

Alysson Miranda de Freitas

*Espectroscopia de Lente Térmica Aplicada a
Vidros Aluminossilicatos Dopados com
Nanopartículas de Prata e Íons Er^{3+}*

Juiz de Fora-MG

Agosto, 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Alysson Miranda de Freitas

*Espectroscopia de Lente Térmica Aplicada a
Vidros Aluminossilicatos Dopados com
Nanopartículas de Prata e Íons Er^{3+}*

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Virgílio C. dos Anjos

Juiz de Fora-MG

Agosto, 2010

Resumo

O objetivo deste trabalho é determinar a difusividade térmica dos vidros aluminossilicatos nanoestruturados com nanopartículas de prata e dopados com íons de Er^{+3} através da técnica de Espectroscopia de Lente Térmica. Verificou-se que a medida em que os dopantes são inseridos na amostra, ocorre a diminuição da difusividade. Entretanto, os principais responsáveis por esta redução são as nanopartículas de prata possivelmente formadas pela introdução do óxido Ag_2O . Observou-se uma dependência da difusividade térmica com a concentração de dopantes, sendo que esta decai com o aumento da concentração. Os resultados foram analisados considerando vários mecanismos de transferência de calor, sendo a redução da difusividade térmica atribuída, principalmente, a diminuição do livre caminho médio dos fônons devido aos efeitos de espalhamento.

Abstract

The aim of this study is to determine the thermal diffusivity of nanostructured aluminosilicate glasses with silver nanoparticles and doped with ions of Er^{+3} using the technique of Thermal Lens Spectroscopy. It was found that the extent to which the dopants are inserted in the sample, there is a decrease of diffusivity. However, the main drivers of this reduction are the silver nanoparticles formed possibly by the introduction of oxide Ag_2O . There was a dependency of the thermal diffusivity with the doping concentration, and this decays with increasing concentration. The results were analyzed considering various mechanisms of heat transfer, the reduction of thermal diffusivity mainly attributed the decrease in phonon mean free path due to scattering effects.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por sempre ter me abençoado.

Aos meus pais, Carlos Roberto e Maria Aparecida, e a minha irmã, Gláucia, pelo apoio e incentivo nesta árdua caminhada, e por tudo o que fizeram por mim.

Ao meu orientador, professor Virgílio, pela amizade, por sua paciência, dedicação, e pelos ensinamentos a mim transmitidos, pelos quais sou profundamente grato .

A todos os professores e funcionários do Departamento de Física, em especial a professora Maria José e a professora Zélia, pela grande colaboração para a realização deste trabalho.

Aos amigos do Grupo de Espectroscopia de Materiais, em especial ao Alexandre e ao Geraldo, pela assistência e disponibilidade em me ajudar.

Aos amigos do curso, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, e pela grande e eterna amizade que construímos.

Aos meus familiares e amigos, que sempre me apoiaram e incentivaram meus estudos.

À CAPES e à FAPEMIG, pelo suporte financeiro e à UFJF, pela infraestrutura.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1	ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA	12
1.1	INTRODUÇÃO	13
1.2	A EVOLUÇÃO DOS ARRANJOS EXPERIMENTAIS DE LENTE TÉRMICA	15
1.2.1	Geometria Intracavidade	15
1.2.2	Geometria Extracavidade	17
1.3	EXTENSÕES DAS GEOMETRIAS INTRA E EXTRACAVIDADE	20
1.4	FORMAÇÃO DA LENTE TÉRMICA NO MODO DESCASADO	23
2	ASPECTOS TEÓRICOS	26
2.1	TEORIA DE PROPAGAÇÃO DO FEIXE GAUSSIANO	27
2.2	TEORIA DE LENTE TÉRMICA	37
2.2.1	O Modelo Parabólico para a Espectroscopia de Lente Térmica	37
2.2.2	O Modelo Aberrante para a Espectroscopia de Lente Térmica	39
2.2.2.1	O gradiente de temperatura $\Delta T(r, t)$	42
2.2.2.2	A variação do caminho óptico e a diferença de fase do feixe de prova	44
2.2.2.3	A propagação do feixe de prova até o detector	46
3	ASPECTOS EXPERIMENTAIS	52

3.1	MONTAGEM EXPERIMENTAL DA TÉCNICA DE LENTE TÉRMICA .	53
3.2	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DO SISTEMA	54
3.2.1	Medida da Cintura do Feixe de Excitação	55
3.2.2	Medida da Cintura do Feixe de Prova	58
3.2.3	Determinação dos Parâmetros m e V	59
3.3	PROCEDIMENTO DE AQUISIÇÃO DE DADOS E CALIBRAÇÃO DO SISTEMA	60
4	CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AS AMOSTRAS	63
4.1	VIDROS	64
4.1.1	Estrutura dos Vidros	65
4.1.2	Transição Vítreá	68
4.1.3	Teorias de Formação de Vidros	69
	4.1.3.1 Teorias Estruturais	70
	4.1.3.2 Teorias Cinéticas	71
4.1.4	Principais Constituintes dos Vidros	71
4.2	OS VIDROS COMO MATRIZES HOSPEDEIRAS	72
4.2.1	Os Íons Terras Raras	73
4.2.2	Nanopartículas Metálicas	75
4.3	VIDROS ALUMINOSSILICATOS	77
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	91
	Apêndice A – O PERFILÔMETRO	94
A.1	INTRODUÇÃO	94
A.1.1	Funcionamento do perfilômetro	94

A.1.2	O programa de análise do feixe	95
A.1.3	Especificações técnicas	96
Apêndice B – TÉCNICA DO PIN-HOLE		97
Referências		100

Lista de Figuras

1.1	Espalhamento elástico e inelástico de uma radiação monocromática de frequência ν_0 . . .	14
1.2	Representação esquemática da primeira montagem experimental de LT, em que: AM é a amostra, L é o tubo laser, M são os espelhos, Mp é um espelho parcialmente refletor, F é a fotomultiplicadora, A é a abertura, S é o obturador, I é uma íris e MP é o medidor de potência [1].	16
1.3	Primeiro sinal de Lente Térmica obtido a partir do arranjo experimental da figura (1.2) [1].	16
1.4	Configuração experimental da primeira montagem de Lente Térmica Extracavidade [8].	17
1.5	Posicionamento da amostra na montagem de Lente Térmica Extracavidade [8].	18
1.6	Representação da Geometria Extracavidade na configuração de feixe duplo.	19
1.7	Posicionamento da amostra no modo casado; ω_0 é a cintura dos dois feixes.	19
1.8	Posicionamento da amostra no modo descasado; ω_{0e} é a cintura do feixe de excitação; ω_{0p} é a cintura do feixe de prova; ω_{1p} é o raio do feixe de prova na amostra; Z_1 é a distância da amostra à cintura do feixe de prova; Z_2 é a distância da amostra ao detector.	20
1.9	Experimento intracavidade baseado na análise da frequência de batimento entre dois modos transversais; T é o tubo laser; M1 e M2 são espelhos; C é a amostra; K é a lâmina; S é o obturador; e D é o detector.	21
1.10	Arranjo experimental de Lente Térmica usando interferometria como forma de detecção. (a) Laser de He-Ne, (b) Célula com água, (c) Lâmina 1, (d) Amostra, (e) Lâmina 2, (f) Feixe interferométrico, (g) Feixe de referência, (h) Detector de sinal, (i) Espelho (j) Detector de referência	22
1.11	Arranjo experimental de Lente Térmica usando interferometria como forma de detecção e fonte de excitação incoerente.	22

1.12 (a) Desenho esquemático de um laser com perfil de intensidade gaussiano. Como podemos observar sua intensidade é maior no centro e decai exponencialmente para as extremidades do feixe. (b) Condução radial do calor devido ao aquecimento causado pela absorção do feixe laser de excitação.	23
1.13 Representação esquemática do efeito de Lente Térmica na configuração descasada. . . .	24
1.14 Sinal típico de Lente Térmica: (a) se ds/dT é negativo, a lente é divergente; (b) se ds/dT é positivo a lente é convergente.	24
2.1 (a) Modos Transversais Cilíndricos (b) Modos Transversais Cartesianos (c) Modo TEM_{00} visto através de um perfilômetro.	27
2.2 Variação da intensidade com relação a coordenada radial.	34
2.3 Ilustração dos parâmetros do feixe gaussiano. ω_0 é a cintura (spot mínimo); $\omega(z)$ é o spot (ou raio) do feixe em uma posição qualquer sobre eixo z; α é o ângulo de espalhamento do feixe; $R(z)$ é o raio de curvatura das frentes de onda.	36
2.4 Distribuição radial da temperatura para um feixe gaussiano em um meio infinito[3]. . . .	38
2.5 Esquema da posição geométrica dos feixes na configuração de feixe duplo no modo descasado.	41
2.6 Diagrama esquemático da variação do caminho óptico depois da absorção da energia do feixe de excitação.	45
2.7 Ajuste teórico do sinal de lente térmica obtido para uma amostra de vidro <i>SLAS</i>	51
3.1 Montagem experimental da técnica de lente térmica.	53
3.2 Gráfico do <i>spot</i> do feixe ao quadrado em função da distância pelo método do perfilômetro, tomando como a origem do eixo de coordenadas a posição da lente que focaliza o feixe.	56
3.3 Gráfico do <i>spot</i> do feixe ao quadrado em função da distância pelo método do perfilômetro, tomando como a origem do eixo de coordenadas a posição da cintura.	57
3.4 Sinal de Lente Térmica da amostra de Telureto (amostra Q3) coletado pelo osciloscópio. . . .	60
3.5 Gráfico de θ em função da potência P_e para a amostra Q3, mostrando que nossas medidas estão dentro dos limites da formulação teórica.	61
3.6 Sinal de Lente Térmica para a amostra de vidro telureto (amostra Q3)	62

4.1	Representação bidimensional (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; (b) da rede do vidro de mesma composição, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e de periodicidade [23].	66
4.2	Variação do volume específico de um vidro e de um cristal em função da temperatura [25].	68
4.3	Variação da temperatura de transição vítrea (T_g) com a taxa de resfriamento (β), onde $\beta_3 > \beta_2 > \beta_1$ [25].	69
4.4	Distribuição de dopantes no interior de uma matriz vítrea [28].	73
4.5	Níveis de energia dos íons terras raras e algumas possíveis emissões desses íons. Os comprimentos de onda das emissões estão em μm [29].	75
4.6	Esquema para a oscilação plasmônica de uma esfera, mostrando o deslocamento da nuvem de elétrons de condução em relação ao núcleo [34].	76
4.7	Diagrama de níveis de energias e algumas transições radiativas do íon Er^{+3} [33].	77
5.1	Espectro de absorção das amostras <i>SLAS</i>	81
5.2	Gráfico da luminescência das amostras <i>SLAS</i> quando excitadas em $325nm$	82
5.3	Gráfico da luminescência das amostras <i>SLAS</i> quando excitadas em $808nm$	83
5.4	Sinal de Lente Térmica para a amostra <i>SLAS</i> + (0,25%) <i>Ag</i>	85
5.5	Gráfico de θ em função da potência do laser de excitação P_e	86
A.1	Tela principal do programa de análise do feixe do laser, fornecido pela Newport para o Perfilômetro LBP-2. 1-Área de visualização do feixe; 2-Valores do perfil do feixe; 3-Perfil de intensidade do feixe.	95
B.1	Esquematização do arranjo experimental para a medida da cintura pelo método do pin-hole.	97
B.2	Gráfico obtido para a medida da cintura do laser de prova, utilizando um pinhole de 20 micrômetros de diâmetro.	99

Lista de Tabelas

1	Valores dos coeficientes A , B e C para a parábola ajustada.	57
2	Valores dos coeficientes A , B e C para a parábola ajustada.	58
3	Valores dos parâmetros encontrados para o feixe de excitação.	58
4	Valores do parâmetros encontrados para o feixe de prova.	58
5	Parâmetros geométricos do arranjo experimental de Lente Térmica.	59
6	Períodos e regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga. [22].	64
7	Definições de vidros encontradas em livros-texto publicados na década de 90[22].	67
8	Configuração eletrônica dos elementos terras raras [30].	74
9	Composição das amostras.	78
10	Valores obtidos para a difusividade térmica do conjunto de amostras <i>SLAS</i>	87
11	Valores encontrados para a cintura (ω_{0p}), sua posição em relação a lente (z_0) e o parâmetro confocal (z_c) do laser de He-Ne, obtidos pelos métodos do Perfilômetro e do Pin-Hole.	99

1 ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA

1.1 INTRODUÇÃO

O surgimento do laser, na década de 60, provocou uma verdadeira revolução no meio científico, em todas as áreas do conhecimento humano, e logo ganhou notável aplicabilidade em diversos setores (industrial, telecomunicações, comercial, entre outros). O laser possui um conjunto de propriedades muito interessantes, que possibilitaram o desenvolvimento de novos métodos para os estudos de materiais. Entre as principais propriedades do laser, podemos destacar a possibilidade de obtermos uma alta densidade de potência, o que nos permite empregá-lo para gerar efeitos não lineares no material a ser analisado, como por exemplo, um aquecimento que causará uma variação em seu índice de refração.

Para a determinação de propriedades térmicas e ópticas de materiais foram criadas várias técnicas, visando fornecer uma avaliação dos fenômenos envolvidos. Dentre estas, as baseadas nos efeitos fototérmicos vem sendo muito utilizadas, pois podem ser aplicadas a diversos tipos de materiais (opacos, semi-transparentes, entre outros), permitindo uma análise quantitativa dos processos de transferência de energia e fornecendo informações que podem ser relacionadas com a composição do material.

As técnicas fototérmicas consistem, basicamente, na detecção das ondas térmicas geradas por processos de desexcitação não-radiativos resultantes da absorção de radiação modulada. Neste conjunto de técnicas estão inseridas, por exemplo, a Espectroscopia Fotoacústica, a Espectroscopia Fotopiroelétrica, a técnica de medidas de Capacidade Térmica Específica (ρc), e também a Espectroscopia de Lente Térmica (LT). Estas técnicas citada acima tem suas particularidades, podendo ser vantajosa ou não, dependendo do material e da propriedade a ser analisada. No caso da Lente Térmica, ela é particularmente interessante no estudo de materiais semi-transparentes (sólidos, líquidos ou gases) de baixo coeficiente absorção, por ser não destrutiva, não invasiva, não requerer um tratamento prévio das amostras e finalmente por possuir arranjos experimentais relativamente simples de serem elaborados.

O efeito de Lente Térmica foi descoberto casualmente por um grupo de pesquisadores do Bell Laboratories (EUA), em 1964, ao estudarem o espectro Raman de líquidos orgânicos. Destacamos que este estudo contou com a presença dos físicos brasileiros Dr. Sérgio P. S. Porto e Dr. Rogério C. C. Leite [1].

A Espectroscopia Raman estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria e a partir da análise da radiação espalhada fornece informações sobre a estrutura molecular e as ligações químicas do material estudado [2]. Essa interação, representada

esquemáticamente na figura (1.1), se dá da seguinte forma: quando uma radiação monocromática de frequência ν_0 incide em uma substância transparente grande parte dela é espalhada pela amostra sem sofrer alterações na frequência. Quando isto ocorre dizemos que o espalhamento foi elástico, também chamado de espalhamento Rayleigh. Entretanto, uma pequena fração da radiação (cerca de 0,1 %) é espalhada em todas as direções e com frequências diferentes ($\nu_0 \pm \nu_i$) da radiação incidente. Dizemos então que o espalhamento ocorrido foi inelástico, também denominado de espalhamento Raman.

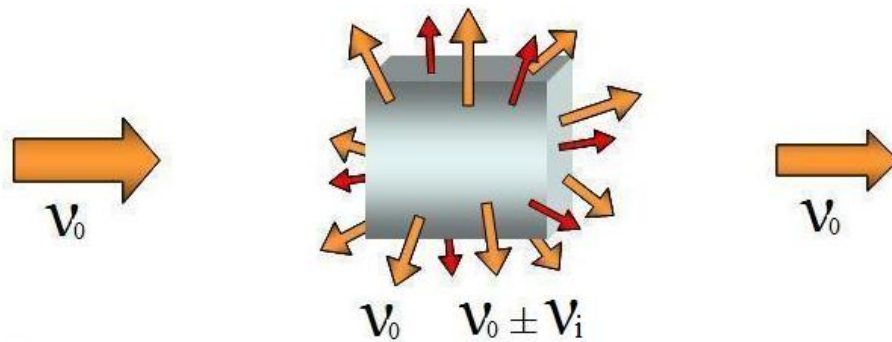


Figura 1.1: Espalhamento elástico e inelástico de uma radiação monocromática de frequência ν_0 .

Para estudar esse fenômeno nos líquidos orgânicos os cientistas desenvolveram um arranjo experimental no qual introduziu-se uma amostra no interior da cavidade ressonante de um laser de He-Ne. Curiosamente observou-se a formação de um efeito de divergência do feixe que se manifestava como um transiente na intensidade do laser, com constante de tempo de formação da ordem de segundos. Após o decaimento do transiente, verificou-se que a área do feixe tinha aumentado em relação à área inicial, antes da amostra ser inserida. O alto valor da constante de tempo de formação do transiente levantou indícios de que esse fenômeno seria de origem térmica mas essas hipóteses foram tratadas com bastante cautela, devido ao fato de os líquidos analisados apresentarem baixos valores de coeficiente de absorção[1].

Após uma análise mais profunda acerca dessas suspeitas, os pesquisadores concluíram que o efeito era realmente de origem térmica e que poderia ser um método muito sensível para medir valores baixos de coeficientes de absorção, uma vez que tinha sido possível observá-lo mesmo para valores da ordem de 10^{-4}cm^{-1} , com aquela configuração experimental e com a potência do laser podendo variar de miliwatts até watts. As primeiras observações foram feitas com células líquidas mas depois verificou-se que o mesmo acontecia com amostras sólidas e gasosas[3].

A interpretação do fenômeno foi proposta por eles da seguinte forma: Um feixe laser, ao atravessar um material com absorção óptica finita, gera um aquecimento neste devido a um processo de desexcitação não radiativa causado pela absorção da radiação. Esse aquecimento gera um aumento de temperatura e provoca uma variação no índice de refração do material. Quando um feixe o atravessa novamente ele sofre uma mudança de fase, causada pela variação do índice de refração, podendo convergir ou divergir, dependendo do material analisado. Devido a grande semelhança com uma lente esférica, os cientistas denominaram o fenômeno de "Efeito de Lente Térmica"[1].

1.2 A EVOLUÇÃO DOS ARRANJOS EXPERIMENTAIS DELENTE TÉRMICA

Após a descoberta casual do efeito de Lente Térmica e a constatação de que esta técnica possuía um imenso potencial nos estudos das propriedades térmicas e ópticas de materiais semi-transparentes, muitos arranjos experimentais foram desenvolvidos com o intuito de melhorar a sua sensibilidade e ampliar as suas possibilidades. Em geral, nas montagens descritas a seguir fez-se as seguintes considerações:

1. a amostra deve ser maior do que o diâmetro do feixe laser, de modo que possamos desconsiderar efeitos de borda;
2. a amostra deve ser suficientemente fina, de tal forma que o diâmetro do feixe permaneça constante no interior da amostra;
3. a condução radial do calor deve ser o efeito preponderante.

1.2.1 Geometria Intracavidade

O primeiro arranjo experimental desenvolvido para estudar o fenômeno de Lente Térmica foi denominado de Geometria Intracavidade [4]. Nessa configuração, representada esquematicamente na figura (1.2), a amostra foi inserida no interior de um laser de He-Ne, especificamente entre o tubo e um dos espelhos que formam a cavidade ressonante do laser. A amostra foi posicionada no ângulo de Brewster com o feixe incidente para minimizar efeitos de reflexões internas. Duas íris foram inseridas para assegurar a operação do laser no modo fundamental (TEM_{00}), com distribuição de intensidade gaussiana. Desse modo, o feixe incide sobre a amostra aquecendo-a, gerando assim uma variação do

índice de refração. Ao atravessá-la o feixe é coletado por uma fotomultiplicadora, onde verifica-se o aparecimento do sinal.

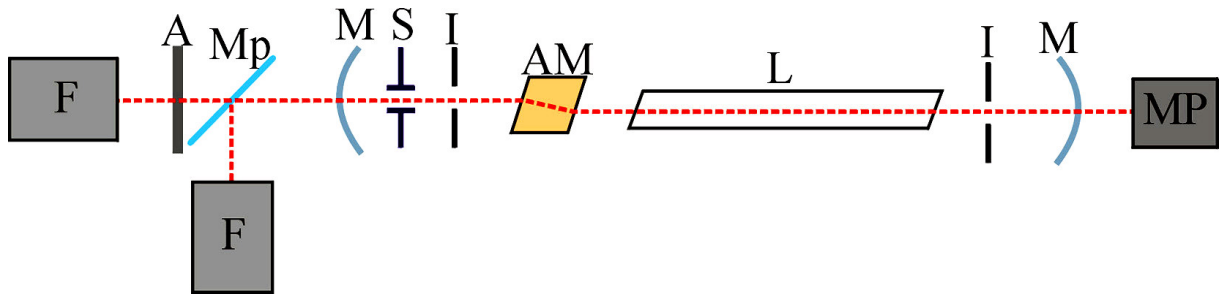


Figura 1.2: Representação esquemática da primeira montagem experimental de LT, em que: AM é a amostra, L é o tubo laser, M são os espelhos, Mp é um espelho parcialmente refletor, F é a fotomultiplicadora, A é a abertura, S é o obturador, I é uma íris e MP é o medidor de potência [1].

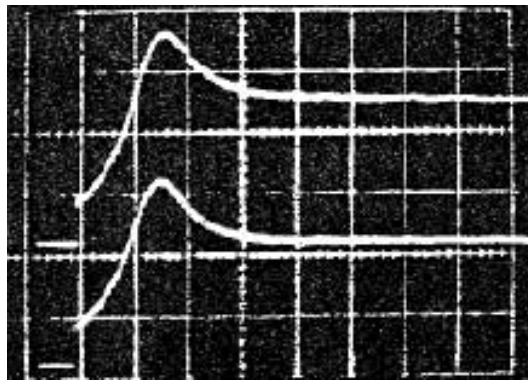


Figura 1.3: Primeiro sinal de Lente Térmica obtido a partir do arranjo experimental da figura (1.2) [1].

A precisão desta montagem foi verificada realizando medidas por técnicas fotométricas convencionais em soluções de Sulfato de Cobre em água ($0.1M$ e $0.01M$), posteriormente diluídas a $10^{-3}M$ e pelo método de Lente Térmica. As medidas apresentaram uma boa concordância, sendo que o erro foi dentro de 10%.

Posteriormente, Solimini [5] estudou as fontes de erro desta técnica e fez algumas modificações que melhoraram sua sensibilidade, e então, realizou medidas com 27 líquidos orgânicos [6]. Em 1972, Grabiner e seus colaboradores [7] desenvolveram uma montagem em que utilizavam dois feixes lasers; um seria de excitação e outro verificaria o efeito, porém a amostra ainda continuava posicionada no interior da cavidade. Com este arranjo os autores mediram as constantes de razão de relaxação vibracional dos gases cloreto de metila e fluoreto de metila.

1.2.2 Geometria Extracavidade

Na década de 70, Chenming Hu e J. R. Whinnery desenvolveram um novo arranjo experimental, ilustrado pela figura (1.4), no qual a amostra localizava-se fora da cavidade do laser, por isso denominado de Geometria Extracavidade [8]. Nessa configuração, um feixe laser de He-Ne é focado por uma lente convergente em um ponto onde o seu raio mínimo é ω_0 , também denominado de cintura, e atinge a amostra posicionada a uma distância Z_c desse ponto (ver figura (1.5)), aquecendo-a e gerando o efeito de LT. Um obturador foi instalado na cintura do feixe, pois devido ao seu raio ser mínimo neste local, consegue-se controlar sua passagem em um menor intervalo de tempo . Após ser refletido por um espelho, o feixe percorre um longo caminho e então é coletado por um detector que monitora o transiente em sua intensidade no campo distante. Um pinhole (pequeno orifício que pode variar seu diâmetro de milímetros até micrometros) é colocado em frente ao detector, alinhado ao centro do feixe. O posicionamento da amostra foi determinado a fim de maximizar a sensibilidade do experimento, sendo que isto ocorre na distância confocal (distância a partir da cintura onde o raio de curvatura da frente de onda do feixe é mínimo), dada por $Z_c = \pi\omega_0^2/\lambda$ [8].

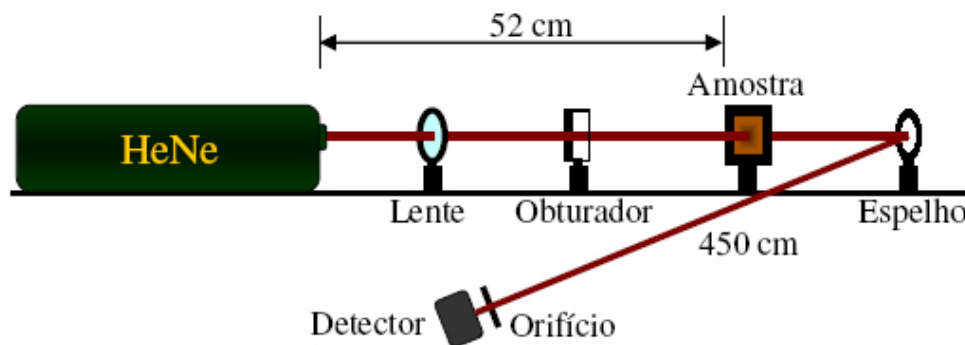


Figura 1.4: Configuração experimental da primeira montagem de Lente Térmica Extracavidade [8].

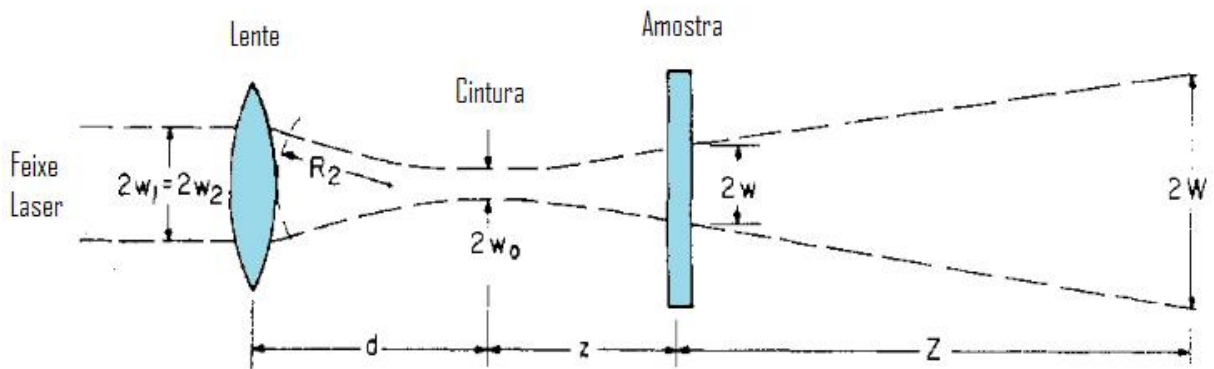


Figura 1.5: Posicionamento da amostra na montagem de Lente Térmica Extracavidade [8].

A sensibilidade dessa montagem também foi averiguada comparando suas medidas com as de outras técnicas fototérmicas e os resultados obtidos apresentaram uma boa concordância [8]. Com este método é possível medir pequenos coeficientes de absorção, da ordem de 10^{-5}cm^{-1} . A Geometria Extracavidade possui algumas vantagens em relação à Geometria Intracavidade, ela é mais simples de ser tratada teoricamente e possui um arranjo experimental bem mais simples.

Além disso, a Geometria Extracavidade também pode ser realizada em duas configurações distintas: a de feixe único, representada pela figura (1.4) e a de feixe duplo. Como vimos, na configuração de feixe único é utilizado apenas um laser o qual desempenha simultaneamente as duas funções: excitar a amostra e detectar o efeito de Lente Térmica. Na configuração de feixe duplo são utilizados dois lasers: um de maior intensidade, com a finalidade de excitar a amostra, chamado de laser de excitação; e outro de menor intensidade e que não é absorvido pela amostra, para detectar o sinal de Lente Térmica, denominado de laser de prova (ver figura (1.6)).

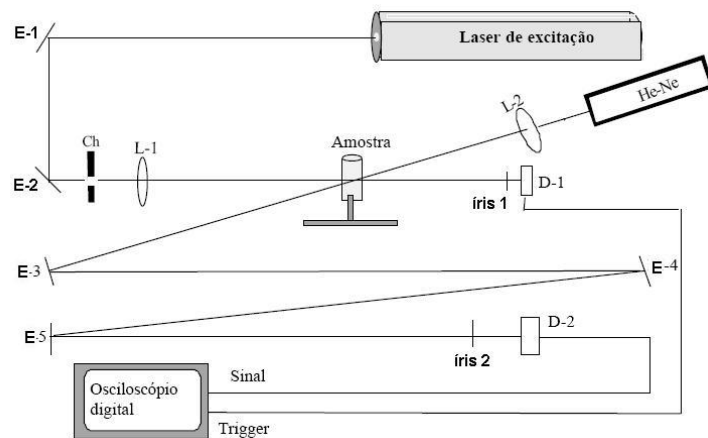


Figura 1.6: Representação da Geometria Extracavidade na configuração de feixe duplo.

A configuração de feixe duplo pode ainda ser apresentada em dois modos: o modo casado e o modo descasado. No modo casado os feixes de excitação e de prova apresentam o mesmo diâmetro na amostra, que fica localizada na cintura dos dois feixes (figura(1.7)).

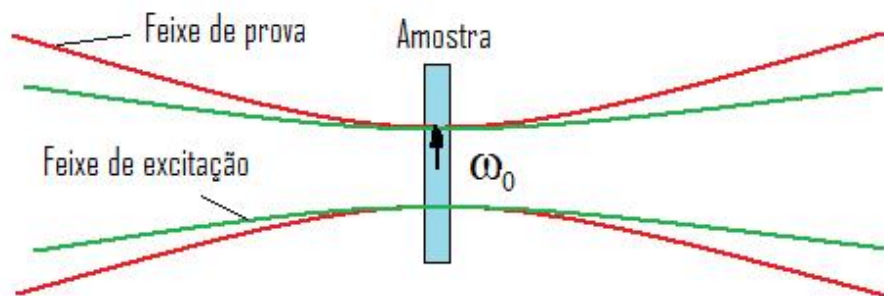


Figura 1.7: Posicionamento da amostra no modo casado; ω_0 é a cintura dos dois feixes.

No modo descasado, os dois feixes apresentam diâmetros diferentes na amostra, sendo que esta encontra-se na cintura do feixe de excitação e a uma distância $Z_1 = \sqrt{3}Z_c$ da cintura do feixe de prova, onde Z_c é o parâmetro (ou distância) confocal do feixe de prova [9].

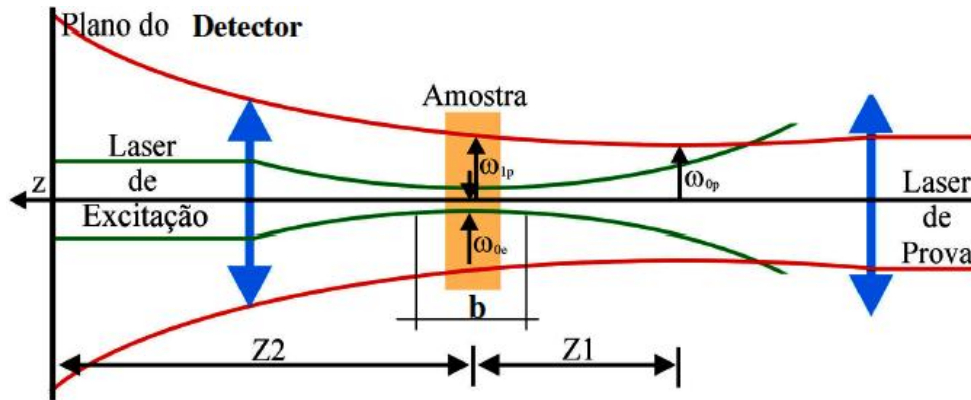


Figura 1.8: Posicionamento da amostra no modo descasado; ω_{0e} é a cintura do feixe de excitação; ω_{0p} é a cintura do feixe de prova; ω_{1p} é o raio do feixe de prova na amostra; Z_1 é a distância da amostra à cintura do feixe de prova; Z_2 é a distância da amostra ao detector.

Essa diferença entre os diâmetros e o posicionamento da amostra em relação às cinturas dos feixes possibilitou um aumento significativo na sensibilidade da técnica de Lente Térmica, tornando a configuração no modo descasado a mais precisa e a mais utilizada atualmente. É com base nesta configuração que este trabalho foi realizado.

1.3 EXTENSÕES DAS GEOMETRIAS INTRA E EXTRACAVIDADE

Desde sua descoberta, o efeito de Lente Térmica tem sido estudado por muitos pesquisadores com o intuito de otimizá-lo como técnica fototérmica na análise de propriedades térmicas e ópticas de materiais. Nesse sentido, muitos arranjos experimentais foram desenvolvidos, conforme vimos anteriormente. Nesta secção, apresentaremos algumas montagens que introduziram diferentes métodos de formação e detecção do efeito, mostrando a versatilidade dessa técnica.

A figura (1.9) mostra um experimento intracavidade em que o efeito de Lente Térmica é tratado a partir de uma alteração na frequência de batimento entre dois modos transversais. Depois de inserir a célula no interior da cavidade laser, uma lâmina é cuidadosamente ajustada de modo a permitir uma fraca oscilação no modo TEM_{01} além da oscilação no modo fundamental TEM_{00} . O primeiro modo transversal atua provando o efeito formado pelo modo fundamental dominante. O transiente na frequência de batimento entre esses dois modos é então observado em um analisador de espectro [10].

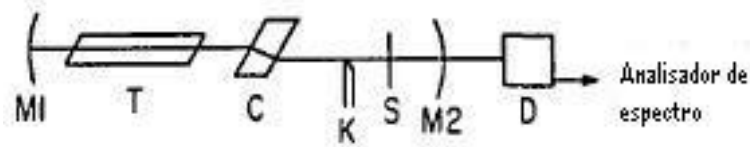


Figura 1.9: Experimento intracavidade baseado na análise da frequência de batimento entre dois modos transversais; T é o tubo laser; M1 e M2 são espelhos; C é a amostra; K é a lâmina; S é o obturador; e D é o detector.

A formação do transiente na intensidade do feixe laser, ou seja, o sinal de Lente Térmica, ocorre devido a diferença de fase dos raios internos em relação aos raios externos, causada pela variação do índice de refração do material. Dessa maneira, as técnicas interferométricas, que são bastante precisas na medição de diferenças de fase, podem ser empregadas na interpretação do efeito.

A figura (1.10) esquematiza o aparato experimental desenvolvido por J. Stone [11], no qual um feixe laser de He-Ne incide sobre uma célula com água com o objetivo de absorver qualquer radiação residual em $3,39\mu m$, uma vez que sua presença pode afetar os resultados. Em seguida, ele atravessa uma lâmina onde subdivide-se em dois novos feixes. O feixe, rotulado por (s), passa diretamente pela lâmina 1 e possui maior intensidade do que o feixe rotulado por (w), que é refletido duas vezes. A variação do caminho óptico, ou seja, o efeito de Lente Térmica é equivalente ao causado por um único feixe cuja irradiância é a diferença entre as dos feixes (s) e (w). O feixe (ss) resulta da passagem direta de (s) pela lâmina 2 e o feixe (ws + sw) consiste de uma superposição da dupla reflexão de (s) e da passagem direta de (w). Esses dois feixes resultantes são combinados interferometricamente, sendo (ss) o feixe de referência, viabilizando o estudo das propriedades da amostra.

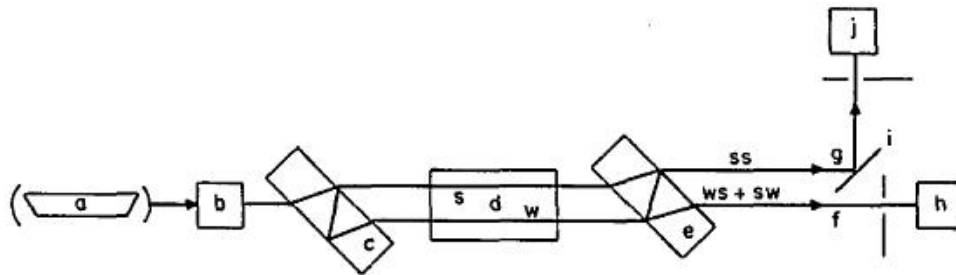


Figura 1.10: Arranjo experimental de Lente Térmica usando interferometria como forma de detecção. (a) Laser de He-Ne, (b) Célula com água, (c) Lâmina 1, (d) Amostra, (e) Lâmina 2, (f) Feixe interferométrico, (g) Feixe de referência, (h) Detector de sinal, (i) Espelho (j) Detector de referência

Entretanto, podendo o efeito ser detectado pela interferência de dois feixes coerentes não é necessário que a formação da Lente Térmica seja induzida por uma fonte coerente. Dessa forma, Stone realizou algumas modificações no arranjo anterior, onde utilizou uma lâmpada de xenônio de alta pressão como fonte de radiação incoerente para excitar a amostra, como mostra a figura (1.11) [12]. Os feixes (c) e (d) são devidos à luz incoerente, sendo que (c) é muito mais intenso do que (d) e responsável por 99% do efeito. Os feixes (a) e (b) originam-se da luz coerente, em que (a) é tomado como feixe de referência e (b) prova o fenômeno. Após atravessarem a amostra e serem refletidos pela lâmina 2, os feixes passam por um filtro de interferência que atenua a luz incoerente, e então, a interferência é produzida pelos feixes resultantes (a) e (a+b).

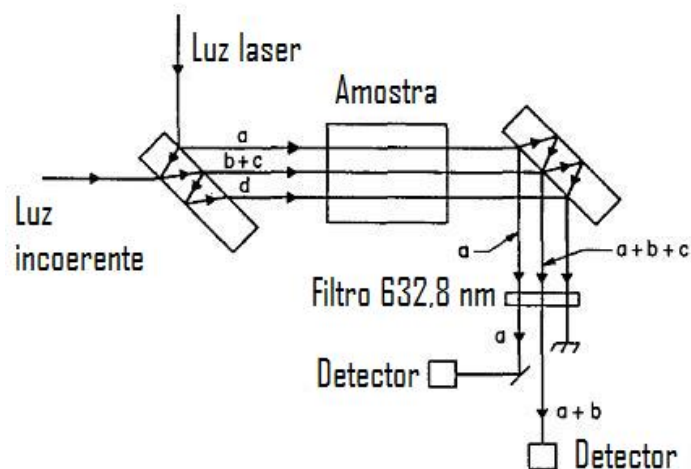


Figura 1.11: Arranjo experimental de Lente Térmica usando interferometria como forma de detecção e fonte de excitação incoerente.

1.4 FORMAÇÃO DA LENTE TÉRMICA NO MODO DESCASADO

A configuração de feixe duplo no modo descasado tem-se demonstrado como o método mais sensível atualmente. Neste caso, a amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação, onde a densidade de potência é máxima, e a uma distância $Z_1 = \sqrt{3}Z_c$ da cintura do feixe de prova, como ilustrado na figura (1.8).

A Lente Térmica é formada quando um laser com perfil de intensidade gaussiano (laser de excitação) induz uma variação no índice de refração e na espessura da amostra, devido ao aquecimento gerado pela relaxação não radiativa das moléculas excitadas (figura (1.12)).

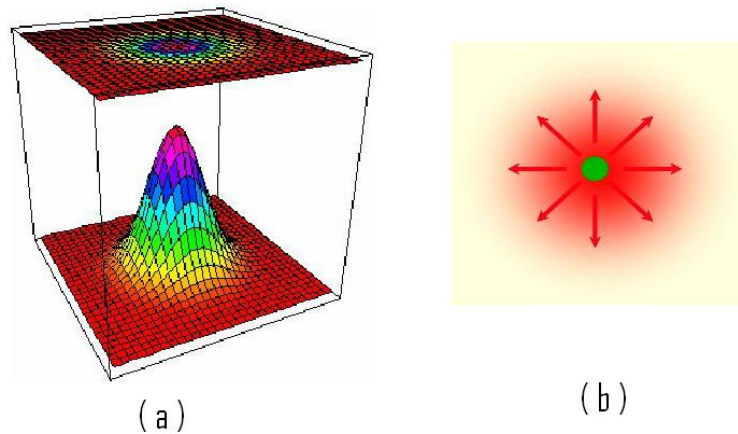


Figura 1.12: (a) Desenho esquemático de um laser com perfil de intensidade gaussiano. Como podemos observar sua intensidade é maior no centro e decai exponencialmente para as extremidades do feixe. (b) Condução radial do calor devido ao aquecimento causado pela absorção do feixe laser de excitação.

Ao incidirmos um segundo feixe (laser de prova), também gaussiano e centralizado com o laser de excitação na região aquecida, ele poderá convergir ou divergir, dependendo do material que compõe a amostra, como mostra a figura (1.13) abaixo. Isto acontece porque a lente formada introduz uma variação em seu caminho óptico, causando uma mudança de fase em sua frente de onda.

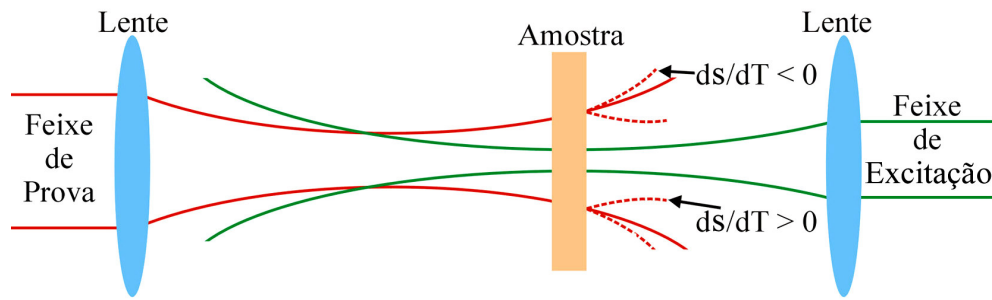


Figura 1.13: Representação esquemática do efeito de Lente Térmica na configuração descasada.

A convergência do feixe está relacionada ao sinal da taxa de variação do caminho óptico com a temperatura, ds/dT , onde $s = nl$, sendo n o índice de refração do material e l a espessura da amostra. Quando ds/dT for positivo a lente formada será convergente, e para ds/dT negativo, divergente. A partir da análise da intensidade da radiação que chega ao detector conseguimos obter as propriedades térmicas e ópticas do material, como por exemplo a difusividade térmica, a condutividade térmica, a eficiência quântica, a variação do caminho óptico com a temperatura ds/dT , entre outras. A figura 1.14 ilustra o caso teórico de um sinal de Lente Térmica: (a) divergente e (b) convergente.

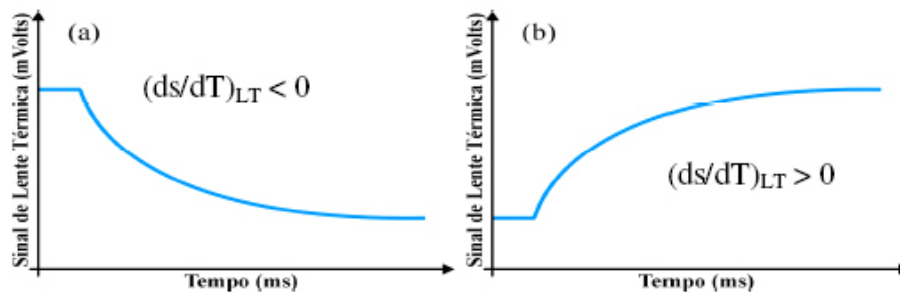


Figura 1.14: Sinal típico de Lente Térmica: (a) se ds/dT é negativo, a lente é divergente; (b) se ds/dT é positivo a lente é convergente.

O efeito de Lente Térmica pode ser observado em materiais sólidos, líquidos e gasosos. No caso de amostras líquidas e gasosas, como elas são estudadas em recipientes que não absorvem a radiação incidente, podemos considerar sua espessura constante, de modo que $ds/dT = dn/dT$. Entretanto, diversos fenômenos podem causar variação do caminho óptico com a temperatura. O mais comum é a expansão térmica, que provoca uma diminuição da densidade resultando em um ds/dT negativo, isto é o que ocorre com a maioria dos líquidos e gases. A polarização molecular e o parâmetro de ordem dos cristais

também são funções da temperatura e podem conduzir tanto a um ds/dT positivo quanto a um ds/dT negativo. A variação da lacuna de energia (band gap) com a temperatura também é um importante fator na determinação de ds/dT nos semicondutores. O fato é que no caso dos sólidos não existe um comportamento previsível como no caso dos líquidos, pois os fatores que determinam o sinal de ds/dT são mais complexos [13].

2 ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 TEORIA DE PROPAGAÇÃO DO FEIXE GAUSSIANO

Desde sua invenção, os lasers vem sendo amplamente utilizados em diversas aplicações e a maioria dos lasers emitem um tipo de feixe denominado de feixe gaussiano, sendo de fundamental importância conhecermos suas características.

Um feixe é dito gaussiano quando sua distribuição de intensidade em um plano perpendicular a sua direção de propagação é dada por uma gaussiana, ou seja, sua intensidade é maior no centro e cai exponencialmente para as extremidades. No entanto, em um ressonador óptico só podem existir campos eletromagnéticos cuja sua distribuição de amplitude e suas fases são auto-reproduzíveis após uma série de reflexões repetidas entre os espelhos. Essas configurações de campos particulares correspondem aos modos eletromagnéticos transversais de uma cavidade ressonante. Para a descrição desses modos usamos a terminologia TEM_{nm} , que se refere às ondas eletromagnéticas transversais na cavidade, e os índices n e m identificam um modo transversal particular. Dessa forma, um feixe com perfil de intensidade gaussiano pode apresentar-se em vários modos transversais distintos, sendo o modo TEM_{00} (modo fundamental) o mais utilizado, como mostra a figura (2.1) abaixo [14].

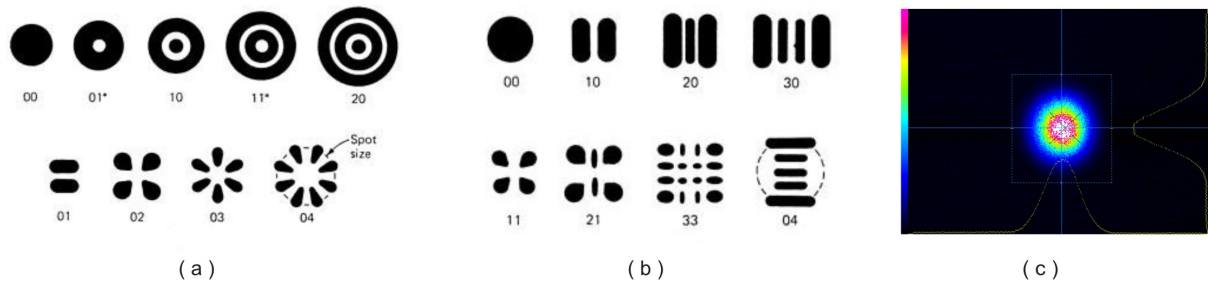


Figura 2.1: (a) Modos Transversais Cilíndricos (b) Modos Transversais Cartesianos (c) Modo TEM_{00} visto através de um perfilômetro.

Nos experimentos de Lente Térmica geralmente usa-se o feixe gaussiano no modo fundamental porque seu perfil de intensidade gera um gradiente de temperatura, e consequentemente uma variação do índice de refração do material, mais fácil de ser tratado teoricamente. Como vimos anteriormente, o efeito de Lente Térmica é detectado a partir de um transiente formado na intensidade do feixe que chega ao detector. Além disso, a sensibilidade da técnica está relacionada a parâmetros do feixe, como a cintura e a distância confocal. Dessa forma, o principal objetivo nessa seção será resolver a equação

de onda para um meio homogêneo, obtendo uma expressão para o vetor campo elétrico, e então, determinar seus principais parâmetros.

Vamos considerar um meio linear, homogêneo, isotrópico e sem cargas livres, sendo o vetor deslocamento elétrico dado por $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$ e o vetor indução magnética, $\vec{B} = \mu \vec{H}$. Desse modo podemos escrever as equações de Maxwell como:

$$\nabla \times \vec{H} = \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.1.1)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (2.1.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0 \quad (2.1.3)$$

onde ϵ é a permeabilidade elétrica; μ é a permeabilidade magnética; \vec{E} é o vetor campo elétrico e \vec{H} é o vetor campo magnético.

Aplicando o rotacional na equação (2.1.2), temos:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla \times \left(-\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \right). \quad (2.1.4)$$

Como as coordenadas x, y, z, e t são independentes, podemos escrever:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = -\mu \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{H}). \quad (2.1.5)$$

Usando a identidade vetorial $\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E}$ e substituindo a equação (2.1.1) em (2.1.5), segue que:

$$\nabla (\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = -\mu \frac{\partial}{\partial t} \left(\epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \quad (2.1.6)$$

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \nabla (\nabla \cdot \vec{E}). \quad (2.1.7)$$

Porém, usando a equação (2.1.3) e considerando o meio homogêneo, ou seja, ϵ e μ não possuem dependência espacial, temos:

$$\nabla \cdot (\vec{D}) = \nabla \cdot (\epsilon \vec{E}) = \nabla \cdot \vec{E} = 0. \quad (2.1.8)$$

Portanto,

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0. \quad (2.1.9)$$

Supondo que o campo elétrico possui uma dependência temporal da forma

$$\vec{E}(x, y, z) = \Re[\vec{E}(x, y, z)e^{i\omega t}] \quad (2.1.10)$$

a equação (2.1.9) torna-se:

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2(\vec{r}) \vec{E} = 0 \quad (2.1.11)$$

em que $k^2(\vec{r}) = \omega^2 \mu \epsilon(\vec{r})$ pode depender da coordenada radial se tivermos um meio tipo lente, mas sendo o meio homogêneo $k(\vec{r}) = k$ é uma constante. Esta é a equação de onda a partir da qual podemos obter uma expressão para o campo elétrico, e então determinar os parâmetros do feixe gaussiano.

Entretanto, o caso em que estamos considerando é a propagação de um feixe laser. Então, o fluxo de energia se dá predominantemente em uma direção, por exemplo no eixo z . Desse modo, podemos restringir nossa solução a uma componente transversal do campo elétrico e sua dependência pode ser escrita como $r = \sqrt{x^2 + y^2}$, de forma que podemos substituir o Laplaciano (∇^2) por

$$\nabla^2 = \nabla_t^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (2.1.12)$$

Com essas considerações, o campo elétrico pode ser escrito como:

$$E = \psi(r, z)e^{-ikz}. \quad (2.1.13)$$

Substituindo essa equação (2.1.13) em (2.1.11), fazendo uso do Laplaciano na forma (2.1.12), obtemos

$$\nabla_t^2 \psi + \psi'' - 2ik\psi' = 0 \quad (2.1.14)$$

onde usamos a notação $\psi' = \partial\psi/\partial z$. Uma vez que limitamos nossa solução a uma componente transversal de \vec{E} devido às nossas suposições, a variação de ψ com relação a z é pequena o suficiente de modo que $k\psi' \gg \psi'' \ll k^2\psi$, assim podemos desprezar o termo ψ'' , e a equação (2.1.14) pode ser reescrita como

$$\nabla_t^2\psi - 2ik\psi' = 0. \quad (2.1.15)$$

Para encontrarmos o campo elétrico precisamos, primeiro, determinar a função $\psi(r, z)$. Para fazer isto, vamos supor que $\psi(r, z)$ tem a forma

$$\psi(r, z) = \exp\left\{-i\left[P(z) + \frac{1}{2}Q(z)r^2\right]\right\}, \quad (2.1.16)$$

que, substituindo (2.1.16) em (2.1.15) e usando o Laplaciano em coordenadas cilíndricas (2.1.12), nos conduz a

$$-Q^2r^2 - 2iQ - kr^2Q' - 2kP' = 0, \quad (2.1.17)$$

$$r^2(-Q^2 - kQ') + (-2iQ - 2kP') = 0, \quad (2.1.18)$$

onde as derivadas de P e Q são relativas a z . Uma vez que esta equação é válida para qualquer valor de r , os coeficientes das diferentes potências de r devem ser iguais a zero, assim

$$Q^2 + kQ' = 0, \quad (2.1.19)$$

$$P' = \frac{-iQ}{k}. \quad (2.1.20)$$

Desse modo, a equação de onda (2.1.11) se reduz às equações (2.1.19) e (2.1.20), pois encontrando $Q(z)$ e $P(z)$ conseguimos determinar o campo elétrico do feixe gaussiano.

Como a equação (2.1.19) é uma equação diferencial ordinária (EDO) não linear de primeira ordem, para resolvê-la vamos introduzir uma nova função $s(z)$ de forma que possamos escrever $Q(z)$ como

$$Q = k \frac{s'}{s}. \quad (2.1.21)$$

Combinando as equações (2.1.21) e (2.1.19), obtemos diretamente que

$$s'' = 0. \quad (2.1.22)$$

Então, integrando s'' , temos

$$s' = a \quad s = az + b. \quad (2.1.23)$$

Retornando à expressão (2.1.21), esta torna-se

$$Q(z) = k \frac{a}{az + b} \quad (2.1.24)$$

em que a e b são constantes arbitrárias.

Por conveniência, vamos definir um novo parâmetro $q(z)$ como

$$q(z) = \frac{k}{Q(z)} = \frac{2\pi n}{\lambda Q(z)} \quad (2.1.25)$$

onde usamos a relação $k = \frac{2\pi n}{\lambda}$, sendo n o índice de refração do meio e λ o comprimento de onda. A introdução deste parâmetro é conveniente pois, como podemos observar, ele está relacionado ao termo $Q(z)$ presente na expressão do campo elétrico, de forma que a partir dele pode-se obter informações sobre o feixe gaussiano mesmo quando este se propaga em sistemas mais complexos, por exemplo, um meio onde estão inseridos elementos ópticos, tais como, lentes, espelhos e outros.

Sendo assim, vamos reescrever (2.1.24) na forma

$$q(z) = z + q_0 \quad (2.1.26)$$

onde $q_0 = \frac{b}{a}$ é uma constante resultante da integração de s'' . Além disso, de (2.1.26) e (2.1.25) podemos escrever $Q(z)$ como

$$Q(z) = \frac{k}{z + q_0}. \quad (2.1.27)$$

Uma vez que determinamos $Q(z)$, podemos encontrar $P(z)$ através da relação (2.1.20)

$$P' = \frac{-iQ}{k} = -\frac{i}{q} = -\frac{i}{z + q_0}. \quad (2.1.28)$$

Integrando (2.1.28), chegamos em

$$P(z) = -i \ln \left(1 + \frac{z}{q_0} \right) \quad (2.1.29)$$

sendo a constante de integração escolhida como zero.

Podemos agora substituir os resultados (2.1.29) e (2.1.27), na equação (2.1.16) para encontrar a função ψ . Desta forma:

$$\psi(r, z) = \exp \left\{ -i \left[-i \ln \left(1 + \frac{z}{q_0} \right) + \frac{k}{2(q_0 + z)} r^2 \right] \right\}. \quad (2.1.30)$$

Agora, precisamos escrever a nossa constante de integração q_0 como um número imaginário puro, da forma:

$$q_0 = iz_c. \quad (2.1.31)$$

Esta consideração é necessária porque é a única maneira de obtermos uma solução cujo campo elétrico esteja confinado em torno do eixo z, caso contrário o campo elétrico aumentaria exponencialmente até ao infinito e essa solução não nos interessa.

Vamos considerar cada termo da exponencial (2.1.30) separadamente. Substituindo $q_0 = iz_c$ no logaritmo natural do primeiro termo, temos

$$\ln \left(1 + \frac{z}{q_0} \right) = \ln \left(1 - i \frac{z}{z_c} \right). \quad (2.1.32)$$

Usando a relação $\ln(a + ib) = \ln \sqrt{a^2 + b^2} + i \tan^{-1} \left(\frac{b}{a} \right)$, sendo $a = 1$ e $b = -\frac{z}{z_c}$

$$\ln \left(1 + \frac{z}{q_0} \right) = \ln \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_c^2}} + i \tan^{-1} \left(-\frac{z}{z_c} \right). \quad (2.1.33)$$

Assim, o primeiro termo torna-se:

$$\exp \left\{ -\ln \left(1 + \frac{z}{q_0} \right) \right\} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{z^2}{z_c^2}}} \exp \left\{ i \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_c} \right) \right\}. \quad (2.1.34)$$

Agora, tomando os segundo termo de (2.1.30), substituindo $q_0 = iz_c$ e separando a parte real da imaginária, temos

$$\exp \left\{ \frac{-ik}{2(q_0 + z)} r^2 \right\} = \exp \left\{ \frac{-ik}{2(iz_c + z)} r^2 \right\} = \exp \left\{ \frac{-ikr^2(z - iz_c)}{2(z + iz_c)(z - iz_c)} \right\} \quad (2.1.35)$$

$$\exp \left\{ \frac{-ikr^2}{2(q_0 + z)} \right\} = \exp \left\{ \frac{-r^2}{\omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right]} - \frac{ikr^2}{2z \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right]} \right\} \quad (2.1.36)$$

onde fizemos $\omega_0^2 = \frac{2z_c}{k}$ e lembrando que $k = \frac{2\pi n}{\lambda}$, obtemos

$$z_c = \frac{\pi \omega_0^2 n}{\lambda}. \quad (2.1.37)$$

Observando as equações (2.1.34) e (2.1.36), podemos definir os seguintes parâmetros:

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2 n} \right)^2 \right] = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right] \quad (2.1.38)$$

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi \omega_0^2 n}{\lambda z} \right)^2 \right] = z \left[1 + \left(\frac{z_c}{z} \right)^2 \right] \quad (2.1.39)$$

$$\eta(z) = \tan^{-1} \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2 n} \right) = \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_c} \right). \quad (2.1.40)$$

Utilizando essas definições e combinando as equações (2.1.34), (2.1.36) e (2.1.30), podemos reescrever a função $\psi(r, z)$ como

$$\psi(r, z) = \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left\{ i\eta(z) - \frac{r^2}{\omega^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} \right\} \quad (2.1.41)$$

Com este resultado, finalmente obtemos o campo elétrico. Lembrando que

$E(r, z) = \psi(r, z)e^{-ikz}$, temos portanto

$$E(r, z) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left\{ -\frac{r^2}{\omega^2(z)} - i \left[kz - \eta(z) + \frac{kr^2}{2R(z)} \right] \right\}. \quad (2.1.42)$$

Esta é a equação do campo elétrico para o feixe gaussiano no modo fundamental TEM_{00} , uma vez que excluímos as soluções mais complicadas da equação de onda (2.1.11), considerando apenas a dependência transversal dada por $r = \sqrt{x^2 + y^2}$.

O significado físico de $q(z)$ pode ser extraído de (2.1.16), expandindo o termo que envolve r^2 e sabendo que $q(z) = \frac{k}{Q(z)}$, o que nos conduz a

$$\psi \propto \exp \left\{ -i \frac{1}{2} \frac{k}{q(z)} r^2 \right\}. \quad (2.1.43)$$

Comparando (2.1.43) com (2.1.41), vemos que

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - i \frac{\lambda}{\pi n \omega^2(z)}. \quad (2.1.44)$$

Como havíamos dito anteriormente, o parâmetro $q(z)$ é extremamente importante porque está relacionado a outros parâmetros, como o raio do feixe e o raio de curvatura da frente de onda, que caracterizam completamente o feixe gaussiano, nos permitindo obtê-los com certa facilidade mesmo em sistemas mais complexos. Por isso, a equação (2.1.44) é conhecida como solução do feixe gaussiano fundamental. Agora podemos fazer uma interpretação dos parâmetros envolvidos na expressão do campo elétrico (2.1.42).

O primeiro termo da equação (2.1.42), que compreende parte real da exponencial, está relacionado à amplitude do campo elétrico, que decai exponencialmente apresentando um perfil de intensidade de forma gaussiana (ver figura(2.2)), por isso a denominação de feixe gaussiano.

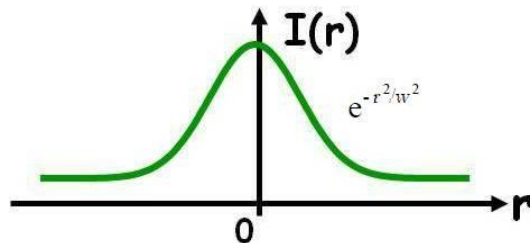


Figura 2.2: Variação da intensidade com relação a coordenada radial.

Para uma distância radial, ou seja, sobre um plano perpendicular ao eixo z, na qual

$r = \omega(z)$ o campo se reduz por um fator de $\frac{1}{e}$ em relação ao seu valor no eixo z (em $r = 0$). Desse modo, iremos nos referir a $\omega(z)$ como o raio do feixe, ou, como o termo mais utilizado, *spot* do feixe. Quando $z = 0$, $\omega(z)$ apresenta um valor mínimo dado por ω_0 , denominado de cintura do feixe. Além disso, o feixe vai se abrindo ao longo de sua propagação conforme z aumenta e a amplitude decai, de acordo com

$$\frac{\omega_0}{\omega(z)} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_c}\right)^2}}. \quad (2.1.45)$$

Então, para $z \gg z_c$, a equação (2.1.38) prediz que

$$\omega(z) \approx \omega_0 \frac{z}{z_c}. \quad (2.1.46)$$

Porém, $r = \omega(z)$ e $z_c = \frac{\pi\omega_0^2 n}{\lambda}$, logo

$$r = \frac{\lambda}{\pi\omega_0 n} z. \quad (2.1.47)$$

Esta é a equação da reta que fornece o ângulo de divergência do feixe

$$\tan\alpha = \frac{r}{z} \quad \Rightarrow \quad \tan\alpha \approx \alpha \quad \Rightarrow \quad \alpha \cong \frac{\lambda}{\pi\omega_0 n}. \quad (2.1.48)$$

O fato de existir um valor mínimo para o *spot* e o feixe se difundir (divergir) formando um ângulo α com o eixo z está relacionado ao fenômeno de difração, no qual uma onda que atravessa uma fenda circular de raio ω_0 irá se espalhar (difratar) no campo distante ($z \gg \frac{\pi\omega_0^2 n}{\lambda}$) de acordo com (2.1.48).

O segundo termo, que compreende a parte imaginária da exponencial, está relacionado à fase da onda. O parâmetro $R(z)$ corresponde ao raio de curvatura da frente de onda em uma dada posição no eixo z . Isto pode ser verificado considerando uma onda esférica emitida por um ponto radiador localizado em $z = 0$, dada por

$$E \propto \frac{1}{R} e^{-ikR} = \frac{1}{R} \exp\left\{-ik\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right\} \quad (2.1.49)$$

onde R é o raio de curvatura da frente de onda esférica.

Para $z^2 \gg x^2 + y^2$ a distinção entre uma onda parabólica e uma onda esférica não é

tão importante no nosso caso, de modo que elas apresentam raios de curvatura aproximadamente iguais. Assim

$$E \approx \frac{1}{R} \exp \left\{ -ikz - ik \frac{x^2 + y^2}{2R} \right\}. \quad (2.1.50)$$

Comparando as equações (2.1.50) e (2.1.42), podemos identificar $R(z)$ como o raio de curvatura da frente de onda gaussiana. De acordo com (2.1.39), quando $z = 0$ e $z = \infty$, o raio de curvatura é infinito ($R = \infty$). Mas quando $z = z_c$, $R(z)$ possui seu valor mínimo, $R(z) = 2z_c$.

Um outro parâmetro muito importante do feixe gaussiano é o chamado parâmetro confocal, como vimos em (2.1.37), dado por $z_c = \frac{\pi\omega_0^2 n}{\lambda}$. Como podemos notar pela equação (2.1.38), o parâmetro (ou distância) confocal é a distância a partir da cintura na qual o *spot* do feixe aumenta por um fator de $\sqrt{2}$. Ele é uma medida conveniente da convergência de um feixe gaussiano, pois nesse ponto ($z = z_c$) o raio de curvatura da frente de onda é mínimo ($R(z) = 2z_c$), e como a convergência do feixe está relacionada à sua fase, na parte complexa, por um fator proporcional a $\exp \left\{ \dots + \frac{kr^2}{2R(z)} \right\}$, temos que neste ponto a convergência do feixe é máxima.

A figura abaixo apresenta uma visualização dos principais parâmetros do feixe gaussiano discutidos acima.

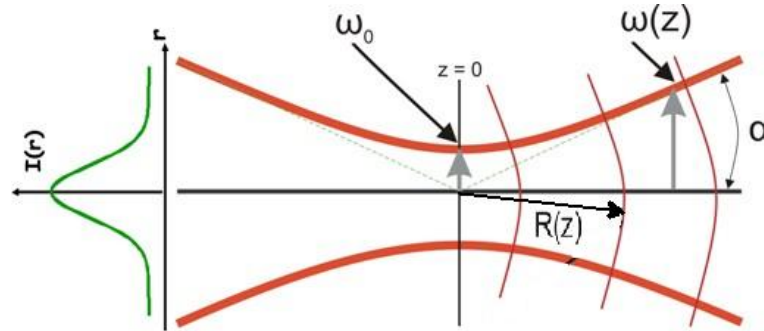


Figura 2.3: Ilustração dos parâmetros do feixe gaussiano. ω_0 é a cintura (spot mínimo); $\omega(z)$ é o spot (ou raio) do feixe em uma posição qualquer sobre eixo z ; α é o ângulo de espalhamento do feixe; $R(z)$ é o raio de curvatura das frentes de onda.

2.2 TEORIA DE LENTE TÉRMICA

2.2.1 O Modelo Parabólico para a Espectroscopia de Lente Térmica

O modelo parabólico foi o primeiro modelo teórico desenvolvido para descrever o efeito de Lente Térmica [3]. Neste modelo, o gradiente de temperatura, causado pela energia absorvida de um feixe laser gaussiano no modo TEM_{00} , e a variação do índice de refração possuem uma dependência quadrática com a distância radial na região limitada pelo raio do feixe, daí a denominação parabólico. A condução de calor é predominantemente radial e os efeitos de convecção podem ser desprezados. Com essas considerações é possível obter uma expressão para a intensidade no centro do feixe após atravessar a amostra, o que permite a análise das propriedades do material. Nessa secção vamos apresentar e discutir apenas os principais pontos dessa teoria.

A distribuição de intensidade de um feixe gaussiano no modo fundamental é dada por [14]:

$$I(r) = \frac{2P}{\pi\omega^2} \exp\left[\frac{-2r^2}{\omega^2}\right] \quad (2.2.1)$$

onde r é a distância radial a partir do eixo de propagação, P é a potência do laser e ω é o *spot* do feixe. Desse modo, o aquecimento causado pela absorção da radiação gera uma distribuição de temperatura que pode ser escrita como [13]

$$\Delta T(r, t) \approx \frac{PA}{4\pi K} \left[\ln\left(1 + \frac{2t}{t_c}\right) - \left(\frac{4t}{2t + t_c}\right) \frac{r^2}{\omega_1^2} \right] \quad (2.2.2)$$

em que P é a potência do laser; A é o coeficiente de absorção; K é a condutividade térmica; t_c é o tempo característico, ou seja, o tempo de formação da lente térmica e ω_1 é o *spot* do feixe na amostra. A figura (2.4) mostra o comportamento da distribuição de temperatura e a aproximação parabólica próxima ao eixo.

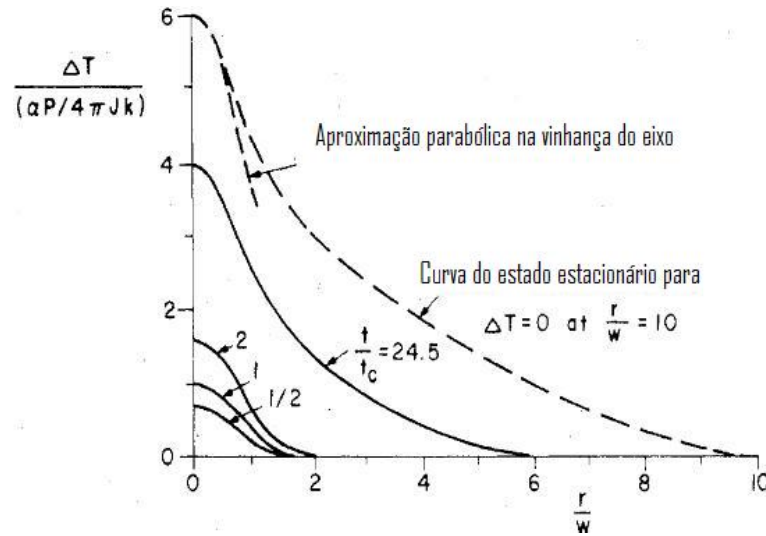


Figura 2.4: Distribuição radial da temperatura para um feixe gaussiano em um meio infinito[3].

Como podemos observar, a temperatura cai rapidamente, e para intervalos de tempo pequenos, a distribuição de temperatura é essencialmente gaussiana. A aproximação parabólica se mantém razoavelmente bem até $r = \omega_1$, sendo portanto uma boa aproximação, uma vez que 87% da energia do feixe está nessa região.

A variação do índice de refração causada pelo aumento da temperatura é dada por [13]:

$$n(r, t) = n_0 + \left(\frac{dn}{dT} \right) \Delta T(r, t), \quad (2.2.3)$$

$$n(r, t) \approx n_0 + \left(\frac{dn}{dT} \right) \frac{PA}{4\pi K} \left[\ln \left(1 + \frac{2t}{t_c} \right) - \left(\frac{4t}{2t + t_c} \right) \frac{r^2}{\omega_1^2} \right], \quad (2.2.4)$$

onde n_0 é o índice de refração da amostra no instante $t = 0$, ou seja, antes da lente ser formada.

Sendo dn/dT pequeno, o primeiro termo entre colchetes, independente de r , contribui com uma parte muito pequena para $n(r, t)$, podendo ser negligenciado. Desta forma, temos

$$n(r, t) \approx n_0 \left[1 + \delta \left(\frac{r}{\omega_1} \right)^2 \right] \quad (2.2.5)$$

sendo

$$\delta = -\frac{1}{n_0} \left(\frac{dn}{dT} \right) \frac{PA}{\pi K} \left(\frac{t}{2t + t_c} \right). \quad (2.2.6)$$

Portanto, devido a essa variação quadrática do índice de refração, a amostra passa a atuar como uma lente fina de comprimento focal dado por

$$f = -\frac{\omega_1^2}{2\delta l n_0} = \frac{\pi K \omega_1^2}{PA l \frac{dn}{dT}} \left[1 + \frac{t_c}{2t} \right] \quad (2.2.7)$$

onde l é a espessura da amostra [13].

No caso da configuração extracavidade de feixe único, sendo a amostra posicionada na distância confocal do feixe $Z_1 = Z_c = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda}$, e o detector posicionado em Z_2 sendo $Z_2 \gg Z_1$, o *spot* (ou raio) do feixe pode ser escrito na forma [15]

$$\omega_2(t) = \omega_2(0) \left\{ 1 + \frac{\theta}{1 + \frac{t_c}{2t}} + \frac{1}{2} \left[\frac{\theta}{1 + \frac{t_c}{2t}} \right]^2 \right\} \quad (2.2.8)$$

com

$$\theta = -\frac{PA l}{\lambda K} \left(\frac{dn}{dT} \right). \quad (2.2.9)$$

Portanto, da equação (2.2.1) obtemos a intensidade no centro do feixe como [8]

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 + \frac{\theta}{1 + \frac{t_c}{2t}} + \frac{1}{2} \left[\frac{\theta}{1 + \frac{t_c}{2t}} \right]^2 \right\}. \quad (2.2.10)$$

O modelo parabólico descreve muito bem o efeito de Lente Térmica qualitativamente e é uma boa aproximação para a região limitada pelo raio do feixe na amostra pois a maior parte da energia absorvida se concentra nesta área. Contudo, para regiões fora do raio do feixe, a distribuição de temperatura e a variação do índice de refração não são parabólicos, e portanto, a lente térmica formada não pode ser tratada quantitativamente como uma lente fina ideal.

2.2.2 O Modelo Aberrante para a Espectroscopia de Lente Térmica

Em 1982, S. J. Sheldon e seus colaboradores propuseram um novo modelo teórico no qual consideraram a natureza aberrante do fenômeno [16]. Nesta nova formulação,

o gradiente de temperatura e a variação do índice de refração são considerados em sua forma integral, sem aproximações, e o efeito que a variação do índice de refração causa no feixe que atravessa a amostra é apenas uma mudança de fase. Então, a teoria da difração de Fresnel pode ser utilizada para encontrar o transiente na intensidade no centro do feixe laser no campo distante. Esse modelo é mais exato quantitativamente do que o modelo parabólico.

Entretanto, o modelo aberrante de Sheldon foi obtido para uma configuração de feixe único, sendo apropriado também para uma configuração de feixe duplo no modo casado, onde os *spots* do feixe de excitação e de prova são aproximadamente iguais na amostra. O modelo aberrante para a configuração de feixe duplo descasado foi elaborado por J. Shen e seus colaboradores em 1992 [9]. Esse modelo é o mais preciso e o mais geral existente atualmente, sendo também adequado para situações de feixe duplo no modo casado e de feixe único.

Como vimos anteriormente, na configuração de feixe duplo no modo descasado são utilizados dois lasers de perfil de intensidade gaussiano no modo TEM_{00} , um de maior intensidade com a finalidade de excitar a amostra (laser de excitação) e outro menos intenso para comprovar a formação do efeito (laser de prova). O feixe de excitação, ao incidir sobre a amostra, gera um aquecimento local causado por um processo de desexcitação não radiativo das moléculas excitadas pela absorção da radiação. Esse aquecimento gera um aumento da temperatura e induz uma variação do caminho óptico. Assim, a amostra passa a se comportar como um elemento óptico tipo lente. Ao incidirmos um feixe de prova co-linear e centralizado com o feixe de excitação, suas frentes de onda irão de propagar por caminhos ópticos diferentes produzindo uma diferença de fase relativa entre elas ao longo do raio da amostra, resultando em sua (de)focalização.

A figura (2.5) representa esquematicamente a configuração no modo descasado em que a amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação. A posição da cintura do feixe de prova é escolhida como a origem do seu eixo de propagação. A amostra de espessura l localiza-se a uma distância Z_1 desse ponto e o detector está posicionado em $Z_1 + Z_2$. A cintura do feixe de prova é ω_{0p} e os raios do feixe de prova e de excitação na amostra são ω_{1p} e ω_e , respectivamente.

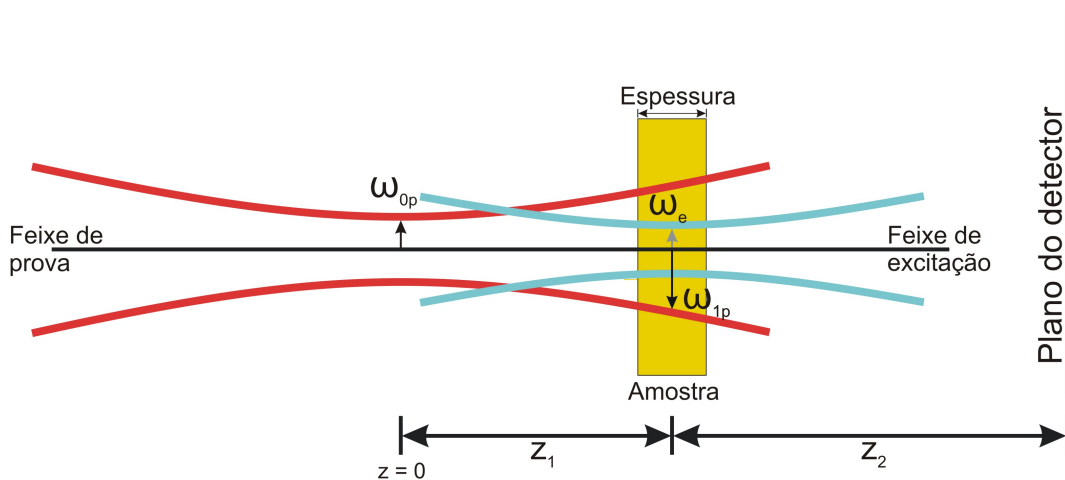


Figura 2.5: Esquema da posição geométrica dos feixes na configuração de feixe duplo no modo descasado.

Além disso, foram feitas importantes considerações:

- A espessura da amostra é pequena comparada com a menor das distâncias confocais dos dois feixes. Isso assegura que os diâmetros dos feixes permaneçam aproximadamente constantes no interior da amostra.
- As dimensões da amostra devem ser maiores do que o raio do feixe de excitação para evitar efeitos de borda.
- A potência absorvida pela amostra deve ser pequena, de modo que podemos negligenciar efeitos de convecção.
- A variação do índice de refração com a temperatura dn/dT se mantém constante durante o processo de aumento da temperatura do sistema.
- A energia absorvida pela amostra do feixe de prova deve ser desprezível comparada a do feixe de excitação, de modo que a formação da Lente térmica se deve exclusivamente ao feixe de excitação.

Considerando o processo de formação do efeito e as suposições adotadas, o modelo foi desenvolvido a partir de três passos básicos:

1. Determinar a variação de temperatura $\Delta T(r, t)$ induzida na amostra pelo laser de excitação;

2. Calcular a conseqüente variação do caminho óptico (ds/dT) e a diferença de fase sofrida pelo feixe de prova ao passar pela amostra;
3. E finalmente, estudar a propagação do feixe de prova após atravessar a lente térmica formada até ao detector, obtendo-se uma expressão para a intensidade do feixe que permite a análise das propriedades térmicas e ópticas da amostra.

2.2.2.1 O gradiente de temperatura $\Delta T(r, t)$

A intensidade do feixe de excitação gaussiano no modo TEM_{00} pode ser representada como [17]

$$I(r) = \frac{2P_e}{\pi\omega_e^2} \exp\left[\frac{-2r^2}{\omega_e^2}\right] \quad (2.2.11)$$

onde P_e é a potência do laser (W).

Ao incidir sobre a amostra, parte da energia do laser é absorvida e convertida em calor, desse modo, podemos escrever o calor gerado por unidade comprimento e por unidade de tempo entre r e $r + dr$ como

$$Q(r)dr = 2\pi AI(r)rdr \quad (2.2.12)$$

onde A é o coeficiente de absorção (cm^{-1}) da amostra.

A propagação do calor na amostra é descrita pela equação de difusão do calor, dada por [3]

$$Q(r) = c\rho\frac{\partial}{\partial t}[\Delta T(r, t)] - K\nabla^2[\Delta T(r, t)] \quad (2.2.13)$$

em que c é o calor específico ($Jg^{-1}K^{-1}$), ρ é a densidade (gcm^{-3}) e K é a condutividade térmica ($Wcm^{-1}K^{-1}$).

As condições de contorno de nosso problema podem ser escritas como:

- $\Delta T(r, 0) = 0$, ou seja, não há variação de temperatura na amostra antes da formação da lente térmica.
- $\Delta T(\infty, t) = 0$ para $t \neq 0$, ou seja, para grandes distâncias a partir do centro do feixe o calor já foi totalmente atenuado.

A solução da equação (2.2.13) é dada por [3]

$$\Delta T(r, t) = \int_0^\infty \int_0^t Q(r') G(r, r', t') dt' dr' \quad (2.2.14)$$

sendo $G(r, r', t')$ uma função de Green dada como [18]

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4\pi K t'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right) I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \quad (2.2.15)$$

onde $D = K/\rho c$ é a difusividade térmica (cm^2/s) da amostra e I_0 é a função de Bessel modificada de ordem zero ($I_n(x) = i^{-n} J_n(ix)$).

Combinando as equações (2.2.11), (2.2.12), (2.2.14) e (2.2.15), podemos reescrever $\Delta T(r, t)$ na forma [3]

$$\Delta T(r, t) = \frac{AP_e}{\pi K \omega_e^2} \int_0^t \frac{1}{t'} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt'}\right) dt' \int_0^\infty \exp\left[-r'^2 \left(\frac{2}{\omega_e^2} + \frac{1}{4Dt'}\right)\right] I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) r' dr'. \quad (2.2.16)$$

A segunda integral de (2.2.16) pode ser resolvida usando a equação de Watson [19]

$$\int_0^\infty J_0(ar') e^{-p^2 r'^2} r' dr' = \frac{1}{2p^2} \exp\left(\frac{-a^2}{4p^2}\right), \quad (2.2.17)$$

Fazendo a substituição

$$a = \frac{ir}{2Dt'}, \quad p^2 = \left[\frac{2}{\omega_e^2} + \frac{1}{4Dt'}\right], \quad (2.2.18)$$

a equação (2.2.16), que descreve a distribuição de temperatura na amostra, torna-se:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A}{\pi \rho c \omega_e^2} \int_0^t \frac{1}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \exp\left(-\frac{\frac{2r^2}{\omega_e^2}}{1 + \frac{2t'}{t_c}}\right) dt' \quad (2.2.19)$$

onde

$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D}. \quad (2.2.20)$$

A constante t_c é chamada de tempo térmico característico, que é o tempo de formação da lente térmica.

A equação (2.2.19) foi obtida a partir da suposição que toda energia absorvida foi convertida em calor. Se além do aquecimento ocorrer fluorescência, deve-se introduzir na equação (2.2.19) o fator

$$\varphi = 1 - \frac{\Phi_f \lambda_e}{\langle \lambda \rangle}, \quad (2.2.21)$$

em que Φ_f é a eficiência quântica fluorescente, $\langle \lambda \rangle$ é o comprimento de onda médio da emissão fluorescente e λ_e é o comprimento de onda do laser de excitação[9]. Desse modo, temos:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A}{\pi \rho c \omega_e^2} \left(1 - \frac{\Phi_f \lambda_e}{\langle \lambda \rangle} \right) \int_0^t \frac{1}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c} \right)} \exp \left(-\frac{2r^2}{\omega_e^2 \left(1 + \frac{2t'}{t_c} \right)} \right) dt'. \quad (2.2.22)$$

2.2.2.2 A variação do caminho óptico e a diferença de fase do feixe de prova

Conforme visto anteriormente, o caminho óptico do feixe de prova está relacionado ao índice de refração e à espessura da amostra por [20]

$$s(T) = n(T)l(T) \quad (2.2.23)$$

onde $n(T)$ é o índice de refração e $l(T)$ é a espessura. Desse modo, sua variação com a temperatura dependerá também da variação desse dois fatores.

O aumento da temperatura introduz uma dependência no índice de refração dada por [9]

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) \quad (2.2.24)$$

e também causa a dilatação térmica da amostra alterando sua espessura, como mostra a figura abaixo.

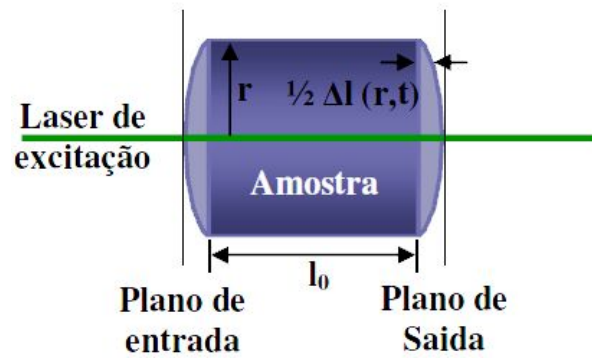


Figura 2.6: Diagrama esquemático da variação do caminho óptico depois da absorção da energia do feixe de excitação.

Sendo assim, após a absorção da energia do feixe de excitação, ou seja, após a formação da lente, a variação no comprimento do caminho óptico entre os planos de entrada e de saída, com relação ao eixo, é

$$\Delta s(r, t) = n(r, t)l(r, t) + [\Delta l(0, t) - \Delta l(r, t)] - n(0, t)l(0, t) \quad (2.2.25)$$

onde $\Delta l(0, t) - \Delta l(r, t)$ é o comprimento do caminho óptico através do ar em (r, t) , sendo

$$\Delta l(r, t) = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} \Delta T(r, t). \quad (2.2.26)$$

Expandindo $\Delta s(r, t)$ em série de Taylor, obtemos

$$\Delta s(r, t) = l_0 \left[\frac{(n_0 - 1)}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \right] [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)], \quad (2.2.27)$$

onde l_0 e n_0 são a espessura e o índice de refração da amostra a temperatura inicial T_0 , respectivamente. Portanto, a variação do caminho óptico com a temperatura será

$$\frac{ds}{dT} = \left[\frac{(n_0 - 1)}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \right]. \quad (2.2.28)$$

O primeiro termo da expressão (2.2.28) representa a alteração na espessura da amostra devido à dilatação térmica e o segundo termo a variação do índice de refração com a temperatura. No caso de amostras líquidas e gasosas, elas são analisadas em recipientes

que não absorvem a radiação incidente, portanto sua espessura permanece constante. Desse modo, $\partial l/\partial T = 0$ e então teremos.

$$\frac{ds}{dT} = \frac{dn}{dT}. \quad (2.2.29)$$

Ao atravessar a lente térmica formada, a variação do caminho óptico com a temperatura irá causar uma leve distorção das frentes de onda do feixe. Essa distorção pode ser considerada como uma diferença de fase associada a $\Delta s(r, t)$ como [20]

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda_p} \Delta s(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} l_0 \frac{ds}{dT} [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad (2.2.30)$$

onde λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova.

Substituindo (2.2.22) em (2.2.30), Φ pode ser reescrito como

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)} \left[1 - \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_e^2 \left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)}\right) \right] dt' \quad (2.2.31)$$

em que

$$\theta = -\frac{P_e A l_0}{K \lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT} \quad (2.2.32)$$

é aproximadamente a diferença de fase do feixe de prova entre $r = 0$ e $r = \sqrt{2}\omega_e$, sendo φ dado por (2.2.21).

2.2.2.3 A propagação do feixe de prova até o detector

Na secção (2.1) obtemos uma expressão para o campo elétrico de um feixe gaussiano se propagando em um meio homogêneo, dada por

$$E(r, z) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left\{ -\frac{r^2}{\omega^2(z)} - i \left[kz - \eta(z) + \frac{kr^2}{2R(z)} \right] \right\} \quad (2.2.33)$$

e a partir dela podemos encontrar o campo elétrico do feixe de prova imediatamente antes da amostra.

A potência do laser de prova é dada por:

$$P_p = \int_0^\infty I(r) dA = \int_0^\infty I(r) 2\pi r dr, \quad (2.2.34)$$

$$P_p = \frac{I(0) \omega_0^2 \pi}{2}. \quad (2.2.35)$$

Dessa forma, temos que

$$I(0) = \frac{2P_p}{\pi \omega_0^2}. \quad (2.2.36)$$

Sendo $I(0) = |E(0)|^2$, obtemos que

$$E_0 = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi \omega_0^2}}. \quad (2.2.37)$$

Portanto, a equação (2.2.33) torna-se

$$E(r, z) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega(z)} \exp \left\{ -\frac{r^2}{\omega^2(z)} - i \left[kz - \eta(z) + \frac{kr^2}{2R(z)} \right] \right\}. \quad (2.2.38)$$

Escolhendo a fase $\eta(z)$ igual a zero e lembrando que $k = \frac{2\pi n}{\lambda}$, sendo que para o ar $n \approx 1$, podemos expressar a amplitude complexa do campo elétrico como

$$U_p(r, Z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left[-i \frac{\pi}{\lambda_p} \left(2Z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}} \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right] \quad (2.2.39)$$

onde P_p , R_{1p} e ω_{1p} são a potência do laser de prova, o raio de curvatura da frente de onda e o raio do feixe em Z_1 , respectivamente.

Ao atravessar a lente térmica, o feixe sofre uma mudança de fase Φ que pode ser analisada como uma fase adicional. Desse modo, o campo elétrico imediatamente após a amostra é dado por [9]:

$$U_p(r, Z_1) = B \exp \left[-i \left(\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right] \quad (2.2.40)$$

onde

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda_p} Z_1\right). \quad (2.2.41)$$

Em seguida, o feixe percorre uma longa distância até ao plano do detector, que está acoplado a um filtro espacial de modo que somente a parte central do feixe é considerada. Usando a teoria da difração de Fresnel podemos escrever a amplitude do campo elétrico, em coordenadas cilíndricas, como [17]:

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = i\frac{2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right) \int_0^\infty U_p(r, Z_1) \exp\left(-i\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{Z_2}\right) r dr, \quad (2.2.42)$$

sendo que $Z_1 + Z_2$ é a distância entre a cintura do feixe de prova e o detector. Substituindo (2.2.40) em (2.2.42) e fazendo a seguinte mudança de variáveis

$$g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}}\right)^2 \quad (2.2.43)$$

e

$$C = B \frac{i\pi\omega_{1p}^2}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right), \quad (2.2.44)$$

obtemos

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty \exp\left\{-g - i\left[\frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{Z_2}\right) g + \Phi\right]\right\} dg. \quad (2.2.45)$$

Uma vez que o feixe de prova é gaussiano, temos, das equações (2.1.38), (2.1.39) e (2.1.37), que

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c}\right)^2\right] \quad (2.2.46)$$

e também

$$R_{1p} = \frac{(Z_1^2 + Z_c^2)}{Z_1} \quad (2.2.47)$$

com

$$Z_c = \frac{\pi\omega_{0p}^2}{\lambda_p} \quad (2.2.48)$$

sendo Z_c o parâmetro confocal do feixe.

Substituindo as equações (2.2.46) e (2.2.47), no primeiro termo entre colchetes da equação (2.2.45), temos:

$$\frac{\pi\omega_{1p}^2}{\lambda_p} \left(\frac{1}{R_{1P}} + \frac{1}{Z_2} \right) = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] = V' + \frac{Z_c}{Z_2} (V'^2 + 1) = V \quad (2.2.49)$$

onde

$$V' = \frac{Z_1}{Z_c}. \quad (2.2.50)$$

Porém, a distância da amostra ao detector (Z_2) é muito maior do que a distância confocal Z_c , de modo que $Z_2 \gg Z_c$, então $V \approx V'$. Portanto, combinando (2.2.49) com (2.2.45), podemos reescrevê-la da seguinte maneira

$$U_p(r, z_1 + z_2, t) = C \int_0^\infty \exp[-(1 + iV)g] e^{-i\Phi} dg. \quad (2.2.51)$$

Como Φ é muito pequeno, $\Phi \ll 1$, podemos fazer a seguinte aproximação:

$$\exp(-i\Phi) \approx 1 - i\Phi. \quad (2.2.52)$$

Portanto, a equação (2.2.51) torna-se

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty (1 - i\Phi) \exp[-(1 + iV)g] dg. \quad (2.2.53)$$

Definindo um novo parâmetro como

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2, \quad (2.2.54)$$

o qual representa o grau de descasamento entre os feixes de prova e de excitação, e levando (2.2.43) em (2.2.31), encontramos Φ na forma

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(\frac{-2mg}{1 + 2t'/t_c}\right) \right] dt'. \quad (2.2.55)$$

Substituindo a equação (2.2.55) em (2.2.53), integrando primeiro em relação a g e em seguida em t' , obtém-se uma expressão para $U_p(r, Z_1 + Z_2, t)$ da qual pode-se calcular a intensidade no centro do feixe de prova que chega ao detector. Sendo a intensidade igual a

$$I(t) = |U_p(r, Z_1 + Z_2, t)|^2, \quad (2.2.56)$$

tem-se que

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{\frac{[(1+2m)^2 + V^2]t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{\left[\frac{1+2m}{1+\frac{2t}{t_c}} \right]^2 + V^2}{(1+2m)^2 + V^2} \right) \right]^2 \right\}, \quad (2.2.57)$$

onde

$$I(0) = \left| \frac{C}{1 + iV} \right|^2 \quad (2.2.58)$$

é o valor de $I(t)$ quando $t = 0$ ou $\theta = 0$.

O modelo teórico aberrante para a configuração descasada é a formulação mais exata e a mais abrangente de Lente Térmica, de modo que se fizermos $m = 1$, ou seja, para situações de feixe duplo no modo casado ou de feixe único, a equação (2.2.57) assume a mesma forma do que os resultados obtidos por Sheldon [16]. No entanto, a equação (2.2.57) se ajusta melhor aos resultados experimentais se considerarmos apenas o primeiro termo, e de fato podemos fazer essa aproximação. Isto pode ser demonstrado realizando a expansão (2.2.52) até ao termo de quarta ordem e comparando o ajuste da nova expressão de $I(t)$ encontrada com o da equação (2.2.57) sem o segundo termo [9].

Com essas considerações, a equação (2.2.57) torna-se:

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \left(\frac{t_c}{2t}\right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \right\}. \quad (2.2.59)$$

A equação (2.2.59) descreve a intensidade do feixe de prova e caracteriza o sinal de lente térmica que chega ao detector. Os parâmetros m e V dependem da geometria da montagem e portanto possuem valores fixos. Com o ajuste teórico dos dados experimentais obtemos os valores de θ e t_c , o que nos permite avaliar as propriedades térmicas e ópticas da amostra, uma vez que θ possui dependência com a condutividade térmica (K), com o coeficiente de absorção óptica (A), e com a variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT); e t_c depende da difusividade térmica (D). A figura abaixo mostra o sinal de lente térmica de uma amostra de vidro composta de SiO_2 (55%), Na_2O (25%), CaO (11%), Al_2O_3 (1%), MgO (8%) (porcentagem em mol), denominada de SiNaCa, com o ajuste teórico dado pela equação (2.2.59).

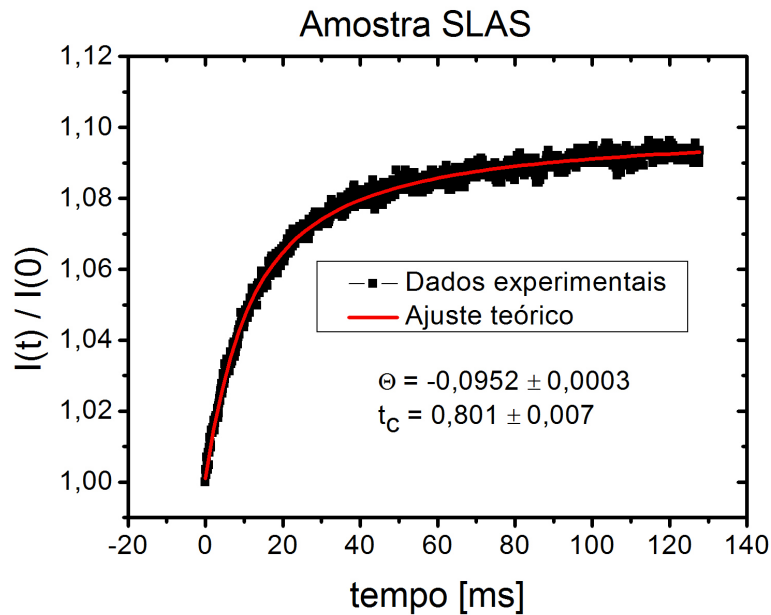


Figura 2.7: Ajuste teórico do sinal de lente térmica obtido para uma amostra de vidro *SLAS*.

3 ASPECTOS EXPERIMENTAIS

3.1 MONTAGEM EXPERIMENTAL DA TÉCNICA DELENTE TÉRMICA

Neste trabalho adotamos a configuração de feixe duplo no modo descasado por esta apresentar uma maior sensibilidade. A figura (3.1) esquematiza a montagem realizada com a qual obtemos nossos resultados.

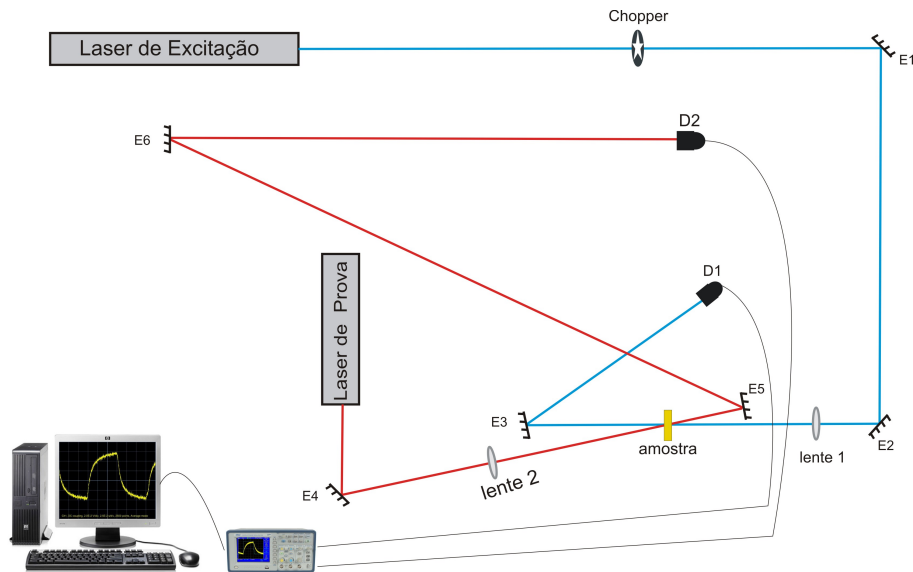


Figura 3.1: Montagem experimental da técnica de lente térmica.

Em nossa montagem utilizamos um laser de excitação de Argônio da marca Spectra-Physics, modelo BeamLok Argon 2060. Este laser pode operar em vários comprimentos de onda e sua potência de saída pode ser controlada. Em nossas medidas, trabalhamos com o comprimento de onda em $514,5nm$, sendo que, para esta linha, a potência do laser pode variar de $50mW$ a $3W$. Foi utilizado um laser de prova de He-Ne, com comprimento de onda de $632,8nm$ e $4mW$ de potência, da marca JDS Uniphase.

O feixe de excitação é conduzido a amostra refletindo-se em dois espelhos (E1) e (E2), instalados em suportes que nos permitam direcioná-lo com bastante precisão, mantendo o alinhamento do sistema. Em seguida, o feixe é focado por uma lente convergente de distância focal $f = 20cm$ acoplada a um transladador xyz, que nos permite deslocar a lente com uma precisão da ordem de micrômetros. É importante utilizar-se um suporte com uma boa precisão, como este transladador, porque o posicionamento da cintura do feixe de excitação na amostra e a centralização dos dois feixes são obtidos ajustando-se esta lente. Após atravessar a amostra, o feixe é novamente refletido e incide no detector (D1).

O feixe de prova por sua vez, também é refletido por um espelho (E3) e focalizado por uma lente convergente de foco $f = 20cm$, de modo que os raios dos dois feixes são diferentes na amostra. Ao atravessá-la, o feixe percorre um longo caminho óptico, e então, chega ao detector (D2).

A amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação e a uma distância de $Z_1 = \sqrt{3}Z_c$ da cintura do feixe de prova, onde Z_c é a distância confocal deste feixe. Os feixes estão alinhados em um mesmo plano e o ângulo entre eles é menor do que $1,5^\circ$. O tempo de exposição da amostra ao laser de excitação é controlado por um chopper, que é um dispositivo composto por um disco com várias pás que podem girar com uma frequência entre $3Hz$ e $20KHz$, bloqueando e liberando a passagem do feixe laser. A frequência do chopper é determinada de acordo com o tempo térmico característico de cada amostra.

Os detectores de fotodiodos apresentam resposta linear para a variação da intensidade do laser da ordem de nanosegundos. Os dois detectores são conectados a um osciloscópio, onde verifica-se o aparecimento do sinal, sendo que o detector D1 capta a radiação modulada do laser de excitação e aciona o osciloscópio para a aquisição de dados a partir do início da formação da lente térmica. Uma íris foi posicionada na frente do detector D2 fazendo com que somente a intensidade no centro do feixe de prova fosse monitorada. O sinal coletado pelo osciloscópio é então enviado a um computador onde os dados obtidos são analisados.

3.2 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DO SISTEMA

A equação (2.2.59) que descreve o efeito de Lente Térmica está diretamente relacionada aos parâmetros geométricos do sistema, como o grau de descasamento dos feixes dado por $m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_e}\right)^2$ e o parâmetro $V = \frac{Z_1}{Z_c}$, que determina a posição da amostra onde o sinal obtido é máximo. Além disso, propriedades térmicas da amostra como a difusividade térmica $D = \frac{\omega_e^2}{4t_c}$, e conseqüentemente outras que obtemos indiretamente, também dependem destes parâmetros. Desse modo, é necessário realizarmos uma medida precisa dessas grandezas que dependem unicamente de nossa montagem.

Para medir a cintura dos feixes lasers utilizamos duas técnicas: a do perfilômetro e a do *pin-hole*. Devido a sua praticidade e sua precisão, adotamos como valor final as medidas fornecidas pela técnica do perfilômetro (apêndice A). Porém, a técnica do *pin-*

hole, além de fornecer bons resultados, pode ser mais conveniente quando lidamos com lasers de alta potência pois a câmera CCD do perfilômetro é bem mais frágil do que o detector utilizado na técnica do *pin-hole* (apêndice B).

3.2.1 Medida da Cintura do Feixe de Excitação

Como podemos observar, a cintura do feixe de excitação está relacionada a difusividade térmica pela equação (2.2.20) e ao parâmetro m por (2.2.54), sendo fundamental conhecermos seu valor exato para obtermos um bom ajuste teórico dos dados experimentais e extrairmos resultados confiáveis a partir deste.

O perfilômetro (apêndice A) consiste basicamente de uma câmera CCD que nos permite obter informações sobre o feixe, sendo possível até mesmo sua visualização. Uma vez que o feixe incide sobre a câmera, o aparelho mede sua intensidade e exibe seu perfil de distribuição. Em nosso caso, como o feixe é gaussiano, o software do equipamento ajusta uma curva gaussiana a esse perfil de distribuição e nos fornece os parâmetros desejados.

Para calcularmos a cintura de um feixe laser, variamos a posição do perfilômetro ao longo de sua direção de propagação medindo em cada ponto o valor de seu raio (ou *spot*). Com os resultados obtidos fazemos um gráfico do raio em relação à posição no eixo z , e então, calculamos o valor do raio mínimo, que como vimos anteriormente denomina-se de cintura do feixe.

Como sabemos, a variação do raio do feixe sobre seu eixo de propagação é dada por:

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right] \quad (3.2.1)$$

que, escrita de outra maneira torna-se

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 + \left(\frac{\omega_0}{z_c} \right)^2 z^2. \quad (3.2.2)$$

Comparando (3.2.2) à equação de uma parábola

$$y = A + Bz + Cz^2 \quad (3.2.3)$$

vemos que $A = \omega_0^2$, $B = 0$ e $C = \left(\frac{\omega_0}{z_c} \right)^2$. Podemos notar também que $z_c = \sqrt{\frac{A}{C}}$.

Inicialmente, adotamos como a origem do eixo de propagação a lente que focaliza o

feixe de excitação. Desse modo, variando a posição do perfilômetro em relação à lente anotamos a largura a meia altura ($\Gamma_{50\%}$) da gaussiana ajustada, dada em micrômetros, pois o programa não fornece diretamente o valor do raio do feixe. Mas como uma curva gaussiana obedece a equação

$$I(z) = A \exp \left\{ -z^2/2\omega^2 \right\} \quad (3.2.4)$$

sabemos que é válida a relação $\Gamma_{50\%} \cong 2,3548\omega$, e então convertemos os valores de $\Gamma_{50\%}$ em valores de ω fazendo

$$\left(\frac{\Gamma_{50\%} \times 10^{-4}}{2,3548} \right)^2 \times 10^4, \quad (3.2.5)$$

onde $col(B)$ é a coluna dos valores médios de $\Gamma_{50\%}$. O termo 10^{-4} passa as unidades de micrômetros para centímetros. A divisão por 2,3548 transforma os valores de $\Gamma_{50\%}$ em valores de ω , que é então elevado ao quadrado. E a multiplicação por 10^4 é para melhorar o aspecto do gráfico. Com os dados convertidos, obtemos um gráfico como mostrado na figura (3.2).

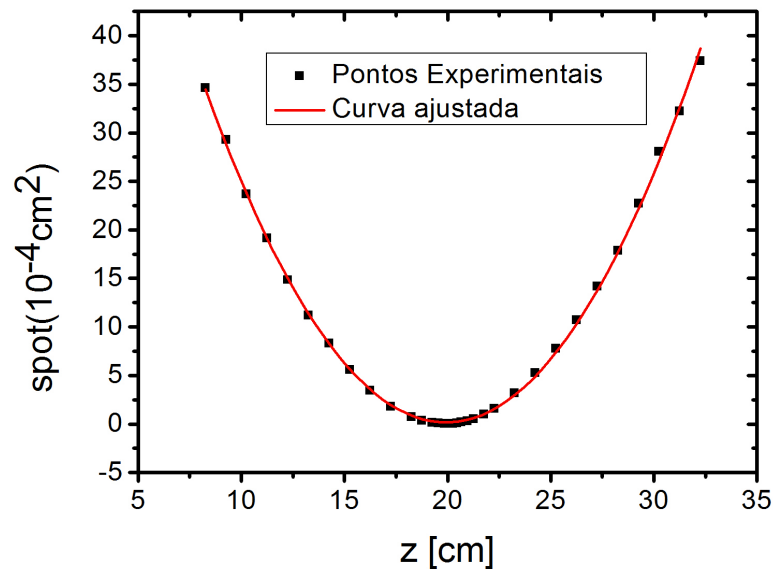


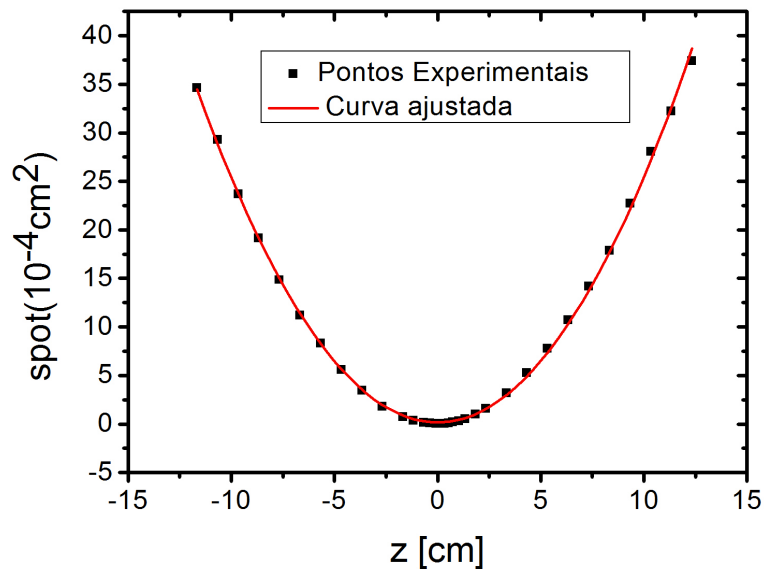
Figura 3.2: Gráfico do *spot* do feixe ao quadrado em função da distância pelo método do perfilômetro, tomando como a origem do eixo de coordenadas a posição da lente que focaliza o feixe.

Com o ajuste dessa curva, obtemos os seguintes parâmetros (tabela 1):

Tabela 1: Valores dos coeficientes A , B e C para a parábola ajustada.

Parâmetros	Valor
A	$(100,4 \pm 0,5)cm^2$
B	$(-10,06 \pm 0,06)cm$
C	$0,253 \pm 0,001$

A cintura localiza-se no ponto de mínimo da parábola, dado por $z_{min} = -\frac{B}{2C}$, assim $z_{min} = (19,89 \pm 0,03)cm$. Porém, como vimos na teoria de propagação do feixe gaussiano, a posição da cintura é definida como a origem do eixo de propagação. Sendo assim, vamos deslocar a origem do eixo para o ponto onde se localiza a cintura fazendo $(z - z_{min})$. Dessa forma, obtemos o gráfico da figura (3.3).

**Figura 3.3:** Gráfico do $spot$ do feixe ao quadrado em função da distância pelo método do perfilômetro, tomando como a origem do eixo de coordenadas a posição da cintura.

Ajustando novamente essa curva, encontramos os seguintes parâmetros (tabela 2):

Tabela 2: Valores dos coeficientes A , B e C para a parábola ajustada.

Parâmetros	Valor
A	$(0,16 \pm 0,08)cm^2$
B	$(0,002 \pm 0,001)cm$
C	$0,253 \pm 0,001$

Com estes novos valores, encontramos o parâmetro confocal dado por $z_c = \sqrt{\frac{A}{C}}$ como $z_c = (0,81 \pm 0,01) cm$ e através da relação $\omega_p = \sqrt{\frac{\lambda z_c}{\pi n}}$, obtemos $\omega_p = (36,4 \pm 0,4) \mu m$. A tabela (3) apresenta os valores obtidos dos principais parâmetros do feixe de excitação:

Tabela 3: Valores dos parâmetros encontrados para o feixe de excitação.

Parâmetros	Valor
z_{min_e}	$(19,89 \pm 0,03) cm$
z_{c_e}	$(0,81 \pm 0,01) cm$
ω_e	$(36,4 \pm 0,4) \mu m$

3.2.2 Medida da Cintura do Feixe de Prova

A cintura do feixe de prova também está relacionada ao parâmetro m dado pela equação (2.2.54), pois para determinar o raio do feixe na amostra (ω_{1p}) precisamos conhecer sua cintura (ω_{0p}). Além disso, determinar sua localização exata é muito importante porque além de ser definida como a origem do eixo de propagação do feixe de prova, a amostra é posicionada a uma distância Z_1 a partir dela, local onde a sensibilidade do experimento é maximizada.

Realizando um procedimento análogo ao descrito acima, encontramos os seguintes valores para os parâmetros do feixe de prova (tabela 4)

Tabela 4: Valores do parâmetros encontrados para o feixe de prova.

Parâmetros	Valor
z_{min_p}	$(23,5 \pm 0,3)cm$
z_{c_p}	$(4,61 \pm 0,07)cm$
ω_{0p}	$(96,3 \pm 0,6)\mu m$

3.2.3 Determinação dos Parâmetros m e V

Conforme visto anteriormente, o parâmetro $V = \frac{Z_1}{Z_c}$ depende da distância confocal do feixe de prova e da posição da amostra em relação a sua cintura. Entretanto, Sheldon e seus colaboradores demonstraram que o efeito de lente térmica é otimizado se posicionamos a amostra a uma distância de $Z_1 = \sqrt{3}Z_c$ da cintura do feixe de prova [16]. Dessa forma, vemos que $V = \sqrt{3} \approx 1,73$, sendo uma constante que está relacionada à sensibilidade do experimento.

O parâmetro $m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_e}\right)^2$ relaciona os raios dos dois feixes na amostra, indicando portanto o grau de descasamento entre os feixes. Da equação,

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (3.2.6)$$

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 [1 + V^2] \quad (3.2.7)$$

e substituindo os valores de ω_{0p} e V , obtemos que $\omega_{1p} = 192,4\mu m$. Assim, temos que: $m = 28,0$.

A tabela (5) lista os valores dos parâmetros geométricos de nossa montagem.

Tabela 5: Parâmetros geométricos do arranjo experimental de Lente Térmica.

Comprimento de onda do feixe de excitação (λ_e)	514,5nm
Comprimento de onda do feixe de prova (λ_p)	632,8nm
Cintura do feixe de excitação (ω_e)	(36,4 ± 0,4) μm
Cintura do feixe de prova (ω_{0p})	(96,3 ± 0,6) μm
Raio do feixe de prova na amostra (ω_{1p})	(192,4 ± 0,6) μm
Distância confocal do feixe de excitação	(0,81 ± 0,01) cm
Distância confocal do feixe de prova	(4,61 ± 0,07) cm
m	28,0
V	1,73

3.3 PROCEDIMENTO DE AQUISIÇÃO DE DADOS E CALIBRAÇÃO DO SISTEMA

Uma vez que instalamos a montagem e determinamos todos os parâmetros do sistema, precisamos averiguar se os resultados por ela oferecidos são precisos e confiáveis. Isto pode ser feito realizando-se medidas com uma amostra padrão que possui suas propriedades térmicas e ópticas já conhecidas e comparando-se os resultados obtidos com os valores encontrados na literatura. Para calibrarmos nosso experimento usamos como amostra padrão um vidro telureto composto por $41,5TeO_2 - 20,4GeO_2 - 17,2Nb_2O_5 - 19,9BaO - 1,0Yb_2O_3$ (porcentagem em mol), também conhecida como Q3, cuja difusividade térmica na literatura é $D = 2,93 \times 10^{-3} cm^2/s$ [21].

O procedimento de aquisição de dados é realizado inicialmente maximizando-se a intensidade do feixe de prova que, após atravessar a amostra, incide no detector D2 através do ajuste fino do espelho E5. Fazendo isto, asseguramos que o detector está alinhado ao centro do feixe. Durante esse processo, o laser de excitação deve ser mantido bloqueado para não haver a formação da lente térmica e, conseqüentemente, uma alteração na intensidade do feixe de prova. Em seguida, deixamos o feixe de excitação incidir sobre a amostra gerando o efeito, e então, maximizamos o sinal de lente térmica ajustando cuidadosamente a lente 1 que está fixada a um transladador xyz. Ao fazermos isso, podemos garantir que o feixe de excitação está centralizado com o feixe de prova. Esse procedimento é importante para obtermos medidas confiáveis, e depois de todo esse alinhamento, nosso sistema está pronto para a aquisição de dados. O sinal é coletado por um osciloscópio (figura (3.4)) que está conectado aos detectores e a um computador, onde fazemos o tratamento dos dados obtidos.

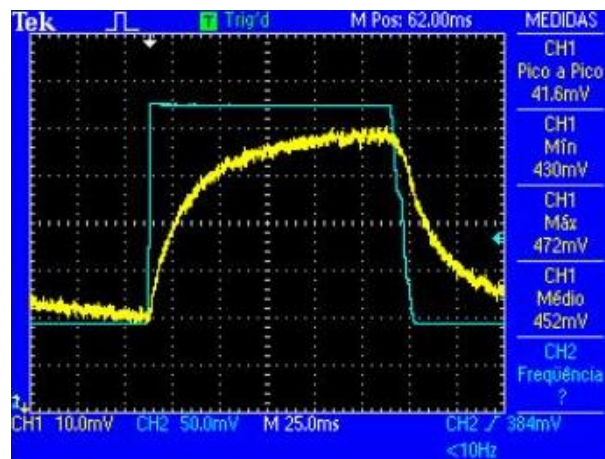


Figura 3.4: Sinal de Lente Térmica da amostra de Telureto (amostra Q3) coletado pelo osciloscópio.

Antes de realizarmos a aquisição e o tratamento dos dados, devemos verificar se o sinal está realmente dentro dos limites da formulação teórica. Como vimos no capítulo anterior, o modelo prediz uma relação linear entre θ (diferença de fase do feixe de prova entre $r = 0$ e $r = \sqrt{2}\omega_e$) e a potência do laser de excitação (P_e), dada por,

$$\theta = -\frac{P_e A l_0}{K \lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT}, \quad (3.3.1)$$

uma vez que o termo $\frac{A l_0 \varphi}{K \lambda_p} \frac{ds}{dT}$ é uma constante. Entretanto, pode acontecer que o sinal apresente um bom aspecto no osciloscópio para determinada potência do laser de excitação, mas não obedeça essa linearidade com θ . Quando isso ocorre, estamos fora do limite do modelo teórico e os resultados fornecidos são imprecisos. Em nossos experimentos selecionamos apenas os sinais que apresentavam uma intensidade de pico-a-pico entre 5% e 10%, pois neste intervalo, constatamos que a linearidade era preservada, sendo que para valores menores do que 5% os sinais eram bastante ruidosos, sendo então descartados. O controle dessa intensidade pode ser feito regulando a potência de saída do laser de excitação e também com a ajuda de filtros de intensidade externos. As figuras (3.5) e (3.6) mostram a linearidade entre θ e P_e e o sinal da amostra Q3 que utilizamos para fazer a calibração do nosso arranjo experimental.

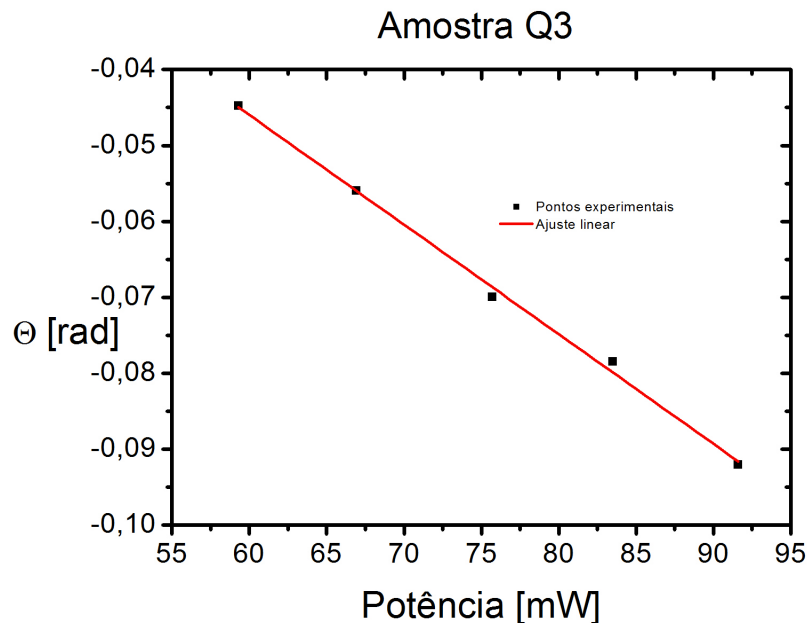


Figura 3.5: Gráfico de θ em função da potência P_e para a amostra Q3, mostrando que nossas medidas estão dentro dos limites da formulação teórica.

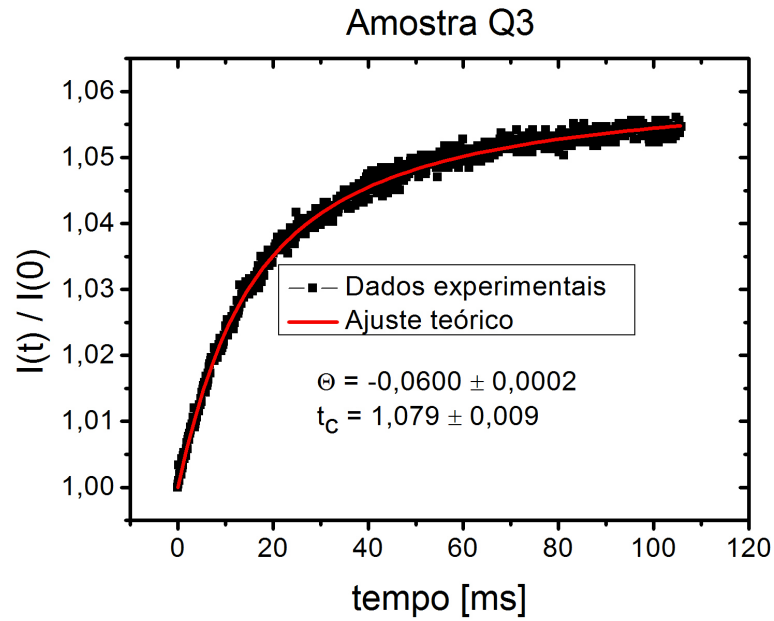


Figura 3.6: Sinal de Lente Térmica para a amostra de vidro telureto (amostra Q3) .

Por fim, fazendo o ajuste da curva, como na figura (3.6), e tomando a média de nossos resultados, obtemos um tempo característico de $t_c = (1,12 \pm 0,05) \text{ ms}$. Através da relação

$$D = \frac{\omega_e^2}{4t_c}, \quad (3.3.2)$$

obtivemos a difusividade térmica $D = (3,0 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, que é bem próximo ao valor encontrado na literatura [21]. Assim, podemos concluir que nossa montagem está corretamente instalada e os resultados por ela oferecidos são confiáveis, podendo ser utilizada para a caracterização de outros materiais.

4 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AS AMOSTRAS

4.1 VIDROS

Os vidros estão entre os materiais mais antigos conhecidos pelo homem. Desde os primórdios da civilização, mesmo sem o domínio de sua produção, aprendemos a utilizá-lo para atender nossas necessidades básicas, empregando-os como instrumento de corte e de defesa. Os chamados vidros naturais já existiam na natureza, formados pela fusão de alguns tipos de rochas, seguida de sua rápida solidificação. Este processo é o que ocorre, por exemplo, em uma erupção vulcânica, em que o magma, devido às suas condições de resfriamento, não chega a se cristalizar.

O início da produção de vidros artificiais pelo homem, assim como outros acontecimentos históricos muito antigos, é incerto, sendo atribuídos por alguns autores aos Fenícios a cerca de 8000 a.C. A produção de vidros não é uma tarefa fácil, mas ao longo do tempo os métodos de fabricação foram sendo aprimorados e cada vez mais surgiam novas aplicações para esses materiais. Assim, os vidros já se mostravam como um material muito versátil e importante no cotidiano e na economia das primeiras civilizações, sendo considerado por algumas, como os Egípcios, um material precioso [22]. A tabela (6) resume a evolução histórica das técnicas de confecção de vidros.

Tabela 6: Períodos e regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga. [22].

Período	Região	Desenvolvimento
8000 a. C.	Síria (?)	Primeira fabricação de vidros pelos Fenícios.
7000 a. C.	Egito	Fabricação dos vidros antigos.
3000 a. C.	Egito	Fabricação de peças de joalheria e vasos.
1000 a. C.	Mediterrâneo	Fabricação de grandes vasos e bolas.
669-626 a. C.	Assíria	Formulações de vidros encontradas nas tábuas da biblioteca do Rei Assurbanipal.
100	Alexandria	Fabricação de vidro incolor.
200	Babilônia e Sidon	Técnica de sopragem de vidro.
1000-1100	Alemanha, França	Técnica de obtenção de vitrais.
1200	Alemanha	Fabricação de peças de vidro plano com um dos lados coberto por uma camada de chumbo-antimônio: espelhos.
1688	França	Fabricação de espelhos com grandes superfícies.

Hoje em dia, os vidros assumiram um papel muito mais relevante do que simplesmente servir de utensílios e peças artísticas, que aliás, são indispensáveis em nossa vida. Atualmente, são uns dos principais objetos de estudo em uma área de pesquisa que busca desenvolver e caracterizar novos materiais para serem empregados na construção de diversos dispositivos. Desse modo, os vidros nos mostra mais uma vez sua grande versatilidade, encontrando em nosso mundo moderno aplicações que impulsionaram um imenso desenvolvimento tecnológico como as fibras ópticas, as vitrocerâmicas, os vidros semicondutores e os vidros utilizados como meio ativo de cavidades lasers, entre outras.

4.1.1 Estrutura dos Vidros

Devido ao seu difícil processo de formação e à sua complexa estrutura interna, a definição de vidros também é um pouco confusa. A primeira forma de obtenção de vidros foi o método de fusão/resfriamento, que consiste basicamente em fundir a mistura de seus componentes e em seguida resfriá-la rapidamente, estando este entre os principais métodos utilizados até hoje. Considerando esta técnica, as primeiras definições de vidros basearam-se no conceito de viscosidade, no qual um sólido é definido como um material rígido que não escoar quando submetido a forças moderadas. Desta forma, definiu-se vidro como "um material formado pelo resfriamento do estado líquido normal (ou fundido), o qual exibe mudanças contínuas em qualquer temperatura, tornando-se mais ou menos rígido através de um progressivo aumento da viscosidade, acompanhado da redução da temperatura do fundido" [22].

Em 1932, Zachariasen propôs um modelo que explicava a formação estrutural dos vidros no qual o seu arranjo atômico era caracterizado por uma rede tridimensional estendida que apresentava ausência de simetria e de periodicidade. Isto ocorre devido ao rápido resfriamento que causa um aumento progressivo na viscosidade do fundido, assim as moléculas perdem a capacidade de se mover mantendo-se na mesma disposição desordenada que possuíam no estado líquido. Segundo esse modelo, a ausência de um ordenamento estrutural periódico de longo alcance é o principal fator de diferenciação entre um vidro e um sólido cristalino. A figura (4.1) representa as redes bidimensionais de um cristal e de um vidro de composição geral A_2O_3 [23].

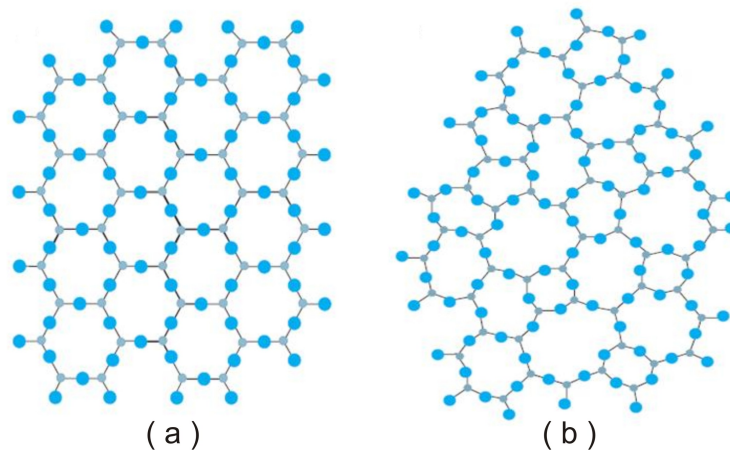


Figura 4.1: Representação bidimensional (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; (b) da rede do vidro de mesma composição, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e de periodicidade [23].

Considerando o modelo estrutural de Zachariasen e as condições em que os vidros eram obtidos na época, poderíamos fazer a seguinte definição: "vidro é um produto inorgânico fundido, baseado principalmente em sílica, o qual foi refriado para uma condição rígida sem cristalização, formando uma rede tridimensional estendida aleatória, isto é, com ausência de simetria e de periodicidade".

Entretanto, atualmente pode-se obter uma infinidade de vidros inorgânicos que não contém sílica, e também, os vidros de compostos orgânicos e metálicos já são bastante conhecidos. Além disso, vários métodos de obtenção de vidros foram desenvolvidos como o processo de deposição química de vapor, pirólise, irradiação de nêutrons, processo sol-gel, entre outros.

Junto com a evolução dos processos de confecção, surgiram várias definições na tentativa de se obter um conceito mais geral sobre os vidros. A tabela (7) mostra algumas dessas definições.

Tabela 7: Definições de vidros encontradas em livros-texto publicados na década de 90[22].

Autor	Ano	Definição
Elliott	1990	“Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exibe uma transição vítrea.”
Zarzycki	1991	“Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea.”
Doremus	1994	“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo.”
Varshneya	1994	“ Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X.”
Shelby	1997	“ Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.”

Como podemos notar, as definições frequentemente referem-se aos termos: sólidos não-cristalinos, sólidos amorfos e materiais vítreos. Porém cada expressão possui seu próprio conceito e não podem ser consideradas sinônimas, como comumente ocorre.

Segundo Gupta, os sólidos não-cristalinos podem ser subdivididos em dois grupos: os sólidos amorfos e os vidros. Os sólidos não-cristalinos são materiais que apresentam uma rede tridimensional estendida com ausência de simetria e de periodicidade translacional, sendo assim, o que diferencia um sólido amorfo de um vidro, do ponto de vista termodinâmico, é um fenômeno chamado de transição vítrea [24].

Considerando essa diferenciação, podemos reescrever nossa definição da seguinte maneira: "um vidro é um sólido não cristalino, portanto com ausência de simetria e de periodicidade translacional, que exibe o fenômeno de transição vítrea (...), podendo ser

obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico e formado através de qualquer técnica de preparação". Esta definição não faz nenhuma restrição ao processo de formação e introduz o fenômeno da transição vítrea como principal característica dos vidros.

4.1.2 Transição Vítrea

Atualmente existem diversas técnicas de produção de vidros, porém o método fusão/resfriamento é o mais prático e ainda é o mais utilizado. Nesse processo, o material fundido apresenta um arranjo molecular semelhante ao de um líquido. Contudo, de acordo com a taxa de resfriamento, seu arranjo molecular pode organizar-se em uma estrutura simétrica e periódica, fenômeno este chamado de cristalização, ou então, pode manter-se com um aspecto desordenado, como os vidros e os sólidos amorfos.

Uma vez que os cristais possuem uma estrutura molecular organizada, após o resfriamento eles podem ocupar um volume menor do que os vidros, sendo assim, podemos compreender melhor o fenômeno da transição vítrea analisando a variação do volume em relação a temperatura, como mostra a figura (4.2).

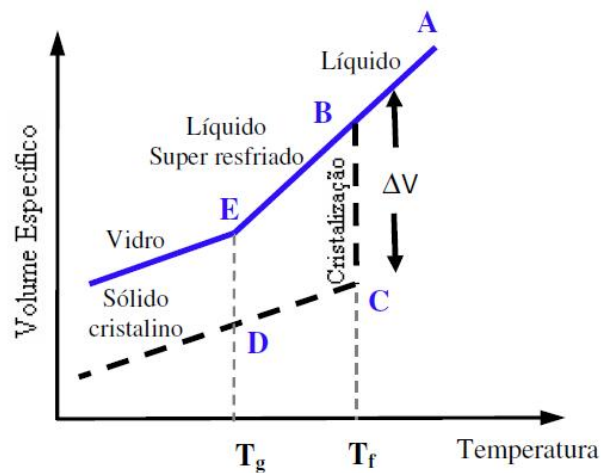


Figura 4.2: Variação do volume específico de um vidro e de um cristal em função da temperatura [25].

Um líquido, inicialmente a uma temperatura elevada, ao ser resfriado até seu ponto de fusão (T_f) sofre uma redução em seu volume, como podemos observar no segmento AB na figura (4.2). Neste ponto, se a taxa de resfriamento for relativamente baixa, pode ocorrer o processo de cristalização, causando conseqüentemente uma brusca diminuição de volume ΔV (segmento BC). Em seguida, com a diminuição da temperatura, o sólido

crystalino continua tendo seu volume reduzido (segmento CD).

Entretanto, se a taxa de resfriamento for suficientemente alta, as moléculas perdem rapidamente a capacidade de se movimentar e não conseguem formar uma estrutura organizada. Assim, o líquido entra em um estado de equilíbrio metaestável denominado de líquido super-resfriado (segmento BE), onde sua viscosidade aumenta continuamente até a temperatura T_g , chamada de temperatura de transição vítrea, e a partir desse ponto passa a existir um material rígido com um arranjo molecular sem simetria e periodicidade translacional que denominamos de vidro, pois as moléculas permaneceram fixas em suas posições por não terem tido tempo para se ordenarem. Observa-se também uma alteração na curva do volume específico com a temperatura, porém a contração do vidro se dá da mesma forma que a do cristal.

A temperatura de transição vítrea depende da taxa de resfriamento utilizada, pois um aumento mais ou menos brusco da viscosidade implica em um valor final maior ou menor de T_g , como mostra a figura 4.3. Desse modo, é mais conveniente se considerar um intervalo de temperatura T_g , chamada de transição vítrea.

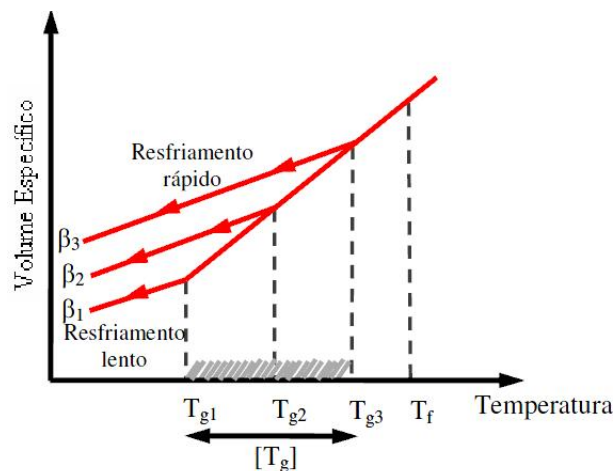


Figura 4.3: Variação da temperatura de transição vítrea (T_g) com a taxa de resfriamento (β), onde $\beta_3 > \beta_2 > \beta_1$ [25].

4.1.3 Teorias de Formação de Vidros

As primeiras teorias que explicam os princípios de formação dos vidros basearam-se nos seus principais constituintes e no método de preparação por fusão/resfriamento. Essas teorias podem ser agrupadas em duas classes: as teorias estruturais, que consideram as propriedades químicas de seus componentes para a capacidade de formação vítrea, e as teorias cinéticas, que consideram qualquer material capaz de produzir um vidro, desde que

sejam obtidas as condições adequadas para se evitar a cristalização. Vamos apresentar aqui apenas alguns pontos principais dessas teorias.

4.1.3.1 Teorias Estruturais

A primeira teoria de formação de vidros foi proposta por Goldschmidt que afirmava que compostos com fórmula geral R_nO_m formavam vidros mais facilmente quando a razão entre os raios iônicos do cátion R e do ânion O estavam entre 0,2 e 0,4. Esta observação de fato ocorre, pois quando a razão está nesse intervalo tende-se a produzir uma configuração tetraédrica comum a vários vidros óxidos [26].

Posteriormente, Zachariasen publicou uma teoria mais generalizada que buscava entender porque certas coordenações (números de oxgênios ligados ao cátion R) facilitavam a formação de vidros. Ao observar as semelhanças entre as propriedades de um sólido cristalino e de um vidro, ele sugeriu que ambos eram formados por uma mesma unidade estrutural e que os elementos químicos eram unidos pelos mesmos tipos de forças de ligação, sendo o seu principal fator de diferenciação a ausência de simetria e de periodicidade da rede tridimensional. Assim, analisando o arranjo estrutural da rede, Zachariasen estabeleceu as seguintes condições para a formação de vidros:

- Um átomo de oxgênio não deve estar ligado a mais do que dois cátions (R);
- O número de átomos de oxigênio ao redor do cátion deve ser pequeno;
- Os poliedros de coordenação (definidos pelos ânions de oxigênio que se situam nos vértices do poliedro) devem estar ligados entre si pelos vértices, e não pelas faces ou arestas;
- Pelo menos três vértices do poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros (o que assegura que a rede seja tridimensional).

Entre outras teorias estruturais, podemos citar a proposta por Stanworth que estudou a função dos diferentes tipos de cátions em um vidro misto baseando-se em suas eletronegatividades, classificando-os como formadores de rede, modificadores de rede e intermediários [27].

4.1.3.2 Teorias Cinéticas

Desde que para obtermos um vidro precisamos resfriar rapidamente um material fundido de modo que este não se cristalice, as teorias cinéticas consideram que a facilidade para formação de vidros está relacionada a uma resistência do sistema em sofrer cristalização, que pode ser encarada como uma competição das velocidades de resfriamento e de cristalização. Dessa forma, pode-se considerar que qualquer material é capaz de produzir vidro, desde que se obtenha as condições adequadas.

A cristalização compreende a combinação de dois processos: a nucleação e o crescimento. A nucleação ocorre quando pequenas estruturas começam a se ordenar em alguns pontos isolados do sistema, chamados de núcleos, e o crescimento, como o próprio diz, ocorre quando todo o sistema começa a se ordenar em torno desses núcleos. Essas etapas podem ocorrer simultaneamente, mas obedecem a leis de velocidades distintas.

A etapa da nucleação é muito importante, pois se não houver núcleos formados a cristalização não ocorrerá. Contudo, impedindo a etapa do crescimento pode ainda permanecer alguns núcleos de tamanho reduzido, mas o material ainda poderá ser considerado como vidro, em termos práticos. Desse modo, as velocidades de nucleação e crescimento, juntamente com a taxa de resfriamento, determinam a formação de um vidro. Porém, a viscosidade dos fundidos também é um parâmetro relevante, uma vez que uma alta viscosidade na temperatura de fusão reduz fortemente o processo de cristalização.

4.1.4 Principais Constituintes dos Vidros

Os princípios das teorias estruturais afirmam que qualquer material pode formar um vidro, porém existem materiais, que quando combinados em uma proporção adequada, o formam com maior facilidade. Os elementos constituintes de um vidro podem ser agrupados de acordo com seu mecanismo de ação, sendo que o mesmo elemento pode atuar em funções distintas dependendo da combinação de componentes em que ele está inserido, como veremos a seguir [22]:

- Formadores (vitrificantes): responsáveis pela formação da rede tridimensional estendida desordenada. Exemplo: SiO_2 (sílica), B_2O_3 , P_2O_5
- Fundentes: reduzem o ponto de fusão da mistura. Exemplo: Na_2O , CaO , K_2O , PbO , B_2O_3 , Li_2O

- Agentes modificadores (estabilizantes): controlam a degradação das propriedades dos vidros, como a durabilidade química (estabilidade frente a ácidos, bases e água). Exemplo: Al_2O_3 , ZnO , PbO , MgO , BaO
- Devitrificantes: melhoram a resistência química e mecânica do material. Exemplo: TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , MgO , BaO

4.2 OS VIDROS COMO MATRIZES HOSPEDEIRAS

Atualmente, além de suas clássicas utilidades, os vidros são amplamente empregados em diversas aplicações tecnológicas. Nesse sentido, têm-se realizado vários estudos sobre a utilização dos vidros como materiais hospedeiros (ou matrizes) de íons terras raras e nanopartículas de diversos materiais com o intuito de se desenvolver dispositivos tais como meios ativos para lasers de estado sólido, fibras ópticas com baixas perdas, materiais fotônicos, amplificadores ópticos, entre outros.

Em geral, os materiais utilizados como matrizes hospedeiras são agrupados entre sólidos cristalinos e vidros. Essas matrizes devem possuir boas propriedades ópticas, mecânicas e térmicas, como dureza, inércia química, ausência de stress interno e de variação do índice de refração, entre outras, afim de suportar às condições adversas do sistema em que vão ser inseridas e se tornar um bom aplicativo óptico.

Os vidros constituem uma importante classe de materiais de hospedeiros para íons terras raras, pois suas propriedades são extremamente importantes em certas aplicações. Uma de suas principais características é a facilidade de produção, que permite a confecção de peças de tamanhos relativamente grandes, o que é fundamental para aplicações de alta energia. Os íons, quando inseridos no vidro, são tratados como impurezas (figura 4.4) e, geralmente, apresentam uma linha emissão fluorescente mais larga do que quando inseridos em cristais. Isso ocorre porque em uma rede amorfa cada íon sente a perturbação produzida pelo campo da vizinhança de maneira distinta, ao contrário do que acontece em uma rede cristalina. Dessa forma, vidros dopados também são viáveis para aplicação em amplificadores ópticos.

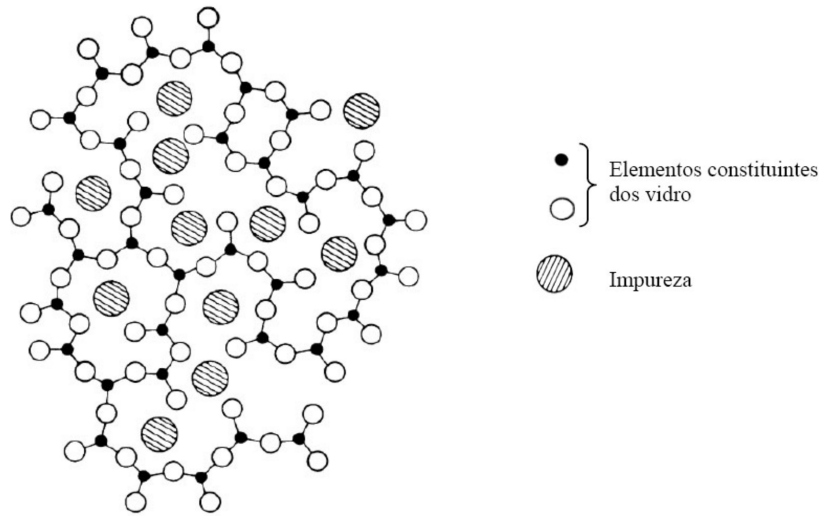


Figura 4.4: Distribuição de dopantes no interior de uma matriz vítrea [28].

Além disso, os vidros possuem menor condutividade térmica do que os cristais, o que pode ser uma propriedade exigida quando se pretende minimizar as perdas de calor e também implica em efeitos não-lineares mais intensos como lente térmica, birrefringência termicamente induzida e distorção óptica, quando operados em níveis altos de potência. Entretanto, hospedeiros cristalinos fornecem uma largura de linha de emissão fluorescente mais estreita, e em alguns casos maior dureza. Porém, a qualidade óptica e a homogeneidade da dopagem são frequentemente piores.

4.2.1 Os Íons Terras Raras

Os elementos terras raras são frequentemente utilizados como dopantes em matrizes do estado sólido pois apresentam características que os tornam excelentes candidatos a aplicações em óptica, por exemplo, o seu espectro de emissão possui linhas bastante estreitas e abrange regiões do visível ao infravermelho próximo, e os tempos de vida de seus estados excitados são mais longos [29].

Os terras raras são compostos por dois elementos do grupo III B, o Escândio (*Sc*) e o Ítrio (*Y*), e pelos quinze elementos da série dos lantanídeos. As configurações eletrônicas desses elementos, representadas na tabela 8, têm como base as configurações eletrônicas dos gases nobres Argônio [*Ar*], Criptônio [*Kr*] e Xenônio [*Xe*], dadas por $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$, $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6)$ e $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6)$, respectivamente. Uma propriedade interessante desse grupo é que, com exceção dos elementos *Sc*, *Y*, *La*, *Yb*, *Lu*, todos possuem a camada *4f* incompleta. As camadas par-

cialmente preenchidas do *Sc*, *Y* e *La* são a $3d$, $4d$ e a $5d$, respectivamente, e os demais são caracterizados pelo preenchimento gradual da camada $4f$, sendo que o *Yb* e o *Lu* são os únicos elementos que possuem a camada $4f$ totalmente preenchida. Em sua forma iônica, os terras raras geralmente se apresentam no estado de oxidação +3, porém alguns elementos podem apresentar-se também nos estados +2 e +4 [30].

Tabela 8: Configuração eletrônica dos elementos terras raras [30].

Elemento	Símbolo	Número atômico (Z)	Configuração eletrônica
Escândio	<i>Sc</i>	21	$[Ar]3d^14s^2$
Ítrio	<i>Y</i>	39	$[Kr]4d^15s^2$
Lantânio	<i>La</i>	57	$[Xe]6s^25d^1$
Cério	<i>Ce</i>	58	$[Xe]6s^24f^15d^1$
Praseodímio	<i>Pr</i>	59	$[Xe]6s^24f^3$
Neodímio	<i>Nd</i>	60	$[Xe]6s^24f^4$
Promécio	<i>Pm</i>	61	$[Xe]6s^24f^5$
Samário	<i>Sm</i>	62	$[Xe]6s^24f^6$
Európio	<i>Eu</i>	63	$[Xe]6s^24f^7$
Gadolínio	<i>Gd</i>	64	$[Xe]6s^24f^75d^1$
Térbio	<i>Tb</i>	65	$[Xe]6s^24f^9$
Disprósio	<i>Dy</i>	66	$[Xe]6s^24f^{10}$
Hólmio	<i>Ho</i>	67	$[Xe]6s^24f^{11}$
Érbio	<i>Er</i>	68	$[Xe]6s^24f^{12}$
Túlio	<i>Tu</i>	69	$[Xe]6s^24f^{13}$
Itérbio	<i>Yb</i>	70	$[Xe]6s^24f^{14}$
Lutécio	<i>Lu</i>	71	$[Xe]6s^24f^{14}5d^1$

As propriedades ópticas e eletrônicas dos terras raras estão associadas às transições entre os níveis da camada $4f$ que é parcialmente preenchida, entretanto, esta camada sofre uma forte blindagem pelos elétrons das camadas mais externas $5s^2$ e $5p^6$. Além disso, o preenchimento incompleto da camada $4f$ causa um aumento na carga nuclear efetiva, o que leva a uma contração dessa camada denominada de contração lantanídica.

Esta blindagem, juntamente com o efeito da contração lantanídica, faz com que os íons terras raras não sintam significativamente a influência do campo externo, presente no interior das matrizes onde estão inseridos. Por isso, mesmo quando inseridos em uma matriz vítrea, os íons apresentam um espectro com linhas bastante estreitas, com larguras

próximas a de um estado atômico. A figura (4.5) apresenta os níveis de energias dos íons terras raras trivalentes e algumas possíveis transições eletrônicas.

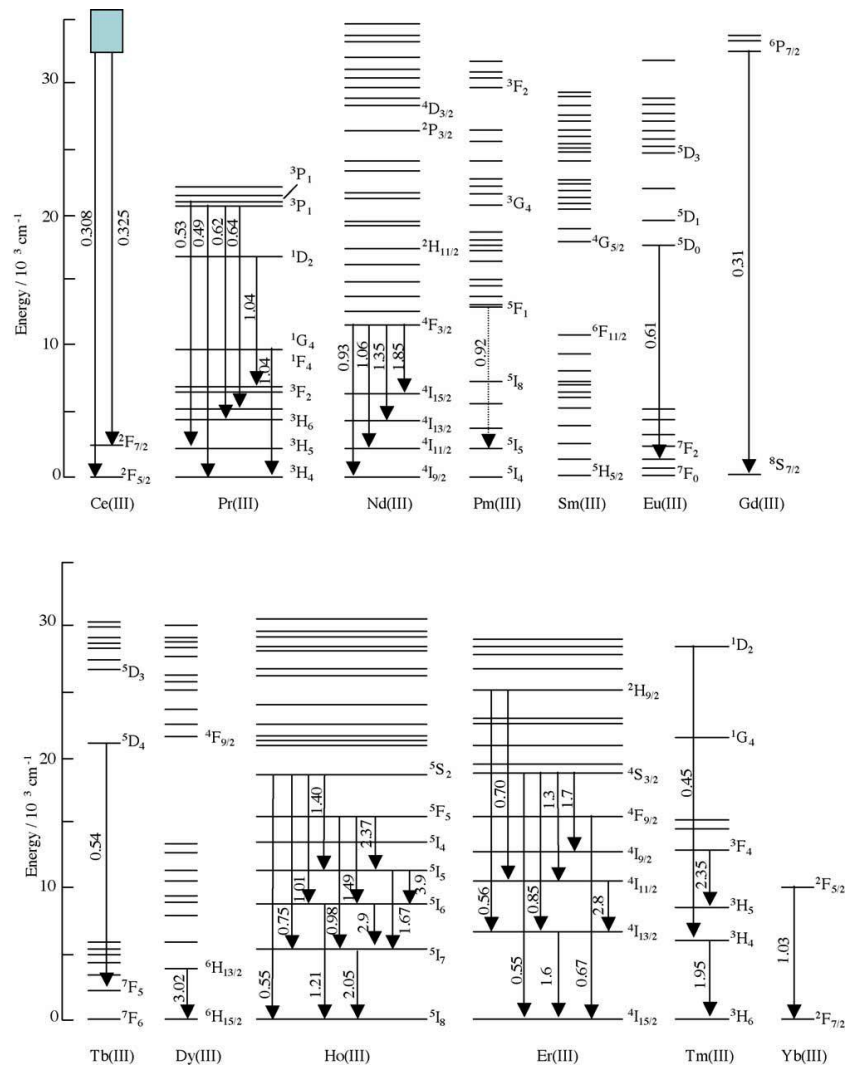


Figura 4.5: Níveis de energia dos íons terras raras e algumas possíveis emissões desses íons. Os comprimentos de onda das emissões estão em μm [29].

4.2.2 Nanopartículas Metálicas

As nanopartículas metálicas têm sido amplamente estudadas devido às interessantes propriedades obtidas através de sua interação com a radiação eletromagnética, originando um novo campo de pesquisa chamado de plasmônica. Entre suas diversas aplicações, destacam-se sua ampla utilização em fotônica, a construção de marcadores biológicos mais eficientes, e também podem ser empregadas no tratamento contra o câncer [31][32].

No caso de suas aplicações em fotônica, nas quais estamos interessados, utiliza-se nanopartículas metálicas como dopantes em materiais vítreos, junto com íons terras ra-

ras, por estas serem capazes de alterarem significativamente a luminescência desses íons [33]. Essas mudanças nas propriedades ópticas das matrizes surgem da interação entre o campo eletromagnético da luz e as nanopartículas metálicas, dando origem a um efeito denominado de plasmon.

Plasmons superficiais são ondas que se propagam na superfície das nanopartículas, resultantes da interação de seu elétrons livres com o campo eletromagnético da radiação incidente. Nesta interação, os elétrons respondem coletivamente oscilando em ressonância com campo, como mostra esquematicamente a figura (4.6).

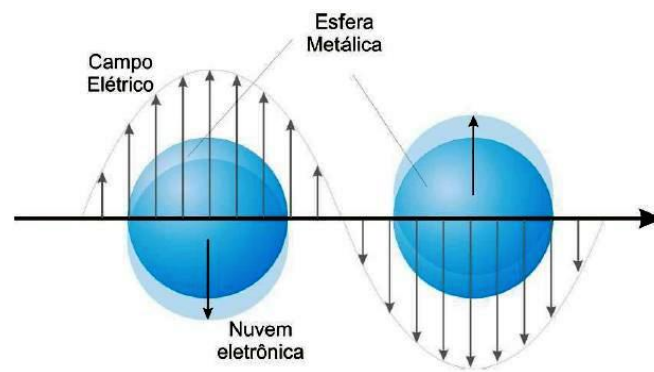


Figura 4.6: Esquema para a oscilação plasmônica de uma esfera, mostrando o deslocamento da nuvem de elétrons de condução em relação ao núcleo [34].

Ao incidirmos uma radiação de mesma frequência de oscilação dos plasmons, observamos uma intensa banda de absorção denominada de banda de plasmon. A frequência de ressonância dos plasmons superficiais estão relacionadas a diversos fatores, como o tipo de material que constituem as nanopartículas, o tamanho e a forma das nanopartículas e a composição do material hospedeiro [34].

As nanopartículas metálicas podem alterar as propriedades radiativas e não radiativas dos íons terras raras, como por exemplo a luminescência, basicamente por dois mecanismos relacionados ao efeito do plasmon: o aumento do campo elétrico local devido a presença das nanopartículas, que causa um aumento na densidade de excitação local ao redor dos íons, induzindo um aumento da emissão luminescente; e a transferência de energia entre as nanopartículas e os íons, que pode aumentar ou diminuir sua luminescência, dependendo da distância entre eles e do tamanho das nanopartículas. Assim, para íons a distâncias inferiores a $5nm$, ocorre a diminuição da luminescência, e para distâncias compreendidas entre $5nm$ e $20nm$ observa-se o aumento da luminescência e a diminuição do tempo de vida [34].

Dessa forma, pode-se concluir que a luminescência na matriz vítrea se dá pela competição dessas três possibilidades. Quando o aumento do campo elétrico local e a taxa de decaimento radiativo forem predominantes sobre a taxa de decaimento não radiativo, tem-se o aumento da luminescência dos íons e quando a taxa de decaimento não radiativo predominar sobre o aumento do campo elétrico local e a taxa de decaimento radiativo, tem-se a diminuição da luminescência dos íons.

4.3 VIDROS ALUMINOSSILICATOS

Os vidros aluminossilicatos têm sido objetos de intensos estudos devido às suas importantes aplicações tecnológicas. Particularmente, essas matrizes vítreas dopadas com íons terras raras e nanopartículas metálicas são materiais muito atrativos para a fabricação de amplificadores ópticos de baixo custo e de lasers, pois, como vimos anteriormente, os íons terras raras podem ter sua luminescência intensificada na presença das nanopartículas.

Os íons trivalentes de érbio estão entre os principais dopantes dessas matrizes pois possuem transições características que lhe conferem a possibilidade de importantes aplicações na área de telecomunicações. A figura (4.7) ilustra algumas dessas possíveis transições.

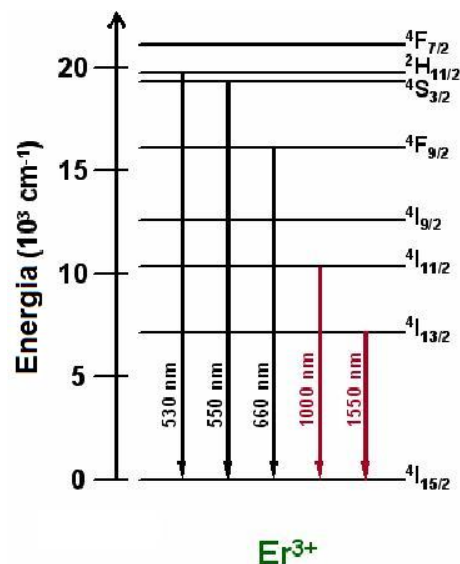


Figura 4.7: Diagrama de níveis de energias e algumas transições radiativas do íon Er^{3+} [33].

A emissão em 1550 nm , correspondente a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, é a mais importante do Er^{3+} pois situa-se na terceira janela de transmissão das fibras ópticas. Janelas de transmissão são os intervalos de comprimentos de onda que sofrem menor atenuação ao se propagarem pelas fibras ópticas, sendo que a terceira janela é a que sofre menor atenuação.

Entretanto, existem poucos trabalhos publicados na literatura sobre como ocorre o mecanismo de aumento ou diminuição da luminescência, assim como ainda há uma falta de dados em relação às propriedades térmicas como a difusividade térmica, a condutividade térmica e a capacidade térmica, dos vidros aluminossilicatos. Nesse sentido, a proposta de nosso trabalho é a determinação dessas propriedades térmicas através da técnica de espectroscopia de lente térmica.

As amostras utilizadas em nossos estudos são vidros aluminossilicatos também conhecidas como vidros soda-lime aluminossilicatos (SLAS) ou *SiNaCa*. A composição nominal das amostras é $55SiO_2 - 25Na_2O - 11CaO - 8MgO - 1Al_2O_3$ (%mol). Adicionalmente as amostras foram dopadas com Er^{+3} ou *Ag* e outras foram co-dopadas com Er^{+3} e *Ag*. Os íons de Er^{+3} e a prata foram induzidas nas amostras através dos óxidos Er_2O_3 e Ag_2O , sendo que a prata apresenta a mesma concentração de 0,25 %mol em todas as amostras, já o íon de Er^{+3} varia sua concentração de 0,25 %mol a 1%mol. Dessa forma, estudamos o seguinte conjunto de amostras (tabela 9):

Tabela 9: Composição das amostras.

Amostra	Composição (%mol)
<i>SLAS</i>	$55SiO_2 - 25Na_2O - 11CaO - 8MgO - 1Al_2O_3$
<i>SLAS + Ag</i> (0,25%)	$55SiO_2 - 25Na_2O - 11CaO - 8MgO - 1Al_2O_3 - 0,25Ag_2O$
<i>SLAS + Er</i> (1%)	$55SiO_2 - 25Na_2O - 11CaO - 8MgO - 1Al_2O_3 - 1Er_2O_3$
<i>SLAS + Er</i> (0,25%) + <i>Ag</i> (0,25%)	$55SiO_2 - 25Na_2O - 11CaO - 8MgO - 1Al_2O_3 - 0,25Er_2O_3 - 0,25Ag_2O$
<i>SLAS + Er</i> (1%) + <i>Ag</i> (0,25%)	$55SiO_2 - 25Na_2O - 11CaO - 8MgO - 1Al_2O_3 - 1Er_2O_3 - 0,25Ag_2O$

Na confecção das amostras, os reagentes foram pesados previamente. A seguir foram derretidos num forno Orton usando cadinhos de platina, num procedimento de aquecimento efetuado em duas etapas:

1. aquecimento por 4 horas a $1200^\circ C$;
2. aquecimento por 1 hora a $1450^\circ C$.

Os lotes derretidos foram prensados em molde de grafite para tomarem a forma de uma barra de aproximadamente $1cm^2$ e $2mm$ de espessura. Vale frizar que as amostras

foram confeccionadas no Instituto de Física da USP pelo grupo do Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os íons terras raras, conforme exposto no capítulo 4, podem ter sua luminescência intensificada devido à presença de nanopartículas metálicas. O favorecimento dessa propriedade ocorre devido a processos relacionados ao efeito plasmônico, como o aumento do campo local e a transferência de energia entre os íons e as nanopartículas. O aumento do campo local induz um aumento na densidade de excitação local em torno dos íons aumentando assim sua luminescência, e a transferência de energia entre os íons e as nanopartículas pode aumentar ou diminuir sua luminescência, dependendo da distância de separação entre eles. Dessa forma, o aumento efetivo da emissão luminescente pode ser considerado como uma competição desses processos.

Uma das formas de induzir a formação de nanopartículas metálicas em uma amostra é através da técnica de troca iônica seguida de um recozimento a altas temperaturas, isto é, a temperaturas próximas a T_g do material, chamado de tratamento térmico. Com esta técnica, os íons Ag^+ introduzidos são mais facilmente reduzidos a Ag^0 , tratando as amostras termicamente. Como nosso conjunto de amostras não recebeu tratamento térmico, podemos esperar que existam várias formas de agregados de prata além de nanopartículas, como por exemplo, clusters, monômeros, dímeros de prata e íons Ag^{+2} . Por simplicidade, na interpretação de nossos resultados vamos nos referir a essas possíveis formas de agregados, simplesmente, como nanopartículas de prata.

A figura (5.1) ilustra o espectro de absorção das amostras *SLAS*, *SLAS* dopada com 0,25% de *Ag*, e *SLAS* co-dopada com 0,25% de *Ag* e 0,25% de Er^{+3} .

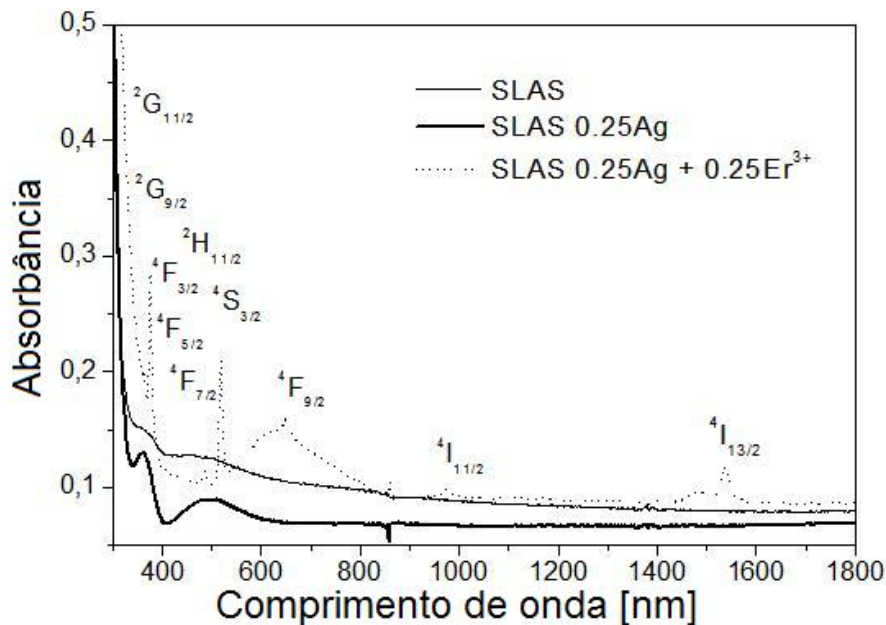


Figura 5.1: Espectro de absorção das amostras *SLAS*.

A matriz *SLAS* (ou *SiNaCa*) apresenta absorção em comprimentos de onda menores do que 600nm . A amostra dopada com 0,25% de *Ag* apresenta dois picos em torno de 345nm e 490nm , relacionados a íons Ag^+ e a absorção da superfície de plasmon ressonante, respectivamente. Quando a amostra é co-dopada com 0,25% de *Ag* e 0,25% de Er^{+3} , surgem vários picos que são bandas de absorção características do íon Er^{+3} .

Na figura (5.2) temos o espectro de luminescência das amostras quando excitadas em 325nm .

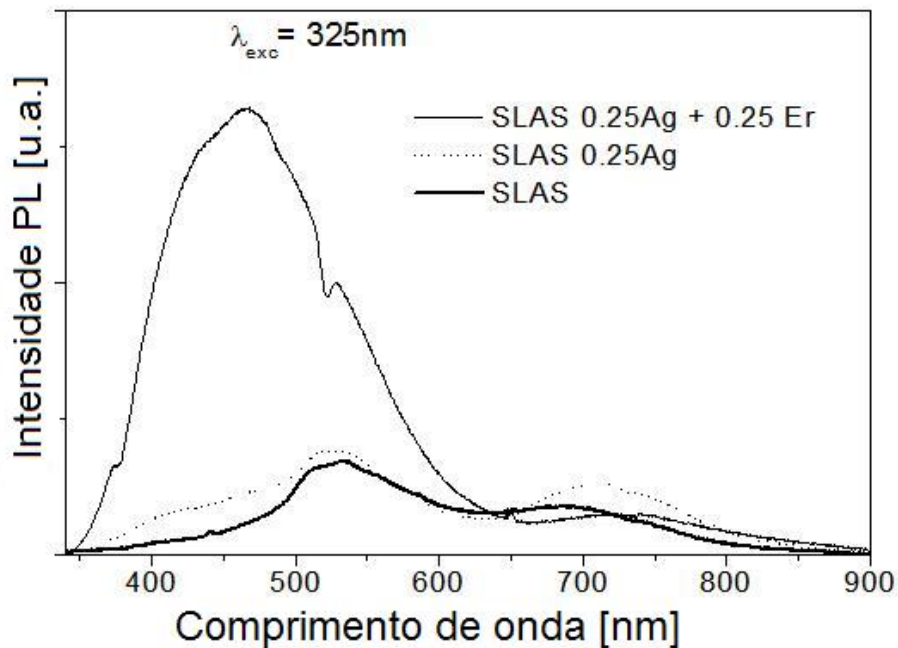


Figura 5.2: Gráfico da luminescência das amostras *SLAS* quando excitadas em 325nm .

Como podemos notar, a própria matriz apresenta emissões centradas em 520nm e 690nm que são características de seu próprio arranjo atômico devido a ligação $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Na}$ [38]. Ao ser dopada com 0,25% *Ag*, surgem novas bandas em um intervalo de 350nm a 600nm e de 600nm a 800nm , que correspondem a diversas formas de agregados de prata. A banda de 400nm a 460nm pode estar relacionada a formação de clusters, dímeros e monômeros de prata [39], [40]. A banda de 700nm a 800nm indica a presença de *Ag*, Ag^{+2} ou Ag_3^{+2} [41]. A amostra co-dopada com 0,25% de *Ag* e 0,25% de Er^{+3} apresenta uma forte luminescência entre 350nm e 650nm , devido a transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do íon Er^{+3} , centrada em 540nm .

O gráfico (5.3) mostra a luminescência de nosso conjunto de amostras, de composição dada pela tabela (9), no qual podemos observar o efeito das nanopartículas de prata na emissão do íon Er^{+3} .

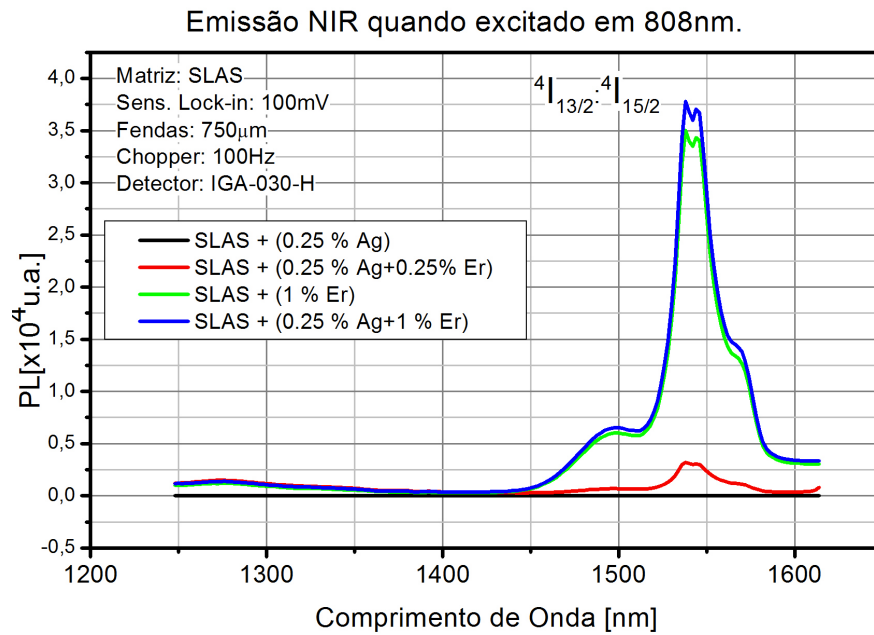


Figura 5.3: Gráfico da luminescência das amostras *SLAS* quando excitadas em 808nm.

Como podemos observar, há uma linha de emissão em torno de 1550nm atribuída à transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon Er^{+3} . A largura da linha pode ser explicada considerando que cada íon sente a perturbação do campo local de maneira distinta, uma vez que estão inseridos em uma matriz vítrea que possui uma estrutura atômica com ausência de simetria e de periodicidade. Portanto, os íons podem emitir radiações com comprimentos de onda ligeiramente diferentes um do outro, o que causa o alargamento da linha. Existem outras transições na região do visível e do infravermelho próximo, porém estas são menos favorecidas devido ao fato de que esses íons possuem níveis eletrônicos muito próximos. Entretanto, essas transições encontram diversas aplicações na produção de LED, aparelhos médicos hospitalares e outros. Dessa forma, a emissão em 1550nm é a mais relevante devido às suas aplicações tecnológicas, principalmente no campo das telecomunicações, pois esta situa-se na terceira janela de transmissão das fibras ópticas.

Na figura (5.3), a linha preta representa a amostra *SLAS* dopada com 0,25% de *Ag* e portanto não apresenta nenhuma emissão em 1550nm, como era de se esperar. A linha vermelha representa a amostra *SLAS* dopada com 0,25% de Er^{+3} e 0,25% de *Ag* e apresenta uma emissão mais fraca devido a baixa concentração de Er^{+3} .

As linhas verde e azul representam as amostras *SLAS* dopadas com 1% de Er^{+3} e com 1% de Er^{+3} e 0,25% de *Ag*, respectivamente. Entretanto, verificou-se que a amostra *SLAS* dopada com 1% da Er^{+3} e 0,25% de *Ag* apresentou uma emissão maior do que a

amostra *SLAS* dopada com 1% de Er^{+3} . Com base nessa observação, pode-se supor que houve a formação de nanopartículas de prata induzidas pela adição de 0,25% de Ag_2O , sendo estas as principais responsáveis pelo aumento da luminescência do íon Er^{+3} .

Contudo, a presença de nanopartículas metálicas pode não só alterar a luminescência dos íons terras raras mas também pode modificar as propriedades térmicas da matriz hospedeira, como a condutividade térmica, difusividade térmica e a capacidade térmica, introduzindo novos canais de propagação de calor. Os íons terras raras também podem alterar essas propriedades térmicas. Assim, de forma geral, podemos dizer que as impurezas inseridas em uma matriz hospedeira introduzem mecanismos adicionais no transporte de calor.

As interações entre as nanopartículas metálicas e os íons terras raras, assim como a influência desses nas propriedades térmicas dos materiais hospedeiros, constituem um novo e promissor ramo de pesquisa, porém não são totalmente conhecidas, sendo que os principais trabalhos publicados abordam o assunto de uma maneira mais fenomenológica. Conseqüentemente, existe uma carência de dados sobre as propriedades térmicas desses materiais que são fundamentais no processo de seleção destes para aplicações, por exemplo, em sistemas que se pretende minimizar as perdas por calor é desejável que os materiais apresentem baixos valores de difusividade térmica.

Em nosso trabalho, determinamos a difusividade térmica de vidros aluminossilicatos dopados com íons de Er^{+3} e nanopartículas de prata utilizando a técnica de espectroscopia de lente térmica na configuração de feixe duplo no modo descasado. A figura (3.1) esquematiza a montagem desenvolvida em nosso laboratório.

Antes de dar início ao processo de medidas, como descrito na seção de aquisição de dados, sempre realizamos uma averiguação do sistema para nos certificarmos que os dados obtidos são os mais precisos e confiáveis o possível. Isto é feito verificando o alinhamento dos feixes de prova e de excitação usando um ponto onde o feixe atinge em um anteparo como referência. Ao transladarmos esse anteparo sobre o eixo de propagação do feixe, observamos se este continua incidindo sobre o mesmo ponto. Depois, utilizando nossa amostra padrão Q3, maximizamos o sinal de lente térmica através do ajuste fino da lente fixada no transladador xyz (figura (3.1)). Fazendo isto podemos assegurar que a amostra está posicionada sobre a cintura do feixe de excitação e que os dois feixes estão centralizados no plano de incidência sobre a amostra. Dessa maneira, podemos garantir que os resultados obtidos estão otimizados.

Realizada a verificação do alinhamento do sistema, iniciamos o procedimento de aqui-

sição de dados, conforme descrito na secção (3.3). A figura (5.4) mostra o sinal de lente térmica da amostra $SLAS + (0,25\%)Ag$, que assim como as outras amostras do conjunto, forneceu um sinal de lente térmica convergente.

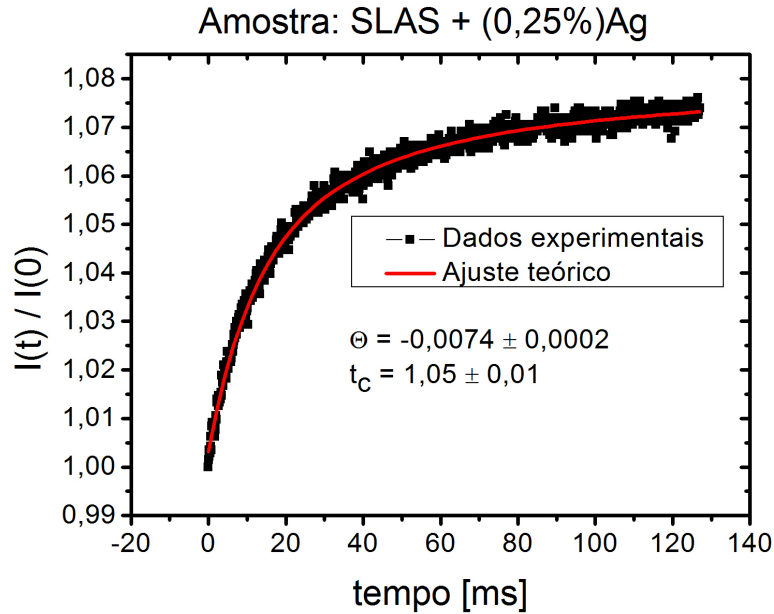


Figura 5.4: Sinal de Lente Térmica para a amostra $SLAS + (0,25\%)Ag$.

Através do ajuste teórico, dado pela equação (2.2.59), obtemos o valor de θ e t_c , e a partir deles podemos determinar as propriedades térmicas da amostra. A difusividade térmica (D) pode ser diretamente obtida usando-se a equação:

$$D = \frac{\omega_e^2}{4t_c}. \quad (5.0.1)$$

Uma vez determinada a difusividade térmica, a condutividade térmica (K) pode ser encontrada através da relação

$$D = \frac{K}{\rho c}. \quad (5.0.2)$$

Entretanto, precisamos conhecer as grandezas ρ e c , que são a densidade volumétrica e o calor específico, respectivamente. Estas podem ser obtidas por técnicas complementares como a de medida de Capacidade Térmica Específica (ρc), por exemplo.

Investigamos também a relação entre a diferença de fase θ e a potência do laser de excitação P_e , e verificamos que para todas as amostras ela se mantém linear, como ilustra

a figura (5.5) para a amostra $SLAS + (0,25\%)Ag$.

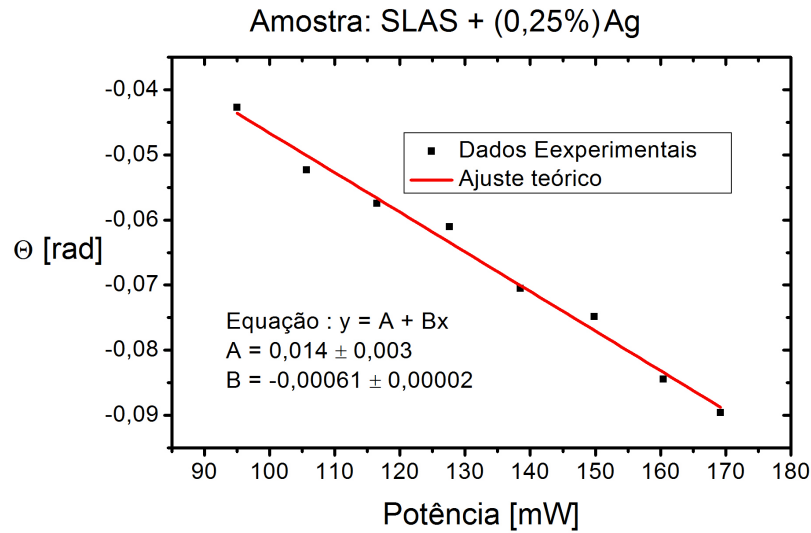


Figura 5.5: Gráfico de θ em função da potência do laser de excitação P_e .

A análise dessa relação é extremamente importante, pois ela nos assegura que os resultados obtidos estão dentro dos limites do modelo teórico, uma vez que este prevê uma linearidade entre θ e P_e , dada por

$$\theta = -\frac{P_e A l_0}{K \lambda_p} \phi \frac{ds}{dT} \quad (5.0.3)$$

onde o termo $\frac{A l_0}{K \lambda_p} \phi \frac{ds}{dT}$ é uma constante.

Além disso, a partir do ajuste linear do gráfico de $\theta \times P_e$ e da equação (5.0.3) podemos determinar a variação do caminho óptico com a temperatura ds/dT , desde que conheçamos outras grandezas como a condutividade térmica (K) e o coeficiente de absorção (A). No caso de nosso conjunto de amostras $SLAS$, observando o aspecto do sinal na figura (5.4) e o coeficiente angular da reta no gráfico (5.5), vemos que a lente térmica formada é uma lente convergente pois $ds/dT > 0$.

Para determinar o valor final da difusividade térmica realizamos uma varredura nas amostras, tomando pontos em diferentes regiões, e calculamos a média aritmética dos valores obtidos. A tabela (10) lista os resultados encontrados.

Tabela 10: Valores obtidos para a difusividade térmica do conjunto de amostras *SLAS*.

Amostra	Difusividade [$10^{-3}cm^2/s$]
<i>SLAS</i>	$3,9 \pm 0,2$
<i>SLAS</i> + <i>Ag</i> (0,25%)	$3,19 \pm 0,04$
<i>SLAS</i> + <i>Er</i> (1%)	$3,47 \pm 0,03$
<i>SLAS</i> + <i>Er</i> (0,25%) + <i>Ag</i> (0,25%)	$3,16 \pm 0,08$
<i>SLAS</i> + <i>Er</i> (1%) + <i>Ag</i> (0,25%)	$2,89 \pm 0,08$

Este procedimento nos ajuda a realizar um mapeamento das amostras, identificando locais onde possivelmente há uma maior concentração de dopantes ou defeitos, que estão relacionados ao processo de fabricação. Além disso, os resultados obtidos representam mais fielmente a propriedade da amostra. Apesar disso, considerando que nossas amostras são materiais vítreos, ou seja, possuem uma estrutura atômica desordenada com ausência de simetria e de periodicidade, esse processo pode levar a um aumento do erro em nossas medidas, visto que para regiões distintas de uma amostra com arranjo atômico amorfo e possíveis defeitos de fabricação, os valores medidos podem diferir consideravelmente.

Outros fatores relacionados às condições experimentais também podem influenciar no erro das medidas. Por exemplo, uma amostra fracamente absorvedora no comprimento de onda do laser de excitação requer uma alta potência deste para formar a lente térmica, e mesmo assim o sinal fornecido é de baixa intensidade e com bastante ruído, o que pode acentuar o erro das medidas.

Considerando esses fatores, podemos compreender melhor porque algumas medidas apresentaram um erro um pouco maior do que as outras. No caso da amostra *SLAS*, que é a matriz do conjunto, o seu erro foi consideravelmente maior em relação ao de outras amostras. Isto porque ela absorve pouco no comprimento de onda de excitação utilizado, que foi de $514,5nm$. Sendo assim, foi necessário uma potência maior, da ordem de $200mW$, para obtermos um sinal baixo de lente térmica de 5% de intensidade, ao passo que para obtermos um sinal dessa intensidade para outras amostras utilizamos de $60mW$ a $120mW$.

Nossos resultados sobre a difusividade térmica do conjunto de amostras *SLAS* revelam uma característica interessante da influência das nanopartículas de prata e dos íons de Er^{+3} nas propriedades térmicas da amostra. Como podemos observar na tabela (10), a matriz *SLAS* é a amostra que apresenta maior valor da difusividade térmica, ocorrendo uma redução do valor de D à medida em que os dopantes são inseridos nas amostras.

Dessa forma, constatamos que realmente os dopantes introduzem mecanismos adicionais no transporte de calor, alterando as propriedades térmicas da amostra.

Comparando os resultados das amostras *SLAS*, *SLAS + Ag(0,25%)* e *SLAS + Er⁺³(1%)*, vemos que os íons de *Er⁺³* causam uma diminuição mais branda da difusividade do que as nanopartículas de prata. Além disso, verificamos que a difusividade térmica decai com o aumento da concentração de *Er⁺³*, como ocorreu com as amostras *SLAS + Er(0,25%) + Ag(0,25%)* e *SLAS + Er(1%) + Ag(0,25%)*.

Os processos de transporte de calor em materiais hospedeiros dopados com nanopartículas metálicas e íons terras raras são muito complexos e ainda pouco conhecidos, por também tratar-se de um assunto relativamente recente. Entretanto, alguns modelos teóricos vêm sendo desenvolvidos considerando as mais variadas formas de contribuição para a condução de calor na tentativa de se explicar a influência desses dopantes nas propriedades térmicas da matriz.

A condutividade térmica (*K*) de um material está relacionada a transferência de calor por uma parte devido aos elétrons e outra devido às vibrações quantizadas da rede, denominadas de fônons. Desse modo, a condutividade pode ser escrita como $K = K_E + K_L$, onde K_E e K_L são as contribuições dos elétrons e dos fônons, respectivamente. Em nosso caso, a contribuição eletrônica à temperatura ambiente pode ser desprezada, já que o calor específico eletrônico é linear com a temperatura enquanto a contribuição dos fônons depende de T^3 , de forma que a condução de calor é dominada basicamente pelos fônons.

A partir dessas considerações e com base na teoria cinética, temos que a condutividade térmica de um cristal pode ser escrita como [35].

$$K = \frac{1}{3}c\nu_s l \quad (5.0.4)$$

onde c é o calor específico, ν_s é a velocidade média do fônon e l é o livre caminho médio do fônon (distância média percorrida pelos fônons entre duas interações anarmônicas com outros fônons, ou efeitos de espalhamento com elétrons, imperfeições e impurezas). E da relação $D = \frac{K}{\rho c}$, temos, conseqüentemente, que

$$D = \frac{\nu_s l}{3\rho}. \quad (5.0.5)$$

As equações acima nos ajudam a explicar como os íons de *Er⁺³* atuam na redução da difusividade térmica do material. Os vidros possuem uma estrutura atômica com

ausência de simetria e de periodicidade que por si só criam mais canais de espalhamento de fônons do que um arranjo atômico cristalino. Ao introduzirmos o composto Er_2O_3 para induzir a formação dos íons Er^{+3} , este atua como um modificador de rede, ou seja, ele quebra ligações químicas gerando uma desordem ainda maior na estrutura atômica e produzindo novos canais de fônons. Portanto, a redução observada na difusividade se deve ao aumento do espalhamento, da concentração de impurezas e de imperfeições da rede que causam uma diminuição no livre caminho médio dos fônons por processos de espalhamento com outros fônons, elétrons, impurezas e imperfeições da rede, reduzindo assim a condutividade e a difusividade térmica. Isto também explica porque a medida em que se aumenta a concentração de dopantes a difusividade térmica decai, pois aumentando a desordem do sistema esses efeitos são acentuados.

Apesar dos íons Er^{+3} contribuírem significativamente, verificamos que as nanopartículas de prata são as principais responsáveis pela redução da difusividade térmica, porém seus mecanismos de transferência de calor são bem mais complexos e ainda permanecem sem uma explicação satisfatória.

Assim como o efeito plasmônico altera as propriedades ópticas dos íons terras raras, existem modelos que o propõem como um mecanismo de transferência de calor [36]. Ao interagir com a radiação eletromagnética, os elétrons das nanopartículas oscilam em ressonância com o campo elétrico formando os chamados modos coletivos de plasmon. Dessa forma, os momentos multipolares induzidos nas nanopartículas podem interagir entre si, originando novos canais de transporte de calor.

Entretanto, essas interações dependem da distância entre as nanopartículas. Se essa for menor do que o diâmetro da nanopartícula, os momentos multipolares de ordem superior deverão ser considerados nos processos de propagação do calor, provocando um aumento da condutividade térmica, e conseqüentemente, da difusividade térmica. Caso contrário, o momento dipolar será o principal responsável por essas interações, e com os meios de propagação reduzidos, observa-se uma diminuição dessas propriedades. Desse modo, a medida em que aumentamos a distância de separação entre as nanopartículas, a condutividade e a difusividade térmica tendem a diminuir.

Considerando a baixa concentração de nanopartículas de prata utilizada em nossas amostras, acreditamos que a distância de separação entre elas seja muito maior do que seu diâmetro, sendo um dos fatores que contribuem para a diminuição da difusividade da amostra $SLAS + Ag(0,25\%)$ em relação a matriz $SLAS$. Porém, devido às limitações experimentais, a dopagem pode não ser completamente homogênea, podendo haver a

formação local de agregados de nanopartículas. Nesses pontos pode ocorrer um aumento da difusividade local que não corresponde ao valor real da difusividade da amostra. Como vimos anteriorente, isto é uma das principais fontes de erros de nosso experimento.

Além dos modelos baseados no efeito plasmônico, existem outros que utilizam a capacidade térmica e a energia coesiva para descrever a influência de nanopartículas nas propriedades térmicas dos materiais [37]. Considerando que a condutividade térmica é determinada pela contribuição dos fônons, esses modelos propuseram que a condutividade e a difusividade térmica dependem basicamente dos seguintes fatores: tamanho da nanopartícula, superfície de espalhamento e dimensionalidade da nanoestrutura.

Observa-se experimentalmente que com a diminuição do tamanho da nanopartícula ocorre, geralmente, uma redução da condutividade e da difusividade [37]. Entretanto, essa dependência ainda não é completamente compreendida, mas acredita-se que um de seus aspectos fundamentais é o aumento da razão superfície (interface)/volume. Desse modo, a redução do tamanho da nanopartícula implicaria em um aumento dos processos de espalhamento.

O transporte de fônons na interface das nanopartículas é parcialmente especular ou parcialmente difuso, com probabilidades p e $1 - p$, respectivamente, onde p é definido como o parâmetro de espalhamento especular que varia de 0 a 1. Quando p é igual a 0 ou 1 dizemos que os espalhamentos são totalmente difusos ou especulares, respectivamente.

Dessa forma, observa-se um decréscimo na difusividade térmica com a diminuição do parâmetro p , pois baixos valores desse parâmetro correspondem a uma superfície rugosa, o que implica no aumento do espalhamento difuso.

Tratando-se, de maneira geral, de nanoestruturas, verifica-se também que sua dimensionalidade (d , sendo $d = 0$ nanopartículas, $d = 1$ nanofios, $d = 2$ filmes finos) é um fator considerável na determinação de propriedades térmicas. Nanoestruturas de mesmo tamanho e parâmetro especular podem apresentar diferentes valores de condutividade e difusividade térmica, uma vez que, para diferentes dimensionalidades existem diferentes razões superfície (interface)/volume.

Por fim, como podemos notar, os mecanismos de transporte de calor em nossas amostras *SLAS* são muito complexos. No entanto todos eles estão relacionados a efeitos de espalhamento como o principal fator na determinação das propriedades térmicas das amostras, uma vez que estes causam a redução do livre caminho médio dos fônons que se relaciona com a condutividade e a difusividade pelas equações (5.0.4) e (5.0.5).

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Matrizes vítreas dopadas com nanopartículas metálicas e íons terras raras vêm sendo amplamente estudadas devido às suas importantes aplicações tecnológicas, visto que a presença das nanopartículas podem intensificar as propriedades ópticas dos íons e propriedades físicas e químicas desejáveis das matrizes hospedeiras. Entretanto, as interações entre as nanopartículas metálicas e os íons, assim como sua influência nas propriedades térmicas das matrizes, não são totalmente conhecidas.

Neste trabalho estudamos os vidros aluminossilicatos dopados com nanopartículas de prata e íons Er^{+3} que, além de serem materiais atrativos para a construção de amplificadores ópticos de baixo custo e de lasers, têm despertado grande interesse para aplicações em telecomunicações devido à transição em $1550nm$ do Er^{+3} que se localiza na terceira janela de transmissão das fibras ópticas.

O espectro de absorção e luminescência, representado pelas figuras (5.1) e (5.2), revelam que nossas amostras são compostas de diversas formas de agregados de prata, inclusive nanopartículas, por não ter sido realizado tratamento térmico. No entanto, a formação de nanopartículas foi atribuída ao processo de troca iônica realizada a alta temperatura ($1400^{\circ}C$). Dessa forma, identificamos que a banda no espectro de absorção centrada em $495nm$ corresponde à ressonância plasmônica das nanopartículas.

Analisando o espectro de luminescência de nosso conjunto de amostras observamos a presença de uma linha de emissão em torno de $1550nm$ sendo atribuída a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon Er^{+3} . A largura da linha foi explicada considerando que cada íon sente a perturbação do campo local de forma distinta, uma vez que os vidros possuem uma estrutura atômica com ausência de simetria e de periodicidade. Foi observado um aumento da luminescência dos íons de Er^{+3} , o que nos permitiu supor que houve a formação de nanopartículas de prata nas amostras, sendo estas as responsáveis pela intensificação da luminescência.

Através da técnica de Espectroscopia de Lente Térmica, determinamos a difusividade térmica dos vidros aluminossilicatos dopados com nanopartículas de prata e íons de Er^{+3} e propomos uma explicação mais fenomenológica para compreendermos melhor como ocorre os processos transferência de calor nesses sistemas.

Em nossos resultados verificamos que houve uma diminuição da difusividade a medida em que foram adicionados os dopantes. Tanto os íons Er^{+3} quanto as nanopartículas de prata causam a redução da difusividade térmica, porém as nanopartículas de prata provocam uma redução maior do que os íons. Foi constatado também que a medida em se aumenta a concentração dos íons a difusividade térmica decai.

Apesar dos mecanismos que causam esse efeito não serem completamente conhecidos, vimos que recentemente foram desenvolvidos modelos que buscam explicar influência de nanoestruturas nas propriedades térmicas da matriz considerando diversos aspectos, como as interações entre os momentos multipolares das nanopartículas metálicas, o tamanho, o parâmetro especular e a dimensionalidade das nanoestruturas. Por fim, no caso de nosso conjunto de amostras *SLAS*, concluímos que os dopantes inserem mecanismos adicionais no transporte de calor, sendo que a redução da difusividade térmica está relacionada principalmente aos processos de espalhamento de fônons.

Nossas perspectivas futuras são determinar outras propriedades térmicas das amostras, como a condutividade térmica e a variação do caminho óptico com a temperatura ds/dT , isso não foi possível porque não conhecíamos o valor das grandezas ρ e c que são a densidade volumétrica e o calor específico, respectivamente.

Pretendemos também investigar as propriedades térmicas, através da Espectroscopia de Lente Térmica, de outras amostras de interesse como matrizes vítreas dopadas com nanopartículas de semicondutores, colóides dopados com nanopartículas metálicas entre outras. Além disso, devido a versatilidade da técnica, podemos adaptá-la para realizar medidas a baixas temperaturas. Como última observação para um estudo mais acurado e melhor identificação dos mecanismos em vidros, técnicas de microscopia como por exemplo, microscopia eletrônica por transmissão (TEM) devem ser utilizadas de modo a fornecer uma melhor identificação dos arranjos locais do vidro.

APÊNDICE A - O PERFILÔMETRO

A.1 INTRODUÇÃO

Como vimos anteriormente, em nossa montagem utilizamos dois métodos distintos para calcular a cintura do feixes: o método do pin-hole e o método do perfilômetro. Em geral, para obtermos informações sobre feixes lasers podemos, através de dispositivos como um pin-hole, mapear manualmente o feixe, ou então, filmar o seu perfil usando câmeras CCD (Charged Coupled Device).

Cada método tem suas vantagens e desvantagens. Com o método do pin-hole é possível analisar feixes lasers de alta intensidade porém perde-se precisão nos resultados. Já as câmeras CCD possuem maior precisão do que o método do pin-hole e permitem uma análise mais completa do feixe mas não podem ser utilizadas para lasers muito intensos para não serem danificadas.

Faremos aqui, uma breve descrição do perfilômetro, apontando suas principais características e vantagens, bem como algumas de suas especificações técnicas.

A.1.1 Funcionamento do perfilômetro

O perfilômetro consiste basicamente de uma câmera CCD e uma placa de vídeo para filmar, capturar, armazenar e analisar a intensidade de um feixe laser. Essas câmeras são compostas de pequenos detectores, agrupados como mosaicos em duas dimensões, denominado pixels. Esses pixels medem a intensidade do feixe incidente, determinado o padrão do laser. Um programa de computador exibe a distribuição de intensidade em um mapa bidimensional e faz toda a análise numérica do feixe, calculando o perfil de distribuição da intensidade, por exemplo.

A.1.2 O programa de análise do feixe

Em nossa montagem utilizamos um perfilômetro LBP-2 USB Visible Laser Beam Profiler, 350-1100nm, USB 2.0 interface, fabricado pela Newport Opto-Electronics Technologies. O programa que trata o feixe numericamente é fornecido pelo fabricante.

Na figura (A.1) vemos o layout principal do programa, dividido em áreas:

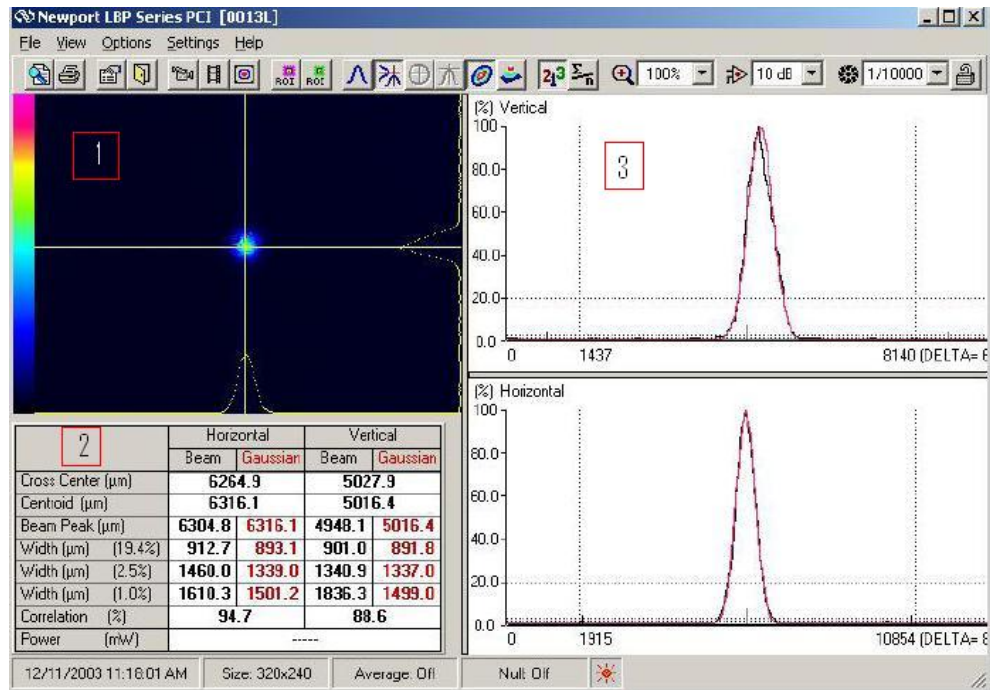


Figura A.1: Tela principal do programa de análise do feixe do laser, fornecido pela Newport para o Perfilômetro LBP-2. 1-Área de visualização do feixe; 2-Valores do perfil do feixe; 3-Perfil de intensidade do feixe.

Na área 1, o programa exibe a visualização do feixe em duas dimensões. Com essa imagem podemos ver, em uma primeira análise, se o feixe está "redondo", o que significa indica que ele é gaussiano, e realizando uma varredura ao longo do eixo de propagação pode-se observar o alinhamento do feixe. A escala de cores ao lado da tela é relativa a intensidade, desse modo devemos estar atentos se o feixe está saturado, ou seja, se ele incide com uma intensidade muito alta no perfilômetro. Além dos riscos para a câmera, uma imagem saturada não fornece boas medidas. Quando ocorrer a saturação devemos trocar o filtro da câmera, e quando estes não forem suficientes podemos instalar mais filtros na frente da CCD, como fizemos para medir a cintura do laser de argônio (Apêndice B).

Na área 2, estão dispostas todas as informações numéricas do feixe. O aparelho

fornece, com precisão de micrometros, a largura da gaussiana a determinada altura, tanto na vertical como na horizontal. E na área 3, o programa exhibe a curva experimental do perfil do feixe junto com seu ajuste.

A.1.3 Especificações técnicas

A tabela (A.1.3) mostra algumas especificações técnicas que são importantes para o manuseio do aparelho.

Ítem	Especificação
Tipo de câmera	CCD Monocromática
Área do sensor	6.47mm de comprimento \times 4.83mm de altura
Tamanho do Pixel	8,6 μ m \times 8,3 μ m
Espectro	350-1100 nm
Sensibilidade	\approx 5nW/cm ² a 633nm
Intensidade para saturação	\approx 1mW/cm ² sem filtros
Intensidade p/ dano irreversível	50W/cm ² c/ todos os filtros instalados
Distância do filtro ao sensor da CCD	15,1mm

APÊNDICE B – TÉCNICA DO PIN-HOLE

Outra técnica que pode ser empregada para determinar a cintura de um feixe laser é a Técnica do Pin-hole. Esta técnica também foi utilizada para calcular a cintura do feixe de prova, porém adotamos como valor final o resultado fornecido pela técnica do perfilômetro devido a sua maior precisão. Entretanto, os resultados de ambas apresentaram uma boa concordância.

Pin-hole é um dispositivo com um pequeno orifício, de diâmetro da ordem de micrômetros, que posicionado na frente do feixe irá permitir a passagem de apenas uma parte deste. Desse modo, fixando um pin-hole à frente de um detector e instalando esse conjunto em um translador xyz podemos realizar uma varredura da intensidade na seção transversal de um feixe laser. Assim, variando-se sua posição ao longo do eixo de propagação e medindo-se a cada ponto a intensidade máxima que atravessa o pin-hole, obtém-se uma curva que pode ser ajustada teoricamente e a partir dela pode-se calcular o valor da cintura do feixe.

A figura (B.1), representa a montagem realizada para medir a cintura do feixe de excitação usando a técnica do pin-hole.

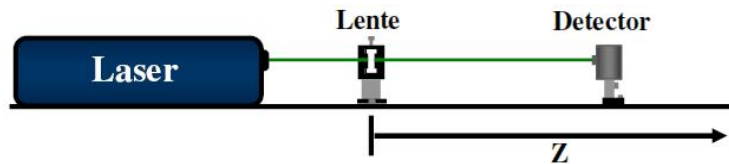


Figura B.1: Esquematização do arranjo experimental para a medida da cintura pelo método do pin-hole.

Um feixe gaussiano no modo TEM_{00} tem um perfil de intensidade dado por:

$$I(r) = \frac{2P}{\pi\omega_0^2} \exp\left[\frac{-2r^2}{\omega_0^2}\right] \quad (\text{B.0.1})$$

onde P é a potência do laser.

O raio do feixe na posição z é dado por:

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right] \quad (\text{B.0.2})$$

onde z é posição do detector, ω_0 é a cintura e z_c é o parâmetro confocal do feixe.

Podemos calcular a potência que chega ao detector integrando a intensidade em uma circunferência de raio igual ao raio do pin-hole:

$$P_{det} = 2\pi \int_0^\delta I(r)rdr \approx \frac{2P\delta^2}{\omega(z)^2} \quad (\text{B.0.3})$$

onde δ é o raio do pin-hole, e $\delta^2 \ll \omega^2$.

Adotando a origem como o ponto onde se encontra a lente, isto é, trocando z por $(z - z_0)$, a equação (B.0.2), fica:

$$\omega^2(z - z_0) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z - z_0}{z_c} \right)^2 \right] \quad (\text{B.0.4})$$

Das equações (B.0.4) e (B.0.3), obtemos:

$$P_{det}(z - z_0) \approx \frac{2P\delta^2/\omega_0^2}{\left[1 + \left(\frac{z - z_0}{z_c} \right)^2 \right]} \quad (\text{B.0.5})$$

Quando $z = z_0$, a potência que chega ao detector será máxima, $P_{det} = 2P\delta^2/\omega_0^2$, e como podemos notar, ela depende da potência do laser e da área do pin-hole. O parâmetro z_0 é a posição onde o raio do feixe é mínimo.

Utilizando os procedimentos descritos acima para medir a cintura do laser de He-Ne (laser de prova), obtemos uma curva que pode ser ajustada pela equação (B.0.5) para fornecer os valores de $\frac{2P\delta^2}{\omega_0^2}$, z_0 e z_c , e através da relação $z_c = \frac{\pi\omega_0^2 n}{\lambda}$ pode-se calcular a cintura do feixe. A figura (B.2) mostra a curva obtida e seu ajuste teórico.

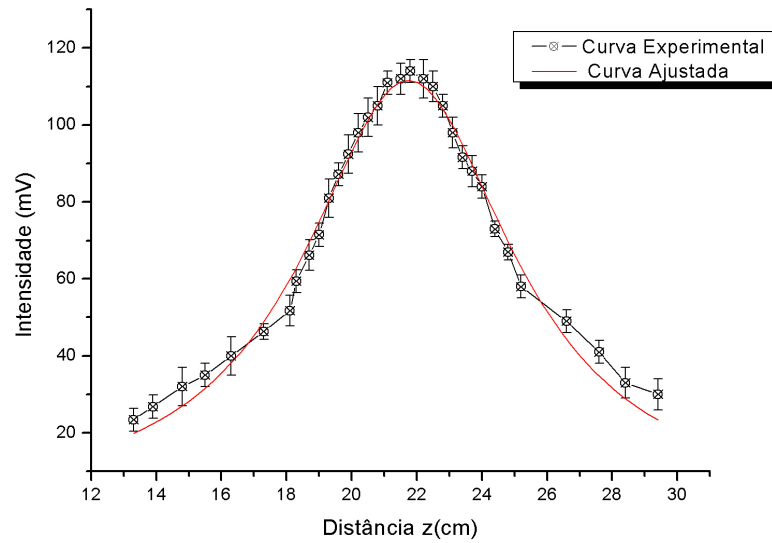


Figura B.2: Gráfico obtido para a medida da cintura do laser de prova, utilizando um pinhole de 20 micrômetros de diâmetro.

A tabela (11) mostra os valores encontrados com a técnica do pin-hole e estabelece uma comparação entre os dois métodos, mostrando que ambos apresentam um bom acordo.

Método	ω_{0p} (μm)	z_0 (cm)	z_c (cm)
Perfilômetro	$96,3 \pm 0,6$	$23,5 \pm 0,3$	$4,61 \pm 0,07$
Pin Hole	95 ± 2	$23,0 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,2$

Tabela 11: Valores encontrados para a cintura (ω_{0p}), sua posição em relação a lente (z_0) e o parâmetro confocal (z_c) do laser de He-Ne, obtidos pelos métodos do Perfilômetro e do Pin-Hole.

Referências

- [1] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto and J. R. Whinnery, Bull. Am. Phys. Soc. 9, 501 (1964)
- [2] Sala, O. "Os Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho" São Paulo, 1997
- [3] J. R. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto and J. R. Whinnery, J. Appl. Phys. 36, 3 (1965)
- [4] R. C. C. Leite, R. S. Moore, and J. R. Whinery, Appl. Phys. Lett. 5, 141 (1964)
- [5] D. Solimini, Appl. Opt., 5, 1931 (1966)
- [6] D. Solimini, J. Appl. Phys., 37, 3314 (1966)
- [7] F. R. Grabiner, D. R. Siebert and G. W. Flynn, Chem. Phys. Lett. 17, 189 (1972)
- [8] Chenming. Hu and J. R. Whinery, Appl. Opt. 12 (1), 72 (1973)
- [9] Shen J.,R.D.Lowe and R.D Snook (1992)."A model for CW Laser-Induced Mode-Mismatched Dual Beam Thermal Lens Spectrometry." Chemical Physics 165 (2-3):385-396
- [10] Y. Kohanzadeh and D. H. Auston, IEEE J. Quantum Electron. QE-6(7), 475 (1970)
- [11] J. Stone, J. Opt. Soc. Amer., 62, 3, 327, (1972)
- [12] J. Stone, Appl. Opt., 12, 8, 1828 (1973)
- [13] J. R. Whinnery, Acc. Chem. Res. 7, 225 (1974)
- [14] Amnon Yariv, "Quantum Electronics", Terceira edição (1989)
- [15] Harris, J. M. ; Dovichi, N. J.; Anal. Chem. 52 695-A (1980)
- [16] S. J. Sheldon, L.V. Knight, and J.M. Thorme, Applied Optics 21 1663 (1982).
- [17] A. E. Sigman, An introduction to laser and masers (McGraw-Hill, New York, 1971)
- [18] Carslaw,H. S. and J. C. Jaeger (1959). "Conditions Heat in Solids" 2nd Ed. (Clarendom Press, Oxford)
- [19] G.N. Watson, "Bessel Functions "(The MacMillan Company, New York, 1948), 2nd ed., pag 393.

- [20] M.L.Baesso, J.Shen, R.D.Snook “Mode-Mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths” J. Appl. Phys, 75 (8), 15 April 1994.
- [21] L.R.P.Kassab, M.J.V.Bell, A.P.Carmo “Thermo-optical parameters of Tellurite glasses doped with Yb³⁺”. J.Phys.D Appl. Phys. 40(2007)
- [22] O. L. Alves, I. F. Gimenez e I. O. Mazali, Vidros, Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola 2001. pg: 13-24.
- [23] W. H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc. 54, 3841 (1932).
- [24] P. K. Gupta, J. Non-Cryst. Solids, v. 195, p. 158-164, (1996).
- [25] E. B. Araújo, Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 19, 3 (1997)
- [26] J. E. Shelby, Introduction to glass science and technology, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, (1997).
- [27] J. Zarzyck, Glasses and Vitreous State, Cambridge: Cambridge University Press (1991).
- [28] M. Akerman, Natureza Estrutura e Propriedades dos vidros (2000)
- [29] Y. Hasegawa, Y. Wada, S. Yanagida, Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry reviews, vol: 5, pg:183-202, (2004).
- [30] P. Urquhart, J. Optoelectronics vol: 135, p: 385-402 (1988).
- [31] P.N. Prasad, Nanophotonics, Wiley, New Jersey (2004).
- [32] O. V. Salata, Applications of nanopartícles in biology and medicine, Journal of Nanobiotechnology, (2004).
- [33] T. Hayakawa, S. T. Selvan e M. Nogami, Appl. Phys. Lett., 74, 11, 1513, (1999).
- [34] J. A. Jiménez, S. Lysenko, G. Zhang, H. Liu, Optical Characterization of Ag Nanoparticles Embedded in Aluminophosphate Glass, Journal of Electronic Materials, 36, 7 (2007).
- [35] N. Ashcroft; W. Mermin, David N - Solid State Physics.
- [36] P. Ben-Abdallah, K. Joulain, J. Drevillon e C. Le Goff, Physical Review B, 77, 075417 (2008).
- [37] C. C. Yang, J. Armellin, S. Li, J. Phys. Chem. B, 112, 1482-1486 (2008).
- [38] A. N. Trukhin, Journal of Non-Crystalline Solids 189 (1995) 1 - 15.
- [39] C. Felix, C. Sieber, W. Harbich, J. Buttet, I. Rabin, W. Schulze, G. Ertl, Chemical Physics Letters 313 (1999) 105 - 109.
- [40] S. Fedrigo, W. Harbich, J. Buttet, J. Chem. Phys. 99, (1993) 5712.
- [41] S. E. Paje, M. A. Garcia, J. Lapis, M. A. Villegas, Journal of Non-crystalline Solids 318 (2003) 239 - 247.