



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas

Programa de Pós-Graduação em Física

**Aplicação da Técnica de lente térmica pulsada em nanossegundos na
caracterização de fluídos**

Eduardo Victor Bergmann

Maringá, 19 de fevereiro de 2026



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física

Aplicação da Técnica de lente térmica pulsada em nanossegundos na caracterização de fluídos

Tese apresentada ao curso Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Estadual de Maringá, como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Física da matéria condensada.

Orientador: Prof. Dr. Luis Carlos Malacarne

Maringá, 19 de fevereiro de 2026

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

B499a

Bergmann, Eduardo Victor

Aplicação da técnica de lente térmica pulsada em nanossegundos na caracterização de fluídos / Eduardo Victor Bergmann. -- Maringá, PR, 2025.
98 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luis Carlos Malacarne.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2025.

1. Lente térmica. 2. Fototérmica. 3. Forças ópticas. 4. Dielétricos. 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 23.ed. 530.412

Eduardo Victor Bergmann

**Aplicação da Técnica de lente térmica pulsada em nanossegundos na
caracterização de fluídos**

Tese apresentada à Universidade Estadual de
Maringá, como requisito parcial para a ob-
tenção do título de doutor.

Aprovado em: 04 de Dezembro de 2025.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luis Carlos Malacarne
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Sandro Marcio Lima
Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul

Prof. Dr. Leandro Herculano da Silva
Universidade Tecnológica Federal do Paraná/Medianeira

Prof. Dr. Antonio Medina Neto
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz
Universidade Estadual de Maringá

Sumário

Agradecimentos	iv
Resumo	vi
Abstract	vii
1 Introdução	1
1.1 Panorama histórico da interação luz-matéria	1
1.2 Fenômenos Fototérmicos	5
1.2.1 Breve história da Lente Térmica	6
1.3 Objetivos	10
2 Modelo teórico da técnica de Lente Térmica	12
2.1 Perfis de Temperatura e Pressão	17
2.1.1 Efeitos térmicos predominantes	17
2.1.2 Forças de Volume	20
3 Estudo de comportamento anômala da água para baixa temperatura	26
3.1 Montagem experimental	27
3.2 Resultados e Discussão	28
3.3 Conclusão	29
4 Estudo de propriedades optoacústicas em solventes	31
4.1 Montagem experimental	32
4.2 Resultados e Discussão	33
4.3 Conclusão	36
5 Caracterização de forças ópticas em líquidos dielétricos	38
5.1 Montagem experimental	39
5.2 Resultados e Discussão	41
5.3 Conclusão	43
Conclusões	44
A Forças ópticas e eletrostrição	48
A.1 O formalismo de Ampère microscópico	49
A.1.1 Construção da força eletromagnética	52
B Trabalhos publicados	56

A partir da intimidade de cada coração, o amor cria vínculos e amplia a existência, quando arranca a pessoa de si mesma para o outro.

Fratelli Tutti/ Papa Francisco, 1936-2025

Agradecimentos

Que tens tu, que não tenhas recebido?

1 Cor 4,7

Agradeço à minha família, pelo apoio constante aos meus estudos e por acreditar em mim em todas as etapas deste caminho.

Agradeço ao meu pai, Leonir, por me mostrar, com o exemplo, a importância da ciência; à minha mãe, Marlise, por me ensinar o valor da fé e da religião; e à minha irmã, Ana, pela presença carinhosa em todos os momentos.

Sou grato também aos meus amigos, que, com poucos limites e muita alegria, tornaram meus dias mais leves e fizeram da graduação e da pós-graduação uma fase inesquecível. Em especial, agradeço ao Gustavo, ao Vinícius e à Mariana, pois sabem que este trabalho só foi possível porque me apoiei sobre ombros de gigantes. Lembro com carinho, ainda, dos amigos fora da universidade, Nara, Isabela e Giovani. Agradeço também aos amigos da “Salinha”, pelas risadas e pelas discussões, às vezes filosóficas, às vezes científicas.

De modo especial, agradeço àquela que transformou meus dias em felicidade: Sofia, o amor da minha vida. Obrigado pela paciência nos momentos em que a pesquisa tomou quase todo o meu tempo, pela compreensão diante das ausências, pelo incentivo nos dias difíceis e por celebrar comigo cada pequena conquista. Sua presença, suas palavras e seu afeto tornaram este percurso mais leve, mais bonito e mais humano.

Agradeço também às agências financiadoras, pois o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

De modo especial, agradeço ao meu orientador Luis Carlos Malacarne e aos colegas do grupo GEFF, Nelson e Gabriel.

Por fim, agradeço a Deus, ainda que Ele seja um dos objetos de reflexão deste trabalho, pois sem Ele, acredito que a vida teria menos “*graça*”.

É errado pensar que o amor provém de longa convivência e de uma corte perseverante. O amor é a consequência de uma afinidade espiritual e, a não ser que essa afinidade se demonstre num instante, jamais será criada em anos ou mesmo em gerações.

Asas Partidas/ Khalil Gibran, 1883-1931

Resumo

Neste trabalho investigamos, em líquidos dielétricos, os coeficientes piezo-ópticos e termo-ópticos, bem como as forças opticamente induzidas, parâmetros centrais para o projeto e a otimização de dispositivos ópticos e fotônicos modernos. Para isso, utilizamos métodos ópticos de lente térmica e de lente fotoinduzida em configuração pulsada, nos quais um pulso de laser gera um gradiente de temperatura localizado, lança ondas de pressão e produz um perfil de índice de refração com comportamento de lente, provado por um segundo feixe. A análise teórica e experimental do sinal de intensidade permite obter, de forma quantitativa, um conjunto abrangente de propriedades físicas de diferentes líquidos, incluindo a dependência com a temperatura dos coeficientes piezo-ópticos e termo-ópticos, evidenciando de modo claro o comportamento anômalo da água em torno de 4 °C. Mostramos ainda que é possível desacoplar temporalmente os efeitos térmicos e não lineares da contribuição eletrostritiva, possibilitando a observação isolada da eletrostrição como tensão eletromagneticamente induzida no meio. Os resultados são interpretados à luz de um formalismo eletromagnético microscópico do tipo Ampère, em que a densidade de força óptica é obtida, oferecendo uma descrição consistente das forças ópticas em líquidos e apontando aplicações em comunicação óptica, imageamento ultrassônico, sensoriamento, óptica adaptativa e pesquisa fundamental.

Palavras-chave: Lente térmica, Forças ópticas, Dielétricos.

Abstract

In this work, we investigate in dielectric liquids the piezo-optic and thermo-optic coefficients, as well as optically induced forces, which are key parameters for the design and optimization of modern optical and photonic devices. To this end, we employ fully optical thermal-lens and photoinduced-lens methods in pump-probe configurations, in which a laser pulse generates a localized temperature gradient, launches pressure waves, and produces a lens-like refractive-index profile that is probed by a second beam. The theoretical and experimental analysis of the intensity signal allows us to quantitatively retrieve a comprehensive set of physical properties for different liquids, including the temperature dependence of the piezo-optic and thermo-optic coefficients, clearly revealing the anomalous behavior of water around 4 °C. We further show that the thermal and nonlinear refractive contributions can be temporally decoupled from the electrostrictive response, enabling the isolated observation of electrostriction as an electromagnetically induced stress in the medium. The results are interpreted within a recently proposed microscopic Ampère-type electromagnetic formalism, in which the optical force density is derived, providing a consistent description of optical forces in liquids and pointing to applications in optical communication, ultrasonic imaging, sensing, adaptive optics, and fundamental research.

Keywords: Thermal lens, Optical forces, Dielectrics.

Lista de Símbolos

S	Varição de intensidade
U	Amplitude do campo elétrico
U_{PS}	Amplitude da onda do feixe de prova no centro do plano de saída
U_{PE}	Amplitude do feixe de prova no plano de entrada
P_p	Potência do laser de prova
Φ	Fase
z_1	Distância ente o foco da laser de prova e a amostra
z_2	Distância entre a amostra e o detector
ω_{0p}	Raio do feixe de prova no foco
ω_{0e}	Raio do feixe de excitação no foco
ω_{1p}	Raio do feixe de prova na amostra
L	Comprimento da amostra
R_{1p}	Raio do feixe de prova em z_1
λ_p	Comprimento de onda do laser de prova
z_{cp}	Distância confocal do laser de prova
n	Índice de refração
T	Temperatura
p	Pressão
I	Intensidade
ρ_m	Densidade de massa
c_p	Velocidade do som
c_p	calor específico a pressão constante
k	Condutividade térmica
β	Coefficiente de expansão térmica volumétrica
A_e	Coefficiente de absorção no comprimento de onda do feixe de excitação
f	Força de volume
E_p	Energia do feixe de excitação
ξ	Instante de radiação máxima
τ	Largura do pulso
D	Difusividade térmica

Capítulo 1

Introdução

E Deus disse: Haja Luz; e houve luz

Gênesis 1:3

1.1 Panorama histórico da interação luz-matéria

O estudo da interação entre luz e matéria retrocede aos primórdios da própria ciência. Desde a Antiguidade, filósofos gregos como Euclides e Ptolomeu já se ocupavam em explicar os fenômenos ópticos à luz da geometria, estabelecendo os fundamentos da óptica geométrica [1]. No entanto, foi apenas com a Revolução Científica dos séculos XVII e XVIII que a luz passou a ser investigada com o rigor experimental e matemático que caracteriza a ciência moderna [2]. A partir das contribuições de Descartes, Newton e Huygens, estabeleceu-se uma intensa disputa entre a teoria corpuscular e a teoria ondulatória da luz [3–5].

As origens da tecnologia óptica remontam à Antiguidade. Registros antigos, como em Êxodo 38:8 (c. 1200 a.C.), relatam que Bezaleel, ao preparar a arca e o tabernáculo, utilizou “os espelhos das mulheres” (Confeccionados em cobre polido) para fundir uma bacia de bronze cerimonial [6]. Espelhos primitivos eram feitos de cobre, bronze e, posteriormente, de *speculum*, uma liga rica em estanho. Exemplares em perfeito estado foram encontrados no Egito Antigo, como um espelho desenterrado junto a ferramentas próximas à pirâmide de Sesóstris II (c. 1900 a.C.) [7].

Paralelamente, civilizações como a chinesa e a indiana também desenvolveram instrumentos ópticos rudimentares. Relatos indicam o uso de superfícies polidas de bronze para observação e decoração [8]. Na Índia, textos como o *Sushruta Samhita* (c. 500 a.C.) descrevem conceitos rudimentares de lentes para correção da visão [9]. Ao longo dos séculos, na Grécia Antiga, pensadores como Pitágoras, Demócrito, Empédocles, Platão e Aristóteles propuseram teorias sobre a natureza da luz [10]. Já eram conhecidos conceitos como a propagação retilínea da luz e a Lei da Reflexão, esta formulada por Euclides por volta de 300 a.C. em sua obra *Catóptrica* [11]. Heron de Alexandria propôs que a luz percorre o caminho de menor tempo entre dois pontos [12]. Menções ao uso de lentes, como o “vidro ardente” para acender fogo, aparecem na peça *As Nuvens* (424 a.C.) de Aristófanes [13]. Platão, em *A República*, discute o fenômeno da refração [14].

Durante o período helenístico, Cleômedes (c. 50 d.C.) e Cláudio Ptolomeu (c. 130 d.C.) avançaram os estudos sistemáticos sobre refração, registrando medições precisas dos

ângulos de incidência e refração [15]. O historiador Plínio, o Velho (23–79 d.C.), também descreve o uso de lentes de queima entre os romanos [16]. Sêneca (3 a.C.–65 d.C.) relatou que globos de vidro com água podiam ser usados para ampliação [17], sugerindo o uso prático de instrumentos de magnificância.

Com a queda do Império Romano do Ocidente (476 d.C.), a ciência europeia mergulhou na chamada Idade das Trevas [18]. Nesse período, o centro do conhecimento foi preservado e expandido no mundo islâmico. Destaca-se Alhazen (Ibn al-Haytham, c. 1000 d.C.), que aprofundou o estudo da óptica ao formular uma explicação geométrica da reflexão e refração, estudar espelhos esféricos e parabólicos, e oferecer uma descrição anatômica detalhada do olho humano [19]. Sua obra Livro da Óptica foi traduzida para o latim, influenciando pensadores europeus.

No Renascimento europeu, a redescoberta dos textos árabes foi crucial. Robert Grosseteste (1175–1253) e Vitello (ou Witelo) deram continuidade aos estudos de Alhazen [20]. Roger Bacon (1215–1294) sugeriu o uso de lentes para correção da visão e especulou sobre a combinação de lentes para formar telescópios primitivos [21]. Apesar de novo declínio após Bacon, no século XIV surgem representações de óculos em pinturas e avanços na fabricação de espelhos com amálgamas de estanho e mercúrio [22].

Durante o Renascimento, Leonardo da Vinci (1452–1519) descreveu o princípio da camera obscura [23], conceito que seria depois popularizado por Giovanni Battista Della Porta (1535–1615), que também estudou combinações de lentes positivas e negativas [24].

O século XVII marcou o início do que se pode chamar de óptica moderna. Galileu Galilei (1564–1642) desenvolveu telescópios aperfeiçoados baseados em lentes convexas e côncavas [25], enquanto Johannes Kepler (1571–1630) formulou leis para óptica de lentes e a formação de imagens [26]. Em paralelo, René Descartes (1596–1650) propôs uma teoria mecanicista da luz e explicou o arco-íris como um fenômeno de refração e reflexão interna em gotas de água [27].

Esse conjunto de eventos constitui o primeiro período da óptica. Embora seus primórdios tenham sido modestos, estabeleceram os alicerces para o turbilhão de descobertas que caracterizaria a ciência moderna da luz.

No início do século XVII, a invenção do telescópio marcou um divisor de águas na história da óptica. Embora não se saiba com absoluta certeza quem inventou o telescópio refrator, registros nos arquivos de Haia mostram que, em 2 de outubro de 1608, Hans Lippershey (1587–1619), fabricante de óculos holandês, solicitou a patente do dispositivo [28]. Poucos meses depois, Galileo Galilei (1564–1642), em Pádua, ao saber da invenção, construiu seu próprio telescópio, moldando manualmente as lentes [29].

Quase simultaneamente, surgiu o microscópio composto, cuja invenção é atribuída a Zacharias Janssen (1588–1632), também holandês [30]. Posteriormente, Francisco Fontana (1580–1656) substituiu a ocular côncava do microscópio por uma lente convexa, configuração semelhante à adotada por Johannes Kepler (1571–1630) no telescópio [26]. Em 1611, Kepler publicou Dioptrice, obra fundamental onde descreveu os princípios da óptica de lentes finas, o funcionamento detalhado dos telescópios galileano (ocular negativa) e kepleriano (ocular positiva), e introduziu a aproximação de pequenos ângulos para a Lei da Refração [26].

Concomitantemente, Willebrord Snell (1591–1626) descobriu por meio empírico a famosa Lei da Refração (Lei de Snell) em 1621 [31], estabelecendo o fundamento matemático para o desvio da luz ao atravessar diferentes meios. Poucos anos depois, René Descartes (1596–1650) publicou a formulação moderna da Lei da Refração em termos de senos, em seu tratado La Dioptrique (1637) [32], propondo que a luz era um movimento transmitido

por um meio elástico invisível.

Pierre de Fermat (1601–1665), divergindo de Descartes, reformulou a Lei da Reflexão com base em seu Princípio do Menor Tempo em 1657 [33], antecipando conceitos fundamentais da óptica geométrica moderna.

Nesse íterim, Francesco Maria Grimaldi (1618–1663) constatou o fenômeno da difração da luz [34], observando bandas luminosas nas sombras de objetos iluminados, fenômeno depois também estudado por Robert Hooke (1635–1703), que investigou padrões de interferência em películas finas e propôs a ideia de que a luz seria uma vibração rápida no meio [35].

Sir Isaac Newton (1642–1727), contemporâneo de Hooke e Huygens, realizou experimentos pioneiros com prismas e demonstrou que a luz branca é composta por uma mistura de cores [36]. Embora inicialmente tenha considerado tanto a teoria corpuscular quanto a teoria ondulatória, Newton acabou favorecendo a concepção corpuscular da luz, principalmente devido à dificuldade de explicar a propagação retilínea através de uma teoria de ondas [37]. Frustrado com as aberrações cromáticas nos telescópios refratores, Newton desenvolveu em 1668 o primeiro telescópio refletor, um instrumento de apenas 15 cm de comprimento, mas capaz de ampliações significativas [38].

Enquanto Newton consolidava a teoria corpuscular, Christiaan Huygens (1629–1695) avançava a teoria ondulatória da luz, explicando a dupla refração no calcário (espato da Islândia) e o fenômeno da polarização [39].

O reconhecimento de que a luz possuía velocidade finita foi uma das maiores conquistas dessa época. Em 1676, Ole Christensen Rømer (1644–1710) observou atrasos nos eclipses da lua Io de Júpiter e determinou que a luz levava cerca de 22 minutos para cruzar o diâmetro da órbita terrestre [40]. As estimativas subsequentes feitas por Huygens e Newton confirmaram a ordem de grandeza da velocidade da luz.

Apesar da influência dominante de Newton no século XVIII, a teoria ondulatória encontrou defensores, como Leonhard Euler (1707–1783), que sugeriu a construção de lentes acromáticas para minimizar a dispersão [41]. Samuel Klingenskjerna (1698–1765) e John Dollond (1706–1761) refinaram esses conceitos, levando à invenção da lente acromática em 1758 [42], corrigindo um dos principais problemas ópticos dos telescópios e microscópios da época.

No início do século XIX, a teoria ondulatória da luz foi revitalizada pelas contribuições de Thomas Young (1773–1829). Em apresentações realizadas entre 1801 e 1803 perante a Royal Society, Young introduziu o Princípio da Interferência [43], demonstrando que duas ondas de luz podiam combinar-se construtiva ou destrutivamente. Através dessa abordagem, explicou as franjas coloridas em filmes finos e determinou comprimentos de onda de diversas cores [44]. Apesar de suas contribuições, Young enfrentou severas críticas, especialmente na *Edinburgh Review*.

Em paralelo, Augustin-Jean Fresnel (1788–1827), na França, de forma independente, também fortaleceu a teoria ondulatória [45]. Fresnel combinou a teoria de Huygens com o princípio da interferência, descrevendo a propagação da luz como uma sucessão de ondas esféricas secundárias [46]. Inicialmente assumindo ondas longitudinais, Fresnel e Arago encontraram dificuldades ao explicar efeitos de polarização, até que Young sugeriu que as vibrações eram transversais [47]. Isso culminou na famosa formulação de Fresnel para a reflexão e transmissão da luz.

A primeira medição terrestre da velocidade da luz foi realizada por Armand Fizeau (1819–1896) em 1849, utilizando um sistema de roda dentada [48]. Poucos anos depois, Jean Bernard Léon Foucault (1819–1868) aprimorou a técnica com espelhos giratórios e

demonstrou que a luz viajava mais devagar na água do que no ar [49], enfraquecendo a teoria corpuscular de Newton.

Coincidentemente, avanços no eletromagnetismo, liderados por Michael Faraday (1791 – 1867), culminaram nas equações de James Clerk Maxwell (1831 – 1879) [50]. Maxwell previu teoricamente que a luz era uma onda eletromagnética transversa, propagando-se no chamado éter luminífero.

A crença no éter persistiu até a realização do experimento de Michelson-Morley (1887). Albert Abraham Michelson (1852–1931) e Edward Williams Morley (1838–1923) os quais tentaram medir o movimento da Terra através do éter utilizando um interferômetro de alta precisão [51]. No entanto, seus resultados foram negativos, indicando a ausência de tal movimento detectável, o que contrariava diretamente as expectativas da física clássica da época.

Ainda no século XIX, o conceito de éter foi mantido por modelos como o arrasto parcial proposto por Fresnel e pela teoria de Lorentz. Contudo, os resultados cumulativos dos experimentos, incluindo as medições de Fizeau e Airy, levaram ao questionamento cada vez mais profundo da necessidade da existência do éter, preparando o terreno para a revolução relativística do século XX.

Jules Henri Poincaré (1854–1912) foi um dos primeiros a reconhecer o impacto da incapacidade experimental de detectar o movimento em relação ao éter. Em 1899, ele já questionava sua existência, afirmando que apenas deslocamentos relativos poderiam ser detectados [52]. Em 1905, Albert Einstein (1879–1955) apresentou a Teoria Especial da Relatividade, descartando de forma independente a hipótese do éter [53]. Einstein postulou que a luz se propaga no vácuo a uma velocidade constante, independentemente do movimento da fonte emissora.

A ausência do éter levou os físicos a compreenderem a luz como uma onda eletromagnética auto-sustentada, cujo suporte físico – o campo eletromagnético – tornava o conceito de éter desnecessário [54].

Em 1900, Max Planck (1858–1947) introduziu o conceito de quantização da energia [55]. Em 1905, Einstein propôs que a luz consistia em quantas discretas de energia, mais tarde chamadas de fótons [56]. O desenvolvimento posterior da Mecânica Quântica por Bohr, Born, Heisenberg, Schrödinger, De Broglie, Pauli, Dirac e outros estabeleceu o princípio da dualidade onda-partícula, onde tanto partículas como fótons exibem propriedades de onda e partícula simultaneamente.

Inaugurado o século XIX, William Hyde Wollaston (1766–1828) observou as primeiras linhas escuras no espectro solar [57], posteriormente estudadas extensivamente por Joseph von Fraunhofer (1787–1826) [58]. Gustav Kirchhoff e Robert Bunsen estabeleceram que cada elemento químico possui uma assinatura espectral única [59]. Em 1913, Niels Bohr introduziu um modelo quântico para o átomo de hidrogênio, explicando a origem das linhas espectrais [60].

A partir da década de 1950, a óptica incorporou técnicas matemáticas da teoria da informação e Fourier, revolucionando o estudo da formação de imagens, análise de sistemas e filtragem espacial [61].

A invenção do laser em 1960 abriu caminho para fontes de luz coerente de alta potência e para fenômenos como geração de harmônicos e modulação óptica [62]. Tecnologias ópticas avançaram rapidamente, com aplicações em comunicações por fibra óptica, óptica de infravermelho, desenvolvimento de materiais especiais e novos dispositivos baseados em cristais [63].

A holografia, desenvolvida como uma técnica de reconstrução de frente de onda,

expandiu-se para testes não destrutivos, armazenamento de dados e imagens tridimensionais [64].

A revolução digital impulsionou ainda mais a óptica, com o uso massivo de lasers em setores industriais, médicos e de consumo [65]. Atualmente, a manipulação óptica da informação está remodelando a forma como dados são processados e transmitidos globalmente.

Ainda no final do século XIX, Alexander Graham Bell conduziu experimentos que dariam origem ao campo da fotoacústica. Em 1880, Bell demonstrou que um feixe de luz intermitente incidindo sobre certos materiais gerava som audível [66]. Este fenômeno, hoje conhecido como efeito fotoacústico, ocorre devido à absorção da energia luminosa e sua conversão em calor, que por sua vez gera ondas de pressão no meio [3]. Apesar de ter sido inicialmente uma curiosidade científica, esse efeito viria a ganhar relevância nas décadas posteriores, especialmente com o desenvolvimento da espectroscopia fotoacústica [67, 68].

O século XX, por sua vez, assistiu à consolidação da óptica moderna com o desenvolvimento da óptica não linear e da espectroscopia de altíssima resolução. A invenção do laser, em 1960, foi um divisor de águas, permitindo o acesso a fontes de luz coerente, monocromática e de alta intensidade [3, 69]. Essa inovação tecnológica não apenas abriu caminho para aplicações práticas revolucionárias, mas permitiu uma investigação sem precedentes da interação da luz com a matéria em regimes antes inalcançáveis. Diante dessa novidade, a óptica moderna passou a explorar fenômenos como o espalhamento Raman, o efeito Kerr, a auto-focalização [70], e, especialmente, os efeitos térmicos e mecânicos induzidos pela radiação óptica [71].

É nesse contexto que se insere o campo da optoacústica; área responsável pelo estudo da geração de ondas acústicas em meios materiais a partir da absorção da luz [72]. Tais fenômenos ocorrem devido à conversão parcial da energia óptica absorvida em calor, resultando na expansão térmica localizada e subsequente emissão de ondas de pressão [73]. O desenvolvimento contínuo desse campo levou à formulação e aplicação de diversas técnicas experimentais, entre elas a lente térmica, o efeito miragem, o espelho térmico e a interferometria optoacústica [67, 74].

1.2 Fenômenos Fototérmicos

Fenômenos fototérmicos estão intimamente ligados ao nosso cotidiano. Um exemplo simples é a sensação de calor ao recebermos a incidência da radiação solar sobre a pele. Esse efeito ocorre porque parte da luz absorvida pelos tecidos cutâneos é convertida em energia térmica, em decorrência de diversos processos de relaxação não radiativos.

O princípio fundamental do efeito fototérmico consiste na conversão da radiação eletromagnética absorvida em calor dentro de um material. Essa variação de temperatura provoca alterações em parâmetros termodinâmicos, tanto do próprio material quanto do meio circundante. Além do aquecimento local, a absorção de luz também pode desencadear outros processos não térmicos, como emissão de luminescência [75], [76], reações fotoquímicas [77] e emissão fotoelétrica.

As técnicas fototérmicas exploram justamente essa relação entre absorção de radiação e geração de calor para investigar propriedades físicas, químicas e estruturais de diferentes materiais. Por se basearem em efeitos indiretos, essas técnicas não quantificam a radiação luminosa incidente de maneira direta, mas sim os fenômenos secundários resultantes da absorção e do consequente aquecimento da amostra. Apesar, que para intensidades do

feixe de excitação muito intensas, efeitos não radiativos podem contribuir para o transiente, como por exemplo de forças ópticas e efeito Kerr, como veremos mais adiante.

Um aspecto relevante é que, em função dessa característica, os métodos fototérmicos apresentam elevada sensibilidade quando comparados a técnicas espectroscópicas convencionais, como aquelas que se fundamentam apenas na transmissão ou reflexão da luz [78]. Essa sensibilidade ampliada torna possível a detecção de pequenas variações de absorção óptica, possibilitando aplicações em áreas diversas, que vão desde a caracterização de semicondutores e nanomateriais até a análise de amostras biológicas e processos químicos *in situ*.

Dentre as técnicas fototérmicas utilizadas para a obtenção de parâmetros físicos de amostras, destacam-se a espectroscopia fotoacústica [79], [80], a deflexão fototérmica (também conhecida como efeito miragem), a deformação ou deslocamento fototérmico e a divergência fototérmica [81–94], a interferometria fototérmica [95], a radiometria fototérmica [96,97], a espectroscopia de Lente Térmica (LT) [77,98–101] e a espectroscopia de Espelho Térmico (ET) [102–120].

Cada uma dessas técnicas está diretamente associada a um tipo específico de modificação em um parâmetro termodinâmico do material, tais como variações de pressão, índice de refração, densidade ou expansão térmica. Assim, ao monitorar essas mudanças de forma indireta, é possível obter informações detalhadas sobre propriedades ópticas, térmicas e mecânicas da amostra [121].

Essa diversidade metodológica evidencia a versatilidade das técnicas fototérmicas, que podem ser aplicadas em contextos que vão desde a caracterização de materiais semicondutores até o estudo de sistemas biológicos e processos químicos dinâmicos [121].

A radiação absorvida pelo material é parcialmente convertida em calor por meio de processos de relaxação não radiativa. Esse aquecimento local induz modificações em parâmetros físicos da amostra, como a densidade, podendo ocasionar expansão ou contração no caso de materiais sólidos. Consequentemente, há também alteração no índice de refração do meio. A expansão ou contração gera variações de pressão que se propagam no ambiente circundante na forma de ondas acústicas [121].

Dessa forma, as técnicas fototérmicas revelam-se ferramentas versáteis e eficazes, uma vez que permitem a escolha do método mais adequado para cada tipo de amostra e para as condições experimentais disponíveis. Por exemplo, a espectroscopia fotoacústica baseia-se na detecção das variações de pressão no fluido que envolve a amostra, as quais podem ser registradas por um microfone de alta sensibilidade acoplado ao sistema. Já a espectroscopia de Espelho Térmico (ET) está associada ao deslocamento superficial do material induzido pelo aquecimento localizado provocado pela absorção da radiação laser. Nesse caso, utiliza-se um segundo feixe de prova que, ao incidir sobre a superfície da amostra, sofre variação na reflexão decorrentes da deformação térmica, permitindo a análise das propriedades envolvidas [121].

Assim, a diversidade de abordagens disponíveis nas técnicas fototérmicas proporciona grande flexibilidade na investigação de propriedades ópticas, térmicas e mecânicas de diferentes materiais, abrangendo desde sólidos cristalinos e semicondutores até amostras biológicas e soluções líquidas complexas [121].

1.2.1 Breve história da Lente Térmica

A investigação sistemática dos efeitos térmicos e mecânicos induzidos por radiação óptica ganhou impulso com a consolidação do laser como ferramenta experimental. Desde

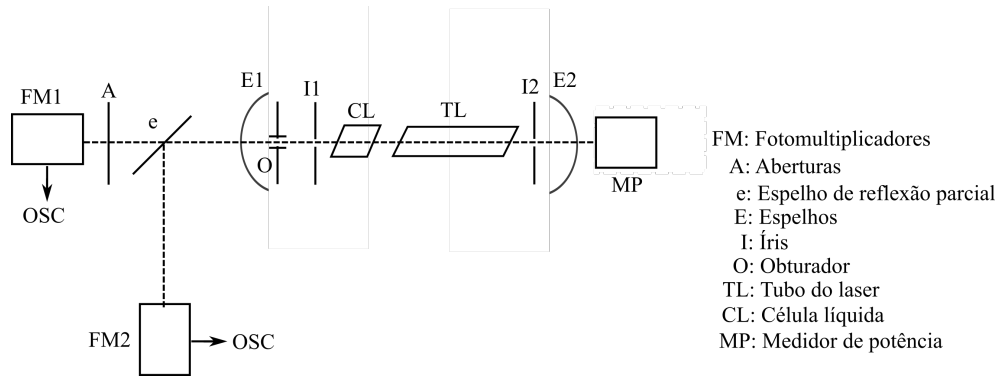


Figura 1.1: Esquema da montagem utilizada por Gordon *et al.* para observação do efeito de LT (Figura adaptada da Ref. [124]).

os anos 1970, pesquisadores começaram a utilizar o laser para excitar amostras com alta resolução espacial e temporal, observando fenômenos térmicos de curto alcance e suas consequências ópticas [67, 72]. A combinação entre óptica e termodinâmica deu origem a técnicas como a lente térmica (thermal lens), o espelho térmico (thermal mirror), a difração térmica, e o espalhamento induzido termicamente [122, 123], além das técnicas fotoacústicas propriamente ditas.

A técnica de Lente Térmica (LT) foi observada pela primeira vez por Gordon *et al.* em 1964 [124] quando, ao colocar uma cubeta com amostra líquida em uma cavidade de laser He-Ne para espectroscopia Ramam (Figura 1.1), os pesquisadores observaram uma variação na potência do laser ao passar pela amostra. Segundo os autores, houve um aumento da intensidade inicial do feixe de laser que chegava à fotomultiplicadora até atingir um valor máximo e em seguida havia um decréscimo, abaixo de seu valor inicial; efeito este que não era observado sem a amostra. Estes transientes eram da ordem de tempo de segundos e a constante de tempo relacionada à formação dos mesmos sugeria que eles eram de origem térmica. Porto *et al.* [98] (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. Em seu trabalho, concluiu-se que o feixe, ao passar por um meio absorvente finito, aquece a amostra e muda o seu índice de refração, afetando a propagação do feixe - um efeito parecido com uma lente, focalizando ou desfocalizando o feixe. Logo, dá-se o nome: “Lente Térmica”. A partir disso, foram desenvolvidos modelos teóricos com aproximações para melhor descrever o efeito. Estes modelos levam em conta somente o caso de um feixe passando pelas amostras, ou seja, o laser sofre o efeito gerado por ele mesmo.

Mais adiante, em 1972, surgiram modelos utilizando mais de um laser, como o de Grabiner *et al.* [125], por exemplo, que consistia em dois feixes de lasers se propagando através da célula, mas ela ainda permanecia dentro da cavidade, como ilustrado esquematicamente na Figura 1.2.

Hu e Whinnery [126], em 1973, constataram que a configuração com a amostra colocada fora da cavidade era mais flexível e poderia resultar em medidas de absorbância mais sensíveis. Posteriormente, em 1982, Sheldon *et al.* [127] desenvolveram modelos para técnicas que usavam dois feixes de laser: um para a excitação da amostra e outro para provar o efeito. A utilização de dois lasers na técnica de lente térmica a aperfeiçoou, otimizando os resultados obtidos.

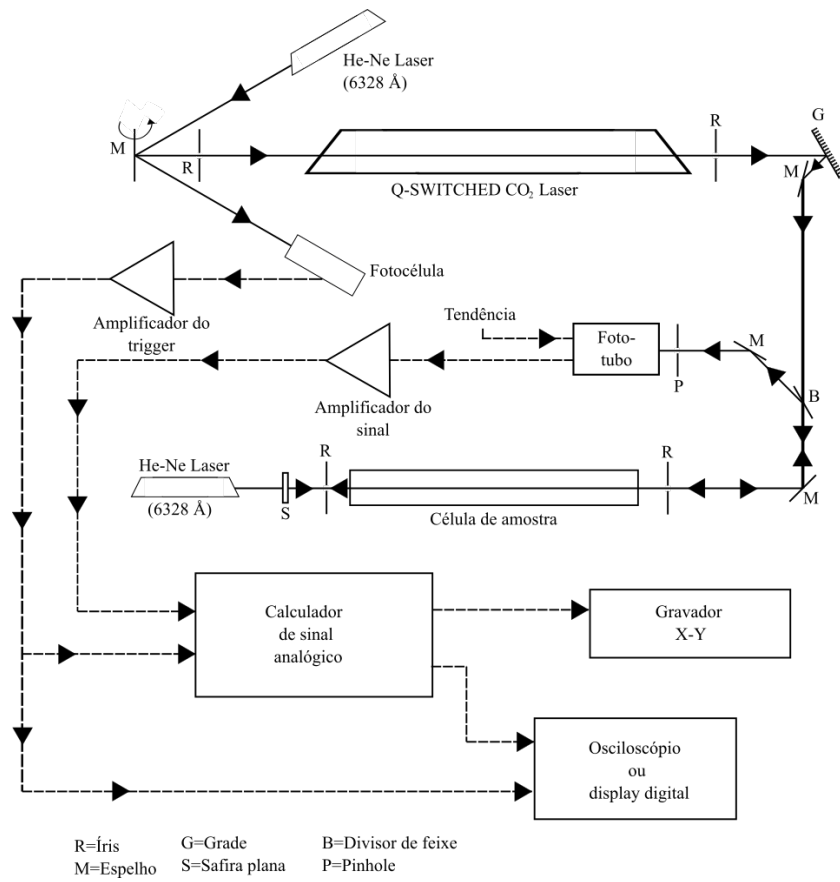


Figura 1.2: Esquema da montagem utilizada por Grabiner *et al.* (Figura adaptada da Ref. [125]).

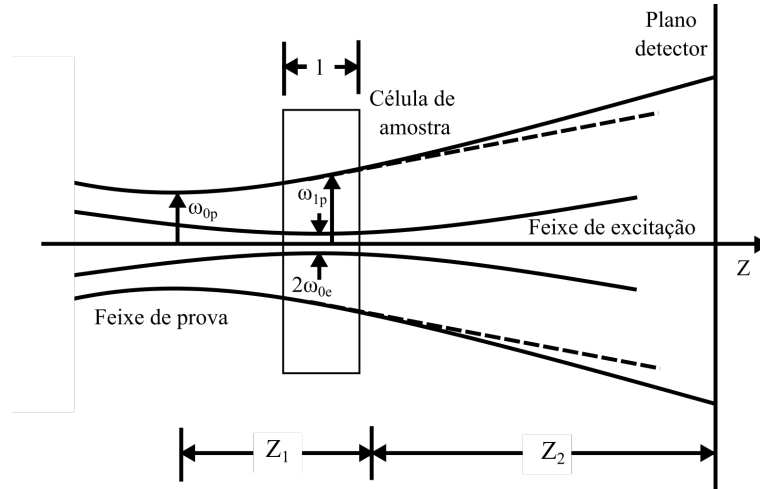


Figura 1.3: Esquema da montagem utilizada por Shen *et al.* Figura adaptada da Ref. [128].

Modelos para dois feixes foram propostos ao longo do tempo. Porém, o modelo que melhor descreve o efeito levando em consideração dois feixes de perfil Gaussiano foi desenvolvido por J. Shen *et al.* [128] em 1992. A configuração com dois feixes, um gerando o efeito e outro apenas o provando, possibilita ao cientista trabalhar com o modo casado, ou seja, os dois feixes com aproximadamente o mesmo diâmetro incidindo na amostra, e também com o modo descasado (Figura 1.3), no qual os dois feixes têm diâmetros diferentes. Neste último modelo, foi considerada a diferença na fase do feixe de laser ocasionada pela LT, como na teoria de Sheldon *et al.* O nome provém da configuração na qual tem-se dois feixes de laser Gaussianos com raios diferentes, um com o raio menor para aquecer a amostra (feixe de excitação) e outro com raio maior, para provar o efeito (feixe de prova). A montagem feita por Shen *et al.* é a mais utilizada até os dias atuais e foi a utilizada neste trabalho.

Por fim, Malacarne *et al.* [129–131] (2010 - 2014) descreveram um modelo particularmente importante para fluidos, para quando a excitação localizada induz a uma fotoreação na amostra. Em adição ao efeito térmico, amostras em multi-misturas de fluido podem apresentar uma difusão de massa, induzindo um efeito de Lente de Concentração, conhecido como Efeito Soret. Os autores, em seu trabalho, apresentaram uma abordagem numérica para descrever a dinâmica térmica e de difusão de massa, e também quantificar a contribuição de diferentes efeitos à técnica de Lente Térmica.

A técnica de LT vem se mostrando muito útil na caracterização de fotossensibilizadores para TFD, tanto pelas propriedades fototérmicas e fotoquímicas possíveis de se analisar, quanto pela sensibilidade da técnica em baixas concentrações onde outras técnicas não são sensíveis. [131]

Entre essas, a lente térmica emergiu como uma das mais sensíveis e versáteis. O fenômeno ocorre quando a absorção de um feixe de luz por um meio leva a um aquecimento localizado, que por sua vez altera o índice de refração de maneira espacialmente dependente, formando um gradiente radial [122, 132]. Esse gradiente atua como uma lente de natureza divergente, alterando o perfil do feixe de luz incidente. A detecção dessa alteração, geralmente realizada com um segundo feixe (prova), permite inferir propriedades ópticas e térmicas da amostra [67, 123].

A técnica de lente térmica foi primeiramente demonstrada por Gordon *et al.* (1965) [132] e posteriormente desenvolvida por Shen *et al.* (1992) no contexto da configuração

de feixes descasados (mode-mismatched) [133]. Esta configuração permite que o feixe de excitação aqueça uma região ampla do meio, enquanto o feixe de prova é colimado de maneira distinta, otimizando a sensibilidade à distorção da frente de onda. A referida técnica foi amplamente aplicada para medir absorvâncias muito baixas, detectar traços de contaminantes e caracterizar soluções químicas, com precisão de partes por bilhão em alguns casos [123].

Em paralelo, desenvolveu-se a espectroscopia fotoacústica, que mede diretamente a pressão gerada pela absorção de luz [72]. Embora extremamente sensível, esta técnica depende de acoplamento acústico eficiente e de células especializadas. Já a lente térmica, por não depender de transdutores ou contato com a amostra, tornou-se ideal para líquidos, gases e materiais sensíveis [67, 123].

Com o tempo, verificou-se que os transientes gerados na lente térmica, especialmente em regime de excitação pulsada, continham informações adicionais além do perfil térmico estacionário [123]. Quando se utiliza um pulso de laser de curta duração (nanossegundos), a deposição de calor ocorre em um intervalo de tempo menor que o tempo característico da difusão térmica e da expansão mecânica — condição conhecida como confinamento térmico e mecânico [134, 135]. Nesses casos, a energia absorvida gera uma onda de pressão quase instantânea, cuja propagação pode ser monitorada pela modulação que impõe ao feixe de prova [136].

A técnica evoluiu, então, para a chamada lente induzida por laser resolvida no tempo — também conhecida como técnica PIL (do inglês Photothermal Induced Lensing) [122, 137]. Essa abordagem permite separar temporalmente os efeitos ópticos não lineares, térmicos e acústicos, analisando transientes em escalas que vão dos nanossegundos aos milissegundos [138]. A PIL revelou-se particularmente poderosa para investigar líquidos dielétricos, permitindo extrair coeficientes termo-ópticos, piezo-ópticos, velocidade do som, condutividade térmica e coeficiente de absorção a partir de um único experimento com feixes ópticos [67, 137].

Mais recentemente, estudos como os de Astrath et al. (2022, 2024) [139, 140], Capeloto et al. (2020) [141] e Bergmann et al. (2023) [142] mostraram que é possível, por meio da PIL, medir diretamente os efeitos da eletrostrição e das ondas acústicas geradas em líquidos excitados por feixes ópticos, inaugurando uma nova geração de investigações optoacústicas com rigor teórico e alta resolução experimental. Essas investigações motivam o aprofundamento da análise das forças ópticas em meios contínuos e sua representação por modelos fundamentados como o formalismo de Ampère microscópico.

1.3 Objetivos

À luz dos fundamentos teóricos e das aplicações experimentais discutidas nas seções anteriores, esta tese tem por objetivo central aprofundar a compreensão da indução e detecção de ondas de pressão em líquidos dielétricos transparentes a partir da interação com pulsos ópticos curtos, utilizando a técnica PIL como plataforma investigativa. Em particular, busca-se analisar e quantificar os efeitos da eletrostrição como principal mecanismo gerador de perturbações acústicas em regimes transitórios quando a contribuição térmica não é tão significativa, ou seja, para o caso do coeficiente de absorção óptica for muito pequeno.

Para isso, serão adotadas abordagens experimentais e teóricas integradas, com os seguintes objetivos específicos:

Implementar uma configuração experimental de lente térmica induzida por laser resolvida no tempo, com capacidade de detecção de transientes acústicos na escala de nanossegundos;

Investigar a resposta optoacústica de diferentes líquidos dielétricos, incluindo solventes puros e misturas binárias, sob diferentes condições de excitação (energia, foco, temperatura);

Ajustar modelos semi-analíticos e numéricos à forma dos sinais obtidos, com base na equação de difusão térmica e na equação da onda acústica, incorporando as forças de volume conforme previstas pelo formalismo microscópico de Ampère;

Extrair experimentalmente os coeficientes físico-químicos relevantes, tais como A_e , β , c_s , $\partial n/\partial T$, $\partial n/\partial p$, k , entre outros, e compará-los com valores da literatura;

Identificar a contribuição relativa dos efeitos de eletrostrição, termoelasticidade e não linearidade óptica, avaliando sua predominância em diferentes regimes experimentais;

Colaborar para a consolidação do formalismo microscópico de Ampère como modelo descritivo das forças ópticas de volume em meios líquidos, fornecendo evidências experimentais que suportem sua adoção em lugar das abordagens fenomenológicas tradicionais;

Estabelecer a técnica PIL como uma metodologia robusta para a caracterização de líquidos dielétricos, oferecendo diretrizes experimentais e teóricas que possam ser aplicadas em futuras investigações de materiais ópticos, sistemas bioquímicos e sensores térmicos.

Com esses objetivos, espera-se que a presente pesquisa contribua não apenas para o avanço da compreensão dos processos físicos fundamentais que regem a interação entre luz e líquidos, mas também para o aprimoramento de técnicas ópticas de caracterização, promovendo aplicações em ciência dos materiais, engenharia óptica e tecnologia de sensores.

No capítulo seguinte, apresentaremos o desenvolvimento teórico utilizado para o ajuste dos dados de lente térmica empregados neste trabalho. Já nos Capítulos 3, 4 e 5 discutiremos, respectivamente, os artigos “*Optical detection of the ultrasound-induced pulsed thermal lens close to the ice-water phase transition*¹”, “*Optoacoustic detection of nanosecond time scale photoinduced lensing effects in liquids*²” e “*Towards a comprehensive characterization of spatio-temporal dependence of light-induced electromagnetic forces in dielectric liquids*³”, respectivamente. Por fim, concluiremos os resultados obtidos dos artigos e as perspectivas futuras.

¹Adapted with permission from © Optical Society of America.

²Reproduced with the permission of AIP Publishing.

³Reproduced with the permission of Springer Nature.

Capítulo 2

Modelo teórico da técnica de Lente Térmica

A técnica de lente térmica induzida por laser, particularmente em sua versão resolvida no tempo, baseia-se em uma série de fenômenos físicos interligados que envolvem transferência de energia, geração de calor, modificação óptica do meio e emissão de ondas acústicas [72, 123, 134]. A compreensão desses mecanismos exige a análise detalhada da propagação da luz em meios dielétricos [3], do comportamento termodinâmico da matéria sob excitação óptica [123], e da propagação de perturbações mecânicas geradas pela absorção da radiação [72, 134]. Esta seção apresenta os fundamentos físicos essenciais que sustentam tais fenômenos.

Ao incidirmos sobre uma amostra um feixe de luz laser (laser de excitação) do mesmo comprimento de onda em que ela absorve, obtemos um efeito térmico devido à energia absorvida, o qual induz um gradiente de temperatura. Esse gradiente de temperatura gera uma variação local do índice de refração, o qual funciona como uma espécie de “lente”, mudando a convergência do feixe. Assim, pode-se pensar que, ao passar pela amostra durante a excitação, um segundo laser (laser de prova), cuja amostra não absorve e, portanto, não gera efeitos térmicos, sofre os efeitos desta “lente” (Figura 2.1). Sendo assim, com o monitoramento da intensidade do laser de prova, podemos aferir algumas propriedades relacionadas à amostra. A partir de um modelo teórico descrevendo a variação de intensidade do feixe de prova, podemos utilizar a técnica de LT para o estudo de propriedades térmicas e ópticas de amostras, como veremos a seguir.

A variação de intensidade no detector é descrita em termos da amplitude do campo elétrico pela relação [128],

$$S(t) = |U(z_1 + z_2, t)|^2. \quad (2.1)$$

Utilizando a teoria de difração de Fresnel e o princípio de Huygens (segundo o qual a amplitude de uma onda com fase complexa em um ponto de um plano de saída é o resultado de uma superposição de ondas de Huygens emanando de todos os pontos do plano de entrada), podemos escrever a amplitude da onda do feixe de prova no centro do plano de saída como (veja Figura 2.2)

$$U_{PS}(t) = \frac{i}{\lambda_p} \underbrace{\int_0^\infty \int_0^{2\pi}}_{\text{plano de entrada}} \underbrace{U_{PE}(r, t)}_{\text{amplitude original}} \underbrace{\left(\frac{1 + \cos(2\alpha)}{2} \right)}_{\text{fator de inclinação}} \underbrace{\frac{1}{|z_2 - r|}}_{\text{atenuação}} \underbrace{e^{-i\frac{2\pi}{\lambda_p}|z_2 - r|}}_{\text{variação de fase}} r dr d\theta, \quad (2.2)$$

com U_{PE} sendo a amplitude do feixe de prova no plano de entrada.

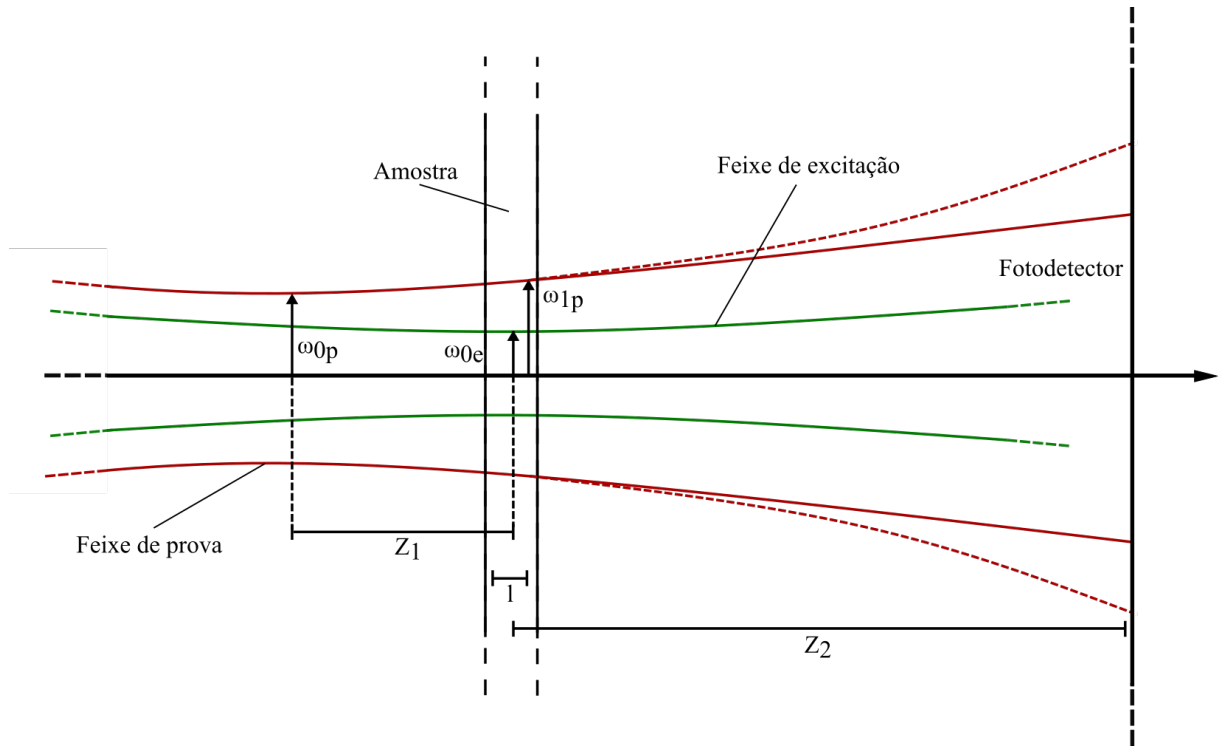


Figura 2.1: Esquema da posição geométrica dos feixes em um experimento de LT em modo descasado.

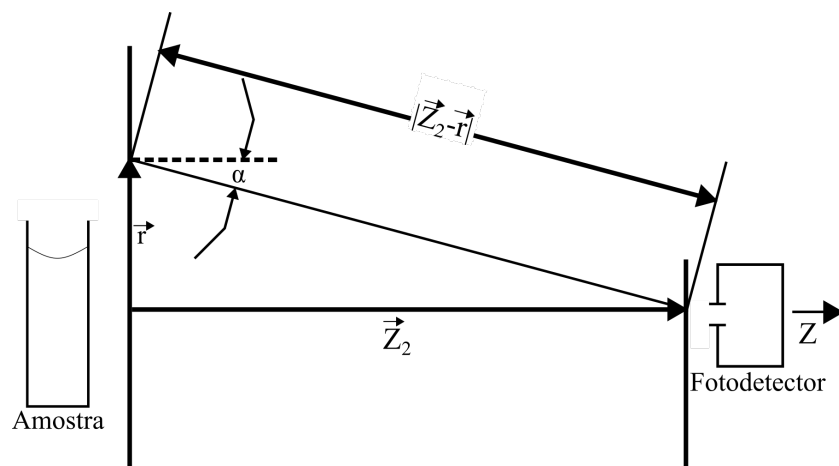


Figura 2.2: Esquema para o cálculo da amplitude complexa do campo elétrico no fotodetector [100].

Para campo distante, $z_2 \gg r$ (Figura 2.2), podemos simplificar a expressão utilizando as aproximações

$$\frac{1 + \cos(2\alpha)}{2} \approx 1, \quad (2.3)$$

$$|z_2 - r| \approx z_2 \quad (2.4)$$

e

$$\frac{2\pi}{\lambda_p} |z_2 - r| = \frac{2\pi}{\lambda_p} (z_2^2 + r^2)^{1/2} \approx \frac{2\pi}{\lambda_p} \left(z_2 + \frac{r^2}{2z_2} \right). \quad (2.5)$$

Assim, temos a expressão para o campo elétrico no plano de saída

$$U_{PS}(t) = A \int_0^\infty \int_0^{2\pi} U_{PE}(r, t) e^{-i \frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{z_2}} r dr d\theta, \quad (2.6)$$

sendo

$$U_{PE}(r, t) = \underbrace{\sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}}}_{\text{fator de normalização}} \underbrace{\left(e^{-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}} \right)}_{\text{distribuição Gaussiana}} \underbrace{e^{-\frac{i}{\lambda_p} \left(2z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}} \right)}}_{\text{onda esférica}}, \quad (2.7)$$

com P_p sendo a potência do feixe de prova e R_{1p} o raio de curvatura do feixe em z_1 . Considerando que o feixe de prova ao passar pela amostra sofre uma defasagem devido ao gradiente do índice de refração, o feixe adquire uma fase $\Phi(r, t)$,

$$U_{PE}(r, t) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \left(e^{-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}} \right) e^{-\frac{i}{\lambda_p} \left(2z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi(r, t) \right)}. \quad (2.8)$$

Definindo a constante

$$C = \frac{1}{\omega_{1p}} \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} e^{-i \frac{2\pi z_1}{\lambda_p}} \frac{i\pi\omega_{1p}^2}{\lambda_p z_2} e^{-i \frac{2\pi z_2}{\lambda_p}}, \quad (2.9)$$

introduzindo a variável $g = (r/\omega_{1p})^2$, e substituindo na equação 2.6, temos a amplitude do campo ao se chegar ao fotodetector,

$$U_{PS}(z_1 + z_2, t) = C \int_0^\infty e^{-g-i \left[\frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{z_2} \right) g + \Phi(g, t) \right]} dg. \quad (2.10)$$

Utilizando as relações características de feixe Gaussiano

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 \left(1 + \frac{z_1^2}{z_{cp}^2} \right), \quad (2.11)$$

$$R_{1p} = \frac{z_1^2 + z_{cp}^2}{z_1} \quad (2.12)$$

e

$$z_{cp} = \frac{\pi\omega_{0p}^2}{\lambda_p}, \quad (2.13)$$

com z_{cp} sendo a distância confocal do laser de prova, podemos, finalmente, escrever

$$U(z_1 + z_2, t) = C \int_0^\infty e^{[-i\Phi(g, t) - g(1+iV)]} dg. \quad (2.14)$$

Na relação acima,

$$V = \frac{z_1}{z_c} + \frac{z_c}{z_2} \left[1 + \frac{z_1^2}{z_c^2} \right], \quad (2.15)$$

sendo V um parâmetro geométrico da montagem [127]. Portanto, para a intensidade, basta calcularmos

$$S(t) = |U(z_1 + z_2, t)|^2; \quad (2.16)$$

então, a intensidade pode ser escrita como

$$S(t) = \left| C \int_0^\infty e^{-(1+iV)g - i\Phi(g,t)} dg \right|^2. \quad (2.17)$$

O deslocamento de fase dependente do espaço e do tempo, induzido pelo feixe de excitação, está relacionado com o gradiente do índice de refração,

$$\Phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \int_0^L [\Delta n(r, z, t) - \Delta n(0, z, t)] dz, \quad (2.18)$$

na qual λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova dentro da amostra e L é a espessura da amostra.

Para amostras com baixa absorção, no qual podemos negligenciar a atenuação na absorção do feixe de excitação, n não depende de z , esse deslocamento de fase é dado por

$$\Phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} L [\Delta n(r, t) - \Delta n(0, t)]. \quad (2.19)$$

Quando as amostras são irradiadas com um pulso de laser de nanossegundos, a variação da intensidade do feixe de prova, dependendo da escala de tempo em que é monitorado, terá contribuições significativas proveniente de diversas origens. Além da contribuição térmica e acústica, efeitos devido às forças ópticas e o efeito Kerr óptico não linear também podem contribuir para o sinal gerado, especialmente em situações onde a amostra tem baixo coeficiente de absorção, como veremos mais adiante. Neste caso, as pequenas variações do índice de refração local no volume do meio, são geradas por quatro mecanismos físicos distintos: (i) o aumento de temperatura devido à absorção óptica, a variação de pressão devido (ii) a força óptica e (iii) tensões induzidas termicamente, e (iv) a interação não linear com os dipolos decorrente da distribuição de alta intensidade do feixe. Essas contribuições são descritas, respectivamente, em termos de (i) o coeficiente termo óptico, $\partial n / \partial T$; (ii–iii) o coeficiente piezo óptico, $\partial n / \partial p$; e (iv) o índice de refração não linear efetivo do efeito Kerr, $n_{2,eff} = \partial n / \partial I$.

Assumindo pequenas perturbações do índice de refração e usando uma expansão geral de primeira ordem, a variação local do índice de refração do meio é¹

$$\Delta n(r, t) = \frac{\partial n}{\partial T} T(r, t) + \frac{\partial n}{\partial p} p(r, t) + \frac{\partial n}{\partial I} I(r, t). \quad (2.20)$$

O sinal transiente de PIL revela a evolução complexa do feixe de prova. Esse feixe detecta toda a região influenciada pelo laser de excitação, e o padrão transmitido, após

¹Para o caso de excitação pulsada e monitoramento em escalas de tempo pequenas, possíveis efeitos de difusão de massa ou fotodegradação não contribuem para o transiente. O caso de excitação contínua e tempos longos, esse efeitos podem aparecer, como descrito em [129–131].

atravessar a amostra, propaga-se até o plano do detector. A flutuação de intensidade registrada no ponto central do feixe de prova, na região de campo distante, resulta da combinação de todos os efeitos que afetam o índice de refração da amostra. A distorção da frente de onda do feixe de prova surge da interação não uniforme do feixe de excitação com a amostra, ocasionando um aumento da energia interna. Esse acréscimo de energia interna é então dissipado em dois modos distintos de relaxamento hidrodinâmico.

Consequentemente, a elevação da energia interna induz uma variação de temperatura no interior da amostra ou em materiais de acoplamento adjacentes. Caso essa variação ocorra mais rapidamente do que o tempo necessário para a expansão ou contração do fluido, a mudança de temperatura resulta em uma alteração abrupta da pressão. Essa perturbação de pressão se dissipa gerando uma onda acústica, denominada onda termoelástica (TEW). Após o retorno da pressão ao equilíbrio, permanecem variações de densidade e de índice de refração proporcionais à temperatura.

Para tal, temos as equações que governam os perfis de temperatura e pressão no meio. Sob excitação pulsada, a força de eletrostrição óptica atua como uma força de compressão no líquido dielétrico, gerando uma distribuição local de pressão. A deposição de calor residual também contribui para essa variação. O sistema de coordenada apropriado para a descrição dos efeitos é coordenadas cilíndricas, em que pela simetria axial, dependem somente das coordenadas r e z . Para valores de absorção não muito altos², na qual podemos negligenciar a atenuação do feixe de excitação, o campo de temperatura no volume, o campo de pressão e a densidade de força óptica dependem apenas de r e t . Assumindo viscosidade desprezível, $T(r, t)$ e $p(r, t)$ podem ser obtidos a partir de um conjunto de equações diferenciais acopladas que governam a difusão de temperatura e o relaxamento da pressão em termos de ondas elásticas, a saber:

$$\rho_m c_p \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} - k \nabla^2 T(r, t) = A_e I(r, t) \quad (2.21)$$

e

$$\nabla^2 p(r, t) - \frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2 p(r, t)}{\partial t^2} = \nabla \cdot \mathbf{f}(r, t) - \beta \frac{A_e}{c_p} \frac{\partial I(r, t)}{\partial t} \quad (2.22)$$

no qual ρ_m é a densidade de massa, c_p é o calor específico a pressão constante, k é a condutividade térmica, c_s é a velocidade do som, β é o coeficiente de expansão térmica volumétrica e A_e é o coeficiente de absorção no comprimento de onda do feixe de excitação. Aqui temos, em termos da intensidade incidente, a força de volume como

$$\mathbf{f}(r, t) = \frac{2}{c} \frac{n-1}{n+1} \nabla_r I(r, t). \quad (2.23)$$

Para mais detalhes do cálculo ver Apêndice A.

Quando um feixe de luz incide sobre um meio dielétrico, uma parte de sua energia pode ser absorvida dependendo da natureza do material e da frequência da radiação. A interação entre o campo eletromagnético e os dipolos elétricos presentes no meio induz transições eletrônicas, vibracionais ou rotacionais, dependendo da faixa espectral envolvida. Essa absorção é descrita pela Lei de Beer-Lambert, na forma:

²Para absorções moderadas e em situações onde os efeitos nos meios adjacentes da amostra podem ser desprezados, podemos usar as expressões obtidas sem considerar a atenuação introduzindo o conceito de L efetivo [143],

$$L_{eff} = (1 - e^{-\beta L})/\beta.$$

$$I(z) = e^{-A_e z}, \quad (2.24)$$

sendo $I(z)$ a intensidade da luz em profundidade z , e A_e o coeficiente de absorção óptica do meio para o comprimento de onda do feixe de excitação.

Por sua vez, a intensidade do feixe gaussiano aplicado, devido a simetria axial, pode ser escrita em coordenadas cilíndricas, apenas em função da coordenadas r , z do tempo t como

$$I(r, z, t) = Q_0 e^{-A_e z} e^{(-2r^2/w_{0e}^2)} h(t), \quad (2.25)$$

na qual $Q_0 = 2E_p/\pi w_{0e}^2$ é a fonte (amplitude) de calor, com E_p e w_{0e} sendo, respectivamente, a energia e o raio do feixe de excitação. A função $h(t)$ descreve a dependência temporal do pulso do laser e é dada por $h(t) = t_0^{-1} \exp[-(t - \xi)^2/\tau^2]$, em que ξ e τ denotam, respectivamente, o instante de irradiância máxima e a largura do pulso, e $t_0 = \frac{\tau\sqrt{\pi}}{2} \left[1 + \operatorname{erf}(\xi/\tau)\right]$ é o parâmetro de normalização dado em termos da função erro $\operatorname{erf}(x)$. Para as amostras investigadas aqui, as quais são líquidos dielétricos de baixa absorção, podemos considerar que a intensidade e o perfil do feixe laser são constantes ao longo da espessura da amostra (eixo z), ou seja, $I(z) = e^{-A_e z} = 1$.

2.1 Perfis de Temperatura e Pressão

Nessa seção encontraremos as expressões para o gradiente de temperatura (T) e de pressão (p) induzidas pela absorção do feixe laser de excitação. Para isso precisamos resolver as correspondentes equações de difusão. Existe vários métodos para buscar a solução de equações diferenciais. Neste trabalho iremos fazer o uso de transformadas. Para a variável temporal usaremos a transformadas de Laplace (Eq. 2.26) e para a variável radial a transformada de Hankel (Eq. 2.27), e suas respectivas inversas:

$$\mathcal{L}[f(r, z, t)] = f(r, z, s) = \int_0^\infty f(r, z, t) e^{-st} dt, \quad (2.26)$$

$$\mathcal{H}[f(r, z, t)] = f(\alpha, z, t) = \int_0^\infty f(r, z, t) J_0(\alpha r) r dr, \quad (2.27)$$

$$\mathcal{L}^{-1}[f(r, z, s)] = f(r, z, t) = \frac{1}{2\pi i} \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{\gamma - iT}^{\gamma + iT} e^{st} f(r, z, s) ds \quad (2.28)$$

$$\mathcal{H}^{-1}\{F(\alpha, z, t)\} = f(r, z, t) = 2\pi \int_0^\infty f(\alpha, z, t) \alpha J_0(\alpha r) d\alpha \quad (2.29)$$

Vamos separar em duas resoluções: primeiro para o regime em que a variação do índice de refração causada pela deposição térmica seja grande o suficiente para desprezarmos as contribuições de efeito Kerr e da força de volume. Posteriormente calcularemos as expressões para esses efeitos.

2.1.1 Efeitos térmicos predominantes

Para o primeiro caso, as equações que governam os efeitos relativos à variação do índice de refração se tornam

$$\rho c_p \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} - k \nabla^2 T(r, t) = Q(r, t) \quad (2.30)$$

e

$$\frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2 p(r, t)}{\partial t^2} - \nabla^2 p(r, t) = \frac{\beta}{c_p} \frac{\partial Q(r, t)}{\partial t}, \quad (2.31)$$

em que $Q(r, t) = Q_0 e^{-2r^2/\omega_{0e}^2} f(t)$, sendo perfil temporal do pulso do laser de excitação $f(t) = t_0^{-1} e^{-(t-\xi)^2/\tau^2}$ e $Q_0 = 2E_0 A_e / \pi \omega_{0e}^2$. As condições iniciais para as soluções analíticas correspondem as amostras com temperatura e pressão uniformes em $t = 0$, isto é,

$$T(\infty, t) = 0, \quad (2.32)$$

$$T(r, 0) = 0, \quad (2.33)$$

$$p(r, 0) = 0, \quad (2.34)$$

$$\left. \frac{\partial p(r, t)}{\partial t} \right|_{t=0} = 0. \quad (2.35)$$

Utilizando as transformadas de Laplace,

$$\mathcal{L} \left[\frac{\partial T(r, t)}{\partial t} \right] = sT(r, s) - T(r, 0), \quad (2.36)$$

e

$$\mathcal{L} \left[e^{-\frac{(t-\xi)^2}{\tau^2}} \right] = \frac{1}{2} e^{\frac{1}{4}s(-4\xi+s\tau^2)} \sqrt{\pi\tau} \operatorname{Erfc} \left[\frac{\xi}{\tau} + \frac{s\tau}{2} \right] \quad (2.37)$$

obtemos o perfil de temperatura no espaço de Laplace:

$$sT(r, s) - D \nabla^2 T(r, s) = Q_0 Q(r) Q(s). \quad (2.38)$$

sendo

$$Q(s) = \frac{n_0}{2} e^{\frac{1}{4}s(-4\xi+s\tau^2)} \sqrt{\pi\tau} \operatorname{Erfc} \left[\frac{\xi}{\tau} + \frac{s\tau}{2} \right], \quad (2.39)$$

com $n_0 = \frac{2}{\sqrt{\pi\tau}(1+\operatorname{Erf}(\xi/\tau))}$.

Utilizando agora a transformada de Hankel para a coordenada radial

$$\mathcal{H} \left[\frac{\partial T(r, s)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T(r, s)}{\partial r} \right] = -\alpha^2 T(\alpha, s) \quad (2.40)$$

e

$$\mathcal{H} \left[e^{-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}} \right] = \frac{1}{4} e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2 \alpha^2} \omega_{0e}^2, \quad (2.41)$$

obtemos a solução para o gradiente de temperatura no espaço de Laplace-Henkel, $T(\alpha, s)$,

$$T(\alpha, s) = \frac{Q_0}{\rho c_p} Q(\alpha) \left(\frac{Q(s)}{s + D\alpha^2} \right). \quad (2.42)$$

sendo

$$Q(\alpha) = \frac{\omega_{0e}^2}{4} e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2 \alpha^2} \quad (2.43)$$

Para obtermos o gradiente de temperatura em termos da variável t , precisamos aplicar as transformadas inversas. Usando que

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{s + D\alpha^2} \right] = e^{-tD\alpha^2} \quad (2.44)$$

e fazendo uso do teorema da convolução para a transformada de Laplace, em que:

$$\mathcal{L}^{-1}[\mathcal{L}[f(t)] \cdot \mathcal{L}[g(t)]] = f(t) * g(t) = \int_0^t f(\tau)g(t-\tau)d\tau, \quad (2.45)$$

ou seja,

$$T(\alpha, t) = \frac{Q_0}{\rho c_p} Q(\alpha) \int_0^t Q(t-x)e^{-x D \alpha^2} dx. \quad (2.46)$$

Efetuada a integração acima, obtemos

$$\begin{aligned} T(\alpha, t) = & \frac{Q_0}{\rho c_p} n_0 Q(\alpha) \left(\frac{1}{2} e^{\frac{1}{4} D \alpha^2 (-4t + 4\xi + D \alpha^2 \tau^2)} \sqrt{\pi} \tau \right. \\ & \times \left(\operatorname{Erf} \left[\frac{\xi}{\tau} + \frac{1}{2} D \alpha^2 \tau \right] - \operatorname{Erf} \left[\frac{-t + \xi}{\tau} + \frac{1}{2} D \alpha^2 \tau \right] \right) \Bigg). \end{aligned} \quad (2.47)$$

Realizando a transformada inversa de Hankel finalmente temos o perfil de temperatura $T(r, t)$, dado por

$$\begin{aligned} T(r, t) = & \frac{Q_0}{\rho c_p} n_0 \int_0^\infty \frac{\omega_{0e}^2}{4} e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2 \alpha^2} \frac{\sqrt{\pi} \tau}{2} e^{\frac{1}{4} D (-4t + 4\xi + D \alpha^2 \tau^2)} \\ & \times \left(\operatorname{Erf} \left[\frac{\xi}{\tau} + \frac{1}{2} D \alpha^2 \tau \right] - \operatorname{Erf} \left[\frac{-t + \xi}{\tau} + \frac{1}{2} D \alpha^2 \tau \right] \right) \\ & \times J_0(\alpha r) \alpha d\alpha. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Seguindo um procedimento similar para P , considerando as transformadas

$$\mathcal{L} \left[\frac{\partial^2 p(r, t)}{\partial t^2} \right] = s^2 p(r, s) - s p(r, 0) - \frac{\partial p(r, t)}{\partial t} \Big|_{t=0} \quad (2.49)$$

e

$$\mathcal{L} \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(e^{-\frac{(t-\xi)^2}{\tau^2}} \right) \right] = -e^{-\frac{\xi^2}{\tau^2}} + \frac{e^{\frac{1}{4}s(-4\xi + s\tau^2)} \sqrt{\pi} s \operatorname{Erfc} \left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\tau^2}} (-2\xi + s\tau^2) \right]}{2\sqrt{\frac{1}{\tau^2}}}, \quad (2.50)$$

obtemos a expressão para o gradiente de pressão no espaço de Hankel-Laplace

$$p(\alpha, s) = \frac{\beta c_s^2}{c_p} Q_0 Q_2(s) \frac{1}{s^2 + c_s^2 \alpha^2} Q(\alpha). \quad (2.51)$$

sendo

$$Q_2(s) = \frac{s}{2} e^{\frac{1}{4}s(-4\xi + s\tau^2)} \sqrt{\pi} \tau \operatorname{Erfc} \left[-\frac{\xi}{\tau} + \frac{s\tau}{2} \right] - e^{-\frac{\xi^2}{\tau^2}}. \quad (2.52)$$

Para efetuar a transformada inversa de Laplace a expressão acima, vamos considerar

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{s^2 + c_s^2 \alpha^2} \right] = \frac{\sinh(tc_s \alpha)}{c_s \alpha} \quad (2.53)$$

e

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(e^{-\frac{(t-\xi)^2}{\tau^2}} \right) = -\frac{4e^{-\frac{(t-\xi)^2}{\tau^2}} (t-\xi)}{\sqrt{\pi} \tau^3 \left(1 + \text{Erf} \left[\frac{\xi}{\tau} \right] \right)} \quad (2.54)$$

Novamente, utilizando o teorema da convolução, obtemos

$$\begin{aligned} p(r, t) = & \frac{Q_0}{c_p} \frac{\beta}{\tau} \int_0^\infty \left(\frac{\omega^2 c_s}{8\sqrt{\pi} i \alpha \left(1 + \text{Erf} \left[\frac{\xi}{\tau} \right] \right)} e^{-itc_s \alpha - ic_s \alpha \xi - \frac{\xi^2}{\tau^2} - \frac{1}{8} \alpha^2 (2c_s^2 \tau^2 + \omega^2)} \right. \\ & \times \left(-2e^{ic_s \alpha \xi + \frac{1}{4} c_s^2 \alpha^2 \tau^2} (-1 + e^{2itc_s \alpha}) + e^{\frac{\xi^2}{\tau^2}} \sqrt{\pi} \sqrt{-c_s^2 \alpha^2} \tau \left(e^{2itc_s \alpha} \right. \right. \\ & \times \left(\text{Erf} \left[\frac{\xi}{\tau} - \frac{1}{2} \sqrt{-c_s^2 \alpha^2} \tau \right] + \text{Erf} \left[\frac{t-\xi}{\tau} + \frac{1}{2} \sqrt{-c_s^2 \alpha^2} \tau \right] \right) + e^{2ic_s \alpha \xi} \\ & \times \left. \left. \left(\text{Erf} \left[\frac{t-\xi}{\tau} - \frac{1}{2} \sqrt{-c_s^2 \alpha^2} \tau \right] + \text{Erf} \left[\frac{\xi}{\tau} + \frac{1}{2} \sqrt{-c_s^2 \alpha^2} \tau \right] \right) \right) \right) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Por fim, utilizando a relação $\text{Erf}[-x] = -\text{Erf}[x]$, e os resultados para $T(r, t)$ e $p(r, t)$, temos a expressão da fase como

$$\begin{aligned} \Phi(r, t) = & \frac{\omega_{0e}^2/4}{1 + \text{Erf}(\xi/\tau)} \int_0^\infty e^{-\frac{\omega_{0e}^2}{8} \alpha^2} [1 - J_0(\alpha r)] \left\{ \theta_{th} \chi(D\alpha^2) + \theta_p \right. \\ & \times \left. \left[\frac{4 \sin(c_s \alpha t)}{\alpha \tau \sqrt{\pi}} e^{-\frac{\xi^2}{\tau^2}} - \frac{c_s}{2} \chi(ic_s \alpha) - \frac{c_s}{2} \chi(-ic_s \alpha) \right] \right\} \alpha d\alpha, \end{aligned} \quad (2.56)$$

na qual

$$\chi(x) = \left[\text{Erf} \left(\frac{\xi}{\tau} + \frac{x\tau}{2} \right) - \text{Erf} \left(\frac{\xi - t}{\tau} + \frac{x\tau}{2} \right) \right] e^{-x(t-\xi) + \frac{x^2 \tau^2}{4}}, \quad (2.57)$$

Na expressão da fase, os parâmetros θ_{th} e θ_p , que estão diretamente relacionados com a amplitude da contribuição térmica e acústica para o sinal, são dados por

$$\theta_{th} = -\frac{4E_0 A_e L}{\lambda_p \omega_{0e}^2 c_p \rho} \frac{\partial n}{\partial T}, \quad (2.58)$$

e

$$\theta_p = \frac{4E_0 A_e L c_s \beta}{\lambda_p \omega_{0e}^2 c_p} \frac{\partial n}{\partial p}. \quad (2.59)$$

2.1.2 Forças de Volume

No caso onde os efeitos térmicos são pequenos o suficientes de forma que não possamos desconsiderar os efeitos de forças de volume e efeito Kerr (Eq. 2.21 e 2.22), temos a expressão de $p(\alpha, s)$ após aplicarmos as propriedades e as relações acima mencionadas:

$$p(\alpha, s) = \frac{\beta c_s}{c_p} Q_2(s) \frac{1}{s^2 + c_s^2 \alpha^2} Q(\alpha) - c_s^2 F_1 \alpha^2 Q(s) \frac{1}{s^2 + c_s^2 \alpha^2} Q(\alpha), \quad (2.60)$$

em que

$$F_1 = \frac{1}{4} F_0 \omega_{0e}^2 = -\frac{1}{c} \frac{(n-1)}{(n+1)} \frac{4E_p}{\pi \omega_{0e}^2}. \quad (2.61)$$

Aplicando as transformadas inversas de Laplace e Hankel, obtemos a expressão da pressão

$$p(r, t) = \frac{1}{4} \int_0^\infty w_e^2 e^{-\frac{1}{8} w_e^2 \alpha^2} g(\alpha, t) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha, \quad (2.62)$$

sendo

$$g(\alpha, t) = g_{\text{ESW}}(\alpha, t) + g_{\text{TEW}}(\alpha, t), \quad (2.63)$$

com

$$g_{\text{ESW}}(\alpha, t) = \frac{F_0 w_e^2 (i c_s \alpha)}{8 \left[1 + \text{Erf} \left(\frac{\xi}{\tau} \right) \right]} [\chi(-i c_s \alpha) - \chi(i c_s \alpha)], \quad (2.64)$$

e

$$g_{\text{TEW}}(\alpha, t) = \frac{Q_0 A_e \beta}{c_p \tau} \frac{c_s}{\left[1 + \text{Erf} \left(\frac{\xi}{\tau} \right) \right]} \frac{1}{2\alpha} \times \left(-\frac{4 \sin(c_s t \alpha)}{\sqrt{\pi}} e^{-\xi^2/\tau^2} + c_s \tau \alpha [\chi(i c_s \alpha) + \chi(-i c_s \alpha)] \right). \quad (2.65)$$

Note que para $F_0 = 0$ retornamos para o caso anterior. E análogo ao perfil de temperatura encontrado anteriormente, aplicando as transformadas e suas inversas temos

$$T(r, t) = \frac{Q_0 A_e}{4 \rho_m c_p} \frac{1}{\left[1 + \text{Erf} \left(\frac{\xi}{\tau} \right) \right]} \int_0^\infty w_e^2 e^{-\frac{1}{8} w_e^2 \alpha^2} \chi(D \alpha^2) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha. \quad (2.66)$$

O sinal da PIL, $S(t)$ é dado pela Eq. (2.17), ou seja,

$$S(t) = \left| \int_0^\infty \frac{2r}{w_p^2} \exp \left[- (1 + iV) \frac{r^2}{w_p^2} - i\Phi(r, t) \right] dr \right|^2. \quad (2.67)$$

Podemos de uma maneira simplificada estudar o efeito de cada contribuição para o sinal assumindo a aproximação de pequena perturbação,

$$\left(\frac{S(t)}{S(0)} - 1 \right) \approx \left(\frac{S_{TD}(t)}{S(0)} - 1 \right) + \left(\frac{S_{ESW}(t)}{S(0)} - 1 \right) + \left(\frac{S_{TEW}(t)}{S(0)} - 1 \right) + \left(\frac{S_{Kerr}(t)}{S(0)} - 1 \right), \quad (2.68)$$

no qual $S(0)$ corresponde o sinal antes da excitação. Essa linearização foi analisada numericamente e a validade da aproximação checada. Calculamos separadamente cada termo dentro dos parênteses no lado direito dessa relação aproximada, ou seja, a contribuição causado apenas pela deposição térmica;

$$S_{TD}(t) = \left| \int_0^\infty \frac{2r}{w_p^2} \exp \left[- (1 + iV) \frac{r^2}{w_p^2} \right] \exp \left[-i \frac{2\pi}{\lambda_p} L \frac{\partial n}{\partial T} T(r, t) \right] dr \right|^2, \quad (2.69)$$

o sinal PIL causado unicamente pela propagação das ondas elásticas geradas por eletrostrição (ESW),

$$S_{ESW}(t) = \left| \int_0^\infty \frac{2r}{w_p^2} \exp \left[-(1 + iV) \frac{r^2}{w_p^2} \right] \exp \left[-i \frac{2\pi}{\lambda_p} L \frac{\partial n}{\partial p} p_{ESW}(r, t) \right] dr \right|^2, \quad (2.70)$$

o sinal PIL piezo-óptico causado unicamente pela geração das ondas elásticas geradas termicamente (TEW)

$$S_{TEW}(t) = \left| \int_0^\infty \frac{2r}{w_p^2} \exp \left[-(1 + iV) \frac{r^2}{w_p^2} \right] \exp \left[-i \frac{2\pi}{\lambda_p} L \frac{\partial n}{\partial p} p_{TEW}(r, t) \right] dr \right|^2, \quad (2.71)$$

e o sinal PIL de curta duração devido unicamente ao efeito Kerr,

$$S_{Kerr}(t) = \left| \int_0^\infty \frac{2r}{w_p^2} \exp \left[-(1 + iV) \frac{r^2}{w_p^2} \right] \exp \left[-i \frac{2\pi}{\lambda_p} L \frac{\partial n}{\partial I} I(r, t) \right] dr \right|^2. \quad (2.72)$$

Vamos fazer uma análise da contribuição de cada termo para o sinal de PIL. A contribuição do efeito Kerr, $(S_{Kerr}(t)/S(0) - 1)$, é diferente de zero apenas no instante inicial, durante a iluminação do meio pelo feixe de excitação. A relaxação eletrostriativa, $(S_{ESW}(t)/S(0) - 1)$, é observável durante o tempo necessário para que as ondas elásticas geradas por eletrostrição deixem o volume de prova. A relaxação térmica, $(S_{TEW}(t)/S(0) - 1)$, também se manifesta por meio da emissão de uma onda elástica, enquanto o sinal devido à deposição de calor. $(S_{TD}(t)/S(0) - 1)$ acumula-se durante o tempo de iluminação da amostra e persiste, já que a difusão térmica ocorre em escalas temporais muito mais longas.

Além dos parâmetros relacionados aos feixes de excitação e detecção e à geometria do arranjo experimental, cada uma dessas contribuições ao sinal de PIL depende de propriedades distintas do líquido. A contribuição do efeito Kerr é função de $(\partial n / \partial I)$ e apresenta formato semelhante ao perfil temporal da intensidade de excitação $I(t)$. A relaxação dos estresses gerados por eletrostrição depende de $(\partial n / \partial p, n, c_s)$, resultando em uma assinatura típica de vale-pico-vale. Já a relaxação dos estresses termoinduzidos depende de $(\partial n / \partial p, \beta A_e / c_p, c_s)$, possuindo formato equivalente à derivada temporal das ondas geradas por eletrostrição [144]. Desconsiderando a deposição inicial de energia ao longo do caminho do feixe de excitação, que depende da distribuição temporal real do pulso laser, o sinal térmico é função de $(\partial n / \partial T, A_e / (\rho_m c_p))$ e se manifesta como um deslocamento negativo constante.

As propriedades termo-ópticas e mecânicas da amostra, portanto, determinam a forma do sinal de PIL dependente do tempo. A Fig. 2.3 ilustra como cada uma dessas propriedades afeta os transientes, simulados pela Eq.(2.17) como sinal de PIL normalizado $(S(t)/S(0) - 1)$, a partir das propriedades físicas do etanol (Tabela 5.1, Ref. [145]), mas variando-se isoladamente cada parâmetro. A Fig. 2.3a mostra o efeito da variação do índice de refração não linear: valores positivos produzem lente convergente e sinal positivo nos primeiros 20 ns, enquanto valores negativos geram campo divergente do índice de refração e sinal inicial negativo. A Fig. 2.3b mostra a influência do coeficiente piezo-óptico: a amplitude das ondas elásticas (ESW e TEW) cresce linearmente com este parâmetro. Já o coeficiente termo-óptico afeta diretamente o deslocamento negativo do sinal, como ilustrado na Fig. 2.3c.

A velocidade do som determina a propagação das ondas elásticas: ondas mais rápidas saem do volume de prova em tempos menores e apresentam maior amplitude na assinatura vale-pico-vale do sinal (Fig. 2.3d). Como o índice de refração afeta apenas a eletrostrição, seu efeito é detectado principalmente na amplitude das ondas geradas por esse mecanismo; o deslocamento da assinatura vale-pico-vale para tempos maiores é devido à contribuição constante, mas não desprezível, da onda termoelástica (Fig. 2.3e). Por fim, a Fig. 2.3f mostra a variação do coeficiente de absorção óptica, que afeta tanto a amplitude da relaxação termoelástica quanto a quantidade de calor depositada pelo feixe de excitação, responsável pelo deslocamento negativo do sinal.

A contribuição de cada efeito ao sinal de PIL pode ser calculada separadamente, como mostrado na Fig. 2.4. Os cálculos numéricos das forças ópticas individuais são apresentados para etanol, clorofórmio e para as paredes da cubeta. Observa-se que a amplitude dos transientes é muito maior para os líquidos, dominando o sinal total dependente do tempo. O efeito Kerr, $(S_{\text{Kerr}}/S(0) - 1)$, aparece apenas durante a duração do pulso. A eletrostrição, $(S_{\text{ESW}}/S(0) - 1)$, e as ondas térmicas, $(S_{\text{TEW}}/S(0) - 1)$, oscilam defasadas, governando o sinal total de PIL. Já o efeito de deposição térmica, $(S_{\text{TD}}/S(0) - 1)$, desloca o sinal total para valores negativos. Nota-se que $(S_{\text{ESW}}/S(0) - 1)$ é dominante sobre os efeitos térmicos no caso do clorofórmio, líquido de baixíssimo coeficiente de absorção óptica.

Essa análise de sensibilidade fornece uma ferramenta de interpretação que possibilita compreender e decodificar com maior clareza os sinais experimentais de PIL obtidos em líquidos de baixa absorção.

Os componentes essenciais do arranjo de lente térmica resolvida no tempo são mostrados esquematicamente na Fig. 2.5. Um laser Nd:YAG pulsado com Q-switch foi usado como excitação, e um laser hélio-neônio contínuo de baixa potência foi usado como prova. Os feixes de excitação e de prova são focalizados por lentes biconvexas. Os feixes cruzam a amostra quase colinearmente, com um pequeno ângulo $< 1^\circ$, e o feixe de prova é propagado até o campo distante, onde sua variação de intensidade no eixo é detectada por um fotodiodo rápido conectado a um osciloscópio com largura de banda de 1 GHz. As amostras são colocadas em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

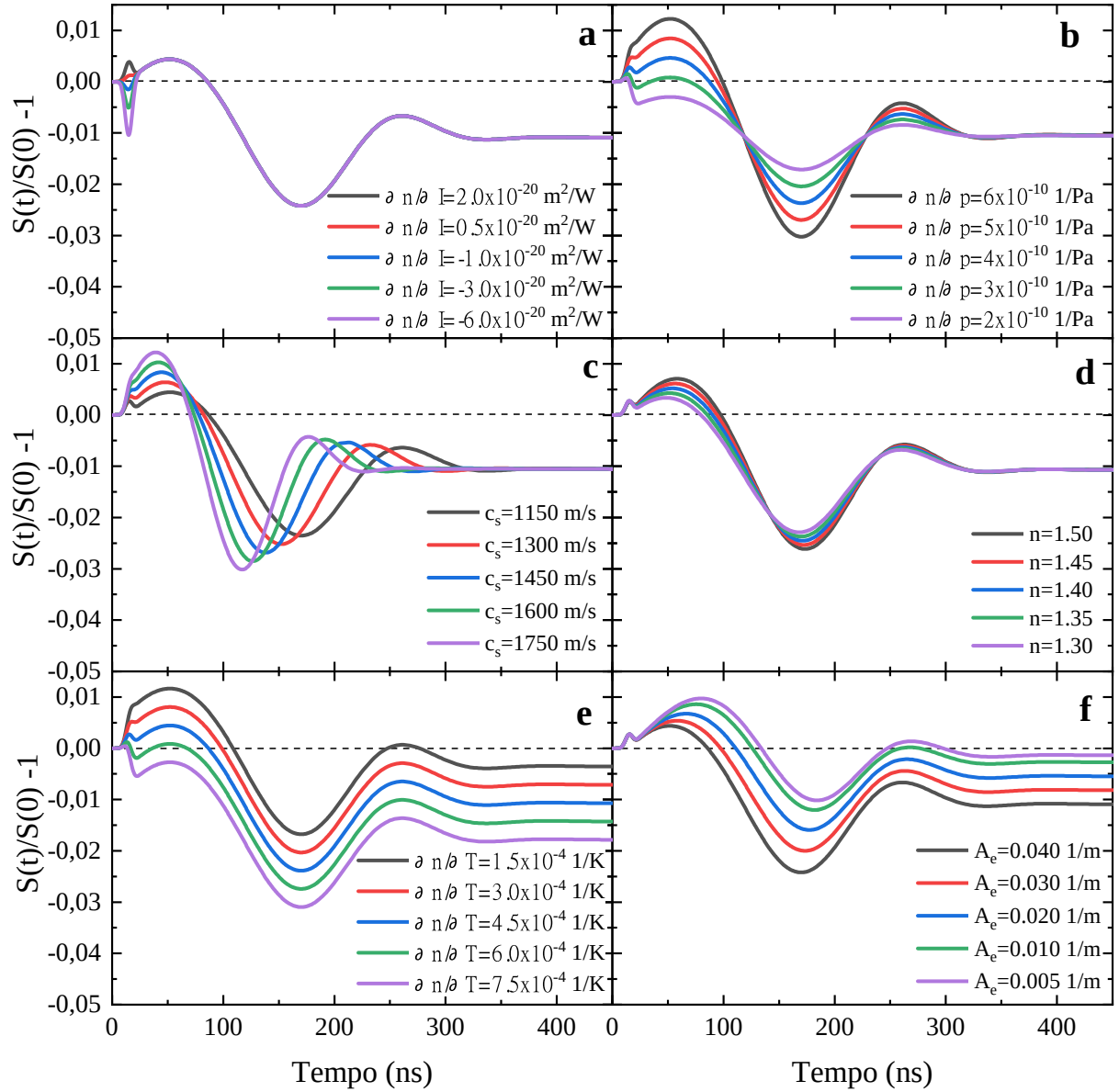


Figura 2.3: Estudo de sensibilidade do sinal de PIL normalizado mediante a variação das propriedades físicas da amostra. Os sinais transientes foram calculados utilizando as propriedades do etanol (ver Tabela 5.1) e variando-se: (a) o índice de refração não linear (afetando apenas S_{Kerr}); (b) o coeficiente piezo-óptico (afetando S_{ESW} e S_{TEW}); (c) a velocidade do som (afetando S_{ESW} e S_{TEW}); (d) o índice de refração (afetando apenas S_{ESW}); (e) o coeficiente termo-óptico (afetando apenas S_{TD}); e (f) o coeficiente de absorção óptica (afetando S_{TEW} e S_{TD}). Nota-se que a variação do calor específico tem o mesmo efeito que a variação do valor recíproco do coeficiente de absorção óptica. Adicionalmente, o coeficiente de expansão térmica volumétrica afeta apenas S_{TEW} , enquanto a densidade de massa afeta diretamente S_{TD} , mas também S_{ESW} e S_{TEW} , devido à sua influência na velocidade do som.

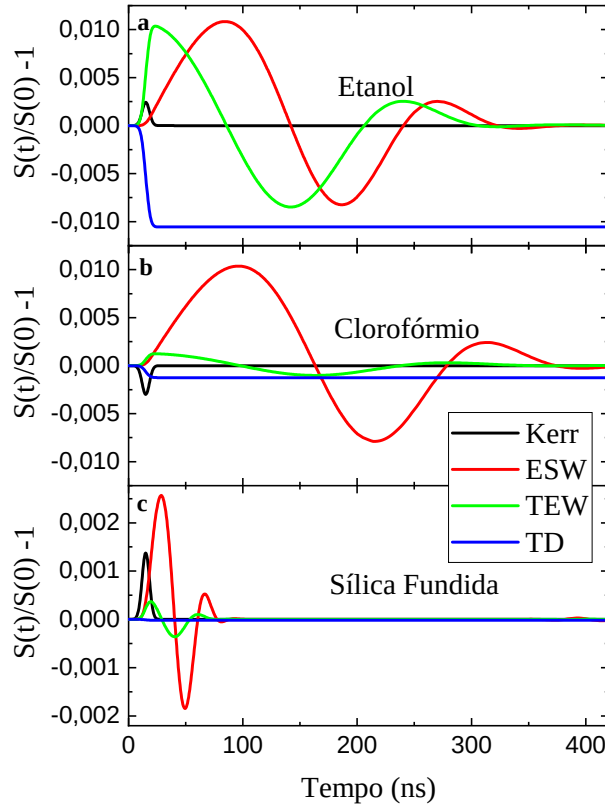


Figura 2.4: Decomposição do sinal PIL normalizado. Cálculos numéricos dos componentes individuais em (a) etanol, (b) clorofórmio e (c) paredes de cubeta de quartzo, mostrando o sinal devido às forças de radiação, juntamente com as contribuições dos efeitos de deposição térmica e Kerr óptico.

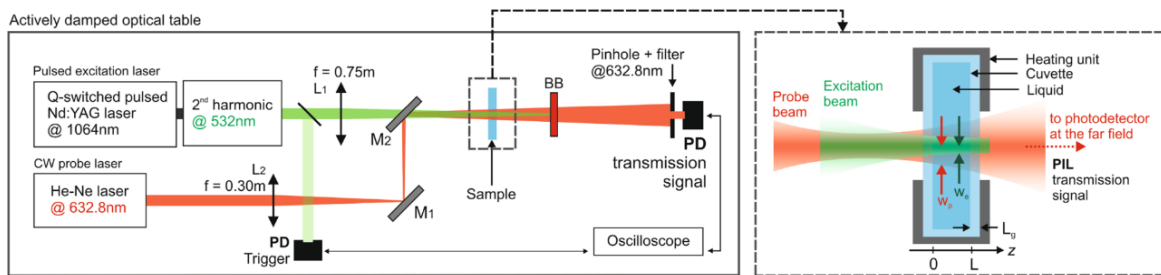


Figura 2.5: Desenho esquemático do arranjo experimental de lente fotoinduzida (PIL). Um feixe de laser pulsado de excitação é focalizado na amostra. Um laser contínuo é alinhado ao longo do mesmo eixo do feixe de excitação para registrar os efeitos de focalização/desfocalização. A variação de intensidade no centro do feixe de prova, após a transmissão pela amostra, é detectada por um conjunto pinhole-filtro de linha-fotodetector na região de campo distante. Um osciloscópio digital, acionado pelo fotodiodo (PD), registrou os dados a uma taxa de repetição de 10 Hz para a excitação pulsada. A temperatura da amostra foi mantida em 298.15 ± 0.05 K.

Capítulo 3

Estudo de comportamento anômala da água para baixa temperatura

A água é a substância mais importante da natureza, possuindo propriedades únicas e complexas que são fundamentais para a existência da vida. O estudo desse comportamento peculiar tem sido realizado ao longo do tempo e envolve análises complexas que abrangem fundamentos físicos e químicos. Em especial, a forte dependência de suas propriedades com a temperatura torna a molécula da água um dos sistemas mais atrativos para investigação. Como exemplo, a água apresenta densidade máxima e coeficiente de expansão térmica nulo em torno de 4 °C. De forma semelhante, grandezas como a compressibilidade isotérmica, o calor específico, a viscosidade e a constante de difusão exibem comportamentos anômalos [146, 147].

Essas anomalias estão diretamente relacionadas à extensa rede de ligações de hidrogênio, cuja reorganização explica fenômenos como a alta tensão superficial, o calor latente de vaporização elevado e a presença de diferentes formas estruturais em função da pressão e temperatura [148, 149]. Além disso, a água apresenta mais de quinze fases sólidas cristalinas já identificadas experimentalmente, além da existência de estados amorfos de baixa e alta densidade, o que reforça a complexidade de seu diagrama de fases [150].

Embora as propriedades da água sejam bem caracterizadas por diferentes métodos, há grande interesse em técnicas altamente sensíveis que permitam determinar propriedades físicas tanto da água quanto de fluidos complexos em geral, contribuindo para análises científicas e aplicações práticas. A técnica de lente térmica (LT) é amplamente empregada para explorar as respostas da interação luz-matéria [128, 151–157]. O monitoramento da variação dinâmica do caminho óptico em diferentes escalas de tempo possibilita acesso quantitativo direto a diversas propriedades físicas da amostra.

Nas escalas de milissegundos a segundos, a lente térmica é o efeito predominante, acompanhado de possíveis reações fotoinduzidas e do efeito Soret em alguns tipos fluidos [77, 158, 159]. Além disso, a técnica de lente térmica pulsada, no arranjo de feixes descasados constitui um método não invasivo, permitindo o controle da temperatura durante as medições [128, 151, 152], e tem se mostrado uma ferramenta poderosa para a caracterização simultânea de propriedades termo-ópticas e acústicas de líquidos transparentes.

Sob excitação pulsada, em geral, considera-se que um pulso curto de luz é absorvido pela amostra, e o sinal é registrado na escala de milissegundos a segundos, após o relaxamento acústico, quando apenas o efeito de lente térmica contribui para a resposta [160–163]. Nessa escala de tempo, é possível realizar medidas diretas da difusivi-

dade térmica da amostra. Ainda na escala de milissegundos, além da contribuição da lente térmica, em algumas amostras a intensidade do feixe de prova também é afetada por absorção transiente e/ou por gradiente de estados excitados [164,165]. Esse fenômeno é conhecido como *population lens* e pode fornecer contribuição significativa ao sinal de lente térmica em certos casos, como, por exemplo, em soluções de C_{60} em benzeno [166].

Por outro lado, em escalas de tempo da ordem de nanossegundos, as ondas acústicas passam a dominar o sinal da lente térmica, estando diretamente correlacionadas ao coeficiente piezo-óptico, ao coeficiente de expansão volumétrica e à velocidade do som [167–170]. Recentemente, foi apresentado um modelo semi-analítico para a técnica de lente térmica pulsada em fluidos na escala de nanossegundos, permitindo a investigação de ondas acústicas transientes fotoinduzidas por excitação a laser. Nesse caso, a determinação de propriedades físicas pode ser obtida de forma direta pelo ajuste dos dados experimentais ao modelo [171].

Neste trabalho, aplicamos a técnica de lente térmica na escala de nanossegundos para explorar as propriedades da água em baixas temperaturas. Os resultados evidenciam que o comportamento anômalo da água em torno de 4 °C é facilmente identificado, possibilitando determinar a dependência com a temperatura dos coeficientes piezo-óptico e termo-óptico. Esses achados também demonstram o potencial da técnica de lente térmica para a investigação da variação com a temperatura dessas propriedades em outros fluidos complexos.

3.1 Montagem experimental

A montagem experimental usada neste trabalho segue a configuração descrita na Ref. [170]. Os componentes principais da lente termica resolvida no tempo estão mostrados na Figura (2.5). Um laser pulsado Q-switched Nd:YAG (TEM_{00} , comprimento de onda $\lambda_e = 1064nm$, duração do pulso 15ns) foi usado como laser de excitação, e um laser contínuo de baixa potencia He-Ne (TEM_{00} , comprimento de onda $\lambda_p = 632.8nm$) foi usado como laser de prova. Os feixes de excitação e de prova foram focados por lentes biconvexas com distancias focais de $f_1 = 50cm$ e $f_2 = 30cm$ respectivamente.

Os raios dos feixes de laser na amostra foram $\omega_{0e} = 119\mu m$ para o pulso de excitação e $\omega_{1p} = 248,5\mu m$ para o de prova. As amostras foram colocadas em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 5mm e a temperatura foi fixada por um controlador de temperatura com precisão maior que 0.1°C. Os parâmetros da montagem foram: $V = 5,5$; $\tau = 4,5ns$; $E = 286\mu J$; $A_e = 12,5m^{-1}$ e $\varphi = 1$. As propriedades físicas da água utilizada nesse trabalho estão na Tabela 3.1

Tabela 3.1: Propriedades da água em diferentes temperaturas [172–178].

T (°C)	ρ (kg/m ³)	k_{th} (W/m·K)	c_p (J/kg·K)	β (10 ⁻⁵ 1/K)	c_s (m/s)
0	999.84	0.556	4217.74	-6.814	1402.06
2	999.94	0.561	4210.74	-3.277	1411.75
4	999.97	0.565	4204.84	-0.003	1421.03
6	999.94	0.570	4199.87	3.122	1429.90
10	999.70	0.578	4192.21	8.790	1446.46
15	999.10	0.588	4185.81	15.073	1465.17
20	998.21	0.598	4181.87	20.661	1481.74
25	997.05	0.606	4179.61	25.705	1496.36

3.2 Resultados e Discussão

Na escala de tempo de nanossegundos, pode-se assumir o limite $D \rightarrow 0$ (ausência de difusão térmica) nas expressões da fase, uma vez que todos os efeitos acústicos se dissipam antes que o calor comece a se difundir. Nessa situação, o aquecimento gera uma região de alta temperatura e pressão, ambas proporcionais à energia absorvida e às propriedades mecânicas e térmicas do fluido. O relaxamento da distribuição de pressão é então detectado pela variação de fase induzida no feixe de prova. Essa simplificação permite ajustar os transientes de lente térmica (LT) em nanossegundos sem considerar a difusividade térmica.

Após a dissipação completa da onda acústica, a contribuição térmica passa a dominar o processo de relaxamento do sinal de TL. O papel dos parâmetros θ_{th} , θ_p , D e c_s nesse contexto já foi analisado em detalhe em Ref. [170]. Em resumo: θ_{th} está associado à amplitude do sinal de TL após o relaxamento acústico; θ_p relaciona-se à amplitude das oscilações observadas; a velocidade do som correlaciona-se diretamente com o intervalo temporal entre o máximo e o mínimo do sinal, além de influenciar a intensidade da componente acústica; já a difusividade térmica está vinculada à dissipação de calor e não afeta os sinais em escala de nanossegundos, podendo ser obtida, como mostrado em Ref. [170], a partir do ajuste do comportamento de relaxamento em escalas de milissegundos.

As medidas foram realizadas em amostras de água pura em oito temperaturas diferentes, variando de 0 a 25 °C. Os sinais experimentais resultam da média de 100 transientes. A Figura 3.1 apresenta os transientes de TL obtidos em diferentes temperaturas. Observa-se que a amplitude da parte oscilatória do sinal é máxima a 25 °C, diminuindo à medida que a temperatura se aproxima de 4 °C, reflexo do quase nulo coeficiente de expansão térmica nessa condição. É importante ressaltar que, embora β seja praticamente zero a 4 °C, o coeficiente piezo-óptico dn/dp não se anula. Pequenas oscilações ainda são visíveis a essa temperatura, o que pode estar relacionado à incerteza experimental (cerca de 0,1 °C). Abaixo de 4 °C, a amplitude volta a crescer, mas com fase invertida, já que β torna-se negativo.

O ajuste desses dados experimentais ao modelo permite determinar os parâmetros θ_{th} , θ_p e c_s . Contudo, como a variação da velocidade do som é pouco significativa, foram utilizados valores da literatura para esse parâmetro a fim de acelerar a convergência dos ajustes. O foco está, portanto, em θ_{th} e θ_p , a partir dos quais se podem extrair os coeficientes termo-óptico (dn/dT) e piezo-óptico (dn/dp), conhecendo-se ρ , c_p , k_{th} e os parâmetros experimentais. A Tabela 3.1 apresenta os valores físicos correspondentes retirados da literatura.

Tabela 3.2: Coeficientes termo-óptico ($-dn/dT$) e piezo-óptico (dn/dp) da água em diferentes temperaturas.

T (°C)	$-dn/dT$ (10^{-5} 1/K)	dn/dp (10^{-10} 1/Pa)
0	0.040 ± 0.005	1.57 ± 0.07
2	1.52 ± 0.07	1.55 ± 0.07
4	2.2 ± 0.1	1.53 ± 0.07
6	3.4 ± 0.2	1.51 ± 0.07
10	4.8 ± 0.2	1.47 ± 0.06
15	7.1 ± 0.3	1.44 ± 0.06
20	8.8 ± 0.4	1.41 ± 0.06
25	10.6 ± 0.5	1.38 ± 0.06

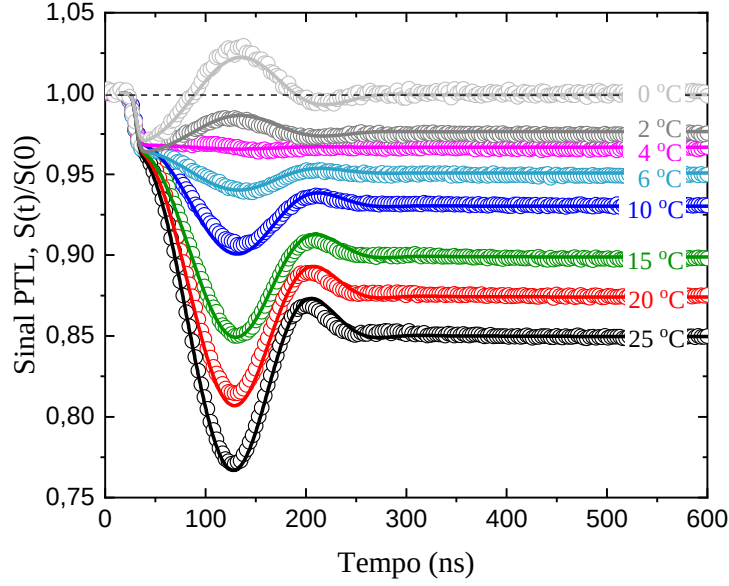


Figura 3.1: Transientes experimentais de LT para água pura (mili-Q) a diferentes temperaturas.

As linhas contínuas na Figura 3.1 correspondem ao ajuste do modelo. Já a Figura 3.2 e a Tabela 3.2 apresentam os valores obtidos para dn/dT e dn/dp a partir do ajuste dos transientes de TL pela Eq. 2.17. Destaca-se o coeficiente piezo-óptico, de grande relevância em métodos de imageamento por ultrassom, que pôde ser obtido com facilidade pela técnica de TL pulsada. Observou-se que dn/dp aumenta com a diminuição da temperatura, atingindo o valor máximo de $(1.57 \pm 0.07) \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ a 0°C , em concordância com dados previamente reportados [178]. Por outro lado, o coeficiente termo-óptico dn/dT apresenta decréscimo com a redução da temperatura, sendo muito menor a 0°C do que a 25°C e aproximando-se de zero. Estudos anteriores mostraram que dn/dT inverte de sinal em torno de 0°C , tornando-se positivo em temperaturas negativas, como descrito em Refs. [147, 152].

3.3 Conclusão

Em conclusão, aplicamos a técnica de lente térmica pulsada em escala de nanossegundos para investigar as propriedades da água em função da temperatura. Os transientes obtidos evidenciam de forma clara que o comportamento anômalo da água em torno de 4°C pode ser facilmente identificado e correlacionado às suas propriedades físicas. A partir da análise teórica, foi possível determinar quantitativamente os parâmetros termo-óptico e piezo-óptico no intervalo de 0°C a 25°C .

Os resultados também destacam o potencial da espectroscopia de lente térmica para o estudo de fluidos semitransparentes em geral. Em especial, a determinação do coeficiente elasto-óptico em líquidos complexos apresenta grande relevância para o avanço de métodos de imageamento fotoacústico, nos quais a detecção de estruturas com contraste óptico constitui fator essencial.

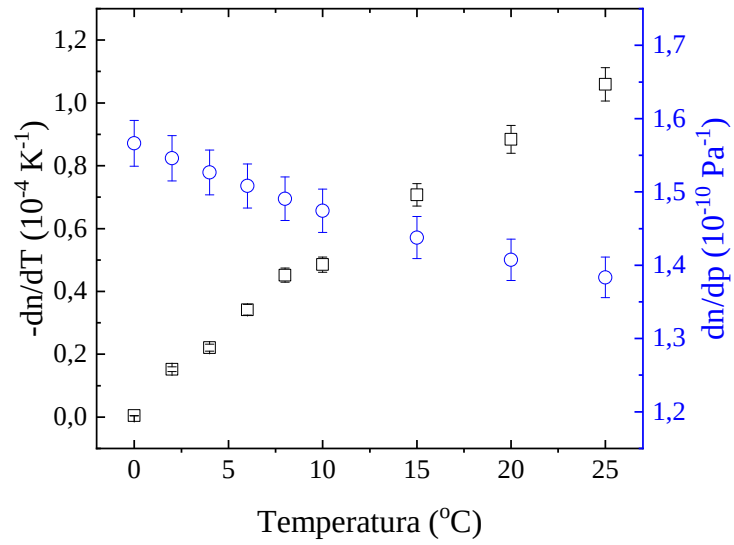


Figura 3.2: Coeficientes Termo-óptico (dn/dT) e piezo-óptico (dn/dp) em função da temperatura.

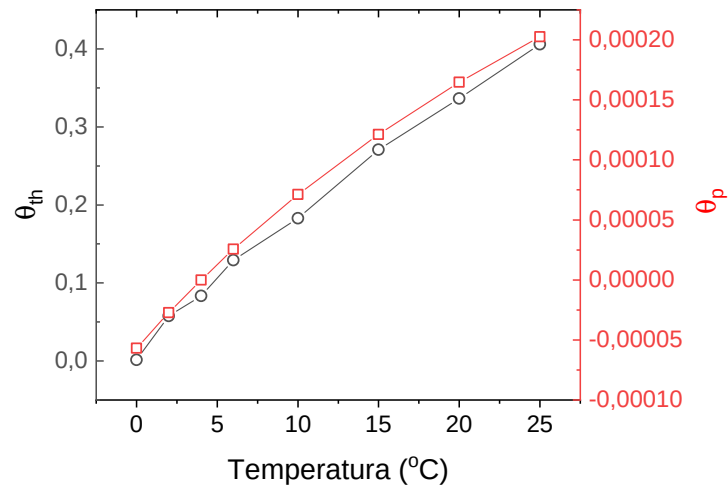


Figura 3.3: θ_{th} e θ_p retirados dos ajustes das curvas em função da temperatura.

Capítulo 4

Estudo de propriedades optoacústicas em solventes

As propriedades optoacústicas dos líquidos são de importância fundamental para diversas aplicações, como no projeto e implementação de dispositivos ópticos e fotônicos, permitindo o controle e a modulação precisa da luz em resposta a estímulos mecânicos externos. Particularmente, os coeficientes piezo- e elasto-ópticos desempenham papel crucial na concepção e otimização de inúmeros dispositivos ópticos, além de serem essenciais para a compreensão das ondas acústicas geradas pela interação entre luz e matéria [172, 179, 180]. Esses coeficientes descrevem a variação do índice de refração de um material em resposta a tensões ou deformações mecânicas.

Tradicionalmente, a determinação dos coeficientes piezo- e elasto-ópticos é realizada aplicando-se pressão sobre o material e medindo-se a variação do índice de refração, seja de forma direta, seja por métodos interferométricos [169, 181–184]. Ambos, entretanto, apresentam limitações: medir pequenas variações de índice de refração sob pressão é tecnicamente desafiador; já o método interferométrico depende do uso de uma amostra de calibração para a obtenção do coeficiente elasto-óptico por comparação. Mais recentemente, um método indireto baseado em fônons induzidos por laser tem sido empregado para determinar o coeficiente elasto-óptico de líquidos, também utilizando amostras de calibração [185].

No contexto da caracterização acústica, a medição precisa dos coeficientes piezo- e elasto-ópticos é essencial para uma ampla gama de aplicações. Uma descrição quantitativa confiável dessas propriedades em líquidos teria grande impacto no desenvolvimento de materiais acusto-ópticos e em critérios de projeto de dispositivos. Ademais, dados experimentais consistentes possuem relevância particular quando comparados às previsões teóricas da óptica.

Métodos ópticos têm se mostrado bastante promissores para a geração e detecção de ondas acústicas em sistemas optoacústicos. Exemplo disso, técnicas baseadas em pulsos de laser de curta duração podem induzir uma série de efeitos físicos em líquidos, que podem ser analisados em diferentes escalas temporais. O método totalmente óptico de lente fotoinduzida (PIL), na configuração pulsada, tem sido amplamente empregado para investigar as respostas decorrentes da interação entre luz e matéria [128, 151–157]. O PIL permite provar remotamente as variações complexas do sinal de intensidade quando a amostra é excitada. Após a excitação por laser, ondas acústicas são geradas devido à deposição de calor e, em menor medida, a forças ópticas [186], em instantes imediatamente posteriores ao pulso. Em escalas de tempo mais longas, a difusão térmica e outros efeitos

foto-físicos passam a dominar o sinal [77, 158, 159]. Esses diferentes regimes podem ser tratados separadamente por meio de hipóteses teóricas adequadas.

Os avanços recentes no modelamento teórico dos efeitos que ocorrem sob excitação pulsada possibilitaram que o PIL fosse aplicado como um método quantitativo de caracterização de materiais, com potencial para descrever de forma acurada as propriedades acústicas, ópticas e térmicas de fluidos [170, 171]. Mais recentemente, a técnica foi utilizada para descrever os efeitos de forças ópticas volumétricas em água [187] e para determinar o coeficiente piezo-óptico da água em função da temperatura [188].

O presente estudo emprega a técnica de lente fotoinduzida para gerar e detectar ondas acústicas em líquidos. Essa abordagem permite desacoplar, em diferentes escalas temporais, as contribuições térmicas e acústicas nos sinais, monitorando cuidadosamente os transientes de intensidade do feixe de prova. Na escala de nanossegundos, as ondas acústicas geradas estão diretamente correlacionadas ao coeficiente piezo-óptico, à expansão térmica volumétrica e à velocidade do som. Já no intervalo de milissegundos, a difusão de calor está associada às propriedades termo-ópticas dos fluidos. Neste trabalho, investigamos dez líquidos diferentes e determinamos quantitativamente suas propriedades termo-ópticas e acústicas.

4.1 Montagem experimental

A seguir, apresentamos as principais características da teoria de lente fotoinduzida e do aparato experimental, já descritos em maior detalhe em trabalhos anteriores [170, 186]. Um diagrama da geometria experimental é mostrado na Fig. 2.5. A excitação é realizada por um feixe pulsado (modo TEM_{00} Gaussiano) com comprimento de onda $\lambda_e = 1064$ nm, que incide sobre a amostra e gera os efeitos de interesse. O raio do feixe de excitação permanece aproximadamente constante ao longo da espessura da amostra.

Após atravessar a amostra, o feixe de prova (um laser contínuo TEM_{00} HeNe com comprimento de onda $\lambda_p = 632.8$ nm) é monitorado no campo distante por um detector óptico de alta velocidade (200 MHz).

A amostra foi acondicionada em uma cubeta de quartzo com espessura $L = 5$ mm, mantendo-se a temperatura fixa em 25°C por meio de um sistema de aquecimento acoplado a um controlador de temperatura.

Os parâmetros geométricos da montagem em questão são: $\xi = 15\text{ns}$, $\tau = 5\text{ns}$, $\omega_{0e} = 98\mu\text{m}$, $\omega_{1p} = 317\mu\text{m}$ e $V = 6.82$.

Realizamos medições adicionais para complementar a caracterização dos líquidos. A densidade de massa, ρ , foi determinada com um densímetro (Anton Paar, DMA 5000) em função da temperatura, no intervalo de $15\text{--}35^\circ\text{C}$, e os resultados foram utilizados para calcular o coeficiente de expansão volumétrica, segundo $\beta = \partial[\ln(\rho)]/\partial T$. As medidas de índice de refração foram obtidas com um refratômetro digital (Atago RX-5000 α), com precisão de 4×10^{-5} , também em função da temperatura (na mesma faixa), e usadas para determinar $\partial n/\partial T$. O princípio de funcionamento do equipamento baseia-se na reflexão interna da luz na interface entre a amostra e a superfície de um prisma óptico de vidro. Os parâmetros determinados por esses métodos estão listados na Tabela 4.1 para os líquidos estudados.

Os transientes de lente fotoinduzida (PIL), em regimes de curta e longa duração, foram medidos para dez líquidos a 25°C e empregados no cálculo da difusividade térmica, do coeficiente de absorção óptica, da velocidade do som e dos coeficientes piezo- e elasto-ópticos das amostras. Os líquidos avaliados estão listados na Tabela 4.1. Todos,

exceto a água (Milli-Q), eram reagentes analíticos de grau elevado de pureza, disponíveis comercialmente, não sendo necessário qualquer procedimento adicional de purificação.

Tabela 4.1: Propriedades termo-ópticas dos líquidos medidas a 25 °C.

Líquido	ρ (kg/m ³)	c_p [189] (J/kgK)	θ_{th} -	D (10 ⁻⁷ m ² /s)	k_{th} (W/mK)	n -	$-\partial n/\partial T$ (10 ⁻⁴ /K)	A_e a 1064 nm (1/m)
Água	996.9	4180	0.537	1.435	0.598	1.33267	1.10	14.43
Etanol	793.2	2570	0.673	0.828	0.169	1.35962	4.41	12.00
Acetona	785.9	2140	0.596	1.072	0.180	1.35552	5.88	1.47
Tolueno	862.5	1700	0.788	0.914	0.134	1.49331	6.30	2.10
Clorofórmio	1478.0	1050	0.555	0.838	0.130	1.44222	6.70	1.84
Etilenoglicol	1109.4	2360	0.815	0.996	0.261	1.42782	3.06	19.23
Dimetilformamida (DMF)	946.4	1998	0.579	0.926	0.175	1.42782	4.93	3.20
Diclorometano (DCM)	1299.8	1188	0.660	0.883	0.136	1.42024	6.92	1.06
Tetrahidrofurano (THF)	882.9	1718	0.532	0.992	0.150	1.40414	5.73	5.50
Dimetilsulfóxido (DMSO)	1092.7	1878	0.546	0.899	0.184	1.47900	4.98	3.21

4.2 Resultados e Discussão

A Figura 4.1 apresenta os sinais transientes de PIL nos regimes de curta [(a)–(c)] e longa duração [(d)–(e)]. Os sinais experimentais obtidos correspondem à média de mais de 500 transientes. A variação do índice de refração devido às mudanças de temperatura e pressão é observada simultaneamente no início do transiente. As oscilações em tempos curtos decorrem das ondas acústicas geradas pelo pulso de excitação. Essas oscilações desaparecem em aproximadamente 500ns, intervalo correspondente ao tempo necessário para que a onda acústica se propague para fora da região provada pelo feixe contínuo de prova. Seguidamente ao desaparecimento das oscilações, o efeito térmico passa a dominar os transientes e o processo de relaxamento térmico é observado. Esse comportamento é evidenciado nos transientes de longa duração, quando a difusão de calor se sobrepõe aos efeitos de pressão, atingindo um sinal em regime estacionário após cerca de 200 ms.

Uma vez dissipada completamente a onda acústica, o relaxamento do sinal de lente fotoinduzida passa a ser governado essencialmente por efeitos térmicos. O papel específico dos parâmetros θ_{th} , θ_p , D e c_s no sinal transiente foi analisado em detalhe em Ref. [170]. Em resumo, o parâmetro θ_{th} corresponde à magnitude do sinal de PIL após o relaxamento acústico, enquanto θ_p está associado à amplitude das oscilações no transiente. A velocidade do som está diretamente relacionada ao intervalo temporal entre os máximos e mínimos do sinal, além de contribuir para a amplitude da resposta acústica. Já a difusividade térmica influencia a dissipação de calor, mas não afeta o sinal em escala de nanossegundos. A determinação da difusividade térmica pode ser realizada de forma simples por meio do ajuste do comportamento de relaxamento do sinal transiente de PIL em escala de milissegundos.

Os dados experimentais podem ser ajustados pela Eq.(2.17), utilizando-se as Eqs.(2.56) e (2.57). Entretanto, a convergência numérica é mais rápida quando os transientes de curta e longa duração são ajustados separadamente. Por exemplo, os transientes de longa duração podem ser ajustados assumindo-se $\theta_p = 0$. Nessas condições, o confinamento térmico e o confinamento de estresse, conforme descrito em Ref. [190], são atendidos para todos os líquidos estudados, de modo que os efeitos térmicos e acústicos podem ser claramente separados no tempo. A partir dos ajustes — representados pelas linhas contínuas nas Figs.4.1(d)–4.1(f) — o modelo fornece os parâmetros θ_{th} e a difusividade

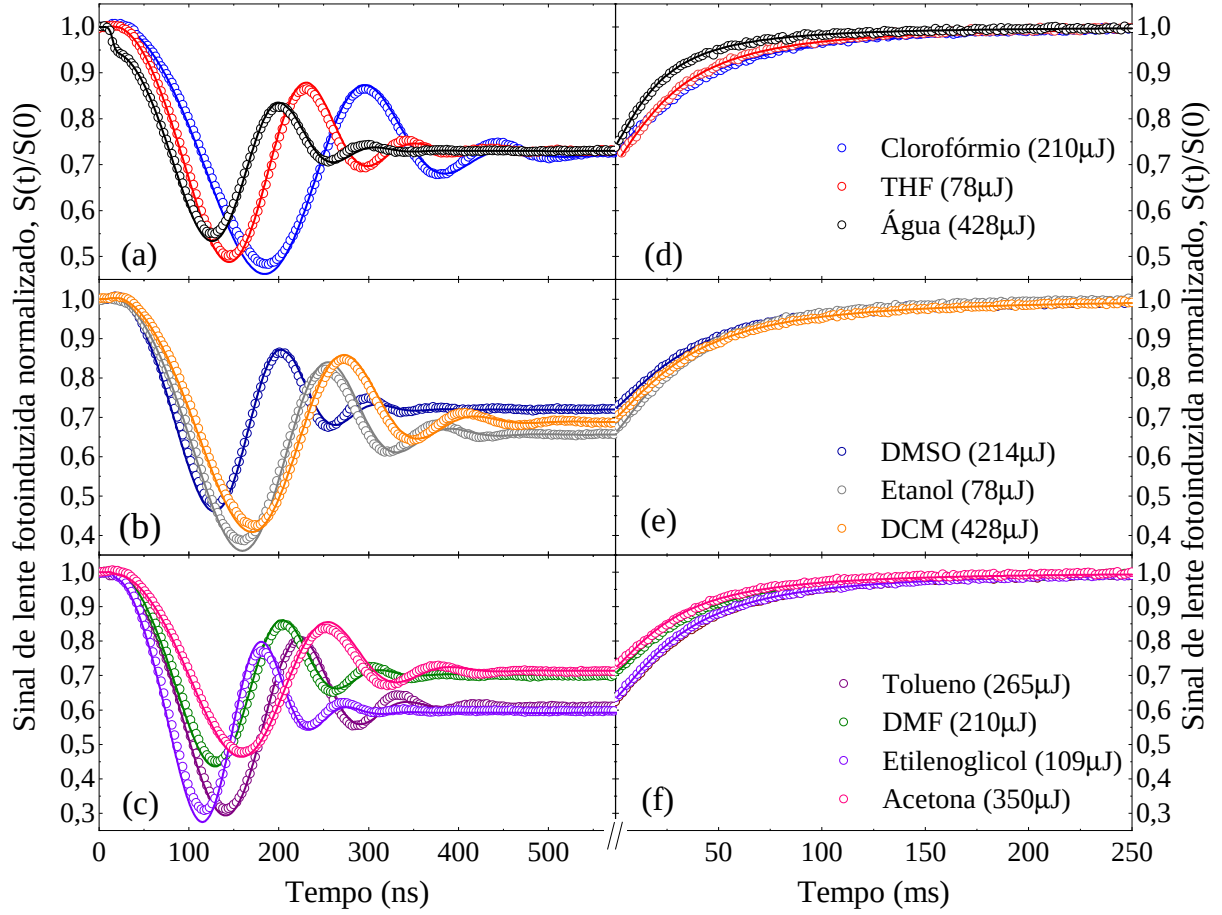


Figura 4.1: Sinal de PIL em diferentes escalas de tempo sob excitação pulsada a 1064 nm. Os cálculos numéricos (linhas contínuas) foram realizados utilizando $S(t)/S(0)$, com nível de confiança de 95%. Os dados experimentais (símbolos abertos) apresentam incerteza inferior a 1%.

térmica D . O valor de D pode ser combinado com ρ e c_p para calcular a condutividade térmica k_{th} . Esses resultados estão apresentados na Tabela 4.1. Utilizando-se θ_{th} e o valor experimental de $\partial n/\partial T$, a Eq.(2.58) foi empregada para determinar o coeficiente de absorção óptica A_e no comprimento de onda de excitação (ver Tabela 4.1).

Para os transientes de curta duração, assume-se que todos os efeitos acústicos se dissipam antes do início da difusão térmica, de modo que se pode aplicar o limite $D \rightarrow 0$ na expressão de defasagem Eq.(2.56). Nesse cenário, o aquecimento gera uma região com distribuições locais de temperatura e pressão elevadas. Esses fatores estão diretamente relacionados à energia absorvida e às propriedades mecânicas e térmicas do fluido.

A alteração da distribuição de pressão durante o relaxamento é identificada por meio da variação da defasagem no feixe de prova. Essa simplificação permite o ajuste dos transientes de PIL na escala de nanossegundos desconsiderando a difusão térmica. As linhas contínuas nas Figs.4.1(a)–4.1(c) representam os ajustes do modelo, dos quais são obtidos os parâmetros θ_p e a velocidade do som c_s . Utilizando-se os valores medidos de β , c_s , c_p e A_e , o coeficiente piezo-óptico $\partial n/\partial p$ pôde ser calculado pela Eq.(2.59). Os valores experimentais de $\partial n/\partial p$ estão apresentados na Tabela 4.2, mostrando concordância com resultados previamente reportados na literatura para alguns fluidos [181, 191].

Tabela 4.2: Propriedades acusto-ópticas dos líquidos a 25 °C.

Líquido	c_s (m/s)	β (10^{-4} /K)	$\partial n/\partial p$ (10^{-10} /Pa) Medido	$\partial n/\partial p$ (10^{-10} /Pa) Eq. (4.1)	$\rho \partial n/\partial p$ Medido	$\rho \partial n/\partial p$ Eq. (4.3)
Água	1482	2.53	1.40	1.67	0.306	0.366
Etanol	1144	10.89	3.95	3.86	0.406	0.400
Acetona	1170	14.11	3.78	3.67	0.407	0.395
Tolueno	1306	10.82	3.83	3.95	0.563	0.581
Clorofórmio	984	12.65	3.71	3.56	0.526	0.509
Etilenoglicol	1660	5.08	1.79	1.60	0.541	0.490
Dimetilformamida (DMF)	1457	9.48	2.61	2.44	0.525	0.490
Diclorometano (DCM)	1071	14.79	3.12	3.22	0.475	0.479
Tetrahidrofurano (THF)	1284	12.54	3.16	3.15	0.460	0.458
Dimetilsulfóxido (DMSO)	1485	8.78	2.41	2.33	0.585	0.560

A Figura 4.2 apresenta a distribuição radial de pressão para a acetona em diferentes instantes após o pulso. A pressão pode atingir valores de até 10kPa em um intervalo de tempo muito curto, diminuindo gradualmente à medida que o tempo avança. Observa-se a formação de regiões de pressão negativa à medida que a frente de pressão positiva se propaga radialmente pela amostra. A principal região de pressão que contribui para o sinal de PIL é aquela com raio inferior a 0,5 mm, aproximadamente do tamanho do diâmetro do feixe de prova.

O coeficiente piezo-óptico, $\partial n/\partial p$, descreve a variação do índice de refração em função de variações adiabáticas da pressão p . Esse coeficiente está relacionado ao coeficiente elasto-óptico pela expressão [191]:

$$\rho \frac{\partial n}{\partial p} = \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial n}{\partial p}, \quad (4.1)$$

em que a compressibilidade adiabática Γ está associada à velocidade de propagação da onda acústica por

$$\Gamma = \frac{1}{\rho c_s^2}. \quad (4.2)$$

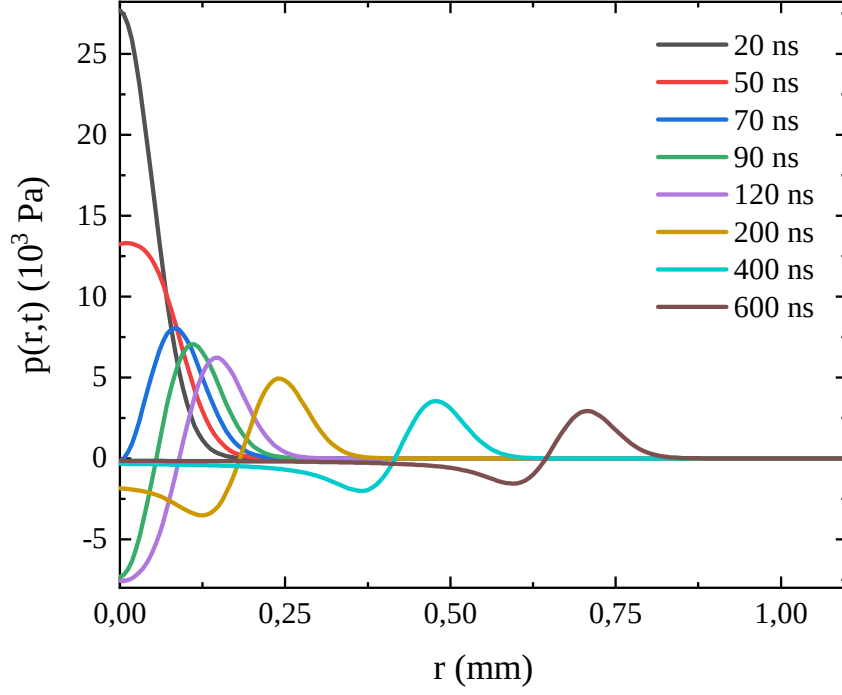


Figura 4.2: Distribuição de pressão na acetona calculada para diferentes tempos após a excitação com energia $E_0 = 450 \mu\text{J}$. Os parâmetros experimentais são os mesmos descritos na legenda da Fig. 4.1.

Utilizando a Eq.(4.1), valores de $\rho \partial n / \partial \rho$ reportados na literatura foram calculados para um número limitado de líquidos [191].

Por outro lado, a equação de Clausius–Mossotti conduz à equação de Lorentz–Lorenz para o coeficiente elasto-óptico em frequências ópticas [192]:

$$\rho \frac{\partial n}{\partial \rho} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n}. \quad (4.3)$$

As Eqs.(4.1) e (4.3) foram utilizadas para o cálculo dos coeficientes piezo-óptico e elasto-óptico dos líquidos, a partir dos valores de índice de refração apresentados na Tabela 4.1. Os valores dos coeficientes elasto-ópticos também foram obtidos a partir dos coeficientes piezo-ópticos medidos, empregando-se a Eq.(4.1) juntamente com as propriedades físicas ρ e c_s . Os valores calculados estão apresentados na Tabela 4.2 e mostram boa concordância com a equação de Lorentz–Lorenz.

4.3 Conclusão

Em síntese, realizamos uma série de medições para caracterizar as propriedades térmicas, ópticas e acústicas de líquidos por meio do método de lente fotoinduzida. Parâmetros importantes, como os coeficientes termo-, piezo- e elasto-óptico, foram determinados quantitativamente para dez líquidos diferentes. Esses coeficientes, em especial o piezo- e o termo-óptico, possuem grande relevância nas áreas de óptica e fotônica, dado seu impacto significativo no comportamento de materiais e dispositivos ópticos, influenciando diretamente a propagação da luz em componentes como lentes, guias de onda, moduladores e chaves ópticas.

Os resultados obtidos ressaltam a capacidade do método de lente fotoinduzida em investigar fluidos semitransparentes de forma abrangente. Destaca-se, ainda, a análise do coeficiente elasto-óptico em fluidos complexos, cuja relevância é notável para o avanço de técnicas de imageamento fotoacústico, nas quais a detecção de estruturas com contraste óptico constitui um fator essencial.

Capítulo 5

Caracterização de forças ópticas em líquidos dielétricos

É sabido, desde o eletromagnetismo clássico, que campos eletromagnéticos podem armazenar momento linear. Da mesma forma, também se reconhece que os efeitos desses campos só podem ser percebidos por meio do seu acoplamento com a matéria, quando ocorrem transferências de momento e energia entre os dois sistemas. Tais fenômenos primordiais de transferência, contudo, ainda não são completamente compreendidos; fato diretamente relacionado ao dilema centenário de Abraham–Minkowski sobre o momento da luz no interior dos materiais [193–198]. Embora avanços consistentes tenham sido alcançados ao se elucidar a diferença entre os momentos cinético e canônico em sistemas contínuos de campo+matéria [199,200], a densidade de força eletromagnética associada à equação de continuidade do momento também inclui termos de tensão que, até o presente, não foram estabelecidos de forma inequívoca.

Logo, diferentes expressões para a densidade de força eletromagnética coexistem na literatura [201], sendo historicamente desafiador distingui-las experimentalmente, sobretudo em frequências ópticas [202].

Entre as diversas possibilidades de interação luz–matéria, quando feixes de laser iluminam uma amostra, destaca-se a existência de uma força que comprime o material nas regiões de maior intensidade do feixe. Esse efeito é conhecido como eletrostrição em materiais polarizáveis e como magnetoestrição em materiais magnetizáveis, ocorrendo tanto em fluidos quanto em sólidos, independentemente da estrutura microscópica subjacente.

Como consequência direta das forças eletromagnéticas atuando no volume do meio, tais efeitos de estrição compartilham o problema geral descrito anteriormente: permanecem pouco compreendidos do ponto de vista teórico. Além disso, sua observação experimental é dificultada pelo fato de frequentemente serem mascarados pelos processos de absorção, geralmente de magnitude superior [203]. O controle dessa interação entre efeitos optomecânicos e térmicos é de grande interesse para tecnologias modernas, em especial em aplicações de aprisionamento óptico [204–208], fotônica [209], optofluidica [210,211] e sistemas biológicos [212–215]. De fato, já se demonstrou que as forças de estrição não desempenham papel na dinâmica do centro de massa de amostras iluminadas [197], sendo, portanto, frequentemente negligenciadas em manipulações ópticas de corpos rígidos. Contudo, elas são essenciais para a análise local de forças e energia, produzindo deformações significativas em materiais elásticos, como células biológicas [216].

Uma escolha adequada para investigar o efeito de eletrostrição óptica é a utilização de fluidos dielétricos transparentes e não magnéticos. Nesses casos, é possível observar

pequenas variações no índice de refração do meio, resultantes das forças compressivas de eletrostrição, desde que os efeitos térmicos sejam suprimidos.

O comportamento espaço-temporal da eletrostrição óptica em materiais a granel foi recentemente reportado em dois trabalhos utilizando água [186, 187], nos quais os efeitos não lineares e térmicos puderam ser cuidadosamente desacoplados no tempo, empregando-se a técnica experimental de lente fotoinduzida (PIL). Os resultados mostraram excelente concordância com a densidade de força óptica descrita pela chamada formulação microscópica de Ampère, na qual o efeito de eletrostrição é interpretado como uma contribuição da densidade de força originada pelas tensões de volume geradas pela interação dos campos externos com os dipolos elétricos induzidos no material [217, 218].

Para confirmar que a formulação microscópica de Ampère para o acoplamento entre luz e matéria descreve adequadamente as observações obtidas em água, expandimos experimentalmente o estudo para outros seis líquidos diferentes. O efeito de eletrostrição óptica em líquidos dielétricos transparentes foi medido empregando-se a técnica de lente fotoinduzida, e os resultados mostraram-se muito bem descritos pela densidade de força de Ampère microscópica, reforçando a interpretação da eletrostrição como uma tensão de volume induzida eletromagneticamente e fornecendo evidências adicionais da validade do modelo teórico proposto.

5.1 Montagem experimental

O sinal de PIL $S(t)$, dado pela Eq. 2.17, é monitorado por meio da técnica experimental de lente fotoinduzida com resolução temporal, representada na Fig. 2.5. O feixe de excitação é proveniente de um laser Nd:YAG Q-switched, operando em $\lambda_e = 532$ nm no modo TEM_{00} , com parâmetros $\xi = 15$ ns e $\tau = 9$ ns descrevendo a dependência temporal do pulso. Esse feixe é focalizado sobre a amostra líquida de baixa absorção, com espessura $L = 5$ mm, utilizando-se uma lente de distância focal $f = 0,75$ m.

O feixe de prova, por sua vez, é gerado por um laser He-Ne operando em regime contínuo (CW) em $\lambda_p = 632,8$ nm, consistindo em um feixe TEM_{00} de baixa irradiância. Ele é focalizado por uma lente de distância focal $f = 0,30$ m, posicionada a 5 cm da amostra, e propaga-se quase colinearmente ao feixe de excitação. A detecção da intensidade do feixe de prova, $S(t)$, é realizada por um conjunto formado por pinhole-filtro de linha-fotodetector, colocado a 5 m da amostra (na região de campo distante). O filtro de linha é empregado para evitar a detecção indesejada da luz ambiente e do feixe de excitação, enquanto o fotodetector possui largura de banda de 200 MHz. O sinal é registrado por um osciloscópio digital, acionado pelo feixe de excitação por meio de um segundo fotodetector (idêntico ao do feixe de prova), operando a uma frequência de repetição de 10 Hz. A configuração foi montada em uma mesa óptica com amortecimento ativo para garantir estabilidade do alinhamento.

A temperatura das amostras foi mantida em $298,15 \pm 0,05$ K por meio de uma unidade de aquecimento/refrigeração acoplada a um controlador de temperatura. Os raios dos feixes de excitação e de prova foram medidos como $w_{0e} = 116$ μ m e $w_{1p} = 269$ μ m, respectivamente, utilizando uma câmera de perfil de feixe, enquanto a energia do laser E_p foi medida com um sensor piroelétrico de energia (ver Fig. 5.1). O parâmetro experimental $V = 6,5$. As incertezas estatísticas são menores que 1% e correspondem ao desvio padrão da média ao longo dos experimentos. Para cada amostra, foram realizadas pelo menos 15 medições, com média de 512 transientes a fim de reduzir o ruído.

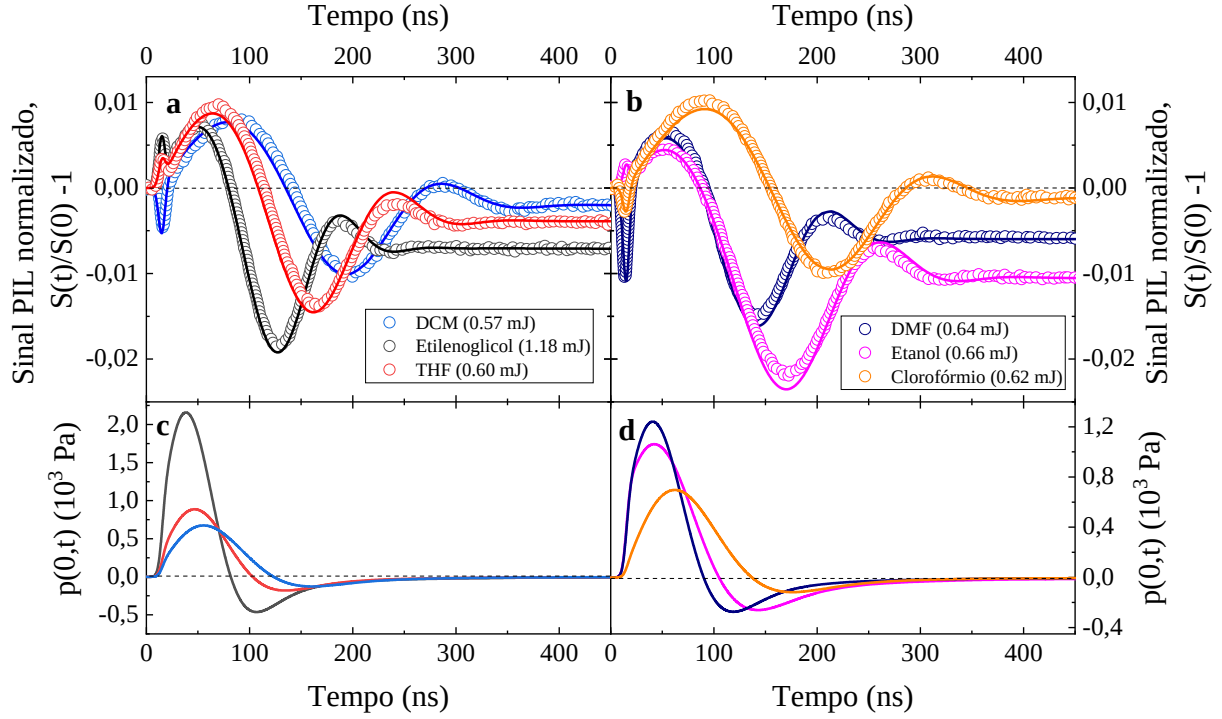


Figura 5.1: Transientes de PIL dependentes do tempo. (a, b) Sinal de PIL normalizado sob excitação laser pulsada a 532 nm. Os transientes mostram a variação de intensidade no centro de um feixe contínuo de prova transmitido através das interfaces líquido–cubeta, medido por um fotodetector no campo distante. Símbolos abertos: dados experimentais. Linhas contínuas: cálculos numéricos usando $S(t)$, com nível de confiança de 95%. As incertezas em (a) e (b) são inferiores a 1% e correspondem ao desvio padrão da média de todas as medições. O caminho óptico da cubeta foi $L = 5$ mm, com paredes de espessura $L_g = 1.25$ mm. (c, d) Pressão total calculada no centro das amostras líquidas com contribuições de forças ópticas e tensões termoinduzidas.

5.2 Resultados e Discussão

Realizamos experimentos utilizando seis líquidos dielétricos de baixa perda: etanol, clorofórmio, etilenoglicol, dimetilformamida (DMF), diclorometano (DCM) e tetrahidrofurano (THF), cujas propriedades estão reunidas na Tabela 5.1. Os sinais experimentais de lente fotoinduzida dependente do tempo para esses líquidos, incluindo a contribuição das paredes de sílica fundida da cubeta em ambas as extremidades, são apresentados nas Fig. 5.1a,b (símbolos abertos).

Tabela 5.1: Propriedades acústicas, térmicas e ópticas dos líquidos a 25 °C.

Parâmetro	n	c_s	$-\partial n/\partial T$	$\partial n/\partial p$	A_e	$n_{2,\text{eff}}$
Unidades	–	m/s	$10^{-4}/\text{K}$	$10^{-10}/\text{Pa}$	1/m	$10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$
Fonte	Ref. [145]	Ref. [145]	Ref. [145]	Ref. [145]	Medido	Medido
Etanol	1.35962	1144	4.41	3.95	0.0392	1.36
Clorofórmio	1.44222	984	6.70	3.71	0.0026	-1.79
Etilenoglicol	1.42782	1660	3.06	1.79	0.0290	1.82
Dimetilformamida (DMF)	1.42782	1457	4.93	2.61	0.0196	-6.47
Diclorometano (DCM)	1.42024	1071	6.92	3.12	0.0046	-3.72
Tetrahidrofurano (THF)	1.40414	1284	5.73	3.16	0.0095	1.60
Sílica fundida	1.50000	5800	0.096	0.031	0.0050	1.70

O cálculo do sinal de lente fotoinduzida requer a determinação dos campos de temperatura e pressão, levando em consideração todos os efeitos das forças ópticas tanto no líquido quanto nas paredes da cubeta (linhas contínuas na Fig.5.1). As previsões semi-analíticas mostram excelente concordância com os transientes experimentais, evidenciando quantitativamente que os efeitos de forças ópticas em líquidos podem ser integralmente descritos pelas Eqs.(2.25), (2.66) e (2.62). Os únicos parâmetros de ajuste para os líquidos são o índice de refração não linear efetivo, $n_{2,\text{eff}}$, e o coeficiente de absorção óptica em 532 nm, também listados na Tabela 5.1.

As Fig. 5.1c,d apresentam as variações de pressão ao longo do tempo no centro da coluna líquida, $p(0, t)$. Elas ilustram a forma e a amplitude combinadas das ondas de pressão, de ordem de quilopascals, resultantes da relaxação de tensões termoinduzidas e de eletrostrição. Ressalta-se que utilizamos o dobro da energia de pulso de excitação para o etilenoglicol em comparação com os outros cinco líquidos, de modo a produzir praticamente a mesma amplitude na região vale-pico-vale do sinal, correspondente à relaxação sob a forma de ondas elásticas. A principal razão para isso é o baixo valor de $\partial n/\partial p$ para o etilenoglicol em comparação com os demais líquidos.

Tanto as forças de eletrostrição quanto a tendência do líquido a expandir quando aquecido contribuem para o aumento positivo da pressão. O transiente de pressão, portanto, inicia sua propagação como uma onda de compressão monopolar. Essa perturbação relaxa-se radialmente para fora e em direção ao eixo de simetria na forma de duas ondas de compressão: uma convergente e outra divergente. A evolução da pressão no eixo de simetria, $p(0, t)$, é determinada exclusivamente pela onda convergente. Seu valor máximo ocorre no instante em que o pico da pressão inicial, formado nos primeiros 20 ns. Após a passagem dessa onda, a perturbação transforma-se de um pulso de compressão monopolar de meio ciclo para uma onda completa de um ciclo, com compressão e tração.

Esse fenômeno é característico do efeito de deslocamento de fase de Gouy, já observado por outros autores no caso de focalização de ondas ultrassônicas de superfície e de volume em diferentes configurações [219, 219]. Em geometria cilíndrica, o deslocamento de fase

de $\pi/2$ descrito por Gouy, quando aplicado a um pulso de compressão monopolar de meio ciclo, provoca o alargamento do pulso em aproximadamente um fator 2 e a transformação de sua forma em uma onda bipolar de ciclo completo, conforme relatado em Ref. [219]. Por isso, a evolução da pressão axial apresentada nas Fig. 5.1c,d exibe inicialmente um pulso de compressão de grande amplitude seguido por uma cauda de tração de pequena amplitude.

Na escala de tempo de nanossegundos, o índice de refração das amostras apresenta forte dependência com a intensidade óptica. Esse índice de refração dependente da intensidade, ou índice não linear de refração n_2 , descreve a taxa de variação do índice em função da intensidade do laser, sendo conhecido como efeito Kerr óptico. O sinal Kerr normalizado medido, $(S_{\text{Kerr}}/S(0) - 1)$, pode assumir ambos os sinais. Para a excitação pulsada de largura temporal de 9 ns, o efeito pode ser predominantemente atribuído às contribuições eletrônicas e térmicas [220–222], atuando apenas durante a presença do pulso de excitação no meio, conforme observado nos transientes de PIL. Em geral, a contribuição térmica para n_2 é negativa, enquanto a parte eletrônica é positiva para líquidos [223]. O índice não linear de refração observado é, portanto, um valor efetivo $n_{2,\text{eff}}$, que combina ambos os efeitos, resultando positivo para etanol, etilenoglicol e THF, e negativo para clorofórmio, DMF e DCM.

O sinal em regime quase estacionário, em torno de 400 ns, evidencia a contribuição do efeito de lente térmica na amostra. Tendo em vista que esse efeito depende linearmente do coeficiente de absorção óptica, o clorofórmio, o qual apresenta o menor coeficiente de absorção óptica entre os líquidos estudados em 532 nm, também exibe o menor deslocamento negativo. A principal contribuição para o sinal normalizado de PIL é a onda de pressão que se propaga radialmente a partir do volume de excitação nas amostras, originada tanto pela força óptica (eletrostrição) quanto pelo gradiente de pressão induzido pela deposição de calor.

A análise apresentada na Fig. 2.4 demonstra que o sinal normalizado de PIL proveniente das paredes da cubeta pode ser eficientemente desacoplado no tempo do sinal do líquido. Isso se deve à velocidade de propagação do som no vidro (5800 m/s), muito maior que a nos líquidos (984 m/s–1660 m/s), e ao coeficiente piezo-óptico cerca de duas ordens de magnitude menor. Assim, após 100 ns, o sinal de PIL normalizado reflete apenas a resposta do líquido.

Caso fosse projetado um experimento semelhante para investigar exclusivamente a eletrostrição em frequências ópticas em líquidos de baixa perda, algumas diretrizes de projeto deveriam ser consideradas. Geometria: aumentar a razão L/L_g . Líquido: utilizar amostras que apresentem altos valores de $\partial n/\partial p$ e n , mas baixos valores de $\partial n/\partial T$ e A_e . Isso pode ser alcançado tanto pela escolha adequada dos comprimentos de onda dos lasers de excitação e de prova quanto pelo controle da temperatura do líquido, de modo a obter valores favoráveis de $\partial n/\partial p$ e $\partial n/\partial T$, que frequentemente dependem tanto da temperatura quanto do comprimento de onda [188]. Entre os seis líquidos investigados neste trabalho, o clorofórmio apresentou as propriedades mais adequadas, superando inclusive as da água [187].

As medições apresentadas nas Fig. 5.1a,b (símbolos abertos) estão suficientemente desacopladas no tempo, de modo que é possível recuperar todos os parâmetros livres da curva teórica. Dessa forma, líquidos de baixa perda podem ser caracterizados ajustando-se a teoria aos resultados experimentais. Um conjunto amplo de propriedades até então desconhecidas do líquido pode ser obtido com tal arranjo óptico excitação-prova.

A Eq.(A.31) foi apresentada inicialmente na Ref. [186] e posteriormente discutida em

detalhe na Ref. [218], onde foi obtida a partir de fontes pontuais dipolares clássicas e da densidade de força de Lorentz. A mesma densidade de força óptica pode ser obtida por meio do formalismo Lagrangiano, o que fornece evidências teóricas adicionais da validade do modelo. Além disso, o papel dos dipolos móveis é mais facilmente interpretado, já que o chamado momento oculto (hidden momentum) [224, 225] surge naturalmente na formulação. Uma característica marcante observada na Ref. [186] foi a ausência de correções de campo local na forma da relação de Lorentz–Lorenz [226] nos resultados para a densidade de força de eletrostrição dada pela Eq. (A.31). Argumentações fenomenológicas apresentadas posteriormente [217] indicaram que essa correção de campo local não ocorre no regime óptico, uma vez que a eletrostrição provoca variações não conservativas de energia nos momentos de dipolo induzidos, através da modificação da densidade local de massa do material. Esse comportamento é mantido no presente estudo, isto é, os resultados mostrados na Fig. 5.1 foram calculados unicamente em termos de campos macroscópicos.

5.3 Conclusão

Deste modo, o estudo aqui relatado fornece fortes evidências de que o modelo proposto para a força óptica descreve de forma efetiva o comportamento do sistema.

Em particular, aplicações em líquidos nos quais a eletrostrição desempenha papel relevante devem se beneficiar destes resultados. Entre elas, destacam-se a termoacústica induzida por laser [227] e a geração óptica de ondas ultrassônicas sintonizáveis [228]. Adicionalmente, sabe-se que a eletrostrição está relacionada à estabilidade de fluidos [229, 230]. A expressão empregada para as forças de volume nos líquidos, derivada da densidade de força microscópica de Ampère, é assumida como representando a densidade total de força óptica atuando nas amostras.

Em síntese, demonstramos que os efeitos de eletrostrição óptica induzidos por laser podem ser observados em líquidos dielétricos transparentes, e nossas observações experimentais, em concordância com as análises teóricas, evidenciam uma notável concordância. Os resultados obtidos abrem caminho para uma definição abrangente da densidade de força óptica em materiais dielétricos, conceito crucial para aplicações optomecânicas modernas, e contribuem de forma significativa para a resolução do dilema centenário de Abraham–Minkowski.

Conclusões e perspectivas

Em conjunto, os resultados apresentados neste trabalho demonstram que a interação da luz com líquidos dielétricos pode ser descrita e explorada de forma quantitativa a partir de dois eixos principais: a espectroscopia de lente térmica fotoinduzida e o estudo das forças ópticas associadas à eletrostrição. Por meio de medições em regime pulsado de nanossegundos, foi possível determinar coeficientes termo-, piezo- e elasto-ópticos para diferentes líquidos, incluindo a caracterização detalhada do comportamento anômalo da água entre 0 °C e 25 °C, com destaque para a região em torno de 4 °C. Esses parâmetros, obtidos em boa concordância com a modelagem teórica, evidenciam a alta sensibilidade do método de lente térmica para investigar fluidos transparentes e semitransparentes e compreender como variações de temperatura, pressão e deformação influenciam o índice de refração.

Paralelamente, a análise das forças de volume induzidas por campos ópticos em líquidos mostrou que os efeitos de eletrostrição causados por pulsos de laser podem ser descritos de maneira consistente por um modelo baseado na densidade de força microscópica de Ampère. As observações experimentais em líquidos dielétricos transparentes confirmam a capacidade desse modelo de reproduzir o comportamento do sistema, abrindo caminho para uma definição mais abrangente da densidade de força óptica em materiais dielétricos. De forma integrada, os resultados obtidos ressaltam a relevância dos coeficientes termo-, piezo- e elasto-ópticos tanto para o desenvolvimento de técnicas de imageamento fotoacústico, nas quais o contraste óptico é crucial, quanto para aplicações optomecânicas modernas, como a geração óptica de ondas ultrassônicas e o controle da estabilidade de fluidos complexos. Assim, o trabalho contribui de maneira significativa para o entendimento das forças ópticas em líquidos e oferece elementos importantes para a discussão contemporânea em torno do dilema de Abraham–Minkowski.

Estudos preliminares da aplicação da técnica para caracterização do fotossensibilizadores utilizados em terapia fotodinâmica mostraram que além dos efeitos observados em escala de nanossegundos, e da relaxação térmica em escala de milissegundos, um efeito adicional na escala de microsegundos é observado. A Figura 5.2 apresenta o Sinal de PIL para Eosina (EOS) e Vermelho Sirius (Sirius red - SR). O SR é um corante sem fotoatividade e a Eosina um corante da família dos Xantenos, conhecido na terapia fotodinâmica e com boa geração de espécies reativas de oxigênio. Note que, na região de μs observa-se o um comportamento anômalo para o transiente da EOS, o qual tem um dependência com a energia do feixe de excitação. Foi verificado que o tempo característico de desta variação é o mesmo do tempo de vida do estado tripleto, característicos nos corantes relacionados com a terapia fotodinâmica [231]. Por outro lado, o corante SR não apresenta nenhum efeito nesta escala de tempo. O estado tripleto é um estado com tempo de vida longo, permitindo assim a transferência de energia do corante para o oxigênio molecular presente no meio, e induzindo o surgimento de espécies reativas de oxigênio. Os corantes xantenos em seu estado fundamental não apresentam absorção significativa na região do feixe

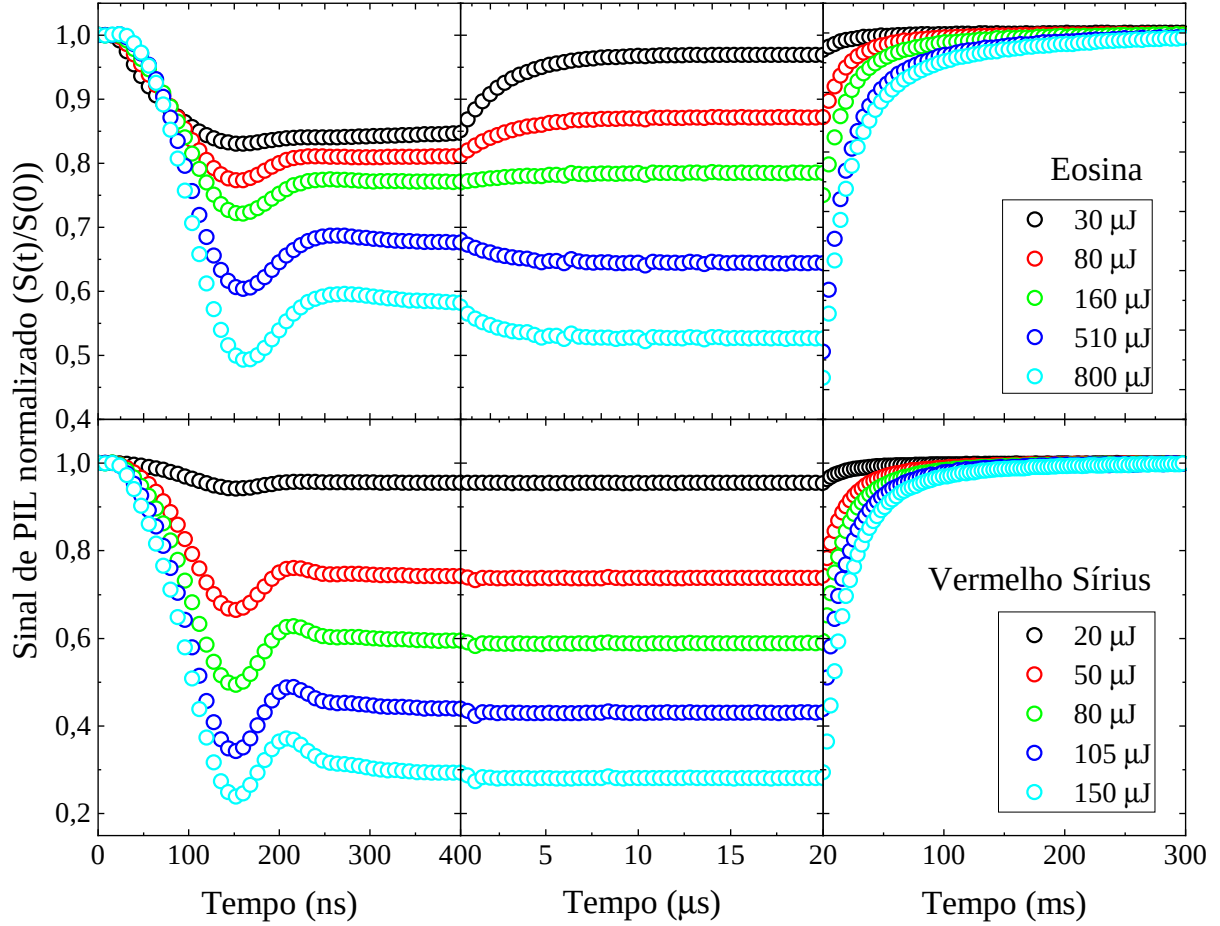


Figura 5.2: Sinal de PIL em diferentes escalas de tempo sob excitação pulsada a 532 nm dos corantes Eosina e Vermelho Sírius.

de prova. Por outro lado, a absorção de estado excitado cresce para esse comprimento de onda, o que justificaria o decréscimo da amplitude do transiente para excitação com baixa energia devido ao decréscimo na transmitância do feixe de prova. No entanto, no caso de pulso de excitação com a mais alta energia, como o estado tripleto tem tempo de vida logo, podemos ter absorção de estados excitados, o que induz calor adicional na amostra, justificando o aumento da amplitude do transiente. Esse efeito na escala de microsegundo aparenta ser uma combinação da variação de transmitância do feixe de prova com a absorção de excitado excitado do pulso. Apesar de precisar ser melhor elucidado, representa outra aplicação da técnica de LT pulsada, que seria a caracterização de fotossensibilizadores utilizados na terapia fotodinâmica.

O comportamento do transiente na escala de nanosegundos apresenta o comportamento característico já descrito no texto, que envolve a geração da lente térmica (ainda estacionária nessa escala de tempo) e o efeito de stress localizado, o qual se dissipa na forma de onda acústica. Na Fig. 5.3 explicitamos três pontos característicos do sinal. Poderíamos gerar a partir destes pontos um conjunto de três valores, ($pMax - pMin, \Delta t_{pMax-pMin}, pLast$) A partir desse conjunto de três amplitudes, torna se possível discriminar cada sinal individualmente no espaço tridimensional definido por esses parâmetros. Em outras palavras, cada amostra líquida ocupa uma região própria nesse espaço, o que já indica um forte potencial de classificação apenas com base na resposta fotoinduzida.

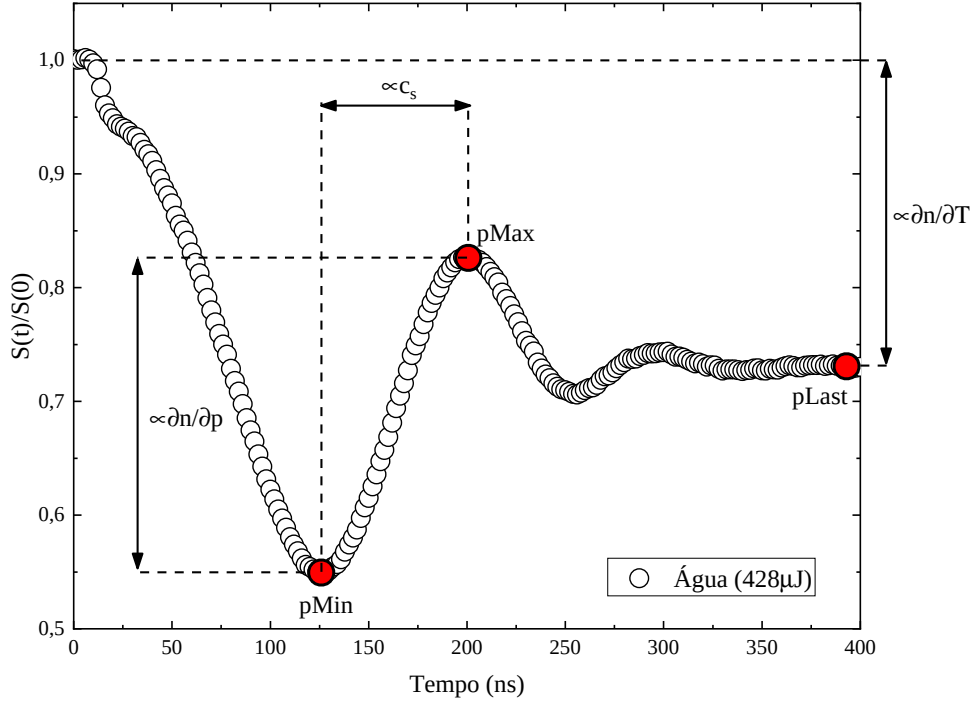


Figura 5.3: Método de obtenção das amplitudes e seus parâmetros correlatos para construção de imagem.

Essa estrutura de três amplitudes torna natural a proposta de construção de imagens RGB, em que cada canal de cor é associado a um dos parâmetros extraídos do ajuste temporal. Desse modo, cada ponto da imagem carrega, simultaneamente, informação de três grandezas físicas independentes, gerando mapas que evidenciam de forma visual diferenças sutis entre as amostras. Como ilustrado na Fig. 5.4, o fato de os sinais serem resolvidos no tempo é crucial para essa abordagem, pois permite separar contribuições que apresentam dinâmicas distintas ao longo do transiente.

Se fosse considerada apenas a amplitude inicial ou final do sinal, de forma análoga a uma medida de lock-in, a informação disponível se reduziria a um único valor escalar, o que não seria suficiente para discriminar de maneira confiável as amostras estudadas. Os resultados indicam que diferentes líquidos poderiam produzir amplitudes similares nesses pontos específicos do tempo, mascarando suas particularidades. Em contrapartida, a análise completa do transiente, combinada com a representação em imagens RGB, explora todo o conteúdo temporal do sinal. Assim, a técnica de lente térmica pulsada oferece uma alternativa eficiente e versátil para a discriminação de líquidos por meio de imagem, como ilustrado na Fig. 5.5, abrindo perspectivas para aplicações em identificação de compostos, monitoramento de misturas e desenvolvimento de métodos de imageamento com contraste óptico aprimorado.

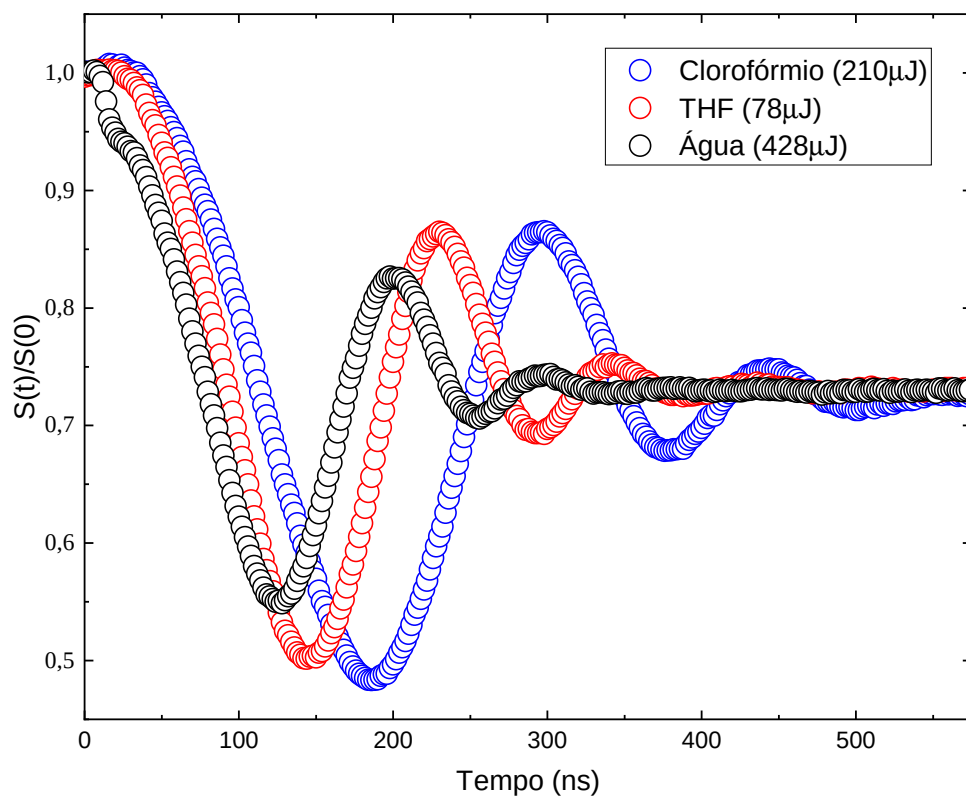


Figura 5.4: Sinal de PIL pulsado para três amostras com amplitudes térmicas semelhantes.

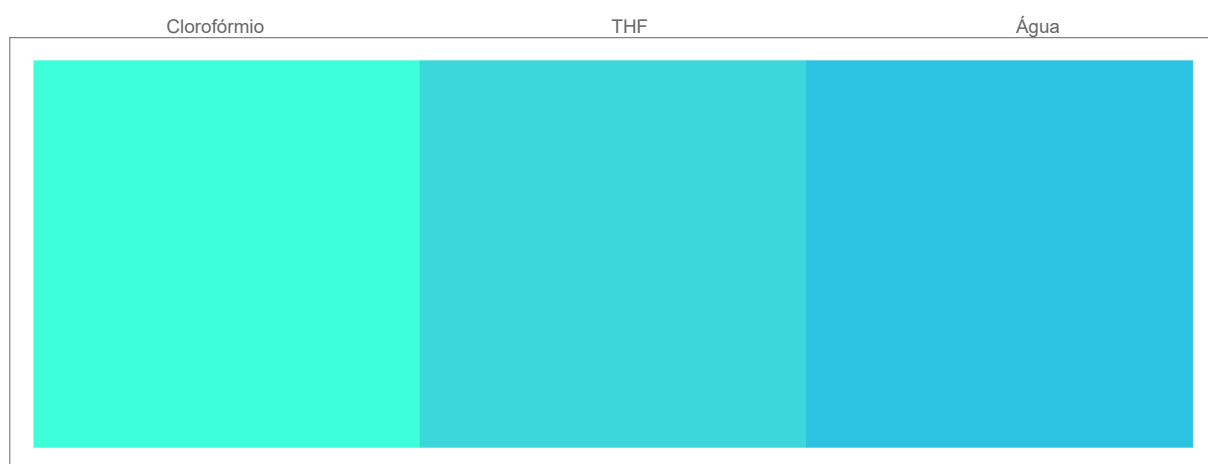


Figura 5.5: Imagens construídas a partir das amplitudes retiradas do sinal PIL das amostras de Clorofórmio, THF e Água.

Apêndice A

Forças ópticas e eletrostrição

Ao incidir sobre um meio material, um feixe de luz não apenas transfere energia, mas também momento linear. Esse transporte de momento, previsto pelas equações de Maxwell, é o responsável pelas chamadas forças ópticas. Em meios contínuos, essas forças podem ser classificadas em duas categorias principais: as forças de superfície, associadas a variações de propriedades ópticas em interfaces (como descontinuidades de índice de refração), e as forças de volume, relacionadas a gradientes de intensidade óptica e ao comportamento dos dipolos induzidos no interior do meio.

Entre as forças de superfície, destacam-se aquelas descritas pelas formulações de Abraham (1909) e Minkowski (1908), que durante mais de um século protagonizaram uma das mais antigas controvérsias da física moderna: o chamado dilema de Abraham-Minkowski. Esse dilema diz respeito à expressão correta do momento linear da luz em um meio material. Enquanto Minkowski propôs que o momento da luz seria proporcional ao índice de refração do meio ($\mathbf{p}_M = n\mathbf{p}_0$), Abraham sugeriu uma forma inversa, proporcional ao inverso do índice ($\mathbf{p}_A = \mathbf{p}_0/n$). Ambas as formulações produzem previsões compatíveis com certos tipos de experimentos, mas discordam nos detalhes do momento transferido à matéria.

A tentativa de reconciliação teórica desse impasse levou à proposta de que ambas as expressões são válidas, mas representam quantidades físicas distintas: o momento canônico (Minkowski) e o momento cinético (Abraham). Ainda assim, a definição exata das forças associadas continua sendo alvo de debate e requer, para ser resolvida experimentalmente, medições precisas de deformações mecânicas em resposta à propagação de luz.

Por outro lado, dentro do volume do meio, uma classe distinta de forças emerge: as forças de volume, ou forças ópticas internas. A mais relevante dessas é a eletrostrição, que consiste em uma força compressiva que tende a atrair as moléculas do meio para as regiões de maior intensidade de campo elétrico. Em meios dielétricos homogêneos e isotrópicos, a eletrostrição não resulta em movimento global do centro de massa, mas gera uma pressão interna que pode se propagar como uma onda acústica. A origem microscópica da eletrostrição está na polarização induzida dos dipolos pelas componentes oscilantes do campo eletromagnético.

Estudos recentes demonstraram que a eletrostrição é a principal força de volume responsável pela geração de ondas acústicas em líquidos submetidos a excitação por pulsos ópticos de curta duração. Em especial, quando o pulso tem duração inferior ao tempo de resposta mecânica do meio (confinamento mecânico), a eletrostrição atua como um gatilho quase instantâneo para a emissão da onda. Por essa razão, a descrição precisa dessa força, a partir de primeiros princípios, torna-se fundamental para a modelagem teórica

dos experimentos PIL.

A.1 O formalismo de Ampère microscópico

Frente às limitações das abordagens fenomenológicas na descrição das forças ópticas de volume, especialmente da eletrostrição, surgiu recentemente uma formulação teórica baseada na descrição microscópica da matéria como um meio contínuo de dipolos elétricos e magnéticos. Essa abordagem, conhecida como formalismo de Ampère microscópico, tem como base a construção lagrangiana da densidade de força eletromagnética, partindo diretamente da ação sobre dipolos induzidos e levando em consideração a ausência de cargas e correntes livres.

A densidade de força sobre a matéria carregada é dada de maneira inequívoca pela lei de força de Lorentz,

$$\mathbf{f} = \rho \mathbf{E} + \mathbf{J} \times \mathbf{B}, \quad (\text{A.1})$$

na qual ρ é a densidade de carga elétrica, $\mathbf{J}$ é a densidade de corrente elétrica, $\mathbf{E}$ é o campo elétrico e $\mathbf{B}$ é o campo de indução magnética. As diferentes densidades de força em cada formulação existente na literatura podem então ser atribuídas a diferentes modelagens das fontes eletromagnéticas ρ e $\mathbf{J}$. Essas fontes, é claro, não são arbitrárias — elas devem ser consistentes com as equações de Maxwell e com a conservação da carga elétrica.

Momento oculto

Em 1967, Shockley e James [225] identificaram uma fonte previamente não reconhecida de momento linear que deve surgir quando um momento dipolar magnético $\mathbf{m}$ interage com um campo elétrico $\mathbf{E}$, mesmo que ambos não variem no tempo. Essa fonte ficou conhecida como momento oculto e é dada por:

$$\mathbf{p}_h = \frac{1}{c^2}(\mathbf{m} \times \mathbf{E}), \quad (\text{A.2})$$

sendo c a velocidade da luz no vácuo. Desde então, muitos trabalhos tentaram interpretar adequadamente esse termo intrigante, que está inevitavelmente ligado à controvérsia Abraham–Minkowski. Alguns autores afirmaram que ele ocorre como um efeito relativístico em sistemas que estão macroscopicamente em repouso, mas contêm partes em movimento internamente, como um circuito elétrico comum [224, 232–234] (veja também a Ref. [235] e as referências nela). Também foi demonstrado que o momento oculto é necessário para manter as propriedades relativísticas corretas de energia, momento e massa em repouso de um corpo carregador de carga e corrente [234, 236]. De fato, foi sugerido que o momento oculto é um conceito relativístico geral, não exclusivo de sistemas eletromagnéticos [237].

Além dessas questões conceituais históricas, foi formalmente mostrado [238] que, a partir do Lagrangiano convencional para uma partícula pontual e sem spin em movimento relativístico dentro de um campo eletromagnético, e aplicando corretamente o teorema da energia–centro de massa, deve haver um momento extra dado pela Eq. (A.2). Classicamente, a interpretação correta do momento oculto é na verdade bem simples: um dipolo elétrico em movimento gera um dipolo magnético.

Mais especificamente, isso ocorre quando o momento dipolar elétrico $\mathbf{p}$ de uma partícula em movimento com velocidade $\mathbf{v}$, ambos medidos no referencial de laboratório, é

transformado de Lorentz para o referencial de repouso da partícula [239]. Até a primeira ordem em $|\mathbf{v}|/c$, o novo momento dipolar elétrico é dado por [240] $\mathbf{p} = \mathbf{p}' + \mathbf{v} \times \mathbf{m}'/c^2$, onde $\mathbf{p}$ e $\mathbf{m}$ são os momentos dipolares elétrico e magnético da partícula, respectivamente, no seu referencial de repouso. A contribuição do momento oculto vem exatamente deste último termo.

Em 1984, Aharonov e Casher mostraram em um trabalho seminal [240] que o momento oculto surge como um efeito quântico topológico ao descrever a interação entre uma partícula carregada e um momento magnético, onde eles obtiveram a Eq. (A.2) como o limite não relativístico da equação de Dirac; nesse contexto, o momento oculto também é conhecido na literatura como a interação Aharonov–Casher.

Em analogia com o efeito Aharonov–Bohm [241], essa interação não gera necessariamente uma força, mas introduz um desvio de fase na função de onda do sistema, o que já foi observado [242, 243]. Observe que a simetria inerente às equações de Maxwell requer a existência de um efeito análogo ao momento oculto para dipolos magnéticos, ou seja, um efeito devido ao movimento de dipolos magnéticos gerando dipolos elétricos. Isso de fato ocorre e é conhecido na literatura como a interação de Röntgen. Seu momento é dado por $\mathbf{p}_R = \mathbf{p} \times \mathbf{B}$ e também pode ser rigorosamente obtido a partir da interação de cargas pontuais com campos eletromagnéticos [244, 245]. Essa interação também pode gerar uma fase topológica [246], mas, até onde sabemos, tal efeito ainda não foi observado.

Embora o momento oculto tenha sido certamente o assunto de discussões mais intensas na literatura, ambas as interações apresentadas aqui são de igual importância, e espera-se que desempenhem um papel essencial na eventual resolução do problema Abraham–Minkowski. Sabe-se que elas surgem quando o centro de massa–energia do sistema é considerado uma variável dinâmica. No entanto, o termo de Röntgen aparece naturalmente mesmo em derivadas não relativísticas [247], enquanto o momento oculto requer necessariamente um tratamento relativístico. A interação de Röntgen e o momento oculto contribuem para a densidade de força eletromagnética como, respectivamente, $\mathbf{f}_R = \frac{d}{dt}(\mathbf{P} \times \mathbf{B})$ e $\mathbf{f}_h = -\frac{d}{dt}\left(\frac{\mathbf{M} \times \mathbf{E}}{c^2}\right)$, onde $\mathbf{P}$ e $\mathbf{M}$ são a polarização e a magnetização do meio, respectivamente, e os sinais negativos adicionados a ambas as equações provêm do fato de que as densidades de força são geradas devido ao campo perder seu momento. A última contribuição para a densidade de força é importante mesmo em sistemas com velocidades não relativísticas, e, portanto, deve ser devidamente acrescentada *ad hoc* aos resultados das derivações não relativísticas.

Fonte dipolar

Os momentos do dipolo serão, primeiramente, considerados estáticos e, posteriormente, dependentes do tempo. O dipolo é composto por duas cargas puntiformes de valores opostos $\pm q$, separadas por uma distância $|d|$. O quadro de referência inercial escolhido é o quadro de repouso do dipolo — consequentemente, a velocidade do centro de massa do dipolo é considerada zero.

A densidade de carga associada ao dipolo clássico descrito, em um ponto r , é dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = -(\mathbf{p} \cdot \nabla)\delta^3(\mathbf{r}), \quad (\text{A.3})$$

sendo $\mathbf{p} = q\mathbf{d}$ o momento dipolar elétrico e $\delta^3(\mathbf{r})$ a função delta tridimensional de Dirac, ou seja, $\delta^3(\mathbf{r}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z)$.

Por sua vez, a densidade de corrente neste modelo é dada por:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = -\mathbf{m} \times \nabla \delta^3(\mathbf{r}), \quad (\text{A.4})$$

em que $\mathbf{m} = (1/2) \int \mathbf{r} \times \mathbf{J} d^3\mathbf{r}$ é o momento de dipolo magnético.

Note que um cálculo formal exigiria a consideração de dipolos dinâmicos (ou seja, tanto $\mathbf{p}$ quanto $\mathbf{m}$, geralmente dependentes do tempo) desde o início, pois sua aceleração pode gerar termos relacionados à radiação. Além disso, o conceito de tempo retardado também deve ser incluído para assegurar a causalidade física.

Para o dipolo dependente do tempo é bem conhecido que, na gauge de Lorenz, os potenciais eletromagnéticos φ e $\mathbf{A}$ são descritos por equações de onda não homogêneas, cujas soluções formais são:

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}', t_r)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}', \quad (\text{A.5})$$

e

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}', t_r)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{A.6})$$

em que $t_r = t - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|/c$ é o tempo de retardação. Sob a aproximação dipolar, os potenciais eletromagnéticos de dipolos pontuais dinâmicos são dados por:

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\mathbf{p}(t_0) + \frac{r}{c} \dot{\mathbf{p}}(t_0) \right] \cdot \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r^2} \quad (\text{A.7})$$

e

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\dot{\mathbf{p}}(t_0)}{r} + \frac{\mathbf{m}(t_0) \times \hat{\mathbf{r}}}{r^2} + \frac{\dot{\mathbf{m}}(t_0) \times \hat{\mathbf{r}}}{cr} \right], \quad (\text{A.8})$$

nas quais $\mathbf{p}(t)$ e $\mathbf{m}(t)$ são os momentos dipolares elétrico e magnético agora dependentes do tempo, respectivamente, e $t_0 = t - r/c$ é o tempo retardado na origem.

Os campos eletromagnéticos são dados em termos dos potenciais como $\mathbf{E} = -\nabla\varphi - \partial_t\mathbf{A}$ e $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$. Podemos usar a Lei de Gauss e a Lei de Ampère-Maxwell para obter as densidades de carga e corrente dependentes do tempo, respectivamente, como:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = -\epsilon_0 \nabla^2 \varphi - \epsilon_0 \nabla \cdot \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad (\text{A.9})$$

e

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \mu_0^{-1} \nabla \times \nabla \times \mathbf{A}. \quad (\text{A.10})$$

No entanto, esse não é um procedimento muito conveniente, pois a dependência implícita de t_0 em r torna o cálculo muito difícil. Alternativamente, é suficiente mostrar que as fontes adotadas na última seção, quando promovidas para dependentes do tempo, geram os potenciais eletromagnéticos corretos dados nas Equações (A.7) e (A.8) quando calculados usando as Equações (A.5) e (A.6). Começamos calculando o potencial elétrico devido a $\rho(\mathbf{r}, t) = -(\mathbf{p}(t) \cdot \nabla) \delta^3(\mathbf{r})$, como:

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{(\mathbf{p}(t_r) \cdot \nabla') \delta^3(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'. \quad (\text{A.11})$$

Usando a propriedade $\int f(x) \delta'(x - x_0) dx = -f'(x_0)$, temos:

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \nabla' \cdot \left(\frac{\mathbf{p}(t_r)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \Big|_{\mathbf{r}'=0}. \quad (\text{A.12})$$

Devido à dependência implícita de t_0 em r , temos $\nabla' \cdot \mathbf{p}(t_r) \Big|_{\mathbf{r}'=0} = \tilde{\nabla}' \cdot \mathbf{p}(t_0) + (\hat{\mathbf{r}}/c) \cdot \dot{\mathbf{p}}(t_0)$, onde $\tilde{\nabla}'$ denota o operador gradiente atuando apenas nas coordenadas espaciais. Especificamente, na aproximação de dipolo pontual, temos $\nabla \cdot \mathbf{p}(t_0) = 0$, pois $\mathbf{p}$ não depende de $\mathbf{r}$, de modo que o potencial elétrico na Eq. (A.12) é reduzido à Eq. (A.7), como esperado.

Para calcular o potencial magnético vetorial $\mathbf{A}$, primeiro notamos que, quando o momento dipolar $\mathbf{p}$ depende do tempo, há um termo extra $\dot{\mathbf{p}}(t)\delta^3(\mathbf{r})$ em $\mathbf{J}$, originado da equação de continuidade, $\partial_t \rho = -\nabla \cdot \mathbf{J}$, onde o ponto sobre $\dot{\mathbf{p}}(t)$ denota a derivada temporal. Portanto, a densidade de corrente $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \dot{\mathbf{p}}(t)\delta^3(\mathbf{r}) - (\mathbf{m}(t) \times \nabla)\delta^3(\mathbf{r})$, e o potencial magnético vetorial é dado por:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\dot{\mathbf{p}}(t_r)\delta^3(\mathbf{r}') - (\mathbf{m}(t_r) \times \nabla')\delta^3(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'. \quad (\text{A.13})$$

O primeiro termo é trivialmente integrado para $(\mu_0/4\pi r)\dot{\mathbf{p}}(t_0)$. O segundo termo é análogo à Eq. (A.12), com $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{m}$ e o operador divergente ∇ sendo substituído pelo operador rotacional $\nabla \times$, resultando na Eq. (A.8) e completando nosso cálculo. Assim, mostramos que, se a aproximação dipolar puder ser aplicada de forma adequada, as fontes eletromagnéticas microscópicas dinâmicas podem ser descritas como

$$\rho(\mathbf{r}, t) = -(\mathbf{p}(t) \cdot \nabla)\delta^3(\mathbf{r}), \quad (\text{A.14})$$

e

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \dot{\mathbf{p}}(t)\delta^3(\mathbf{r}) - (\mathbf{m}(t) \times \nabla)\delta^3(\mathbf{r}). \quad (\text{A.15})$$

Consequentemente, ao empregar a densidade de força de Lorentz para as fontes, devemos ser capazes de obter a distribuição de densidade de força apropriada dentro da matéria, dentro das aproximações adotadas. Por fim, notamos que o tempo retardado t_r é conhecido por estar relacionado a fenômenos gerais de espalhamento dentro da matéria, de acordo com o teorema de extinção de Ewald–Oseen [248, 249]. Como adotamos aqui a descrição efetiva comum de dielétricos através do uso dos parâmetros macroscópicos ϵ e μ , os efeitos do tempo retardado já estão implicitamente contidos nos campos resultantes. Assim, no nosso modelo, os campos e as forças podem ser avaliados no tempo regular t .

A.1.1 Construção da força eletromagnética

As equações de Maxwell na forma mais geral podem ser escritas como

$$\epsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E} = \rho \quad (\text{A.16})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{A.17})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (\text{A.18})$$

$$\frac{1}{\mu_0} \nabla \times \mathbf{B} - \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \mathbf{J} \quad (\text{A.19})$$

em que $\mathbf{E}$ é o campo elétrico, $\mathbf{B}$ é o campo de indução magnética e ϵ_0 e μ_0 são, respectivamente, a permissividade e a permeabilidade do vácuo. Os termos-fonte são ρ , a densidade de carga, e $\mathbf{J}$, a densidade de corrente. Eles contemplam genericamente todas as fontes ligadas microscópicas e todas as fontes livres no interior do meio. Inicialmente, queremos obter a densidade de força eletromagnética $\mathbf{f}$ atuando em meios dielétricos sem cargas ou correntes livres. Essas densidades de força serão analisadas implicitamente em posições $\mathbf{r} = (x, y, z)$ onde se assume que apenas as contribuições dipolares das fontes são relevantes. Matematicamente, as densidades de carga e de corrente elétricas são dadas por

$$\rho(\mathbf{r}, t) = -(\mathbf{p} \cdot \nabla) \delta^3(\mathbf{r}) \quad (\text{A.20})$$

e

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \dot{\mathbf{p}} \delta^3(\mathbf{r}) - (\mathbf{m} \times \nabla) \delta^3(\mathbf{r}) \quad (\text{A.21})$$

sendo $\mathbf{p}$ e $\mathbf{m}$ são os momentos de dipolo elétricos e magnéticos, respectivamente, t é o tempo, $\nabla = (\partial_x, \partial_y, \partial_z)$, $\delta^3(\mathbf{r})$ é a função de Dirac em três dimensões, dada por $\delta^3(\mathbf{r}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z)$, e $\dot{\mathbf{p}} = d\mathbf{p}/dt$. A força que atua no dielétrico é dada pela versão contínua da lei experimental da força de Lorentz,

$$\mathbf{F} = \int (\rho \mathbf{E} + \mathbf{J} \times \mathbf{B}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{A.22})$$

o que implica em

$$\mathbf{F} = \int \left(\left[-(\mathbf{p} \cdot \nabla) \delta^3(\mathbf{r}) \right] \mathbf{E} + \left[\dot{\mathbf{p}} \delta^3(\mathbf{r}) \right] \times \mathbf{B} - \left[(\mathbf{m} \times \nabla) \delta^3(\mathbf{r}) \right] \times \mathbf{B} \right) d^3\mathbf{r} \quad (\text{A.23})$$

Integrando a última equação e dividindo o resultado pelo volume do dielétrico, obtemos a densidade de força na chamada formulação Microscópica de Ampère (MA).

$$\mathbf{f}_{\text{MA}} = (\mathbf{P} \cdot \nabla) \mathbf{E} + \dot{\mathbf{P}} \times \mathbf{B} + \mathbf{M} \times (\nabla \times \mathbf{B}) + (\mathbf{M} \cdot \nabla) \mathbf{B} \quad (\text{A.24})$$

sendo $\mathbf{P}$ e $\mathbf{M}$ os campos de polarização e magnetização, dados por $\mathbf{p}$ e $\mathbf{m}$ divididos pelo volume do dielétrico, respectivamente.

A Eq. A.24 permanece consistente com a modelagem de um dipolo dielétrico pontual na origem, ao se tratar as densidades de carga e de corrente associadas como um fluido incompressível (i.e., $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$ e $\partial_t \rho + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0$, onde $\mathbf{u}$ é a velocidade não relativística do dipolo do centro de massa). Explicitamente, o termo da derivada temporal é

$$\dot{\mathbf{P}} \times \mathbf{B} = \left(\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \right) \times \mathbf{B} + [(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{P}] \times \mathbf{B} \quad (\text{A.25})$$

Como estamos interessados em sistemas nos quais a velocidade dos dipolos é muito menor que a velocidade da luz no interior do meio, o último termo pode ser desprezado com segurança.

Usando a propriedade vetorial $\nabla(\mathbf{U} \cdot \mathbf{V}) = (\mathbf{U} \cdot \nabla) \mathbf{V} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{U} + \mathbf{U} \times (\nabla \times \mathbf{V}) + \mathbf{V} \times (\nabla \times \mathbf{U})$, temos

$$(\mathbf{P} \cdot \nabla) \mathbf{E} = \nabla(\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}) - (\mathbf{E} \cdot \nabla) \mathbf{P} - \mathbf{E} \times (\nabla \times \mathbf{P}) - \mathbf{P} \times (\nabla \times \mathbf{E}), \quad (\text{A.26})$$

e

$$\mathbf{M} \times (\nabla \times \mathbf{B}) + (\mathbf{M} \cdot \nabla) \mathbf{B} = \nabla(\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}) - \mathbf{B} \times (\nabla \times \mathbf{M}) - (\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{M}. \quad (\text{A.27})$$

Para um meio linear isotrópico, as respostas do meio são dadas por $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E}$ e $\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}$, onde χ_e e χ_m são as suscetibilidades elétrica e magnética, respectivamente, e $\mathbf{H} = \mathbf{B}/\mu_0 - \mathbf{M}$ é o campo magnético. Trabalhando na Eq. A.26, temos

$$(\mathbf{P} \cdot \nabla) \mathbf{E} = \epsilon_0 \nabla(\chi_e |\mathbf{E}|^2) - \epsilon_0 (\mathbf{E} \cdot \nabla) (\chi_e \mathbf{E}) - \epsilon_0 \mathbf{E} \times (\nabla \times (\chi_e \mathbf{E})) - \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E} \times (\nabla \times \mathbf{E}). \quad (\text{A.28})$$

Analogamente, para a Eq. A.27,

$$\mathbf{M} \times (\nabla \times \mathbf{B}) + (\mathbf{M} \cdot \nabla) \mathbf{B} = \nabla((\chi_m \mathbf{H})(\mu \mathbf{H})) - \mu \mathbf{H} \times (\nabla \times (\chi_m \mathbf{H})) - (\mu \mathbf{H} \cdot \nabla) (\chi_m \mathbf{H}), \quad (\text{A.29})$$

no qual $\mu = \mu_0(\chi_m + 1)$ é a permeabilidade do meio.

Aplicando propriedades vetoriais elementares às duas últimas equações e somando a contribuição do momento oculto como $\partial_t(\mathbf{M} \times \mathbf{E})/c^2$, a Eq. A.24 pode ser reescrita como

$$\mathbf{f}_{\text{MA}} = \frac{\epsilon_0(\epsilon_r - 1)}{2} \nabla |\mathbf{E}|^2 + (\mu_r - 1) |\mathbf{H}|^2 \nabla \mu + \frac{\mu(\mu_r - 1)}{2} \nabla |\mathbf{H}|^2 + \frac{n^2 - 1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E} \times \mathbf{H}), \quad (\text{A.30})$$

sendo $\chi_e = \epsilon_r - 1$ e $\chi_m = \mu_r - 1$. Aqui, $n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r}$ é o índice de refração, $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ é a permissividade relativa e $\mu_r = \mu/\mu_0$ é a permeabilidade relativa, que podem depender da posição, mas não do tempo. Uma reorganização dos gradientes como produtos leva a relação

$$\mathbf{f}_{\text{MA}} = -\frac{1}{2} |\mathbf{E}|^2 \nabla \epsilon - \frac{1}{2} |\mathbf{H}|^2 \nabla \mu + \frac{1}{2} \nabla(\mathbf{P} \cdot \mathbf{E} + \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}) + \frac{n^2 - 1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E} \times \mathbf{H}). \quad (\text{A.31})$$

A Eq.(A.31) é válida para dielétricos lineares, não dispersivos e sem perdas. Os dois primeiros termos atuam em regiões não homogêneas e estão associados às deformações de superfície em amostras homogêneas, conforme demonstrado, por exemplo, em Refs. [186, 250–253]. O terceiro e o quarto termos correspondem, respectivamente, aos efeitos de eletrostrição e magnetoestrição, apresentando maior densidade de força nas regiões de maior intensidade do feixe. Por fim, o termo derivativo temporal na Eq. (A.31) é conhecido como força (ou densidade de força) de Abraham, estando diretamente relacionado à transferência de momento linear óptico no interior do dielétrico [196, 197, 201].

O formalismo de Ampère microscópico permite uma descrição unificada das forças ópticas internas, sem recorrer a suposições fenomenológicas; Deriva a eletrostrição como uma consequência natural da interação dipolo-campo, em vez de introduzi-la como um efeito empírico; É compatível com experimentos em líquidos transparentes, nos quais não há variação significativa de ϵ , mas ainda assim se observa propagação de ondas de pressão; Apresenta uma distinção clara entre forças de superfície e de volume; Está em consonância com os princípios da conservação de momento e energia.

Estudos experimentais realizados com a técnica PIL têm mostrado excelente concordância entre os sinais detectados e os modelos baseados na força eletrostritiva prevista pelo formalismo de Ampère microscópico.

Além disso, a separação temporal entre os efeitos de Kerr (não linearidade óptica eletrônica), eletrostrição e termalização permite a verificação experimental da contribuição individual de cada termo.

Agora, se $\mu_1 = \mu_2 = \mu_0$, então a relação entre a intensidade refletida e a intensidade incidente é

$$R = \frac{I_R}{I_I} = \left(\frac{E_{0R}}{E_{0I}} \right)^2 = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2, \quad (\text{A.32})$$

enquanto a relação entre a intensidade transmitida e a intensidade incidente é

$$T = \frac{I_T}{I_I} = \frac{\epsilon_2 v_2}{\epsilon_1 v_1} \left(\frac{E_{0T}}{E_{0I}} \right)^2 = \frac{4n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2}. \quad (\text{A.33})$$

R é o chamado coeficiente de reflexão e T é o coeficiente de transmissão [254];

$$R + T = 1. \quad (\text{A.34})$$

Para fluidos não magnéticos sob pressão óptica por excitação, somente o termo $\frac{1}{2} \nabla(\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_T)$ contribui significativamente. Portanto, substituindo $n_1 = 1$, $\mathbf{P} = \epsilon_0(n^2 - 1)\mathbf{E}_T$ e as Equações (A.33), $I = \frac{1}{2} v \epsilon E_0^2$ [254] e (2.25), tem-se

$$\mathbf{f} = \epsilon_0(n^2 - 1) \frac{\nabla |\mathbf{E}|^2}{2}, \quad (\text{A.35})$$

o que simplifica para

$$\mathbf{f}(r, t) = -F_0 r e^{-\frac{2r^2}{\omega_e^2}} h(t) \hat{\mathbf{r}}, \quad (\text{A.36})$$

onde $F_0 = 16(n - 1)E_p/[c(n + 1)\pi\omega_e^4]$. Em termos da intensidade incidente obtêm-se

$$\mathbf{f}(r, t) = \frac{2}{c} \frac{n - 1}{n + 1} \nabla_r I(r, t), \quad (\text{A.37})$$

ou ainda

$$f(r, t) = \frac{8r}{c\omega_e^2} \frac{n - 1}{n + 1} I(r, t). \quad (\text{A.38})$$

Apêndice B

Trabalhos publicados

Optical detection of the ultrasound-induced pulsed thermal lens close to the ice-water phase transition

G. A. S. FLIZIKOWSKI,¹  E. V. BERGMANN,¹ A. BAZACHI,¹ R. S. MENDES,¹ A. NOVATSKI,² C. JACINTO,³ M. L. BAESSO,¹ L. C. MALACARNE,¹  AND N. G. C. ASTRATH^{1,*} 

¹Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR 87020-900, Brazil

²Departamento de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR 84030-900, Brazil

³Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL 57072-900, Brazil

*ngcastrath@uem.br

Received 24 May 2023; revised 2 June 2023; accepted 5 June 2023; posted 6 June 2023; published 21 June 2023

Piezo-optic and thermo-optic coefficients are important material properties that play a critical role in the design and optimization of many optical devices. The ability to accurately measure and control these coefficients is essential for achieving high performance and reliability in a wide range of applications. In this article, we use the optical detection of the ultrasound-induced thermal lens effect to investigate these properties for water at low temperatures. The results show that the anomalous behavior of water around 4°C is easily observed. The thermal lens method is used to determine the temperature dependence of the piezo-optic and thermo-optic coefficients. © 2023

Optica Publishing Group

<https://doi.org/10.1364/AO.496255>

1. INTRODUCTION

Water is the most important substance in nature, presenting unique and complex properties, which are fundamental for the existence of life. The study of this different behavior has been performed over time and involves complex analysis covering all the physical and chemical fundamentals. In particular, the dependence of its properties on temperature makes it one of the most attractive molecule to investigate. For instance, water has maximum density and null thermal expansion around 4°C. Similarly, the isothermal compressibility, specific heat, viscosity, and diffusion constant present anomalous behavior [1,2]. Despite the fact that water properties are well characterized by different methods, highly sensitive techniques that can be used for physical property determination of water, and complex fluids in general, are of interest for scientific and applied analysis.

The thermal lens (TL) technique is a widely applied method to explore the responses of light-matter interaction [3–10]. Monitoring the dynamic process of optical path change in different time scales implies direct quantitative access to many physical properties of the sample. Thermal lensing is the dominant effect at millisecond to second time scales, in addition to photo-induced chemical reaction and the Soret effect in fluids [11–13]. At shorter time scales, acoustic and electronic-induced effects can also be detected. In addition, the dual-beam mode-mismatched pump-probe thermal lens technique is a noncontacting method, allowing temperature control during the measurement [3–5].

Under pulsed excitation, in general, a short pulse of light is considered to be absorbed by the sample, and the signal is obtained at millisecond to second time scale, after the acoustic relaxation, when only the thermal lens effect contributes to the signal [14–17]. This time scale allows direct measurements of the thermal diffusivity of the sample. At the millisecond time scale, in addition to the thermal lens, in some samples, the probe beam intensity is also affected by a transient absorption and/or excited state gradient [18,19]. This effect is referred to as population lens and may give a significant contribution to the thermal lens signal in some sample, for example, in solutions of C₆₀ in benzene [20]. At the nanosecond time scale, acoustic waves dominate the thermal lens signal, being directly correlated to the piezo-optic coefficient, volumetric thermal expansion, and sound speed [21–24]. Recently, a semi-analytical model for the pulsed thermal lens technique in fluids at a nanosecond time scale was presented, allowing the investigation of photo-induced transient acoustic waves by pulsed laser excitation, with the physical property determination easily obtained by the fit of the experimental data to the model [25].

Here, we applied the thermal lens technique at a nanosecond time scale to explore the properties of water at low temperatures. The results show that the anomalous behavior of water around 4°C is easily observed and used to determine the temperature dependence of the piezo-optic and thermo-optic coefficients. The result also demonstrates the potential of the thermal lens

Optoacoustic detection of nanosecond time scale photoinduced lensing effects in liquids

Cite as: J. Appl. Phys. **134**, 165103 (2023); doi: [10.1063/5.0172822](https://doi.org/10.1063/5.0172822)

Submitted: 18 August 2023 · Accepted: 11 October 2023 ·

Published Online: 25 October 2023



E. V. Bergmann,¹ G. V. B. Lukasiewicz,^{2,3} B. Lendl,³ A. R. Sampaio,¹ V. S. Zanuto,¹ M. L. Baesso,¹
L. C. Malacarne,¹ and N. G. C. Astrath^{1,a)}

AFFILIATIONS

¹Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá PR 87020-900, Brazil

²Departamento de Física, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira PR 85884-000, Brazil

³Institute of Chemical Technologies and Analytics, Technische Universität Wien, Getreidemarkt 9/164, 1060 Vienna, Austria

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed: ngcastrath@uem.br

ABSTRACT

An all-optical photoinduced lensing method is used to excite and monitor acoustic waves in liquids. Following optical absorption, the laser pulse induces a localized temperature gradient that launches pressure waves in the excited region at the nanosecond time scale. This generates a lens-like optical element in the sample. A probe laser beam senses the refractive index change due to the acoustic and thermal effects. Piezo-optic and thermo-optic coefficients govern how the refractive index of a material changes in response to mechanical stress and temperature variations, respectively. These effects are connected to the physical properties of the liquids and can be accessed by theoretically describing the intensity signal. A complete set of physical properties of ten liquids are quantitatively described in this work. These effects find applications in a wide range of fields, from optical communication, ultrasonic imaging, and sensing to adaptive optics and fundamental research.

Published under an exclusive license by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/5.0172822>

I. INTRODUCTION

Acousto-optic properties of liquids are of fundamental importance for several applications, such as in the design and implementation of various optical and photonic devices, offering precise control and modulation of light in response to external mechanical stimuli. Particularly interesting, the piezo- and elasto-optic coefficients play a critical role in the design and optimization of many optical devices and are fundamental for understanding acoustic waves generated by light and matter interaction.^{1–3} These coefficients describe the change in the refractive index of a material in response to mechanical stress or strain.

The measurement of piezo- and elasto-optic coefficients is traditionally performed by applying pressure on the material and detecting the change in the refractive index either directly or by interferometric methods.^{4–8} Both methods have their limitations. Measuring minor variations in refractive index under pressure is challenging. On the other hand, the interferometric method uses a calibration sample for evaluating the elasto-optic coefficient by comparison. Recently, an indirect method based on laser-induced

phonons has been used to determine the elasto-optic coefficient of liquids, also using a calibration sample.⁹ Among all of the acoustic characterization, accurate measurement of piezo- and elasto-optic coefficients is essential for various applications. A precise and quantitative description of these properties would be valuable for liquids with important implications for acousto-optic materials, as well as in the various design considerations. In addition, reliable experimental data have particular importance when compared to the theory of optics.

Optical methods are promising for the generation and detection of acoustic waves in optoacoustic systems. For instance, short-time laser pulsed methods can generate a number of physical effects in liquids when probed at different time scales. The all-optical pump-probe photoinduced lensing (PIL) method has been widely applied to explore the responses of the interaction between light and matter.^{10–17} PIL remotely probes the complex intensity signal variation when the sample is excited. The effects following laser excitation generate acoustic waves due to heat deposition in addition to optical forces¹⁸ at times just after the pulse. At much longer time scales, heat diffusion and other photo-physical

07 July 2025 17:21:58



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Liquids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molliq

Pluronic® P-123 as a reductant and stabilizing agent for gold nanoparticles (AuNPs) combined with methylene blue for photodynamic and photothermal therapy

Thais Lazzarotto Braga^a, Pollyanna Cristina Vincenzi Conrado^b,
Letícia Graziela Zavadzki Silva^c, Eduardo Victor Bergmann^d, Ana Claudia Pedrozo da Silva^a,
Patrícia de Souza Bonfim de Mendonça^b, Jane Martha Graton Mikcha^c, Leandro S. Herculanio^e,
Luis Carlos Malacarne^b, Edvani Curt i Muniz^{a,f}, Camila Fabiano de Freitas^{g,*}, Wilker Caetano^{a,*}

^a Department of Chemistry, State University of Maringá, 5790 Colombo Avenue, 87020-900 Maringá, Paraná, Brazil

^b Postgraduate Program in Biosciences and Pathophysiology – State University of Maringá, 5790 Colombo Avenue, 87020-900 Maringá, Paraná, Brazil

^c Postgraduate Program in Health Sciences – State University of Maringá, 5790 Colombo Avenue, 87020-900 Maringá, Paraná, Brazil

^d Department of Physics, UEM - State University of Maringá, 5790 Colombo Avenue, 87020-900 Maringá, Paraná, Brazil

^e Department of Physics –Federal Technological University of Paraná – UTFPR, 4232 Brasil Avenue, Medianeira, Paraná, Brazil

^f Department of Chemistry, Federal University of Piauí, Campus Petrólio Portella, Ininga, Teresina, CEP 64049-550 Piauí, Brazil

^g Department of Chemistry, Federal University of Santa Catarina – UFSC - Eng. Agrônomo Andrei Cristian Ferreira, s/n - Trindade, 88040-900 Florianópolis, Santa Catarina, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Fungi
Gold nanoparticles
Methylene blue
Photodynamic therapy
Photothermal therapy

ABSTRACT

The search for more effective drugs and therapies for the treatment of microbial diseases has driven the development of nanomedicine in recent years. In this sense, the present work shows the combination of photodynamic therapy (PDT) and photothermal therapy (PTT) using the photoactive drugs: methylene blue (MB) and gold nanoparticles (AuNPs). The ABA triblock Pluronic® P-123 copolymer was employed both as a micellar nanocarrier and reductant/stabilizing agent for AuNPs. The synthesis of gold nanoparticles (AuNPs) was carried out *in situ* through the redox process of AuCl₃ gold salt in the presence of different concentrations of P-123 ranging from 0.25 % to 8.00 % (% w/V) following the solid dispersion method. The MB was incorporated into the copolymeric micellar system by passive and active incorporation methods. In general, the system containing 1.00 % and 2.00 % (w/V) of P-123 was the more efficient and reproducible to obtain P-123/AuNPs/MB samples. The AuNPs synthesized presented plasmonic resonance peaks ranging from 535 to 554 nm, characteristic of spherical AuNPs. Dynamic Light Scattering and transmission electronic microscopy confirm the structure of the polymeric micelle around 20 nm and the AuNPs 3 nm diameters. The fluorescence emission showed to be dependent on the excitation wavelength, a promising feature for biological applications, especially when considering an image-guided diagnosis. Furthermore, the Stern-Volmer study by fluorescence quenching with iodide showed that active incorporation favors greater internalization of MB at the hydrophobic core of the micelle. On the other hand, the passive incorporation method placed MB in the most hydrophilic region in the micelle. The photodynamic effect was confirmed by singlet oxygen generation using ABDA as a probe. Thermal Lens spectroscopy and heating studies also confirms the heat generation by the system. In addition, the results point to synergism both in the generation of ¹O₂ and heat. The *in vitro* susceptibility of the samples was evaluated in *Candida albicans* strain. Better antifungal activity was observed in the sample of 2.00 % P-123/AuNPs/MB by Passive incorporation, illuminated with red and green LEDs. The biological study in bacteria strains of *E. coli* and *S. aureus* has shown that both percentages of P-123 with MB and AuNPs/MB by passive incorporation were efficient in controlling the evaluated bacteria. In this way, the present work showed promise for the treatment of antimicrobials through the combined therapy of PDT and PTT.

* Corresponding authors.

E-mail addresses: camila.f.freitas@ufsc.br, wcaetano@uem.br (W. Caetano).

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122111>

Received 1 December 2022; Received in revised form 9 May 2023; Accepted 12 May 2023

Available online 18 May 2023

0167-7322/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

Estudo do efeito

Doppler

utilizando smartphones:

determinando a

velocidade do som

Matheus L.G. Pereira[#]

Eduardo V. Bergmann

Gustavo M. Arcolezi

Vinicius S. Silva

Guilherme M. Santos

Departamento de Física, Universidade
Estadual de Maringá, Maringá, PR,
Brasil.

RESUMO

Atualmente, a maioria dos alunos possui celulares. Esses aparelhos assumiram importante papel em nosso dia a dia em diversos ambientes, incluindo no ambiente profissional. Entretanto, nas escolas e universidades, o celular ainda não é bem utilizado em favor do aprendizado. Em virtude disso, propomos neste trabalho a utilização dos sensores de frequência sonora e de acelerômetros do celular como uma ferramenta de coleta de dados. O intuito disso é a visualização dos conceitos envolvendo o estudo do efeito Doppler por meio do pêndulo físico através de duas análises: uma qualitativa, que pode ser utilizada no Ensino Médio; e uma quantitativa, ideal para atividades laboratoriais do ensino superior, mas também adaptável para turmas do Ensino Médio. Devido à simplicidade do experimento, ele pode ser realizado tanto em sala de aula quanto na casa dos alunos, oferecendo, assim, uma ferramenta extra para atividades experimentais que não envolvam o ambiente escolar, tendo em vista a recente situação do ensino por conta da pandemia da COVID-19.

Palavras-chave: pêndulo físico; efeito Doppler; experimentos com smartphones

1. Introdução

Uma das tecnologias que mais geram impacto na sociedade são os *smartphones*. Diferentemente dos computadores e dos microcontroladores, os celulares enfrentam muita resistência por parte do corpo docente de qualquer instituição de ensino, como pontuam Lopes e Pimenta [1].

Os *smartphones* são uma ferramenta altamente distrativa, por isso são, muitas vezes, combatidos por meio de proibições dentro de sala de aula. Além da distração, muitos professores se encontram relutantes para o uso dessa tecnologia devido à insegurança frente ao novo. Vale ressaltar que essa tecnologia já está profundamente arraigada na cultura dos alunos e, por causa disso, facilita sua utilização como ferramenta pedagógica [2, 3].

Apesar das dificuldades encontradas na utilização dos celulares em sala de aula, eles podem ser vistos como um meio facilitador do aprendizado em razão de sua vasta aplicabilidade. Um exemplo disso é a utilização de seus sensores para coleta de dados [4, 5].

Neste trabalho, propomos um experimento envolvendo a utilização de um aplicativo de *smartphone* para a demonstração do efeito Doppler, do comportamento amortecido do pêndulo físico e também do cálculo da velocidade do som. Tal experimento pode ser realizado em matérias laboratoriais do ensino superior, todavia é possível aplicar a análise qualitativa no Ensino Médio e, a depender do engajamento da turma e do professor, obter a velocidade do som.

1.1. Coleta de dados por aplicativos

Os *smartphones* têm vários sensores que possibilitam a coleta de dados experimentais por meio de aplicativos. Entre eles, a proposta desse trabalho é a utilização do aplicativo *Arduino Science Journal* (ASJ). O ASJ coleta dados de múltiplos sensores simultaneamente e gera um gráfico interativo.

Para a realização do experimento supracitado, é necessário a aferição de duas grandezas físicas: aceleração e frequência sonora. A medida da frequência sonora é determinada através da gravação do som, durante um curto período de tempo, feito pelo microfone do celular. Com relação a outra grandeza, temos o sensor acelerômetro. No interior desse sensor, há pequenas massas suspensas que, em resposta a um movimento abrupto, se movem, possibilitando a aferição da aceleração a que o *smartphone* está sujeito [6]. Um exemplo de uso desse sensor pode ser visto na mudança de orientação da tela, pois essa alteração na inclinação do celular é facilmente detectável.

Embora o assunto do uso dos celulares no ensino gere polêmica, é possível encontrar um número significativo de trabalhos envolvendo-os [7-11]. A abundância marcante dessa tecnologia em sala de aula pode servir de base para a elaboração de atividades que minimizem o tempo destinado ao procedimento experimental e que, em contrapartida, aumentem o período de análise e discussões a respeito dos fenômenos observados.

Os smartphones podem ser vistos como um meio facilitador do aprendizado em razão de sua vasta aplicabilidade e disponibilidade em sala de aula

[#]Autor de correspondência. E-mail: matheuslucasgp@gmail.com.

Photoactivity of hypericin: from natural product to antifungal application

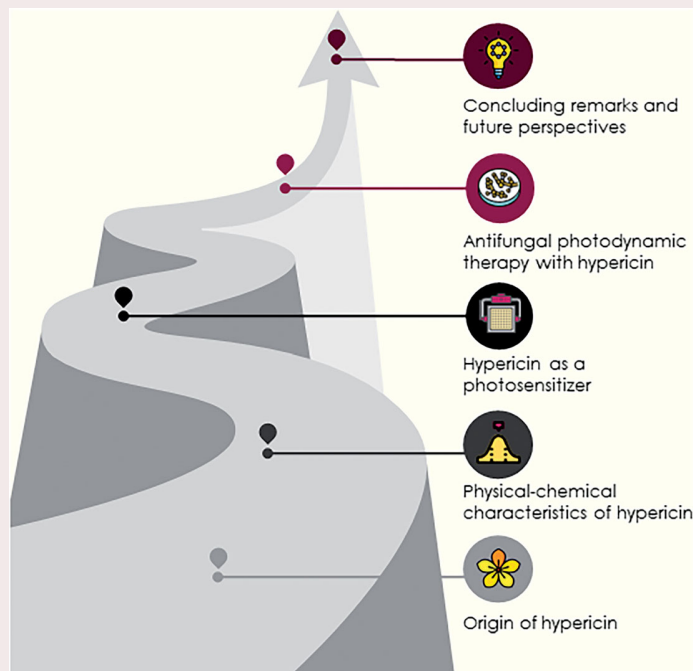
Camila Barros Galinari^a, Tiago de Paula Biachi^a, Renato Sonchini Gonçalves^b , Gabriel Batista Cesar^b, Eduardo Victor Bergmann^c , Luis Carlos Malacarne^c , Érika Seki Kioshima Cotica^a, Patrícia de Souza Bonfim-Mendonça^a  and Terezinha Inez Estivalet Svidzinski^a

^aDepartment of Analysis Clinics & Biomedicine, State University of Maringá, Paraná, Brazil; ^bDepartment of Chemistry, State University of Maringá, Paraná, Brazil; ^cDepartment of Physics, State University of Maringá, Paraná, Brazil

ABSTRACT

Considering the multifaceted and increasing application of photodynamic therapy (PDT), in recent years the antimicrobial employment of this therapy has been highlighted, because of the antiviral, antibacterial, antiparasitic, and antifungal activities that have already been demonstrated. In this context, research focussed on antimycological action, especially for treatment of superficial infections, presents promising growth due to the characteristics of these infections that facilitate PDT application as new therapeutic options are needed in the field of medical mycology. Among the more than one hundred classes of photosensitizers the antifungal action of hypericin (Hyp) stands out due to its ability to permeate the lipid membrane and accumulate in different cytoplasmic organelles of eukaryotic cells. In this review, we aim to provide a complete overview of the origin, physicochemical characteristics, and optimal alternative drug deliveries that promote the photodynamic action of Hyp (Hyp-PDT) against fungi. Furthermore, considering the lack of a methodological consensus, we intend to compile the best strategies to guide researchers in the antifungal application of Hyp-PDT. Overall, this review provides a future perspective of new studies and clinical possibilities for the advances of such a technique in the treatment of mycoses in humans.

GRAPHIC ABSTRACT



ARTICLE HISTORY

Received 1 October 2021
Revised 21 December 2021
Accepted 9 January 2022
Published online 15 February 2022

KEYWORDS

Photodynamic therapy;
hypericin; antifungal
agents; fungi

Spectroscopic and photothermal characterization of graphene quantum dots for antimicrobial applications

Cite as: J. Appl. Phys. **131**, 155102 (2022); doi: 10.1063/5.0084568

Submitted: 7 January 2022 · Accepted: 15 March 2022 ·

Published Online: 18 April 2022



Angelo T. S. Catanio,¹ Eduardo V. Bergmann,¹ Newller M. Kimura,¹ Thiago Petrucci,¹ Camila F. Freitas,^{2,3} Leandro S. Herculano,⁴ Luis C. Malacarne,¹ and Nelson G. C. Astrath^{1,a)}

AFFILIATIONS

¹Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR 87020-900, Brazil

²Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR 87020-900, Brazil

³Department of Chemistry, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, SC 88040-90, Brazil

⁴Departamento de Física, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, PR 85884-000, Brazil

Note: This paper is part of the Special Topic on Non-Invasive and Non-Destructive Methods and Applications Part I : Festschrift.

a) Author to whom correspondence should be addressed: ngcastrath@uem.br

ABSTRACT

Antimicrobial resistance is a challenging health problem that demands alternative treatments. Nanoplateforms with antimicrobial properties, associated with photodynamic and photothermal therapies, are potential candidates for this task due to characteristics such as non-invasive, antibiotic-free, dual selectivity, and low adverse effects in therapeutic procedures. Graphene quantum dots are a possible substitute for other nanoparticles, especially by presenting low toxicity and low cost. However, graphene quantum dot properties are highly dependent on the synthesis methods, which makes it difficult to compare and improve methods using different studies. In this work, we apply spectroscopic and photothermal methods to investigate a commercially available green fluorescent graphene quantum dot (GQD) as a potential antimicrobial agent and to determine its theranostics properties. The results showed that the photoactivation of the GQD in phosphate-buffered saline solution by light sources with wavelengths shorter than the emission band can generate singlet oxygen and a heat yield of 50% under excitation at 532 nm, showing the potential of this GQD as a photodynamic and photothermal agent.

Published under an exclusive license by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/5.0084568>

I. INTRODUCTION

The need for alternative therapies for cancer and multi-resistant micro-organisms has become urgent with the increasing difficulty to circumvent the problems with traditional treatments. Several strategies focusing on theranostics and controlled drug delivery systems have been studied. Particular attention has been given to the use of nanoparticles that could incorporate both aspects.¹ Also, light-triggered therapies, such as Photothermal Therapy (PTT) and Photodynamic Therapy (PDT), which present huge potential in this direction, are being applied in diagnostic, treatment, and imaging.^{2–5}

PDT has emerged as an attractive alternative for cancer treatment and also as an antimicrobial agent by using a minimally invasive therapeutic procedure, which is antibiotic free and has double selectivity and low adverse effects.^{6–9} As represented in Fig. 1, cell

death occurs by two main mechanisms. In the type I mechanism, the photosensitizer (PS) can transfer electrons or subtract hydrogen atoms from a substrate, generating free radicals. These species react with molecular oxygen, giving rise to several reactive oxygen species (ROS) capable of oxidizing a variety of biomolecules. On the other hand, in the type II mechanism, the PS in the long-lived excited triplet state (³PS*) transfers energy directly to molecular oxygen in its triplet fundamental state (³O₂), giving rise to singlet oxygen (¹O₂). Singlet oxygen is a highly reactive species that attacks/oxidizes biological molecules easily, causing disorder in the cell wall and damaging the cellular organelles, inducing cell death and destruction of diseased tissue.

In addition to localization and ROS yield, the efficacy of PDT also depends on light dosimetry. For instance, the optimization of



Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/saa

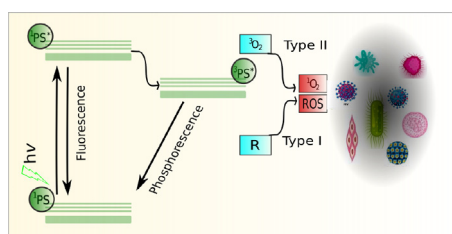
Photoactivation of Erythrosine in simulated body fluids

Eduardo V. Bergmann^a, Otávio A. Capeloto^b, Angelo T.S. Catanio^a, Gabriel A.S. Flizikowski^a, Newller M. Kimura^a, Camila F. Freitas^c, Leandro S. Herculano^d, Nelson G.C. Astrath^{a,*}, Luis C. Malacarne^a^a Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR 87020-900, Brazil^b Instituto de Saúde e Biotecnologia de Coari, Universidade Federal do Amazonas, Coari, AM 69460-000, Brazil^c Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR 87020-900, Brazil^d Departamento de Física, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, PR 85884-000, Brazil

HIGHLIGHTS

- Photoactivation process of Erythrosine was investigated in different simulated body fluids.
- Optical techniques were used to investigate the photoactivation process.
- Thermal lens results revealed photobleaching in submicromolar concentrations range.
- Clear differences in the photodegradation kinetics, triplet lifetime and singlet oxygen generation were observed.
- The results presented could help to explain and to define Photodynamic Therapy application protocols.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 March 2021

Received in revised form 15 April 2021

Accepted 19 April 2021

Available online 27 April 2021

Keywords:

Erythrosine

Photobleaching

Triplet Lifetime

Thermal Lens

ABSTRACT

Photodynamic Therapy (PDT) is a powerful technique for the treatment of cancer and non-cancerous diseases. The precise PDT treatment protocol definition must consider the performance difference between *in vitro* and *in vivo* applications. This also occurs in other biological studies, and to partially overcome this difficulty, the simulated body fluids are generally applied as a prior understanding of the particularities of the different systems. However, in PDT these studies are scarce. In this work, we investigated the photoactivation of Erythrosine, a photosensitizer widely used in PDT, in different simulated body fluids. Differences in the photodegradation kinetics, triplet lifetime, and singlet oxygen generation were observed. The results can help to explain and to define PDT application protocols.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Photodynamic therapy (PDT) is a technique applied to combat various diseases, which is based on the photoactivation of a photosensitizing compound (PS) by radiation of wavelength consistent

with its absorption spectrum, in the presence of molecular oxygen ($^3\text{O}_2$). The interaction of these species leads to the generation of cytotoxic species, such as singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) and other reactive oxygen species (ROS), which are responsible for cell death [1–4]. Currently, PDT represents a well-established clinical modality for the treatment of a variety of malignant tumors [5,6]. However, it has also been used in the treatment of various non-cancerous conditions such as benign prostatic hyperplasia, age-related macular

* Corresponding author.

E-mail addresses: ngcastrath@uem.br (N.G.C. Astrath), lcmla@dfi.uem.br (L.C. Malacarne).



OPEN Towards a comprehensive characterization of spatio-temporal dependence of light-induced electromagnetic forces in dielectric liquids

N. G. C. Astrath^{1✉}, E. V. Bergmann¹, B. Anghinoni¹, G. A. S. Flizikowski², A. Novatski³, C. Jacinto⁴, T. Požar⁵, M. Kalin⁵, L. C. Malacarne¹ & M. L. Baesso¹

The interaction of localized light with matter generates optical electrostriction within dielectric fluids, leading to a discernible change in the refractive index of the medium according to the excitation's light profile. This optical force holds critical significance in optical manipulation and plays a fundamental role in numerous photonic applications. In this study, we demonstrate the applicability of the pump-probe, photo-induced lensing (PIL) method to investigate optical electrostriction in various dielectric liquids. Notably, the thermal and nonlinear effects are observed to be temporally decoupled from the electrostriction effects, facilitating isolated observation of the latter. Our findings provide a comprehensive explanation of optical forces in the context of the recently introduced microscopic Ampère electromagnetic formalism, which is grounded in the dipolar approximation of electromagnetic sources within matter and characterizes electrostriction as an electromagnetic-induced stress within the medium. Here, the optical force density is re-obtained through a new Lagrangian approach.

It is long-known from classical electromagnetism that electromagnetic fields can store linear momentum. Likewise, it is also known that the effects of electromagnetic fields can only be perceived through their coupling with matter, where momentum and energy transfers between the two systems take place. Such primordial transfer phenomena are, however, not completely understood to this date—a fact directly related to the century-old Abraham-Minkowski dilemma on the photonic momentum inside materials^{1–6}. Although consistent development has been achieved by elucidating the difference between kinetic and canonical momenta in continuum field+matter systems^{7,8}, the electromagnetic force density intrinsically associated with the closed momentum continuity equation also possesses stress terms, which, on their turn, have not been unambiguously settled to date. Therefore, distinct electromagnetic force densities exist in the literature⁹, and distinguishing among them on experimental grounds has historically been challenging, especially at optical frequencies¹⁰.

Among the numerous possibilities of light-matter interactions that can take place when laser beams illuminate a sample, there exists a force compressing the material towards the regions of higher beam intensity. This effect is known as electrostriction for polarizable matter and magnetostriction for magnetizable matter and occurs in both fluids and solids, regardless of their underlying microscopic structure. Being a consequence of the electromagnetic forces acting in the bulk medium, these striction effects share the general problem described in the last paragraph, i.e., they are still not theoretically well understood. Moreover, the observation of striction effects is often challenging because they are overshadowed by the predominance of absorption processes, which typically exhibit greater magnitude¹¹. Controlling this interplay between opto-mechanical and thermal effects is of great interest to many modern technologies—especially for applications in optical trapping^{12–16}, photonics¹⁷, optofluidics^{18,19} and biological systems^{20–23}. In fact, it is long-known that striction forces play no

¹Department of Physics, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR 87020-900, Brazil. ²School of Electrical Engineering and Computer Science, University of Ottawa, Ottawa, ON K1N6N5, Canada. ³Department of Physics, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR 84030-900, Brazil. ⁴Institute of Physics, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL 57072-900, Brazil. ⁵Faculty of Mechanical Engineering, University of Ljubljana, 1000 Ljubljana, Slovenia. ✉email: ngcastrath@uem.br



Diketopyrrolopyrrole-based organic dyes and their laser-induced photoactive response

Jhonatan Willian Berrar^{a,*}, Vítor Alexandre da Silva Almodôvar^b, Mariana Sversut Gibin^a, Ana Paula Bernabé Cavalaro^a, Vitor Santaella Zanuto^a, Antonio Carlos Bento^a, Nelson Guilherme Castelli Astrath^a, Eduardo Victor Bergmann^a, Augusto Costa Tomé^b, Luis Carlos Malacarne^a, Jesús Calvo-Castro^{c,*}, Mauro Luciano Baesso^a

^a Physics Department, State University of Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020900 Maringá, PR, Brazil

^b LAQV-REQUIMTE, Department of Chemistry, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

^c School of Life and Medical Sciences, University of Hertfordshire, Hatfield AL10 9AB, United Kingdom

ARTICLE INFO

Keywords:

Photochemical property
Photostability
DPP
Laser-induced lensing
Photoactive dyes

ABSTRACT

The photoactive properties of organic dyes are paramount when foreseeing their applications. This study investigated a series of structurally related diketopyrrolopyrrole-based materials using time-resolved laser-induced lensing technique to evaluate the effects of solvent viscosity and molecular oxygen availability in their photophysical properties. The absorption and photoluminescence spectra were determined, and the molecules diluted in DMSO had their singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) production measured. The thermal and photostability of the architectures under investigation are quantitatively measured and discussed. The results showed that the thermal conversion rate is $\sim 30\%$ for all studied systems. Consequently, their high quantum yield efficiencies are $\sim 70\%$. The photoactive response results provided relevant information for current and future applications of these materials, which may broaden their technological relevance towards bifunctional probes.

1. Introduction

The last decades have seen an increasingly pressing need for novel materials that can exhibit superior performance over the existing ones [1,2]. In the quest to rationally engineer these, irrespective of their end application, two main approaches can be considered [1]: (i) the widely-exploited method of carrying out (often) judicious structural alterations on the periphery of known core motifs for which successfully performance has been demonstrated, and (ii) the more ambitious pathway to previously unexploited core structures that can expand the current toolbox of available chemistries. Whilst the latter represents a highly desirable approach, its development is sometimes motivated by misconceptions associated with the perceived poorer performance of materials belonging to so-called traditional families (vide infra), which further warrants that newly developed materials should be fully characterized irrespective of initial evaluations.

Among the different chemistries exploited in the development of novel organic conjugated small molecules, diketopyrrolopyrroles (DPPs) are of particular note [3,4,5]. Since their serendipitous discovery in the

1970s, they have been used as high-performance pigments on account of their highly desirable properties [6,7,8]. However, their insolubility, arising from strong intermolecular H-bonding interactions involving electropositive hydrogen atoms on the lactam nitrogens and electro-negative carbonylic oxygen atoms, precluded their exploitation in other fields where solubility is required [9,10]. Along these lines, and facilitated through enhanced solubility via N-substitution and associated disruption of the abovementioned strong intermolecular interactions, emphasis in the technological application of DPPs has shifted towards optoelectronics and to a lesser extent bio-optoelectronics fields [1,4,11,12], fostered by highly desirable properties such as self-assembly in the solid state leading to appropriate charge propagation channels as well as high brightness [4,13]. The latter represents a photophysical parameter that provides a measurement of the efficiency of a fluorophore to absorb light and then emit it as fluorescence [14]. Mathematically, it can be expressed as the product of the molar absorption coefficient (ϵ) at the excitation wavelength of choice and the fluorescence quantum yield (ϕ_f), $B = \epsilon(\lambda_{exc})\phi_f$. It denotes a critical component when gauging the potential applications of novel

* Corresponding authors.

E-mail addresses: berrar.jhonatan@gmail.com (J. Willian Berrar), j.calvo-castro@herts.ac.uk (J. Calvo-Castro), mlbaesso@uem.br (M. Luciano Baesso).

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124208>

Received 22 November 2023; Received in revised form 1 February 2024; Accepted 4 February 2024

Available online 7 February 2024

0167-7322/© 2024 Elsevier B.V. All rights reserved.



N-(2-hydroxyl)propyl-3-trimethyl ammonium chitosan-coated gold nanoparticle-based platform for photothermal/chemo-photodynamic therapy

Patrícia Sangaletti^a, Eduardo V. Bergmann^b, Guilherme N. Vieira^c, Adolfo Horn Jr.^a, Luis C. Malacarne^b, Alfeu Zanotto-Filho^c, Adriana P. Gerola^{a,*}

^a Chemistry Department, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, Brazil

^b Chemistry Department, Universidade Estadual de Maringá, Paraná, Brazil

^c Department of Pharmacology, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

N-(2-hydroxyl) propyl-3-trimethyl ammonium chitosan
Gold nanoparticles
Methylene blue
Photodynamic therapy
Photothermal effect

ABSTRACT

The combination of photodynamic and photothermal therapy is an interesting strategy for cancer treatment. In this work, we synthesized gold nanoparticles (AuNPs) loaded with methylene blue (MB) and coated with trimethylammonium functionalized chitosan (HTCC). Initially, HTCC was synthesized and characterized by ¹H NMR, FTIR and elemental analysis. The degree of substitution (DS) of HTCC of 69 % was obtained through ¹H NMR. The formulated HTCC-MB-AuNPs presented strong absorption in the visible range (500–800 nm), a small size of 150 nm, and zeta potential of about + 26 mV. The incorporation of MB in gold nanoparticles coated with HTCC modified the photophysical and photochemical properties, such as a decrease in the intensity of fluorescence emission and a decrease in the reactivity of MB with photo-oxidation model reactions. *In vitro* testing in MDA-MB231 breast cancer cells showed that HTCC-MB-AuNPs exert significant cytotoxicity in the presence of photo stimulation (red laser, 660 nm, 100 mW cm⁻²), possibly by combining photothermal and photodynamic effects (PTT + PDT). In the dark, under the same conditions, MB showed less cytotoxicity to cancer cells, especially when encapsulated in HTCC-MB-AuNPs. These results reveal a novel application potential of HTCC-MB-AuNPs in phototherapies for the treatment of cancer.

1. Introduction

Phototherapies, medical treatments whose action is based on the use of light, have been widely used for the treatment of some kinds of skin disorders, such as psoriasis and vitiligo, and in recent years have attracted increasing interest for the treatment of cancer [1,2]. Owing to their non-invasive action and minimal systemic toxicity, phototherapies have shown many advantages over conventional treatments of cancer, avoiding the serious side effects caused by chemotherapy and radiotherapy, for example [3,4]. Among phototherapies, the most studied are those that apply an exogenous molecule, named a photosensitizer (PS), which absorbs the light and produces the therapeutic effect, as in Photodynamic Therapy (PDT) [5–7]. The therapeutic effect arises because the electron or energy transfer from excited PS to molecular oxygen (³O₂) or substrates produces reactive oxygen species (ROS), such as singlet oxygen (¹O₂) or hydroxyl radicals, which are highly oxidizing

and can promote cell death [8]. Photothermal agents are applied in Photothermal Therapy (PTT), after absorbing light from a specific wavelength. Photothermal agents produce thermal stress through collisions as they decay to the ground state. These collisions raise the temperature at the tumor site, causing cancer cell ablation by hyperthermia [9,10]. Noble metal nanoparticles, such as gold nanoparticles (AuNPs), have gained visibility as outstanding photothermal agents for PTT, owing to their good biocompatibility, ability to produce heat, and their small size. This last quality enables their passive targeting into tumors via the enhanced permeability and retention effect, because they are smaller than the interendothelial junction of tumors [11–13]. Furthermore, AuNPs are charged on their surface, so electrostatic interactions can be used to assemble charged AuNPs with molecules with the opposite charge, forming nanostructured materials [14,15].

The use of systems containing AuNPs and PS in phototherapy for cancer treatment has been investigated with the aim of promoting a

* Corresponding author at: R. Eng. Agrônomo Andrei Cristian Ferreira, Zip Code 88040-900 Florianópolis, Santa Catarina, Brazil.

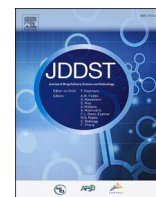
E-mail address: adriana.gerola@ufsc.br (A.P. Gerola).

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124358>

Received 2 January 2024; Received in revised form 15 February 2024; Accepted 26 February 2024

Available online 6 March 2024

0167-7322/© 2024 Elsevier B.V. All rights reserved.



Liposomal rose bengal and its butyl ester derivative formulations for antimicrobial photodynamic therapy

Ana Claudia Pedrozo da Silva^{a,b,**}, Camila Fabiano de Freitas^c, Rodrigo Henrique Saatkamp^c, Eduardo Victor Bergmann^d, Wilker Caetano^a, Luis Carlos Malacarne^d, Rafael Block Samulewski^b, Fabio Alexandre Pereira Scacchetti^{b,e}, Noboru Hioka^a, André Luiz Tessaro^{b,*}

^a Department of Chemistry, State University of Maringá, Maringá, Paraná, Brazil

^b Research Group of Active Materials, Federal University of Technology – Paraná, Apucarana, Brazil

^c Department of Chemistry, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brazil

^d Department of Physics, State University of Maringá, Maringá, Paraná, Brazil

^e Department of Textile Engineering, Federal University of Technology - Paraná, Apucarana, Paraná, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Photodynamic therapy

Xanthene

Drug delivery systems

Liposomes

ABSTRACT

Patients with cystic fibrosis are highly susceptible to bacterial infections, which can often lead to irreversible damage. In this context, inhalable liposomal systems have shown great promise as drug delivery mechanisms, significantly enhancing drug permeation and accumulation in the lungs. However, the development of inhalable liposomes for various therapeutic applications is still in its early stages, providing ample opportunities for extensive research by the scientific community. Within this scenario, antimicrobial photodynamic therapy may emerge as a relevant technique, promoting greater selectivity due to its light trigger. We have developed lipid-polymer hybrid liposomes (DPPC/F127) and compare the inclusion of two types of xanthenes, one more hydrophilic (Rose Bengal - RB) and one more hydrophobic (Rose Bengal butyl ester - RBBUT). The systems were characterized in terms of morphology, thermal and kinetic stability, incorporation and release efficiency, photophysical properties, and possible location of the PS in the liposome. The studies showed that incorporation into DPPC/F127 prevented self-aggregation and significantly improved the photophysical properties of RB and RBBUT. The bacterium *Pseudomonas aeruginosa* proved to be more resistant to the photodynamic effect, requiring long illumination times. For *Staphylococcus aureus*, we observed a dependence between pre-incubation time and illumination time. Our results showed that the more external photosensitizer (PS) was more effective in experiments performed without incubation. However, with pre-incubation, the efficacy of both systems became comparable. Notably, only 10 min of illumination (warm white light; fluence: 139.7 J cm⁻²) resulted in complete bacterial inactivation.

1. Introduction

Bacterial infections continue to be one of the most significant public health problems worldwide. This is mainly due to the fact that bacteria have developed several defense mechanisms over the years that make them resistant to known antibiotics. This leads to morbidity and mortality and increases treatment costs [1]. The development of resistance genes can lead bacteria to a situation of “multidrug resistance” (MDR), which drastically hampers therapeutic actions [2]. One of these defense

mechanisms is forming a strong and cohesive community of cells with intercellular communication, known as biofilm, formed by an extracellular polymer matrix that allows their irreversible adhesion to biotic and abiotic surfaces [3]. For an efficient antibiotic action, the active must reach the target site at its minimum inhibitory concentration and still overcome the defense mechanisms of the bacteria. Nanotechnology has proven to be a fundamental resource for achieving these conditions. The ability to act on multiple mechanisms of action, encapsulate different active ingredients, or even penetrate and accumulate them in higher

* Corresponding author. Research Group of Active Materials, Federal University of Technology – Paraná, Apucarana, Brazil.

** Corresponding author. Department of Chemistry, State University of Maringá, Maringá, Paraná, Brazil.

E-mail addresses: anacsilva@utfpr.edu.br (A.C. Pedrozo da Silva), andretessaro@utfpr.edu.br (A.L. Tessaro).

<https://doi.org/10.1016/j.jddst.2024.106085>

Received 20 June 2024; Received in revised form 5 August 2024; Accepted 16 August 2024

Available online 17 August 2024

1773-2247/© 2024 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.



Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

journal homepage: www.journals.elsevier.com/spectrochimica-acta-part-a-molecular-and-biomolecular-spectroscopy

Photophysical characterization of xanthene dyes

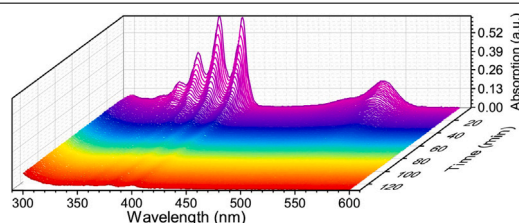
Eduardo V. Bergmann^a, Ana P.B. Cavalaro^a, Newller M. Kimura^a, Vitor S. Zanuto^a,
Nelson G.C. Astrath^{a,*}, Leandro S. Herculanio^b, Luis C. Malacarne^a

^a Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR 87020-900, Brazil^b Departamento de Física, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, PR 85722-332, Brazil

HIGHLIGHTS

- Photo-induced physicochemical characterization of xanthene dyes.
- Laser-induced lens method for measuring dyes' photoactive properties.
- Chemical efficiency of singlet oxygen generation in xanthene dyes.
- Potential applications of Erythrosine B for PDT and PDI.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Erythrosine
Photobleaching
Triplet lifetime
Thermal lens

ABSTRACT

The growing interest in using photodynamic therapy for cancer treatment and antimicrobial applications has prompted the search for different classes of dyes. In general, the protocols of these studies are different, making it difficult to compare their efficiency directly. Here, we apply a controlled protocol to analyze the photophysical properties of Erythrosin B, Eosin Y, and Rose Bengal using a set of optical techniques. The results show that Erythrosine has the best singlet oxygen generation capacity. This result, added to the well-known low toxicity of Erythrosine, makes it a good choice among the xanthenes for health applications.

1. Introduction

In recent decades, concern has grown about multi-resistant microorganisms such as bacteria, viruses, and fungi. The solution to combating antimicrobial resistance includes joint action by industry and government to discuss alternative forms of treatment, ensuring that antimicrobial resistance is considered in strengthening health systems and in preparedness plans for health emergencies, as the World Health Organization recommends.

Among the various alternatives that have been investigated recently, Photodynamic Inactivation (PDI) or Antimicrobial Photodynamic Therapy (aPDT) [1] emerges as a strong candidate due to its effectiveness and reasonably low cost. The effectiveness of the PDI or PDT depends on the location where singlet oxygen or ROS are produced since the relatively short lifetime of these species. In some cases, the efficiency of the therapy also depends on the capacity of penetration in the cell membranes, which is facilitated for small molecules. In addition, the spectral overlap of light source emission and photosensitizer

absorption bands, the low toxicity for human cells in dark conditions, and the oxygen species yield are prerequisites for the chosen ideal photosensitizer [2].

Fluorescent and water-soluble dyes that contain a xanthene core include fluorescein, eosins (Eos), erythrosine (Ery), and rose bengal (RB). These dyes present potential for application in PDT and PDI due to their high optical absorption in the visible region, with high triplet state and singlet oxygen yields, and relatively low toxicity [3–7]. For instance, Ery is used in colored food and ingested drugs in the U.S. without any restriction. Ery has also been used in dentistry as a plaque-detecting agent to characterize dental caries due to its preferential accumulation in dental biofilm. In addition, Ery has been successfully tested as a PS in dental biofilm treatments against the microorganism *Streptococcus mutans* [8]. Recent studies have also shown the photodynamic activity of these dyes against several strains of bacteria [9–22].

Recently, there have been many publications in the PDT and PDI areas with different classes of dyes. However, comparing the efficacy

* Corresponding author.

E-mail addresses: ngcastrath@uem.br (N.G.C. Astrath), lcmala@dfi.uem.br (L.C. Malacarne).<https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.125345>

Received 21 May 2024; Received in revised form 17 October 2024; Accepted 24 October 2024

Available online 5 November 2024

1386-1425/© 2024 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.



Photoinactivation mechanism of hypericin nanoencapsulated in P123 against *Microsporum canis*

Camila Barros Galinari, Eduardo Victor Bergmann, Luis Carlos Malacarne, Ana Carolina Oliveira, Wilker Caetano, Erika Seki Kioshima Cotica, Terezinha Inez Estivalet Svidzinski & Patrícia de Souza Bonfim-Mendonça

To cite this article: Camila Barros Galinari, Eduardo Victor Bergmann, Luis Carlos Malacarne, Ana Carolina Oliveira, Wilker Caetano, Erika Seki Kioshima Cotica, Terezinha Inez Estivalet Svidzinski & Patrícia de Souza Bonfim-Mendonça (2024) Photoinactivation mechanism of hypericin nanoencapsulated in P123 against *Microsporum canis*, Future Microbiology, 19:18, 1535-1544, DOI: [10.1080/17460913.2024.2412481](https://doi.org/10.1080/17460913.2024.2412481)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/17460913.2024.2412481>



View supplementary material [↗](#)



Published online: 18 Nov 2024.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 78



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)

Generation and Detection of Optoacoustic Waves in Liquids by the Photothermal Lens Technique

Eduardo V. Bergmann¹, Gustavo V. B. Lukasiewicz^{2,3,*}, Bernhard Lendl³, Anderson R. Sampaio¹, Vitor S. Zanuto¹, Mauro L. Baesso¹, Luis C. Malacarne¹, Nelson G. C. Astrath^{1,3,†}

1. Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá PR 87020-900, Brazil.

2. Departamento de Física, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira PR 85884-000, Brazil.

3. Institute of Chemical Technologies and Analytics, TU Wien, Getreidemarkt 9/164, 1060 Vienna, Austria.

* gustavov@utfpr.edu.br, † ngcastrath@uem.br

The mode-mismatched photothermal lens (PTL) technique can be used to investigate transient acoustic waves induced by pulsed laser excitation in liquids at the nanosecond time scale [1–3]. The recent advances in the theoretical description of optoacoustic waves have enabled the PTL technique to be used as a quantitative method for material characterization [2,3]. The method allows quantitative determination of a complete set of physical properties, such as thermal diffusivity, optical absorption coefficient, sound speed, and piezo-optic coefficient [1].

The pulse laser (TEM₀₀ Gaussian at 1064 nm, with a width pulse of 5 ns and beam radius at the sample of 98 μm) induces a localized temperature gradient that launches acoustic waves in the excited region at the nanosecond time scale. The continuous Gaussian beam (at 632.8 nm and beam radius at the sample of 317 μm) senses the refractive index changes due to the pressure and thermal effects, probing a lens-like optical element in the sample. The transmitted probe beam propagates to a photodetector, which monitors only the central part of the probe beam using an oscilloscope.

The theoretical model consists of solving the thermal diffusion and pressure (acoustic) wave equations to obtain the temperature and pressure induced by light absorption in the sample. Therefore, compute the probe beam phase shift induced by the change in the refractive index with contribution from the thermal ($\partial n/\partial T$) and pressure ($\partial n/\partial p$) gradients. $\partial n/\partial T$ and $\partial n/\partial p$ are the thermo-optic and piezo-optic coefficients, respectively. Finally, calculate the intensity of the center of a probe beam passing the sample at the photodetector plane [1,2].

Figure 1 shows the PTL transient signal performed in acetone for nanosecond and millisecond time scales. The temperature and pressure change are observed simultaneously at the beginning of the transient. The intensity signal oscillates with time due to the acoustic wave propagation through the fluid for around 500 ns. Subsequently, the thermal effect dominates the transients and a reduction in the signal toward a steady state is observed.

The long-time experimental transients can be fitted, considering just the thermal effect to obtain the optical absorption coefficient at the wavelength of the excitation laser and thermal diffusivity (Fig. 1b). The thermal diffusivity and optical absorption measured for acetone by this method are $1.072 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ and 1.47 m^{-1} , respectively. Then, the short experimental transients can be used to obtain the sound speed (1170 m/s) and piezo-optical coefficient at the wavelength of the probe beam ($3.78 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$) for the acetone sample. The measured parameters are in agreement with the values reported in the literature.

During the pulse laser, the pressure increases to approximately 30 kPa and decreases with time as the acoustic wave spreads radially across the sample. During the acoustic wave propagation, negative pressure distribution is also observed. The pressure wave led to the photothermal lens signal observed in Fig. 1a.

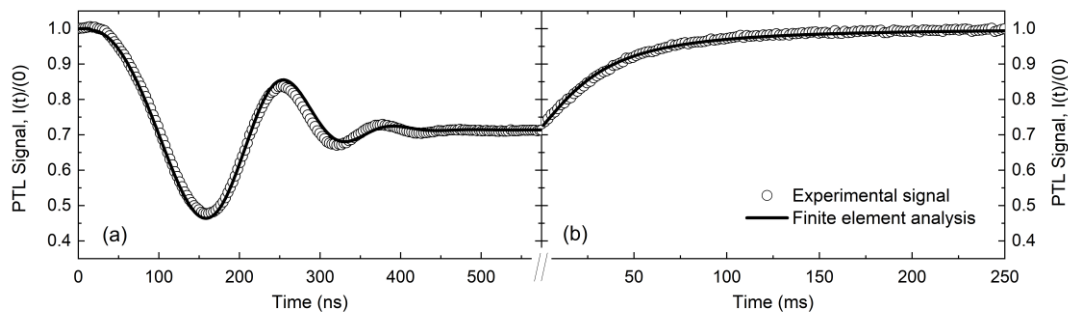


Fig. 1 Measured (circles) and numerical calculated (lines) normalized PTL signal under pulsed excitation from acetone at different time scales, (a) nanosecond and (b) millisecond.

References

- [1] E. V. Bergmann, G. V. B. Lukasiewicz, B. Lendl, A. R. Sampaio, V. S. Zanuto, M. L. Baesso, L. C. Malacarne, and N. G. C. Astrath, "Optoacoustic detection of nanosecond time scale photoinduced lensing effects in liquids," *J. Appl. Phys.* 134, 165103 (2023).
- [2] O. A. Capeloto, V. S. Zanuto, V. G. Camargo, G. A. S. Flizikowski, G. V. B. Lukasiewicz, L. S. Herculano, M. P. Belançon, N. G. C. Astrath, and L. C. Malacarne, "Nanosecond pressure transient detection of laser-induced thermal lens," *Appl. Opt.* 59, 3682-3685 (2020).
- [3] O. A. Capeloto, V. S. Zanuto, V. G. Camargo, G. A. S. Flizikowski, F. A. P. Moraes, G. V. B. Lukasiewicz, L. S. Herculano, M. P. Belançon, N. G. C. Astrath, and L. C. Malacarne, "Induction and detection of pressure waves by pulsed thermal lens technique in water-ethanol mixtures," *Appl. Opt.* 60, 4029-4033 (2021).



Nanostructured systems based on pluronics to carry gold nanoparticles and methylene blue aiming for multimodal therapy

Thais L. Braga^a, Pollyanna C.V. Conrado^b, Letícia G.Z. Silva^c, Francini M. Mantelo^c, Yara S. Ricken^d, Eduardo V. Bergmann^e, Patrícia S.B. de Mendonça^b, Jane M.G. Mikcha^c, Leandro S. Herculanio^f, Eduardo Radovanovic^a, Camila F. de Freitas^{d,*}, Wilker Caetano^a

^a Department of Chemistry, State University of Maringá, 5790 Colombo Avenue, 87020-900 Maringá, Paraná, Brazil

^b Postgraduate Program in Biosciences and Pathophysiology – State University of Maringá, 5790 Colombo Avenue, 87020-900 Maringá, Paraná, Brazil

^c Postgraduate Program in Health Sciences – State University of Maringá, 5790 Colombo Avenue, 87020-900 Maringá, Paraná, Brazil

^d Department of Chemistry, Federal University of Santa Catarina – Eng. Agrônomo Andrei Cristian Ferreira, s/n - Trindade, 88040-900 Florianópolis, Santa Catarina, Brazil

^e Department of Physics, State University of Maringá, 5790 Colombo Avenue, 87020-900 Maringá, Paraná, Brazil

^f Department of Physics, Federal Technological University of Paraná – UTFPR, 4232 Brasil Avenue, 85884-000 Medianeira, Paraná, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Methylene blue
Gold nanoparticles
Photodynamic therapy
Photothermal therapy
Antimicrobial

ABSTRACT

The rise of multidrug-resistant microorganisms has become a cause of concern in the biomedical field. In this sense, this study focuses on the development of an effective treatment for infectious diseases mediated by Multimodal Therapy, combining Photodynamic Therapy (PDT), and Photothermal Therapy (PTT). The system involves the synthesis and stabilization of gold nanoparticles (AuNPs) in Pluronic® micelles of F-127 and P-84, combined with the Methylene Blue (MB) aiming effects against microorganisms. It is noteworthy that the AuNPs were synthesized *in situ* in the copolymer using the solid dispersion technique. These copolymers were strategically chosen for evaluation purposes with our study involving P-123 previously published in this journal. Thus, the effect of the length of the PEO and PPO blocks can be delineated concerning the synthesis of AuNPs. In this case, copolymer F127 has PPO blocks identical to P-123 while P-84 has PEO blocks compatible with P-123. Characterization of the formulations included electronic absorption spectroscopy, dynamic light scattering, and transmission electron microscopy. Fluorescence quenching studies by Stern Volmer plots indicated the location of the MB in the hydrophilic corona of the micelles. In general, was verified that reducing the PEO/PPO ratio favors the formation of AuNPs, possibly due to the greater number of reducing sites per unit mass of the polymer. The formulations remained stable for at least 15 days, and photothermal studies showed a temperature increase of at least 11 °C. The photothermal effect proved reversible after three heating-cooling cycles, revealing a synergy between MB and AuNPs in heat generation, hindered by increased irradiance and rapid photobleaching of MB. The *in vitro* susceptibility tests with *Candida albicans* and *Staphylococcus aureus* demonstrated effective inhibition of the microorganisms. The result shows that AuNPs for itself do not affect the fungal/bacteria lineage. However, the MB/AuNPs combination samples, showed excellent fungal and bacterial inhibition at low drug concentrations.

1. Introduction

Every year, the prevalence of infectious diseases escalates, amplifying the economic burdens associated with treatments, medical care, and investments in healthcare [1]. Against this backdrop, there's a heightened emphasis in scientific research and the pharmaceutical industry on the development of more potent drugs for combating

infectious diseases. Microorganisms often form biofilms, comprising multiple species, presenting a complex challenge for treatment [2]. Besides that, the prominent challenge in treating infectious diseases is the presence of Multidrug Resistance microorganisms (MDR) [1]. Presently, there is a limited number of antimicrobials in development to tackle MDR microorganisms, frequently as combinations of already available commercialized antimicrobials [3]. Efforts to boost treatment

* Corresponding author.

E-mail address: camila.f.freitas@ufsc.br (C.F. de Freitas).

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124974>

Received 10 June 2023; Received in revised form 4 May 2024; Accepted 8 May 2024

Available online 10 May 2024

0167-7322/© 2024 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

Referências Bibliográficas

- [1] D. C. Lindberg, *Theories of Vision from al-Kindi to Kepler*. University of Chicago Press, 1976.
- [2] I. B. Cohen, *Revolution in science*. Harvard University Press, 1985.
- [3] E. Hecht, “Optics, 4th editio ed,” *Addison-Wesley, San Francisco*, vol. 2, p. 3, 2002.
- [4] O. Darrigol, *A history of optics from Greek antiquity to the nineteenth century*. OUP Oxford, 2012.
- [5] A. E. Shapiro, *Fits, Passions and Paroxysms: Physics, Method and Chemistry and Newton’s Theories of Colored Bodies and Fits of Easy Reflection*. Cambridge University Press, 1993.
- [6] B. Sagrada e C. E. A. BÍBLIA, “Bíblia,” *Antigo testamento. Flórida: CPAD*, 1995.
- [7] A. M. Smith, *From sight to light: The passage from ancient to modern optics*. University of Chicago Press, 2019.
- [8] J. Needham, *Science and civilisation in China*. Cambridge University Press, 1974, vol. 5.
- [9] R. C. Majumdar, *Ancient India*. Motilal Banarsidass, 2016.
- [10] D. C. Lindberg, *Theories of Vision from al-Kindi to Kepler*. University of Chicago Press, 1976.
- [11] J. L. Heiberg *et al.*, *Euclidis Optica, Opticorum recensio Theonis, Catoptrica: cum scholiis antiquis*. in aedibus BG Teubneri, 1895, vol. 7.
- [12] R. d. A. Martins e A. P. B. d. Silva, “Princípios da óptica geométrica e suas exceções: Heron e a reflexão em espelhos,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 35, pp. 1–9, 2013.
- [13] A. F. de Carvalho, “O discurso didático de aristófanis em as nuvens,” *Letras clássicas*, no. 1, pp. 39–49, 1997.
- [14] A. Platão, *A república*. Nova Fronteira, 2011.
- [15] M. P. da Cunha Martinho, “O experimento de ptolomeu: uma introdução ao estudo da refração luminosa,” Tese de Doutorado, Universidade Federal do rio de Janeiro, 2013.

- [16] A. T. B. Vieira, “O conceito de natureza em plínio o velho,” *Anais de Filosofia Clássica*, vol. 4, no. 8, pp. 60–69, 2010.
- [17] C. C. Bezerra, “Natureza e liberdade no pensamento senequiano,” *Revista Ágora Filosófica*, vol. 8, no. 1, 2008.
- [18] E. Grant, *A history of natural philosophy: From the ancient world to the nineteenth century*. Cambridge University Press, 2007.
- [19] R. de Andrade Martins, “Ibn al-haytham e a revolução medieval na óptica,” *Quamcumque Editum*, 2021.
- [20] J. Hackett, *Roger Bacon and the Sciences: Commemorative Essays 1996*. Brill, 1997, vol. 57.
- [21] R. Bacon, *Opus majus*. Pitlerro, 1750.
- [22] V. Ilardi, *Renaissance vision from spectacles to telescopes*. American Philosophical Society, 2007, vol. 259.
- [23] L. da Vinci, “Manuscritos sobre óptica,” c. 1500.
- [24] G. Della Porta, *Magia naturalis, sive de miraculis rerum naturalium*. Plantin, 1714.
- [25] G. Galilei, *Sidereus, nuncius*. in Paltheniano, 2009.
- [26] J. Kepler e S. S. Larsen, *Dioptrice*. Radboud University Press, 2025.
- [27] R. Descartes e S. Turró, *El mundo. Tratado de la luz*. Anthropos Editorial, 1989, vol. 2.
- [28] H. Lippershey, “Patent request for the telescope,” 1608, archives at The Hague.
- [29] G. Galilei, *Sidereus, nuncius*. in Paltheniano, 2009.
- [30] Z. Janssen, “Invention of the compound microscope,” c. 1608.
- [31] L. Learning, “The law of refraction,” *Fundamentals of Heat, Light & Sound*, 2021.
- [32] R. Descartes, “La dioptrique (1637),” *Oeuvres de Descartes*, vol. 6, 1974.
- [33] E. Robinson e D. Clark, “Fermat and the principle of least time,” *The Leading Edge*, vol. 6, no. 2, pp. 34–37, 1987.
- [34] G. Giusfredi, “Diffraction,” in *Physical Optics: Concepts, Optical Elements, and Techniques*. Springer, 2019, pp. 461–516.
- [35] R. Hooke, “Micrographia,” in *Literature and Science, 1660-1834, Part II vol 5*. Routledge, 2024, pp. 1–14.
- [36] A. Mills, “Newton’s prisms and his experiments on the spectrum,” *Notes and Records of the Royal Society of London*, vol. 36, no. 1, pp. 13–36, 1981.
- [37] I. Newton, *Opticks, or, a treatise of the reflections, refractions, inflections & colours of light*. Courier Corporation, 1952.

- [38] A. A. Mills e P. J. Turvey, “Newton’s telescope, an examination of the reflecting telescope attributed to sir isaac newton in the possession of the royal society,” *Notes and Records of the Royal Society of London*, vol. 33, no. 2, pp. 133–155, 1979.
- [39] HC, “Treatise on light,” 1913.
- [40] M. Romer e I. B. Cohen, “Roemer and the first determination of the velocity of light (1676),” *Isis*, vol. 31, no. 2, pp. 327–379, 1940.
- [41] R. W. Home, “Leonhard euler’s ‘anti-newtonian’ theory of light,” *Annals of science*, vol. 45, no. 5, pp. 521–533, 1988.
- [42] I. Nesterenko, “The initial approximations for achromatic doublets of the xviii century,” *arXiv preprint arXiv:1802.06500*, 2018.
- [43] T. Young, “The principle of interference,” *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 1802.
- [44] —, “Experiments and calculations relative to physical optics,” *Philosophical Transactions*, 1803.
- [45] S. Gély, “André marie ampère (1775-1836) et augustin fresnel (1788-1827),” *Bulletin de la Sabix. Société des amis de la Bibliothèque et de l’Histoire de l’École polytechnique*, no. 37, pp. 52–55, 2004.
- [46] C. Huygens, *Treatise on Light*. JSTOR, 1913.
- [47] T. Young, “On the nature of light and colours,” *Philosophical Transactions*, 1804.
- [48] A. Fizeau, “Determination of the speed of light,” *Comptes Rendus*, 1849.
- [49] J. B. L. Foucault, “Speed of light in water compared with air,” *Comptes Rendus*, 1850.
- [50] J. C. Maxwell, *A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London., 1865.
- [51] A. A. Michelson e E. W. Morley, “On the relative motion of the earth and the luminiferous ether,” *American Journal of Science*, 1887.
- [52] H. Poincaré, “On the dynamics of the electron,” *Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo*, 1906.
- [53] A. Einstein, “On the electrodynamics of moving bodies,” *Annalen der Physik*, 1905.
- [54] J. C. Maxwell, *A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London., 1865.
- [55] M. Planck, “On the law of distribution of energy in the normal spectrum,” *Annalen der Physik*, 1901.
- [56] A. Einstein, “On a heuristic viewpoint concerning the production and transformation of light,” *Annalen der Physik*, 1905.

- [57] W. H. Wollaston, “Fraunhofer lines in solar spectrum,” *Philosophical Transactions*, 1802.
- [58] J. von Fraunhofer, “Experimental investigations of light dispersion,” *Annalen der Physik*, 1814.
- [59] G. Kirchhoff e R. Bunsen, “Chemical analysis through spectroscopy,” *Annalen der Physik und der Chemie*, 1860.
- [60] N. Bohr, “On the constitution of atoms and molecules,” *Philosophical Magazine*, 1913.
- [61] J. W. Goodman, *Introduction to Fourier Optics*. McGraw-Hill, 1968.
- [62] T. Maiman, “Stimulated optical radiation in ruby,” *Nature*, 1960.
- [63] N. S. Kapany, *Fiber Optics: Principles and Applications*. Academic Press, 1967.
- [64] D. Gabor, *Holography*. Nobel Lecture, 1971.
- [65] B. E. A. Saleh e M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*. Wiley, 1991.
- [66] A. G. Bell, “Upon the production and reproduction of sound by light,” *American Journal of Science*, vol. 20, pp. 305–324, 1880.
- [67] A. C. Tam, *Applications of Photoacoustic Sensing Techniques*. Springer, 1986.
- [68] A. Rosencwaig, “Photoacoustic spectroscopy,” *Science*, vol. 181, no. 4097, pp. 657–658, 1973.
- [69] T. H. Maiman, “Stimulated optical radiation in ruby,” *Nature*, vol. 187, pp. 493–494, 1960.
- [70] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3rd ed. Academic Press, 2008.
- [71] A. Ashkin, “Acceleration and trapping of particles by radiation pressure,” *Physical Review Letters*, vol. 24, no. 4, pp. 156–159, 1970.
- [72] A. Rosencwaig, “Photoacoustic and photoacoustic spectroscopy,” *Science*, vol. 190, no. 4214, pp. 556–562, 1975.
- [73] M. E. Povarnitsyn, P. R. Levashov, e K. V. Khishchenko, *Laser-Induced Phase Transitions and Shock Waves*. Springer, 2014.
- [74] V. E. Gusev e P. Höhnerbach, “Laser-based ultrasonics: Basic principles and applications,” *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*, pp. 111–118, 1993.
- [75] A. Rocha, L. Andrade, S. Lima, A. Farias, A. Bento, M. Baesso, Y. Guyot, e G. Boulon, “Tunable color temperature of $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$, $3+$ co-doped low silica aluminosilicate glasses for white lighting,” *Optics Express*, vol. 20, no. 9, pp. 10 034–10 041, 2012.

- [76] S. Lima, L. Andrade, A. Rocha, J. Silva, A. Farias, A. Medina, M. Baesso, L. A. d. O. Nunes, Y. Guyot, e G. Boulon, “Eu²⁺-doped oh⁻ free calcium aluminosilicate glass: A phosphor for smart lighting,” *Journal of luminescence*, vol. 143, pp. 600–604, 2013.
- [77] L. Herculano, L. Malacarne, V. Zanuto, G. Lukasiewicz, O. Capeloto, e N. Astrath, “Investigation of the photobleaching process of eosin y in aqueous solution by thermal lens spectroscopy,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, no. 6, pp. 1932–1937, 2013.
- [78] S. E. Bialkowski e A. Mandelis, “Books-photothermal spectroscopy methods for chemical analysis,” *Physics Today*, vol. 49, no. 10, pp. 65–84, 1996.
- [79] A. Rosencwaig e A. Gersho, “Theory of the photoacoustic effect with solids,” *Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 1, pp. 64–69, 1976.
- [80] F. A. McDonald e G. C. Wetsel Jr, “Generalized theory of the photoacoustic effect,” *Journal of Applied Physics*, vol. 49, no. 4, pp. 2313–2322, 1978.
- [81] A. Boccara, “D. fournier, and j. badoz,” *Appl. Phys. Lett*, vol. 36, p. 130, 1980.
- [82] A. Mandelis, “Absolute optical absorption coefficient measurements using transverse photothermal deflection spectroscopy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 54, no. 6, pp. 3404–3409, 1983.
- [83] J. Opsal, A. Rosencwaig, e D. L. Willenborg, “Thermal-wave detection and thin-film thickness measurements with laser beam deflection,” *Applied Optics*, vol. 22, no. 20, pp. 3169–3176, 1983.
- [84] A. Rose, R. Vyas, e R. Gupta, “Pulsed photothermal deflection spectroscopy in a flowing medium: a quantitative investigation,” *Applied optics*, vol. 25, no. 24, pp. 4626–4643, 1986.
- [85] J.-c. Cheng e S.-y. Zhang, “Three-dimensional theory to study photothermal phenomena of semiconductors. ii. modulated photothermal deflection,” *Journal of applied physics*, vol. 70, no. 11, pp. 7007–7013, 1991.
- [86] G. Bennis, R. Vyas, R. Gupta, S. Ang, e W. Brown, “Thermal diffusivity measurement of solid materials by the pulsed photothermal displacement technique,” *Journal of applied physics*, vol. 84, no. 7, pp. 3602–3610, 1998.
- [87] N. Astrath, L. Malacarne, G. Lukasiewicz, H. Bernabe, J. Rohling, M. Baesso, J. Shen, e S. E. Bialkowski, “A 3-dimensional time-resolved photothermal deflection “mirage” method,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 9, 2012.
- [88] N. Astrath, L. Malacarne, H. Bernabe, M. Baesso, e C. Jacinto, “Time-resolved mirage method: A three-dimensional theory and experiments,” *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 9, 2012.
- [89] M. Olmstead, N. Amer, e S. Kohn, “D. fournier and ac boccara,” *Appl. Phys. A*, vol. 32, p. 141, 1983.

- [90] C. Karner, A. Mandel, e F. Träger, “Pulsed laser photothermal displacement spectroscopy for surface studies,” *Applied Physics A*, vol. 38, no. 1, pp. 19–21, 1985.
- [91] B. Li, Z. Zhen, e S. He, “Modulated photothermal deformation in solids,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 24, no. 12, p. 2196, 1991.
- [92] H. Saito, M. Irikura, M. Haraguchi, e M. Fukui, “New type of photothermal spectroscopic technique,” *Applied optics*, vol. 31, no. 12, pp. 2047–2054, 1992.
- [93] S. Chen, C. P. Grigoropoulos, H. K. Park, P. Kerstens, e A. C. Tam, “Photothermal displacement measurement of transient melting and surface deformation during pulsed laser heating,” *Applied physics letters*, vol. 73, no. 15, pp. 2093–2095, 1998.
- [94] P. Jeon, J. Kim, H. Kim, e J. Yoo, “The measurement of thermal diffusivities for semi-infinite solids using the photothermal displacement method,” *Thermochimica acta*, vol. 494, no. 1-2, pp. 65–70, 2009.
- [95] P.-K. Kuo e M. Munidasa, “Single-beam interferometry of a thermal bump,” *Applied optics*, vol. 29, no. 36, pp. 5326–5331, 1990.
- [96] R. D. Tom, E. P. O’Hara, e D. Benin, “A generalized model of photothermal radiometry,” *Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 8, pp. 5392–5400, 1982.
- [97] T. Guillemet, A. Kusiak, L. Fan, J.-M. Heintz, N. Chandra, Y. Zhou, J.-F. Silvain, Y. Lu, e J.-L. Battaglia, “Thermal characterization of diamond films through modulated photothermal radiometry,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, no. 3, pp. 2095–2102, 2014.
- [98] J. Gordon, R. Leite, R. Moore, S. Porto, e J. Whinnery, “Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples,” *Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. 1, pp. 3–8, 1965.
- [99] M. Baesso, J. Shen, e R. Snook, “Mode-mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths,” *Journal of applied physics*, vol. 75, no. 8, pp. 3732–3737, 1994.
- [100] P. R. B. Pedreira, “Desenvolvimento de um protótipo de lente térmica resolvida no tempo para estudos de líquidos em condições transitórias em tempo real,” *Departamento de Física*, p. 206, 2005.
- [101] N. G. Astrath, L. C. Malacarne, G. V. Lukasiewicz, M. P. Belancon, M. L. Baesso, P. R. Joshi, e S. E. Bialkowski, “Pulsed-laser excited thermal lens spectroscopy with sample-fluid heat coupling,” *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 8, 2010.
- [102] N. Astrath, L. Malacarne, P. Pedreira, A. Bento, M. Baesso, e J. Shen, “Time-resolved thermal mirror for nanoscale surface displacement detection in low absorbing solids,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 19, 2007.
- [103] L. Malacarne, F. Sato, P. Pedreira, A. Bento, R. Mendes, M. Baesso, N. Astrath, e J. Shen, “Nanoscale surface displacement detection in high absorbing solids by time-resolved thermal mirror,” *Applied physics letters*, vol. 92, no. 13, 2008.

- [104] F. Sato, L. Malacarne, P. Pedreira, M. Belancon, R. Mendes, M. Baesso, N. Astrath, e J. Shen, “Time-resolved thermal mirror method: a theoretical study,” *Journal of applied physics*, vol. 104, no. 5, 2008.
- [105] F. B. Astrath, N. G. Astrath, J. Shen, J. Zhou, L. C. Malacarne, P. Pedreira, e M. L. Baesso, “Time-resolved thermal mirror technique with top-hat cw laser excitation,” *Optics Express*, vol. 16, no. 16, pp. 12 214–12 219, 2008.
- [106] F. Sato, “Desenvolvimento da técnica de espelho térmico,” Tese de Doutorado, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2009.
- [107] M. Belançon, “Análise das técnicas de espelho térmico e de lente térmica para o estudo de materiais semitransparentes e opacos,” Tese de Doutorado, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2009.
- [108] N. Astrath, J. Shen, M. Baesso, F. Astrath, L. Malacarne, P. Pedreira, A. Bento, e J. Zhou, “Material characterization with top-hat cw laser induced photothermal techniques: A short review,” in *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 214, no. 1. IOP Publishing, 2010, p. 012014.
- [109] M. Belancon, L. Malacarne, P. Pedreira, A. Medina, M. Baesso, A. Farias, M. Barbosa, N. Astrath, e J. Shen, “Thermal mirror and thermal lens techniques for semi-transparent material characterization,” in *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 214, no. 1. IOP Publishing, 2010, p. 012016.
- [110] N. Astrath, L. Malacarne, V. Zanuto, M. Belancon, R. Mendes, M. Baesso, e C. Jacinto, “Finite-size effect on the surface deformation thermal mirror method,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 28, no. 7, pp. 1735–1739, 2011.
- [111] L. C. Malacarne, N. G. Astrath, G. V. Lukasiewicz, E. K. Lenzi, M. L. Baesso, e S. E. Bialkowski, “Time-resolved thermal lens and thermal mirror spectroscopy with sample–fluid heat coupling: A complete model for material characterization,” *Applied Spectroscopy*, vol. 65, no. 1, pp. 99–104, 2011.
- [112] O. Sierra, “Caracterização termo-óptica de polímeros em função da temperatura via espectroscopia de lente térmica e espelho térmico,” Tese de Doutorado, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2011.
- [113] R. R. Pezarini, “Aplicação de técnicas fototérmicas para o estudo da transição de fase de primeira ordem na liga niti,” Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2011.
- [114] G. V. B. Lukasiewicz, “Modelo teórico das técnicas de lente térmica e espelho térmico com acoplamento térmico amostra-fluido,” Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2011.
- [115] G. V. Lukasiewicz, L. C. Malacarne, N. G. Astrath, V. S. Zanuto, L. S. Herculano, e S. E. Bialkowski, “A theoretical and experimental study of time-resolved thermal mirror with non-absorbing heat-coupling fluids,” *Applied Spectroscopy*, vol. 66, no. 12, pp. 1461–1467, 2012.
- [116] V. S. Zanuto, “Efeito de amostra finita na espectroscopia de espelho térmico,” Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2012.

- [117] G. V. Lukasiewicz, N. G. Astrath, L. C. Malacarne, L. S. Herculano, V. S. Zanuto, M. L. Baesso, e S. E. Bialkowski, “Pulsed-laser time-resolved thermal mirror technique in low-absorbance homogeneous linear elastic materials,” *Applied Spectroscopy*, vol. 67, no. 10, pp. 1111–1116, 2013.
- [118] V. Zanuto, L. Herculano, M. Baesso, G. Lukasiewicz, C. Jacinto, L. Malacarne, e N. Astrath, “Thermal mirror spectrometry: an experimental investigation of optical glasses,” *Optical Materials*, vol. 35, no. 5, pp. 1129–1133, 2013.
- [119] G. Bianchi, V. Zanuto, F. Astrath, L. Malacarne, I. Terra, T. Catunda, L. A. d. O. Nunes, C. Jacinto, L. Andrade, S. Lima *et al.*, “Resonant excited state absorption and relaxation mechanisms in tb3+-doped calcium aluminosilicate glasses: an investigation by thermal mirror spectroscopy,” *Optics Letters*, vol. 38, no. 22, pp. 4667–4670, 2013.
- [120] G. V. B. Lukasiewicz, “Efeitos de acoplamento térmico nas técnicas de lente térmica e espelho térmico,” Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2014.
- [121] O. A. Capeloto, “Espectroscopia de espelho térmico com excitação pulsada: Caracterização de materiais opacos,” Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2014.
- [122] S. E. Bialkowski, “Photothermal spectroscopy techniques and applications,” *Progress in Optics*, vol. 31, pp. 1–76, 1993.
- [123] ———, “Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis,” *Chemical Analysis Series*, vol. 134, 1996.
- [124] J. Gordon, R. Leite, R. Moore, e S. Porto, “S.; whinnery, jr,” *Bull. Am. Phys. Soc.*, vol. 9, p. 501, 1964.
- [125] F. R. Grabiner, D. R. Siebert, e G. W. Flynn, “Laser induced time-dependent thermal lensing studies of vibrational relaxation: translational cooling in ch3f,” *Chemical Physics Letters*, vol. 17, no. 2, pp. 189–194, 1972.
- [126] C. Hu e J. Whinnery, “New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods,” *Applied Optics*, vol. 12, no. 1, pp. 72–79, 1973.
- [127] S. Sheldon, L. Knight, e J. Thorne, “Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model,” *Applied optics*, vol. 21, no. 9, pp. 1663–1669, 1982.
- [128] J. Shen, R. D. Lowe, e R. D. Snook, “A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry,” *Chemical physics*, vol. 165, no. 2-3, pp. 385–396, 1992.
- [129] L. C. Malacarne, N. G. Astrath, P. R. Pedreira, R. S. Mendes, M. L. Baesso, P. R. Joshi, e S. E. Bialkowski, “Analytical solution for mode-mismatched thermal lens spectroscopy with sample-fluid heat coupling,” *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 5, p. 053104, 2010.
- [130] L. C. Malacarne, N. G. Astrath, e M. L. Baesso, “Unified theoretical model for calculating laser-induced wavefront distortion in optical materials,” *JOSA B*, vol. 29, no. 7, pp. 1772–1777, 2012.

- [131] L. Malacarne, E. Savi, M. Baesso, E. Lenzi, e N. Astrath, “Role of photophysics processes in thermal lens spectroscopy of fluids: a theoretical study,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 118, no. 31, pp. 5983–5988, 2014.
- [132] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, e J. R. Whinnery, “Long transient effects in lasers with inserted liquid samples,” *Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. 1, pp. 3–8, 1965.
- [133] Y.-R. Shen e A. C. Tam, “Laser optoacoustic and optothermal spectroscopy,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 64, no. 3, pp. 697–736, 1992.
- [134] A. C. Tam e P. K. K. Wong, “Thermal and stress confinement conditions for pulsed photoacoustic signals,” *Applied Physics Letters*, vol. 41, no. 7, pp. 536–538, 1982.
- [135] S. L. Jacques, “Optical properties of biological tissues: a review,” *Physics in Medicine & Biology*, vol. 58, no. 11, pp. R37–R61, 2011.
- [136] G. Paltauf e H. Schmidt-Kloiber, “Photoacoustic imaging in biomedicine,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 68, no. 7, pp. 2777–2780, 1997.
- [137] T. Yamamoto, M. Nakahara, e K. ichi Torizuka, “Time-resolved photoinduced lensing technique for measuring thermal diffusivity of liquids,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 69, no. 11, pp. 4170–4175, 1998.
- [138] S. Brasselet e J. Zyss, “Laser-induced lensing studies of photothermal and nonlinear optical effects in liquids,” *Optics Letters*, vol. 22, no. 1, pp. 24–26, 1997.
- [139] N. G. C. Astrath, D. E. Zurita-Sánchez, M. L. G. Pereira, e G. B. B. Machado, “Unveiling bulk and surface radiation forces in a dielectric liquid,” *Light: Science & Applications*, vol. 11, no. 1, p. 176, 2022.
- [140] N. G. C. Astrath, M. L. G. Pereira, e G. B. B. Machado, “The role of electrostriction in the generation of acoustic waves by optical forces in water,” *Photoacoustics*, vol. 33, p. 100545, 2024.
- [141] O. A. Capeloto, N. G. C. Astrath, R. C. T. da Silva, e M. L. G. Pereira, “Photothermal and photoacoustic lensing effects induced by electrostriction in dielectric liquids,” *Physical Review E*, vol. 102, no. 5, p. 053107, 2020.
- [142] R. Bergmann, N. G. C. Astrath, e M. L. G. Pereira, “Microscopic ampère formalism applied to radiation forces in optoacoustics,” *Physical Review A*, vol. 108, no. 4, p. 043519, 2023.
- [143] J. Dos Santos, V. S. Zanuto, M. Ventura, C. B. Bramorski, T. Catunda, D. Manoel, L. Malacarne, e F. De Vicente, “Quantum yield measurements by thermal lens in highly absorbing samples: The case of highly doped rhodamine b organic/silica xerogels,” *Physical Review Materials*, vol. 3, no. 11, p. 115201, 2019.
- [144] A. C. Tam, “Applications of photoacoustic sensing techniques,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 58, no. 2, p. 381, 1986.

- [145] E. Bergmann, G. Lukasiewicz, B. Lendl, A. R. Sampaio, V. S. Zanuto, M. L. Baesso, L. C. Malacarne, e N. G. Astrath, "Optoacoustic detection of nanosecond time scale photoinduced lensing effects in liquids," *Journal of Applied Physics*, vol. 134, no. 16, 2023.
- [146] R. Ludwig, "Water: From clusters to the bulk," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 40, no. 10, pp. 1808–1827, 2001.
- [147] G. Abbate, U. Bernini, E. Ragozzino, e F. Somma, "The temperature dependence of the refractive index of water," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 11, no. 8, p. 1167, 1978.
- [148] M. Chaplin, "Do we underestimate the importance of water in cell biology?" *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, vol. 7, no. 11, pp. 861–866, 2006.
- [149] P. Ball, "Water as an active constituent in cell biology," *Chemical reviews*, vol. 108, no. 1, pp. 74–108, 2008.
- [150] O. Mishima e H. E. Stanley, "The relationship between liquid, supercooled and glassy water," *Nature*, vol. 396, no. 6709, pp. 329–335, 1998.
- [151] P. Pedreira, L. Hirsch, J. Pereira, A. Medina, A. Bento, e M. Baesso, "Temperature dependence of the thermo-optical properties of water determined by thermal lens spectrometry," *Review of scientific instruments*, vol. 74, no. 1, pp. 808–810, 2003.
- [152] M. Franko e C. D. Tran, "Water as a unique medium for thermal lens measurements," *Analytical Chemistry*, vol. 61, no. 15, pp. 1660–1666, 1989.
- [153] S. E. Bialkowski, N. G. Astrath, e M. A. Proskurnin, *Photothermal spectroscopy methods*. John Wiley & Sons, 2019.
- [154] M. Long, R. L. Swofford, e A. Albrecht, "Thermal lens technique: a new method of absorption spectroscopy," *Science*, vol. 191, no. 4223, pp. 183–185, 1976.
- [155] N. J. Dovichi e S. E. Bialkowski, "Thermo-optical spectrophotometries in analytical chemistry," *Analytical Chemistry. C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1987.
- [156] R. D. Snook e R. D. Lowe, "Thermal lens spectrometry. a review," *Analyst*, vol. 120, no. 8, pp. 2051–2068, 1995.
- [157] M. Franko e C. D. Tran, "Analytical thermal lens instrumentation," *Review of scientific instruments*, vol. 67, no. 1, pp. 1–18, 1996.
- [158] L. Malacarne, N. Astrath, A. Medina, L. Herculano, M. Baesso, P. Pedreira, J. Shen, Q. Wen, K. Michaelian, e C. Fairbridge, "Soret effect and photochemical reaction in liquids with laser-induced local heating," *Optics Express*, vol. 19, no. 5, pp. 4047–4058, 2011.
- [159] N. Arnaud e J. Georges, "Thermal lens spectrometry in aqueous solutions of brij 35: investigation of micelle effects on the time-resolved and steady-state signals," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 57, no. 5, pp. 1085–1092, 2001.

- [160] B.-c. Li, S.-y. Zhang, J.-w. Fang, e X.-j. Shui, “Pulsed laser induced mode-mismatched crossed-beam thermal lens measurements,” *Review of scientific instruments*, vol. 68, no. 7, pp. 2741–2749, 1997.
- [161] S. L. Nickolaisen e S. E. Bialkowski, “Pulsed laser thermal lens spectrophotometry for flowing liquid detection,” *Analytical chemistry*, vol. 58, no. 1, pp. 215–220, 1986.
- [162] R. Brennetot e J. Georges, “Pulsed-laser mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry: comparison of the time-dependent and maximum signals with theoretical predictions,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 54, no. 1, pp. 111–122, 1998.
- [163] M. C. Gupta, S.-D. Hong, A. Gupta, e J. Moacanin, “Thermal diffusivity measurements using a pulsed dual-beam thermal lens technique,” *Applied Physics Letters*, vol. 37, no. 6, pp. 505–507, 1980.
- [164] M. Terazima, H. Kanno, e T. Azumi, “Measurement of the quantum yield of triplet formation (φ_{isc}) in a polymer matrix by the time-resolved thermal lens method: excitation wavelength dependence of φ_{isc} of n-methyl-p-nitroaniline,” *Chemical physics letters*, vol. 173, no. 4, pp. 327–330, 1990.
- [165] R. Brennetot e J. Georges, “Investigation of the erythrosine triplet decay rate using pulsed-laser photothermal spectrometry and transient bleaching of the singlet state,” in *AIP Conference Proceedings*, vol. 463. American Institute of Physics, 1999, pp. 229–231.
- [166] M. Terazima e N. Hirota, “Population lens in thermal lens spectroscopy,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, no. 18, pp. 7147–7150, 1992.
- [167] S. Komorowski, S. Isak, e E. Eyring, “Optical detection of the pulsed photoacoustic signal combined with thermal lens measurement: a powerful new tool for radiationless relaxation studies,” in *Photoacoustic and Photothermal Phenomena: Proceedings of the 5th International Topical Meeting, Heidelberg, Fed. Rep. of Germany, July 27–30, 1987*. Springer, 1988, pp. 103–104.
- [168] R. Bailey, F. Cruickshank, R. Guthrie, D. Pugh, e I. Weir, “Short time-scale effects in the pulsed source thermal lens,” *Molecular Physics*, vol. 48, no. 1, pp. 81–95, 1983.
- [169] M. Sakakura, M. Terazima, Y. Shimotsuma, K. Miura, e K. Hirao, “Observation of pressure wave generated by focusing a femtosecond laser pulse inside a glass,” *Optics express*, vol. 15, no. 9, pp. 5674–5686, 2007.
- [170] O. Capeloto *et al.*, “Nanosecond pressure transient detection of laser-induced thermal lens,” *Applied Optics*, vol. 59, no. 12, pp. 3612–3620, 2020.
- [171] O. A. Capeloto, V. S. Zanuto, V. G. Camargo, G. A. Flizikowski, F. A. Morais, G. V. Lukasiewicz, L. S. Herculano, M. P. Belançon, N. G. Astrath, e L. C. Malacarne, “Induction and detection of pressure waves by pulsed thermal lens technique in water–ethanol mixtures,” *Applied Optics*, vol. 60, no. 13, pp. 4029–4033, 2021.
- [172] M. W. Sigrist, “Laser generation of acoustic waves in liquids and gases,” *Journal of applied physics*, vol. 60, no. 7, pp. R83–R122, 1986.

- [173] R. A. Fine e F. J. Millero, “Compressibility of water as a function of temperature and pressure,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 59, no. 10, pp. 5529–5536, 1973.
- [174] M. Greenspan e C. E. Tschiegg, “Tables of the speed of sound in water,” *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 31, no. 1, pp. 75–76, 1959.
- [175] M. L. Ramires, C. A. Nieto de Castro, Y. Nagasaka, A. Nagashima, M. J. Assael, e W. A. Wakeham, “Standard reference data for the thermal conductivity of water,” *Journal of physical and chemical reference data*, vol. 24, no. 3, pp. 1377–1382, 1995.
- [176] N. S. Osborne, “Measurements of heat capacity and heat of vaporization of water in the range 0°C to 100°C,” *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, vol. 23, pp. 197–260, 1939.
- [177] V. Zharkov, “On the dependence of the coefficient of thermal expansion on density,” *Physics of the earth and planetary interiors*, vol. 109, no. 1-2, pp. 79–89, 1998.
- [178] C. Cho, J. Urquidi, G. I. Gellene, e G. W. Robinson, “Mixture model description of the t -, p dependence of the refractive index of water,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, no. 7, pp. 3157–3162, 2001.
- [179] K. Vedam e G. A. Samara, “Refractive index of liquids at high pressures,” *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, vol. 11, no. 1, pp. 1–45, 1983.
- [180] G. Wissmeyer, M. A. Pleitez, A. Rosenthal, e V. Ntziachristos, “Looking at sound: optoacoustics with all-optical ultrasound detection,” *Light: Science & Applications*, vol. 7, no. 1, p. 53, 2018.
- [181] N. Uchida, “Elastooptic coefficient of liquids determined by ultrasonic light diffraction method,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 7, no. 10, p. 1259, 1968.
- [182] R. Appleby, D. W. James, e C. A. Bowie, “An interference refractometer to measure the pressure and temperature dependence of the refractive index of liquids,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, vol. 40, no. 8, pp. 785–788, 1984.
- [183] R. Waxler e C. Weir, “Effect of pressure and temperature on the refractive indices of benzene, carbon tetrachloride, and water,” *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry*, vol. 67, no. 2, p. 163, 1963.
- [184] N. Uchida, “Direct measurement of photoelastic coefficients by ultrasonic light diffraction technique,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 8, no. 3, p. 329, 1969.
- [185] J. Li, H. Zhang, X. Chen, T. Le, H. Wei, e Y. Li, “High-speed non-contact measurement of elasto-optic coefficient via laser-induced phonons,” *Applied Physics Letters*, vol. 121, no. 25, 2022.
- [186] N. G. C. Astrath, G. A. Flizikowski, B. Anghinoni, L. C. Malacarne, M. L. Baesso, T. Požar, M. Partanen, I. Brevik, D. Razansky, e S. E. Bialkowski, “Unveiling bulk and surface radiation forces in a dielectric liquid,” *Light: Science & Applications*, vol. 11, no. 1, p. 103, 2022.

- [187] N. G. Astrath, B. Anghinoni, G. A. Flizikowski, V. S. Zanuto, L. C. Malacarne, M. L. Baesso, T. Požar, e D. Razansky, “The role of electrostriction in the generation of acoustic waves by optical forces in water,” *Photoacoustics*, vol. 29, p. 100445, 2023.
- [188] G. Flizikowski, E. Bergmann, A. Bazachi, R. Mendes, A. Novatski, C. Jacinto, M. Baesso, L. Malacarne, e N. Astrath, “Optical detection of the ultrasound-induced pulsed thermal lens close to the ice-water phase transition,” *Applied Optics*, vol. 62, no. 19, pp. 5094–5098, 2023.
- [189] D. R. Lide, “Handbook of chemistry and physics,” 2006.
- [190] M. Xu e L. V. Wang, “Photoacoustic imaging in biomedicine,” *Review of scientific instruments*, vol. 77, no. 4, 2006.
- [191] W. Riley e W. Klein, “Piezo-optic coefficients of liquids,” *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 42, no. 6, pp. 1258–1261, 1967.
- [192] C. V. Raman e K. Venkataraman, “Determination of the adiabatic piezo-optic coefficient of liquids,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 171, no. 945, pp. 137–147, 1939.
- [193] I. Ibrahim, “Zur elektrodynamik bewegter körper,” *Ann. Phys*, vol. 332, no. 10, p. 891, 1909.
- [194] H. Minkowski, “Die grundgleichungen für die elektromagnetischen vorgänge in bewegten körpern,” *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, vol. 1908, pp. 53–111, 1908.
- [195] P. W. Milonni e R. W. Boyd, “Momentum of light in a dielectric medium,” *Advances in Optics and Photonics*, vol. 2, no. 4, pp. 519–553, 2010.
- [196] M. Partanen, T. Häyrynen, J. Oksanen, e J. Tulkki, “Photon mass drag and the momentum of light in a medium,” *Physical Review A*, vol. 95, no. 6, p. 063850, 2017.
- [197] I. Brevik, “Experiments in phenomenological electrodynamics and the electromagnetic energy-momentum tensor,” *Physics Reports*, vol. 52, no. 3, pp. 133–201, 1979.
- [198] R. N. Pfeifer, T. A. Nieminen, N. R. Heckenberg, e H. Rubinsztein-Dunlop, “Colloquium: Momentum of an electromagnetic wave in dielectric media,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 79, no. 4, pp. 1197–1216, 2007.
- [199] S. M. Barnett, “Resolution of the abraham-minkowski dilemma,” *Physical review letters*, vol. 104, no. 7, p. 070401, 2010.
- [200] B. A. Kemp, “Resolution of the abraham-minkowski debate: Implications for the electromagnetic wave theory of light in matter,” *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 11, 2011.
- [201] B. Anghinoni, G. Flizikowski, L. C. Malacarne, M. Partanen, S. Bialkowski, e N. G. C. Astrath, “On the formulations of the electromagnetic stress-energy tensor,” *Annals of Physics*, vol. 443, p. 169004, 2022.

- [202] I. Brevik, “Radiation forces and the abraham–minkowski problem,” *Modern Physics Letters A*, vol. 33, no. 10n11, p. 1830006, 2018.
- [203] D. Borth e C. Cain, “Theoretical analysis of acoustic signal generation in materials irradiated with microwave energy,” *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 25, no. 11, pp. 944–954, 1977.
- [204] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, e S. Chu, “Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles,” *Optics letters*, vol. 11, no. 5, pp. 288–290, 1986.
- [205] W. D. Phillips, “Nobel lecture: Laser cooling and trapping of neutral atoms,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 70, no. 3, p. 721, 1998.
- [206] L. Lin, M. Wang, X. Peng, E. N. Lissek, Z. Mao, L. Scarabelli, E. Adkins, S. Coskun, H. E. Unalan, B. A. Korgel *et al.*, “Opto-thermoelectric nanotweezers,” *Nature photonics*, vol. 12, no. 4, pp. 195–201, 2018.
- [207] Y. Yang, Y.-X. Ren, M. Chen, Y. Arita, e C. Rosales-Guzmán, “Optical trapping with structured light: a review,” *Advanced Photonics*, vol. 3, no. 3, pp. 034001–034001, 2021.
- [208] D. Gao, W. Ding, M. Nieto-Vesperinas, X. Ding, M. Rahman, T. Zhang, C. Lim, e C.-W. Qiu, “Optical manipulation from the microscale to the nanoscale: fundamentals, advances and prospects,” *Light: Science & Applications*, vol. 6, no. 9, pp. e17039–e17039, 2017.
- [209] G. S. Wiederhecker, L. Chen, A. Gondarenko, e M. Lipson, “Controlling photonic structures using optical forces,” *Nature*, vol. 462, no. 7273, pp. 633–636, 2009.
- [210] D. Psaltis, S. R. Quake, e C. Yang, “Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics,” *nature*, vol. 442, no. 7101, pp. 381–386, 2006.
- [211] C. Monat, P. Domachuk, e B. J. Eggleton, “Integrated optofluidics: A new river of light,” *Nature photonics*, vol. 1, no. 2, pp. 106–114, 2007.
- [212] J. E. Molloy e M. J. Padgett, “Lights, action: optical tweezers,” *Contemporary physics*, vol. 43, no. 4, pp. 241–258, 2002.
- [213] F. M. Fazal e S. M. Block, “Optical tweezers study life under tension,” *Nature photonics*, vol. 5, no. 6, pp. 318–321, 2011.
- [214] J. Enger, M. Goksör, K. Ramser, P. Hagberg, e D. Hanstorp, “Optical tweezers applied to a microfluidic system,” *Lab on a Chip*, vol. 4, no. 3, pp. 196–200, 2004.
- [215] I. Brevik, “Possible expansion of blood vessels by means of the electrostrictive effect,” *Symmetry*, vol. 15, no. 4, p. 793, 2023.
- [216] M. Torbati, K. Mozaffari, L. Liu, e P. Sharma, “Coupling of mechanical deformation and electromagnetic fields in biological cells,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 94, no. 2, p. 025003, 2022.

- [217] M. Partanen, B. Anghinoni, N. G. Astrath, e J. Tulkki, “Time-dependent theory of optical electro-and magnetostriction,” *Physical Review A*, vol. 107, no. 2, p. 023525, 2023.
- [218] B. Anghinoni, M. Partanen, e N. G. Astrath, “The microscopic ampère formulation for the electromagnetic force density in linear dielectrics,” *The European Physical Journal Plus*, vol. 138, no. 11, p. 1034, 2023.
- [219] T. Požar, M. Halilović, D. Horvat, e R. Petkovšek, “Simulation of wave propagation inside a human eye: acoustic eye model (aem),” *Applied Physics A*, vol. 124, no. 2, p. 112, 2018.
- [220] R. W. Boyd, A. L. Gaeta, e E. Giese, “Nonlinear optics,” in *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics*. Springer, 2008, pp. 1097–1110.
- [221] P. Zhao, M. Reichert, S. Benis, D. J. Hagan, e E. W. Van Stryland, “Temporal and polarization dependence of the nonlinear optical response of solvents,” *Optica*, vol. 5, no. 5, pp. 583–594, 2018.
- [222] D. McMorro, W. T. Lotshaw, e G. A. Kenney-Wallace, “Femtosecond optical kerr studies on the origin of the nonlinear responses in simple liquids,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 24, no. 2, pp. 443–454, 2002.
- [223] M. S. Melhado, T. G. de Souza, S. C. Zilio, E. C. Barbano, e L. Misoguti, “Discrimination between two distinct nonlinear effects by polarization-resolved z-scan measurements,” *Optics Express*, vol. 28, no. 3, pp. 3352–3360, 2020.
- [224] R. Corrêa e P. L. Saldanha, “Hidden momentum in continuous media and the abraham-minkowski debate,” *Physical Review A*, vol. 102, no. 6, p. 063510, 2020.
- [225] W. Shockley e R. James, “Try simplest cases"discovery of"hidden momentum"forces on"magnetic currents,” *Physical Review Letters*, vol. 18, no. 20, p. 876, 1967.
- [226] H. Kragh, “The lorenz-lorentz formula: Origin and early history,” *Substantia*, vol. 2, no. 2, pp. 7–18, 2018.
- [227] E. Cummings, I. Leyva, e H. Hornung, “Laser-induced thermal acoustics (lita) signals from finite beams,” *Applied Optics*, vol. 34, no. 18, pp. 3290–3302, 1995.
- [228] K. A. Nelson, R. Miller, D. Lutz, e M. Fayer, “Optical generation of tunable ultrasonic waves,” *Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 2, pp. 1144–1149, 1982.
- [229] I. Brevik, “Fluids in electric and magnetic fields: Pressure variation and stability,” *Canadian Journal of Physics*, vol. 60, no. 4, pp. 449–455, 1982.
- [230] K. Brueckner e S. Jorna, “Linear instability theory of laser propagation in fluids,” *Physical Review Letters*, vol. 17, no. 2, p. 78, 1966.
- [231] E. V. Bergmann, A. P. Cavalaro, N. M. Kimura, V. S. Zanuto, N. G. Astrath, L. S. Herculano, e L. C. Malacarne, “Photophysical characterization of xanthene dyes,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 327, p. 125345, 2025.

- [232] D. J. Griffiths, “Resource letter em-1: Electromagnetic momentum,” *American Journal of Physics*, vol. 80, no. 1, pp. 7–18, 2012.
- [233] D. Babson, S. P. Reynolds, R. Bjorkquist, e D. J. Griffiths, “Hidden momentum, field momentum, and electromagnetic impulse,” *American Journal of Physics*, vol. 77, no. 9, pp. 826–833, 2009.
- [234] K. T. McDonald, “No bootstrap spaceships via magnets in electric fields,” 2018.
- [235] ———, “On the definition of “hidden” momentum,” 2012.
- [236] V. Hnizdo, “Hidden momentum and the electromagnetic mass of a charge and current carrying body,” *American Journal of Physics*, vol. 65, no. 1, pp. 55–65, 1997.
- [237] D. A. Turolla Vanzella, “Relativistic paradox exposing the ubiquity of hidden momentum,” *Physical Review A*, vol. 102, no. 4, p. 042203, 2020.
- [238] S. Horsley e M. Babiker, “Power–zienau–woolley qed: centre of mass-energy and the aharonov–casher effect,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 39, no. 15, p. S565, 2006.
- [239] M. Sonnleitner e S. M. Barnett, “The röntgen interaction and forces on dipoles in time-modulated optical fields,” *The European Physical Journal D*, vol. 71, no. 12, p. 336, 2017.
- [240] V. Hnizdo, “Magnetic dipole moment of a moving electric dipole,” *American Journal of Physics*, vol. 80, no. 7, pp. 645–647, 2012.
- [241] Y. Aharonov e D. Bohm, “Significance of electromagnetic potentials in the quantum theory,” *Physical review*, vol. 115, no. 3, p. 485, 1959.
- [242] K. Sangster, E. Hinds, S. M. Barnett, E. Riis, e A. Sinclair, “Aharonov-casher phase in an atomic system,” *Physical Review A*, vol. 51, no. 3, p. 1776, 1995.
- [243] I. M. Pop, B. Douçot, L. Ioffe, I. Protopopov, F. Lecocq, I. Matei, O. Buisson, e W. Guichard, “Experimental demonstration of aharonov-casher interference in a josephson junction circuit,” *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 85, no. 9, p. 094503, 2012.
- [244] C. Baxter, M. Babiker, e R. Loudon, “Canonical approach to photon pressure,” *Physical Review A*, vol. 47, no. 2, p. 1278, 1993.
- [245] V. Lembessis, M. Babiker, C. Baxter, e R. Loudon, “Theory of radiation forces and momenta for mobile atoms in light fields,” *Physical Review A*, vol. 48, no. 2, p. 1594, 1993.
- [246] M. Wilkens, “Quantum phase of a moving dipole,” *Physical review letters*, vol. 72, no. 1, p. 5, 1994.
- [247] S. Stenholm, “The semiclassical theory of laser cooling,” *Reviews of modern physics*, vol. 58, no. 3, p. 699, 1986.
- [248] M. Mansuripur, “The ewald-oseen extinction theorem,” *arXiv preprint arXiv:1507.05234*, 2015.

- [249] M. Born e E. Wolf, *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. Elsevier, 2013.
- [250] N. G. Astrath, L. C. Malacarne, M. L. Baesso, G. V. Lukasiewicz, e S. E. Bialkowski, “Unravelling the effects of radiation forces in water,” *Nature communications*, vol. 5, no. 1, p. 4363, 2014.
- [251] J. P. Gordon, “Radiation forces and momenta in dielectric media,” *Physical Review A*, vol. 8, no. 1, p. 14, 1973.
- [252] A. Ashkin e J. Dziedzic, “Radiation pressure on a free liquid surface,” *Physical Review Letters*, vol. 30, no. 4, p. 139, 1973.
- [253] O. A. Capeloto, V. S. Zanuto, L. C. Malacarne, M. L. Baesso, G. V. B. Lukasiewicz, S. E. Bialkowski, e N. G. C. Astrath, “Quantitative assessment of radiation force effect at the dielectric air-liquid interface,” *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, p. 20515, 2016.
- [254] D. Griffiths, *Griffiths, Introduction to Electrodynamics*. Pearson, 2013.