}} [\mathrm{T}(r,t) - \mathrm{T}(0,t)]. \tag{1.40}$$

Portanto,

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1+2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(\frac{-2r^2/\omega_{0e}^2}{1+2t'/t_c}\right)\right] \mathrm{d}t', \tag{1.41}$$

com

$$\theta = -\frac{P_e A_e L(dn/d\mathrm{T})}{k\lambda_p}. \tag{1.42}$$

Analisando a propagação do laser de prova emergente da amostra por meio da teoria de difração de Fresnel, a amplitude complexa do campo elétrico que chega ao centro do plano do detector é dada por

[3]No trabalho de Shen, $\phi = 1$

$$U_p(Z_1+Z_2,t) = C\int_0^{\infty} exp[-(1+iV)g]e^{-i\Phi}\mathrm{d}g, \tag{1.43}$$

com

$$C = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}}\frac{i\pi\omega_{1p}}{\lambda_p Z_2}\exp\left[-i\frac{2\pi}{\lambda_p}(Z_1+Z_2)\right], \tag{1.44}$$

na qual

$$V = \frac{Z_1}{z_c} + \frac{z_c}{Z_2}\left[1+\left(\frac{Z_1}{Z_2}\right)^2\right], \tag{1.45}$$

e

$$g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}}\right)^2. \tag{1.46}$$

A diferença de fase em termos do parâmetro

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{0e}}\right)^2, \tag{1.47}$$

e de g, é dada por

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c}\int_0^t \frac{1}{1+2t'/t_c}\left[1-\exp\left(\frac{-2mg}{1+2t'/t_c}\right)\right]\mathrm{d}t'. \tag{1.48}$$

Por fim, utilizando a expansão

$$\exp(-i\Phi) \approx 1 - i\Phi, \tag{1.49}$$

a expressão para intensidade que chega ao centro do plano do detector, $I(t) = |U(Z_1+Z_2,t)|^2$, pode ser escrita como

$$\begin{aligned}\frac{I(t)}{I_0} = &\left[1-\frac{\theta}{2}\tan^{-1}\left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2+V^2](t_c/2t)+1+2m+V^2}\right)\right]^2 + \\ &\left[\frac{\theta}{4}\ln\left(\frac{[1+2m/(1+2t/t_c)]^2+V^2}{(1+2m)^2+V^2}\right)\right]^2,\end{aligned} \tag{1.50}$$

com

$$I_0 = |C/(1+jV)|^2. \tag{1.51}$$

Entretanto, em análises experimentais posteriores, os autores perceberam que a expressão (1.50) não ajustava os dados adequadamente a não ser que o termo de “ln” fosse desprezado. Eles sugeriram que o problema está ao aproximar a exponencial em (1.43) para que uma expressão analítica fosse obtida, e propuseram que os termos de ordem superior desta expansão neutralizariam o termo de "ln" e os outros termos remanescentes na expressão para a intensidade descrevem quantitativamente o comportamento da lente térmica.

O modelo proposto inicialmente para amostras líquidas pode ser utilizado em amostras sólidas, nas quais, no caso de amostra fina, simplesmente substituímos na expressão de θ

$$\frac{dn}{d\mathrm{T}} \rightarrow \frac{dS}{d\mathrm{T}} = \frac{dn}{d\mathrm{T}} + (n-1)\alpha_{\mathrm{T}}(1+\nu) + \frac{n_0^3 \alpha_{\mathrm{T}} E}{4}(q_{\parallel} + q_{\perp}), \tag{1.52}$$

sendo ν, E, $q_{\parallel}$ e $q_{\perp}$ a razão de Poisson, o módulo de Young e os coeficientes de tensão ópticos parelelo e perpendicular ao eixo de polarização, respectivamente. Temos ainda que S é a variação do caminho óptico e será mais detalhado em seções posteriores.

Na relação anterior as contribuições adicionais vem de efeitos de tensão e expansão induzidos pelo gradiente de temperatura. Mais a frente mostraremos detalhes de como obter a expressão geral para a variação do caminho óptico em materiais sólidos.

1.5 A correção de "L" efetivo

Ao desenvolver o modelo de lente térmica, Shen *et al* (1992) empregaram certas aproximações para determinar o perfil de temperatura a partir da equação de difusão. Uma delas era que não havia fluxo de calor na superfície da amostra. Outra aproximação empregada era que a fonte de calor era constante através da espessura da amostra. E é a partir deste ponto que começamos a discutir a respeito do trabalho de Belançon *et al* (2010) intitulado "Thermal mirror and thermal lens techniques for semitransparent material characterization" [9].

Belançon *et al* (2010) argumentaram em seu trabalho que a aproximação de fluxo nulo é válida, já que o experimento é feito em um curto intervalo de tempo e que geralmente a condutividade térmica da amostra é maior do que a condutividade térmica do ambiente. Entretanto, ao considerar a lei de Beer[4]

$$Q(z) = \exp(-A_e z), \tag{1.53}$$

somente quando $A_e \ll 1$, a condição citada é válida, e assim a lei de Beer na equação de difusão se resume a

$$Q(z) = \exp(-A_e z) \cong 1. \tag{1.54}$$

Neste caso o problema se resume a obter a solução para equação de difusão bidimensional, cuja solução pode ser escrita como

[4]O modelo de lei de Beer é geralmente referenciado pela abreviatura BLM (do inglês *Beer Law Model* e denominamos o regime $A_e \ll 1$ de modelo de baixa absorção óptica ou LAM (do inglês *Low Absorption Model*).

$$\mathrm{T}_{2\mathrm{D}}(r,t)=\frac{P_e\phi A_e}{4\pi K}\left[\mathrm{Ei}(-2r^2/\omega_{0e}^2)-\mathrm{Ei}(-2r^2t_c/[\omega_{0e}^2(2t+t_c)])\right]. \tag{1.55}$$

Partindo da equação de difusão tridimensional

$$\frac{\partial \mathrm{T}(r,z,t)}{\partial t}-D\nabla^2\mathrm{T}(r,z,t)=Q(r,z), \tag{1.56}$$

em que

$$Q(r,z)=Q_0\mathrm{exp}(-2r^2/\omega_{0e}^2)Q(z), \tag{1.57}$$

e considerando ainda que em suas superfícies o fluxo de calor fosse descrito pela condição

$$\frac{\partial \mathrm{T}(r,z,t)}{\partial z}|_{z=0}=h\mathrm{T}(r,z,t), \tag{1.58}$$

em que $h=k/(k_sb_s)$, na qual k_s é a condutividade térmica do ambiente e b_s é a distância característica em que o aumento de temperatura no ar é zero, a solução de (1.56) é

$$\begin{aligned}\mathrm{T}_{3\mathrm{D}}(r,z,t)=\frac{P_eA_e\phi}{\pi t_cK}\sum_{n=1}^{\infty}&\frac{[\alpha_n\mathrm{cos}(\alpha_nz)+h\mathrm{sin}(\alpha_nz)]}{L(\alpha_n^2+h^2)+2h}\\ &F_n\int_0^t\frac{\exp\left(-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1+2\tau/t_c}\right)}{1+2\tau/t_c}e^{-D\alpha_n\tau}\mathrm{d}\tau,\end{aligned} \tag{1.59}$$

em que α_n representa a raizes positivas de $\tan(\alpha_nL)=2\alpha_nh/(\alpha^2-h^2)$ e

$$F_n=\frac{e^{-A_eL}}{A_e+\alpha_n^2}[(\alpha_n^2-A_eh)\mathrm{sin}(\alpha_nL)-\alpha_n(A_e+h)\mathrm{cos}(\alpha_nL)]+\alpha_n\frac{(A_e+h)}{A_e+\alpha_n^2}. \tag{1.60}$$

Porém, Belançon *et al* (2010) propuseram em seu trabalho que uma solução mais simples poderia ser apresentada se fosse considerada a seguinte aproximação

$$\mathrm{T}_{\mathrm{approx}}(r,z,t)\approx e^{-A_ez}\mathrm{T}_{2\mathrm{D}}(r,t), \tag{1.61}$$

na qual os autores adicionaram a lei de Beer *ad hoc*. Na figura (1.8), temos o perfil de temperatura simulado a partir da solução (1.59) e a partir da aproximação (1.61). Embora haja uma descrição diferente do perfil de temperatura entre as duas soluções, o sinal de lente térmica depende apenas da área sob as curvas na figura (1.8), que são aproximadamente iguais.

Ao calcular a fase por meio da aproximação (1.61) em vez de utilizar a solução (1.59), uma quantidade seria adicionada sob a primeira superfície e seria removida ao longo da espessura da amostra, de tal forma que o erro ao utilizar a aproximação para calcular a fase seria pequeno, como pode ser visto na figura (1.9).

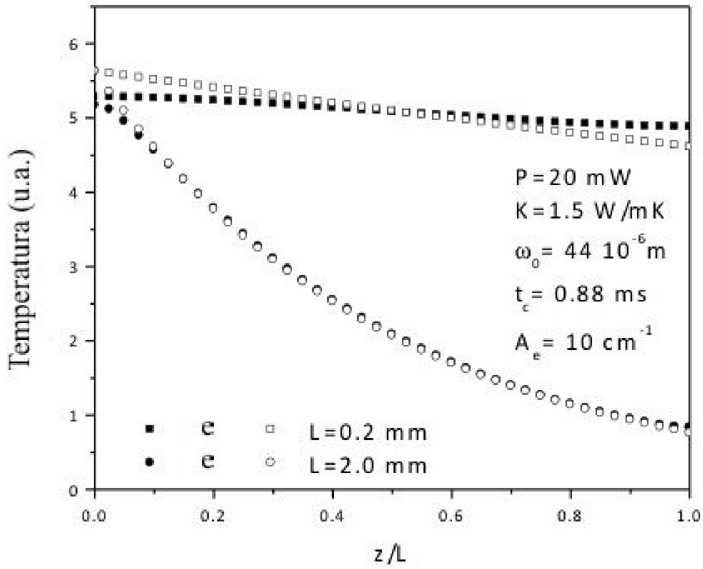


Figura 1.8: Perfil de temperatura em $r = 0$ calculado com a solução 3D para símbolos sólidos e a aproximação para símbolos não preenchidos (reprodução autorizada) [9].

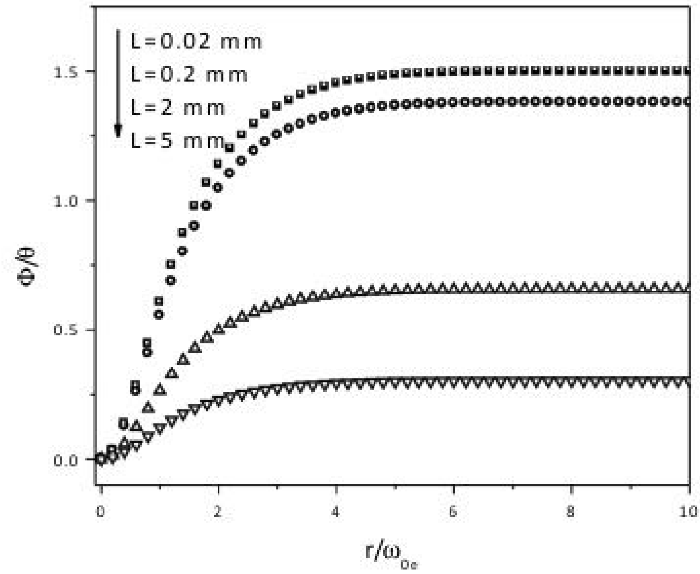


Figura 1.9: Desvio de fase calculado com a solução 3D para símbolos sólidos e a aproximação para símbolos não preenchidos (reprodução autorizada) [9].

Em seguida, utilizando-se da aproximação (1.61), da expressão para a amplitude complexa do campo elétrico (1.43), e a fase

$$\Phi(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p}\frac{dS}{d\mathrm{T}}\int_0^L [\mathrm{T}(r,z,t) - \mathrm{T}(0,z,t)]\mathrm{d}z, \tag{1.62}$$

a variação de intensidade $I(t) = |U(Z_1 + Z_2, t)|^2$, poderia ser escrita como

$$\frac{I(t)}{I_0} = 1 - \frac{\theta}{2}\left[\frac{(1 - e^{-A_e L})}{A_e L}\right] \arctan\left[\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2]\frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2}\right]. \qquad (1.63)$$

A expressão (1.63) possui apenas um termo a mais (entre colchetes) do que a expressão (1.50) obtida por Shen *et al* [3]. No limite de baixa absorção este termo é igual a um e a expressão (1.50) é recuperada.

Portanto, a partir da aproximação de “L” efetivo,

$$L_{\text{eff}} = \frac{1 - e^{-A_e L}}{A_e}, \qquad (1.64)$$

temos uma expressão para a variação de intensidade no centro do feixe de prova que se extende a materiais cujo o coeficiente de absorção são maiores do que o comportado pelo modelo de Shen.

No próximo capítulo mostraremos que a diferença de fase BLM e LAM, no caso de fluxo nulo, pode ser escrita como

$$\Phi_{\text{BLM}} = \frac{(1 - e^{A_e L})}{A_e L}\Phi_{\text{LAM}}, \qquad (1.65)$$

ou seja, a aproximação empregada aqui, se torna exata quando podemos considerar a condição de fluxo nulo válida.

1.6 Considerações feitas à respeito do acoplamento térmico

Na seção anterior foi apresentado um pouco sobre a simples aproximação que extendia o modelo de Shen para amostras que antes não podiam ser estudadas por possuirem coeficientes de absorção mais altos do que o permitido. O próximo passo agora, será comentar a respeito da outra condição que o modelo de Shen emprega, a condição de fluxo nulo, que embora o número de descrições teóricas e aplicações para o modelo de lente térmica, ainda não havia sido obtida nenhuma solução analítica que considerasse o acoplamento térmico entre a amostra e o meio ao seu redor.

Em seu trabalho, “Analytical solution for mode-mismatched thermal lens spectroscopy with sample-fluid heat coupling”, Malacarne *et al* (2010) [4] apresentaram uma solução semianalítica para efeito de LT no modo descasado considerando o acomplamento térmico entre a amostra e o meio. Os autores consideraram em seu modelo dois espaços semi-infinitos divididos em $z = 0$, com a amostra em $0 < z < \infty$ e o meio (o qual consideraram ser o ar) em $-\infty < z < 0$. Assim, por meio das equações de difusão

$$\frac{\partial \mathrm{T}_s(r,z,t)}{\partial t} - D\nabla^2\mathrm{T}_s(r,z,t) = Q(r,z), \tag{1.66}$$

e

$$\frac{\partial \mathrm{T}_f(r,z,t)}{\partial t} - D_f\nabla^2\mathrm{T}_f(r,z,t) = 0, \tag{1.67}$$

com

$$Q(r,z) = Q_0\mathrm{exp}(-2r^2/\omega_{0e}^2)e^{-A_e z}, \tag{1.68}$$

e considerando as seguintes condições de contorno

$$\begin{aligned} k\partial_z\mathrm{T}_s(r,z,t)|_{z=0} &= k_f\partial_z\mathrm{T}_f(r,z,t)|_{z=0} \\ \mathrm{T}_s(\infty,z,t) &= \mathrm{T}_s(r,\infty,t) = 0 \\ \mathrm{T}_s(r,z,0) &= \mathrm{T}_f(r,z,0) = 0 \\ \mathrm{T}_s(r,0,t) &= \mathrm{T}_f(r,0,t) \\ \mathrm{T}_f(\infty,z,t) &= \mathrm{T}_f(r,-\infty,t) = 0, \end{aligned} \tag{1.69}$$

em que o subíndice s refere-se à amostra e f ao meio, determina-se a distribuição de temperatura dentro da amostra e no ar por meio do método das transformadas. A solução no espaço de Hankel-Laplace é escrita como

$$\begin{aligned} \mathrm{T}_s(\alpha,z,s) = &-\frac{Q(\alpha)(k_f\sqrt{D}/k\sqrt{D_f})\sqrt{s+D_f\alpha^2}}{s(s+D\alpha^2)\left(1+\frac{k_f\sqrt{D}\sqrt{s+D_f\alpha^2}}{k\sqrt{D_f}\sqrt{s+D\alpha^2}}\right)} \\ &\times\frac{e^{-z\sqrt{(s+D\alpha^2)/D}}}{\sqrt{s+D\alpha^2}} + \frac{Q(\alpha)}{s(s+D\alpha^2)}, \end{aligned} \tag{1.70}$$

e

$$\begin{aligned} \mathrm{T}_f(\alpha,z,s) = &-\frac{Q(\alpha)(k_f\sqrt{D}/k\sqrt{D_f})\sqrt{s+D_f\alpha^2}}{s(s+D\alpha^2)\left(1+\frac{k_f\sqrt{D}\sqrt{s+D_f\alpha^2}}{k\sqrt{D_f}\sqrt{s+D\alpha^2}}\right)} \\ &\times\frac{e^{-z\sqrt{(s+D_f\alpha^2)/D_f}}}{\sqrt{s+D_f\alpha^2}}, \end{aligned} \tag{1.71}$$

com

$$Q(\alpha) = \frac{P_e A_e\phi}{2\pi c\rho}\mathrm{exp}(-\omega_{0e}^2\alpha^2/8). \tag{1.72}$$

Se $k_f\sqrt{D}\sqrt{s+D_f\alpha^2} \ll k\sqrt{D_f}\sqrt{s+D\alpha^2}$, a expansão $(1+x)^{-1} = 1-x+x^2+O(x^3)+...$ pode ser utilizada nas expressões (1.70) e (1.71)[5]. Ao considerar a expansão até primeira ordem e utilizando as transformadas inversas de Hankel e Laplace, a solução para a distribuição de temperatura, em termos de uma equação integral, pode ser escrita como

$$\begin{aligned}
\mathrm{T}_{1(\mathrm{s})}(r,z,t) = Q_0 \int_0^t \int_0^\infty & \frac{e^{-\omega_{0e}^2\alpha^2/8}\omega_{0e}^2}{4}\alpha J_0(\alpha r) \\
& \left[{}^{-D\tau\omega_{0e}^2} - \frac{k_f\sqrt{D}}{k\sqrt{D_f}} e^{-D(t-\tau)\alpha^2} \frac{e^{-z^2/4D(t-\tau)}}{\sqrt{\pi(t-\tau)}} \right. \\
& \left. \times \left(\frac{\sqrt{D_f}\mathrm{Erf}(\sqrt{\tau}\alpha\sqrt{D_f-D}) - e^{-D\tau\alpha^2}\sqrt{D_f-D}\mathrm{Erf}(\sqrt{\tau}\alpha\sqrt{D_f-D})}{\alpha D} \right) \right] \mathrm{d}\alpha\mathrm{d}\tau,
\end{aligned} \tag{1.73}$$

e

$$\begin{aligned}
\mathrm{T}_{1(\mathrm{f})}(r,z,t) = Q_0 \int_0^t \int_0^\infty & \frac{e^{-\omega_{0e}^2\alpha^2/8}\omega_{0e}^2}{4}\alpha J_0(\alpha r) e^{-D_f(t-\tau)\alpha^2} \frac{e^{-z^2/4D_f(t-\tau)}}{\sqrt{\pi(t-\tau)}} \\
& \left[\frac{\sqrt{D_f}\mathrm{Erf}(\sqrt{\tau}\alpha\sqrt{D_f}) - e^{-D\tau\alpha^2}\sqrt{D_f-D}\mathrm{Erf}(\sqrt{\tau}\alpha\sqrt{D_f-D})}{\alpha D} - \frac{k_f\sqrt{D}}{k\sqrt{D_f}} \right. \\
& \left. \times \left(\frac{2e^{-D\tau\alpha^2}\sqrt{\tau}(D-D_f)}{D\sqrt{\pi}} + \frac{\mathrm{Erf}(\sqrt{\tau}\alpha\sqrt{D})D_f}{D^{3/2}\alpha} \right) \right] \mathrm{d}\alpha\mathrm{d}\tau.
\end{aligned} \tag{1.74}$$

Para o caso em que não há fluxo de calor da amostra para o ar (expansão em ordem zero) a expressão (1.73) recupera o resultado já apresentado anteriormente

$$\mathrm{T}_{0(s)} = \int_0^t \left(\frac{Q_0}{(1+2\tau/t_c)} \right) \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1+2\tau/t_c} \right) \mathrm{d}\tau. \tag{1.75}$$

Por fim, a solução de ordem zero para a distribuição de temperatura do ar, que representa a solução para um semi-espaço com temperatura em $z=0$ fixada pela temperatura da amostra, é

[5] Aqui, x se refere aos termos no denominador das expressões (1.70) e (1.71), $\left(\frac{k_f\sqrt{D}\sqrt{s+D_f\alpha^2}}{k\sqrt{D_f}\sqrt{s+D\alpha^2}} \right)$.

$$
\mathrm{T}_{0(f)} = Q_0 \int_0^t \int_0^\infty \frac{e^{-\omega_{0e}^2\alpha^2/8}\omega_{0e}^2}{4e^{D_f(t-\tau)\alpha^2}} \frac{e^{-z^2/4D_f(t-\tau)}}{\sqrt{\pi(t-\tau)}}
\left[\frac{\sqrt{D_f}\mathrm{Erf}(\sqrt{\tau\alpha\sqrt{D_f}}) - e^{-D\tau\alpha^2}\sqrt{D_f - D}\mathrm{Erf}(\sqrt{\tau}\alpha\sqrt{D_f - D})}{\alpha D}\right] \alpha J_0(\alpha r) d\alpha d\tau. \tag{1.76}
$$

Em seguida, Malacarne *et al* (2010) [4] utilizando simulações feitas por análise de elementos finitos (no inglês abreviado por F.E.A.), verificaram a validade das expressões (1.73) a (1.76). Na figura (1.10) , os autores apresentaram o perfil de temperatura dentro de uma amostra de vidro em $z = 0.5$mm utilizando simulações por F.E.A. e utilizando a equação (1.73) e observaram que havia uma boa concordância entre o modelo semi-infinito com acoplamento térmico entre o sistema vidro-ar e as simulações. A concordância entre o modelo de acoplamento térmico vidro-ar e sem acoplamento térmico e as simulações ao longo da direção-z para $r = 0$, é mostrada na figura (1.11).

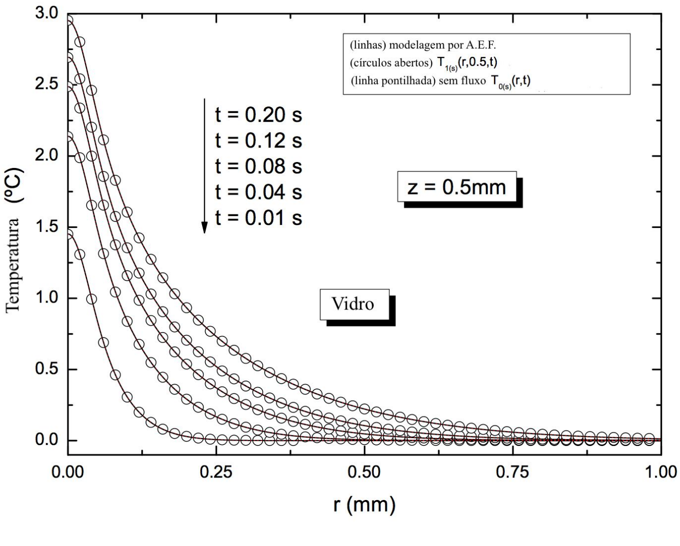


Figura 1.10: Comparação entre a distribuição de temperatura em função de r para o modelo de acoplamento térmico vidro-ar e a simulação pelo método de elementos finitos (reprodução autorizada) [4].

Há uma excelente concordância entre as expressões (1.73) e (1.74) e as simulações, entretanto, quando o modelo sem acoplamento térmico, equação (1.75), é comparado com as simulações, observa-se uma pequena diferença, que é mais evidente na interface amostra-ar. O mesmo comportamento também pode ser visto em diferentes posições radiais, como mostrado na figura (1.12).

Desta maneira, as distribuições de temperatura considerando o acoplamento térmico aproximadas em primeira ordem, expressões (1.73) e (1.74), podem ser utilizadas para descrever

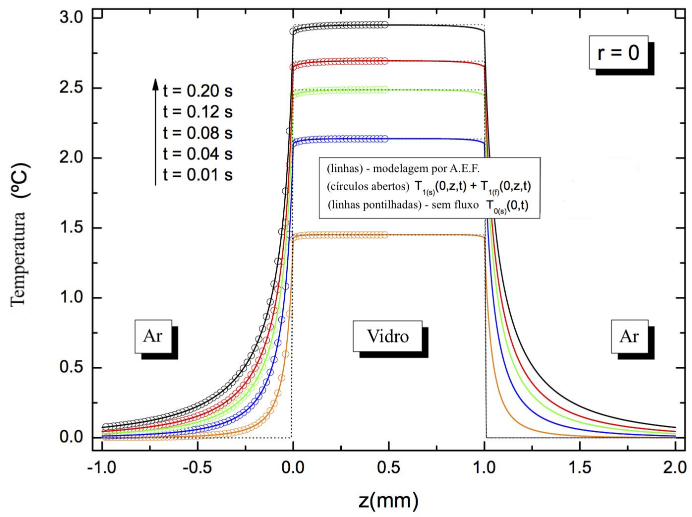


Figura 1.11: Comparação entre a distribuição de temperatura em $r = 0$ e em função de z para o modelo de acoplamento térmico vidro-ar e a simulação pelo método de elementos finitos (reprodução autorizada) [4].

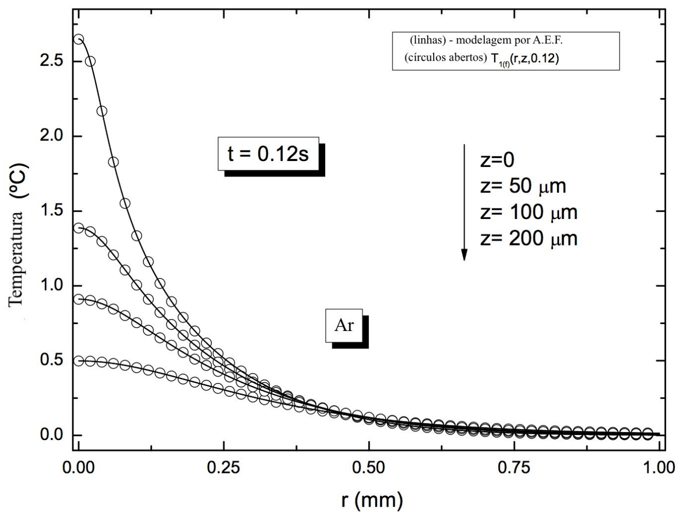


Figura 1.12: Comparação entre a distribuição de temperatura em diferentes valores de z e em função de r para o modelo de acoplamento térmico vidro-ar e a simulação pelo método de elementos finitos (reprodução autorizada) [4].

o perfil de temperatura na amostra e no ar ao seu redor, e no caso em que a amostra é fina, a aproximação de ordem zero representa o perfil de temperatura de forma satisfatória.

Uma vez obtida a distribuição de temperatura, a diferença de fase na amostra e no ar, pode ser descrita por

$$\Phi_{(\mathrm{s})}(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p}\frac{ds}{d\mathrm{T}}2\int_0^{l/2}[\mathrm{T}(r,z,t) - \mathrm{T}(0,z,t)]\mathrm{d}z, \tag{1.77}$$

e

$$\Phi_{(\mathrm{f})}(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p}\left(\frac{dn}{d\mathrm{T}}\right)_f 2\int_{-\infty}^{0}[\mathrm{T_f}(r,z,t) - \mathrm{T_f}(0,z,t)]\mathrm{d}z. \tag{1.78}$$

A diferença de fase total seria a soma entre a diferença de fase na amostra e a diferença de fase no fluido adjacente, escrita como

$$\Phi(r,t) = \Phi_{(\mathrm{s})}(r,t) + \Phi_{(\mathrm{f})}(r,t), \tag{1.79}$$

e assim, tendo obtido a diferença de fase total, e utilizando as expressões já apresentadas para a amplitude complexa do campo elétrico no centro do feixe, equação (1.43), determina-se, em termos de uma integral numérica, a variação de intensidade no plano do detector, $I = |U(Z_1 + Z_2, t)|^2$ para o caso em que há acoplamento térmico entre a amostra e o ar. A partir da expressão para a intensidade e utilizando a diferença de fase considerando a aproximação de ordem zero e de primeira ordem, os autores puderam concluir que as duas aproximações concordam muito bem, fato que pode ser observado analisando a diferença de fase isoladamente. E ainda, comparando a solução para o acoplamento térmico e a solução sem o acoplamento térmico, verifica-se que o modelo sem acoplamento superestima o valor do parâmetro θ em aproximadamente 2%. Estas afirmações podem ser verificadas na figura (1.13).

Estes resultados foram analisados a partir da interface amostra-ar, entretanto, quando a interface é outra, por exemplo amostra-água, o efeito de acoplamento se torna mais significativo. Portanto, dependendo dos parâmetros físicos do meio e da amostra o acoplamento térmico não pode ser desprezado.

1.7 O modelo unificado para a distorção óptica da frente de onda

A aplicação da técnica de LT para materiais sólidos está relacionada com a variação do caminho óptico devido à distribuição radial de temperatura induzida pela absorção de energia do feixe laser. Klein (1990) [10], em seu trabalho "Optical distortion coefficients of high-power laser windows", mostrou que no limite de amostras muito finas (*plane stress model*) e amostras muito grossas (*plane strain model*) o caminho óptico poderia ser escrito como

$$S(r,t) = l_0\chi\mathrm{T}(r,t), \tag{1.80}$$

com χ sendo o coeficiente de distorção óptico e sendo dado por

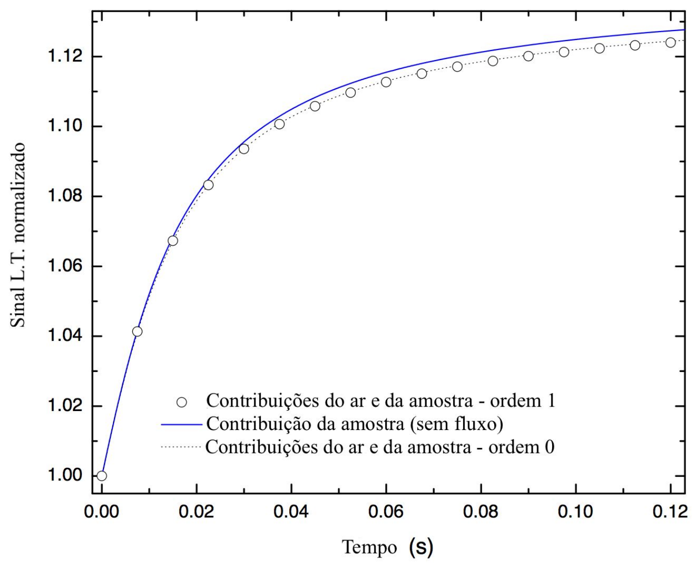


Figura 1.13: Sinal de lente térmica para o modelo com e sem acoplamento térmico e para as expressões de intensidade de ordem zero e primeira ordem (reprodução autorizada) [4].

$$\chi = \frac{dn}{d\mathrm{T}} + (n-1)\alpha_{\mathrm{T}}(1+\nu) + \frac{n_0^3 \alpha_{\mathrm{T}} E}{4}(q_{\parallel} + q_{\perp}), \tag{1.81}$$

no caso de amostras satisfazendo a condição de *plane-stress* e

$$\chi = \frac{dn}{d\mathrm{T}} + \frac{n_0^3 \alpha_{\mathrm{T}} E}{4(1-\nu)}(q_{\parallel} + 3q_{\perp}), \tag{1.82}$$

no caso de amostras satisfazendo a condição de *plane-strain*. No caso estacionário essas condições são satisfeitas para situações em que $l_0/R < 0.5$ ou $l_0/R > 2$, respectivamente. Em situações de interesse para a técnica de LT, ou seja, tempos característicos dos transientes, essas aproximações são satisfeitas se R refere-se ao raio da região afetada pelos efeitos termoelásticos e não o raio físico da amostra.

Malacarne *et al*(2012) [5] apresentaram em seu trabalho "Unified theoretical model for calculating laser-induced wavefront distortion in optical materials"uma teoria analítica para descrever a variação no caminho óptico independente da espessura da amostra e que no limite de amostra fina ou amostra grossa retoma o modelo aproximado de plane-stress ou plane-strain.

Para um feixe axialmente simétrico e se propagando ao longo da direção z, o caminho óptico é

$$S(r,t) = \int_{\mathrm{caminho}} n(r,z,t)\mathrm{d}z. \tag{1.83}$$

Consideremos uma amostra com baixo coeficiente de absorção óptico, com espessura l_0 e índice de refração $n(r,z,t)$, centrado, como ilustrado na figura (1.14). A amostra é cercada por um meio não absorvedor e assumindo a aproximação de fluxo nulo entre a amostra e o meio, podemos escrever

$$S(r,t) = \int_{b(r,0,t)}^{b(r,l_0,t)} n(r,z,t)\mathrm{d}z, \tag{1.84}$$

em que $b(r,z,t) = z + u_z(r,z,t)$ e com u_z sendo a componente de deslocamento termoelástico induzido pelo laser.

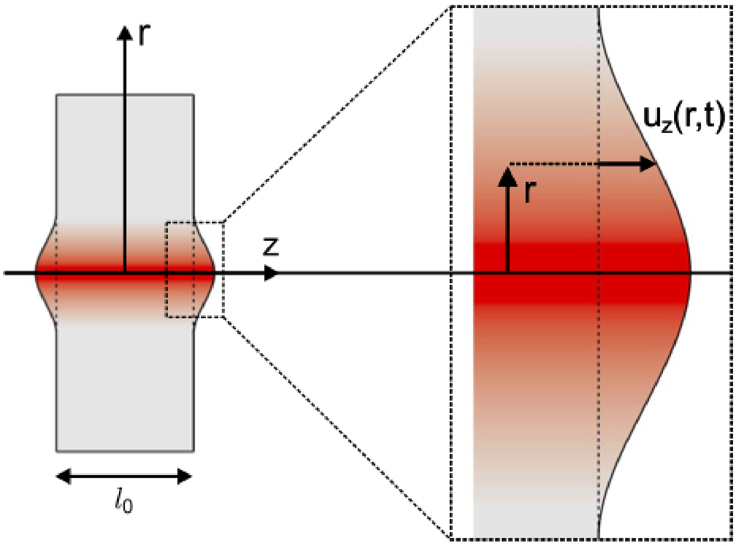


Figura 1.14: Ilustração do elemento óptico (reprodução autorizada) [5].

Escrevendo $n(r,z,t) = n_0 + \Delta n$, em que Δn é a variação induzida pela absorção da energia do feixe (com contribuições térmica e de tensão) e considerando as contribuições em primeira ordem em Δn e u_z, a expressão para o caminho óptico pode se escrita como

$$S(r,t) = S_0 + S_{\text{th}} + S_{\text{st}}(r,t) + S_{\text{exp}}(r,t), \tag{1.85}$$

no qual S_0 refere-se ao caminho óptico antes do aquecimento, $S_{\text{th}}(r,t)$ refere-se a contribuição térmica para a variação do índice de refração na amostra. E ainda, $S_{\text{st}}(r,t)$ se refere a contribuição oriunda da tensão térmica e $S_{\text{exp}}(r,t)$ sendo a contribuição da expansão termoelástica.

Em primeira ordem a contribuição térmica para a variação do índice de refração é linearmente dependente com a temperatura. Sendo assim, a contribuição térmica para o caminho óptico se reduz a

$$S_{\text{th}} = \left(\frac{\partial n^{\text{s}}}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\text{th}} \int_0^{l_0} \mathrm{T}(r,z,t)\mathrm{d}z. \tag{1.86}$$

A variação do caminho óptico proveniente da tensão induzida pelo gradiente térmico e escritas em termos das combinações simétricas e antisimétricas das aberrações radial e azimutal é dada por

$$S_{\text{st}}(r,t) = S_{\text{st}}^{+}(r,t) + S_{\text{st}}^{-}(r,t), \tag{1.87}$$

com

$$S_{\text{st}}^{+}(r,t) = \frac{(n_0^{\text{s}})^3}{4}\int_0^{l_0}[(q_{\parallel} + q_{\perp})(\sigma_{rr} + \sigma_{\phi\phi}) + 2q_{\perp}\sigma_{zz}]\mathrm{d}z. \tag{1.88}$$

e

$$S_{\text{st}}^{-}(r,t) = \frac{(n_0^{\text{s}})^3}{4}\int_0^{l_0}[(q_{\parallel} - q_{\perp})(\sigma_{rr} - \sigma_{\phi\phi})]\mathrm{d}z, \tag{1.89}$$

com σ_{ij} sendo a componente da tensão na direção j, no plano definido pelo versor normal e_i.

$S_{\text{st}}^{+}(r,t)$ representa a sensitividade média do meio à lente térmica e $S_{\text{st}}^{-}(r,t)$ contribui apenas se o meio fosse birrefringente.

Por fim, a contribuição resultante da deformação da superfície pode ser escrita como

$$S_{\text{exp}}(r,t) = (n_0 - 1)[u_z(r,l_0,t) - u_z(r,0,t)]. \tag{1.90}$$

A partir da solução da equação de difusão e da equação termoelástica, a variação para o caminho óptico, considerando um material livre de birrefringência, pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} S(r,t) = \int_0^{\infty} l_0 \Bigg\{ \left(\frac{\partial n^s}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\text{th}} + \frac{(n_0^s)^3 E\alpha_{\mathrm{T}}}{4(1-\nu)}\left[(q_{\parallel} + 3q_{\perp} - \frac{4[q_{\parallel}\nu + q_{\perp}(2+\nu)]h(l_0,\alpha)}{l_0\alpha}\right] + \\ \frac{4(n_0^s - 1)(1+\nu)\alpha_{\mathrm{T}}h(l_0,\alpha)}{l_0\alpha}\Bigg\} \mathrm{T}(\alpha,t)J_0(r\alpha)\alpha\mathrm{d}\alpha, \end{aligned} \tag{1.91}$$

com

$$\mathrm{T}(\alpha,t) = Q_0\omega^2\left(\frac{1 - e^{-Dt\alpha^2}}{4D\alpha^2}\right)e^{-\omega\alpha^2/8}, \tag{1.92}$$

e

$$h(l_0,\alpha)\frac{\cosh(l_0\alpha) - 1}{\sinh(l_0\alpha) + l_0\alpha}. \tag{1.93}$$

A equação (1.91) no limite $l_0 \to 0$, retoma a aproximação de *plane-stress*[6]

$$S^0(r,t) = l_0\chi^0\int_0^{\infty}\mathrm{T}(\alpha,t)J_0(r\alpha)\alpha\mathrm{d}\alpha, \tag{1.94}$$

e, se $l_0 \to \infty$, a aproximação de *plane-strain* é recuperada:

[6]Notemos que $\mathrm{T}(r,t) = \int_0^{\infty}\mathrm{T}(\alpha,t)J_0(\alpha r)\alpha\mathrm{d}\alpha$.

$$S^{\infty}(r,t) = l_0 \chi^{\infty} \int_0^{\infty} \mathrm{T}(\alpha,t) J_0(r\alpha)\alpha \mathrm{d}\alpha, \tag{1.95}$$

nas quais

$$\chi^0 = \left(\frac{\partial n^s}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathrm{th}} + \frac{(n_0^s)^3 E \alpha_{\mathrm{T}}}{4}(q_{\parallel} + q_{\perp}) + (n_0^s - 1)(1+\nu)\alpha_{\mathrm{T}}, \tag{1.96}$$

e

$$\chi^{\infty} = \left(\frac{\partial n^s}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathrm{th}} + \frac{(n_0^s)^3 E \alpha_{\mathrm{T}}}{4(1-\nu)}(q_{\parallel} + 3q_{\perp}). \tag{1.97}$$

Portanto, Malacarne *et al* (2010) desenvolveram um modelo analítico que trata de forma geral a variação do caminho óptico devido à lente térmica e que nos limites de amostra fina ou amostra grossa, retoma as aproximações de *plane-stress* e *plane-strain*. Posteriormente também foi obtido uma expressão para o caminho óptico para materiais com absorção seguindo a lei de Beer.

1.8 Processos fotofísicos na lente térmica

Por último, vamos tratar de outro trabalho do centro de investigação luz-matéria da Universidade Estadual de Maringá. No trabalho "Role of Photophysics Processes in Thermal Lens Spectroscopy of Fluids: A Theoretical Study", Malacarne *et al* (2014) [6] descreveram um modelo, particularmente importante para fluidos, para quando a excitação localizada induz uma fotoreação. Uma difusão de massa surge em adição aos efeitos térmicos. Os autores, em seu trabalho, apresentaram uma abordagem númerica para descrever a dinâmica térmica e de difusão de massa e também quantificar a contribuição de diferentes efeitos à lente térmica.

A diferença de fase induzida pela variação do índice de refração, em casos em que a excitação via laser induz uma fotomodificação na amostra, pode ser escrita como

$$\Phi(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_P} \int_0^L \left[\frac{dn}{d\mathrm{T}}\mathrm{T}(\mathbf{r},t) + \frac{dn}{dC_R} C_R(\mathbf{r},t)\right] dz, \tag{1.98}$$

em que $C_R(\mathbf{r},t)$ refere-se ao gradiente de concentração. Logo, para descrever o sinal de lente térmica, precisa-se descrever a variação de temperatura e concentração das moléculas excitadas.

Os autores consideraram em seu trabalho, fluidos de baixa absorção óptica e que seguiam um processo de fotoreação descrito por

$$C_R(0) + h\nu \rightarrow C_R(t) + C_p(t), \tag{1.99}$$

que restringe a soma da concentração do reagente, $C_R(t)$ e a concentração do produto, $C_p(t)$, de tal forma que ela é constante com o tempo.

Assim, o processo térmico e a concentração de reagente em função do tempo seriam governadas pelas equações

$$\frac{\partial \mathrm{T}(r,t)}{\partial t} - D_{\mathrm{th}}\nabla^2\mathrm{T}(r,t) = \frac{2P_e\phi}{\pi\omega_{0e}^2\rho c_p}A_e(r,t)e^{-2r^2/\omega_{0e}^2}f(t), \tag{1.100}$$

e

$$\frac{\partial C_R(r,t)}{\partial t} - D_m\nabla_r^2 C_R(r,t) = -\frac{2P_e\sigma}{\pi\omega_{0e}^2 h\upsilon}e^{-2r^2/\omega_{0e}^2}C_R(r,t)f(t), \tag{1.101}$$

nas quais $f(t) = [1 - H(t-\xi)]$, em que $H(t-\xi)$ é a função heaviside Theta, σ é a seção reta de fotoreação e υ é a frequência óptica. Ainda segundo os autores, o coeficiente de absorção óptico total no volume iluminado, $A_e(r,t) = A_e^0[(1-\epsilon)C_R(r,t)+\epsilon]$, poderia ser escrito em termos da razão para o equilíbrio entre as absorbâncias dos produtos (ϵ_p) e dois reagentes (ϵ_R), $\epsilon = \epsilon_p/\epsilon_R$, em que A_e^0 seria o coeficiente de absorção óptico dos reagentes.

Os autores utilizaram o software *Mathematica* para obter uma solução numérica para as equações (1.100) e (1.101). Para isso, eles empregaram o comando "NDSolve", com o método interno conhecido como "método das linhas", considerando ainda as condições de contorno

$$\begin{aligned} \mathrm{T}(r_0,t) &= 0,\\ \frac{\partial \mathrm{T}(r_0,t)}{\partial r} &= 0,\\ C_R(r_0,t) &= 1,\\ \frac{\partial C_r(r_0,t)}{\partial r} &= 0. \end{aligned} \tag{1.102}$$

Por meio de simulações, eles perceberam que na presença de fotoreação, o papel de cada parâmetro não era facilmente verificado, isto porque um conjunto deles poderiam ter comportamentos similares quando apenas a parte do transiente em que o fluido estava sob excitação laser (transiente *on*) era observado, como pode ser analisado na figura (1.15).

O rápido decréscimo presente nos transiente ($t < 200$ms) está associado com a contribuição térmica, ou seja, sua dinâmica está associada a D_{th}, $dn/d\mathrm{T}$ e ϕ. E os efeitos da lente de concentração podem ser observados no sinal de lente térmica em particular nos processos de relaxação. Logo, após a relaxação térmica, a lente de concentração ainda afeta o sinal de lente térmica, e a intensidade ultrapassa seu valor em $t = 0$, seguido por um tempo de relaxação lento governado por D_m.

Em seguida, observando outras simulações, utilizando os parâmetros conhecidos (neste caso do óleo de soja), pode-se determinar a influência de cada parâmetro no sinal de lente térmica, para o transiente *on* e *off*. Na figura (1.16), observa-se o comportamento do sinal de lente térmica em função de dn/dC_R. A amplitude do transiente *off* cresce quase que linearmente com dn/dC_R.

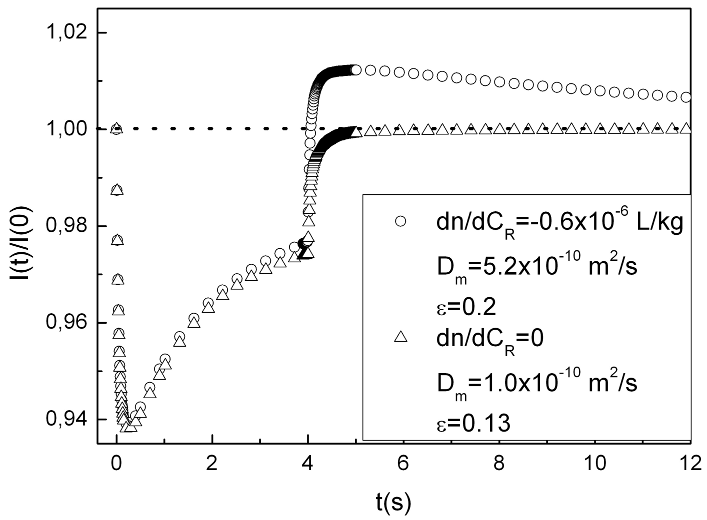


Figura 1.15: Sinais de lente térmica similares na parte do transiente *on* para um conjunto de parâmetros diferentes (reprodução autorizada) [6].

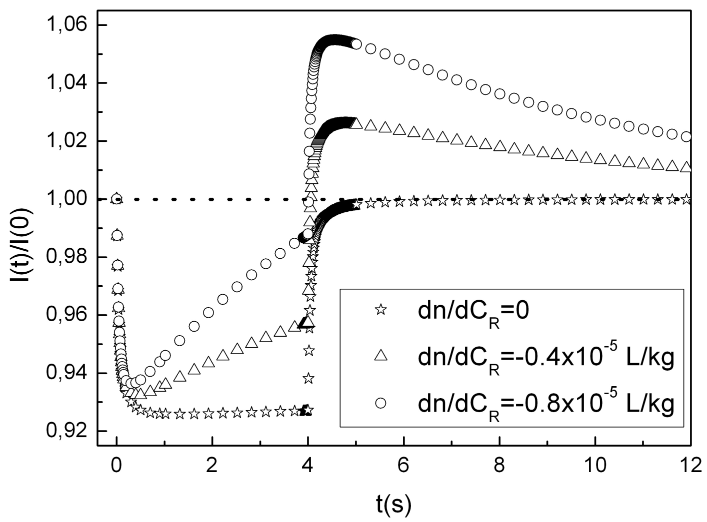


Figura 1.16: Sinais de lente térmica para o óleo de soja em função de dn/dC_R (reprodução autorizada) [6].

Também foi analisado a influência do parâmetro σ, figura (1.17). A taxa de fotoreação afeta tanto a lente de concentração como a lente térmica.

Os efeitos da difusão de massa também foram explorados, como pode ser visto na figura (1.18). A difusão de massa está diretamente relacionada com o tempo de relaxação do transiente *off*, o qual também está relacionado com a reposição por movimento Browniano das moléculas do volume não irradiado para o irradiado, afetando assim o transiente *on*.

Por fim, é mostrado as contribuições que a razão entre as absorbâncias trazem para o sinal de lente térmica, figura (1.19). Podemos observar, que este parâmetro afeta somente o transiente

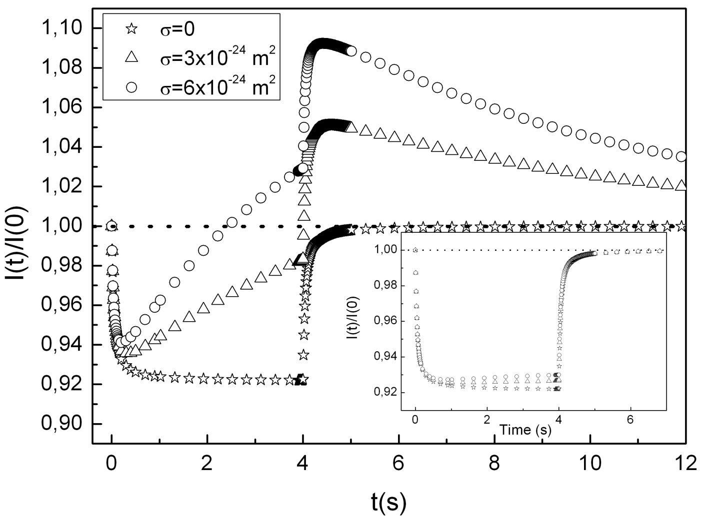


Figura 1.17: Sinais de lente térmica para o óleo de soja em função de σ (reprodução autorizada) [6].

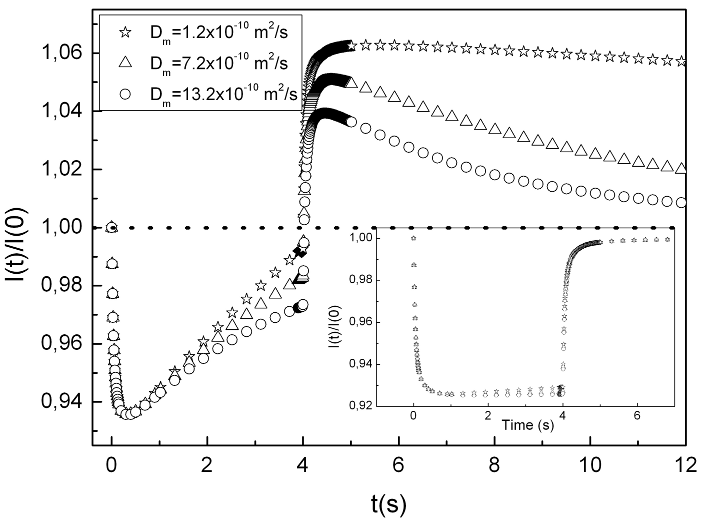


Figura 1.18: Sinais de lente térmica para o óleo de soja em função de D_m (reprodução autorizada) [6].

on.

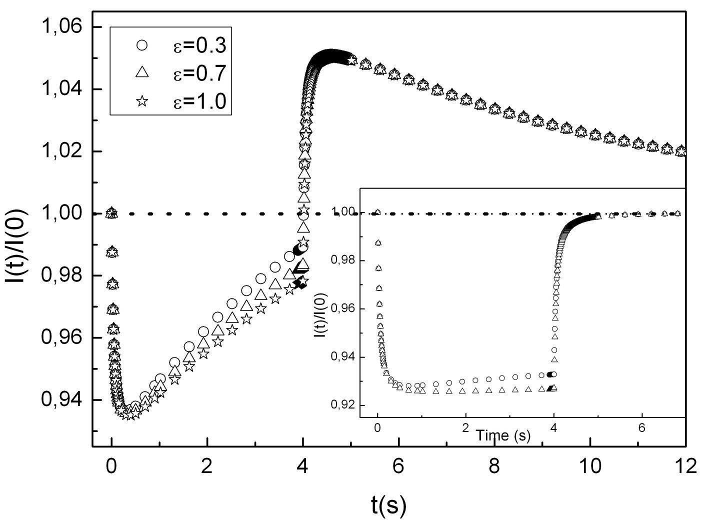


Figura 1.19: Sinais de lente térmica para o óleo de soja em função de ϵ (reprodução autorizada) [6].

Utilizando um modelo numérico foi possível observar o papel que cada parâmetro envolvido no processo de fotoreação desempenha no sinal total de lente térmica, ampliando assim a capacidade de aplicação da técnica a uma diversidade de outros tipos de fluidos.

Neste capítulo fizemos uma análise histórica sobre o efeito de lente térmica. Vimos que no decorrer dos anos muitos trabalhos teóricos e experimentais foram propostos, de tal forma que atualmente a técnica pode ser empregada com condições cada vez mais abrangentes.

CAPÍTULO 2

O MODELO DE LT EM QUE O RAIO DO FEIXE DE EXCITAÇÃO POSSUI DEPENDÊNCIA AZIMUTAL

Neste capítulo voltaremos a tratar do modelo de dois feixes descasados de lente térmica. Como já mencionado, este é um modelo altamente sensível e preciso, além de ser um método simples para a determinação de propriedades termo-ópticas como: a difusividade térmica, a eficiência quântica de fluorescência e etc. Entretanto, até agora todos os modelos de LT, inclusive os citados no capítulo anterior, consideraram que o raio do feixe de excitação incidente na amostra fosse constante ao atravessá-la. Experimentalmente, esta condição é facilmente satisfeita ao utilizar uma distância confocal para o feixe maior do que a espessura da amostra. Para o caso de feixes muito focados, esta condição somente é validada se a espessura da amostra for muito fina, neste caso a aproximação de fluxo nulo não é mais válida. Afim de contornarmos este problema, temos como objetivo neste capítulo apresentar o modelo de lente térmica em que consideramos que o raio do feixe de excitação possui dependência azimutal com o objetivo de verificar a relação de validade da aproximação de feixe constante utilizada na literatura.

A partir do capítulo anterior, fica claro que a modelagem do sinal de lente térmica depende da determinação do gradiente de temperatura gerado pela excitação laser, da diferença de fase gerada no campo elétrico do laser de prova e da determinação da amplitude complexa do campo elétrico do mesmo laser, já que o sinal de LT está diretamente associado a variação de intensidade no centro do plano do detector $|U(Z_1 + Z_2, t)|^2$. Partindo deste pressuposto, desenvolveremos o modelo divido nestas três etapas: determinar o gradiente de temperatura, determinar a diferença de fase e por último determinar a amplitude complexa do campo elétrico do laser de prova.

2.1 Descrição teórica para a diferença de fase

Nesta seção faremos a descrição teórica da relação entre a distância confocal do laser de excitação e a espessura da amostra, apresentando em quais situações a aproximação de feixe constante é válida e mostrando quando devemos empregar uma descrição um pouco mais detalhada. Para isto, consideraremos como já mencionado o modelo de lente térmica do modo descasado (ver figura (2.1)). Consideraremos que o laser de prova e o de excitação possuam perfis gaussianos de intensidade.

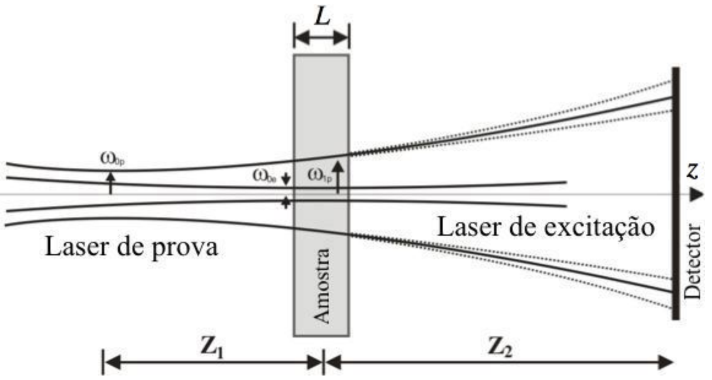


Figura 2.1: Ilustração dos dois feixes de laser no modo descasado.

Iniciaremos nossa modelagem de forma genérica, considerando que a atenuação da intensidade do laser ao atravessar a amostra seja descrita pela lei de Beer e mostraremos que a expressão obtida se resume a modelos mais simples quando os limites apropriados são levados em consideração.

2.1.1 O perfil de temperatura

Para determinarmos a distribuição de temperatura ou o gradiente de temperatura gerado devido a excitação laser, precisamos obter a solução da equação de difusão

$$\frac{\partial \mathrm{T}(r,z,t)}{\partial t} - D\nabla^2 \mathrm{T}(r,z,t) = Q_0 \frac{e^{-2r^2/\omega_e^2(z)}}{\omega_e^2(z)} e^{-A_e z}, \tag{2.1}$$

e devido a simetria axial do feixe de laser, vamos utilizar coordenadas cilíndricas [11]

$$\nabla^2 \mathrm{T}(r,z,t) = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r\frac{\partial \mathrm{T}(r,z,t)}{\partial r}\right] + \frac{\partial^2 \mathrm{T}(r,z,t)}{\partial z^2}. \tag{2.2}$$

Consideramos ainda as seguintes condições de contorno

$$
\begin{aligned}
\mathrm{T}(\infty, z, t) &= 0, \\
\mathrm{T}(r, z, 0) &= 0, \\
\frac{\partial \mathrm{T}(r, z, t)}{\partial z}|_{z=0} &= 0, \\
\frac{\partial \mathrm{T}(r, z, t)}{\partial z}|_{z=L} &= 0,
\end{aligned}
\tag{2.3}
$$

e que $\omega_e(z)$ é descrito pela expressão

$$
\omega_e(z) = \omega_{0e}\sqrt{1 + (z - z_0)^2/z_c^2}, \tag{2.4}
$$

em que z_0 é a posição da cintura do feixe de excitação e z_c é sua distância confocal,

$$
z_c = \frac{\pi \omega_{0e}^2}{\lambda_e}. \tag{2.5}
$$

Para obter a solução da equação (2.1) utilizamos o método de transformadas. Primeiramente aplicamos a transformada de Laplace, que é definida como [11, 12]

$$
\mathcal{L}\left[f(t)\right] = f(s) = \int_0^\infty f(t)\exp(-s\,t)\mathrm{d}t, \tag{2.6}
$$

assim, temos que

$$
\mathcal{L}\left[\mathrm{T}(r, z, t)\right] = \mathrm{T}(r, z, s) = \int_0^\infty \mathrm{T}(r, z, t)\exp(-s\,t)\mathrm{d}t, \tag{2.7}
$$

e ainda, esta transformada possui a propriedade

$$
\mathcal{L}\left[\frac{\partial \mathrm{T}(r, z, t)}{\partial t}\right] = s\,\mathrm{T}(r, z, s) - \mathrm{T}(r, z, 0). \tag{2.8}
$$

A condição (2.3) especifica que a de temperatura no instante inicial é nula, podemos portanto reescrever a equação de difusão (2.1) após aplicarmos a transformada de Laplace como

$$
s\mathrm{T}(r, z, s) - D\left\{\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r\frac{\partial \mathrm{T}(r, z, t)}{\partial r}\right] + \frac{\partial^2 \mathrm{T}(r, z, t)}{\partial z^2}\right\}\mathrm{T}(r, z, s) = \frac{Q(r, z)}{s} \tag{2.9}
$$

Se considerarmos agora a transformada de Hankel [11] de uma função de r (podendo também ser função de outras varíaveis)

$$
\mathcal{H}\left[f(r)\right] = f(\alpha) = \int_0^\infty f(r) r J_0(\alpha r)\mathrm{d}r, \tag{2.10}
$$

que possui a seguinte propriedade

$$
\mathcal{H}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial f(r)}{\partial r}\right)\right] = -\alpha^2 f(\alpha), \tag{2.11}
$$

podemos simplificar a expressão (2.9). Ao aplicarmos a transformada de Hankel e sua propriedade a equação de difusão, obtemos que

$$(s+\alpha^2 D)\mathrm{T}(\alpha,z,s) - D\frac{\partial^2 \mathrm{T}(\alpha,z,s)}{\partial z^2} = \frac{Q(\alpha,z)}{s}, \tag{2.12}$$

com

$$Q(\alpha,z) = Q_0\frac{\omega_e^2(z)}{4}\exp\left[-\frac{1}{8}\alpha^2\omega_e^2(z) - A_e z\right]. \tag{2.13}$$

Para obter a solução da equação (2.12) para a coordenada z, utilizamos o software *Mathematica 9.0.0* e seu comando interno "DSolve". Este comando possui algoritmos para diferentes classes de equações, e uma vez que a equação diferencial é classificada, os métodos disponíveis para esta classe são utilizados em uma dada sequência até obter uma solução. Os códigos implementados nestes algoritmos possuem uma estrutura hierarquica afim de reduzir problemas mais complexos, em soluções de problemas mais simples [13]. E embora nossa equação diferencial fosse da classe de equações diferenciais parciais de segunda ordem, como estávamos resolvendo apenas para a coordenada z, podemos considerar que a nossa equação diferencial seja da classe de equações diferenciais ordinárias de segunda ordem, lineares e não homogêneas

$$D\frac{d^2\mathrm{T}(z)}{dz^2} - C\mathrm{T}(z) = -\frac{Q_0}{4s}\exp\left[-\frac{1}{8}\alpha^2\left(\omega_{0e}\sqrt{1+\frac{(z-z_0)^2}{z_c}}\right)^2 - A_e z\right], \tag{2.14}$$

em que $C = \alpha^2 D + s$.

Portanto, por intermédio do software *Mathematica*, obtivemos que a solução no espaço de Hankel-Laplace para a equação (2.12) é dada por

$$\begin{aligned}\mathrm{T}(\alpha,z,s) = \frac{1}{8}e^{-\sqrt{C/D}\,z}\Bigg\{8\left(e^{2\sqrt{C/D}\,z}C_1 + C_2\right) + \frac{1}{\sqrt{CD}\alpha\omega_{0e}s} \\ \times\exp\left[-\left(A_e+\sqrt{C/D}\right)z_0 + \frac{2(\sqrt{C}+A_e\sqrt{D})^2 z_c^2}{D\alpha^2\omega_{0e}^2} - \frac{\alpha^2\omega_{0e}^2}{8}\right] \\ \times\sqrt{2\pi}q_0 z_c\left[-e^{\sqrt{C/D}z}\,\mathrm{Erf}\left(\frac{4(A_e+\sqrt{C/D})z_c^2 + (z-z_0)\alpha^2\omega_{0e}^2}{2\sqrt{2}z_c\alpha\omega_{0e}}\right)\right. \\ \left.+\exp\left(\frac{2\sqrt{C}(-4A_e z_c^2 + z_0\alpha^2\omega_{0e}^2)}{\sqrt{D}\alpha^2\omega_{0e}^2}\right)\mathrm{Erf}\left(\frac{-4\sqrt{C}z_c^2+\sqrt{D}(4A_e z_c^2+(z-z_0)\alpha^2\omega_{0e}^2}{2\sqrt{2D}z_c\alpha\omega_{0e}}\right)\right]\Bigg\},\end{aligned} \tag{2.15}$$

em que C_1 e C_2 são constantes determinadas a partir das condições de fluxo nulo nas superfícies em $z = 0$ e $z = L$. Ao aplicarmos as condições de contorno à equação (2.15) obtivemos para C_1 e C_2 duas expressões demasiadamente longas, no entanto, para o cálculo da fase precisamos somente da relação da temperatura integrada ao longo da trajetória

$$\int_0^L \mathrm{T}(r, z, t)\mathrm{d}z. \tag{2.16}$$

Como veremos, neste caso a expressão final torna-se simples.

2.1.2 A diferença de fase

Tendo obtido as expressões para C_1 e C_2 obtivemos a expressão para $\mathrm{T}(\alpha, z, s)$, portanto, determinamos a distribuição de temperatura no espaço de Hankel-Laplace ao considerar uma excitação gaussiana e uma atenuação da intensidade do feixe descrita por meio de lei de Beer para o modelo em que o raio do feixe de excitação é dado em função de z.

Como foi descrito no capítulo anterior, o gradiente de temperatura faz com que a amostra atue como uma lente e esta lente gera uma diferença de fase na amplitude complexa do campo elétrico do laser de prova. Se considerarmos o modelo de plane-stress ou plane-strain, ou no caso de amostras líquidas, a diferença de fase pode ser descrita por meio de:

$$\Phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p}\chi \int_0^L [\mathrm{T}(r, z, t) - \mathrm{T}(0, z, t)]\mathrm{d}z. \tag{2.17}$$

Utilizando a solução da equação de difusão (2.15) no espaço de Hankel-Laplace e realizando a integração em z, definimos a função

$$\bar{T}(\alpha, s) = \int_0^L \mathrm{T}(r, z, t)\mathrm{d}z = -\frac{\sqrt{2/\pi}Q_0 z_c \exp\left[-A_e z_0 + \frac{2A_e^2 z_c^2}{\alpha^2\omega_{0e}^2} - \frac{\alpha^2\omega_{0e}^2}{8}\right]\xi(\alpha)}{2(\alpha^2 D + s)\alpha\omega_{0e}s}, \tag{2.18}$$

com $\xi(\alpha)$ dado por

$$\xi(\alpha) = \mathrm{Erf}\left[\frac{\sqrt{2}A_e z_c}{\alpha\omega_{0e}} - \frac{z_0\alpha\omega_{0e}}{2\sqrt{2}z_c}\right] - \mathrm{Erf}\left[\frac{4A_e z_c^2 + (L - z_0)\alpha^2\omega_{0e}^2}{2\sqrt{2}z_c\alpha\omega_{0e}}\right] \tag{2.19}$$

A diferença de fase pode ser obtida efetuando as transformadas inversas de $\bar{T}(\alpha, s)$.

Por simplicidade, vamos assumir que o foco do feixe de excitação seja posicionado no centro da amostra, ou seja, que $z_0 = L/2$. Desta forma, podemos reescrever as equações (2.18) e (2.19), como

$$\bar{\mathrm{T}}(\alpha, s) = \frac{P_e A_e \phi}{\pi \rho c} \frac{\sqrt{\pi/2} z_c \exp\left[-\frac{A_e L}{2} + \frac{2A_e^2 z_c^2}{\alpha^2 \omega_{0e}^2} - \frac{\alpha^2 \omega_{0e}^2}{8}\right] \xi(\alpha)}{s\alpha(s + D\alpha^2)\omega_{0e}}, \tag{2.20}$$

e

$$\xi(\alpha) = \mathrm{Erf}\left[\frac{\sqrt{2} A_e z_c}{\alpha \omega_{0e}} + \frac{L\alpha\omega_{0e}}{4\sqrt{2} z_c}\right] - \mathrm{Erf}\left[\frac{\sqrt{2} A_e Z_c}{\alpha \omega_{0e}} - \frac{L\alpha\omega_{0e}}{4\sqrt{2} z_c}\right] \tag{2.21}$$

O próximo passo seria utilizar a transformada inversa de Hankel e Laplace para retornarmos ao espaço original do nosso problema, entretanto, devido a complexidade da expressão (2.20) em relação ao parâmetro α, ficamos impossibilitados de obter uma expressão analítica que descrevesse a expressão na coordenada r. Por outro lado, a expressão é bem simples em termos de s, e aplicar a transformada inversa de Laplace é possível. Assim, fazendo a inversão ($s \to t$), concluímos que

$$\bar{\mathrm{T}}(\alpha, t) = \frac{P_e A_e \phi}{\pi \rho c} \left(\frac{1 - e^{-Dt\alpha^2}}{D\alpha^2}\right) \frac{\sqrt{\pi/2} z_c \exp\left[-\frac{A_e L}{2} + \frac{2A_e^2 Z_c^2}{\alpha^2 \omega_{0e}^2} - \frac{\alpha^2 \omega_{0e}^2}{8}\right] \xi(\alpha)}{\alpha \omega_{0e}}. \tag{2.22}$$

A diferença de fase $\Phi(r, t)$, que passaremos a chamar de $\Phi_{\mathrm{BLM}}(r, t)$ fica expressa em termos da integral em α

$$\Phi_{\mathrm{BLM}}(r, t) = \theta \int_0^\infty f_{\mathrm{BLM}}(\alpha, A_e, z_c) \frac{\left(1 - e^{-Dt\alpha^2}\right) e^{-\frac{\alpha^2 \omega_{0e}^2}{8}}}{\alpha} [J_0(\alpha r) - 1] \mathrm{d}\alpha, \tag{2.23}$$

com

$$\theta = \frac{P_e A_e L \phi}{k \lambda_p}, \tag{2.24}$$

e

$$f_{\mathrm{BLM}}(\alpha, A_e, z_c) = \frac{\sqrt{2\pi} z_c}{L\alpha\omega_{0e}} \exp\left[-\frac{A_e L}{2} + \frac{2A_e^2 z_c^2}{\alpha^2 \omega_{0e}^2}\right] \xi(\alpha). \tag{2.25}$$

Podemos reescrever a diferença de fase em termos dos parâmetros m e g (já citados no primeiro capítulo), de tal forma que

$$\Phi_{\mathrm{BLM}}(g, t) = \theta \int_0^\infty f_{\mathrm{BLM}}(\alpha, A_e, z_c) \frac{\left(1 - e^{-Dt\alpha^2}\right) e^{-\frac{\alpha^2 \omega_{0e}^2}{8}}}{\alpha} [J_0(\alpha \omega_{0e} \sqrt{mg}) - 1] \mathrm{d}\alpha, \tag{2.26}$$

2.2 Limite de baixa absorção óptica e limite do raio constante

A expressão (2.40) descreve a diferença de fase gerada por um gradiente de temperatura oriundo de uma excitação laser gaussiana e considerando a lei de Beer. No caso de amostras com baixo coeficiente de absorção óptico, ou seja, $A_e \to 0$, temos

$$f_{\mathrm{BLM}}(\alpha, A_e \to 0, z_c) = \frac{2\sqrt{2\pi} z_c}{L\alpha\omega_{0e}} \mathrm{Erf}\left(\frac{L\alpha\omega_{0e}}{4\sqrt{2} z_c}\right), \tag{2.27}$$

ou seja,

$$\Phi_{\mathrm{LAM}}(g,t) = \theta \int_0^\infty f_{\mathrm{LAM}}(\alpha, z_c) \frac{\left(1 - e^{-Dt\alpha^2}\right) e^{-\frac{\alpha^2\omega_{0e}^2}{8}}}{\alpha} [J_0(\alpha\omega_{0e}\sqrt{mg}) - 1]\mathrm{d}\alpha, \tag{2.28}$$

com

$$f_{\mathrm{LAM}}(\alpha, z_c) = f_{\mathrm{BLM}}(\alpha, A_e \to 0, z_c). \tag{2.29}$$

Podemos notar que no caso em que $z_c \gg L$, a expressão

$$f_{\mathrm{BLM}}(\alpha, A_e, z_c \to \infty) = \frac{(1 - e^{-A_e L})}{A_e L}. \tag{2.30}$$

Desta forma a diferença de fase é descrita por

$$\Phi_{\mathrm{BLM}}^{\omega_{0e}}(g,t) = \frac{(1 - e^{-A_e L})}{A_e L} \Phi_{\mathrm{LAM}}^{\omega_{0e}}(g,t), \tag{2.31}$$

ou seja, a aproximação de L_{eff} introduzida no capítulo anterior, no caso da aproximação de fluxo nulo é exata.

A diferença de fase dada pela equação (2.23) com $f_{\mathrm{BLM}}(\alpha, A_e, z_c)$ dado por (2.25) é o nosso principal resultado e descreve a diferença de fase induzida no caso em que o feixe de excitação não apresenta um raio constante ao atravessar a amostra e no caso do modelo da lei de Beer. Notemos que este resultado fica em termos de uma integração numérica na variável α. Devido a forma da expressão (2.21), essa integração numérica se torna delicada. Inspirado na relação entre Φ_{BLM} e Φ_{LAM} no caso em que o raio do feixe de excitação é constante (ω_{oe}), vamos propor uma relação equivalente para o caso de $\omega_e(z)$,

$$f_{\mathrm{BLM}}(\alpha, A_e, z_c) \approx \frac{(1 - e^{A_e L})}{A_e L} f_{\mathrm{LAM}}(\alpha), \tag{2.32}$$

chamaremos esta aproximação de aproximação de “L” efetivo, e a descreveremos por meio de

$$f_{\text{approx}}(\alpha, A_e, z_c) = \frac{(1-e^{A_eL})}{A_eL}\frac{2\sqrt{2\pi}Z_c}{L\alpha\omega_{0e}}\text{Erf}\left(\frac{L\alpha\omega_{0e}}{4\sqrt{2}Z_c}\right). \tag{2.33}$$

Como veremos a seguir, essa aproximação demonstrou ser numericamente mais fácil de manipular e leva a resultados similares a expressão exata.

Analisando agora o limite em que $\omega_e(z) \to \omega_{0e}$, ou seja, em que a consideração de raio constante torna-se válida, as expressões (2.40) e (2.28), são reescritas como

$$\Phi_{\text{BLM}}^{\omega 0e}(g,t) = \theta\frac{(1-e^{-A_eL})}{LA_e}\left[\frac{\text{Ei}(-2mg) - \text{Ei}(-\frac{2mg}{1+8Dt/\omega_{0e}^2}) + \ln\left(\frac{\omega_{0e}^2}{1+8Dt/\omega_{0e}^2}\right)}{2}\right], \tag{2.34}$$

no caso BLM e

$$\Phi_{\text{LAM}}^{\omega_{0e}}(g,t) = \frac{\text{Ei}(-2mg) - \text{Ei}(-\frac{2mg}{1+8Dt/\omega_{0e}^2}) + \ln\left(\frac{\omega_{0e}^2}{1+8Dt/\omega_{0e}^2}\right)}{2}, \tag{2.35}$$

no caso de baixa absorção óptica.

As expressões (2.34) e (2.35) são as expressões já conhecidas para o modelo de lente térmica no modo descasado com raio constante.

2.3 A amplitude complexa do campo elétrico e a variação de intensidade

Como já foi dito, o sinal de lente térmica é modulado por meio da variação de intensidade no plano do detector. Esta variação é descrita por

$$I(t) = I_0|U(Z_1+Z_2,t)|^2, \tag{2.36}$$

em que, $U(Z_1+Z_2,t)$ é a amplitude complexa do campo elétrico do laser de prova ao atravessar a amostra, e descrita por

$$U_p(Z_1+Z_2,t) = C\int_0^\infty \exp[-(1+jV)g]e^{-j\Phi}\text{d}g, \tag{2.37}$$

com

$$C = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}}\frac{j\pi\omega_{1p}}{\lambda_pZ_2}\exp\left[-j\frac{2\pi}{\lambda_p}(Z_1+Z_2)\right], \tag{2.38}$$

e novamente, P_p e ω_{1p} são a potência e o raio do laser de prova na amostra, com

$$V = \frac{Z_1}{z_c} + \frac{z_c}{Z_2}\left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_2}\right)^2\right], \tag{2.39}$$

e as diferenças de fase sendo dadas pelas expressões anteriormente obtidas

$$\Phi_{\mathrm{BLM}}(g,t) = \theta \int_0^{\infty} f_{\mathrm{approx}}(\alpha, A_e, z_c) \frac{\left(1 - e^{-Dt\alpha^2}\right) e^{-\frac{\alpha^2 \omega_{0e}^2}{8}}}{\alpha} [J_0(\alpha\omega_{0e}\sqrt{mg}) - 1]\mathrm{d}\alpha, \tag{2.40}$$

com

$$f_{\mathrm{approx}}(\alpha, A_e, z_c) = \frac{(1 - e^{A_e L})}{A_e L} \frac{2\sqrt{2\pi} Z_c}{L\alpha\omega_{0e}} \mathrm{Erf}\left(\frac{L\alpha\omega_{0e}}{4\sqrt{2} Z_c}\right). \tag{2.41}$$

Logo, conseguimos determinar a variação de intensidade no plano do detector $I(t)$ e portanto, obtivemos uma expressão númerica para descrever o efeito de lente térmica para o caso em que o raio do laser de excitação não pode ser considerado constante ao atravessar uma amostra.

CAPÍTULO 3

SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS

No capítulo anterior obtivemos uma expressão númerica que modela o efeito de lente térmica considerando a variação do raio do feixe de excitação ao atravessar a amostra. A partir de agora apresentaremos diversas simulações que foram feitas, a partir do software *Mathematica*, afim de verificar a validade do modelo.

3.1 Análise do limite superior das integrais da diferença de fase

Ao definirmos a diferença de fase na expressão (2.28), apresentamos uma expressão dada em termos de uma integral númerica, já que não foi possível obter uma expressão analítica que descrevesse o nosso problema na coordenada radial, ou seja, não foi possível resolver a transformada inversa de Hankel. Entretanto, na transformada de Hankel e na sua inversa, os limites da integral são de 0 a ∞, e isto pode ser um problema em simulações computacionais, uma vez que se exigiria computadores com *hardwares* mais potentes e mais tempo para realizar as simulações. Então, nosso primeiro estudo foi destinado a verificar o quão grande o limite superior deveria ser para que o resultado da integral convergisse para o valor em que o limite superior era ∞.

A tabela (3.1) apresenta os valores dos parâmetros que foram utilizados juntos com a expressão (2.28) para, como já dito anteriormente, verificar a convergência da integral.

Tabela 3.1: Parâmetros utilizados para verificar a convergência da integral na expressão (2.28).

g	$t(s)$	θ	$D(m/s^2)$	m	V	$\omega_{0e}(\mu m)$	$z_c(mm)$	$L(mm)$
1	0.5	-0.2	1.46×10^{-7}	160	0.32	10	0.6	10

A figura (3.1) mostra o gráfico da diferença de fase LAM em função de ξ. Aqui ξ é o valor do limite superior da integral.

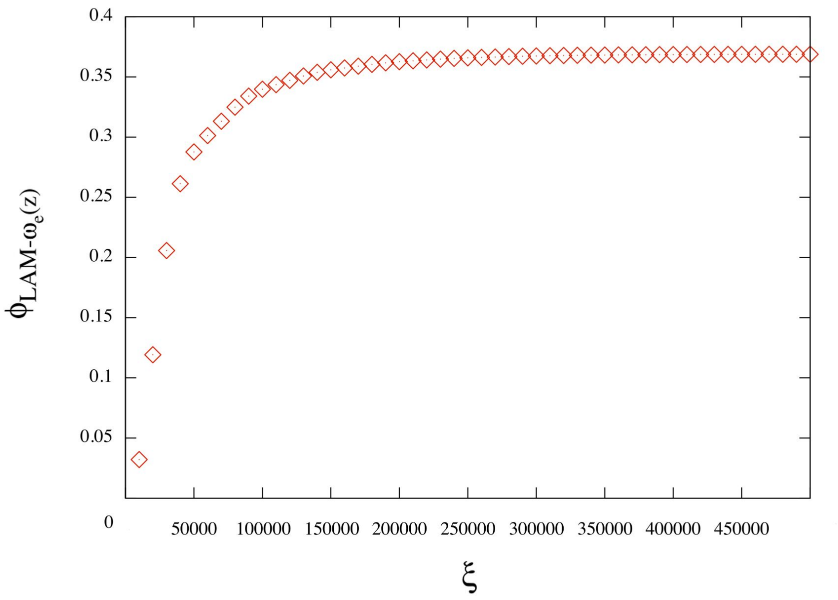


Figura 3.1: Análise da convergência da integral em (2.28) por meio do parâmetro ξ - a partir de aproximadamente 150.000 a integral já apresenta valores muito próximos de quando o limite superior é trocado por ∞.

Podemos ver que a partir de aproximadamente 150.000 a integral já apresenta valores muito próximos de quando o limite superior é trocado por ∞ e que para valores aproximadamente próximos de 500.000 a integral já convergiu para seu valor original. Portanto, se utilizarmos valores próximos de 500.000 como limite superior em nossa integral, obteremos resultados iguais à utilizar ∞ como limite superior, e ainda, esta mudança reduz consideravelmente o tempo de performance das simulações.

3.2 Análise da influência da razão z_c/L para o sinal de LT

Vamos agora analisar a influência que o parâmetro z_c/L desempenha no sinal de LT nos modelo propostos. Este parâmetro está diretamente relacionado com o tamanho do raio do feixe de laser de excitação e por isso nos diz se o raio está demasiadamente focado ou não em relação a espessura da amostra. A tabela (3.2) apresenta o valor dos parâmetros que foram utilizados nesta etapa do estudo.

Tabela 3.2: Parâmetros utilizados para estudar as influências de z_c/L no sinal de lente térmica.

$t(s)$	θ	$D(m/s^2)$	m	V	$z_c(m)$	$L(mm)$
0.2	-0.2	1.46×10^{-7}	$\left(\frac{130}{\omega_{0e}}\right)^2$	0.32	$\frac{\pi\omega_{0e}^2}{532\times10^{-9}}$	10

Primeiramente analisamos os modelos BLM no caso em que o raio é considerado constante na amostra (ω_{0e}) e quando consideramos que o raio varia ao atravessá-la ($\omega_e(z)$). A figura (3.2) apresenta o resultado de nossas simulações. Visualmente podemos verificar que os dois modelos possuem comportamento bem distintos quando a razão z_c/L é pequena e que conforme o valor deste parâmetro aumenta, a diferença entre estes modelos vai ficando cada vez menor até que ambos os modelos descrevem de forma igual o sinal de lente térmica. A mesma análise foi feita para o caso LAM, como pode ser visto na figura (3.3). Mais uma vez vemos uma distinção entre os modelos só é vista para z_c/L pequeno.

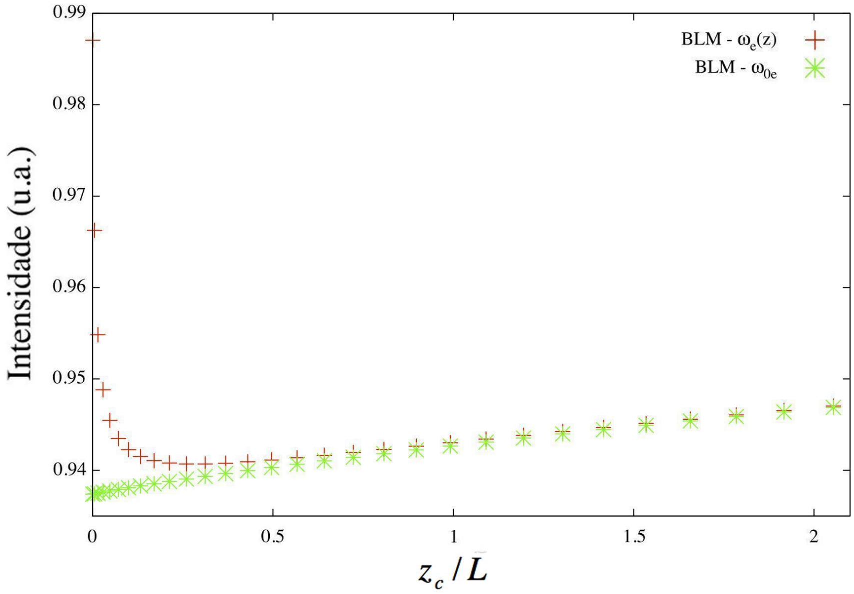


Figura 3.2: Simulação do sinal de LT para o modelo BLM ω_{0e} e $\omega_e(z)$ em função de z_c/L - os dois modelos possuem comportamento bem distintos quando a razão z_c/L é pequena.

Por último verificamos a válidade da aproximação feita na expressão (2.41) comparamos o sinal de lente térmica para o modelo BLM completo e o aproximado. A figura (3.4) apresenta o resultado de nossas simulações. Os resultados do modelo completo e do modelo aproximado concordam de maneira satisfatória e nos ajudam a validar a expressão (2.41) que foi inicialmente apresentada *ad hoc*.

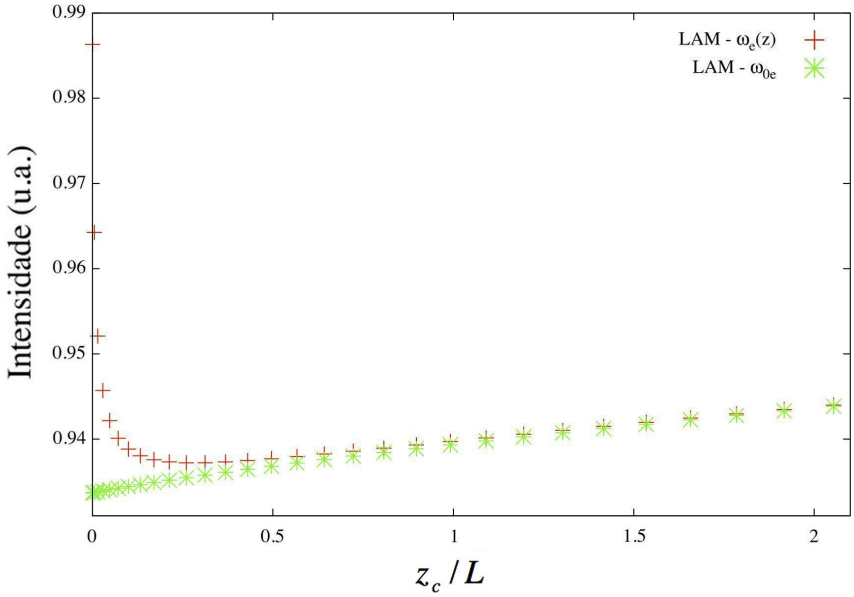


Figura 3.3: Simulação do sinal de LT para o modelo LAM ω_{0e} e $\omega_e(z)$ em função de z_c/L - de maneira análoga ao caso BLM o mesmo comportamento foi verificado.

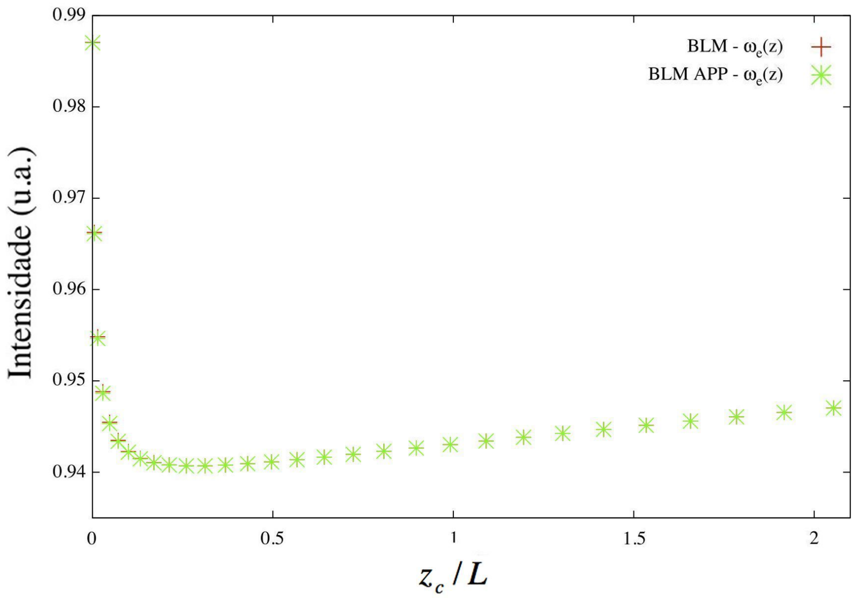


Figura 3.4: Simulação do sinal de LT para o modelo BLM completo e aproximado em função de z_c/L - os resultados do modelo completo e do modelo aproximado concordam de maneira satisfatória.

3.3 Análise da influência do coeficiente de absorção óptico para o sinal de LT

Outro estudo feito por meio de simulações foi a análise do comportamento do sinal de LT em relação ao coeficiente de absorção da amostra. Novamente utilizamos os parâmetros listados na tabela (3.3) para realizar as simulações.

Tabela 3.3: Parâmetros utilizados para estudar as influências de A_e no sinal de lente térmica.

$t(s)$	θ	$D(m/s^2)$	m	V	$z_c(mm)$	$L(mm)$
0.2	-0.2	1.46×10^{-7}	160	0.32	0.6	10

Assim como no modelo de ω_{0e}, o caso de baixa absorção óptico não se mostra sensível a variação do coeficiente de absorção, o que já era esperado, já que o modelo não é dependente deste parâmetro. Na figura (3.5), podemos ver os comportamentos distintos do modelo BLM e LAM, como já especificado o modelo LAM para $\omega_e(z)$ deve ser utilizado apenas para amostras com pequeno coeficiente de absorção óptico.

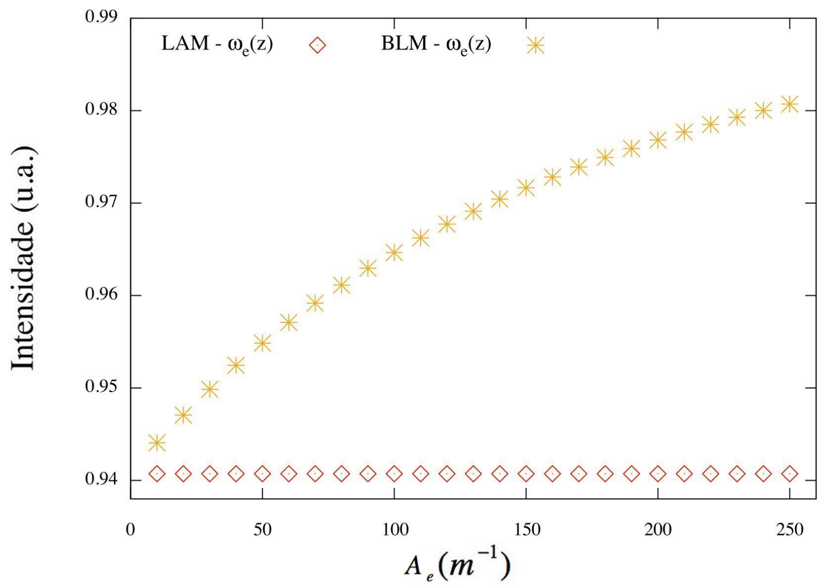


Figura 3.5: Simulação do sinal de LT para o modelo BLM e LAM para $\omega_e(z)$ em função de A_e - o caso LAM não se mostra sensível a variação do coeficiente de absorção e deve ser utilizado apenas para amostras com pequeno coeficiente de absorção óptico.

Na figura (3.6), vemos que novamente o modelo BLM completo concordou significativamente bem com o modelo aproximado, mostrando uma pequena diferença apenas para coeficientes de absorção mais altos.

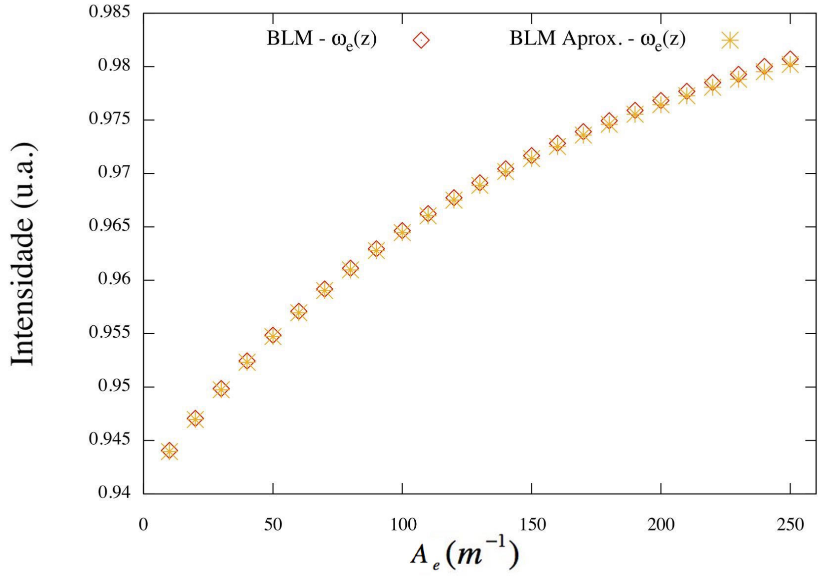


Figura 3.6: Simulação do sinal de LT para o modelo BLM completo e aproximado em função de A_e - os resultados do modelo completo e do modelo aproximado novamente concordam de maneira satisfatória.

3.4 Erro induzido na análise de dados experimentais

Nesta seção nosso objetivo foi identificar o erro induzido na obtenção dos parâmetros físicos de dada amostra, obtidos do ajuste de dados experimentais, quando assumimos o raio do feixe de excitação constante. Os parâmetros utilizados nestas simulações são apresentados na tabela (3.4).

Tabela 3.4: Parâmetros utilizados para estudar o erro induzido no sinal de lente térmica quando consideramos o raio do feixe de excitação constante.

θ	$D(m/s^2)$	m	V	$z_c(mm)$	$L(mm)$
-0.2	1.46×10^{-7}	$\left(\frac{126.5\times10^{-6}}{\omega_{0e}}\right)^2$	0.32	$\frac{\pi(\omega_{0e})^2}{532\times10^{-9}}$	10

A partir dos transientes simulados com o modelo LAM de $\omega_e(z)$, utilizamos o modelo LAM de ω_{0e} para ajustar as curvas e analisar como os ajustes concordariam com os parâmetros físicos estipulados. As figuras em (3.7) apresentam dois transientes estudados desta forma. Na figura (3.7) temos uma situação em que o raio está muito focado na amostra, e vemos que o modelo de ω_{0e} não ajusta os parâmetros físicos D e θ de maneira correta (apesar de visualmente o ajuste ser bom), e outra situação em que o raio da amostra é bem maior do que no primeiro e o modelo de ω_{0e} ajusta os dados de forma satisfatória.

Repetindo este procedimento para diversos tamanhos de ω_{0e}, determinamos o comportamento do parâmetro θ em função da razão z_c/L. Quanto menor for a razão z_c/L, mais di-

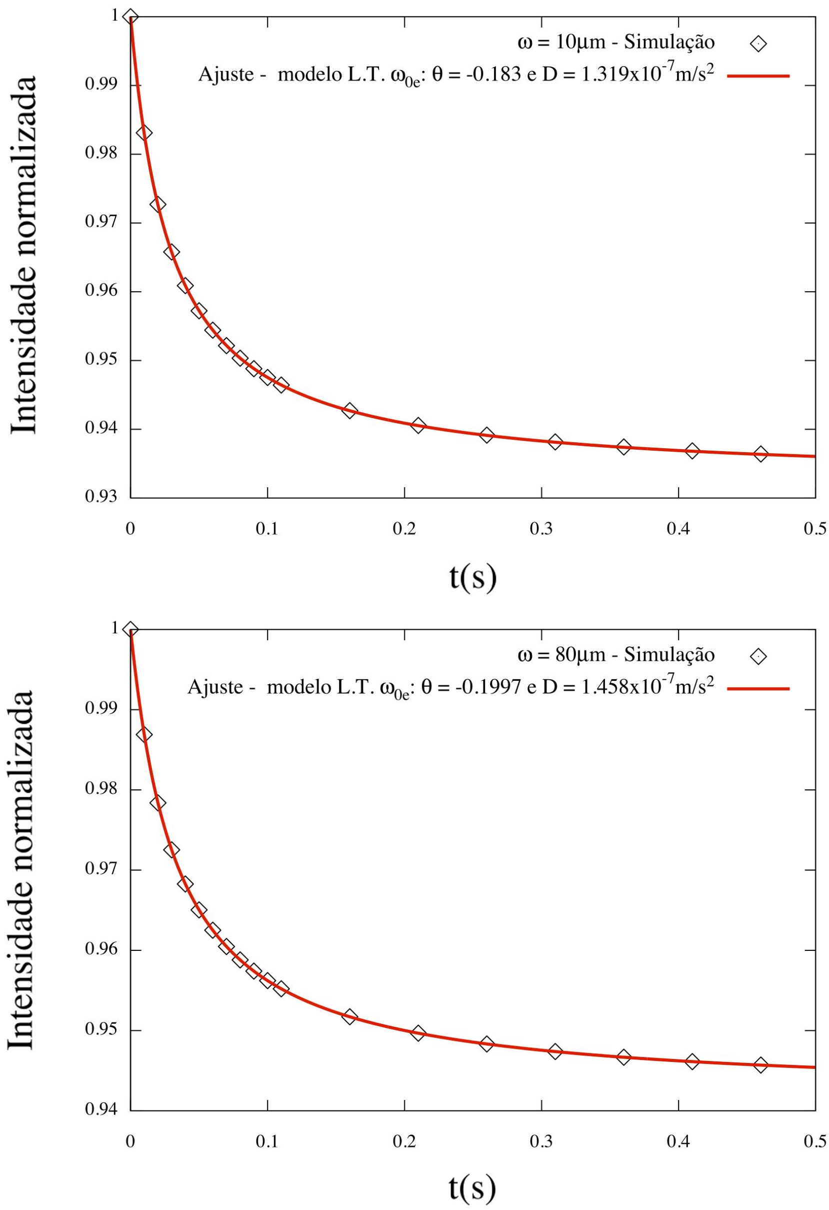


Figura 3.7: Transiente simulado com o modelo LAM $\omega_e(z)$ e ajustado com o modelo LAM ω_{0e} ($\omega_{0e} = 10\mu m$ ou $z_c/L = 0.059$ e $\omega_{0e} = 80\mu m$ ou $z_c/L = 3.78$, respectivamente) - quando a razão z_c/L é pequena o modelo de ω_{0e} não ajusta os parâmetros físicos D e θ de maneira correta (apesar de visualmente o ajuste ser bom). Entretanto, quando a razão se torna grande, o modelo de raio constante pode ser utilizado novamente.

vergência entre o valor teórico e o ajustado existe, se considerarmos o modelo ω_{0e}. Quando $z_c \approx L/10$, utilizar este modelo poderia acarretar erros da ordem de 9% para o valor deste parâmetro, como pode ser visto ainda na figura (3.8), na qual apresentamos a diferença percentual de θ em função de z_c/L.

O mesmo comportamento é observado para a difusividade térmica D. Ajustes utilizando o modelo de ω_{0e} também resultam em erros da ordem de 9% quando $z_c \approx L/10$. Portanto, quando a razão z_c/L é muito pequena, o modelo de ω_{0e} deixa de ser válido, pois não considera a variação do feixe ao atravessar a amostra. Neste caso devemos empregar o modelo de $\omega_e(z)$.

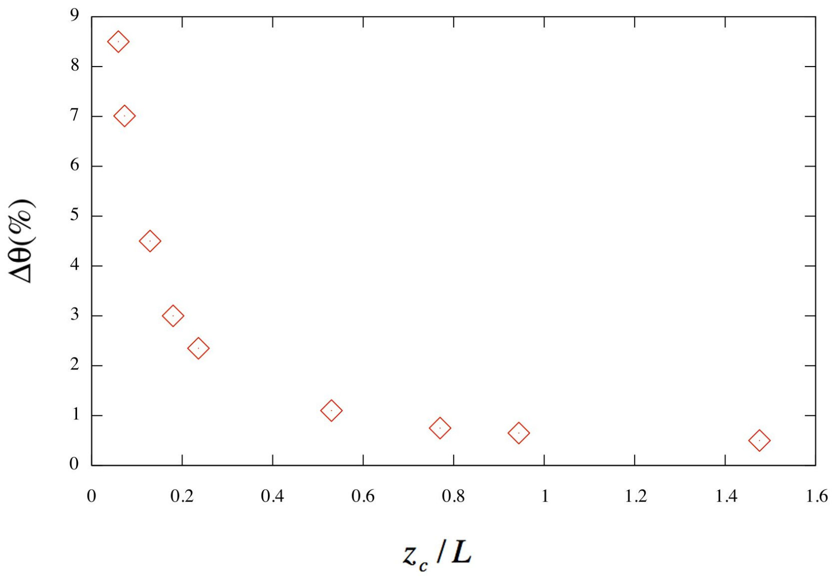


Figura 3.8: Comportamento da diferença percentual de θ em função de z_c/L - utilizar este modelo quando $z_c \approx L/10$ pode acarretar erros da ordem de 9% para θ.

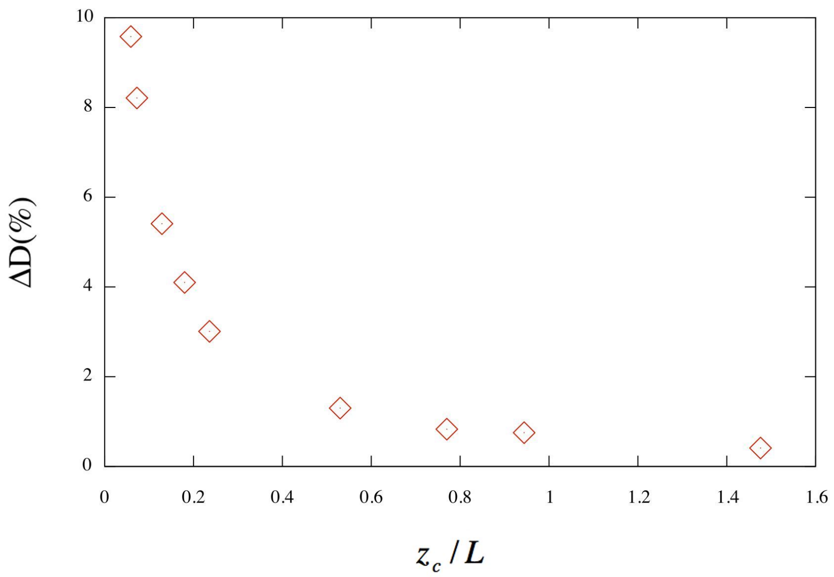


Figura 3.9: Comportamento da diferença percentual da difusividade D em função de z_c/L - ajustes utilizando o modelo de ω_{0e} também resultam em erros da ordem de 9% quando $z_c \approx L/10$.

Notemos que quando $z_c \approx L$ o erro induzido em assumir que o raio do feixe de excitação é constante é da ordem de 1%, ou seja, muito menor que os erros intrínsicos da parte experimental. Este é um resultado importante pois valída a maioria dos trabalhos publicados que utiliza a técnica de LT para caracterização de materiais, visto que, em geral, nas montagens experimentais $z_c > L$.

CAPÍTULO 4

ANÁLISE EXPERIMENTAL DO MODELO DE LT

Neste capítulo abordaremos o estudo feito experimentalmente para validar o modelo de LT para $\omega_e(z)$. Aqui descreveremos como foram realizadas diferentes montagens que pudessem ser utilizadas para obter dados experimentais em condições em que o modelo $\omega_e(z)$ precisava ser empregado e em condições nas quais o modelo deixava de ser necessário. Também apresentaremos as comparações que foram feitas entre a parte experimental e as simulações que foram apresentadas no capítulo anterior. A análise proposta aqui é de grande valia para a validação do modelo, uma vez que ela se torna mais um "pilar"que sustenta a teoria proposta no capítulo dois.

4.1 A montagem de LT

A montagem experimental foi feita na configuração de modo descasado e feixes colineares, conforme ilustrado na figura (4.1). Foram utilizados dois lasers de onda contínua (CW) no modo TEM_{00}, um com comprimento de onda $\lambda_e \approx 532$nm, que foi utilizado como laser de excitação e outro com comprimento de onda de $\lambda_p \approx 633$nm, que foi utilizado como laser de prova.

Vamos primeiro analisar os elementos presentes no caminho óptico percorrido pelo laser de excitação. A primeira lente (L1) foi utilizada afim de que o raio do feixe de excitação fosse minimizado na posição do *shutter*, desta forma o feixe seria interrompido o mais rápido possível. A segunda lente (L2) foi posicionada de tal forma a deixar o feixe colimado ao atravessá-la. Por fim, uma terceira lente (L3) foi utilizada para que o raio do feixe de excitação fosse mínimo na posição da amostra (A). Afim de obtermos uma montagem colinear, utilizamos um espelho dicróico (ED1) que refletia o laser de excitação para a região da amostra e outro espelho igual (ED2) para refleti-lo para o primeiro detector (Det1), que era utilizado como *trigger*[1].

[1] *Trigger* é uma palavra inglesa que neste contexto se refere ao detector utilizado como gatilho para o osciloscópio

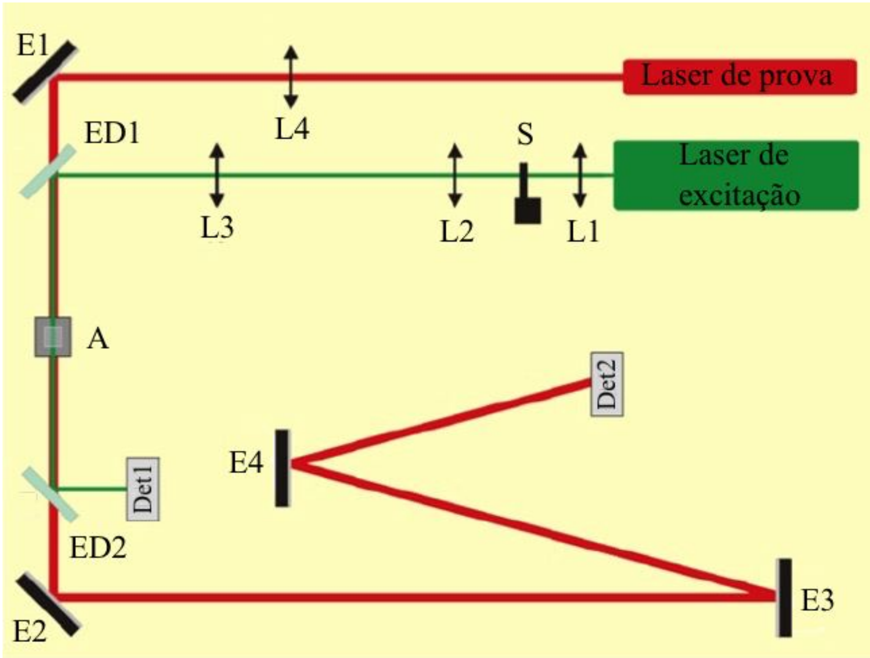


Figura 4.1: Ilustração da montagem de LT no modo descasado e colinear.

Tratando agora dos elementos ópticos presentes no caminho do laser de prova, utilizamos uma lente (L4) para que o raio do feixe fosse mínimo em Z_0 (posição antes da amostra) e utilizamos um espelho (E1) para refletir o laser para a posição da amostra. Outros espelhos foram utilizados (que aqui são representados pelos espelhos E2-E4) com o intuito de realizar a propagação do feixe até o plano distante do segundo detector (Det2). Este detector estava conectado a um osciloscópio que fazia a captura dos dados e o qual estava conectado a um computador que utilizamos para fazer a aquisição dos transientes. A figura (4.2) apresenta uma imagem real da montagem feita.

Em nosso experimento precisávamos variar o tamanho do raio do feixe de excitação (o que é equivalente a variar o parâmetro z_c) para estudar a condições para as quais o modelo de $\omega_e(z)$ deveria ser empregado e para as quais o modelo de ω_{0e} era suficiente. Para isto utilizamos três lentes com distâncias focais diferentes (7.5cm,10cm e 25cm) na posição da lente L3 afim de que o raio do feixe de excitação na cintura deste laser variasse, entretanto, sempre a reposicionamos afim de que o raio do laser de prova não variasse na posição da amostra.

Como o nosso trabalho foi voltado para estudar as influências de um parâmetro geométrico relacionado com a montagem de LT, decidimos empregar a água purificada (milli-q) como nossa amostra padrão. Utilizamos uma cubeta de quartzo com espessura de 1cm fixada em um forno resistivo monitorado por um controlador LakeShore modelo 331 com o objetivo de que a temperatura permanecesse fixa em 25 °C durante as medidas.

iniciar a gravação dos dados a partir de um valor de itensidade estipulado que o atinge.

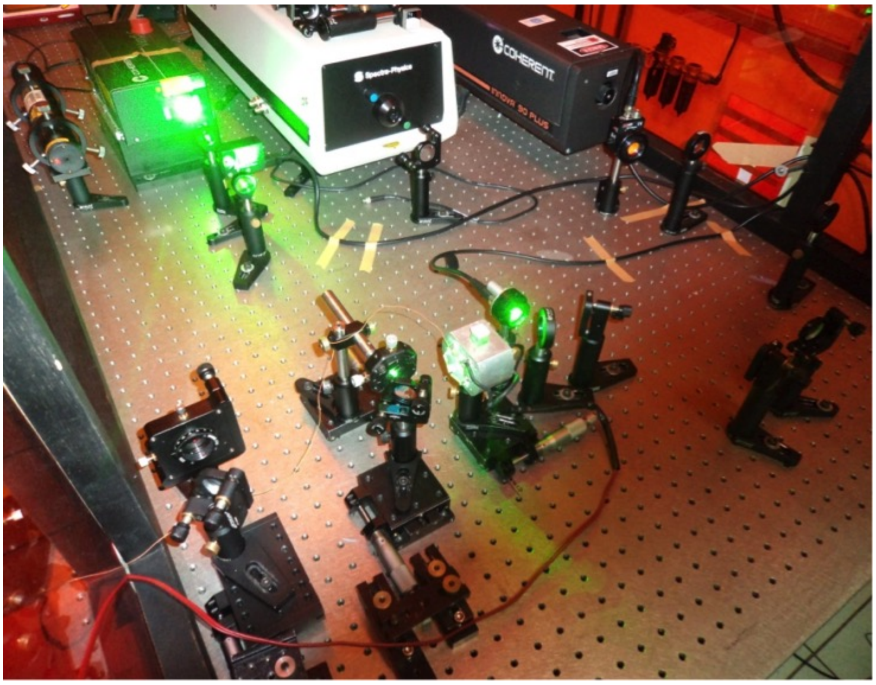


Figura 4.2: Imagem real da montagem de LT no modo descasado e colinear.

4.2 Resultados e discussões

Os parâmetros relacionados a primeira montagem, na qual utilizamos a lente com distância focal de 7.5cm são apresentados na tabela (4.1).

Tabela 4.1: Parâmetros experimentais referentes a primeira montagem (lente de 7.5cm).

m	V	$\omega_{0e}(\mu m)$	$Z_c(mm)$
130	0.322	11.1	0.72

Na figura (4.3), vemos o transiente LT ajustado a partir do modelo de ω_{0e} e $\omega_e(z)$. Visualmente não é possível distinguir qual modelo é mais condizente com as condições experimentais e qual deve ser empregado. Entretando os parâmetros físicos são propriedades intrínsicas da amostra e não devem variar de acordo com o modelo empregado.

A tabela (4.2) apresenta os resultados obtidos para os parâmetros θ e D em cada modelo empregado. Uma comparação entre os resultados obtidos nos fornece que a diferença percentual entre os modelos é de aproximadamente 7% para o parâmetro θ e aproximadamente 8% para a difusividade D.

Tabela 4.2: Parâmetros físicos obtidos com a primeira montagem (lente de 7.5cm).

Mod	θ	$D(m/s^2)$
ω_{0e}	-0.133	1.33×10^{-7}
$\omega_e(z)$	-0.144	1.445×10^{-7}

Inicialmente concluímos a partir deste primeiro resultado que em situações em que o raio de

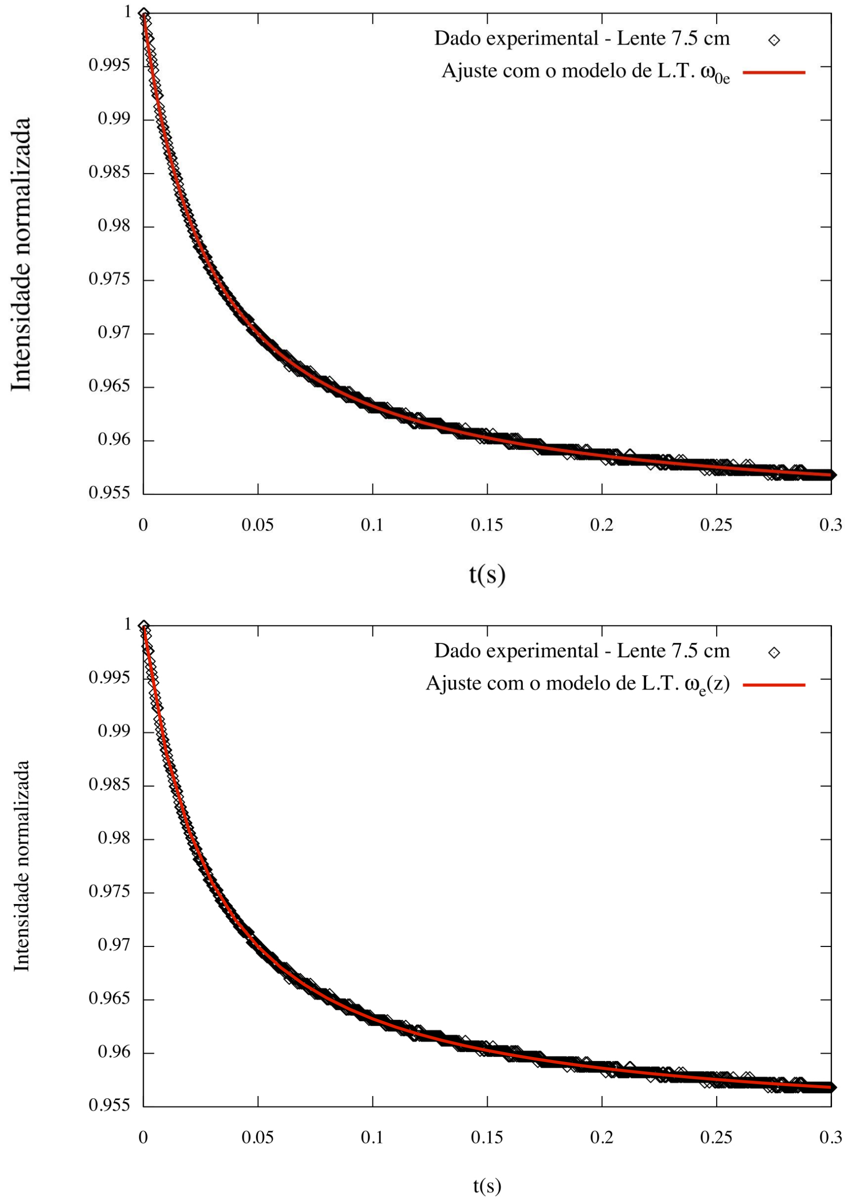


Figura 4.3: Sinal de LT obtido para uma amostra de água purificada com a primeira montagem - visualmente não é possível distinguir qual modelo é mais condizente com as condições experimentais e qual deve ser empregado.

excitação está muito focalizado o modelo de ω_{0e} não descreve de maneira correta os parâmetros físicos da amostra analisada.

Em seguida, utilizamos a lente com distância focal de 10cm, os parâmetros relacionados a esta montagem são apresentado na tabela (4.3).

Tabela 4.3: Parâmetros experimentais referentes a segunda montagem (lente de 10cm).

m	V	$\omega_{0e}(\mu m)$	$Z_c(mm)$
52.3	0.322	17.5	1.8

Mais uma vez temos que os transientes obtidos e ajustados pelos dois modelos não apresentam distinção visível, como pode ser observado na figura (4.4).

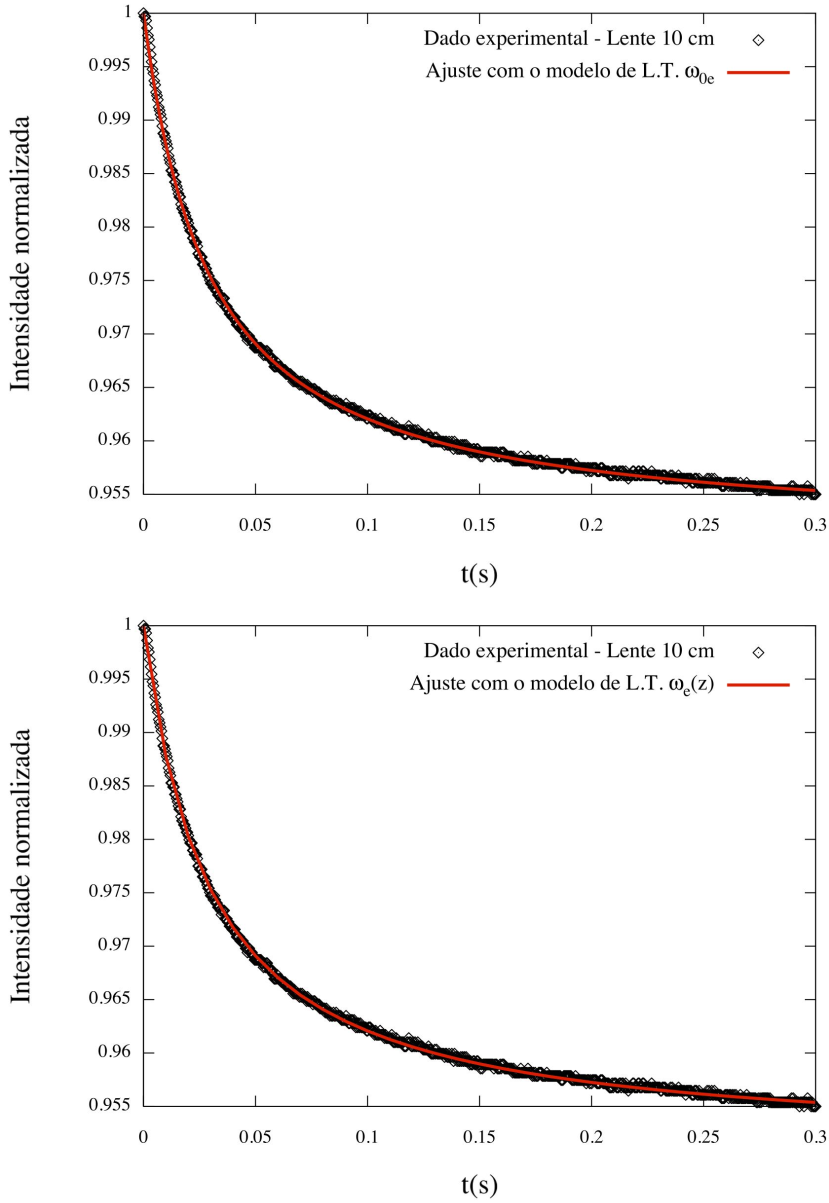


Figura 4.4: Sinal de LT obtido para uma amostra de água purificada com a segunda montagem.

Contudo, como podemos ver na tabela (4.4), novamente os parâmetros físicos são melhores ajustados quando utilizamos o modelo de $\omega_e(z)$. Porém, percebemos que conforme z_c cresce a diferença percentual entre os modelos cai. Neste caso para θ a diferença foi de aproximadamente 3.5% e para D de aproximadamente 3.6%.

Tabela 4.4: Parâmetros físicos obtidos com a segunda montagem (lente de 10cm).

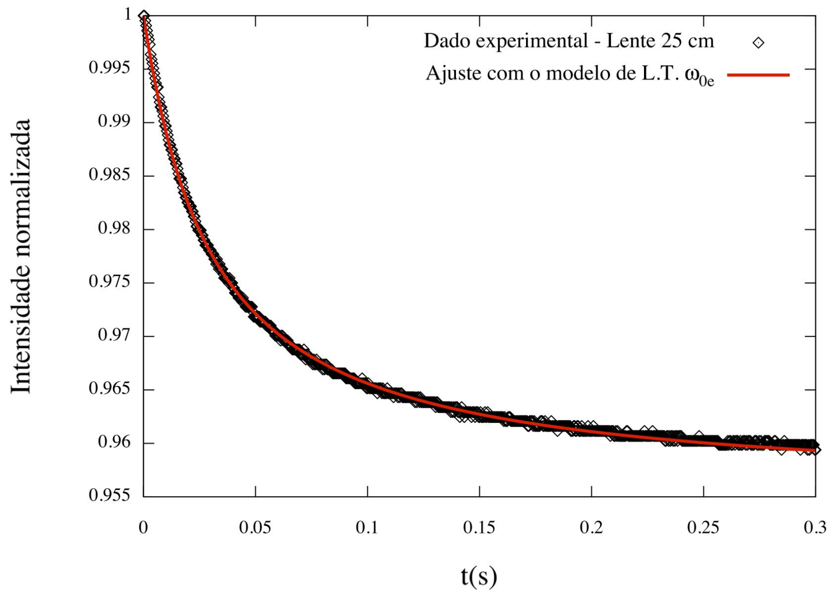
Mod	θ	$D(m/s^2)$
ω_{0e}	-0.138	1.33×10^{-7}
$\omega_e(z)$	-0.143	1.38×10^{-7}

Por último, utilizamos uma lente com distância focal de 25cm. Os parâmetros experimentais desta montagem estão apresentados na tabela (4.5).

Tabela 4.5: Parâmetros experimentais referentes a terceira montagem (lente de 25cm).

m	V	$\omega_{0e}(\mu m)$	$Z_c(mm)$
12.2	0.322	36.2	7.73

Na figura (4.5), apresentamos os transientes obtidos e ajustados com os dois modelos.



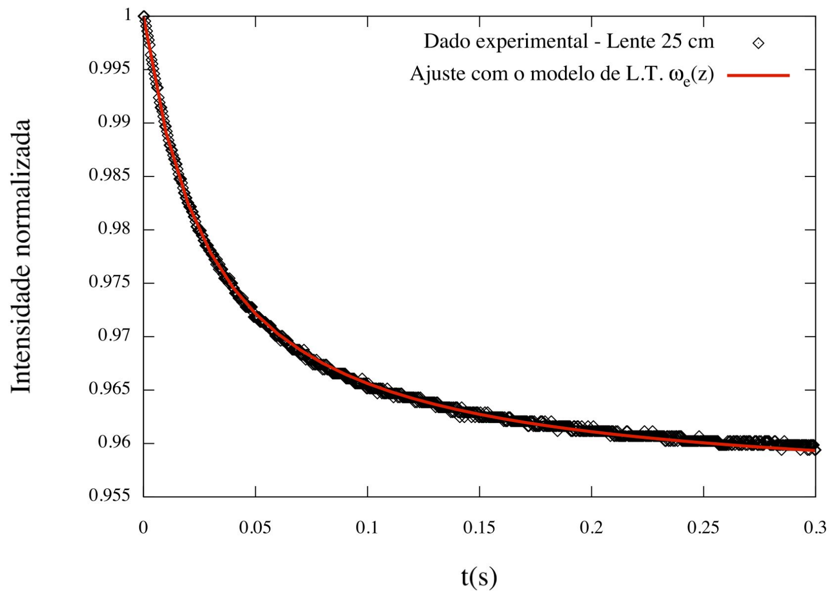


Figura 4.5: Sinal de LT obtido para uma amostra de água purificada com a terceira montagem.

Nesta última montagem a diferença entre os ajustes com cada modelo foi muito pequena, como pode ser visto na tabela (4.6). Neste caso, a diferença percentual dos parâmetros físicos foi de aproximadamente 0.6%.

Tabela 4.6: Parâmetros físicos obtidos com a terceira montagem (lente de 25cm).

Mod	θ	$D(m/s^2)$
ω_{0e}	-0.1329	1.337×10^{-7}
$\omega_e(z)$	-0.1338	1.346×10^{-7}

Por fim, comparamos os resultados experimentais obtidos com as simulações feitas no capítulo anterior. Na figura (4.6) apresentamos a comparação entre a simulação e os resultdos experimentais para diferença percentual do parâmetro θ em função da razão Z_c/L.

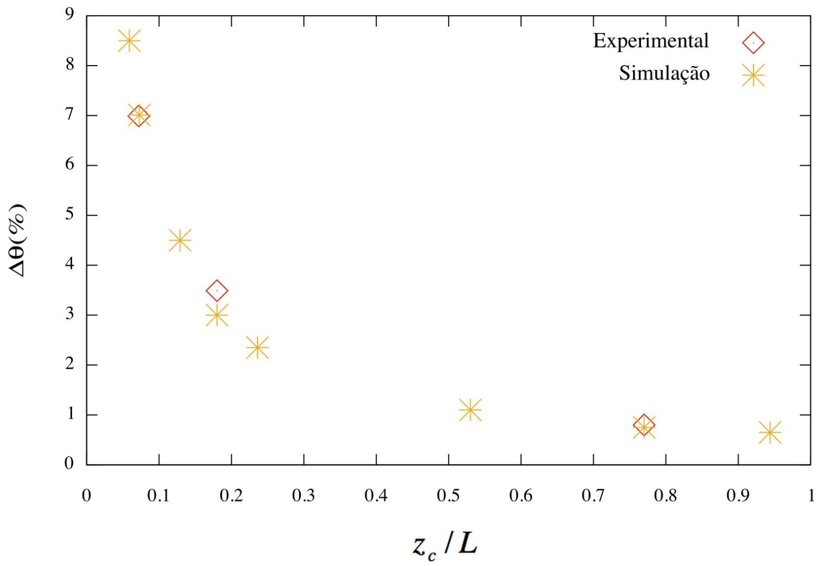


Figura 4.6: Comparação entre a diferença percentual de θ simulada e obtida experimentalmente.

Vemos que os resultados experimentais estão condizentes com o que já era esperado das simulações. O mesmo foi observado para o parâmetro D, na figura (4.7) apresentamos a comparação feita entre os valores obtidos experimentalmente e por meio das simulações e mais uma vez obtivemos a concordância entre a parte experimental e as simulações.

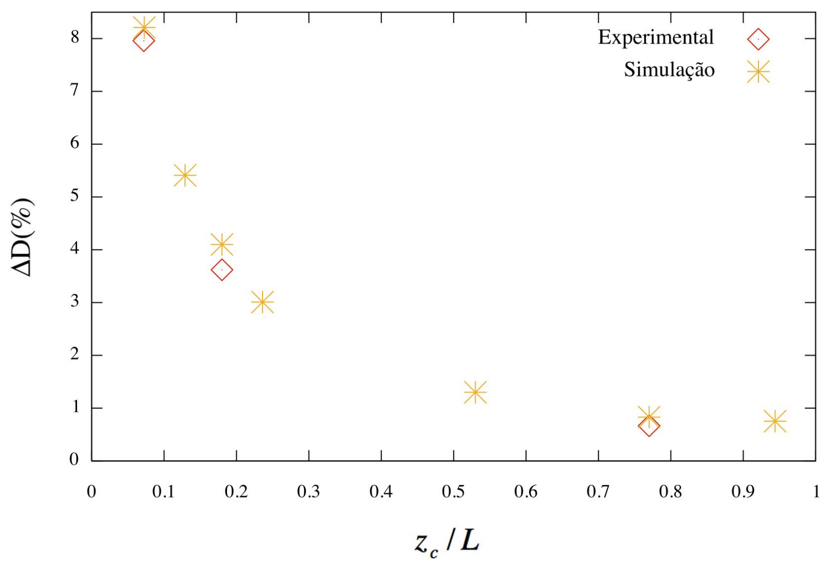


Figura 4.7: Comparação entre a diferença percentual de D simulada e obtida experimentalmente.

As figuras (4.6) e (4.7) também nos ajudam a concluir que conforme a razão z_c/L diminui, maior é o erro acarretado em considerar um modelo com ω_e constante no interior da amostra. Portanto, em situações em que z_c é muito pequeno comparado à espessura da amostra, devemos empregar as condições presentes no modelo de $\omega_e(z)$ para uma melhor descrição física das propriedades da amostra analisada.

Apesar da excelente concordância entre o resultado experimental e as simulações numéricas quando analisamos as diferenças $\Delta\theta$ e ΔD, obtidas do ajuste experimental com os modelos de $\omega_e(z)$ e ω_{0e}, ao observar os valores absolutos dos parâmetros θ e D, obtidos nos três arranjos experimentais, percebemos uma certa discrepância do que esperávamos obter.

Note na tabela (4.2) que o valor obtido para a difusividade térmica utilizando o modelo $\omega_e(z)$ esta próximo do valor conhecido para a água, entretanto, o valor obtido pelo ajuste ω_{0e} esta ligeiramente abaixo. Em adição, os ajustes mostrados na figura (4.3) mostram uma perfeita concordância entre a teoria e o dado experimental.

Esperávamos que esse mesmo comportamento seria observado para os outros arranjos. No entanto, se observármos os dados das tabelas (4.4) e (4.6), notamos que o valor da difusividade se manteve aproximadamente constante no caso do ajuste com o modelo ω_{0e}, apesar do valor abaixo e conhecido da água. Os valores obtidos para a D pelo ajuste com o modelo $\omega_e(z)$ foram variando de forma que ΔD foi diminuindo com o aumento de z_c, como esperado. Contudo, se observarmos os ajustes mostrados na figura (4.5), notamos que já não há uma concordância tão boa entre o dado experimental e a curva teórica. Esta falta de capacidade do modelo de descrever o dado experimental é a provável explicação para a discrepância nos valores absolutos de D. Esse problema pode estar associado com algum efeito adicional não considerado no modelo, por exemplo, o efeito de acoplamento térmico entre o fluído e as paredes da cubeta, ou seja, o calor transferido para a cubeta pode estar induzindo uma pequena variação na dinâmica do transiente. Como o valor da difusividade é muito sensível a isto, essa pode ser uma das razões para a discrepância. Em adição, como para cada configuração modificações foram feitas no arranjo experimental, algum erro induzido pode ter contribuído.

No entanto, como os ajustes para uma dada configuração foram feitos com o mesmo dado experimental para ambos os modelos, esses efeitos adicionais não afetam as conclusões do trabalho, pois a diferença ΔD apresenta excelente concordância com as previsões teóricas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho estudamos brevemente a evolução da técnica de lente térmica. Apresentamos trabalhos de grandes contribuidores que tratavam de diferentes pontos importantes para a construção e desenvolvimento da técnica, desde sua descoberta até tempos mais atuais. Vimos que desde a sua descoberta a LT se tornou uma poderosa ferramenta para a descrição de propriedades termo-ópticas de uma grande quantidade de materiais, sejam eles líquidos ou sólidos, já que esta é uma técnica altamente sensível e precisa. Também vimos que diversos trabalhos buscaram aprimorar o modelo teórico que descreve este efeito, possibilitando uma aplicação cada vez mais abrangente, exemplos deste tipo de contribuição são a consideração do caminho óptico unificado e a consideração de acoplamento térmico que foram feitas por pesquisadores como Malacarne e Astrath no Centro de Investigação da Luz-Matéria, na Universidade Estadual de Maringá. Entretanto, por mais abrangente que fosse, todos os modelos que surgiram ao longo dos anos sempre partiam do pressuposto de que o raio do feixe de laser não variava ao atravessar a amostra, uma situação que pode ser facilmente obtida experimentalmente.

Afim de verificar a validade de considerarmos a condição citada anteriormente, desenvolvemos aqui um modelo para o modo descasado que considera uma dependência azimutal no raio do feixe de excitação. A partir do gradiente de temperatura e determinando a diferença de fase e a amplitude complexa do campo elétrico do laser de prova no centro do plano distante do detector, obtivemos uma expressão para a variação de intensidade, dada em termos de uma integral numérica, que descreve o sinal de lente térmica que *a priori* não emprega a consideração de raio constante. No capítulo dois apresentamos todo este desenvolvimento teórico, no qual apresentamos dois regimes: o da lei de Beer e o de baixa absorção óptica. Verificamos que ao aplicar o limite de baixa absorção o modelo BLM se resumia ao modelo LAM. Em analogia direta ao modelo de ω_{0e} com fluxo nulo, em que a diferença de fase BLM pode ser escrita de forma exata em termos da diferença de fase LAM, propusemos e validamos uma aproximação para o modelo de lei de Beer denominada de aproximação de "L" efetivo, definindo também para este modelo uma diferença de fase mais simples dada em termos da diferença de fase LAM.

A obtenção da expressão de intensidade nos permitiu realizar diversas simulações para verificar o nosso modelo. Apresentamos no capítulo três estudos feitos sobre o comportamento do modelo de $\omega_e(z)$ e ω_{0e} em função do raio do feixe de excitação e verificamos que existe uma distinção entre os modelos quando a razão z_c/L é muito pequena, ou seja, quando a distância confocal é muito menor do que a espessura da amostra. Também verificamos o comportamento do regime BLM e LAM perante o coeficiente de absorção óptico e analisamos a validade da aproximação de “L” efetivo por meio de comparações com simulações realizadas com o modelo BLM completo e aproximado. Outro estudo feito, foi o de verificar a eficiência ao utilizar o modelo de ω_{0e} em situações em que o raio de excitação estava muito focado, e concluímos que quanto mais focado o raio estiver, maior será o erro na determinação dos parâmetros físicos da amostra.

Por fim, apresentamos no capítulo quatro a descrição da montagem no modo descasado e colinear feita afim de verificar o modelo teórico. A performance experimental foi feita por meio de três montagens diferentes, cada uma utilizando uma lente com distância focal diferente, afim de variar o raio do feixe de excitação na posição da amostra. Todos os outros parâmetros da montagem foram fixados para que nenhum outro efeito estivesse associado com os resultados obtidos. A análise experimental permitiu que verificássemos a mesma diferença percentual entre os modelos ω_{0e} e $\omega_e(z)$ na determinação dos parâmetros θ e D que havíamos obtido por meio das simulações apresentadas no capítulo três, entretanto, em nossas predições esperávamos que ao aumentar o raio do feixe de excitação o valor da difusividade térmica obtido por meio do modelo de ω_{0e} tendesse ao valor teórico. Contúdo, ao observarmos as tabelas apresentadas no capítulo anterior, que trazem os resultados experimentais, vemos que em vez do valor da difusividade térmica variar para o modelo de raio constante, ela varia para o modelo de $\omega_e(z)$, ou seja, o valor determinado por este modelo tende ao valor determinado pelo modelo de ω_{0e}. Em parte, desconsiderar o acoplamento térmico entre as paredes da cubeta (feitas de quartzo) e a amostra fazem com que a determinação desses parâmetros físicos divirjam do seu valor correto, porém este problema inesperado pode estar relacionado também a outros fatores, um exemplo seria o erro oriundo da montagem do *setup* experimental. A nossa meta a partir deste trabalho será investigar os fatores que estão influenciando na descrição da dinâmica dos transientes afim de esclarer este problema em aberto em nossa análise experimental. Entretanto, este ponto não atrapalha nossa conclusão, pois independente da origem deste problema, o dado experimental foi o mesmo para os dois modelos, de tal forma que a determinação da diferença percentual das propriedades físicas não é afetada por ele.

Concluímos, por fim, que a consideração do raio constante ao atravessar a amostra é válida desde que o raio da amostra não esteja focado, do contrário o modelo $\omega_e(z)$ deve ser empregado para melhor descrever os parâmetros físicos da amostra. Uma forma de analisarmos se o raio está muito focado ou não é verificar o valor da razão z_c/L, vimos aqui que para valores maiores do que 0.5 o erro induzido nos parâmetros é menor do que 1%, e portanto o modelo de ω_{0e} pode ser empregado com segurança.

APÊNDICE A

ROTINAS DE SIMULAÇÃO E AJUSTE DO *MATHEMATICA*

Neste apêndice apresentaremos as rotinas que foram utilizadas para o desenvolvimento das simulações apresentadas no capítulo três e também as rotinas de ajuste dos dados experimentais apresentadas no capítulo quatro.

Na figura (A.1), estão apresentadas as função que constituem o modelo de LT para os casos de raio constante (ω_{0e}), para quando consideramos que o raio varia ($\omega_e(z)$) e considerando o modelo da lei de Beer e de baixa absorção óptica para os dois casos.

A rotina utilizada para analisar a convergência do valor da integral presente na diferença de fase do modelo $\omega_e(z)$ de baixa absorção é apresentada na figura (A.2). Os parâmetros entre aspas devem ser substituídos por nomes ou valores de acordo com o que é necessário para a simulação.

Na figura (A.3), apresentamos as rotinas que foram utilizadas no estudo do sinal de lente térmica em função da razão z_c/L.

Na figura (A.4), temos neste caso as rotinas para gerar e exportar os dados de sinal de lente térmica em função do coeficiente de absorção. Novamente os parâmetros que estão entre as aspas devem ser nomeados ou substituídos por seus valores para produzir a tabela.

Para analisar o erro induzido ao considerarmos o modelo ω_{0e} para diferentes valores de z_c/L, utilizamos as rotinas presentes na figura (A.5).

Na figura (A.6) apresentamos toda a rotina que foi utilizada para o tratamento dos dados experimentais e também para a realização de seus ajustes.

```
ϕLAMw0[g_, t_, θ_, d_, m_, V_, ω_, zc_, L_, β_] := θ ((ExpIntegralEi[-2 m g] - ExpIntegralEi[-(2 m g)/(1 + 8 d t/ω^2)] + Log[ω^2] - Log[8 d t + ω^2])/2)

ϕBLMw0[g_, t_, θ_, d_, m_, V_, ω_, zc_, L_, β_] := θ ((1 - e^(-L β))/(L β)) ((ExpIntegralEi[-2 m g] - ExpIntegralEi[-(2 m g)/(1 + 8 d t/ω^2)] + Log[ω^2] - Log[8 d t + ω^2])/2)

ϕLAMwz[g_, t_, θ_, d_, m_, V_, ω_, zc_, L_, β_] :=
 θ NIntegrate[(Sqrt[2 π] zc)/(L α ω) (2 Erf[(L α ω)/(4 Sqrt[2] zc)]) e^(-1/8 α^2 ω^2) (1 - e^(-d t α^2))/α^2 (BesselJ[0, α Sqrt[m g] ω] - 1) α, {α, 0, 500 000}, AccuracyGoal → 5]

ϕBLMwz[g_, t_, θ_, d_, m_, V_, ω_, zc_, L_, β_] :=
 θ NIntegrate[(Sqrt[2 π] zc)/(L α ω) e^(-(L β)/2 + (2 zc^2 β^2)/(α^2 ω^2)) (-Erf[(Sqrt[2] zc β)/(α ω) - (L α ω)/(4 Sqrt[2] zc)] + Erf[(Sqrt[2] zc β)/(α ω) + (L α ω)/(4 Sqrt[2] zc)]) e^(-1/8 α^2 ω^2) (1 - e^(-d t α^2))/α^2 (BesselJ[0, α Sqrt[m g] ω] - 1) α,
   {α, 0, 500 000}, AccuracyGoal → 8]

ULAMw0[t_, θ_, d_, m_, V_, ω_, zc_, L_, β_] := NIntegrate[Exp[-(1 + i V) g - i ϕLAMw0[g, t, θ, d, m, V, ω, zc, L, β]], {g, 0, 15}, AccuracyGoal → 5]
IntLAMw0[t_, θ_, d_, m_, V_, ω_, zc_, L_, β_] := (1 + V^2) Abs[ULAMw0[t, θ, d, m, V, ω, zc, L, β]]^2

UBLMw0[t_, θ_, d_, m_, V_, ω_, zc_, L_, β_] := NIntegrate[Exp[-(1 + i V) g - i ϕBLMw0[g, t, θ, d, m, V, ω, zc, L, β]], {g, 0, 15}, AccuracyGoal → 5]
IntBLMw0[t_, θ_, d_, m_, V_, ω_, zc_, L_, β_] := (1 + V^2) Abs[UBLMw0[t, θ, d, m, V, ω, zc, L, β]]^2

ULAMwz[t_, θ_, d_, m_, V_, ω_, zc_, L_, β_] := NIntegrate[Exp[-(1 + i V) g - i ϕLAMwz[g, t, θ, d, m, V, ω, zc, L, β]], {g, 0, 15}, AccuracyGoal → 5]
IntLAMwz[t_, θ_, d_, m_, V_, ω_, zc_, L_, β_] := (1 + V^2) Abs[ULAMwz[t, θ, d, m, V, ω, zc, L, β]]^2

UBLMwz[t_, θ_, d_, m_, V_, ω_, zc_, L_, β_] := NIntegrate[Exp[-(1 + i V) g - i ϕBLMwz[g, t, θ, d, m, V, ω, zc, L, β]], {g, 0, 15}, AccuracyGoal → 8]
IntBLMwz[t_, θ_, d_, m_, V_, ω_, zc_, L_, β_] := (1 + V^2) Abs[UBLMwz[t, θ, d, m, V, ω, zc, L, β]]^2

ϕBLMwzApprox[g_, t_, θ_, d_, m_, V_, ω_, zc_, L_, β_] :=
 θ NIntegrate[(1 - e^(-L β))/(L β) (Sqrt[2 π] zc)/(L α ω) (2 Erf[(L α ω)/(4 Sqrt[2] zc)]) e^(-1/8 α^2 ω^2) (1 - e^(-d t α^2))/α^2 (BesselJ[0, α Sqrt[m g] ω] - 1) α, {α, 0, 500000}]
UBLMwzApprox[t_, θ_, d_, m_, V_, ω_, zc_, L_, β_] :=
 NIntegrate[Exp[-(1 + i V) g - i ϕBLMwzApprox[g, t, θ, d, m, V, ω, zc, L, β]], {g, 0, 15}, AccuracyGoal → 8]
IntBLMwzApprox[t_, θ_, d_, m_, V_, ω_, zc_, L_, β_] := (1 + V^2) Abs[UBLMwzApprox[t, θ, d, m, V, ω, zc, L, β]]^2
```

Figura A.1: Funções definidas no *Mathematica* que constituem os modelos de LT trabalhos nos capítulos deste trabalhados.

```
ϕLAMwzalpha[g_, t_, θ_, d_, m_, V_, ω_, zc_, L_, β_, ξ_] :=
 θ NIntegrate[(Sqrt[2 π] zc)/(L α ω) (2 Erf[(L α ω)/(4 Sqrt[2] zc)]) e^(-1/8 α^2 ω^2) (1 - e^(-d t α^2))/α^2 (BesselJ[0, α Sqrt[m g] ω] - 1) α, {α, 0, ξ}, AccuracyGoal → 5]

"Nome da tabela" = Table[{ξ, ϕLAMwzalpha["g", "t", "θ", "D", "m", "V", "ω", "zc", "L", "β", ξ]}, {ξ, "limite inferior", "limite superior", "passo"}];

Export["Diretório para onde será exportada a tabela/Nome da tabela", "Nome da tabela"];
```

Figura A.2: Rotina para gerar e exportar dados da diferença de fase em função de ξ.

```
"Nome da tabela" = Table[{(π ω^2/"λe")/"L", IntLAMw0["t", "θ" , "D", ("ω1p"/ω)^2, "V", ω, "zc", "L", "β"]}, {ω, "limite inferior", "limite superior", "passo"}]

Export["Diretório para onde será exportada a tabela/Nome da tabela", "Nome da tabela"];

"Nome da tabela" = Table[{(π ω^2/"λe")/"L", IntBLMw0["t", "θ" , "D", ("ω1p"/ω)^2, "V", ω, "zc", "L", "β"]}, {ω, "limite inferior", "limite superior", "passo"}]

Export["Diretório para onde será exportada a tabela/Nome da tabela", "Nome da tabela"];

"Nome da tabela" = Table[{(π ω^2/"λe")/"L", IntLAMwz["t", "θ" , "D", ("ω1p"/ω)^2, "V", ω, "zc", "L", "β"]}, {ω, "limite inferior", "limite superior", "passo"}]

Export["Diretório para onde será exportada a tabela/Nome da tabela", "Nome da tabela"];

"Nome da tabela" = Table[{(π ω^2/"λe")/"L", IntBLMwz["t", "θ" , "D", ("ω1p"/ω)^2, "V", ω, "zc", "L", "β"]}, {ω, "limite inferior", "limite superior", "passo"}]

Export["Diretório para onde será exportada a tabela/Nome da tabela", "Nome da tabela"];

"Nome da tabela" = Table[{(π ω^2/"λe")/"L", IntBLMwzApprox["t", "θ" , "D", ("ω1p"/ω)^2, "V", ω, "zc", "L", "β"]},
  {ω, "limite inferior", "limite superior", "passo"}]

Export["Diretório para onde será exportada a tabela/Nome da tabela", "Nome da tabela"];
```

Figura A.3: Rotina para gerar e exportar dados de sinal de lente térmica em função de z_c/L.

```
"Nome da tabela" = Table[{β, IntLAMw0["t", "θ"  , "D", "m", "V", "ω", "z_c", "L", β]}, {β, "limite inferior", "limite superior", "passo"}]
Export["Diretório para onde será exportada a tabela/Nome da tabela", "Nome da tabela"];
"Nome da tabela" = Table[{β, IntBLMw0["t", "θ"  , "D", "m", "V", "ω", "z_c", "L", β]}, {β, "limite inferior", "limite superior", "passo"}]
Export["Diretório para onde será exportada a tabela/Nome da tabela", "Nome da tabela"];
"Nome da tabela" = Table[{β, IntLAMwz["t", "θ"  , "D", "m", "V", "ω", "z_c", "L", β]}, {β, "limite inferior", "limite superior", "passo"}]
Export["Diretório para onde será exportada a tabela/Nome da tabela", "Nome da tabela"];
"Nome da tabela" = Table[{β, IntBLMwz["t", "θ"  , "D", "m", "V", "ω", "z_c", "L", β]}, {β, "limite inferior", "limite superior", "passo"}]
Export["Diretório para onde será exportada a tabela/Nome da tabela", "Nome da tabela"];
"Nome da tabela" = Table[{β, IntBLMwzApprox["t", "θ"  , "D", "m", "V", "ω", "z_c", "L", β]}, {β, "limite inferior", "limite superior", "passo"}]
Export["Diretório para onde será exportada a tabela/Nome da tabela", "Nome da tabela"];
```

Figura A.4: Rotina para gerar e exportar dados de sinal de lente térmica em função de A_e.

```
"Nome da tabela" =
 Join[Table[{t, IntLAMwz[t, "θ"  , "D", "m", "V", "ω", "z_c", "L", "β"]}, {t, "limite inferior", "limite superior intermediário", "passo"}],
  Table[{t, IntLAMwz[t, "θ"  , "D", "m", "V", "ω", "z_c", "L", "β"]}, {t, "limite inferior intermediário", "limite superior", "passo"}]]

Export["Diretório para onde será exportada a tabela/Nome da tabela", "Nome da tabela"];

"Nome do ajuste" =
 NonlinearModelFit["Nome da tabela", IntLAMw0[t, θ, d, "m", "V", "ω", "z_c", "L", "β"],
   {{θ, "Estimativa inicial para θ"}, {d, "Estimativa inicial para D"}}, t, AccuracyGoal → 4]["BestFitParameters"]

(θ_teorico - θ_ajustado)/θ_teorico * 100

(d_teorico - d_ajustado)/d_teorico * 100

"Nome da tabela do ajuste" = Table[{t, IntLAMw0[t, θ, d, 640.1, 0.32, 5×10^-6, zc, 10×10^-3, β] /. "Nome do ajuste"},
   {t, "limite inferior", "limite superior", "passo"}];

Export["Diretório para onde será exportada a tabela/Nome da tabela do ajuste", "Nome da tabela do ajuste"];
```

Figura A.5: Rotina para gerar e exportar dados de sinal de lente térmica em função de t afim de verificar o erro induzido ao utilizar o modelo ω_{0e}.

```
CutOn[data_] := Manipulate[Show[ListPlot[Take[data, {iOn, iOff, 1}], PlotStyle -> {Blue, PointSize[0.01]}, PlotRange -> All]],
  {{iOn, 1, "Begin"}, 1, Length[data], 1}, {{iOff, IntegerPart[Length[data]], "End"}, Length[data], 1, 1},
  Grid[{{"Begin On", Dynamic[data[[iOn, 1]]]}, {"End Off", Dynamic[data[[iOff, 1]]]}}], LocalizeVariables -> False]

"Nome do dado experimental" = Import["Diretório para onde o dado experimental está salvo/Nome do dado experimental"];

CutOn["Nome do dado experimental"]

"Nome do dado experimental - 2" = Take["Nome do dado experimental", {iOn, iOff}];
"Nome do dado experimental - 3" =
  Table[{"Nome do dado experimental - 2"[[i, 1]], "Nome do dado experimental - 2"[[i, 2]] / "Nome do dado experimental - 2"[[1, 2]]},
   {i, 1, Length["Nome do dado experimental - 2"]}];
"Nome do dado experimental - 4" = Table[{"Nome do dado experimental - 3"[[i, 1]] * 10^-3, "Nome do dado experimental - 3"[[i, 2]]},
   {i, 1, Length["Nome do dado experimental - 3"]}];

"Nome - Transpose" = Transpose["Nome do dado experimental - 4"][[2]];

f = ListInterpolation["Nome - Transpose", {{0, 0.3}}]

"Nome do novo dado" = Flatten[Join[{Table[{x, f[x]}, {x, 0, 0.05, 0.002}], Table[{x, f[x]}, {x, 0.052, 0.3, 0.01}]}], 1];

NonlinearModelFit["Nome do dado experimental - 4", IntLAMw0[t, θ, d, "m", "V", "ω", "z_c", "L", "β"],
  {{θ, "Estimativa inicial para θ"}, {d, "Estimativa inicial para D"}}, t, AccuracyGoal -> 4]["BestFitParameters"]

"Nome do fit - ω_0e" =
  NonlinearModelFit["Nome do novo dado", IntLAMw0[t, θ, d, "m", "V", "ω", "z_c", "L", "β"],
   {{θ, "Estimativa inicial para θ"}, {d, "Estimativa inicial para D"}}, t, AccuracyGoal -> 4]["BestFitParameters"]

"Nome do fit - ω_e(z)" =
  NonlinearModelFit["Nome do novo dado", IntLAMwz[t, θ, d, "m", "V", "ω", "z_c", "L", "β"],
   {{θ, "Estimativa inicial para θ"}, {d, "Estimativa inicial para D"}}, t, AccuracyGoal -> 4]["BestFitParameters"]

Abs[(θ_ωz - θ_ω0) / θ_ωz] * 100

Abs[(d_ωz - d_ω0) / d_ωz] * 100

"Nome da tabela feita com o fit ω_e(z)" = Table[{t, IntLAMwz[t, θ, d, "m", "V", "ω", "z_c", "L", "β"] /. "Nome do fit - ω_e(z)"}, {t, 0, 0.3, 0.001}];

"Nome da tabela feita com o fit ω_0e" = Table[{t, IntLAMw0[t, θ, d, "m", "V", "ω", "z_c", "L", "β"] /. "Nome do fit - ω_0e"}, {t, 0, 0.3, 0.001}];

Export["Diretório para onde será exportada a tabela/Nome do dado experimental - 4", "Nome do dado experimental - 4"];
Export["Diretório para onde será exportada a tabela/Nome do novo dado", "Nome do novo dado"];
Export["Diretório para onde será exportada a tabela/Nome do fit - ω_e(z)", "Nome do fit - ω_e(z)"];
Export["Diretório para onde será exportada a tabela/Nome do fit - ω_0e", "Nome do fit - ω_0e"];
```

Figura A.6: Rotina para tratar e ajustar os dados experimentais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, and J. R. Whinnery. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. *Journal of Applied Physics*, 36(1):3–8, 1965.

[2] S. J. Sheldon, L. V. Knight, and J. M. Thorne. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. *Appl. Opt.*, 21(9):1663–1669, 1982.

[3] J. Shen, R. D. Lowe, and R. D. Snook. A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. *Chemical Physics*, 165(2-3):385–396, 1992.

[4] L. C. Malacarne, N. G. C. Astrath, P. R. B. Pedreira, R. S. Mendes, M. L. Baesso, Prakash R. Joshi, and S. E. Bialkowski. Analytical solution for mode-mismatched thermal lens spectroscopy with sample-fluid heat coupling. *Journal of Applied Physics*, 107(5), 2010.

[5] L. C. Malacarne, N. G. C. Astrath, and M. L. Baesso. Unified theoretical model for calculating laser-induced wavefront distortion in optical materials. *J. Opt. Soc. Am. B*, 29(7):1772–1777, 2012.

[6] L. C. Malacarne, E. L. Savi, M. L. Baesso, E. K. Lenzi, and N. G. C. Astrath. Role of photophysics processes in thermal lens spectroscopy of fluids: A theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(31):5983–5988, 2014.

[7] H. Chenming and J. R. Whinnery. New Thermooptical Measurement Method and a Comparison with Other Methods. *Appl. Opt.*, 12(1):72–79, 1973.

[8] J. R. Whinnery. Laser measurement of optical absorption in liquids. *Accounts of Chemical Research*, 7(7):225–231, 1974.

[9] M. P. Belancon, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, A. N. Medina, M. L. Baesso, A. M. Farias, M. J. Barbosa, N. G. C. Astrath, and J. Shen. Thermal mirror and thermal lens techniques for semitransparent material characterization. *Journal of Physics: Conference Series*, 214(1), 2010.

[10] C. A. Klein. Optical distortion coefficients of high-power laser windows. *Optical Engineering*, 29(4):343–350, 1990.

[11] G.B. Arfken and H.J. Weber. *Mathematical Methods for Physicists: A Comprehensive Guide*. Elsevier Science, 2011.

[12] M.L. Boas. *Mathematical Methods in the Physical Sciences*. Wiley, 2005.

[13] Wolfram Mathematica Tutorial Collection. *DIFFERENTIAL EQUATION SOLVING WITH DSOLVE*.