

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

RENATO ANTONIO CRUZ

Espectroscopia de Lente Térmica de alta sensibilidade

São Carlos

2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

RENATO ANTONIO CRUZ

Espectroscopia de Lente Térmica de alta sensibilidade

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de Concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Tomaz Catunda

São Carlos

2008

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Cruz, Renato Antonio.
Espectroscopia de Lente Térmica de alta sensibilidade / Renato Antonio Cruz; orientador Tomaz Catunda.-- São Carlos, 2008.
135 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Área de concentração: Física Aplicada – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Lente Térmica. 2. Espectroscopia de alta sensibilidade. 3. Coeficiente de absorção linear. 4. Baixas absorções. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Renato Antonio Cruz

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências. Área de Concentração: Física Aplicada.

Aprovado em: 27/08/2008

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Tomaz Catunda

Instituição: IFSC/USP

Assinatura



Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito

Instituição: IQ/USP

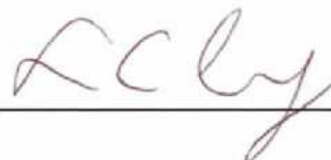
Assinatura



Prof. Dr. Luiz Carlos Moura Miranda

Instituição: INPE

Assinatura



Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanata

Instituição: IFSC/USP

Assinatura



Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Instituição: UEM

Assinatura



Dedico este trabalho aos meus pais,
Antonio e Maria Rosa,
pela compreensão, pelo apoio e carinho recebidos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo cuidado e pela ajuda constantes ao longo desta difícil jornada;

Ao Prof. Dr. Tomaz Catunda, pela oportunidade a mim concedida, e pela orientação deste trabalho;

À minha família, pelo incentivo e apoio;

À Lizandra, pelo companheirismo, carinho, incentivo e paciência e, também à sua família, que sempre tão carinhosamente me acolheu;

À Gláucia, ao Carlos, e ao Djalmir, pela inestimável ajuda nestes anos, e pelo companheirismo no trabalho;

Aos meus colegas: Rui, Edson, Luis, Heitor, Laura, Tiago, Antonio, Carlos, e Anderson, pelo auxílio e companheirismo sempre demonstrados;

Ao Prof. Dr. Arístides Marcano O., da Venezuela, que muito contribuiu para este trabalho.

Às secretárias do grupo, Ester e Kamila, pela assistência e amizade;

Ao Acácio, à Milena, à Viviane, e ao Sandro, pelo trabalho em grupo, e por toda ajuda que me prestaram;

À Bel, técnica do laboratório do Grupo de Biofísica, por todos os favores prestados, sempre com muita paciência por ocasião do empréstimo e preparação de material;

Às técnicas do laboratório do Grupo de Cristalografia, Susana e Bianca, pela assistência e pelo fornecimento de água Milli-Q;

Ao André e ao Lino, do Grupo de Fotônica, e ao Prof. Dr. Luis Antonio, do Grupo de Espectroscopia, pela assistência e empréstimo de material;

Aos funcionários da oficina de Ótica, sempre cordiais e receptivos, e ao Prof. Dr. Sérgio Carlos Zílio, responsável pelo setor, pelo empréstimo de material e pelos serviços prestados;

Ao pessoal da oficina mecânica e ao Carlinhos, chefe do setor, pelos serviços prestados;

Ao Prof. Dr. Francisco E. G. Guimarães, pelo empréstimo do laser de He-Cd;

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li, por permitir o uso do laser de Criptônio, e pelo empréstimo de material;

Ao Jonatan e ao Evaristo, pelo auxílio prestado;

Aos funcionários da biblioteca SBI – IFSC e da informática, pela cordial atenção;

Ao pessoal do serviço de pós-graduação, e ao Presidente da Comissão de Pós-Graduação,

Prof. Dr. Tito José Bonagamba, pela ajuda a mim oferecida;

Ao Ítalo e sua equipe, na tarefa de impressão dos exemplares desta tese;

A CAPES pelo apoio financeiro;

A todos meus irmãos de fé, que me apoiaram e oraram por mim durante este tempo;

A todos aqueles que, de alguma forma contribuíram para este trabalho e, cujos nomes possam ter caído no meu esquecimento, também o meu mais profundo agradecimento.

RESUMO

CRUZ, R. A. **Espectroscopia de Lente Térmica de alta sensibilidade**. 2008. 134p. Tese (doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

A eficácia de métodos convencionais de transmissão, utilizados para medir absorção de materiais altamente transparentes, é geralmente limitada pela reflexão e espalhamento de luz. A espectroscopia de Lente Térmica, por outro lado, não é sensível a esses fenômenos, e tem sido amplamente usada na determinação de baixas absorções ópticas. Neste trabalho, estudamos uma configuração de Lente Térmica de duplo feixe (onda contínua – cw), desenvolvida recentemente, e suas aplicações. Essa configuração otimiza a técnica de Lente Térmica, e aumenta significativamente a sensibilidade de medida. Foram realizados alguns cálculos computacionais e testes experimentais dessa configuração, e os resultados foram comparados com os de outra configuração, tradicionalmente utilizada, denominada de feixe duplo no modo-descasado. Várias aplicações foram feitas para líquidos e sólidos. Como resultado, obtivemos o espectro de absorção da água pura entre 350 e 528 nm, que indicou um valor mínimo de aproximadamente $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ em torno de 380 nm, que é mais baixo do que todos os valores da literatura. Coeficientes tão baixos quanto $2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ podem ser medidos para a água, com 1W de potência, utilizando essa configuração “otimizada”. Estimamos um limite de detecção de $\sim 6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ ($P = 1 \text{ W}$) para o solvente CCl_4 , que corresponde (até onde sabemos) ao menor valor já encontrado na literatura para líquidos, utilizando-se laser cw. Quanto à detecção de traços de impurezas, o limite para o Cr (III) em solução aquosa foi de $\sim 40 \text{ ppb}$ (ng/mL) em 514 nm, que corresponde a aproximadamente metade da concentração máxima ideal de Cr (III) em águas potáveis e naturais. Foram obtidos alguns resultados preliminares para a variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT), em sólidos com diferentes geometrias. Para a sílica fundida (quartzo vítreo) Suprasil, determinamos um limite

superior para o coeficiente de absorção, cujos valores, $1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ em 493 nm, e $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ em 355 nm, também são menores do que os resultados da literatura nessa região do espectro. A alta sensibilidade da técnica permitiu obter a absorção, em 1064 nm, das matrizes de materiais laser dopados com Nd^{3+} , sendo $(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ para o vidro Q-98 (Kigre), e $(5 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ para o cristal Nd:YAG. Realizamos também medidas de eficiência quântica de fluorescência (η) em nanocristais semicondutores (CdSe/ZnS) em solução. O resultado, aproximadamente independente do comprimento de onda de excitação, foi $\eta = 0,43 \pm 0,07$ para nanocristais de 3,5 nm de diâmetro suspensos em THF, e $\eta = 0,76 \pm 0,02$ para nanocristais de 2,4 nm suspensos em tolueno, que é aproximadamente 5 vezes mais preciso do que o resultado obtido por técnica convencional de fluorescência. As principais vantagens da configuração “otimizada”, em relação à tradicional, são: um procedimento experimental simples, boa precisão nas medidas de difusividade térmica e, principalmente, a alta sensibilidade da técnica. As desvantagens são: um tempo de medida mais longo, e a necessidade de amostras maiores.

Palavras-chave: Lente Térmica. Espectroscopia de alta sensibilidade. Coeficiente de absorção linear. Baixas absorções.

ABSTRACT

CRUZ, R. A. **High sensitivity Thermal Lens spectroscopy**. 2008. 134p. Thesis (Doctoral) – Institute of Physics of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2008.

The efficiency of conventional transmission methods used to measure absorption of high-transparent materials is usually limited by light scattering and reflection. On the other hand, Thermal Lens spectroscopy is insensible to such phenomena and has been widely applied to determinate low optical absorptions. In this thesis, we have studied a recently developed dual-beam (continuous wave - cw) Thermal Lens configuration as well as its practical applications. This configuration optimizes the technique and significantly improves the measurement sensitivity. Some computational calculations and experimental tests of this approach were carried out. The results were compared with those obtained using a traditional configuration, named Mode-mismatched Dual-beam Thermal Lens. Several applications were made for liquids and solids. As a result, we obtained the absorption spectrum for pure water in the range of 350 to 528 nm, which indicated a minimal value of approximately $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ around 380 nm, that is lower than those found in literature. Absorption coefficients as small as $2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$, can be measured for water, using 1W of excitation power, with this “optimized” configuration. We have estimated a detection limit of $\sim 6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ ($P = 1 \text{ W}$) for CCl_4 solvent, which corresponds (to the best of our knowledge) to the smallest value found in the literature for liquids using cw laser. With regard to the chemical trace analysis, the detection limit was $\sim 40 \text{ ppb}$ (ng/mL) at 514 nm for Cr (III) in aqueous solutions, which is nearly half of the maximum desired Cr (III) concentration in drinking and natural waters. Some preliminary results for the temperature coefficient of the optical path length (ds/dT) were obtained at solids with different geometries. For the fused-silica (vitreous quartz) Suprasil, we have determined an upper limit for the absorption coefficient, whose values, $1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$

at 493 nm, and $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ at 355 nm, also are lower than the values found in literature in this spectrum region. The high sensitivity of the technique allowed us to measure the absorption (at 1064 nm) of matrices of Nd^{3+} -doped laser materials: $(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ for Q-98 glass (Kigre), and $(5 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ for Nd:YAG crystal. We also carried out measurements of fluorescence quantum yield (η) of semiconductor nanocrystals (CdSe/ZnS) in solution. The result almost does not depend on the excitation wavelength, and was $\eta = 0,43 \pm 0,07$ for 3.5-nm diameter nanocrystals suspended in THF, and $\eta = 0,76 \pm 0,02$ for 2.4-nm nanocrystals in toluene, which is approximately 5 times more accurate than the result obtained with the conventional fluorescence technique. The main advantages of the “optimized” configuration are: a simple experimental procedure, a good accuracy for thermal diffusivity measurements, and most important the high sensitivity of the technique. The drawbacks are: a longer time of measurements, and the requirement of larger samples.

Keywords: Thermal Lens, High sensitivity spectroscopy, Linear absorption coefficient, Low-absorption.

LISTA DE FIGURAS

<p>Figura 2.1. Configuração de LT “de feixes cruzados”. Os feixes são focalizados, e as cinturas dos feixes ficam deslocadas entre si. A amostra é posicionada, na cintura do feixe de excitação.</p> <p>w_{oe} → raio da cintura do feixe de excitação; w_{op} → raio da cintura do feixe de prova;</p> <p>w_{lp} → raio do feixe de prova na posição da amostra.....</p>	28
<p>Figura 2.2. Parâmetro confocal (Z_c), ou parâmetro de Rayleigh, de um feixe gaussiano. O gráfico exemplifica o perfil de intensidade do feixe. w_o → raio da cintura do feixe.....</p>	29
<p>Figura 2.3. Aumento da variação da temperatura na amostra em função do raio da amostra, para diferentes valores do tempo.....</p>	31
<p>Figura 2.4. Deslocamento de fase Φ (normalizado pela amplitude θ) em função do tempo para vários valores do parâmetro m.....</p>	34
<p>Figura 2.5. Configuração com o feixe prova expandido e colimado.....</p>	37
<p>Figura 2.6. Amplitude do Sinal de LT (no estado estacionário), para as configurações otimizada e de feixes cruzados. Parâmetros utilizados: $\lambda_{exc} = 514$ nm, $\lambda_p = 632,8$ nm, $\theta = -0,05$, $Z_2 = 125$ cm, $Z_{ce} = 1$ cm, e $Z_{cp} = 10000$ cm (otimizada) e 3 cm (feixes cruzados).....</p>	37
<p>Figura 2.7. Sinal de LT (na configuração otimizada) no estado estacionário, em função de z, para 3 diferentes valores de Z_{ce}. Parâmetros utilizados: $\lambda_{exc} = 514$ nm, $\lambda_p = 632,8$ nm, $\theta = -0,05$, $Z_2 = 125$ cm, e $Z_{cp} = 10000$ cm.....</p>	38
<p>Figura 2.8. Sinal de LT (na configuração otimizada) no estado estacionário, em função de z, para 4 diferentes valores de Z_{cp}. Parâmetros utilizados: $\lambda_{exc} = 514$ nm, $\lambda_p = 632,8$ nm, $\theta = -0,05$, $Z_2 = 125$ cm, e $Z_{ce} = 1$ cm.....</p>	39
<p>Figura 2.9. Sinal de LT (na configuração otimizada) no estado estacionário, em função de z, para 2 diferentes valores de a_p. Parâmetros utilizados: $\lambda_{exc} = 514$ nm, $\lambda_p = 632,8$ nm, $\theta = -0,05$, $Z_2 = 125$ cm, $Z_{ce} = 1$ cm, e $Z_{cp} = 1$ cm.....</p>	40
<p>Figura 2.10. Amplitude do sinal de LT em função de θ. S_1 → sem aproximação (Eq. 2.22); S_2 → com uma aproximação (Eq. 2.23); S_3 → com várias aproximações - conf. otimizada (Eq. 2.27). Parâmetros utilizados: $\lambda_e = 500$ nm, $\lambda_p = 600$ nm, $Z_2 = 125$ cm, $Z_{ce} = 1$ cm, e $Z_{cp} = 10000$ cm.....</p>	41

Figura 2.11. Diferença de fase em função do tempo, para diferentes valores do parâmetro m (com $g = 1$). A partir de $m \geq 10000$, a forma do transiente praticamente não se altera.....	42
Figura 2.12. Ajuste da teoria com o sinal transiente da água pura. Parâmetros obtidos do ajuste: $t_c = 2,55 \pm 0,40$ ms, e $\theta = 0,0223 \pm 0,0018$ rad.....	45
Figura 2.13. Ajuste da teoria com o sinal transiente dos nanocristais. Parâmetros obtidos do ajuste: $t_c = 1,92 \pm 0,36$ ms, e $\theta = 0,0235 \pm 0,0016$ rad.....	46
Figura 2.14. Ajuste da teoria com o sinal transiente dos nanocristais. Parâmetros obtidos do ajuste: $t_c = 4,0 \pm 0,4$ ms, e $\theta = 0,0404 \pm 0,0015$ rad.....	46
Figura 2.15. Sinal de LT (θ) normalizado pela potência de excitação e pela espessura da cubeta, em função da própria espessura da cubeta. Água pura (Cap. 4), na configuração otimizada ($\lambda_p = 632,8$ nm).....	49
Figura 2.16. Sinal de LT (θ) normalizado pela potência de excitação e pela espessura da cubeta, em função da própria espessura da cubeta. Água pura (Cap. 4), na configuração otimizada ($\lambda_p = 514$ nm).....	50
Figura 2.17. Variação normalizada do sinal de LT, em função do raio do orifício no detector.....	51
Figura 3.1. (a) Esquema da montagem experimental de LT na configuração de feixes cruzados (referência (6)): E \rightarrow espelhos, L \rightarrow lentes, D \rightarrow detectores; (b) Ilustração do sinal observado no osciloscópio para os feixes de excitação e de prova.....	55
Figura 3.2. Ajuste do sinal transiente para a água pura (sinal de LT negativo). Parâmetros obtidos: $t_c = 1,32 \pm 0,16$ ms e $\theta = 0,0118 \pm 0,0005$ rad.....	56
Figura 3.3. Ajuste do sinal transiente para o vidro BK7 (sinal de LT positivo). Parâmetros obtidos: $t_c = 0,270 \pm 0,025$ ms e $\theta = 0,091 \pm 0,003$ rad.....	57
Figura 3.4. Esquema da montagem experimental de LT na configuração otimizada. O feixe de prova é expandido e colimado resultando em um diâmetro muito maior do que o do feixe de excitação. E \rightarrow espelho, L \rightarrow lente, DF \rightarrow divisor de feixe; Sh \rightarrow “shutter” (obturador); A \rightarrow amostra; F \rightarrow filtro; O \rightarrow orifício; D \rightarrow detector.....	58
Figura 4.1. Espectro de absorção da água líquida. As linhas claras nos cantos superiores, direito e esquerdo, correspondem à absorção da água nas fases gasosa e sólida, respectivamente. Figura da referência (25).....	61

Figura 4.2. Coeficientes de absorção linear para a água. Nossos resultados para a água pura (●) são comparados a outros obtidos por diferentes métodos e autores: (○) → Ref. (21); (∇) → Ref. (24); (◇) → Ref. (22) e (□) → Ref. (23).....	64
Figura 4.3. Espectro de absorção obtido neste trabalho (●) comparado aos espectros de espalhamento Rayleigh (□) e Raman (○), para a água pura. Entre ~ 340 e 440 nm, o coeficiente de absorção é menor do que o de espalhamento Rayleigh.....	65
Figura 4.4. Espalhamentos Rayleigh e Raman na água, para dois comprimentos de onda de excitação, 351 e 364 nm. O deslocamento Raman (ΔE), devido aos modos vibracionais da molécula de água, é aproximadamente independente da excitação. Não foi observada fluorescência.....	65
Figura 4.5. Comparação dos resultados de absorção obtidos utilizando-se duas cubetas de diferentes espessuras na configuração otimizada, com os resultados da configuração de feixes cruzados.....	67
Figura 4.6. Sinal de LT em função da potência de excitação, para a água pura.....	68
Figura 4.7. O sinal transiente de LT para a água pura. A razão sinal-ruído é $S/R \sim 16$	69
Figura 4.8. Nosso resultado de absorção da água pura (●) é comparado a um dos mais recentes, obtido por meio de técnica convencional de transmissão, subtraindo-se estimativas de espalhamento (Δ → Referência (26)), e também ao resultado obtido por Cavidade integradora (o → Referência (23)).....	70
Figura 4.9. Subtraindo-se o coeficiente de absorção (▲) do coeficiente de extinção (★), obtém-se o coeficiente de espalhamento (●), para a água de torneira. O coeficiente de espalhamento Rayleigh (∇) é comparado aos resultados.....	71
Figura 4.10. Nossos resultados para o coeficiente de absorção linear para a água de torneira (▲) e água pura (●), comparados a outros obtidos por diferentes métodos e autores: (○) → Ref. (21); (∇) → Ref. (24); (◇) → Ref. (22) e (□) → Ref. (23).....	72
Figura 4.11. Espectro de dn/dT da água pura, obtido por LT, excitando em 1064 nm.....	76
Figura 4.12. Variação do índice de refração da água pura, em função da temperatura, obtido em um refratômetro comercial. O resultado do ajuste linear é $dn/dT = - (98 \pm 4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	76

Figura 4.13. Espectro de dn/dT da água pura, obtido por LT, excitando em 632,8 nm. A reta contínua mostra a tendência dos valores com o aumento de λ_p	77
Figura 5.1. Curvas de absorvância para as amostras padrões de 1000 ppm em cubeta de 1 cm.....	80
Figura 5.2. Sinal de LT (θ) em função da potência de excitação, para amostras de 25 ppm de Cr e Fe.....	81
Figura 5.3. Sinal de LT (θ), normalizado pela espessura da amostra e pela potência de excitação, em função e a concentração da amostra.....	81
Figura 5.4. Sinal de LT (θ), normalizado pela espessura da amostra e pela potência de excitação, em função e a concentração da amostra.....	82
Figura 5.5. Absorvância da solução de Cr (III), em função da concentração.....	83
Figura 5.6. Absorvância da solução de Fe (III), em função da concentração.....	83
Figura 5.7. Espectro de absorção da solução Branco (4.2% de HCl) comparado ao espectro da água pura (obtidos na configuração otimizada de LT).....	85
Figura 5.8. Eixo esquerdo: espectro de absorvância obtido em um espectrofotômetro comercial, para a amostra padrão (1000 ppm) de Cr(III). Eixo direito: sinal de LT (θ), normalizado pela potência de excitação e pelo comprimento da amostra, obtido na configuração otimizada, para uma amostra de 25 ppm.....	87
Figura 6.1. Variação do índice de refração do solvente THF puro, em função da temperatura, obtida por um Refratômetro Pulfrich - PR2. Em 587 nm, $dn/dT = -4,1 \pm 0,1 \text{ K}^{-1}$; em 546,1 nm, $dn/dT = -4,3 \pm 0,1 \text{ K}^{-1}$	91
Figura 6.2. Variação do índice de refração da amostra QD em THF, em função da temperatura, obtida por um Refratômetro Pulfrich - PR2. Em 435,8 nm, $dn/dT = -4,1 \pm 0,1 \text{ K}^{-1}$; em 546,1 nm, $dn/dT = -4,2 \pm 0,1 \text{ K}^{-1}$; em 587 nm, $dn/dT = -4,0 \pm 0,1 \text{ K}^{-1}$	92
Figura 6.3. Transiente do solvente puro THF, medido na configuração otimizada.....	93
Figura 6.4. Espectros de absorção e de emissão da amostra QD em tolueno ($l = 5 \text{ mm}$). A banda de emissão independe do comprimento de onda de excitação.....	95
Figura 6.5. Comparação entre a eficiência quântica de fluorescência (obtida por LT), e o espectro de fluorescência normalizada (medido com um espectrômetro), em função da excitação.....	96

Figura 6.6. Determinação da eficiência quântica de fluorescência da amostra QD em tolueno, pelo método “multiwavelength”. Equação da reta do ajuste linear: $Y = (6955 \pm 193) - (5494 \pm 289)X$	97
Figura 6.7. Espectros de absorção e de emissão da amostra QD em THF ($l = 9,5$ mm).....	98
Figura 6.8. Degradação da amostra QD em THF, sem refrigeração, em função do tempo.....	99
Figura 6.9. Eficiência quântica para a amostra QD em THF, antes e após a degradação.....	101
Figura 6.10. Determinação da eficiência quântica de fluorescência da amostra QD em THF, pelo método “multiwavelength”. Equação da reta do ajuste linear: $Y = (4276 \pm 177) - (895 \pm 285)X$	101
Figura 6.11. Espectros de absorção e de emissão da amostra QD em THF, antes e depois da degradação ($l = 9,5$ mm).....	102
Figura 7.1. Sinal de LT (θ) normalizado pela espessura da amostra e pela potência de excitação, em função da espessura da amostra ($2r_o = 38$ mm).....	107
Figura 7.2. Espectro de absorção do BK7, obtido nas configurações otimizada ($l = 10$ e 180 mm) e de feixes cruzados ($l = 1,9$ mm), comparado aos valores do fabricante (55). A discordância para baixos comprimentos de onda é devido a efeito não linear.....	110
Figura 7.3. Ampliação da Figura 7.2, na região de concordância entre os resultados.....	111
Figura 7.4. Sinal de LT observado no osciloscópio para a sílica fundida Suprasil da Heraeus, correspondente ao ruído do feixe de prova ($P \cong 8$ W; $\langle \lambda_{exc} \rangle \cong 493$ nm).....	113
Figura 7.5. Absorção dos quartzos, da Heraeus (57), Suprasil 1 (linha fina) e Suprasil 311 (linha grossa). (Gráfico obtido de um “calculador de absorção”, da página eletrônica: http://www.heraeus-quarzglas.com/HQS1/ENG/HQT/hqt_home.nsf/\$frameset/GOL1st).....	114
Figura 7.6. Comparação entre os resultados deste trabalho e os da literatura para o coeficiente de absorção do quartzo. (☆): nosso resultado, correspondente a um limite superior para o coeficiente de absorção (Suprasil - Heraeus); (Δ): Ref. (58) (calorimetria - Suprasil W1); (□): Ref. (59) (calorimetria - sílica fundida UV); (○): Ref. (29) (Deflexão fototérmica - Suprasil 311SV).....	115
Figura 7.7. Transientes correspondentes à absorção de luz por poeira na superfície do quartzo, após 5 e 15 minutos de medida.....	116

Figura 7.8. Diagrama de quatro níveis de energia, representando o processo de emissão de materiais laser dopados com Nd^{3+}	117
Figura 7.9. Espectro de transmitância (medido em u.a.) do Vidro Q-98, da Kigre (56) em função do comprimento de onda (medido em nm). Em torno do comprimento de onda de emissão, 1064 nm, a transmitância é muito alta.....	117
Figura 7.10. Transiente de LT para o vidro Q-98. A razão sinal-ruído é ~ 21	119
Figura A.1. Ilustração de uma fatia do meio que absorve a radiação.....	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Cálculo do fator de aumento fototérmico de alguns sólidos e líquidos, através da Equação 2.19, utilizando valores da literatura (16) para o coeficiente de temperatura (ds/dT), e a condutividade térmica (k).....	33
Tabela 2.2 – Valores típicos de alguns parâmetros de LT ($w_{e,p}$ → raio do feixe de excitação/prova; t_{∞} → tempo para o sinal de LT atingir o estado estacionário; V → Equação 2.21).....	44
Tabela 2.3 – Parâmetros e resultados de ajustes de transientes obtidos na configuração otimizada, para nanocristais CdSe/ZnS suspensos em THF (Figuras 2.14 e 2.15). m e V são parâmetros de entrada para o ajuste; θ e t_c são os resultados; D é calculado pela Equação 2.16.....	47
Tabela 4.1 – Coeficientes de absorção (α) da água pura e água de torneira, e coeficiente de espalhamento (α_s) da água de torneira, obtidos neste trabalho.....	73
Tabela 5.1 – Propriedades físicas das soluções aquosas de HCl utilizadas como meio (Branco) para os analitos (a 20 °C). Referência (38).....	78
Tabela 5.2 – Resultados de absorptividade molar (ϵ) e secção de choque de absorção (σ) para Cr (III) e Fe (III) em suas respectivas soluções aquosas de HCl (4,2% e 15%).....	86
Tabela 6.1 – Valores da literatura (16) para densidade (ρ), calor específico (c), condutividade térmica (k), e coeficiente de temperatura do índice de refração (dn/dT), em $T \sim 293$ K.....	91
Tabela 6.2 – Valores de dn/dT (10^{-4} K $^{-1}$) obtidos a partir do ajuste linear dos dados das Figuras 6.1 e 6.2.....	92
Tabela 7.1 – Parâmetros termo-óticos, referentes às Equações 7.2 e 7.3, para os sólidos estudados neste trabalho ($T \sim 296$ K).....	108
Tabela 7.2 – Coeficientes de absorção linear do YAG e do Nd:YAG, em torno de 1064 nm (valores medidos em 10^{-4} cm $^{-1}$; $T \sim 296$ K).....	121

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
2.1 A LEI DE BEER-LAMBERT	24
2.2 ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA (LT)	27
2.3 CONFIGURAÇÃO OTIMIZADA DA TÉCNICA DE LT	36
2.4 TESTES EXPERIMENTAIS DA CONFIGURAÇÃO OTIMIZADA DE LT.....	44
2.4.1 Ajustes de transientes.....	44
2.4.2 Dependência do sinal com a espessura da amostra	47
2.4.3 Dependência do sinal com a abertura do detector	50
3 MONTAGEM EXPERIMENTAL	53
3.1 CONFIGURAÇÃO DE FEIXES CRUZADOS.....	53
3.2 CONFIGURAÇÃO OTIMIZADA.....	57
4 ESPECTROSCOPIA DA ÁGUA	60
4.1 ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA ÁGUA PURA.....	62
4.2 ESPECTRO DE COEFICIENTE DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO (dn/dT)	74

5 ESPECTROSCOPIA DE ESPÉCIES EM SOLUÇÃO AQUOSA	78
6 ESPECTROSCOPIA DE NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES.....	88
6.1 NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES	89
6.2 QD SUSPENSOS EM TOLUENO	94
6.3 QD SUSPENSOS EM THF.....	98
7 ESPECTROSCOPIA DE SÓLIDOS	103
7.1 VIDRO BK7.....	106
7.2 QUARTZO (SÍLICA FUNDIDA)	111
7.3 MATERIAS LASER DOPADOS COM Nd ³⁺ : ABSORÇÃO DA MATRIZ	116
CONCLUSÕES.....	122
REFERÊNCIAS	125
APÊNDICE A – Cálculo numérico do perfil do feixe de prova colimado.....	130
ANEXO A – Dedução da lei de Beer-Lambert	134

1 INTRODUÇÃO

Espectroscopia de lente térmica (LT) pertence a uma família de técnicas fototérmicas [1] de alta sensibilidade utilizadas para medir as propriedades termo-ópticas dos materiais. Outras técnicas pertencentes a essa classe, além da LT, são a espectroscopia fotoacústica, a interferometria fototérmica e a deflexão fototérmica. A espectroscopia de LT se baseia na medida do calor gerado por processos de relaxação não radiativos após a absorção de radiação. Frequentemente, ela é considerada uma maneira indireta de se medir a absorção óptica, uma vez que, na verdade, a técnica mede o efeito produzido pela absorção. Essa característica de medida indireta torna a técnica muito mais sensível do que os métodos convencionais de transmissão. Além de se poder amplificar o sinal fototérmico, ele não é influenciado por espalhamento inelástico de radiação, ao contrário dos métodos convencionais.

A observação do efeito de LT, assim como a maioria dos fenômenos ópticos não lineares, só foi possível após o advento do Laser, devido à alta potência que esse tipo de fonte fornece. O efeito foi observado pela primeira vez em 1965, por Gordon et al. [2], ao realizar experimentos com líquidos dentro da cavidade de um laser de He-Ne. Eles estimaram a distância focal da LT. Desde então, essa técnica vem sendo usada para medir baixas absorções. Entretanto, foram Hu e Whinnery [3] que a utilizaram fora da cavidade laser, e também propuseram o primeiro modelo de LT, obtendo uma expressão para a intensidade do feixe de radiação. Esse modelo, chamado parabólico, por causa da aproximação parabólica feita na distribuição de temperatura na amostra, explicava bem o fenômeno de LT, porém, não quantitativamente. Sheldon, Knight e Thorne [4], observaram esse fato, e desenvolveram uma teoria denominada aberrante, por levar em consideração a natureza aberrante da LT. Através

da teoria de difração, eles deduziram uma expressão para o sinal de LT. Em 1993, Jun, Lowe e Snook [5] propuseram uma teoria aberrante com dois feixes, um para excitar a mostra e outro para provar, o que aumentava a sensibilidade da técnica. A teoria e a configuração experimental por eles proposta, ainda são amplamente utilizadas [6-11]. Recentemente, Marcano et al. [12] desenvolveram uma nova configuração de duplo feixe que otimiza o experimento de LT; a expressão da amplitude do sinal se torna simples e independente dos parâmetros ópticos dos feixes. Além disso, essa configuração permite o uso de amostras espessas, o que aumenta significativamente a sensibilidade da técnica. O objeto de nosso estudo neste trabalho, é a comparação teórica e experimental entre essas duas configurações de LT de duplo feixe, e suas aplicações.

Esta tese está dividida da seguinte forma:

- No capítulo 1 (Introdução), fazemos uma exposição geral sobre o assunto.
- No capítulo 2 (Fundamentação teórica), temos os fundamentos teóricos das técnicas utilizadas. O capítulo é dividido em quatro secções. Na primeira, discutimos sobre a lei de Beer-Lambert, seu uso, e suas limitações; na segunda, apresentamos resumidamente a teoria de LT de duplo feixe, tradicionalmente utilizada; na terceira discutimos a nova configuração que otimiza a técnica de LT, e fazemos alguns cálculos teóricos comparando as duas configurações; na quarta e última secção, temos alguns resultados de testes experimentais dessa recente configuração.
- No capítulo 3 (Montagem experimental), mostramos a montagem experimental de LT nas duas configurações estudadas. Também nesse capítulo, adiantamos alguns resultados experimentais, para facilitar a compreensão do texto.
- No capítulo 4 (Espectroscopia da água), estudamos o espectro de baixa absorção da água pura e comparamos nossos resultados com outros da literatura. Também,

apresentamos espectros de coeficiente de temperatura do índice de refração, obtidos por LT.

- No capítulo 5 (Espectroscopia de espécies em soluções aquosas), mostramos a capacidade da técnica de medir baixas concentrações de analitos em solução aquosa. Também temos o espectro de absorção da solução no visível.
- No capítulo 6 (Espectroscopia de nanocristais semicondutores), obtemos, por LT, a eficiência quântica de fluorescência de nanocristais semicondutores (Pontos Quânticos) e comparamos o resultado com espectroscopia convencional de fluorescência.
- No capítulo 7 (Espectroscopia de sólidos), discutimos o modelo do coeficiente de temperatura do caminho óptico (ds/dT) em amostras espessas. Em seguida, medimos baixas absorções em diferentes sólidos: vidro comercial BK7, sílica fundida de altíssima transparência, e materiais laser dopados com Nd^{3+} .
- No capítulo 8 (Conclusões e trabalhos futuros), apresentamos as conclusões do trabalho e algumas propostas para novas pesquisas relacionadas ao assunto.
- Finalizando, temos as Referências bibliográficas, o Apêndice (Cálculo numérico do perfil do feixe de prova colimado) e o Anexo (Dedução da lei de Beer-Lambert).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 A LEI DE BEER-LAMBERT

A maneira mais simples e convencional de se determinar a absorção (ou a transmissão) de um determinado meio é fazer um feixe de luz atravessar uma amostra, medindo-se a intensidade do feixe antes e após a amostra. Em meios de baixa absorção, a transmissão de luz decresce com o caminho óptico, seguindo a lei de Beer-Lambert:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l. \quad (2.1)$$

Essa lei, empírica, afirma que a absorbância (A) de um determinado meio é proporcional à concentração (c) da espécie analisada, e à espessura¹ (l) da amostra. A constante de proporcionalidade (ε) é definida como a absorptividade molar do meio, medida em L/mol·cm. A lei de Beer-Lambert (ou simplesmente lei de Beer) é deduzida teoricamente no ANEXO A, onde demonstramos as seguintes relações, envolvendo o coeficiente de absorção linear (α) da amostra:

$$A \cong 0,434 \cdot \alpha \cdot l, \quad (2.2)$$

$$\frac{I}{I_o} = \exp(-\alpha l). \quad (2.3)$$

¹ Comprimento de caminho óptico.

A lei de Beer não leva em consideração a fração de radiação refletida nas superfícies da amostra, nem a fração de energia espalhada pelo meio ou pelas superfícies. Na prática, portanto, é necessário conhecer essas frações para se obter a absorvância de um meio.

O cálculo da potência absorvida pela amostra, levando-se em consideração as múltiplas reflexões nas superfícies da amostra, resulta na seguinte expressão:

$$P_{abs} = P_{in} \frac{(1-R) \cdot [1 - \exp(-\alpha l)]}{[1 - R \cdot \exp(-\alpha l)]}, \quad (2.4)$$

na qual, P_{in} é a potência incidente, e R é a reflectância da superfície que, para incidência normal em uma amostra imersa no ar, é dada por $R = [(n-1)/(n+1)]^2$, sendo n o índice de refração da amostra. Para materiais cujos índices de refração são pequenos (< 2), a expressão pode ser aproximada à seguinte:

$$P_{abs} = P_{in} (1-R) \cdot [1 - \exp(-\alpha l)], \quad (2.5)$$

em que, o termo $(1-R)$ se refere às perdas por reflexão nas superfícies. No caso de baixas absorções, podemos fazer o desenvolvimento $[1 - \exp(-\alpha l)] \cong \alpha l$. Assim, a expressão para a potência absorvida resulta em sua forma mais conhecida ²:

$$\frac{P_{abs}}{(1-R)} = P_{in} \alpha l \quad (2.6)$$

É possível utilizar a Equação 2.6 mesmo para amostras cuja absorção não seja baixa (quer pelo coeficiente de absorção, ou pela espessura da amostra), contanto que se substitua o valor de l , na Equação 2.6, pela espessura efetiva da amostra, definido como:

² É comum se omitir o termo de reflexão, $(1-R)$, na Equação 2.6, que diminui a P_{abs} em $\sim 4\%$, na maioria dos casos.

$$l_{ef} = \frac{1 - \exp(-\alpha l)}{\alpha}. \quad (2.7)$$

Analogamente à potência absorvida, podemos deduzir a potência transmitida através da amostra. O resultado aproximado para índices de refração pequenos (< 2), é:

$$P_{trans} = P_{in}(1 - R)^2 \cdot \exp(-\alpha l). \quad (2.8)$$

Essa expressão é na verdade a própria lei de Beer, com o fator de correção devido à reflexão nas paredes da amostra, $(1-R)^2$. Isso significa que:

$$\frac{I}{I_o} = (1 - R)^2 \cdot \exp(-\alpha \cdot l) \quad (2.9)$$

As Equações 2.5 - 2.8 podem ser usadas também para amostras líquidas, com a observação de que, nesse caso, R corresponde à superfície entre o ar e a cubeta. Essa aproximação é válida para líquido e cubeta com índices de refração não muito diferentes (como, por exemplo, a água e o BK7).

Para amostras cujo espalhamento de radiação não é insignificante, o uso da lei de Bourguer, semelhante à de Beer, fornece o coeficiente de extinção (α_e) do meio, definido como a soma dos coeficientes de absorção (α) e espalhamento (α_s) [13, 14]:

$$\alpha_e = \alpha + \alpha_s. \quad (2.10)$$

Em geral, o coeficiente de espalhamento (scattering) possui duas contribuições, a molecular (α_{sm}) e a de partículas (α_{sp}), ou seja, $\alpha_s = \alpha_{sm} + \alpha_{sp}$. Portanto, para se obter a absorção por meio de técnica convencional de transmissão, os termos de espalhamento devem ser conhecidos.

A técnica de LT, por outro lado, mede apenas a absorção da amostra, não é afetada por espalhamento de radiação. Assim, ambas as técnicas se tornam complementares para o estudo de amostras que espalham radiação.

2.2 ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA (LT)

Quando um feixe laser passa através de um meio, parte da energia é absorvida pelo meio e convertida em calor, o que gera um gradiente de temperatura perpendicular à propagação do feixe. Conseqüentemente, surge, na amostra, um gradiente de índice de refração, visto que este depende da temperatura, de acordo com $n(T) = n_o + (dn/dT)\Delta T$. Por causa da difusão de calor, em geral, ΔT é maior no centro do que nas extremidades do feixe e da amostra. Isso faz a frente de onda se curvar, gerando variação de fase. Portanto, a amostra se comporta como uma lente convergente ou divergente, dependendo do sinal do coeficiente de temperatura do índice de refração (positivo ou negativo, respectivamente).

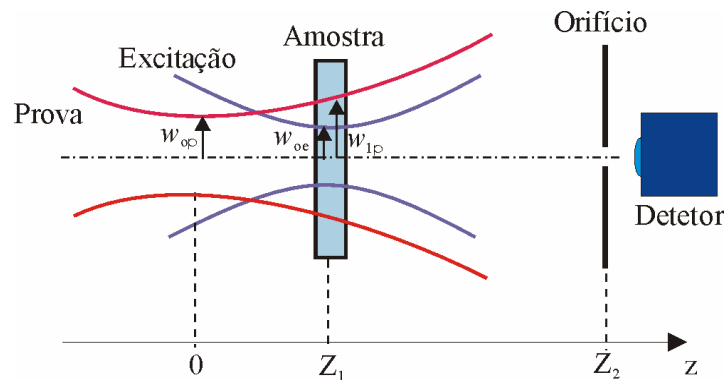


Figura 2.1. Configuração de LT “de feixes cruzados”. Os feixes são focalizados, e as cinturas dos feixes ficam deslocadas entre si. A amostra é posicionada, na cintura do feixe de excitação. w_{oe} → raio da cintura do feixe de excitação; w_{op} → raio da cintura do feixe de prova; w_{lp} → raio do feixe de prova na posição da amostra.

Embora a técnica de LT possa ser utilizada com um único feixe laser [4], para aumentar a sensibilidade da medida, utiliza-se dois feixes, sendo um de excitação e outro de prova. Como indicado na Figura 2.1, os feixes são focalizados, e as cinturas dos feixes – posição de mínima convergência – ficam espacialmente separadas [5]. A amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação, onde a intensidade é máxima. Como os diâmetros dos feixes sobre a mostra são diferentes, essa configuração é denominada³ de “modo-descasado”. Existem diferentes configurações de modo descasado. Uma das mais conhecidas é aquela apresentada por Jun, Lowe e Snook [5], na qual, os feixes se cruzam obliquamente, formando um ângulo muito pequeno entre si. Por esse motivo, nesta tese, denominaremos essa configuração como configuração de LT “de feixes cruzados” (Cap. 3 – secção 3.1).

O modelo teórico é conhecido como “LT infinita em duas dimensões”, no qual o raio da amostra é considerado infinito, e as perdas de calor na direção axial (z) da amostra são desconsideradas. Como veremos mais adiante, para uma determinada geometria de amostra, essas aproximações são válidas na prática.

³ Originalmente, essa denominação foi utilizada para o caso em que as cinturas de excitação e de prova estão em posições z diferentes, o que, na maioria das vezes, implica em diferentes diâmetros dos feixes sobre a amostra.

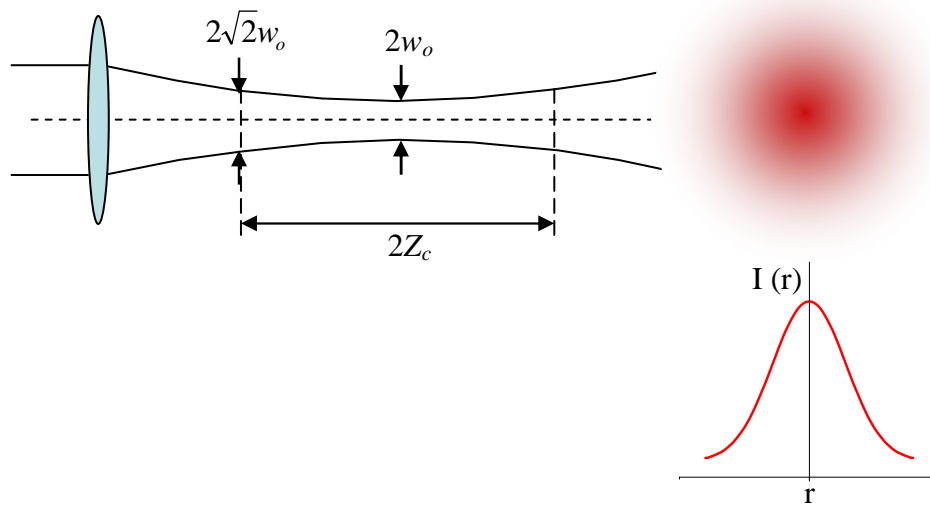


Figura 2.2. Parâmetro confocal (Z_c), ou parâmetro de Rayleigh, de um feixe gaussiano. O gráfico exemplifica o perfil de intensidade do feixe. $w_0 \rightarrow$ raio da cintura do feixe.

Para um feixe gaussiano, como o da Figura 2.2, define-se o parâmetro confocal (ou parâmetro de Rayleigh) do feixe como:

$$Z_c = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}, \quad (2.11)$$

Esse parâmetro corresponde à região em torno da cintura do feixe, para a qual o diâmetro do feixe é aproximadamente constante. O valor do diâmetro nos extremos da distância confocal é $2\sqrt{2}w_0$, sendo w_0 o raio da cintura do feixe. A relação entre o raio do feixe, $w(z)$, e a posição z é determinada pela teoria de feixes gaussianos como:

$$w(z)^2 = w_0^2 \cdot [1 + (z/Z_c)^2]. \quad (2.12)$$

Para um feixe de excitação gaussiano, no modo TEM_{00} , a equação de difusão de calor em coordenadas cilíndricas fornece a seguinte distribuição radial de variação de temperatura:

$$\Delta T(r,t) = \frac{P_e \alpha}{4\pi k} \int_{\frac{1}{1+2t/t_c}}^1 \exp(-2\tau mg) \frac{d\tau}{\tau} \quad (2.13)$$

$$m = \left(\frac{w_{1p}}{w_e} \right)^2 \quad (2.14)$$

$$g = \left(\frac{r_1}{w_{1p}} \right)^2 \quad (2.15)$$

sendo que P_e é a potência de excitação, α é o coeficiente de absorção linear, k é a condutividade térmica, e r_1 é a coordenada radial na posição da amostra. O parâmetro m (Equação 2.14) corresponde à razão entre as áreas efetivas dos feixes de prova e de excitação. Como veremos mais adiante, o sinal de LT aumenta com o valor desse parâmetro. O caso particular de $m = 1$, corresponde à configuração de LT de feixe único [4, 15]. O parâmetro t_c , no limite inferior da integral, é o chamado tempo característico para formação da LT, que depende do raio do feixe de excitação sobre a amostra, w_e , e da difusividade térmica D da amostra:

$$t_c = \frac{w_e^2}{4D} . \quad (2.16)$$

A difusividade térmica por sua vez, é o produto entre a condutividade térmica, o calor específico c_p , e a densidade ρ da amostra, $D = k/\rho c_p$. Valores típicos para o tempo t_c são da ordem de milisegundos. Segundo a Equação 2.13, ΔT aumenta com o tempo como mostra a Figura 2.3. Na prática, esse aumento tende a um estado estacionário, devido à perda de calor

para o meio. Em $t \sim 100 t_c$, por exemplo, a variação de temperatura no centro de uma amostra com $\alpha \sim 1 \text{ m}^{-1}$ e $k \sim 1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, sendo excitada com $P_e \sim 1 \text{ W}$, é aproximadamente $0,6 \text{ }^\circ\text{C}$.

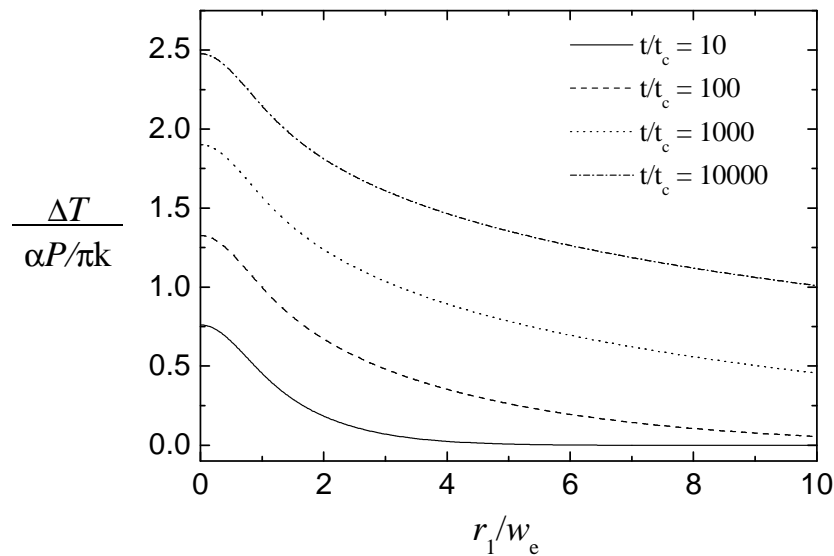


Figura 2.3. Aumento da variação da temperatura na amostra em função do raio da amostra, para diferentes valores do tempo.

Quando o feixe de prova passa por uma amostra de espessura l , sua frente de onda se curva, gerando uma diferença de fase, Φ , na onda. Esse deslocamento de fase corresponde à variação de caminho óptico dentro da amostra, que é dado por $\Delta S(r, t) = l[n(r, t) - n(0, t)]$.

Como $n(T) = n_o + (dn/dT)\Delta T$ e $\Phi = 2\pi \Delta S / \lambda$, obtemos:

$$\Phi(g, t) = \frac{\theta}{2} \int_{\frac{1}{1+2t/t_c}}^1 [1 - \exp(-2\tau mg)] \frac{d\tau}{\tau}. \quad (2.17)$$

$$\theta = -\frac{P_{abs}}{k\lambda_p} \varphi \frac{dn}{dT} \quad (2.18)$$

O parâmetro λ_p corresponde ao comprimento de onda do feixe de prova; P_{abs} é a potência absorvida do feixe de excitação, dada pelas Equações 2.4-2.6, e φ é a fração de energia transformada em calor na amostra. No caso de amostras fluorescentes, φ é menor do que a unidade (cap. 6). É importante destacar que o coeficiente de temperatura do índice de refração, dn/dT , refere-se ao feixe de prova e, para amostras sólidas, ele deve ser substituído pelo coeficiente de temperatura do caminho óptico, ds/dT (cap. 7). O parâmetro θ corresponde à amplitude do deslocamento de fase; porém, na maioria dos textos, ele é denominado como a própria diferença de fase.

O fator de aumento fototérmico, introduzido por Dovichi [15], é definido como a razão entre o sinal fototérmico e a medida convencional de transmissão. Quanto maior esse fator, maior é a sensibilidade da medida fototérmica. A partir da Equação 2.18, podemos obtê-lo:

$$E \equiv -\frac{\theta}{\alpha l \varphi} = \frac{P}{k \lambda_p} \frac{ds}{dT} \quad (2.19)$$

Vemos que o fator de aumento é maior para amostras cujo quociente $(ds/dT)/k$ também é maior. Isso, geralmente, ocorre para amostras líquidas. Como exemplo, relacionamos na Tabela 2.1, o fator de aumento de alguns sólidos e líquidos.

Tabela 2.1 – Cálculo do fator de aumento fototérmico de alguns sólidos e líquidos, através da Equação 2.19, utilizando valores da literatura [16] para o coeficiente de temperatura (ds/dT), e a condutividade térmica (k).

Material	ds/dT (10^{-6} K^{-1}) (em 632,8 nm)	k (W/K·m)	E/P (em 632,8 nm)
Quartzo vítreo	10	1,4	11
Nd:YAG	7,3	13	2
Água	99	0,6	260
Etanol	390	0,167	370
CCl_4	580	0,105	8700

Os valores de ds/dT estão dados em módulo. Todos os resultados se referem a $T \sim 295 \text{ K}$.

Retornamos ao deslocamento de fase, da Equação 2.17. Se escolhermos $g = 1$, estamos incluindo aproximadamente 87% da intensidade do feixe de prova na Equação. Nessa circunstância, calculamos o tempo para que a LT atinja o estado estacionário. Na Figura 2.4, graficamos o deslocamento de fase Φ , normalizado pela amplitude θ , para vários valores do parâmetro m . Quanto maior for o valor de m , maior serão a amplitude do sinal e o tempo necessário para a LT atingir o estado estacionário. Para $m = 1, 10$ e 100 , por exemplo, o estado estacionário é alcançado respectivamente em $\sim 30, 100$ e $500 \cdot t_c$. É importante notar que, ao aumentar o valor de m , variando apenas o diâmetro do feixe de prova, o tempo característico (t_c) da LT não se altera, uma vez que ele depende apenas do diâmetro do feixe de excitação e da difusividade térmica da amostra ($t_c = w_e^2/4D$).

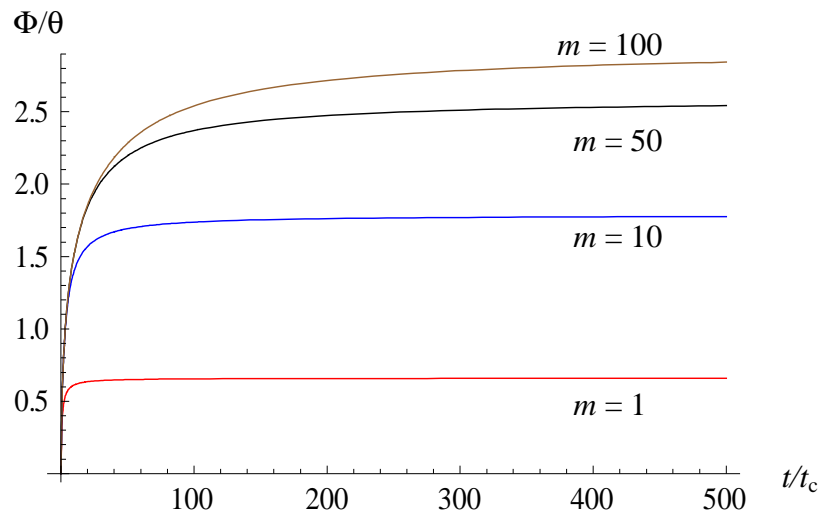


Figura 2.4. Deslocamento de fase Φ (normalizado pela amplitude θ) em função do tempo para vários valores do parâmetro m .

Através da integral de Fresnel-Kirchhoff, obtém-se o campo elétrico do feixe de prova (gaussiano) no orifício do detector, que é [17]:

$$u_p(r_2, Z_2, t) = C \cdot \int_0^{\infty} \exp[-(1+iV) - i\Phi(g, t)] \cdot J_0\left(\frac{2\pi}{\lambda_p} \frac{w_e r_2}{Z_2} \sqrt{mg}\right) dg, \quad (2.20)$$

sendo

$$V = \frac{Z_1}{Z_{cp}} + \frac{Z_{cp}}{Z_2} \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_{cp}} \right)^2 \right]. \quad (2.21)$$

De modo que a intensidade do feixe é:

$$I_p(r_2, Z_2, t) = |u_p(r_2, Z_2, t)|^2. \quad (2.22)$$

A expressão do parâmetro C , na Equação 2.20, não é importante para nossos objetivos; uma vez que o sinal de LT é a intensidade do feixe normalizada (Equação 2.24), esse fator é cancelado. $J_0(r_2, Z_2, g)$, na Equação 2.20, é a função de Bessel de ordem zero. Medindo-se a intensidade no eixo óptico do feixe, temos $r_2 = 0$, que implica em $J_0(0, Z_2, g) = 1$. Considerando baixas absorções, temos $\exp(-i\Phi) \cong (1-i\Phi)$. Essas aproximações permitem encontrar a seguinte expressão analítica para a intensidade do feixe:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \arctan \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right\}^2 \quad (2.23)$$

Usualmente, o sinal de LT é definido de duas maneiras distintas:

$$S(t) = \frac{I(t)}{I_o} \quad \text{ou} \quad S(t) = \frac{I(t) - I_o}{I_o}, \quad (2.24)$$

sendo I_o a intensidade do feixe quando não há excitação na amostra (em $t = 0$). O sinal de LT depende do tempo e da coordenada z , através das funções m e V . Na configuração de LT de feixes cruzados, o detector é colocado no campo distante ($Z_2 \gg Z_{cp}$), de modo que, nesse caso, $V \cong Z_1 / Z_{cp}$ (Equação 2.21). Tipicamente, os valores desses parâmetros são $V \sim 1$, e $m \sim 10$. A forma do sinal transiente é a mesma do deslocamento de fase, mostrado na Figura 2.4. A partir do ajuste do sinal transiente com a Equação 2.23, obtém-se os parâmetros t_c e θ , que por sua vez, nos fornecem informações sobre a condutividade térmica e a absorção da amostra (se os outros parâmetros na Equação 2.18 forem conhecidos). O resultado, entretanto, depende criticamente da medida das cinturas dos feixes de excitação e prova, e suas respectivas posições. Geralmente, utiliza-se uma referência para calibrar o experimento, amostras com parâmetros termo-ópticos conhecidos.

2.3 CONFIGURAÇÃO OTIMIZADA DA TÉCNICA DE LT

Recentemente, Marcano et al. [12] apresentou uma configuração de LT que otimiza a técnica. Nessa configuração, que denominaremos de “otimizada”, o feixe de excitação é focalizado sobre a amostra e o feixe prova é expandido e colimado (Figura 2.5). Isso corresponde a um parâmetro m muito grande (≥ 5000). Se deslocarmos a amostra em torno da cintura de excitação, mantendo fixa a configuração dos feixes, obteremos um gráfico cuja curva é aproximadamente simétrica em torno da cintura de excitação, apresentando um máximo no centro da curva. A Figura 2.6 compara as amplitudes dos sinais de LT das configurações otimizada e de feixes cruzados, em função da posição z , no estado estacionário ($t \gg t_c$). A origem do gráfico é definida em relação à cintura do feixe de prova. As curvas foram obtidas pela Equação 2.23, com os parâmetros $\lambda_{exc} = 514$ nm, $\lambda_p = 632,8$ nm, $\theta = 0,01$, $Z_2 = 125$ cm, e $Z_{ce} = 1$ cm; para a configuração otimizada, $Z_1 = 0$, $Z_{cp} = 10000$ cm; e para a configuração de feixes cruzados, $Z_1 = 3$ cm, $Z_{cp} = 4$ cm. É importante notar que, na configuração de feixes cruzados, a amostra estaria posicionada 3 cm à direita da origem, na cintura do feixe de excitação. Em relação às posições das respectivas cinturas de excitação, o sinal de LT da configuração otimizada é tipicamente 50% maior do que o da outra configuração (para um mesmo valor de θ). O gráfico nos revela também que a configuração otimizada permite o uso de amostras espessas, o que aumenta a sensibilidade da técnica.

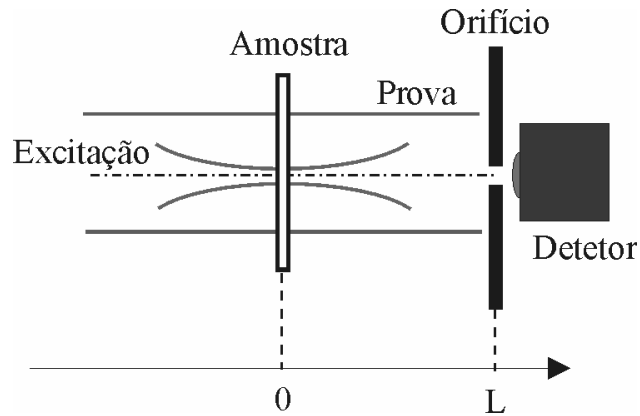


Figura 2.5. Configuração com o feixe prova expandido e colimado.

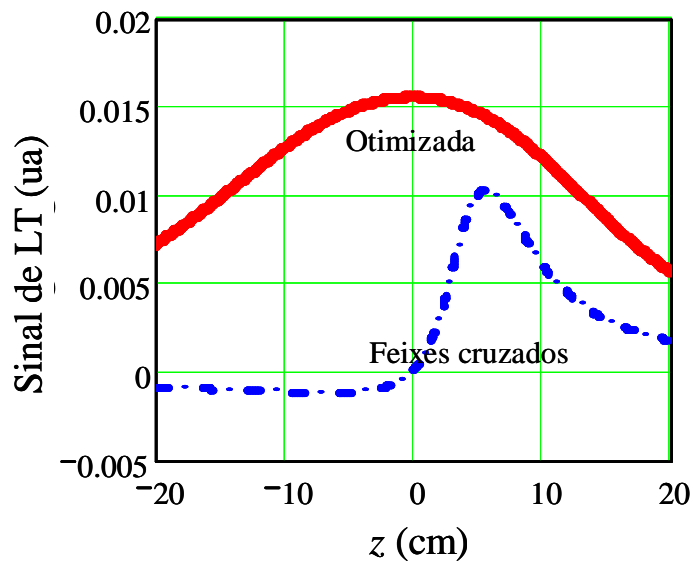


Figura 2.6. Amplitude do Sinal de LT (no estado estacionário), para as configurações otimizada e de feixes cruzados. Parâmetros utilizados: $\lambda_{exc} = 514$ nm, $\lambda_p = 632,8$ nm, $\theta = -0,05$, $Z_2 = 125$ cm, $Z_{ce} = 1$ cm, e $Z_{cp} = 10000$ cm (otimizada) e 3 cm (feixes cruzados).

A espessura da amostra na configuração otimizada dependerá do parâmetro confocal do feixe de excitação. Devido à variação do diâmetro do feixe com a posição z , ocorre uma diminuição do sinal (Figura 2.7). Se integrarmos o sinal e dividirmos o resultado pela distância z de integração, podemos calcular a diminuição do sinal devido à espessura da

amostra. Para uma amostra de 10 cm de espessura, por exemplo, o sinal teria uma diminuição de aproximadamente 1% para $Z_{ce} = 1,5$ cm. Por outro lado, se $Z_{ce} = 0,1$ cm, essa diminuição seria de $\sim 17\%$.

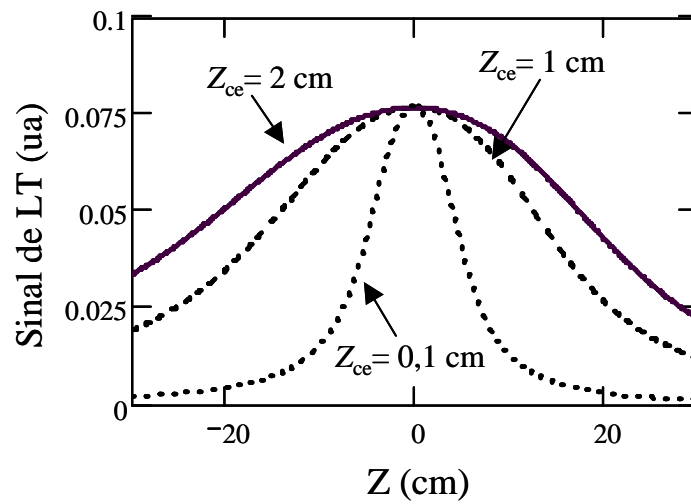


Figura 2.7. Sinal de LT (na configuração otimizada) no estado estacionário, em função de z , para 3 diferentes valores de Z_{ce} . Parâmetros utilizados: $\lambda_{exc} = 514$ nm, $\lambda_p = 632,8$ nm, $\theta = -0,05$, $Z_2 = 125$ cm, e $Z_{cp} = 10000$ cm.

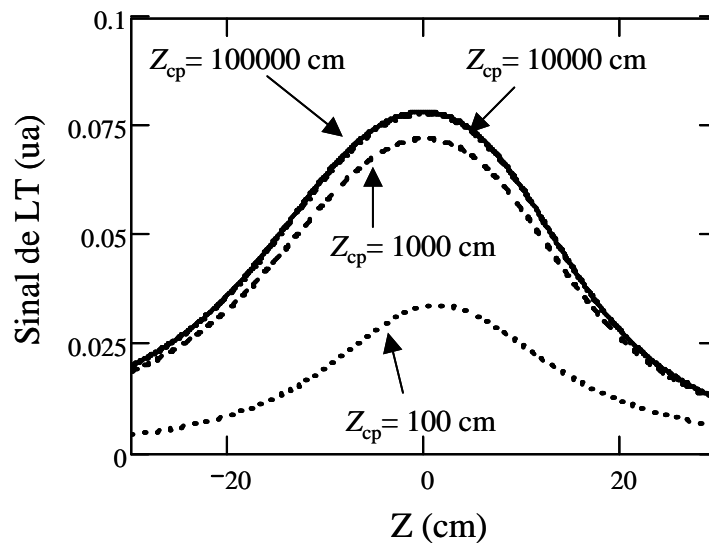


Figura 2.8. Sinal de LT (na configuração otimizada) no estado estacionário, em função de z , para 4 diferentes valores de Z_{cp} . Parâmetros utilizados: $\lambda_{exc} = 514$ nm, $\lambda_p = 632,8$ nm, $\theta = -0,05$, $Z_2 = 125$ cm, e $Z_{ce} = 1$ cm.

Para obtenção da Equação 2.23, fez-se a aproximação de um deslocamento de fase (Φ) pequeno, que corresponde a $\theta \ll 1$. Podemos fazer, agora, uma expansão binomial na Equação 2.23, negligenciando os termos de ordem maior do que 1, de modo que a expressão se torne:

$$I(t) \cong I(0) \left\{ 1 - \theta \cdot \arctan \left(\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right] (t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right\}. \quad (2.25)$$

Assim, o sinal de LT térmica pode ser expresso como:

$$S = \frac{I - I_o}{I_o} \cong -\theta \cdot f(z, t). \quad (2.26).$$

Os cálculos numéricos apresentados nas Figuras 2.7 e 2.8 mostram que a amplitude do sinal de LT, em $z = 0$, não se altera para $Z_{cp} \gg Z_{ce}$. Não é difícil demonstrar que, se a relação $Z_{cp} \gg Z_2 \gg Z_{ce}$ é obedecida, para a amostra posicionada na cintura do feixe de excitação ($z =$

0), a função $f(z, t)$ tende ao seu valor máximo ($\pi/2$) no estado estacionário da LT ($t \gg t_c$). Ou seja, quando a inequação acima é verdadeira, $f(0, \infty) \rightarrow \pi/2$. Isso significa que:

$$S \cong -\frac{\pi}{2} \theta \quad (2.27).$$

Essa expressão, além de simples, não depende dos parâmetros geométricos dos feixes. Além disso, o sinal não depende da distância entre as cinturas de excitação e de prova, como revela a Figura 2.9.

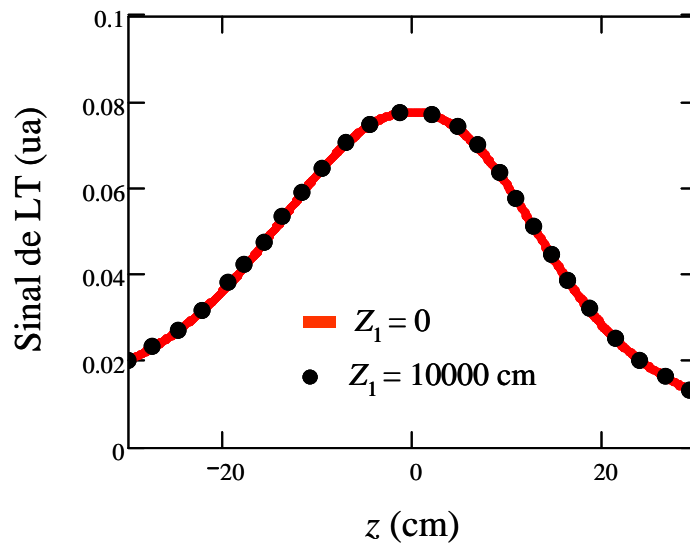


Figura 2.9. Sinal de LT (na configuração otimizada) no estado estacionário, em função de z , para 2 diferentes valores de a_p . Parâmetros utilizados: $\lambda_{\text{exc}} = 514$ nm, $\lambda_p = 632,8$ nm, $\theta = -0,05$, $Z_2 = 125$ cm, $Z_{\text{ce}} = 1$ cm, e $Z_{\text{cp}} = 1$ cm.

A seguir, verificamos a validade das aproximações feitas na obtenção das Equações 2.23, 2.25 e 2.27. A Figura 2.10 mostra a variação do módulo do Sinal de LT em função do parâmetro θ , para a intensidade do campo sem aproximação (Equação 2.22), com a

aproximação $\exp(-i\Phi) \cong (1-i\Phi)$ (Equação 2.23), e com as demais aproximações para a configuração otimizada (Equação 2.27). Esses sinais estão representados no gráfico, respectivamente por S_1 , S_2 e S_3 . O resultado é que o sinal da configuração otimizada (S_3) se afasta do sinal devido à expressão completa (S_1), quando θ aumenta. Isso se deve ao fato de termos feito duas vezes a aproximação $\theta \ll 1$ para obtermos a Equação 2.25, além das demais aproximações para chegarmos na Equação 2.27. Em $\theta = 0,1$, por exemplo, S_2 e S_3 são respectivamente ~ 7 e 2% maiores (em módulo) do que S_1 . Essas diferenças diminuem para aproximadamente 4 e 1% em $\theta = 0,05$. Esse problema com a teoria da configuração otimizada pode ser compensado pela alta sensibilidade da configuração (devido principalmente ao aumento da espessura da amostra) que permite medir sinais muito pequenos ($\theta/P \sim 5 \cdot 10^{-5}$ rad/W).

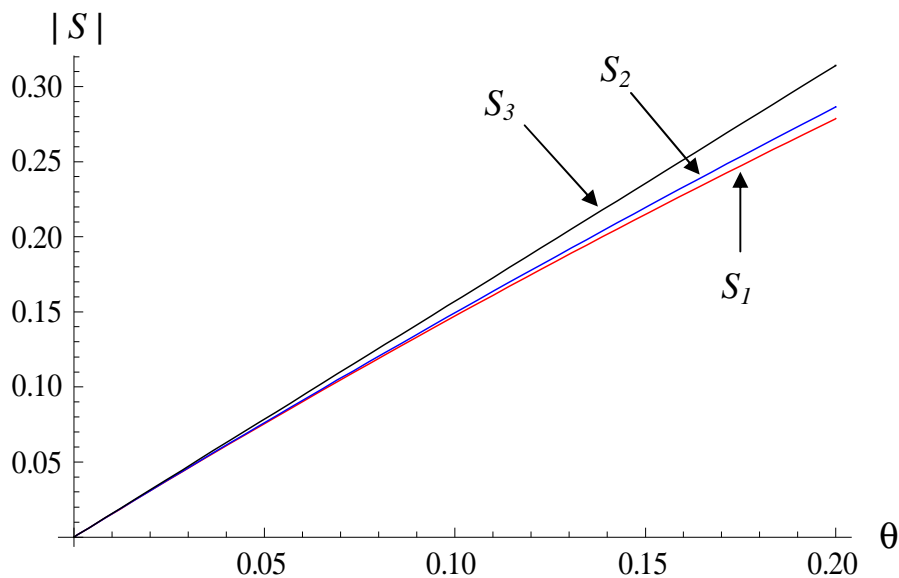


Figura 2.10. Amplitude do sinal de LT em função de θ . S_1 → sem aproximação (Eq. 2.22); S_2 → com uma aproximação (Eq. 2.23); S_3 → com várias aproximações - conf. otimizada (Eq. 2.27). Parâmetros utilizados: $\lambda_e = 500$ nm, $\lambda_p = 600$ nm, $Z_2 = 125$ cm, $Z_{ce} = 1$ cm, e $Z_{cp} = 10000$ cm.

Para se obter o tempo característico da LT e, conseqüentemente, a difusividade térmica da amostra, temos de usar a expressão mais geral dada pela Equação 2.25, mesmo na configuração otimizada. Em princípio, as cinturas dos dois feixes teriam de ser cuidadosamente medidas. Porém, vimos que, na configuração otimizada ($Z_{cp} \gg Z_2 \gg Z_{ce}$), para um determinado valor de Z_{ce} , a curva da intensidade $I(z, t = \infty)$ também não se altera quando variamos Z_{cp} (Figura 2.8). Analogamente, a curva $I(z = 0, t)$ não se altera quando variamos Z_{cp} , na mesma condição de otimização (para um dado valor de Z_{ce}). Esse resultado está mostrado na Figura 2.11: a partir de $m \gtrsim 10000$, a forma do transiente praticamente não se altera. O gráfico refere-se à diferença de fase (Equação 2.17), que é proporcional ao sinal de LT. Nesse cálculo, utilizamos $g = 1$, o que significa considerar $\sim 87\%$ da intensidade do feixe de prova. É importante destacar que Marcano et. al. [12] não fizeram qualquer observação sobre essa característica do sinal transiente de LT.

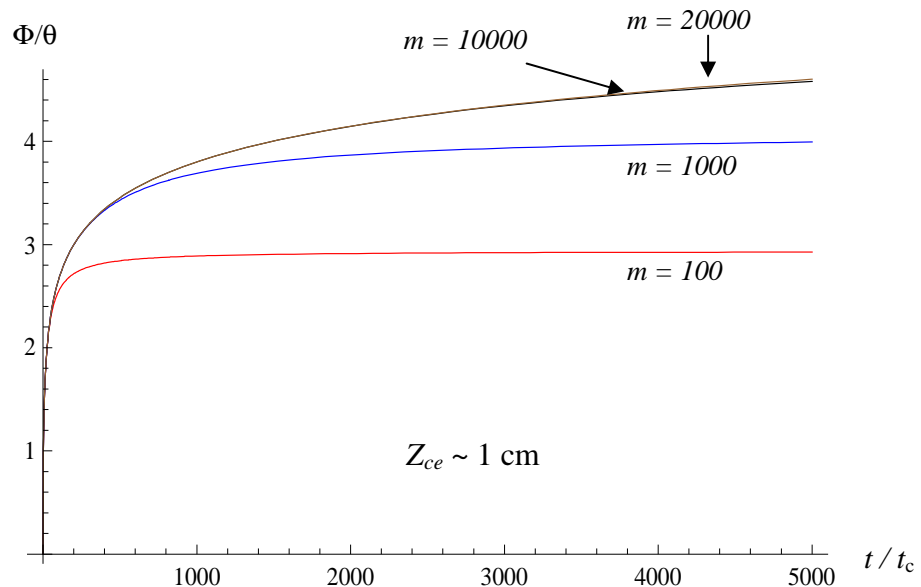


Figura 2.11. Diferença de fase em função do tempo, para diferentes valores do parâmetro m (com $g = 1$). A partir de $m \gtrsim 10000$, a forma do transiente praticamente não se altera.

Se substituirmos, por exemplo, $Z_{cp} = 100$ m (correspondendo a $m \sim 15.000$) nas Equações 2.14 e 2.21 (lembrando que na configuração otimizada $Z_1 = 0$ e $Z_{cp} \gg Z_2 \gg Z_{ce}$), obtemos novas expressões para os parâmetros m e V , dadas como⁴:

$$m = \frac{100 \lambda_p \text{ (m)}}{\pi w_e^2 \text{ (m}^2\text{)}} \quad (2.28)$$

e

$$V = \frac{100}{Z_2 \text{ (m)}}. \quad (2.29)$$

Concluimos, portanto, que não há necessidade de se determinar a cintura do feixe de prova, na configuração de LT otimizada, mas apenas a cintura do feixe de excitação. Essas equações são válidas contanto que a condição de otimização da técnica seja observada.

É importante notar a diferença entre o tempo necessário para o transiente de LT atingir o estado estacionário (t_∞) na configuração otimizada e na de feixes cruzados (compare as Figuras 2.4 e 2.11). Na configuração otimizada, esse tempo é da ordem de segundos, enquanto que, na outra configuração, ele é da ordem de décimos de segundos⁵. Na Tabela 2.2, abaixo, comparamos valores típicos de alguns parâmetros para as duas configurações de LT.

⁴ É importante notar que qualquer valor $Z_{cp} \geq 100$ m poderia ser utilizado.

⁵ Apesar disso, o tempo característico, t_c , será o mesmo em ambas configurações, se o feixe de excitação e a amostra também forem os mesmos, já que $t_c = w_e^2/4D$.

Tabela 2.2 – Valores típicos de alguns parâmetros de LT ($w_{e,p}$ → raio do feixe de excitação/prova; t_{∞} → tempo para o sinal de LT atingir o estado estacionário; V → Equação 2.21).

Configuração	w_e (μm)	w_p (μm)	$m = (w_p/w_e)^2$	V	t_{∞} (s)
Feixes cruzados	~ 50	~ 150	~ 10	~ 2	~ 0,1
Otimizada	~ 50	~ 5.000	~ 10.000	~ 80	~ 5

2.4 TESTES EXPERIMENTAIS DA CONFIGURAÇÃO OTIMIZADA DE LT

2.4.1 Ajustes de transientes

A Figura 2.12 refere-se ao transiente de LT da água pura (Cap. 4), para $\lambda_{exc} = 514$ nm, na configuração otimizada. A cintura do feixe de excitação é $w_{oe} \cong 38$ μm , e a distância entre a amostra e o detector é $Z_2 \sim 125$ cm. Usando as Equações 2.28 e 2.29, da secção anterior, obtemos os parâmetros $m = 13994$ e $V = 80$ que, por sua vez, são utilizados no ajuste do sinal transiente com a Equação 2.23, fornecendo os parâmetros $t_c = 2,55 \pm 0,40$ ms, e $\theta = 0,0223 \pm 0,0018$ rad ($P_e = 392$ mW). Esses erros experimentais são provenientes do ajuste da curva; ao considerar-se o desvio padrão de várias medidas, os erros caem para aproximadamente 5% do valor da medida. Substituindo os valores de t_c e θ nas Equações 2.16 e 2.18, obtemos respectivamente a difusividade térmica, $D = 1,42 \cdot 10^{-3}$ cm^2/s , e o coeficiente de absorção linear, $\alpha = 0,032$ m^{-1} . O valor da difusividade está muito próximo do valor já bem determinado na literatura [16], que é $1,44 \cdot 10^{-3}$ cm^2/s . O coeficiente de absorção também concorda, dentro dos erros experimentais, tanto com a literatura como com a configuração de feixes cruzados (Cap. 4). Se aplicarmos as Equações 2.14 e 2.21 ao invés de 2.28 e 2.29,

obtemos os parâmetros de ajuste $m = 16627$ e $V = 95,5$ ($w_{op} \cong 4,9$ mm). Não obstante eles serem diferentes dos valores anteriores, os resultados são, como já era esperado, os mesmos: $t_c = 2,54 \pm 0,40$ ms, e $\theta = 0,0224 \pm 0,0018$ rad. A expressão $S = -\theta \cdot \pi/2$ (Equação 2.27), na qual $S = (I - I_0)/I_0$, fornece $\theta = 0,022$ rad, que é praticamente o mesmo resultado encontrado através do ajuste do transiente. É importante ressaltar que esses resultados confirmam a validade, não apenas da configuração otimizada, mas também, das Equações 2.28 e 2.29, utilizadas pela primeira vez neste trabalho.

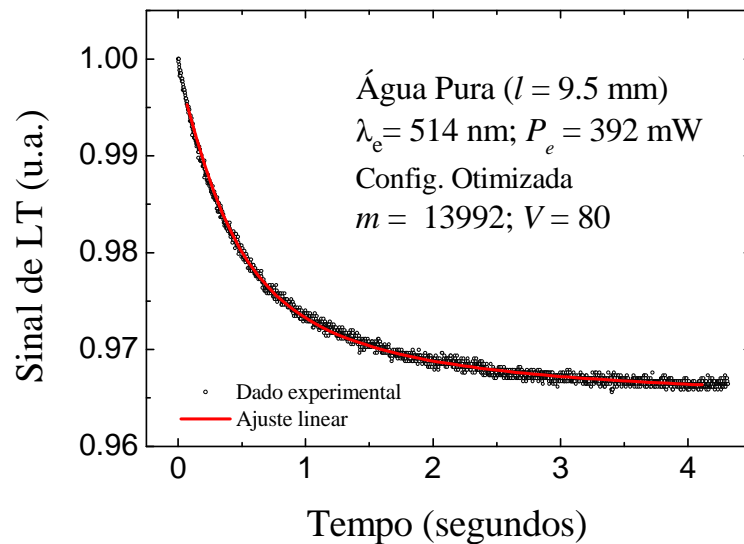


Figura 2.12. Ajuste da teoria com o sinal transiente da água pura. Parâmetros obtidos do ajuste: $t_c = 2,55 \pm 0,40$ ms, e $\theta = 0,0223 \pm 0,0018$ rad.

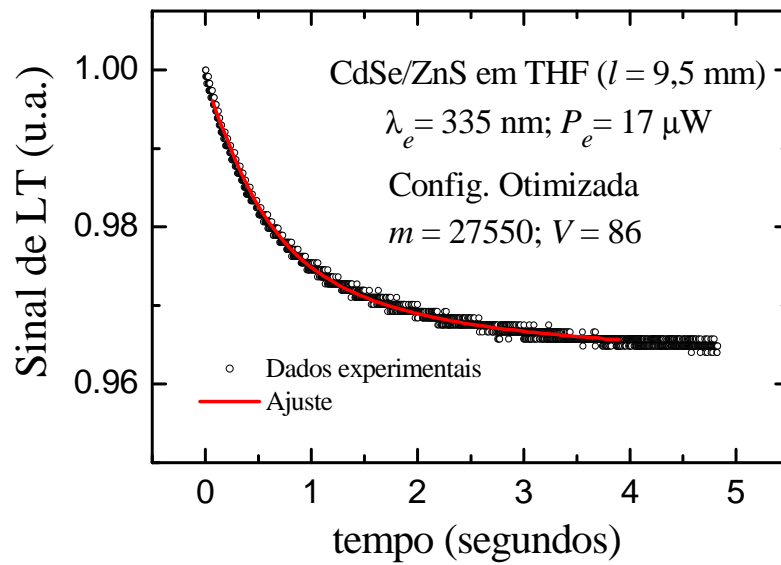


Figura 2.13. Ajuste da teoria com o sinal transiente dos nanocristais. Parâmetros obtidos do ajuste: $t_c = 1,92 \pm 0,36$ ms, e $\theta = 0,0235 \pm 0,0016$ rad.

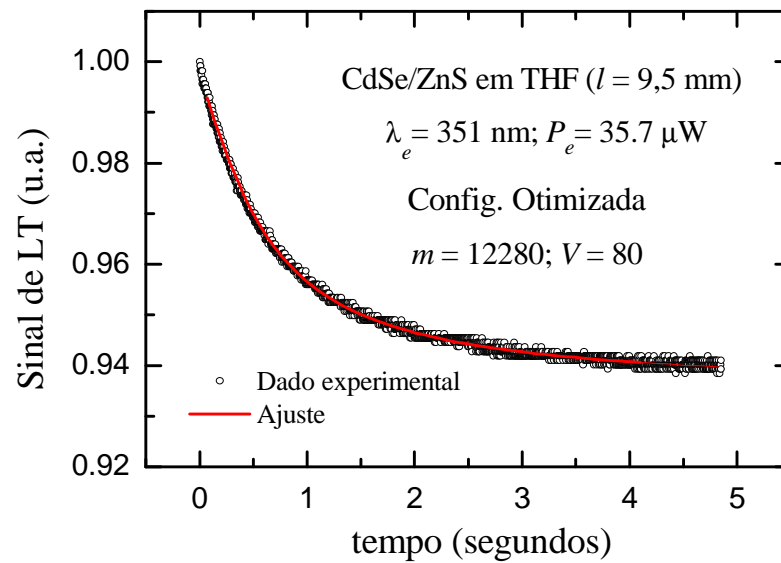


Figura 2.14. Ajuste da teoria com o sinal transiente dos nanocristais. Parâmetros obtidos do ajuste: $t_c = 4,0 \pm 0,4$ ms, e $\theta = 0,0404 \pm 0,0015$ rad.

As Figuras 2.14 e 2.15 referem-se à amostra de nanocristais CdSe/ZnS suspensos em THF (Cap. 6), para $\lambda_{exc} = 335$ e 351 nm, respectivamente. A Tabela 2.3 resume os parâmetros

e os resultados dos ajustes dos sinais transientes para os dois comprimentos de onda de excitação. Os resultados para os tempos característicos implicam em um valor de difusividade térmica de $\sim 1,02 \text{ cm}^2/\text{s}$ que, dentro dos erros experimentais ($\sim 5\%$), concorda com resultados obtidos na configuração de feixes cruzados [9]. Os resultados do parâmetro θ são utilizados na determinação da eficiência quântica de fluorescência dos nanocristais, estudados no Cap. 6. Utilizando a expressão $S = -\theta \cdot \pi/2$ (Equação 2.27), obtemos $\theta/P = 1320$ e 1160 rad/W , respectivamente para 335 e 351 nm, que concordam com os resultados obtidos pelo ajuste do transiente.

Tabela 2.3 – Parâmetros e resultados de ajustes de transientes obtidos na configuração otimizada, para nanocristais CdSe/ZnS suspensos em THF (Figuras 2.14 e 2.15). m e V são parâmetros de entrada para o ajuste; θ e t_c são os resultados; D é calculado pela Equação 2.16.

λ_{exc} (nm)	w_{oe} (μm)	m	V	θ/P (rad/W)	t_c (ms)	D (cm^2/s)
335	28,0	25.600	80	1380 ± 90	$1,92 \pm 0,37$	1,020
351	40,5	12.280	80	1130 ± 40	$4,0 \pm 0,4$	1,025

2.4.2 Dependência do sinal com a espessura da amostra

O modelo de LT tratado nas seções 2.1 e 2.2, e utilizado neste trabalho, considera uma amostra com raio infinito, na qual não há perdas de calor na direção axial da amostra. Shen [18, 19] desenvolveu também um modelo de LT finita (cuja expressão analítica é extensa e complicada), que leva em conta a perda de calor (por condução) tanto na direção radial como na axial. Os resultados comparativos entre os dois modelos quantificaram o que já era esperado, que quanto menores o diâmetro e a espessura da amostra, maiores as perdas de calor para o meio, aumentando assim, a diferença entre as temperaturas calculadas nos

modelos finito (caso real) e o infinito (caso ideal). Por exemplo, para $t = 1000t_c$, sendo $t_c = 4,4$ ms, essa diferença é de $\sim 50\%$ para uma amostra de 0,1 mm de espessura, de raio infinito; para uma amostra de 2 mm de espessura, a diferença média, ao longo da amostra, é de $\sim 8\%$. Visto que a diferença aumenta com o tempo e o estado estacionário demora muito mais para ser atingido na configuração otimizada (~ 50 vezes mais), do que na configuração de feixes cruzados, é de se esperar que seja necessário o uso amostras mais espessas na primeira configuração. Por outro lado, esperamos que não haja problemas na direção radial da amostra, já que, para a configuração otimizada, a razão entre o diâmetro da amostra e o do feixe de excitação é geralmente maior do que ~ 100 (uma cubeta comercial, por exemplo, tem aproximadamente a largura do feixe de prova, ~ 10 mm).

Não temos os cálculos do modelo finito de LT, com parâmetros típicos da configuração otimizada (Shen [18, 19] utilizou valores de no máximo $m = 100$ e $V = 3$). Ao invés disso, verificamos experimentalmente o sinal de LT da água pura em cubetas de diferentes espessuras. Na Figura 2.15, temos o gráfico do sinal de LT (θ), normalizado pela potência de excitação (em 514 nm) e pela espessura da cubeta, em função da própria espessura da cubeta, entre 5 e 100 mm. O sinal diminui $\sim 10\%$ ao longo do gráfico, o que pode ser atribuído a erro de alinhamento óptico, uma vez que a diminuição devida à variação do feixe de excitação na amostra é calculada em menos de 2% (cf. secção 2.3). Repetimos o experimento para cubetas com espessuras menores, excitando a amostra em 1064 nm, onde a absorção é maior (Figura 2.16). O resultado mostra que há um aumento de $\sim 70\%$ no sinal quando a espessura da amostra passa de 1 para 5 mm. Em seguida, o sinal diminui $\sim 13\%$, em 9.5 mm. Para esses testes experimentais, não foi verificada a reprodutibilidade, de modo que essa diferença de 13% pode ser atribuída aos erros experimentais de alinhamento.

O resultado geral indica que, na configuração otimizada ($w_{oe} \sim 50 \mu\text{m}$), deve-se utilizar uma espessura mínima de ~ 5 mm, para um tempo característico ($t_c = w_e^2/4D$) maior

do que ~ 1 ms. Para sólidos, nos quais a condutividade térmica é maior (t_c menor), provavelmente esse valor mínimo de espessura deva ser maior.

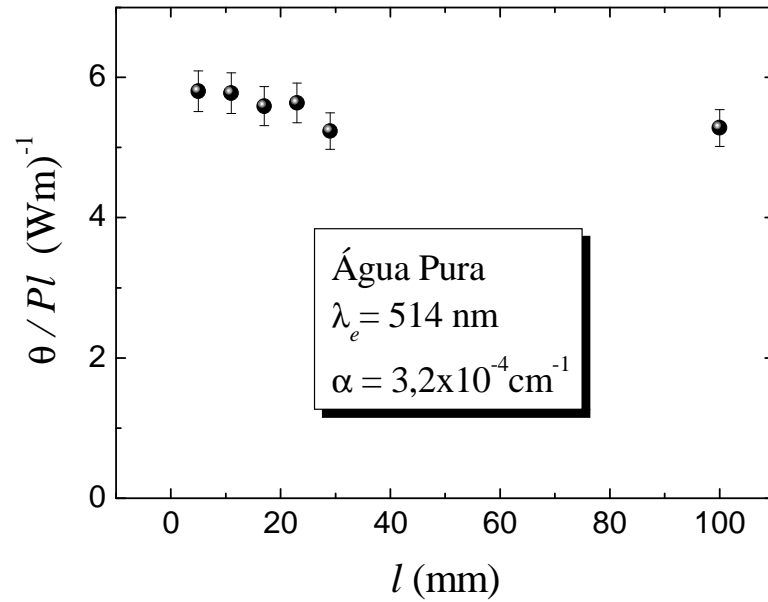


Figura 2.15. Sinal de LT (θ) normalizado pela potência de excitação e pela espessura da cubeta, em função da própria espessura da cubeta. Água pura (Cap. 4), na configuração otimizada ($\lambda_p = 632,8 \text{ nm}$).

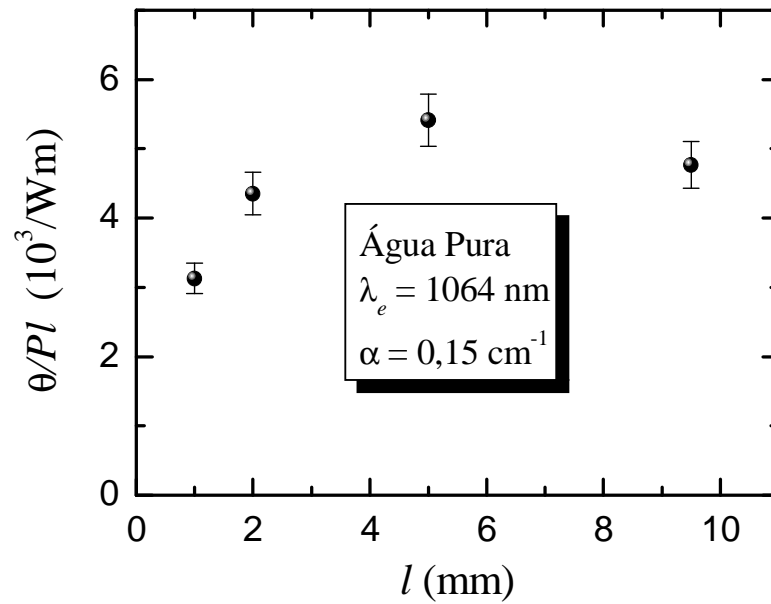


Figura 2.16. Sinal de LT (θ) normalizado pela potência de excitação e pela espessura da cubeta, em função da própria espessura da cubeta. Água pura (Cap. 4), na configuração otimizada ($\lambda_p = 514$ nm).

2.4.3 Dependência do sinal com a abertura do detector

Outro tipo de cálculo realizado por Shen [17, 18] refere-se ao perfil do feixe de prova, calculado no plano do detector, no estado estacionário da LT. O resultado mostra que, para $m = 1$ e $V = 1$, a intensidade do feixe tende a zero em $r_2 \cong 10$ mm (coordenada radial do feixe no plano do detector). Assim, ao utilizarmos um orifício com diâmetro de ~ 2 mm na frente do detector, estaríamos medindo praticamente a intensidade do centro do feixe ($r_2 = 0$). Entretanto, o resultado seria bem diferente caso os parâmetros utilizados fossem $m = 50$ e $V = 1$, para os quais, a intensidade cai a zero em $r_2 \cong 1,5$ mm. Por outro lado, o aumento no valor apenas do parâmetro V , diminui a amplitude da intensidade no centro do feixe, e alarga o perfil. Para $m = 50$ e $V = 3$, por exemplo, a intensidade (no estado estacionário) se anula em $\sim 2,5$ mm.

Na configuração otimizada, temos tipicamente $m \gtrsim 5000$ e $V \gtrsim 40$. Não temos um cálculo numérico também para o perfil do feixe de prova nessa configuração⁶, mas um teste experimental. O teste foi realizado medindo-se o sinal de LT com três orifícios de diferentes diâmetros: 100 μm , 200 μm e 1 mm. O resultado da Figura 2.17 indica um aumento de aproximadamente 30% no sinal de LT, ao diminuirmos o orifício de 1 mm para 200 μm . Abaixo desse valor, não há variação no sinal. Os parâmetros utilizados nesses cálculos são $m \cong 5600$ e $V \cong 45$, e a amplitude média de fase é $\theta \sim 0,07$. É importante notar que a Figura 2.17 não se refere ao perfil de Intensidade do feixe, e sim, ao sinal de LT normalizado.

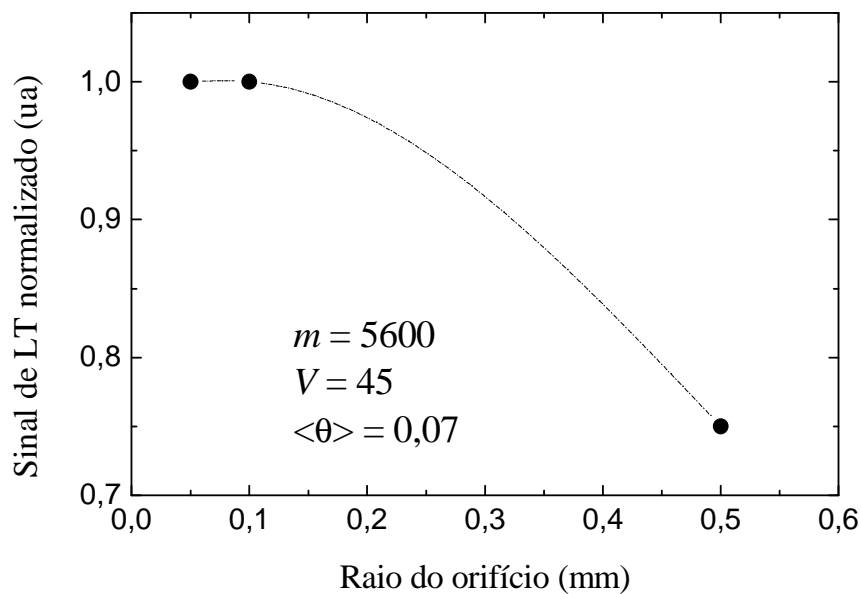


Figura 2.17. Variação normalizada do sinal de LT, em função do raio do orifício no detector.

⁶ Isso foi tentado, sem êxito (APÊNDICE A).

Vimos na secção 2.3 deste capítulo, que a amplitude do sinal de LT independe do valor dos parâmetros m e V (Equação 2.27), na configuração otimizada; analogamente, a forma do transiente, no estado estacionário, independe da cintura do feixe de prova (Equações 2.28 e 2.29). Poderíamos esperar, também, que o perfil do feixe de prova não dependesse dos parâmetros m e V , nessa configuração. Entretanto, para se confirmar essa hipótese, deve-se realizar cálculos numéricos com a Equação 2.20, ou diversos experimentos para diferentes valores de m e V .

É interessante notar que o diâmetro do orifício está relacionado com a localização do orifício em relação ao campo do feixe. Na configuração otimizada, ele se encontra no campo próximo do feixe ($Z_2 \ll Z_{cp}$), ao contrário da configuração de feixes cruzados ($Z_2 \gg Z_{cp}$). Por isso, o orifício deve ser menor na primeira configuração.

3 MONTAGEM EXPERIMENTAL

3.1 CONFIGURAÇÃO DE FEIXES CRUZADOS

Na Figura 3.1-a está esquematizada a montagem experimental para a técnica de LT na configuração de dois feixes no modo descasado que, neste trabalho, denominaremos simplesmente de “configuração de feixes cruzados”. Na maioria dos experimentos realizados neste trabalho, utilizamos um laser de HeNe como laser de prova, operando em 632 nm com potência de ~ 5 mW. Como excitação, foram utilizados lasers de Argônio, Criptônio, Hélio-Cádmio, Nd:YAG e He-Ne⁷. Tanto o laser de excitação quanto o de prova são focalizados por lentes convergentes (L_1 e L_2) de $f \sim 20$ cm. O alinhamento é feito de maneira que o feixe de prova cruza com o de excitação exatamente sobre a amostra, formando um ângulo de aproximadamente 1,5 graus. Como esse ângulo é bastante pequeno, podemos considerar os feixes praticamente paralelos, como exemplificado na Figura 2.1 do capítulo anterior. A amostra é posicionada exatamente na cintura do feixe de excitação, e deslocada em relação à cintura do feixe de prova. Para garantir a condição de detecção do feixe de prova no campo distante, ele percorre um longo caminho antes de chegar ao detector ($Z_2 \sim 1,5$ m) de forma que $Z_2 \gg Z_{cp}$ (vide Figura 2.1). À frente do detector é colocado um orifício de 1 mm de diâmetro⁸ para permitir que apenas o centro do feixe seja monitorado. O sinal é registrado por um osciloscópio digital Tektronix modelo TDS 210, que é conectado a um computador para transferência de dados. O tempo de excitação da amostra é controlado por um “chopper” que

⁷ Na secção 4.2 (espectro de dn/dT), os lasers, geralmente utilizados para excitar a amostra, são utilizados como feixe de prova.

⁸ Ao substituir o orifício de 1 mm por outro de 200 μm , nenhuma alteração na amplitude do sinal foi observada para essa configuração (cf. secção 2.3.4).

corta o feixe com uma determinada frequência, apropriada para o tempo de difusão de calor na amostra (Equação 2.16). A Figura 3.1-b ilustra a formação do sinal de LT (transiente), que deve ser observado no osciloscópio, para uma amostra com ds/dT positivo. O disparo (“trigger”) da aquisição de sinal é feito pelo feixe de excitação, que incide no detector D_2 após passar pela amostra. As Figuras 3.2 e 3.3 são exemplos de sinais transientes de LT, obtidos nesse tipo de configuração para, respectivamente, a água (LT negativa) e o vidro BK7 (LT positiva). O ajuste dos transientes é realizado com a Equação 2.23, e com os parâmetros m e V , calculados pelas Equações 2.14 e 2.21, respectivamente. A medida da cintura dos feixes, w_{oe} e w_{op} , é realizada utilizando-se um medidor de perfil de feixe Omega da Thorlabs. O ajuste da curva é realizado pelo programa Origin 7.0 (OriginLab Corporation), que utiliza o método dos mínimos quadrados. A partir dos parâmetros θ e t_c , obtidos do ajuste, encontra-se as propriedades termo-ópticas da amostra.

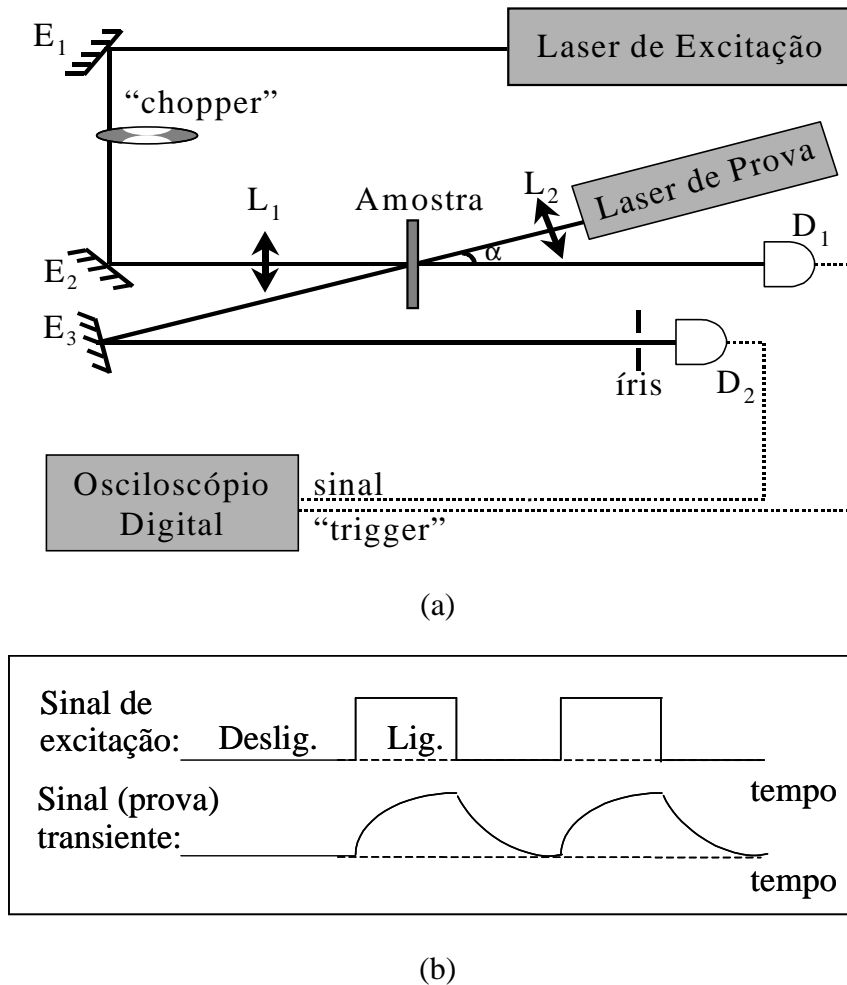


Figura 3.1. (a) Esquema da montagem experimental de LT na configuração de feixes cruzados (referência [6]): E → espelhos, L → lentes, D → detectores; (b) Ilustração do sinal observado no osciloscópio para os feixes de excitação e de prova.

No exemplo da Figura 3.2, temos $m = (w_p/w_e)^2 \cong 36$ e $V \cong Z_l/Z_{cp} \cong 1,8$. O tempo para que o sinal atinja o estado estacionário nessa configuração é da ordem décimos de segundo. O resultado do ajuste é $\theta = 0,0118 \pm 0,0005$ rad e $t_c = 1,32 \pm 0,16$ ms. Como a cintura de excitação, para esse caso, é $w_{oe} = 29,2$ μm , obtemos a difusividade térmica da amostra, $D = (1,56 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$ cm^2/s , usando a Equação 2.16. Esse resultado concorda razoavelmente com o valor que se obtém da literatura, $1,44 \cdot 10^{-3}$ cm^2/s [16]. Nesse tipo de configuração, a forma do transiente de LT (que está relacionada com t_c) depende criticamente dos valores das

cinturas de ambos os feixes, e também de suas localizações em relação à amostra (diferentemente do que ocorre na configuração otimizada, como veremos na próxima secção). A amplitude do sinal (θ), entretanto, geralmente é bem menos afetada por esses fatores. Substituindo o resultado de θ na Equação 2.18, encontramos um valor de coeficiente de absorção da água de $0,041 \text{ m}^{-1}$, que está em acordo com a literatura (cap. 4). Para o BK7 (Figura 3.3), o resultado $t_c = 0,270 \pm 0,023 \text{ ms}$ implica em $D = (5,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ (pois $w_{oe} = 23,2 \text{ }\mu\text{m}$), que concorda, dentro dos erros experimentais, com a literatura [16]. O resultado da amplitude do sinal, $\theta/P = 0,67 \pm 0,02 \text{ rad/W}$, corresponde a um coeficiente de absorção que está acima do valor esperado. A razão é discutida no Cap. 6.

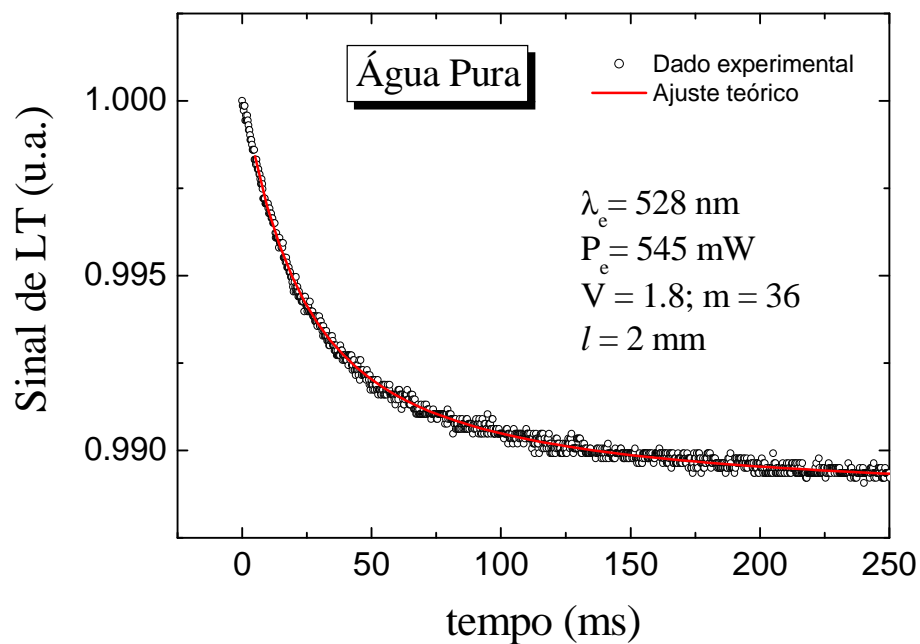


Figura 3.2. Ajuste do sinal transiente para a água pura (sinal de LT negativo). Parâmetros obtidos: $t_c = 1,32 \pm 0,16 \text{ ms}$ e $\theta = 0,0118 \pm 0,0005 \text{ rad}$.

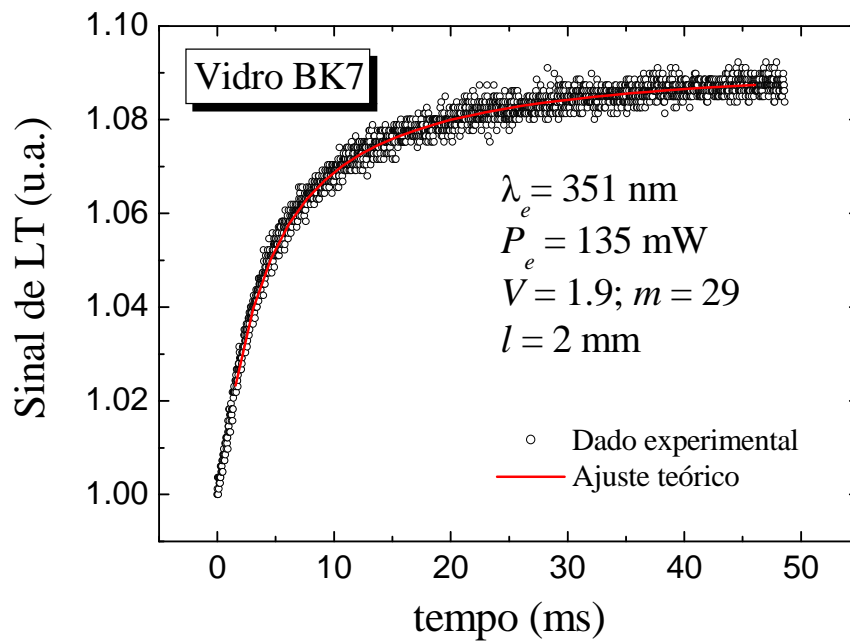


Figura 3.3. Ajuste do sinal transiente para o vidro BK7 (sinal de LT positivo). Parâmetros obtidos: $t_c = 0,270 \pm 0,025$ ms e $\theta = 0,091 \pm 0,003$ rad.

3.2 CONFIGURAÇÃO OTIMIZADA

Na montagem experimental da configuração otimizada (Figura 3.4), o feixe de excitação é focalizado sobre a amostra, por uma lente convergente (L) com $f \sim 20$ cm. O laser de prova (He-Ne, 632,8 nm) é expandido e colimado resultando em um diâmetro de ~ 8 mm, antes de ser alinhado com o feixe de excitação por meio de um divisor de feixe (DF). Um filtro (F) dicróico transmite apenas o feixe de prova, que incide sobre um orifício (O) de 1 mm de diâmetro centralizado no feixe. O sinal é medido por um fotodetector DET310 da Thorlabs, gravado no osciloscópio, e transferido ao computador. Para modular a potência de excitação, nessa configuração, um “shutter” (obturador) é colocado entre o divisor de feixe e a amostra. Tal localização do “shutter” é necessária porque, caso contrário, o divisor de feixe

(BK7) gera um sinal de TL de ~ 8 vezes o da água, na região do UV. Com tal montagem experimental, a dilatação térmica do divisor de feixe não varia no tempo e, portanto, não interfere na medida de LT da amostra. Pelo mesmo motivo, o filtro do feixe de excitação é colocado junto do orifício, de modo que, um eventual sinal de LT gerado no filtro, não causará variação significativa na intensidade medida no centro do feixe. Para nos certificarmos disso, colocávamos o “shutter” após a amostra⁹, e nenhum sinal era observado. É interessante notar a diferença entre os sinais de LT esquematizados nas Figuras 3.1 e 3.4, devido a essa mudança no posicionamento do “chopper/shutter”.

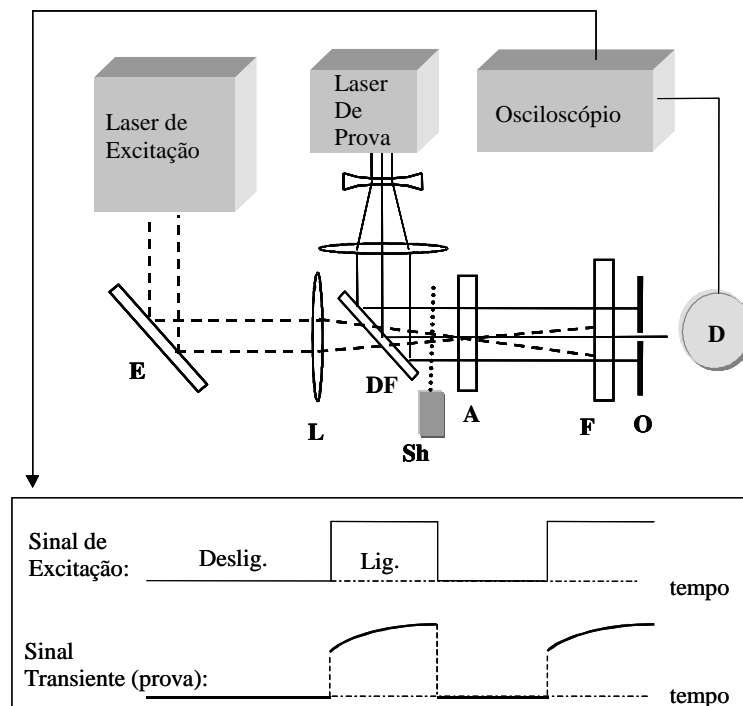


Figura 3.4. Esquema da montagem experimental de LT na configuração otimizada. O feixe de prova é expandido e colimado resultando em um diâmetro muito maior do que o do feixe de excitação. E → espelho, L → lente, DF → divisor de feixe; Sh → “shutter” (obturador); A → amostra; F → filtro; O → orifício; D → detector.

⁹ Nesse caso, o sinal de LT da amostra permanece no estado estacionário.

Vimos na secção 2.4.3 do capítulo anterior que, na configuração otimizada, o orifício em frente ao detector deve ser bem mais estreito do que na configuração de feixes cruzados. O teste experimental realizado naquela secção mostrou que o valor do sinal medido no centro do feixe (orifício de 100 μm) é aproximadamente 30% maior do que o medido com o orifício de 1 mm de diâmetro. Entretanto, neste trabalho, preferimos utilizar o orifício maior (1 mm), e multiplicar a amplitude do sinal resultante pelo fator $\sim 1,3$. Esse procedimento foi adotado como uma maneira de amplificar o sinal, uma vez que, quanto menor o orifício, menor a intensidade medida e, conseqüentemente, menor a razão sinal-ruído. Apresentamos dois argumentos para justificar tal procedimento. O primeiro é que, como discutido na secção 2.4.3, esperamos que o perfil do feixe de prova não se altere significativamente para diferentes valores de m e V , contanto que a condição de otimização da LT seja respeitada. O segundo, é que os resultados de difusividade térmica obtidos pelo ajuste de transientes de diferentes amostras, utilizando-se o orifício de 1 mm, estão em excelente acordo com a literatura, como foi observado na secção 2.4.1 (Figuras 2.12 a 2.14). Esses sinais transientes foram obtidos utilizando-se uma cubeta de 9,5 mm de espessura, ao longo da qual, o diâmetro do feixe de excitação praticamente não varia. Na secção 2.4.2, apresentamos resultados experimentais em que a amplitude do sinal de LT permanece aproximadamente constante para espessuras de amostras líquidas de até ~ 100 mm. O mesmo não ocorre para a forma do transiente, pois o parâmetro de ajuste m (dado pela Equação 2.28) depende da cintura do feixe de excitação.

4 ESPECTROSCOPIA DA ÁGUA

O espectro de absorção óptica da água pura no visível tem sido amplamente investigado por causa da importância ambiental e tecnológica da água. Ele possui uma estreita faixa de baixíssima absorbância que coincide com a banda de absorção da clorofila. Isso permite ocorrer fotossínteses e, conseqüentemente, produção de matéria orgânica para a existência e manutenção da vida. De ~ 3 a $0,3 \mu\text{m}$, o coeficiente de absorção linear da água cai ~ 8 ordens de grandeza, alcançando o mínimo valor em torno de $0,4 \mu\text{m}$ (Figura 4.1). Diversas técnicas têm sido empregadas a fim de se determinar exatamente esse valor: Calorimetria Laser (CL) [20], Fotoacústica (FA) [21], Deflexão Fototérmica (DF) [22], Cavidade Integradora (CI) [23], técnica convencional de transmitância, subtraindo-se estimativas de espalhamento do coeficiente de extinção [24], etc. Embora tantos estudos tenham sido feitos, há significativo desacordo entre os resultados na região do VIS/UV, que variam em aproximadamente uma ordem de grandeza, entre 380 e 480 nm. Essa discrepância é, em parte, devido à ausência de sensibilidade de algumas técnicas para medir coeficientes de absorção tão baixos ($< 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) e, em parte, devido à contaminação da amostra por impurezas orgânicas, que absorvem e espalham radiação na região do violeta e UV, dificultando a medida correta. É importante notar que o conceito de água pura é uma idealização e, para se determinar o grau de pureza de uma amostra, utiliza-se a própria medida de absorção óptica.

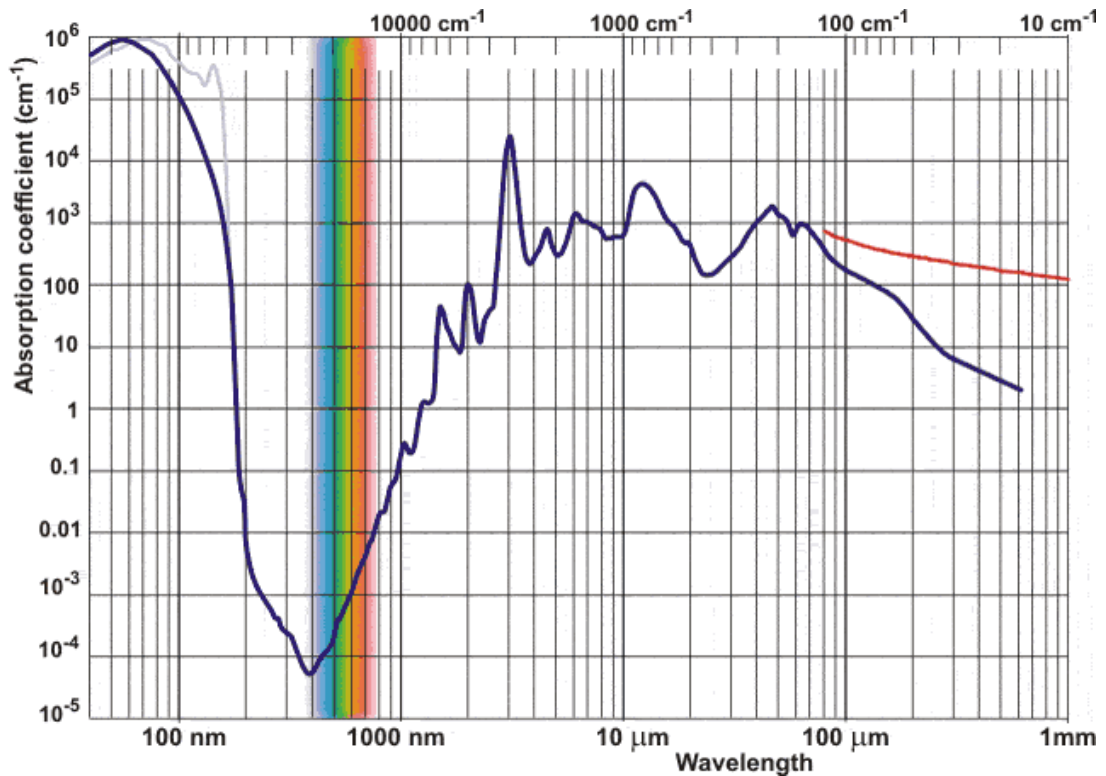


Figura 4.1. Espectro de absorção da água líquida. As linhas claras nos cantos superiores, direito e esquerdo, correspondem à absorção da água nas fases gasosa e sólida, respectivamente. Figura da referência [25].

Baseado na lei de Beer (ou Bourger), a técnica convencional de transmissão consegue medir mudanças de $\sim 1\%$ na transmitância da água [26, 27], que corresponde a um coeficiente de extinção de $\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ para um caminho ótico de $\sim 50 \text{ cm}$. Como discutido na secção 2.1, esse método é limitado por perdas de reflexão e espalhamento. Das técnicas citadas no parágrafo anterior, FA, DF e CI não são influenciadas por espalhamento e reflexão de luz. A sensibilidade da técnica de CI é da ordem de 10^{-5} cm^{-1} [23]. Nela, mede-se a potência de radiação que deixa uma cavidade esférica, cujas paredes são altamente refletoras, e compara-se essa potência com a de entrada. A diferença é atribuída à absorção da amostra que repousa dentro da cavidade. As técnicas de FA, DF e LT, são pertencentes à classe de técnicas fototérmicas, que são inerentemente insensíveis a espalhamento e reflexão de luz, por medirem o efeito causado pela energia absorvida e transformada em calor. A espectroscopia

FA, a mais antiga delas, tem seu princípio baseado na detecção da onda acústica produzida na amostra por um feixe laser com potência modulada. Essa técnica é mais sensível para gases (10^{-10} cm^{-1}), e seu limite de detecção para líquidos é de $\sim 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ [1]. A DF, assim como a LT, está baseado na medida de variação do índice de refração da amostra, pela incidência de um feixe de excitação. Ambas técnicas, DF e LT, possuem aproximadamente a mesma sensibilidade para líquidos, maior do que das técnicas anteriores, $\sim 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ [1]. A espectroscopia de DF é mais versátil do que a de LT; porém, DF não mede valores absolutos, ao contrário da LT, e sua calibração é muito difícil de ser realizada para baixas absorções [22, 28, 29].

Neste capítulo apresentamos resultados de absorção óptica da água pura, utilizando a configuração otimizada de LT, que possui sensibilidade maior do que a configuração de LT de feixes cruzados.

4.1 ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA ÁGUA PURA

Nossas amostras de água, com resistividade de $18,3 \text{ M}\Omega\text{cm}$, foram tratadas sequencialmente por dois sistemas comerciais de purificação de água: no primeiro, da GEHAKA, a água é filtrada por Osmose Reversa e deionizada; no segundo, a água é purificada pelo sistema Milli-Q Plus Ultrapure Water da Millipore. Esse conjunto é constantemente utilizado, fazendo com que o tempo de estocagem de água seja pequeno, o que evita contaminação. As medidas foram realizadas várias vezes, por vários dias, utilizando-se sempre amostras de água fresca para se testar a reprodutividade das medidas. Com esse mesmo objetivo, o alinhamento era refeito a cada nova medida. Foram utilizadas

cubetas de espessura 9,5 e 100 mm, sendo a de 9,5 mm, uma cubeta de quartzo comercial (Sigma, QS-1000), e a de 100 mm, feita no próprio IFSC, constituída de um tubo de Teflon de ~ 30 mm de diâmetro, com janelas de quartzo. A fim de retirar qualquer impureza orgânica das cubetas, elas foram imersas em uma solução Sulfocrômica (água, $K_2Cr_2O_7$ e H_2SO_4) por ~ 15 minutos. Em seguida, foram enxaguadas abundante e consecutivamente por água de torneira e Milli-Q. Por fim, as cubetas foram imediatamente cheias com amostras de água Milli-Q, para evitar que a evaporação lenta da água deixasse manchas nas janelas das cubetas. Esse último procedimento parece ser tão importante quanto a própria purificação da amostra, pois impurezas nas janelas da cubeta podem absorver tanto ou mais do que a própria amostra (cf. secção 7.2 do Cap. 7).

Para cobrir a faixa espectral de 335 a 528nm, diversos lasers foram utilizados: Ar^+ (335, 351, 364, 457, 476, 488, 496, 501, 514 e 528 nm), Kr^+ (413 e 406 nm) e He-Cd (442 nm). O laser de prova (He-Ne – 632,8 nm) foi expandido e colimado gerando um feixe de 9,8 mm de diâmetro. Ajustes de sinais de LT transientes, na configuração otimizada, resultaram em valores de difusividade em excelente acordo com a literatura (secção 3.2). O coeficiente de absorção α (que depende de λ_{exc}) foi obtido através das Equações 2.18 e 2.27, utilizando-se os valores da literatura [16] para a condutividade térmica, $k = 0,60$ W/m·K, e a variação do índice de refração com a temperatura, $dn/dT = -98 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ (em $\lambda_p = 632,8$ nm). A fim de aumentar a precisão das medidas, o sinal de LT foi medido em função da potência para cada comprimento de excitação (Figura 4.6). Na Figura 4.2, nossos resultados são comparados a alguns daqueles discutidos no início deste capítulo [21-24]. Nosso espectro indica um mínimo coeficiente de absorção de aproximadamente $0,0015$ m⁻¹, ao redor de 380 nm, que é menor do que todos os resultados prévios. Nesse comprimento de onda, o coeficiente de absorção é quase uma ordem de grandeza menor do que o coeficiente de espalhamento molecular (elástico) Rayleigh [26, 30], e tão baixo quanto o de espalhamento

(inelástico ou Stokes) Raman [31] devido aos modos vibracionais de estiramento (“stretching”) do grupo O-H (Figura 4.3). A técnica de LT não é sensível a espalhamento elástico. Mas no caso de espalhamento inelástico, uma fração de energia é transformada em calor, que contribui para o efeito de LT (parâmetro ϕ na Eq. 2.18). Por exemplo, em 380 nm ($\sim 26300 \text{ cm}^{-1}$), a fração de energia transformada em calor pelo efeito Raman é $\phi \sim 0,13$, uma que deslocamento Raman na água é de $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ (correspondente à variação de energia vibracional do grupo O-H). Como nós estamos interessados apenas no coeficiente de absorção (e não no coeficiente de espalhamento), devemos descontar do sinal de LT essa porcentagem devida ao efeito Raman, o que resulta em valores ainda menores de coeficiente de absorção. Na realidade, essa diminuição ($\sim 10\%$) é bem menor do que o erro experimental ($\sim 40\%$) nessa região do espectro e, portanto, poderia ser desconsiderada.

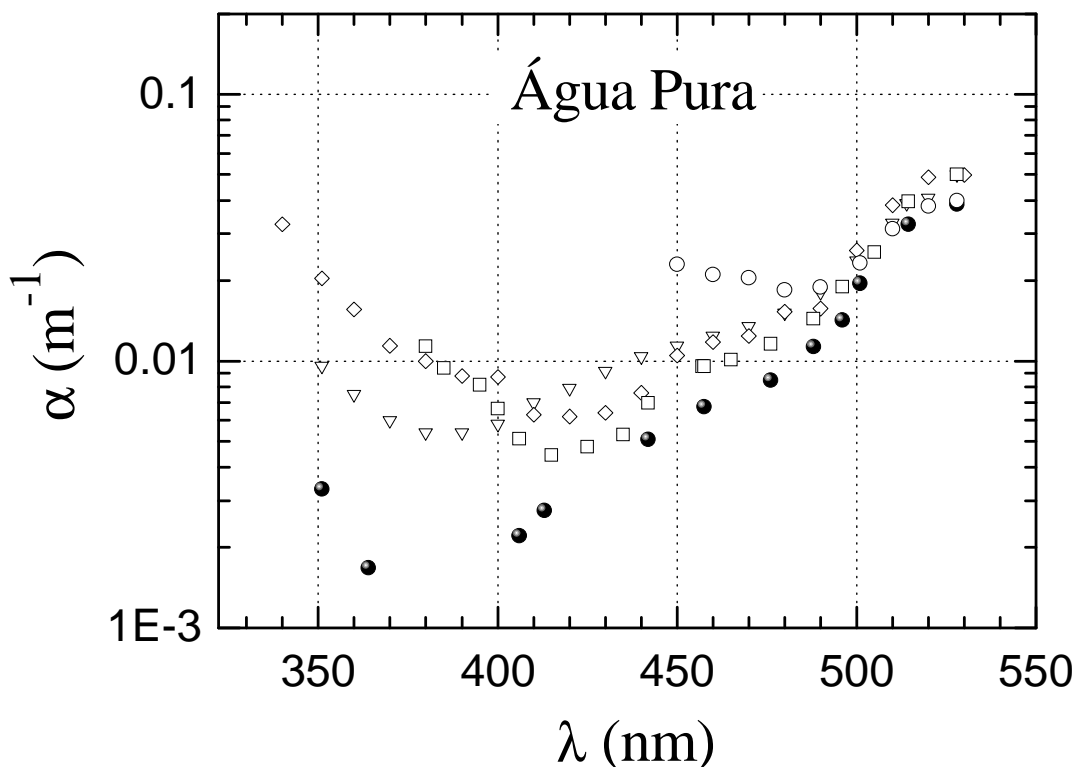


Figura 4.2. Coeficientes de absorção linear para a água. Nossos resultados para a água pura (●) são comparados a outros obtidos por diferentes métodos e autores: (○) → Ref. [21]; (▽) → Ref. [24]; (◇) → Ref. [22] e (□) → Ref. [23].

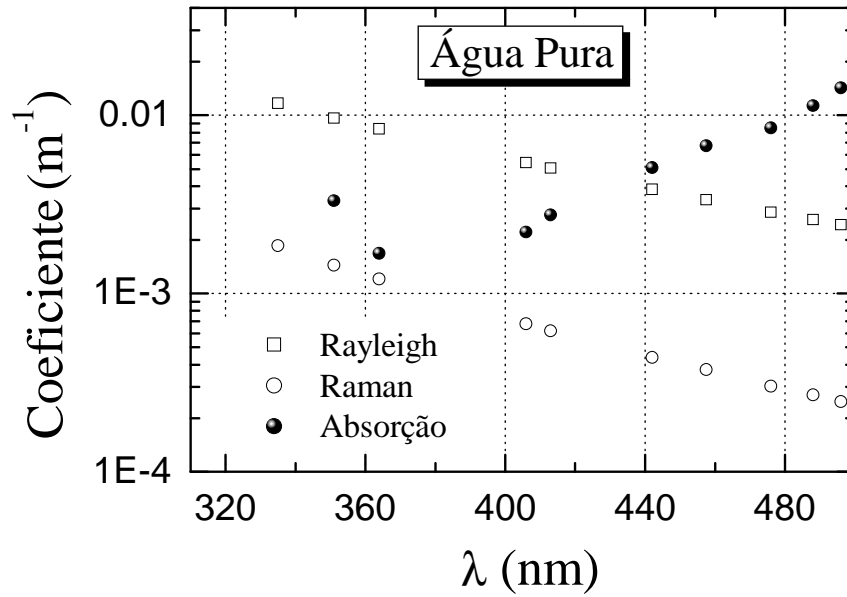


Figura 4.3. Espectro de absorção obtido neste trabalho (\bullet) comparado aos espectros de espalhamento Rayleigh (\square) e Raman (\circ), para a água pura. Entre ~ 340 e 440 nm, o coeficiente de absorção é menor do que o de espalhamento Rayleigh.

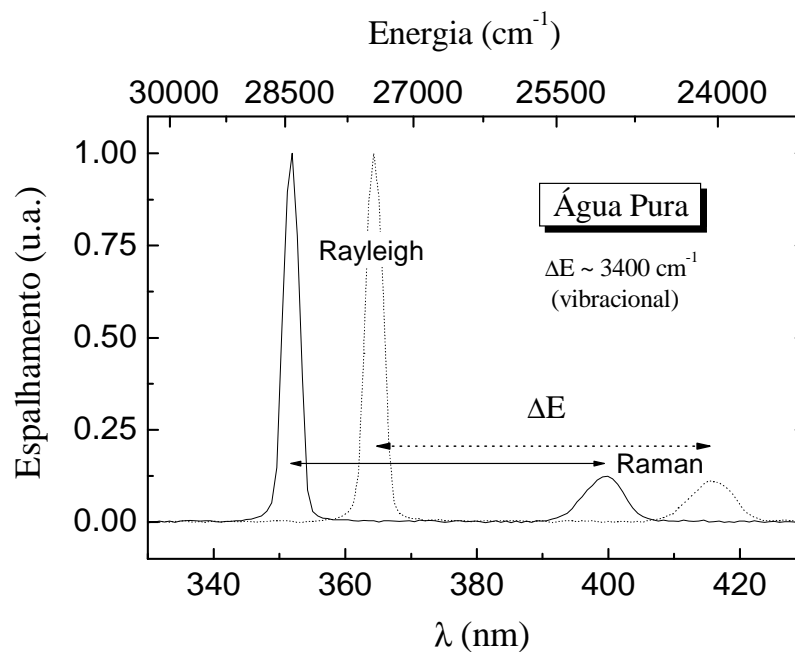


Figura 4.4. Espalhamentos Rayleigh e Raman na água, para dois comprimentos de onda de excitação, 351 e 364 nm. O deslocamento Raman (ΔE), devido aos modos vibracionais da molécula de água, é aproximadamente independente da excitação. Não foi observada fluorescência.

Utilizando um espectrômetro USB2000 da Ocean Optics, com resolução de 1,3 nm, observamos o espalhamento lateral da amostra, a 90° com relação ao feixe incidente, para vários comprimentos de onda de excitação. Na Figura 4.4, temos o gráfico dos espalhamentos Rayleigh e Raman (Stokes), para dois comprimentos de onda de excitação, 351 e 364 nm. Nenhuma fluorescência foi observada. O deslocamento Raman vibracional, de $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$, é aproximadamente constante com a excitação, como mostra o gráfico. A intensidade do espalhamento Rayleigh é aproximadamente uma ordem de grandeza maior do que o Raman. É interessante notar que esse resultado é praticamente o mesmo observado na Figura 4.3, que fornece valores teóricos para os coeficientes de espalhamento.

Em nosso experimento de LT, a cubeta de 100 mm foi utilizada para aumentar a sensibilidade da medida por um fator de $\sim 10,5$ comparado com o sinal da cubeta de 9,5 mm [32]. Normalizado pela espessura da amostra, os sinais de ambas cubetas são praticamente iguais. A teoria (secção 2.3) prevê uma diminuição de $\sim 2\%$ no sinal para uma cubeta de 100 mm. Essa diferença, entretanto, é bem menor do que os erros experimentais, que variam de 10 a 50% ao longo do nosso espectro de absorção. Na Figura 4.5, vemos a concordância dos resultados obtidos por ambas as cubetas. Entre 442 e 364 nm, a potência de excitação de que dispúnhamos não era suficiente para medir, com boa precisão, o sinal da água na cubeta de 9,5 mm. Mas a concordância volta a ocorrer em 351 nm, o que mostra que, mesmo para a cubeta de 100 mm de espessura, o alinhamento óptico foi muito bem feito. Também realizamos medidas na configuração de feixes cruzados, obtendo $\alpha = 0,036 \pm 0,004$ e $0,042 \pm 0,004 \text{ m}^{-1}$, respectivamente em 514 e 528 nm (Figura 4.5). Levando-se em consideração os erros experimentais das medidas, os resultados são os mesmos.

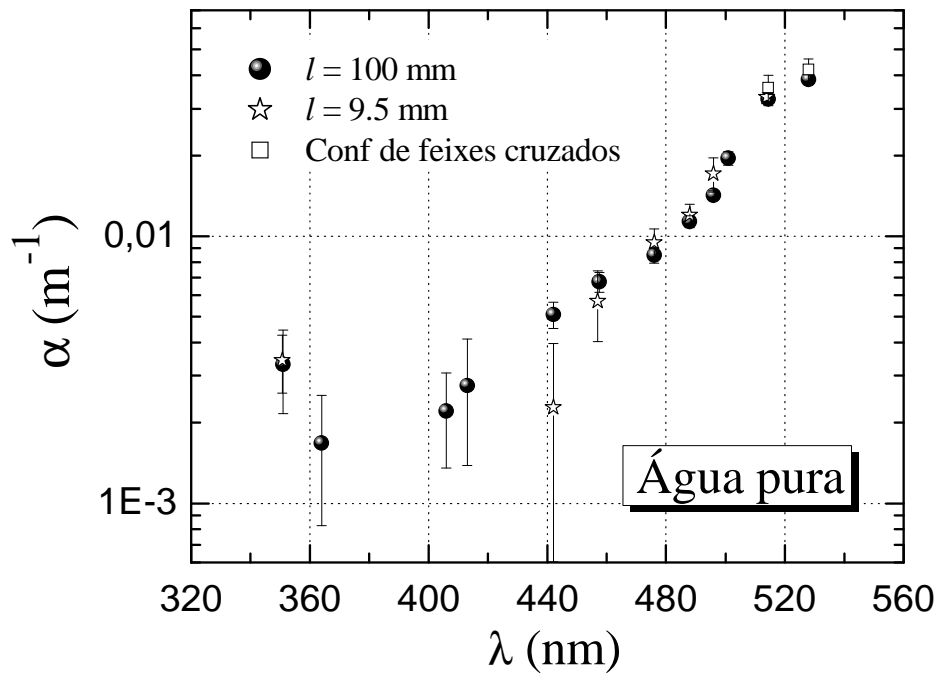


Figura 4.5. Comparação dos resultados de absorção obtidos utilizando-se duas cubetas de diferentes espessuras na configuração otimizada, com os resultados da configuração de feixes cruzados.

Existem basicamente três tipos de erros experimentais: de precisão, de ruído e de reprodutividade do experimento. Em espectroscopia de LT, quando a razão sinal-ruído é suficientemente grande, o erro experimental é menor do que 10%, determinado pela precisão no alinhamento óptico e da medida da potência de excitação, e pela qualidade óptica das superfícies (das janelas) da amostra. Em uma medida relativa, entretanto, na qual mantemos o mesmo alinhamento óptico, variando apenas a potência de excitação, a precisão da medida é dada pelo erro do ajuste linear do sinal de LT em função da potência, que é de $\sim 2\%$. Isso está ilustrado pelo gráfico da Figura 4.6. O ajuste dos dados, por regressão linear, com parâmetro de ajuste de $R = 0,9992$, forneceu a equação $Y = Bx + A$, na qual $B = \theta/P = 0,119 \pm 0,002$, e $A = 0,9 \pm 0,5$. Isso corresponde a um erro de $\sim 1,7\%$ na amplitude de fase, θ . Quando a razão sinal-ruído é pequena (por causa de absorções muito baixas e/ou potência de excitação

insuficiente), o erro experimental é governado pelo ruído, que depende da estabilidade do laser de prova, e da eletrônica envolvida no experimento. No caso de baixas absorções, o erro de reprodutividade pode ser grande, devido à variação na qualidade da amostra.

Os erros experimentais das nossas medidas, na Figura 4.2, variam bastante ao longo do espectro. Na região do UV e violeta, eles são devido a ruído e reprodutividade ($\sim 40\%$). Entre 440 e 528 nm, o erro é atribuído basicamente à precisão do experimento ($< 10\%$).

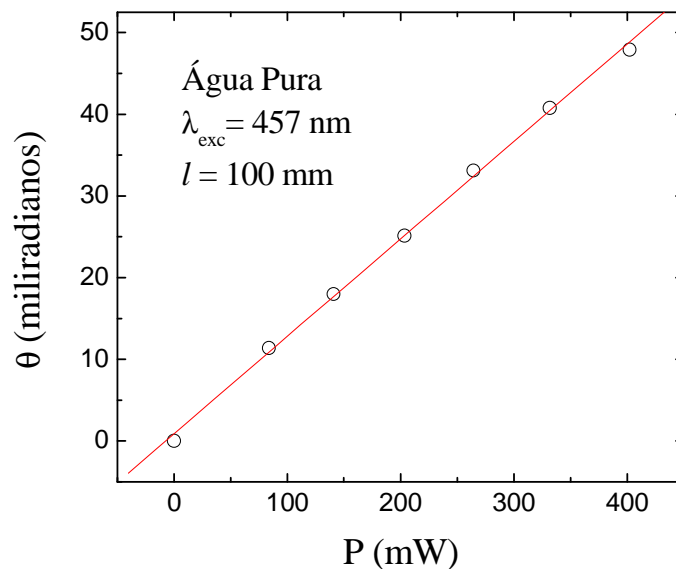


Figura 4.6. Sinal de LT em função da potência de excitação, para a água pura.

O sinal transiente da água na Figura 4.7, corresponde à excitação de 442 nm (com $P = 53\text{mW}$), cujo coeficiente de absorção é $(5,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. A razão sinal-ruído para esse transiente é $S/R \sim 16$. Considerando que podemos detectar um sinal, cuja amplitude é aproximadamente igual à do ruído, nós estimamos um limite de detecção $\alpha_{\text{min}} \sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, para $P = 53\text{mW}$. Uma vez que a sensibilidade de medida é proporcional ao fator de aumento fototérmico (E) que, por sua vez, é proporcional à potência de excitação, poderíamos medir \sim

$2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ para $P = 1 \text{ W}$. Para amostras como o tetracloreto de carbono (CCl_4), por exemplo, cujo fator de aumento é ~ 33 vezes maior que o da água, nós poderíamos medir $\sim 6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ com a mesma potência de 1W. Essa sensibilidade é melhor do que a da técnica de deflexão fototérmica, para líquidos [1, 33], utilizando-se laser cw. Apesar de não se tratar de um valor medido, veremos nas seções 7.2 e 7.3 do capítulo 7, que esse tipo de estimativa é confiável (com erro de $\sim 50 \%$).

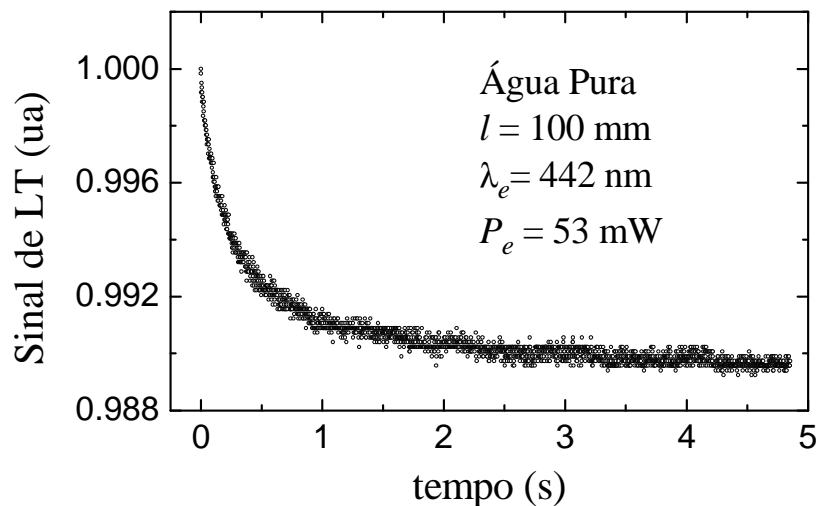


Figura 4.7. O sinal transiente de LT para a água pura. A razão sinal-ruído é $S/R \sim 16$.

Na Figura 4.8, nossos resultados são comparados a um dos mais recentes obtidos por meio de técnica convencional de transmissão [26]. Algumas medidas possuem valor negativo, e a barra de erro chega a $\sim 0,04 \text{ m}^{-1}$ (ou $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Essa comparação ilustra claramente que técnicas convencionais de transmissão não possuem sensibilidade suficiente para medir coeficientes de absorção tão baixos.

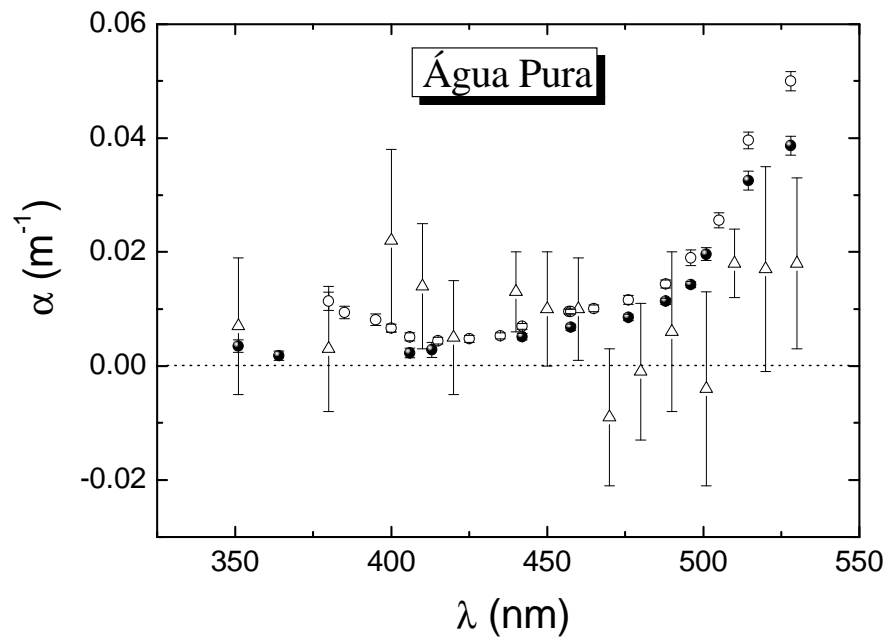


Figura 4.8. Nosso resultado de absorção da água pura (•) é comparado a um dos mais recentes, obtido por meio de técnica convencional de transmissão, subtraindo-se estimativas de espalhamento ($\Delta \rightarrow$ Referência [26]), e também ao resultado obtido por Cavity Integradora ($o \rightarrow$ Referência [23]).

É interessante notar que para uma amostra cuja absorção seja suficientemente grande para ser medida por técnica convencional de transmissão, podemos obter o coeficiente de espalhamento dessa amostra, subtraindo a medida de LT da medida de transmissão. Em 364 nm, por exemplo, conseguimos medir a transmitância da água de torneira, $T = 0,913 \pm 0,005$ ($\sim 0,5\%$ de erro), utilizando a cubeta de 100 mm de espessura. Considerando que o termo de reflexão nas janelas de quartzo, para esse comprimento de onda, é $\sim (1-R)^2 \cong 0,928$ (Equação 2.9), temos $T = 0,928 \exp(-\alpha l)$, que nos fornece o coeficiente de extinção da água de torneira, $\alpha_{364} = 0,16 \pm 0,06 \text{ m}^{-1}$. Ajuste de sinais transientes de LT para a água de torneira resultou no mesmo valor de difusividade térmica da água pura. Isso nos permitiu assumir que tanto a condutividade térmica k como o coeficiente dn/dT da água de torneira são os mesmos da água pura, para obter do coeficiente de absorção α da água de torneira, através da Equação 2.18. A Figura 4.9 mostra o resultado em três comprimentos de onda do UV (335, 351 e 364 nm),

onde o espalhamento é maior do que no visível. O espalhamento resultante é aproximadamente uma ordem de grandeza maior do que o espalhamento molecular (Rayleigh) da água [26, 30]. Por isso, ele foi associado à presença de impurezas na água de torneira.

Nessa região do espectro, o coeficiente de absorção da água pura é aproximadamente duas ordens de grandeza menor do que o coeficiente de extinção da água de torneira. Assim, mesmo que utilizássemos uma cubeta de 1 m de espessura para tentar medir o coeficiente de extinção da água pura por transmitância, o erro experimental seria aproximadamente 3 vezes maior do que o próprio valor da medida. Além disso, ainda teríamos de descontar o espalhamento molecular teórico (supondo que a amostra seja livre de partículas) para encontrar o coeficiente de absorção.

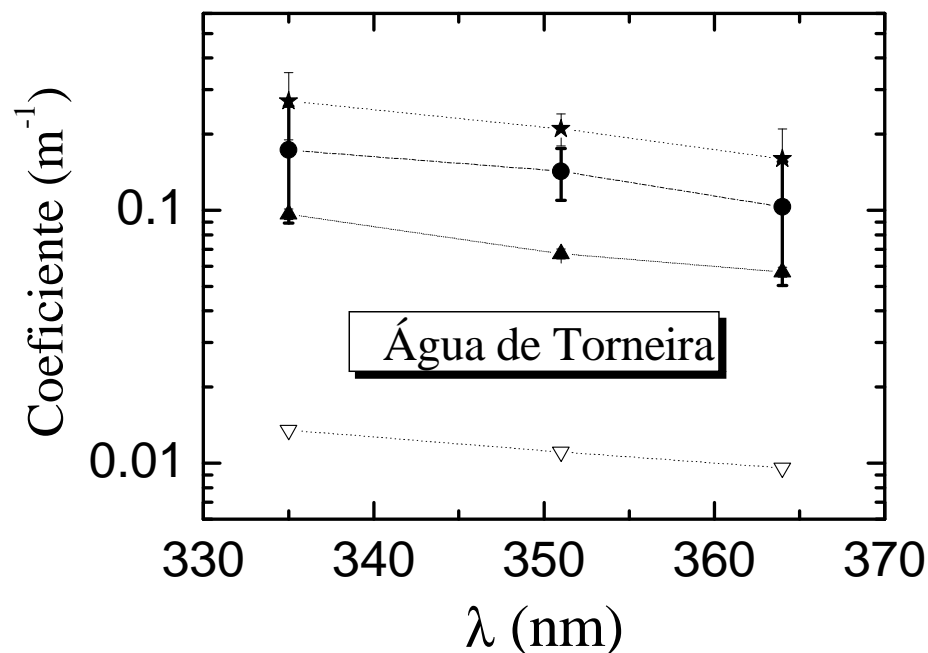


Figura 4.9. Subtraindo-se o coeficiente de absorção (▲) do coeficiente de extinção (★), obtém-se o coeficiente de espalhamento (●), para a água de torneira. O coeficiente de espalhamento Rayleigh (▽) é comparado aos resultados.

Todos os nossos resultados para a água pura e água de torneira estão resumidos na Tabela 4.1 – Todas as medidas foram realizadas à temperatura de ~ 296 K. A Figura 4.10 mostra o espectro de absorção da água de torneira, obtido por LT, comparado ao espectro da água pura.

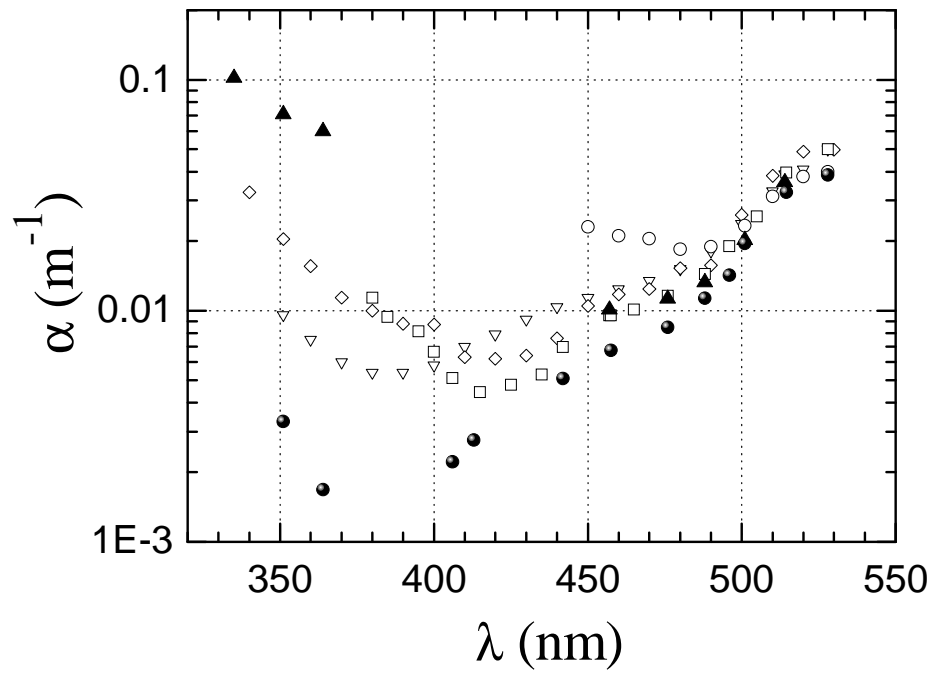


Figura 4.10. Nossos resultados para o coeficiente de absorção linear para a água de torneira (\blacktriangle) e água pura (\bullet), comparados a outros obtidos por diferentes métodos e autores: (\circ) \rightarrow Ref. [21]; (∇) \rightarrow Ref. [24]; (\diamond) \rightarrow Ref. [22] e (\square) \rightarrow Ref. [23].

Tabela 4.1 – Coeficientes de absorção (α) da água pura e água de torneira, e coeficiente de espalhamento (α_s) da água de torneira, obtidos neste trabalho.

λ_{exc} (nm)	Água Pura α (m^{-1}) ($l = 100$ mm)	Água Pura α (m^{-1}) ($l = 9.5$ mm)	Água de Torneira α (m^{-1}) ($l = 100$ mm)	Água de Torneira α_s (m^{-1}) ($l = 100$ mm)
335	–	–	$0,097 \pm 0,005$	$0,173 \pm 0,0845$
351	$0,0033 \pm 0,0011$	$0,0033 \pm 0,0011$	$0,069 \pm 0,003$	$0,143 \pm 0,0331$
364	$0,0017 \pm 0,0009$	–	$0,058 \pm 0,003$	$0,103 \pm 0,0526$
406	$0,0022 \pm 0,0008$	–	–	–
413	$0,0028 \pm 0,0014$	–	–	–
442	$0,0051 \pm 0,0006$	$0,0022 \pm 0,0022$	–	–
457	$0,0067 \pm 0,0006$	$0,0055 \pm 0,0022$	$0,0098 \pm 0,0005$	–
476	$0,0085 \pm 0,0006$	$0,0092 \pm 0,0016$	$0,0109 \pm 0,0005$	–
488	$0,0113 \pm 0,0006$	$0,0116 \pm 0,0016$	$0,0129 \pm 0,0006$	–
496	$0,0142 \pm 0,0006$	$0,0166 \pm 0,0033$	–	–
501	$0,0196 \pm 0,0011$	–	$0,020 \pm 0,001$	–
514	$0,0325 \pm 0,0017$	$0,0322 \pm 0,0016$	$0,035 \pm 0,0017$	–
528	$0,0386 \pm 0,0017$	–	–	–

Medidas realizadas à temperatura de ~ 296 K.

4.2 ESPECTRO DE COEFICIENTE DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO (dn/dT)

Até aqui, utilizamos a configuração otimizada da técnica de LT para medir apenas baixas absorções. Entretanto, se a absorção da amostra for conhecida, podemos usar a Equação 2.18 para obter o coeficiente dn/dT , que depende do feixe de prova, e não do feixe de excitação. Para realizar esse experimento, utilizamos o laser de Ar^+ e o de He-Ne (632,8 nm) como feixes de prova, e um laser de Nd:YAG (1064 nm) como feixe de excitação. Nesse comprimento de onda de excitação, o coeficiente de absorção da água pura, $\alpha \sim 15 \text{ m}^{-1}$, é grande o suficiente para ser medido com boa precisão por todas as técnicas, e está bem determinado na literatura [16]. Medidas convencionais de transmissão, com uma cubeta de 15 cm, confirmaram esse valor, que foi utilizado para obtermos o espectro de dn/dT para a água pura, entre 457 e 1064 nm (Figura 4.11). A medida em 1064 nm foi obtida separadamente, através da configuração de LT de feixe único [4]. Na configuração otimizada, o resultado médio das medidas ficou aproximadamente 35% menor do que o da literatura ($\sim 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) [16]. Nesse experimento, encontramos um erro experimental de $\sim 15\%$, que é bem maior do que o erro encontrado nas medidas anteriores, para essa configuração. Atribuímos esse resultado ao fato do feixe de Ar^+ (prova) não ter um perfil tão gaussiano como o laser de He-Ne. Na configuração otimizada, em que o diâmetro do feixe de prova é ~ 100 vezes maior do que o de excitação, esse fato deve influenciar bastante na precisão das medidas. O experimento foi realizado também na configuração de feixes cruzados, cuja média dos resultados foi aproximadamente 25% menor do que o valor esperado. Em ambas configurações, consideramos a espessura efetiva da amostra (l_{ef}), que contribuiu para aumentar o sinal em $\sim 5\%$. Concluímos, portanto, que a diferença entre o valor esperado e aquele obtido por LT não está associada ao tipo de configuração utilizada, embora a diferença

seja um pouco maior na configuração otimizada. Os resultados para o dn/dT da água relatados na literatura diferem entre si em aproximadamente 10%, em torno de 10^{-4} K^{-1} . Para nos certificarmos do resultado correto, utilizamos o refratômetro comercial Pulfrich – PR2, e medimos a variação do índice de refração da água em função da temperatura. Na Figura 4.12, essa variação é aproximadamente linear, na faixa de temperatura considerada. O ajuste dos dados por uma reta forneceu uma inclinação de $-(98 \pm 4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, que concorda com o valor de médio de dn/dT na literatura e, também, com o valor utilizado em todas nossas medidas com a água. A diferença entre nossos resultados de LT e o do refratômetro poderia estar relacionado ao feixe de excitação que, no caso do laser de Nd:YAG, não tem o perfil perfeitamente gaussiano. Na configuração otimizada, entretanto, era de se esperar que esse fato não influenciasse o resultado da medida, visto que, nessa configuração, o diâmetro do feixe de prova é muito maior do que o de excitação. Repetimos o experimento, na configuração otimizada, excitando a amostra em 632,8 nm ($\alpha \sim 0,30 \text{ m}^{-1}$), com uma potência de $\sim 20 \text{ mW}$ (Figura 4.13). Como resultado, obtivemos um valor médio de $-(83 \pm 7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, que está mais próximo, porém, $\sim 15\%$ abaixo do valor esperado.

Não foi possível concluir qual o motivo dessas diferenças entre as medidas de LT e as do refratômetro, que concorda com a teoria. Para isso, novos experimentos devem ser realizados, em ambas as configurações, e em diferentes comprimentos de onda.

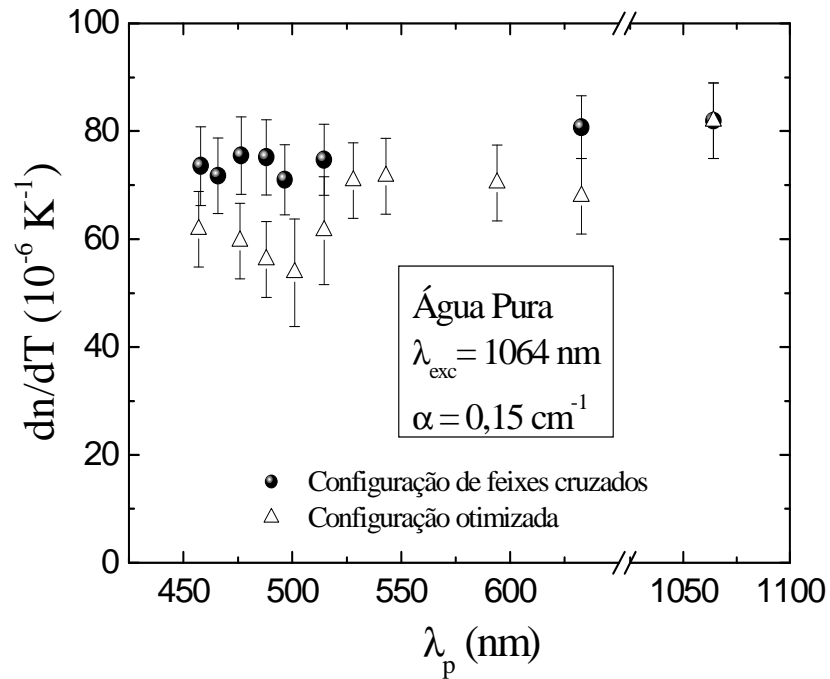


Figura 4.11. Espectro de dn/dT da água pura, obtido por LT, excitando em 1064 nm.

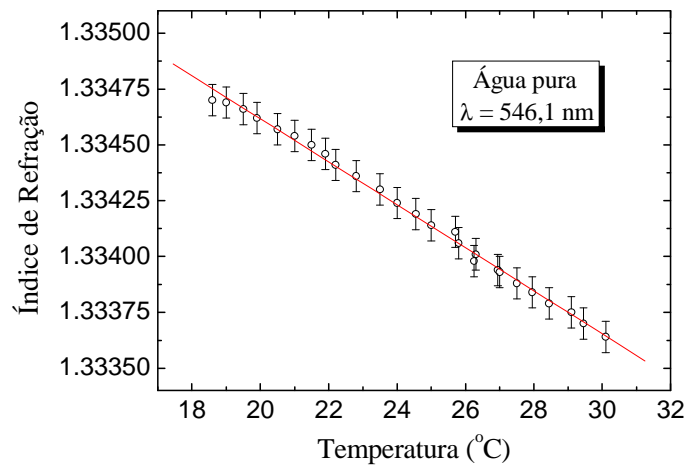


Figura 4.12. Variação do índice de refração da água pura, em função da temperatura, obtido em um refratômetro comercial. O resultado do ajuste linear é $dn/dT = -(98 \pm 4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

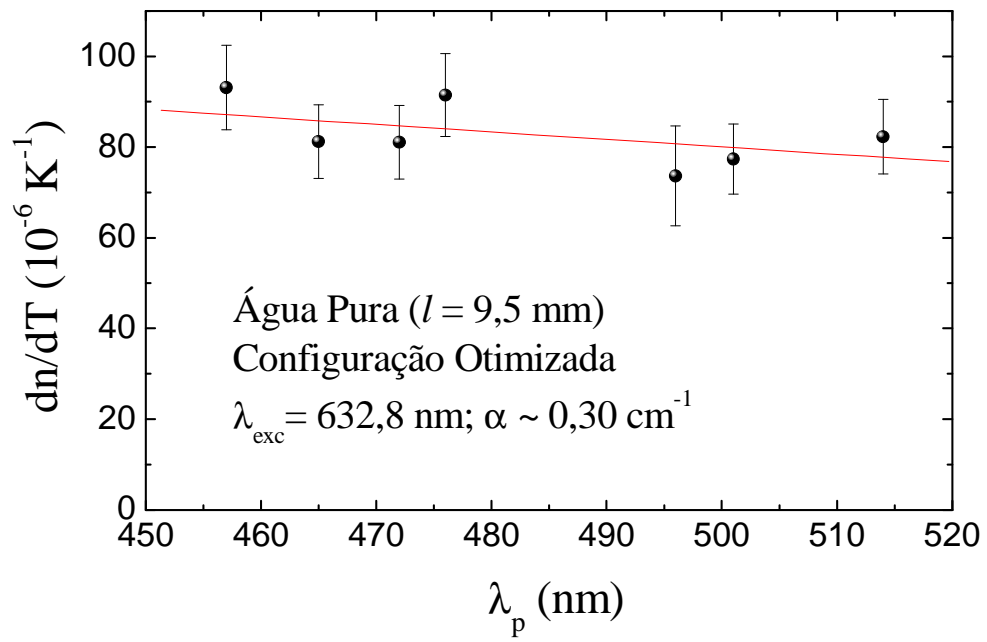


Figura 4.13. Espectro de dn/dT da água pura, obtido por LT, excitando em 632,8 nm. A reta contínua mostra a tendência dos valores com o aumento de λ_p .

5 ESPECTROSCOPIA DE ESPÉCIES EM SOLUÇÃO AQUOSA

Metais como Cr(III) e Fe(III) são essenciais à saúde humana. Por outro lado, em altas concentrações, eles são tóxicos. A concentração máxima recomendada para esses metais em águas potável e natural é de ~ 100 ng/mL [34]. O estudo de metais em solução aquosa tem, portanto, importância básica para o meio ambiente. Vários artigos têm demonstrado a capacidade da técnica de LT para detectar baixas concentrações de contaminantes em soluções [8, 35-37]. Neste capítulo, apresentamos um estudo de detecção de espécies Cr (III) e Fe (III) em solução aquosa, utilizando a técnica de LT nas configurações de feixes cruzados e otimizada.

As amostras de Cromo e Ferro analisadas neste trabalho foram obtidas a partir de soluções padrões da Merck, diluídas em soluções aquosas de ácido clorídrico de 4,2 e 15%, respectivamente, para manter o estado de oxidação dos metais. As concentrações de metal utilizadas foram de 0,1, 1, 5, 10 e 25 ppm ($\mu\text{g/mL}$). A Tabela 5.1 resume algumas propriedades físicas de soluções aquosas de HCl com concentrações aproximadamente iguais às utilizadas como meio (Branco) para os metais (analitos).

Tabela 5.1 – Propriedades físicas das soluções aquosas de HCl utilizadas como meio (Branco) para os analitos (a 20 °C). Referência [38].

Concentração de HCl	Densidade ρ (Kg/L)	Calor específico c (J/Kg·K)	Condutividade Térmica k (W/K·m)
5%	1,023	3800	0,57
15%	1,073	3200	0,53

A partir dos dados da tabela acima, podemos calcular a difusividade térmica da solução Branco, $D = k/\rho c_p$, obtendo $1.47 \cdot 10^{-7}$ e $1.54 \cdot 10^{-7}$ m²/s, respectivamente para as concentrações de 5 e 15 %. Para baixas concentrações de HCl em água, a difusividade térmica não varia significativamente em relação à água pura, que é de $1.44 \cdot 10^{-7}$ m²/s [16]. Ajustes de sinais transientes para a amostra de cromo resultaram em valores de difusividade de $(1,60 \pm 0,10) \cdot 10^{-7}$ e $(1,38 \pm 0,10) \cdot 10^{-7}$ m²/s, nas configurações de feixes cruzados e otimizada, respectivamente¹⁰. A difusividade da amostra com Ferro foi de $(1,67 \pm 0,10) \cdot 10^{-7}$ m²/s, medida na configuração otimizada.

As curvas de absorbância da Figura 5.1 foram obtidas em um espectrofotômetro 1601 PC, SHIMADZU, para amostras padrões de 1000 ppm em cubeta de 1 cm. No estudo de LT em função da concentração (baixas concentrações), as amostras de cromo e Ferro foram excitadas em 514 e 476 nm, respectivamente. Esses comprimentos de onda foram escolhidos, dentre aqueles fornecidos pelo laser de Argônio, por possuírem potência suficientemente alta e por estarem dentro das respectivas bandas de absorção. Devido à baixa absorção da amostra com Fe(III) em 476 nm, as medidas para essa amostra foram realizadas exclusivamente na configuração otimizada.

¹⁰ Ver discussão sobre erro experimental para essas amostras, na página 84.

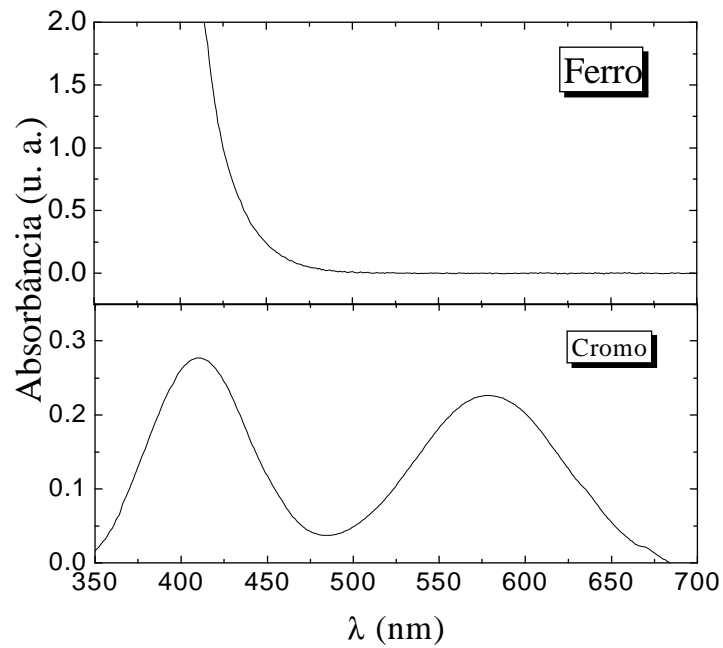


Figura 5.1. Curvas de absorvância para as amostras padrões de 1000 ppm em cubeta de 1 cm.

Nessas amostras, não ocorrem processos fotoquímicos, o que pôde ser comprovado pela linearidade entre o sinal de LT e a potência de excitação (Figura 5.2). Nas Figuras 5.3 e 5.4, temos o sinal de LT normalizado pela espessura da amostra e pela potência de excitação, em função da concentração da amostra. Na Figura 5.3, podemos observar a concordância entre os resultados obtidos nas duas configurações.

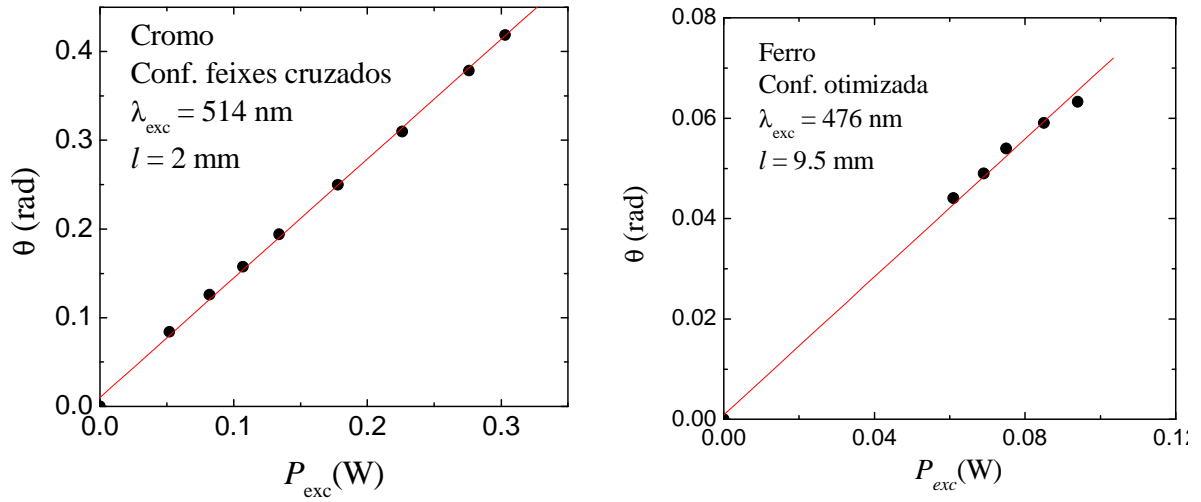


Figura 5.2. Sinal de LT (θ) em função da potência de excitação, para amostras de 25 ppm de Cr e Fe.

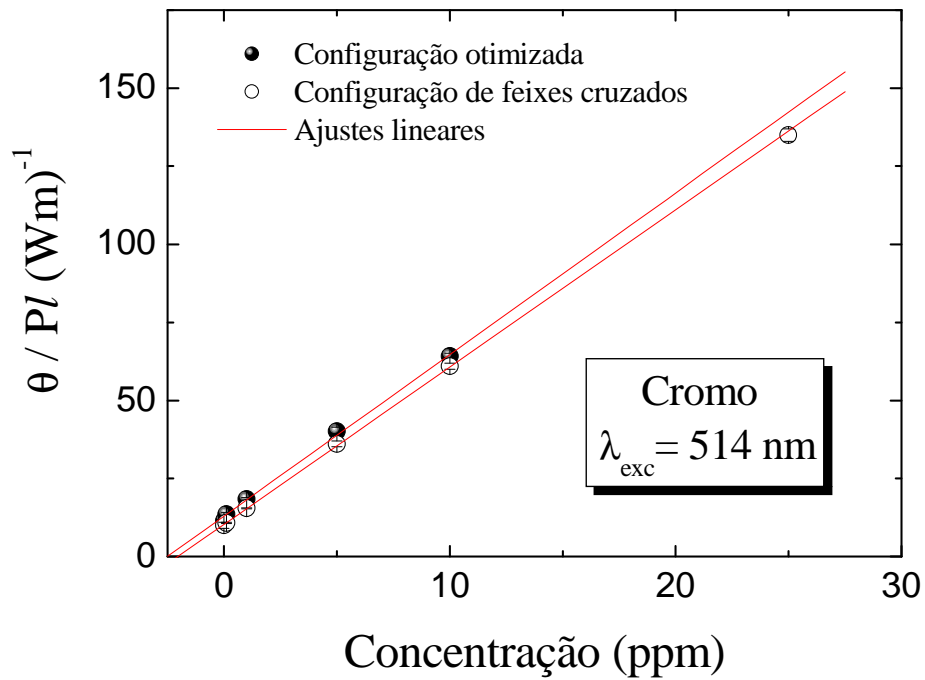


Figura 5.3. Sinal de LT (θ), normalizado pela espessura da amostra e pela potência de excitação, em função e a concentração da amostra.

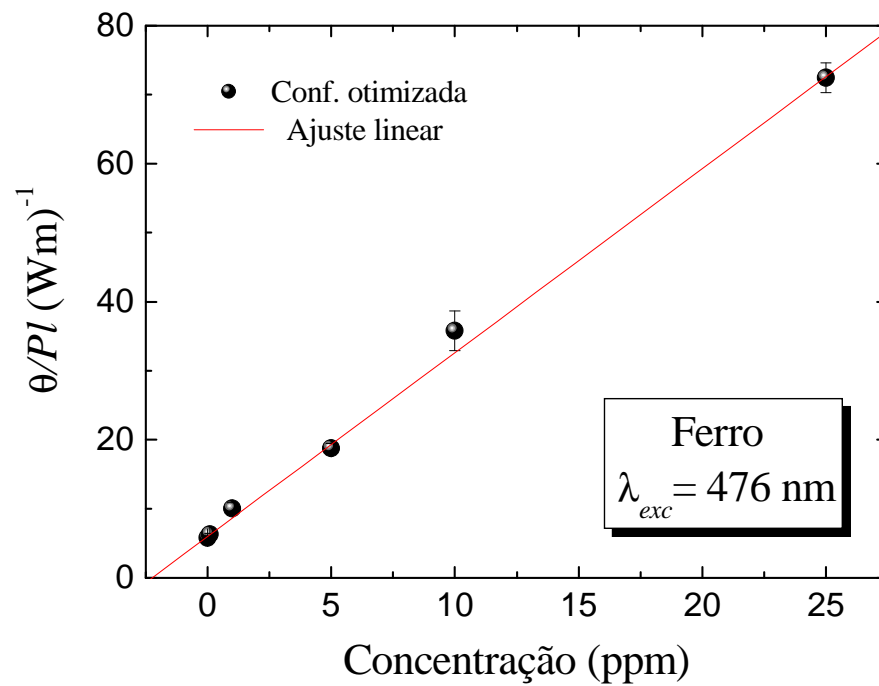


Figura 5.4. Sinal de LT (θ), normalizado pela espessura da amostra e pela potência de excitação, em função e a concentração da amostra.

Uma vez que as concentrações de HCl são relativamente baixas, o parâmetro dn/dT também não deve ser muito diferente daquele esperado para a água pura. Isso nos possibilita calcular a absorvância das amostras através das Equações 2.18 e 2.2. Para isso, foram utilizados os parâmetros: θ/P , obtido do gráfico da Figura 5.2; a condutividade térmica dada pela Tabela 5.1, e o coeficiente dn/dT da água pura, usado no capítulo anterior. Os resultados são mostrados nas Figuras 5.5 e 5.6.

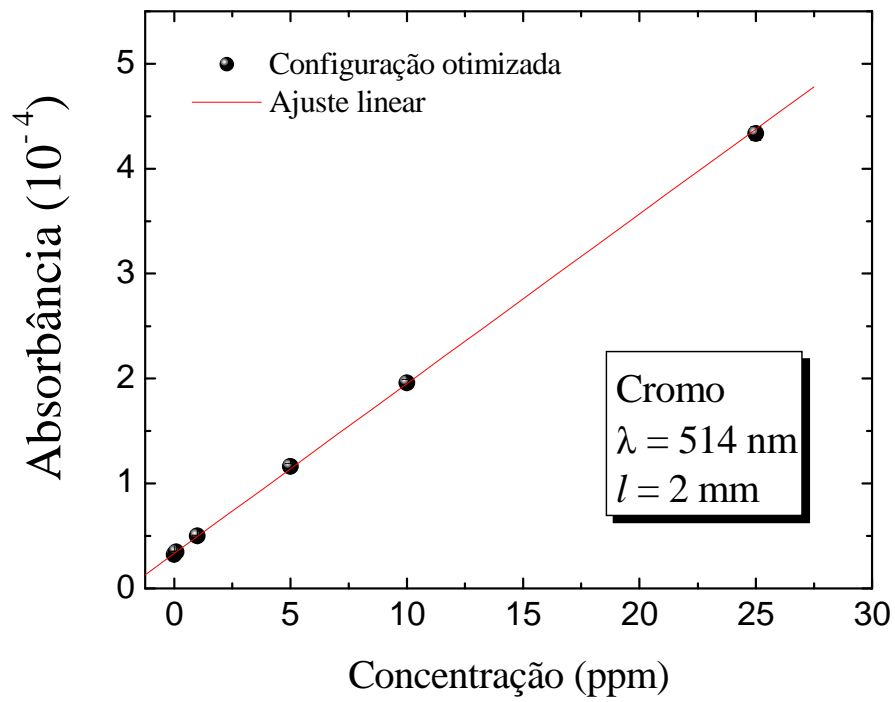


Figura 5.5. Absorbância da solução de Cr (III), em função da concentração.

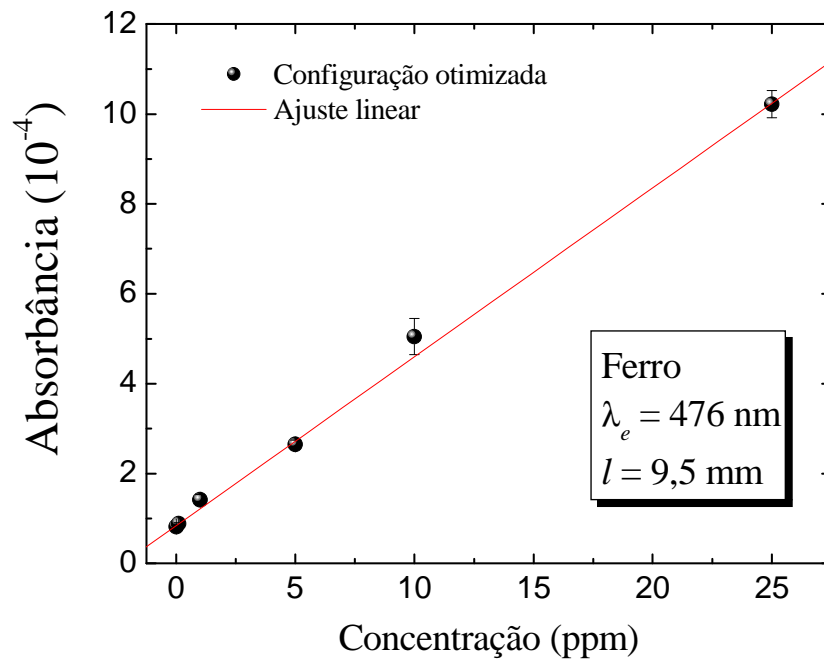


Figura 5.6. Absorbância da solução de Fe (III), em função da concentração.

Podemos tirar alguns resultados importantes a partir desses gráficos. O primeiro diz respeito à sensibilidade da técnica para se medir baixas concentrações. A equação do ajuste linear da Figura 5.3 (para a configuração de feixes cruzados) é $Y = (5,0 \pm 0,1) \cdot X + (10,4 \pm 0,2)$, que implica em um erro de $\sim 2\%$ no sinal de LT. A mínima variação de concentração que se pode detectar está relacionada ao erro experimental do sinal de LT obtido para a concentração zero (Branco). Como o erro experimental médio é de $\sim 2\%$ e, o sinal correspondente ao Branco é de $\sim 10,4$ rad/W·m, a mínima variação de concentração de Cr(III), em solução aquosa de 4% de HCl, que se pode detectar é $(10,4 \times 0,02)/5,0 \cong 0,04$ ppm, ou 40 ppb. Esse limite de detecção está abaixo da máxima concentração de Cr(III) recomendada para águas potável e natural de primeira qualidade, que é de 100 ppb [34]. Nesses experimentos, o erro experimental foi predominantemente devido à presença de partículas absorvedoras de luz nas amostras, que freqüentemente deformavam o sinal transiente de LT. Essas partículas podem ser provenientes do ácido comercial comum (diferente do ácido de grau analítico, de baixa impureza) utilizado na diluição dos padrões. A influência dessas partículas é um pouco maior na configuração otimizada, já que nesta, o sinal transiente leva um tempo maior para atingir o estado estacionário. Uma maneira de contornar o problema é filtrar as amostras. É importante destacar que a absorção do íon tem grande influência no limite de detecção. Se a amostra fosse excitada em ~ 405 nm, por exemplo, onde a absorção é ~ 4 vezes maior do que em 514 nm (vide Figura 5.1), teríamos um limite de detecção ~ 4 vezes menor, isto é, ~ 10 ppb. O Cr(VI) em solução aquosa, por exemplo, tem uma absorção ~ 100 vezes maior do que a nossa amostra de Cr(III) [8]. Isso significa que para aquela amostra, poderíamos detectar uma concentração ~ 100 vezes menor do que o limite de detecção encontrado neste trabalho, ou seja, $\sim 0,4$ ppb, que está abaixo do limite de detecção de Espectrometria de absorção atômica. A configuração otimizada, entretanto, se mostra especialmente importante para amostras com baixa absorção, para as quais a configuração de

feixes cruzados pode não ter sensibilidade suficiente para ser utilizada. O espectro de absorção da nossa solução Branco (4.2% de HCl), obtido através da configuração otimizada, é comparado ao espectro da água pura na Figura 5.7. É interessante destacar que, nessa faixa de comprimento de onda, a absorção da solução não pode ser medida em espectrômetros comerciais (cf. Figura 4.8).

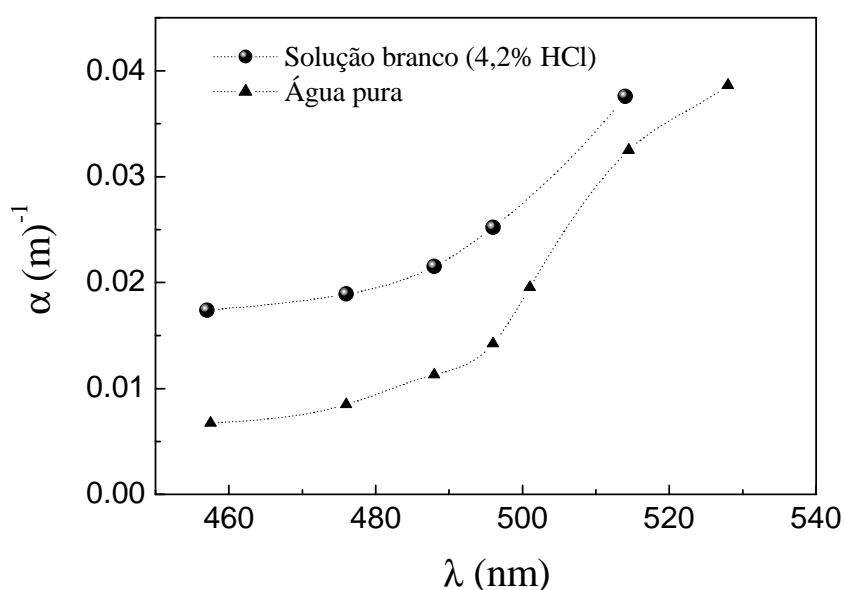


Figura 5.7. Espectro de absorção da solução Branco (4,2% de HCl) comparado ao espectro da água pura (obtidos na configuração otimizada de LT).

Como não ocorrem efeitos ópticos não-lineares em nossas amostras, podemos afirmar que elas obedecem à lei de Beer-Lambert, já que a absorbância é proporcional ao sinal de LT. A partir da inclinação das retas (A/c) dos gráficos de absorbância (Figuras 5.5 e 5.6), podemos obter os coeficientes de absorptividade molar (ϵ) das amostras, usando a Equação 2.1. Analogamente, podemos calcular a secção de choque (σ) dos íons de Cromo e Ferro em suas respectivas soluções aquosas de HCl, a partir da definição da absorptividade molar, $\epsilon = 2,61 \cdot 10^{20} \cdot \sigma$ (ANEXO A). O resultado está mostrado na Tabela 5.2. Usando o resultado da

segunda coluna dessa tabela, $A/cl = 8,10 \cdot 10^{-5}/\text{ppm} \cdot \text{cm}$ para o Cromo, podemos calcular a absorvância correspondente à concentração de 1000 ppm em uma cubeta de 1 cm, cujo resultado é $A = 0,081$. Esse valor, referente a 514 nm, está de acordo com o espectro do Cromo obtido pelo espectrofotômetro (Figura 5.1) para a amostra padrão de 1000 ppm.

Através da configuração otimizada, obtivemos o espectro da amostra de Cr (III) de 25 ppm, e o comparamos ao resultado do espectrofotômetro, referente a uma amostra de 1000 ppm. Essa comparação está no gráfico da Figura 5.8, em que o eixo *Y* esquerdo refere-se à absorvância obtida pelo espectrofotômetro, e o direito, ao sinal de LT (θ) normalizado pela potência e pela espessura da amostra.

Tabela 5.2 – Resultados de absorptividade molar (ϵ) e seção de choque de absorção (σ) para Cr (III) e Fe (III) em suas respectivas soluções aquosas de HCl (4,2% e 15%).

Amostra	A/c (10^{-5} ppm^{-1})	A/cl ($10^{-5} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	M (g/mol)	ϵ (L/mol·cm) *	σ (10^{-21} cm^2)
Cromo (514 nm)	1,62	8,10	52	4,22	16,2
Ferro (476 nm)	3,76	3,96	55,9	2,21	8,5

*1ppm \rightarrow 1mg/L

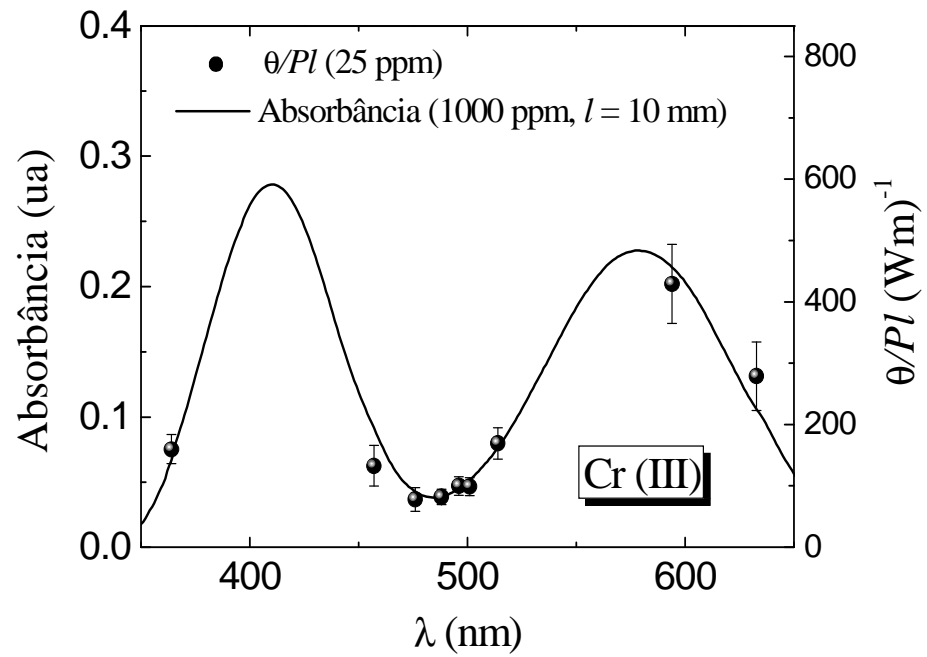


Figura 5.8. Eixo esquerdo: espectro de absorvância obtido em um espectrofotômetro comercial, para a amostra padrão (1000 ppm) de Cr(III). Eixo direito: sinal de LT (θ), normalizado pela potência de excitação e pelo comprimento da amostra, obtido na configuração otimizada, para uma amostra de 25 ppm.

6 ESPECTROSCOPIA DE NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES.

Todos os métodos fototérmicos (Calorimetria, Deflexão fototérmica, Fotoacústica, Lente Térmica, etc) se baseiam na medida indireta da fração de energia radiante transformada em calor (φ). Se a amostra analisada não reemite qualquer radiação, ou seja, se não houver fluorescência, $\varphi = 1$. Por outro lado, se para cada fóton absorvido, um outro de menor energia for reemitido, teremos $\varphi = 1 - \nu_{em}/\nu_{exc}$, sendo ν_{em} e ν_{exc} , as frequências dos fótons emitido e absorvido (fóton de excitação), respectivamente. O caso geral é intermediário a esses dois casos extremos, isto é, $\varphi = 1 - \eta(\nu_{em}/\nu_{exc})$, sendo η a Eficiência Quântica de Fluorescência ($0 < \eta < 1$), definida como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos. Expressando essa última equação em termos do comprimento de onda dos fótons, temos:

$$\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle}, \quad (6.1)$$

na qual, o símbolo $\langle \lambda_{em} \rangle$ corresponde ao valor médio do comprimento de onda de emissão.

A maneira mais simples de se determinar a eficiência quântica de fluorescência de um material é através de uma amostra de referência, cujo valor de eficiência quântica é bem determinado. Nesse caso, mede-se a fluorescência de ambas as amostras, a desconhecida e a referência, e faz-se uma comparação entre os resultados. O problema desse método é que as condições experimentais – o volume de amostra iluminada, e a distância entre esse volume e a fenda do detector – precisam ser exatamente as mesmas para as duas amostras, e isso é muito difícil de se conseguir. Conseqüentemente, o erro experimental é bastante grande, como

veremos mais adiante. Uma outra maneira de se determinar a eficiência quântica de fluorescência, é através da espectroscopia de LT, como se segue.

A partir da Equação 2.18, da secção 2.2, podemos normalizar a amplitude de fase pela potência absorvida, para definir um novo parâmetro:

$$\Theta \equiv \frac{\theta}{P_e \alpha l} = \varphi \left(\frac{1}{k \lambda_p} \frac{dn}{dT} \right) = \varphi \Theta_0 \quad (6.2)$$

Substituindo a Equação 6.1 na 6.2 e, rearranjando o resultado, obtemos a seguinte expressão:

$$\eta = \left(1 - \frac{\Theta}{\Theta_0} \right) \frac{\langle \lambda_{em} \rangle}{\lambda_{exc}} \quad (6.3)$$

Neste capítulo, nos dedicamos a calcular a eficiência quântica de fluorescência de nanocristais semicondutores.

6.1 NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES

Em um material semicondutor comum, as bandas de valência e de condução formam praticamente um contínuo de energia, devido ao grande número de átomos da estrutura. Já em um material com nanocristais semicondutores, o pequeno número de átomos que formam o nanocristal gera uma distribuição quantizada de energia, motivo pelo qual, os nanocristais são denominados pontos quânticos (“quantum dots” - QD),. Além disso, a diferença (“gap”) de energia entre as bandas de condução e valência aumenta, fazendo com que a emissão dos QD seja deslocada para o azul (“blue shifted”), em relação a um semicondutor comum. O

comprimento de onda de emissão depende do diâmetro do nanocristal: quanto menor o diâmetro, menor o comprimento de onda de emissão. Assim, é possível encontrar materiais de nanocristais fluorescentes, com banda de emissão centrada em ~ 490 nm, que corresponde a um nanocristal com diâmetro de $\sim 1,9$ nm [39]. O desenvolvimento de nanocristais semicondutores tem encontrado importantes e recentes aplicações nas ciências biomédicas, e na fabricação de diversos componentes optoeletrônicos, como por exemplo, na fabricação de lasers, LEDs, “displays”, células solares etc. [39-41].

As amostras estudadas neste trabalho, são QD do tipo núcleo/casca de CdSe/ZnS provenientes da Evident Technology Inc. [39]. Dois diâmetros diferentes de nanocristais foram utilizados: um de $2,4 \pm 0,2$ nm (emissão no verde) e outro de $3,5 \pm 0,2$ nm (emissão no amarelo). A primeira amostra foi diluída em Tolueno, a uma concentração de $0,043$ mg/mL, e a segunda, em tetrahidrofurano (THF), a $\sim 0,02$ mg/mL. A determinação do diâmetro dos QD e a diluição das amostras foram feitas pelo grupo de Fotônica e Óptica Não-Linear do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale da Paraíba (UNIVAP), em São José dos Campos. Os diâmetros das nanopartículas (QD) foram determinados através dos seus respectivos espectros de absorção [9].

A Tabela 6.1 resume as propriedades termo-ópticas dos solventes utilizados na diluição das amostras.

Tabela 6.1 – Valores da literatura [16] para densidade (ρ), calor específico (c), condutividade térmica (k), e coeficiente de temperatura do índice de refração (dn/dT), em $T \sim 293$ K.

Solvente	ρ (10^3 Kg/m ³)	c (10^3 J/Kg·K)	k (W/K·m)	dn/dT (10^{-4} K ⁻¹) (em 632.8 nm)
THF	0,89	1,70	0,14 *	–
Tolueno	0,86	1,69	0,134	- 5,6

* Referência [42].

A escassez de dados na literatura sobre o THF levou-nos a medir o índice de refração do solvente, e também da amostra de QD em THF, em função da temperatura, utilizando um refratômetro comercial Pulfrich - PR2. Os resultados estão nas Figuras 6.1 e 6.2, e na Tabela 6.2.

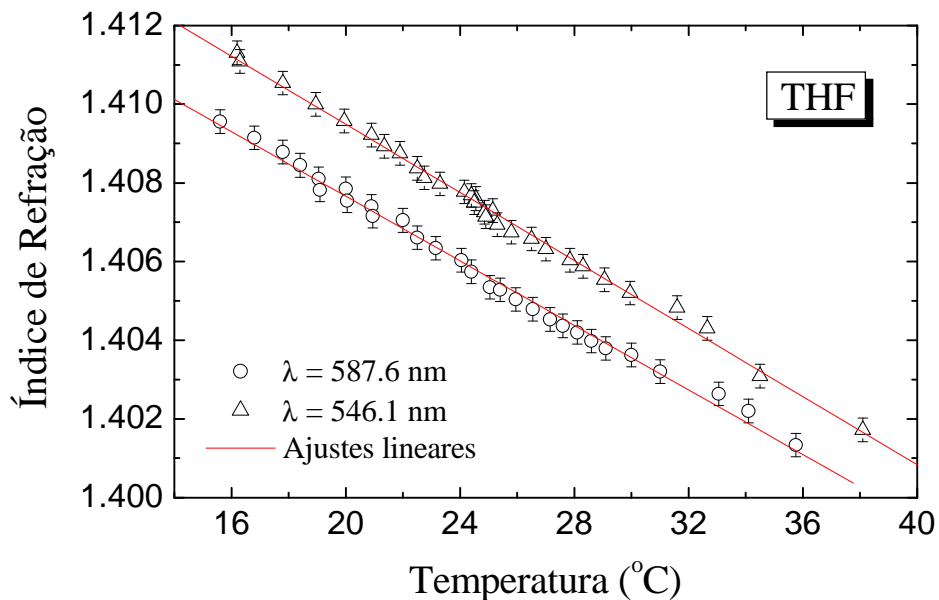


Figura 6.1. Variação do índice de refração do solvente THF puro, em função da temperatura, obtida por um Refratômetro Pulfrich - PR2. Em 587 nm, $dn/dT = -4,1 \pm 0,1$ K⁻¹; em 546,1 nm, $dn/dT = -4,3 \pm 0,1$ K⁻¹.

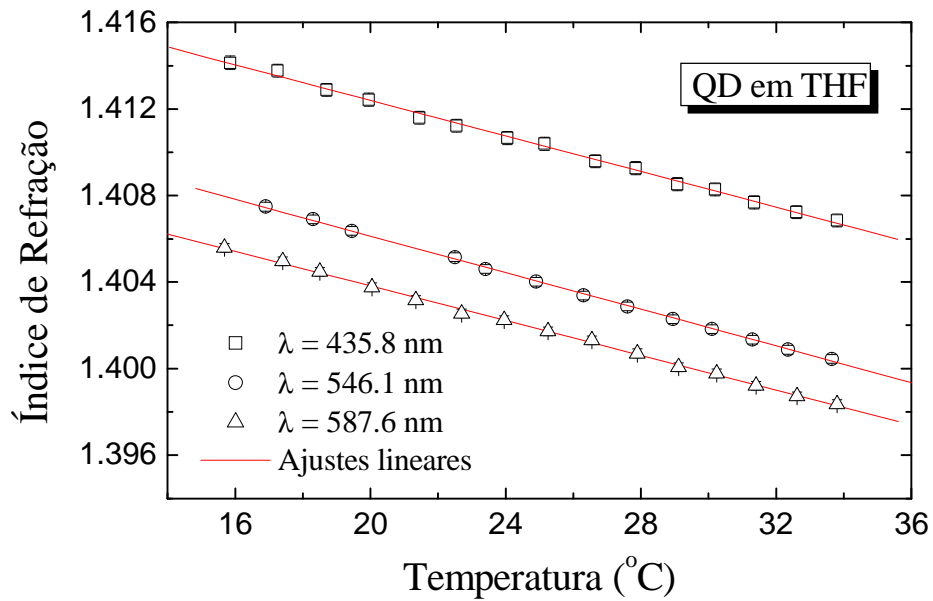


Figura 6.2. Variação do índice de refração da amostra QD em THF, em função da temperatura, obtida por um Refratômetro Pulfrich - PR2. Em 435,8 nm, $dn/dT = -4,1 \pm 0,1 \text{ K}^{-1}$; em 546,1 nm, $dn/dT = -4,2 \pm 0,1 \text{ K}^{-1}$; em 587 nm, $dn/dT = -4,0 \pm 0,1 \text{ K}^{-1}$.

Tabela 6.2 – Valores de dn/dT (10^{-4} K^{-1}) obtidos a partir do ajuste linear dos dados das Figuras 6.1 e 6.2.

λ (nm)	THF	QD em THF
435,8	–	$-4,1 \pm 0,1$
546,1	$-4,3 \pm 0,1$	$-4,2 \pm 0,1$
587,6	$-4,1 \pm 0,1$	$-4,0 \pm 0,1$
2900 *	$-4,4$	–

* Valor obtido na literatura [43].

Se considerarmos os erros experimentais, podemos afirmar que os valores de dn/dT , tanto para o solvente THF como para a amostra de QD em THF, não variam entre 436 e 588

nm. Se compararmos o resultado do THF no VIS, com valor encontrado na literatura, para 2,9 μm , vemos que a variação é de apenas 5%. Isso nos possibilitou adotar o valor do $dn/dT \cong -4,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, em 632,8 nm (feixe de prova), para a amostra de QD em THF.

Ajustes dos sinais transientes para a amostra de QD em THF (Figura 2.13 e 2.14) e para o THF puro (Figura 6.3), em diferentes comprimentos de excitação, resultaram em valores de difusividade térmica respectivamente de $(1,06 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$ e $(1,03 \pm 0,04) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, que concordam com resultados da literatura, obtidos por LT na configuração de feixes cruzados [9]. A diferença entre os resultados para a amostra QD e o solvente está dentro do erro experimental, de modo que podemos considerar que as respectivas condutividades térmicas são iguais a $\sim 0,16 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Esse valor é $\sim 10\%$ maior do que o da literatura, para o solvente. Porém, além de serem poucos, os resultados da literatura diferem entre si por mais de 20%.

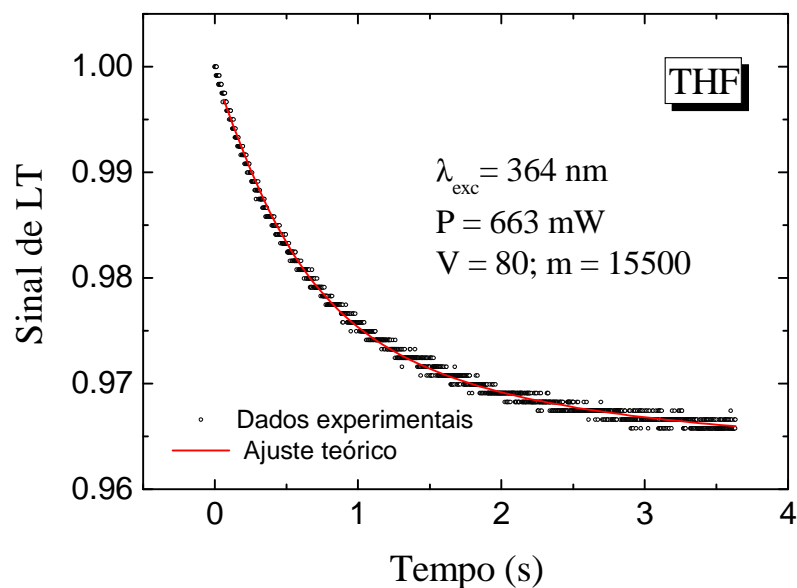


Figura 6.3. Transiente do solvente puro THF, medido na configuração otimizada.

Para a amostra de QD em Tolueno (0,043 mg/mL), consideramos que suas propriedades termo-ópticas não sejam muito diferentes daquelas correspondentes ao solvente puro, relacionadas na Tabela 6.1. Esses parâmetros são bem conhecidos na literatura e, portanto, serão utilizados para a amostra de QD em Tolueno.

Os lasers de Argônio (335, 351, 364, 457, 465, 472, 476, 488, 496, 501, 514 e 528 nm), e de He-Ne (543 nm), foram utilizados para excitar as amostras. Como feixe de prova, usamos o laser de He-Ne, de 632,8 nm. O experimento foi realizado tanto na configuração otimizada quanto na de feixes cruzados. Entretanto, os resultados da segunda configuração apresentaram valores discrepantes para a medida da eficiência quântica de fluorescência (~ 100% de erro). Atribuímos esses erros à dificuldade de se determinar a posição relativa exata das cinturas dos feixes, na região do UV. Assim, os resultados mostrados aqui se referem exclusivamente à configuração otimizada.

6.2 QD SUSPENSOS EM TOLUENO

Os espectros de absorção e emissão (que independe de λ_{exc}) da amostra de QD em tolueno estão indicados na Figura 6.4. Ambos foram obtidos através do espectrômetro USB2000 da Ocean Optics, com uma cubeta de 5 mm de espessura.

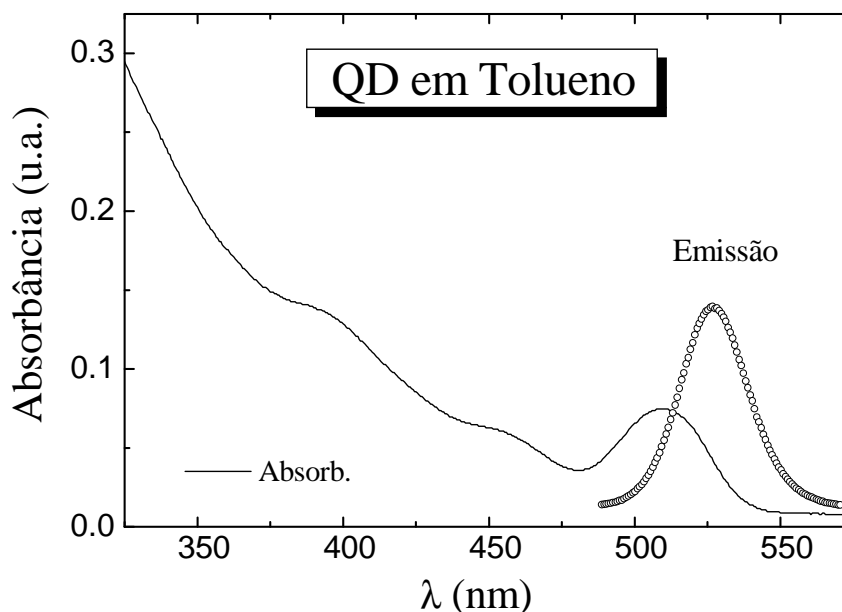


Figura 6.4. Espectros de absorção e de emissão da amostra QD em tolueno ($l = 5$ mm). A banda de emissão independe do comprimento de onda de excitação.

Como a absorção da amostra de QD em tolueno é relativamente alta, no espectro mostrado na figura anterior, determinamos o coeficiente de absorção linear da amostra pelo método convencional de transmitância. Utilizando os valores de k e dn/dT do próprio solvente¹² (Tabela 6.1), obtemos $\Theta_0 = 6545 \text{ W}^{-1}$, que por sua vez, nos permite encontrar a eficiência quântica de fluorescência em diversos comprimentos de onda de excitação, através da Equação 6.3. Os resultados estão na Figura 6.5. Para comparação, obtivemos também o espectro de fluorescência (medida relativa), utilizando o espectrômetro. A fluorescência foi medida a 90° com relação ao feixe incidente. Nesse experimento, pudemos verificamos que o comprimento de onda de emissão não depende do de excitação.

¹² Vimos que, no caso da amostra em THF, a condutividade k não foi diferente do próprio solvente.

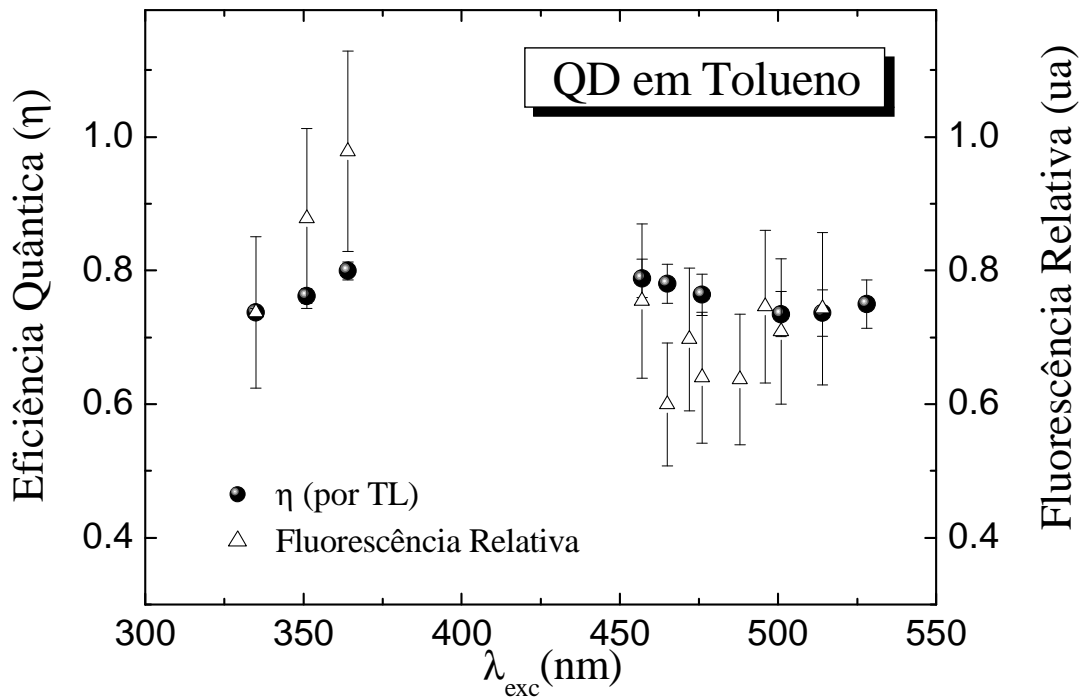


Figura 6.5. Comparação entre a eficiência quântica de fluorescência (obtida por LT), e o espectro de fluorescência normalizada (medido com um espectrômetro), em função da excitação.

É importante notar que o erro experimental da medida convencional de fluorescência ($\sim 15\%$) é muito maior do que aquele obtido por LT ($\sim 3\%$). O resultado de LT mostra que a eficiência quântica não é exatamente constante em função do comprimento de excitação, embora as diferenças sejam da ordem de grandeza dos erros experimentais; o valor médio é $\langle \eta \rangle = 0,76 \pm 0,02$. Se a considerarmos constante, podemos rearranjar a Equação 6.3, para obtermos a seguinte:

$$\Theta = \Theta_0 \cdot \left(1 - \eta \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right), \quad (6.4)$$

que nos permite encontrar a eficiência quântica de fluorescência por outro método. Fazendo um gráfico de Θ em função de $\lambda_{exc}/\langle \lambda_{em} \rangle$, obtemos a eficiência quântica η e o parâmetro Θ_0 , ajustando os dados por uma função linear (Figura 6.6). Esse método é conhecido em inglês

como “multiwavelength” (vários comprimentos de onda), e permite obter a eficiência quântica de fluorescência, sem a necessidade de se conhecer os parâmetros termo-óticos da matriz (solvente).

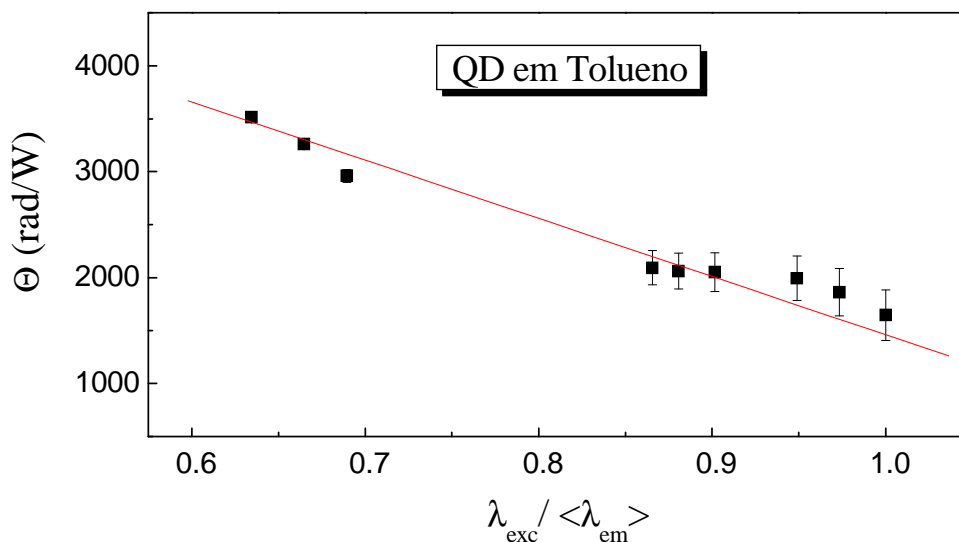


Figura 6.6. Determinação da eficiência quântica de fluorescência da amostra QD em tolueno, pelo método “multiwavelength”. Equação da reta do ajuste linear: $Y = (6955 \pm 193) - (5494 \pm 289)X$.

A equação da reta na Figura 6.6 nos fornece $\eta = 0.79 \pm 0.06$ e $\Theta_0 = 6960 \pm 200 \text{ W}^{-1}$. Esse último parâmetro está em razoável acordo com o valor calculado através dos dados do solvente puro (6545 W^{-1}). O resultado da eficiência quântica é o mesmo do valor médio obtido na Figura 6.5, dentro dos erros experimentais.

6.3 QD SUSPENSOS EM THF

Os espectros de absorção e emissão de nanocristais CdSe/ZnS suspensos em THF foram obtidos através do espectrômetro, utilizando-se uma cubeta de 9,5 mm espessura para amostra. O resultado é apresentado na Figura 6.7.

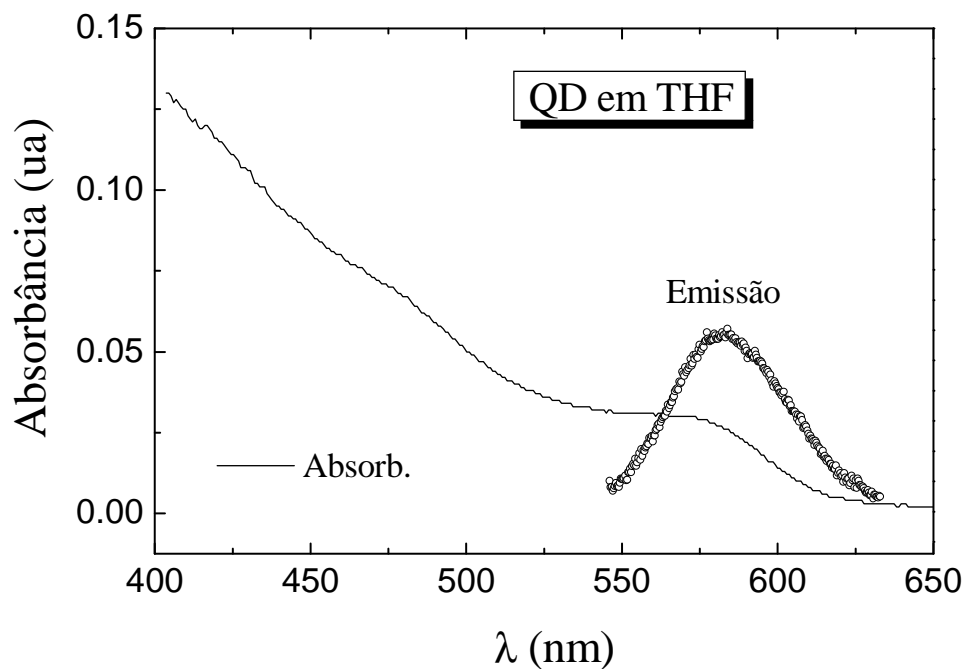


Figura 6.7. Espectros de absorção e de emissão da amostra QD em THF ($l = 9,5$ mm).

De acordo com as especificações do fabricante, as amostras de QD devem ser armazenadas sob refrigeração, para evitar degradação. Assim, o procedimento usual é mantê-las em temperatura ambiente apenas por um curto intervalo de tempo, o suficiente para realizar as medidas, e recolocá-las em seguida no refrigerador. A amostra de QD em THF, entretanto, apresentou partículas visíveis à “olho nu”, provavelmente devido à presença de

PMMA na amostra, uma vez que esta foi obtida comercialmente na forma de pó (QD em acrílico). Essas partículas prejudicavam a qualidade das medidas. A filtragem da amostra foi evitada, uma vez que o solvente é altamente volátil e corrosivo. Assim, a amostra foi colocada em um “sonicador” (ultra-som) a fim de se desfazer a aglutinação. Como resultado, em lugar das partículas, surgiu uma nuvem esbranquiçada que se desfazia lentamente, depositando um corpo de fundo. Ao retirar-se a amostra do refrigerador para novas medidas, o corpo de fundo era novamente suspenso devido ao aumento de temperatura, e o problema se repetia. Por fim, decidimos realizar as medidas, independentemente da presença de partículas, e não mover a amostra até que todos os dados fossem coletados. O monitoramento da absorção e do sinal de LT por vários dias mostrou que o parâmetro Θ aumentava, tendendo a um valor fixo após ~ 250 horas (Figura 6.8). Isso, porém, implica em degradação da amostra, pois a eficiência quântica diminui com o parâmetro Θ (Equação 6.3).

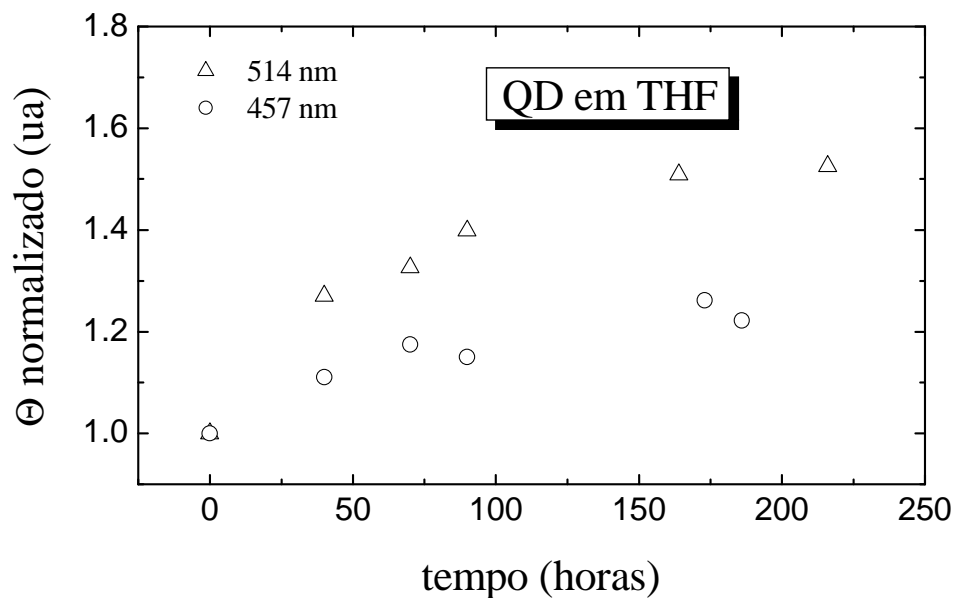


Figura 6.8. Degradação da amostra QD em THF, sem refrigeração, em função do tempo.

A eficiência quântica para a amostra antes e após a degradação, isto é, após ~ 250 horas com a amostra em temperatura ambiente, foi obtida através da Equação 6.3, e está mostrada na Figura 6.9. A grande barra de erro referente à amostra não degradada é atribuída justamente à falta de reprodutividade dos resultados, devido à presença de partículas macroscópicas que dificultavam a realização das medidas. Por outro lado, o erro experimental da amostra degradada é relativamente pequeno, devido a acomodação das partículas no fundo da cubeta em repouso. Os valores médios são: $\langle \eta \rangle = 0,43 \pm 0,07$ para a amostra não degradada, e $\langle \eta \rangle = 0,16 \pm 0,04$ para a amostra degradada. Para esse último caso, obtivemos a eficiência quântica e o parâmetro Θ_0 pelo método “multiwavelength”, cujos valores são $\eta = 0.21 \pm 0.08$ e $\Theta_0 = 4280 \pm 180 \text{ W}^{-1}$ (Figura 6.10). Dentro dos erros experimentais, temos novamente concordância entre as eficiências quânticas, obtidas pelos dois métodos, ou seja, utilizando-se o solvente como referência (Figura 6.9), e através do ajuste linear dos valores de Θ em função do comprimento de onda de excitação (Figura 6.10). O resultado para o parâmetro Θ_0 também está de acordo com o valor calculado, 4050 W^{-1} , obtido a partir dos parâmetros $dn/dT = -4,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, e $k = 0,16 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, encontrados no início do capítulo. Esse último resultado nos permite dizer que a degradação da amostra praticamente não alterou seus parâmetros termo-ópticos, dn/dT e k . O gráfico da Figura 6.11 compara os espectros de absorção, antes e depois da degradação. A curva da amostra degradada é mais baixa e deslocada para o UV. Além disso, as bandas de absorção centradas em ~ 575 e ~ 460 nm, correspondentes respectivamente às transições $1S_{3/2}1S_e$ e $2S_{1/2}1S_e$ [44, 45], tendem a desaparecer. Vale dizer que, para medir o espectro da amostra degradada, a mistura foi agitada a fim de se obter as partículas presentes no início das medidas. Isso deixa as condições de medida, antes e depois da degradação, iguais.

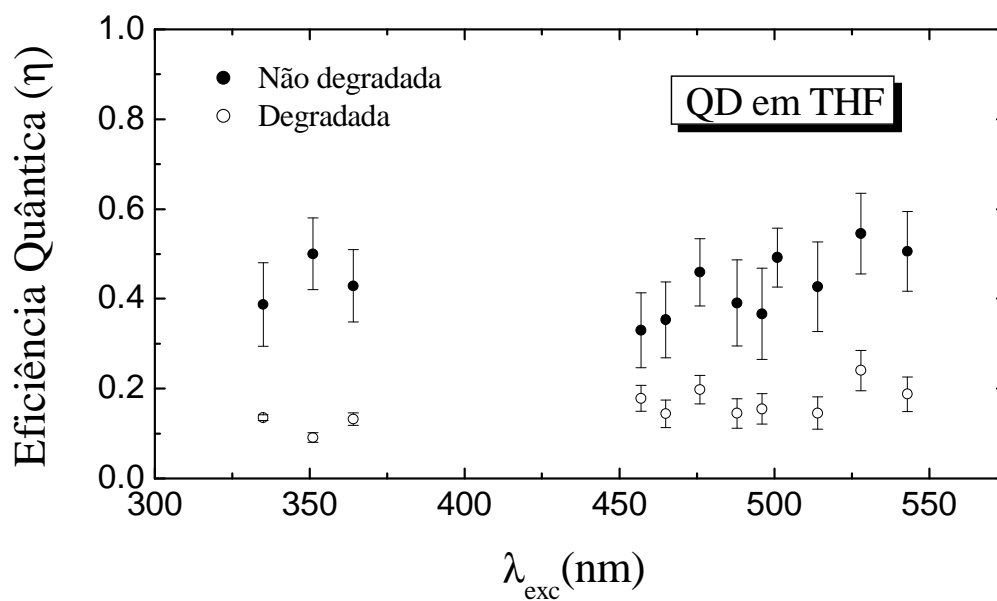


Figura 6.9. Eficiência quântica para a amostra QD em THF, antes e após a degradação.

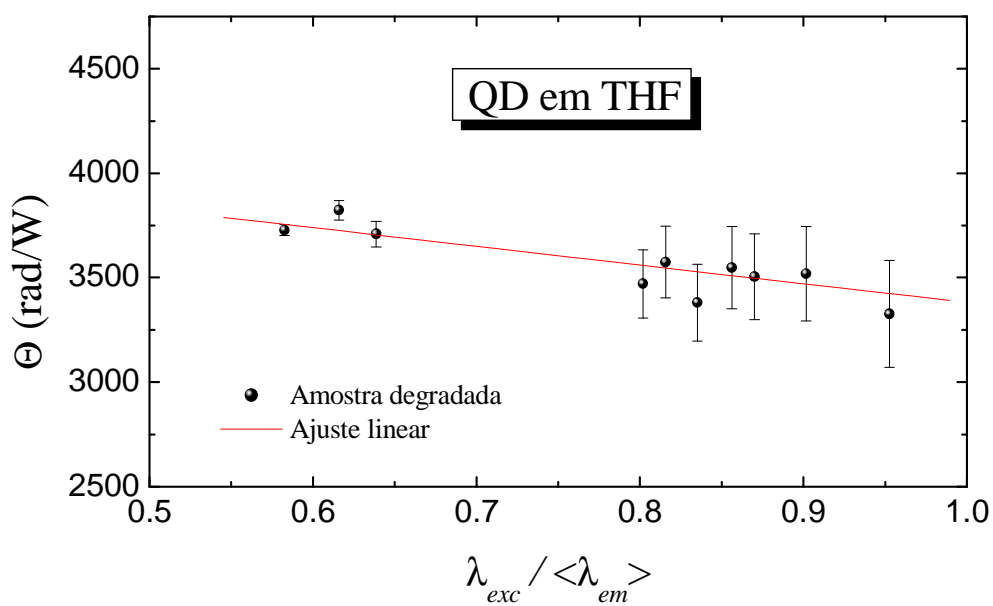


Figura 6.10. Determinação da eficiência quântica de fluorescência da amostra QD em THF, pelo método “multiwavelength”. Equação da reta do ajuste linear: $Y = (4276 \pm 177) - (895 \pm 285)X$.

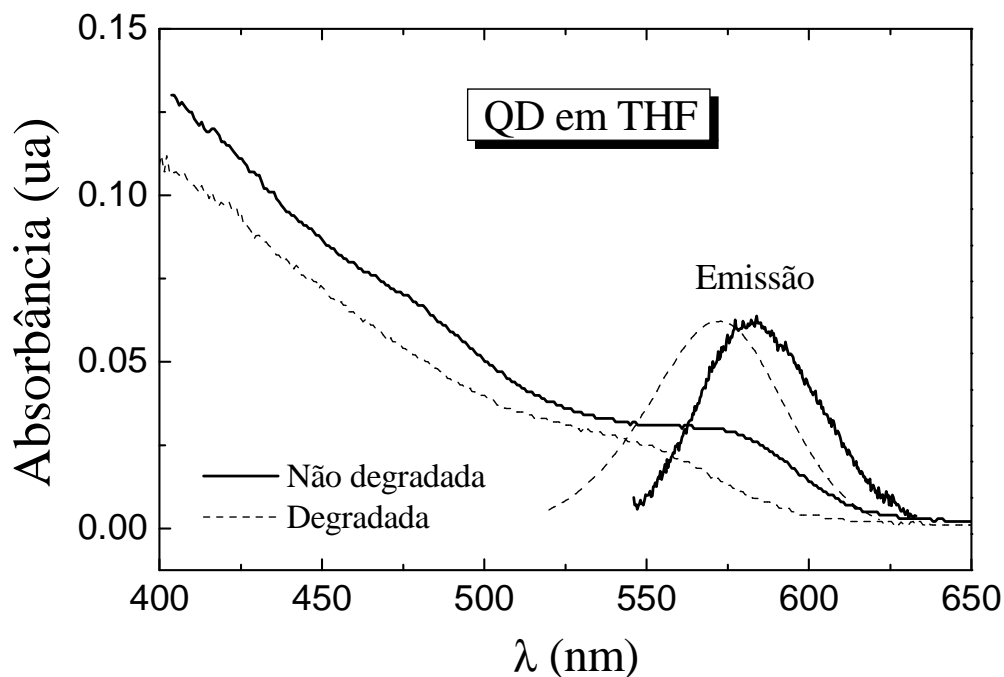


Figura 6.11. Espectros de absorção e de emissão da amostra QD em THF, antes e depois da degradação ($l = 9,5$ mm).

Poucos são os resultados de eficiência quântica de QD na literatura [9, 46-48], e nenhum deles se refere exatamente aos nossos sistemas, com exceção do trabalho desenvolvido recentemente por Pilla et al. [9], que usaram amostras de QD suspensos em THF, com concentrações¹³ variando de 12 a 60 mg/mL, cujos resultados (valores médios) foram $\eta = 0.73$ e $\Theta_o = 5640 \text{ W}^{-1}$, para $\lambda_{\text{exc}} = 594 \text{ nm}$. Pilla et al. utilizaram valores para os parâmetros termo-ópticos diferentes dos usados neste trabalho. Se utilizarmos os valores da Tabela 6.1 (que corresponde a $\Theta_o = 4050 \text{ W}^{-1}$), e os resultados experimentais obtidos por eles, encontramos $\eta = 0.63$ (em 594 nm). Considerando o erro experimental, esse valor está próximo no nosso resultado (amostra não degradada), para o maior comprimento de onda de excitação que utilizamos, isto é, $\eta = 0,51 \pm 0,09$, em 543 nm (Figura 6.9).

¹³ Pilla et al. consideraram a massa do PMMA para o cálculo das concentrações.

7 ESPECTROSCOPIA DE SÓLIDOS

Até agora, temos utilizado a técnica de LT apenas para amostras líquidas. Neste capítulo, passamos a tratar de sólidos, onde, além do coeficiente dn/dT , os efeitos de expansão térmica e de estresse óptico também alteram o caminho óptico e, conseqüentemente, a distância focal da LT. Assim, o parâmetro dn/dT na Equação 2.18 deve ser substituído pela variação de caminho óptico com a temperatura (ou simplesmente, “coeficiente termo-óptico”), definido como:

$$\frac{ds}{dT} = \frac{1}{l} \frac{d(nl)}{dT}; \quad (7.1)$$

sendo n , o índice de refração, e l , a espessura da amostra. O aquecimento do centro da amostra gera um gradiente de temperatura, que faz a parte interna se dilatar mais do que a externa. A conseqüência é mais do que simplesmente a mudança na curvatura das faces da amostra. A dilatação causa estresse mecânico, que por sua vez, gera anisotropia na região de estresse, que também modifica o índice de refração. Assim, a expressão geral, válida para amostras finas (discos), nas quais a espessura é muito menor do que o diâmetro ($l \ll 2r_o$), é dada por [49, 50]:

$$\frac{ds}{dT} = \frac{dn}{dT} + \frac{n^3}{4} Y \alpha_t (q_{//} + q_{\perp}) + \alpha_t (n-1)(1+\nu); \quad (7.2)$$

em que, Y é o módulo de Young, ν é o razão de Poisson, α_t é o coeficiente de expansão térmica (não confundir com o coeficiente de absorção linear, α), e $q_{//}$ e q_{\perp} são os coeficientes de estresse óptico respectivamente paralelo e perpendicular à orientação da polarização do feixe. O segundo termo do lado direito da Equação 7.2 corresponde ao estresse óptico; o

terceiro está relacionado com a dilatação térmica e a conseqüente mudança na curvatura nas superfícies da amostra. É interessante notar que no caso de amostras líquidas, os dois últimos termos são nulos, e a equação se reduz ao termo dn/dT . Também devemos ressaltar que, enquanto o parâmetro dn/dT depende apenas do material de que a amostra é feita, o ds/dT depende também da configuração óptica¹⁴.

Para amostras com geometria de bastão ($l \gg 2r_o$), encontramos uma expressão para o ds/dT um pouco diferente da anterior. Ela também possui três termos correspondentes ao dn/dT , ao estresse óptico, e à dilatação térmica. A diferença é que nesta, o termo de expansão térmica é proporcional ao inverso da espessura (l) da amostra, como segue¹⁵ (51):

$$\frac{ds}{dT} = \frac{dn}{dT} + 2n^3 C_{r,\phi} \alpha_t + \frac{2\alpha_t(n-1)r_o}{l}, \quad (7.3)$$

sendo r_o o raio da secção transversal da amostra. O parâmetro $C_{r,\phi} = (C_r + C_\phi)/2$ corresponde à media dos coeficientes fotoelásticos, nas direções radial e tangencial da amostra. Os demais parâmetros são os mesmos da Equação 7.2. O termo de estresse ótico é na verdade o mesmo da Equação 7.2, pois o coeficiente fotoelástico se relaciona com o termo de estresse ótico da seguinte maneira: $C_{r,\phi} = q_{r,\phi} \cdot Y/4$. Para ambas as geometrias de amostra, os resultados têm mostrado ser pequena a contribuição do estresse ótico para o efeito de LT, de modo que esse termo tem sido desconsiderado para a maioria dos materiais. Para uma amostra de cristal Nd:YAG em forma de disco, por exemplo, o coeficiente termo-ótico¹⁶ é $\sim 15,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, em 632,8 nm. A contribuição de cada termo da Equação 7.2 é de $\sim 48,5\%$ para o dn/dT , $\sim 54\%$ para a expansão térmica, e apenas $- 2,5\%$ para o estresse ótico (contribuição negativa para o

¹⁴ Em interferometria, por exemplo, ds/dT normalmente é maior do que o obtido por LT. Isso se deve ao fato de que, no primeiro método, a amostra é aquecida homogêaneamente, ao contrário do que ocorre na técnica de LT.

¹⁵ A expressão original obtida por Koechner refere-se à distância focal, da qual extraímos ds/dT .

¹⁶ Resultado encontrado através dos parâmetros da Tabela 7.1, da próxima secção, e dos coeficientes fotoelásticos da referência (52).

ds/dT). Porém, se o mesmo cristal possuir a forma de um bastão ($r_o/l \sim 0,05$), o coeficiente termo-ótico, agora dado pela Equação 7.3, será $\sim 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, e as contribuições dos mesmos termos serão respectivamente de 96%, 9% e - 5%. Outros autores também têm obtido contribuições insignificantes para o termo de estresse ótico em diferentes materiais, com bombeamento (excitação) lateral da amostra [53, 54]. É interessante notar que, para ambas as geometrias de amostra ($l \gg 2r_o$ e $l \ll 2r_o$), o termo de estresse ótico é proporcional ao coeficiente de expansão térmica e ao índice de refração elevado ao cubo. Assim, esse termo deve ser mais significativo para amostras com alto índice de refração, além de alto coeficiente de expansão térmica.

Na dedução de todas as expressões analíticas citadas acima para o coeficiente termo-ótico, foi suposto um aquecimento uniforme da amostra, que corresponde a um perfil radial parabólico de variação de temperatura. Portanto, ao utilizarmos essas expressões em espectroscopia de LT, cujo perfil de temperatura não é parabólico, estamos fazendo uma aproximação, e o resultado pode não estar correto. Seria necessário portanto um estudo teórico, com cálculo numérico para se estimar essa provável diferença entre o coeficiente ds/dT experimental, obtido por técnica de LT, e o teórico; isso, até onde sabemos, não existe na literatura.

7.1 VIDRO BK7

O gráfico da Figura 7.1 mostra o resultado de medidas de LT na configuração otimizada, em função da espessura da amostra, para o vidro BK7 da Schott¹⁸ [55]. A amplitude do sinal (θ) está normalizada pela espessura da amostra e pela potência de excitação. O eixo das abscissas, correspondente à espessura da amostra, está em escala logarítmica para facilitar a visualização dos valores. O gráfico mostra uma acentuada queda no valor do sinal normalizado, à medida que a espessura da amostra aumenta. Segundo a análise feita na secção 2.4.2, para a configuração otimizada, uma amostra de água de 1,9 mm de espessura tem um sinal de LT (normalizado) ~ 20% menor do que aquele obtido para uma cubeta de 10 mm, devido provavelmente à perda de calor na direção axial. Já para uma amostra de água de 180 mm de espessura, e uma cintura de excitação com raio $w_{oe} \sim 40 \mu\text{m}$, a diminuição do sinal deve ser de ~ 7%, devido à variação do diâmetro do feixe de excitação ao longo da amostra¹⁹. No caso do BK7, entretanto, essas variações foram respectivamente de + 48% e - 36%, em relação ao sinal da amostra de 10 mm de espessura. Desde que o diâmetro das amostras de BK7 era de 38 mm, apenas a amostra de 1,9 mm poderia, a rigor, ser considerada um disco, de forma que a Equação 7.2 pudesse ser aplicada. O resultado, desconsiderando-se o termo de estresse óptico, é $\sim 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Através da Equação 2.18, podemos obter o valor experimental de ds/dT , usando os resultados θ/Pl , da Figura 7.1, a condutividade k , da Tabela 7.1, e o valor do coeficiente de absorção linear em 514 nm, $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, fornecido pelo fabricante [55]. O resultado, para a amostra de 1,9 mm, é $ds/dT = 11,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, que é 52% maior do que o valor teórico. Por outro lado, a amostra de

¹⁸ As três amostras foram cortadas de um mesmo tarugo, para garantir as mesmas propriedades físicas para todas elas.

¹⁹ Devido a erro de alinhamento, esse valor pode ser maior.

180 mm possui uma geometria de bastão, o que nos permite usar a Equação 7.3, com o resultado de $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, sem o termo de estresse óptico. O valor experimental é $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (incluindo a correção de + 7%, devido à espessura da amostra), que está bem próximo do resultado teórico. A amostra de 10 mm não é exatamente um disco, porém iremos considerá-la como tal, visto que sua espessura é menor do que seu raio ($l \sim r_o/4$). Nesse caso, o coeficiente termo-ótico experimental é praticamente igual ao teórico, sendo $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. É interessante notar que a espessura de 10 mm está dentro da faixa considerada ideal para a configuração otimizada de LT ($t_c > \sim 1 \text{ ms}$), para a qual as perdas de calor na direção axial da amostra são supostamente negligenciáveis (cf. seção 2.4.2).

O experimento foi realizado também na configuração de feixes cruzados, com a amostra 1,9 mm, do qual obtivemos o valor experimental $ds/dT = 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, que coincide com o valor teórico.

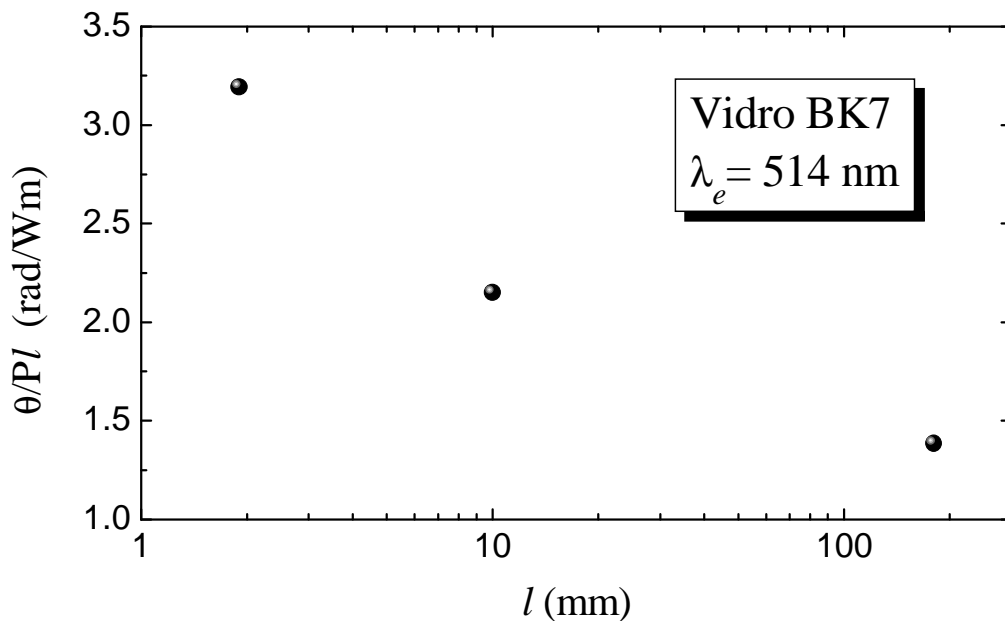


Figura 7.1. Sinal de LT (θ) normalizado pela espessura da amostra e pela potência de excitação, em função da espessura da amostra ($2r_o = 38 \text{ mm}$).

Esses resultados são preliminares, de modo que há necessidade de se fazer um estudo mais aprofundado, repetindo-se o experimento para diferentes materiais com maior número de amostras de diferentes espessuras.

Tabela 7.1 – Parâmetros termo-óticos, referentes às Equações 7.2 e 7.3, para os sólidos estudados neste trabalho (T ~ 296 K).

Amostra	k (W/m·K)	α_t (10^{-6} K^{-1})	n^*	ν	dn/dT^* (10^{-6} K^{-1})	ds/dT_{teo}^{**} (10^{-6} K^{-1})	$ds/dT_{\text{exp}}^{\dagger}$ (10^{-6} K^{-1})
BK7	1,1 ^a	7,1 ^a	1,52 ^a	0,21 ^a	2,8 ^a	7,3	7,3 ^b
Q-98	0,55 ^c	9,9 ^d	1,56 ^d	0,24 ^d	-4,5 ^d	2,4	1,31 ^c
Nd:YAG	14 ^e	7,9 ^e	1,82 ^e	0,25 ^e	7,3 ^e	15,4	13,7 ^g
Quartzo	1,4 ^f	0,5 ^f	1,46 ^f	0,17 ^a	10 ^f	10,2	–

* Valores correspondentes a 632,8 nm (laser prova).

** Resultados teóricos obtidos pela Equação 7.2.

† Resultados experimentais obtidos na configuração de LT de feixes cruzados.

^a Referência [55].

^b Este trabalho ($l = 1,9$ mm – config. feixes cruzados).

^c Referência [6], ($l = 1,0$ mm).

^d Referência [56].

^e Referência [51] (o parâmetro α_t refere-se ao valor médio para as três orientações do cristal).

^f Referência [16].

^g Referência [10], ($l = 2,1$ mm).

O gráfico da Figura 7.2 mostra o espectro do BK7 obtido pelas configurações otimizada e de feixes cruzados, cujos resultados são comparados aos valores do fabricante [55]. Foram utilizados lasers de Argônio, Criptônio (406 nm) e Nd:YAG (1064 nm). Na configuração otimizada, usamos as amostras de 10 e 180 mm de espessura, para as quais,

²³ Para a mostra em forma de bastão consideramos $r_0/l \sim 0,05$.

adotou-se o valor de coeficiente ds/dT igual a respectivamente $7,3 \cdot 10^{-6}$ e $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, calculados pelas Equações 7.2 e 7.3, respectivamente. Os resultados concordam razoavelmente entre ~ 450 e 1064 nm , mas há um considerável desacordo abaixo de 406 nm , região na qual observou-se fluorescência de cor verde na amostra. Nessa região, nossas medidas diferem entre si para espessuras diferentes, e todas estão acima dos valores encontrados na literatura [55]. Em 406 nm , por exemplo, a medida correspondente à amostra de 10 mm é ~ 5 vezes maior do que para a amostra de 180 mm . Nenhum argumento relacionado ao ds/dT poderia justificar tal discrepância, visto que todas as propriedades físicas envolvidas nesse parâmetro dependem apenas do material ou do feixe de prova, e não do feixe de excitação. O espalhamento Rayleigh (que é maior na região do UV) também não poderia explicar essa diferença, pois a técnica de LT não é sensível a espalhamento elástico. A perda de potência do feixe de excitação por reflexão nas superfícies da amostra foi considerada em cada medida, embora essa variação ao longo do espectro corresponda a menos de 1% no sinal medido. Em 351 nm , o valor obtido na configuração otimizada coincide com o da configuração de feixes cruzados ($\sim 0,3 \text{ cm}^{-1}$), e ambos são maiores do que o valor da literatura ($0,028 \text{ cm}^{-1}$) em aproximadamente uma ordem de grandeza. A fim de nos certificar que se tratava realmente do material considerado na literatura, realizamos medidas de espectroscopia convencional de transmissão, cujo resultado foi o seguinte: para potência de $\sim 1 \text{ mW}$, o obtivemos $\alpha = 0,025 \text{ cm}^{-1}$, que concorda razoavelmente com o valor estipulado pelo fabricante. Entretanto, ao repetir esse experimento com o feixe focalizado, e potência de $\sim 100 \text{ mW}$ (aproximadamente o mesmo valor utilizado em LT), o resultado da absorção superou o de LT em $\sim 10\%$ ($\sim 0,31 \text{ cm}^{-1}$). Esse efeito provavelmente corresponde a algum tipo de absorção não-linear, que depende da intensidade do feixe incidente. Isso poderia explicar também a diferença entre os resultados obtidos para espessuras diferentes, uma vez

que a cintura do feixe de excitação (e portanto a intensidade) varia ao longo da amostra, e também depende da potência de excitação.

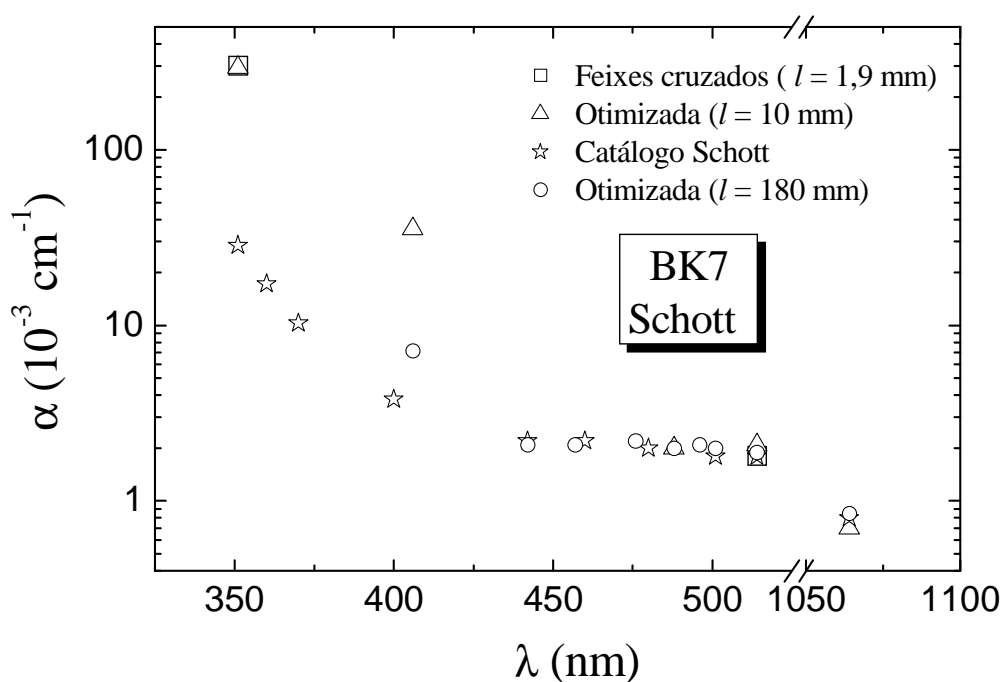


Figura 7.2. Espectro de absorção do BK7, obtido nas configurações otimizada ($l = 10$ e 180 mm) e de feixes cruzados ($l = 1,9$ mm), comparado aos valores do fabricante [55]. A discordância para baixos comprimentos de onda é devido a efeito não linear.

O gráfico da Figura 7.3 é uma ampliação da região do espectro da Figura 7.2 onde os resultados concordam. Em 514 nm, por exemplo, os resultados para amostras de 10 mm e 180 mm, na configuração otimizada, e de $1,9$ mm na configuração de feixes cruzados foram respectivamente $(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, e $(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Dentro dos erros experimentais, todos os resultados concordam entre si e com a literatura [55], cujo valor é $(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. O valor da difusividade térmica da amostra foi medido na configuração de feixes cruzados, resultando em $(5,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, que concordam com o valor esperado para o BK7, $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, obtido de $D = k/\rho c_p$.

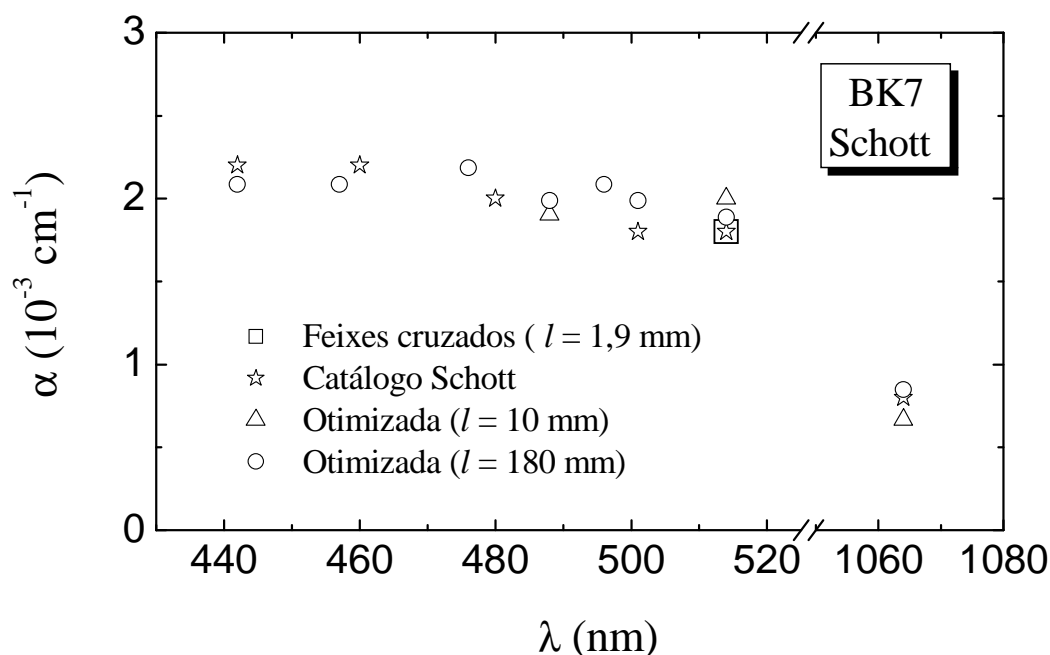


Figura 7.3. Ampliação da Figura 7.2, na região de concordância entre os resultados.

7.2 QUARTZO (SÍLICA FUNDIDA)

Procurando tirar proveito da alta sensibilidade da configuração otimizada de LT, tentamos medir o coeficiente de absorção de uma amostra de quartzo (sílica fundida) Suprasil da Heraeus, de alta transparência [57]. Analisando a Tabela 7.1, vemos que o coeficiente de expansão térmica do quartzo é ~ 14 vezes menor do que o do vidro BK7, enquanto que o dn/dT é ~ 4 vezes maior. Como o índice de refração do quartzo é aproximadamente igual ao do BK7, podemos assumir que o termo de estresse óptico é totalmente insignificante e pode ser negligenciado (Equações 7.2 e 7.3). A amostra de quartzo utilizada tem 50 mm de espessura por 40 mm de diâmetro, de modo que a sua geometria é intermediária às geometrias

de disco e de bastão. É de se esperar, portanto, que o valor do seu termo de expansão térmica seja também um valor intermediário aos dessas duas geometrias, que são $0,27$ e $0,03 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, calculados respectivamente pelas Equações 7.2 e 7.3²³. O resultado médio entre esses valores, $\sim 0,15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, é muito menor do que o termo $dn/dT = 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, de modo que ele pode ser desconsiderado. Assim, temos $ds/dT \cong dn/dT = 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Como o sinal de LT é proporcional à potência de excitação, utilizamos o laser de Argônio no modo “multi-line” para obter uma maior potência e, conseqüentemente uma maior sensibilidade na medida. Nesse caso, nós consideramos que a absorção do quartzo não varia significativamente entre as faixas de comprimento de onda consideradas, que foram de 457 a 514 nm no visível, e de 335 a 364 nm no UV. Os valores médios foram respectivamente 493 nm ($\sim 8 \text{ W}$) e 355 nm ($\sim 0,6 \text{ W}$), sendo que para obtê-los, efetuamos a média ponderada com relação à potência de cada comprimento de onda. Apesar de todo esse esforço, nenhum sinal de LT foi observado para o quartzo, tanto no VIS como no UV. A Figura 7.4 mostra o sinal observado no osciloscópio, correspondente ao ruído do feixe de prova, de He-Ne (632,8 nm).

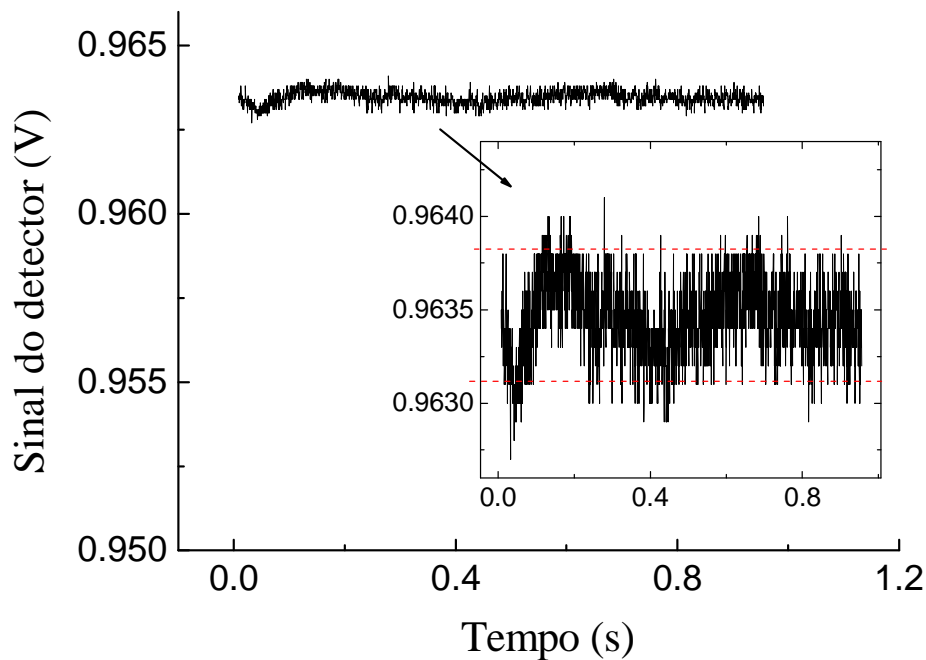


Figura 7.4. Sinal de LT observado no osciloscópio para a sílica fundida Suprasil da Heraeus, correspondente ao ruído do feixe de prova ($P \cong 8$ W; $\langle \lambda_{exc} \rangle \cong 493$ nm).

O mínimo sinal de LT que se pode observar corresponde aproximadamente ao ruído, isto é, $S_{min} \sim \text{ruído}/I_o \sim 7 \cdot 10^{-4}$. Podemos estimar um limite superior para o coeficiente de absorção linear do quartzo nos dois comprimentos de onda médios, substituído as respectivas potências e os parâmetros da Tabela 7.1 na Equação 2.18. Uma vez que a potência disponível era de 8 W para 493 nm, e 0,6 W para 355 nm, o resultado foi $\alpha_{máx} \sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ em 493 nm, e $\alpha_{máx} \sim 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ em 355 nm. Até onde sabemos, esses limites são menores do que todos os valores encontrados na literatura, no VIS e no UVA. O gráfico da Figura 7.5 mostra a absorção para os dois tipos de quartzo mais transparentes do fabricante (Suprasil 1 e Suprasil 311), na região considerada [57]. De modo geral, a absorção no UV e no VIS está acima de 10^{-5} cm^{-1} . A curva da amostra Suprasil 311 apresenta alguns vales de absorção inferior a 10^{-6} cm^{-1} no UV. Entretanto, segundo informação do fabricante, o erro das medidas é de $\sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Como discutido no Cap. 4, medidas de absorção muito baixa são difíceis de

serem realizadas por algumas técnicas, sem que se cometa um erro grande. Isso pode explicar as oscilações do espectro na região do UV. Na Figura 7.6, nossos resultados são comparados a alguns resultados da literatura com os menores valores de absorção já medidos. Em ~ 493 nm, o nosso limite superior para o coeficiente de absorção é aproximadamente uma ordem de grandeza menor do que o menor valor da literatura. Em 355 nm, o limite é aproximadamente duas ordens de grandeza menor do que na literatura. Nosso resultado reforça a tese da alta sensibilidade da configuração otimizada, capaz de medir coeficientes de absorção tão baixos quanto 10^{-6} cm^{-1} para uma amostra cujo fator de aumento fototérmico é ~ 11 (para 1 W de potência). O erro experimental de nossas medidas é estimado em aproximadamente 50% da amplitude do ruído, ou seja, $\sim 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$.

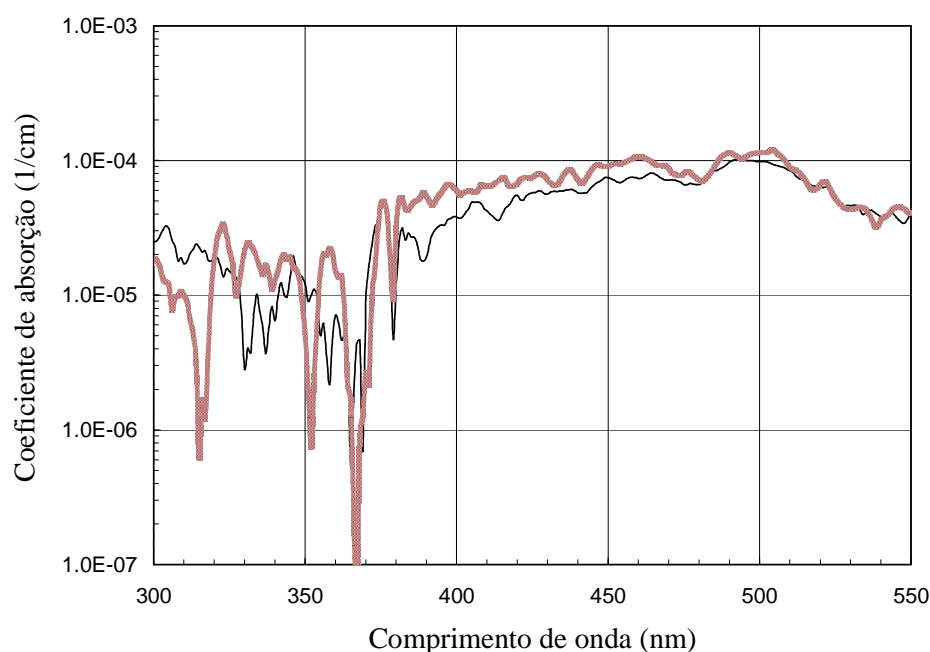


Figura 7.5. Absorção dos quartzos, da Heraeus [57], Suprasil 1 (linha fina) e Suprasil 311 (linha grossa). (Gráfico obtido de um “calculador de absorção”, da página eletrônica: [http://www.heraeus-quarzglas.com/HQS1/ENG/HQT/hqt_home.nsf/\\$frameset/GOL1st](http://www.heraeus-quarzglas.com/HQS1/ENG/HQT/hqt_home.nsf/$frameset/GOL1st)).

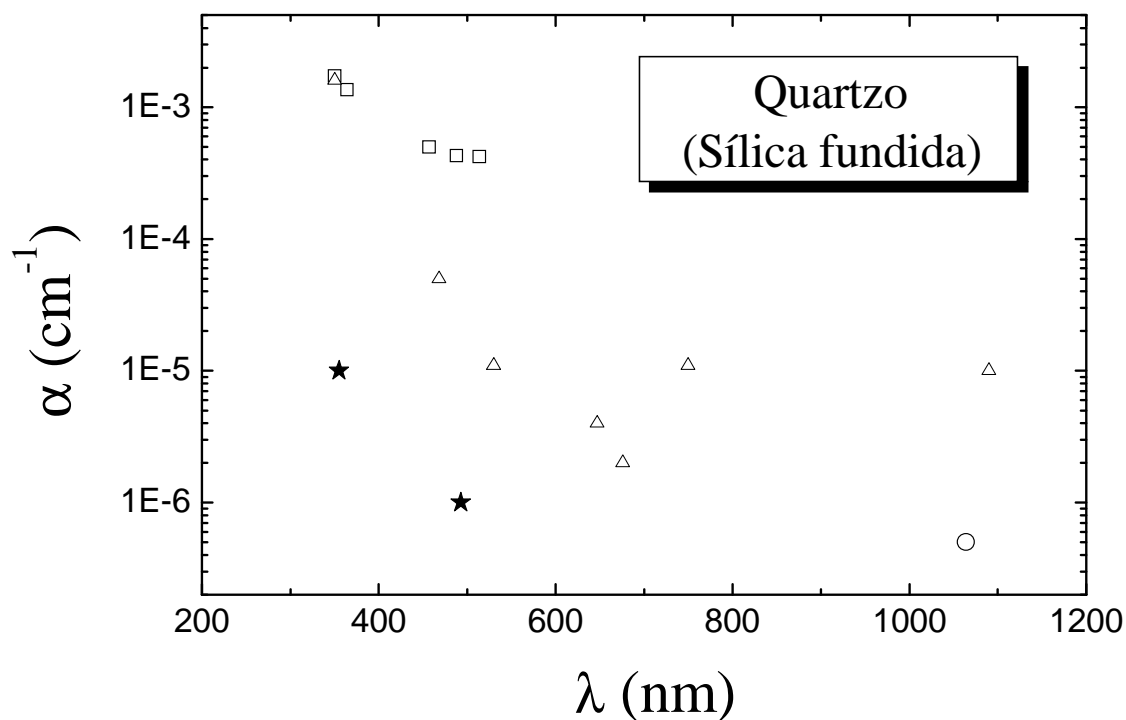


Figura 7.6. Comparação entre os resultados deste trabalho e os da literatura para o coeficiente de absorção do quartzo. (☆): nosso resultado, correspondente a um limite superior para o coeficiente de absorção (Suprasil - Heraeus); (Δ): Ref. [58] (calorimetria - Suprasil W1); (□): Ref. [59] (calorimetria - sílica fundida UV); (○): Ref. [29] (Deflexão fototérmica - Suprasil 311SV).

Após alguns minutos realizando medidas, observava-se um pequeno sinal de LT no quartzo, que aumentava com o tempo. Devido à alta potência de excitação, as partículas de poeira do ar que entravam em contato com a superfície da amostra na região de incidência do laser absorviam energia e a transferiam ao quartzo. Depois de cuidadosa limpeza das superfícies da amostra, o sinal desaparecia. A Figura 7.7 mostra esses transientes, após 5 e 15 minutos de medida. No primeiro transiente, podemos observar um sinal de ~ 0,1%, que é aproximadamente igual à amplitude do ruído.

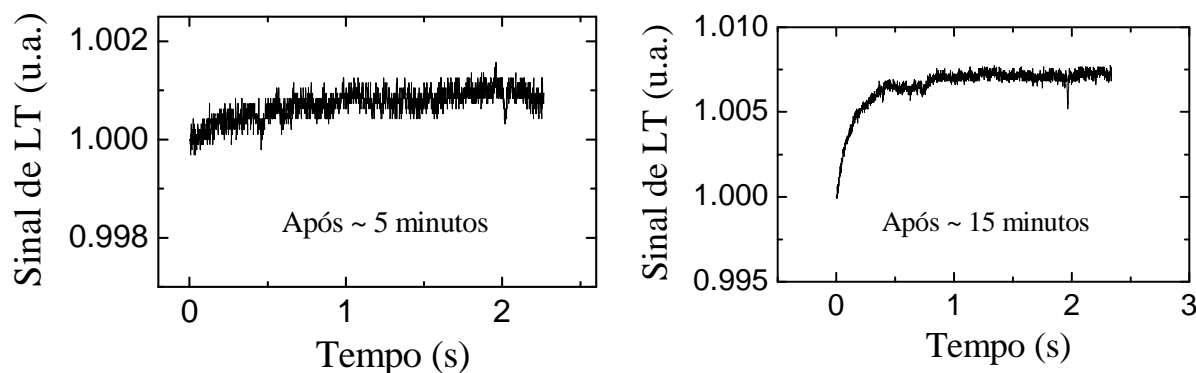


Figura 7.7. Transientes correspondentes à absorção de luz por poeira na superfície do quartzo, após 5 e 15 minutos de medida.

7.3 MATERIAS LASER DOPADOS COM Nd^{3+} : ABSORÇÃO DA MATRIZ

Os níveis de energia de materiais laser dopados com Nd^{3+} podem ser representados por um diagrama simplificado de quatro níveis, como mostrado na Figura 7.8. O íon excitado para o nível mais alto (nível 3), decai geralmente de maneira rápida e não radiativa para o nível emissor 2 (metaestável). O decaimento para o nível 1 corresponde à emissão em 1064 nm. Como esse nível possui um tempo de vida muito curto, sua população é nula. Assim, se excitarmos o material com radiação exatamente de 1064 nm, o íon não absorve e, em princípio, não há fluorescência. Nesse caso, a absorção será devida à matriz, que é altamente transparente nesse comprimento de onda. A Figura 7.9 mostra o gráfico de transmitância do vidro Q-98 (dopado com Nd^{3+}). O cristal Nd:YAG, analogamente ao vidro Q-98, também possui absorção muito baixa em torno de 1064 nm. Nesta secção, nosso objetivo é exatamente medir a absorção desses dois materiais em seu comprimento de onda de emissão, utilizando a configuração otimizada de LT.

O vidro Q-98 (Kigre) é um vidro fosfato (P_2O_5) dopado com Nd^{3+} . A concentração de Nd_2O_3 , em peso, era de $\sim 6\%$. As dimensões do vidro eram 1 cm de espessura por 2 cm de diâmetro.

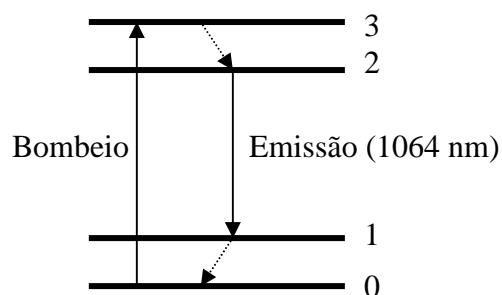


Figura 7.8. Diagrama de quatro níveis de energia, representando o processo de emissão de materiais laser dopados com Nd^{3+} .

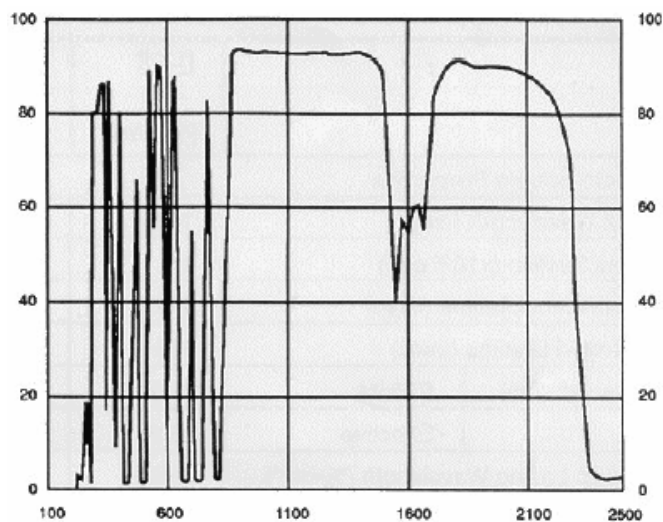


Figura 7.9. Espectro de transmitância (medido em u.a.) do Vidro Q-98, da Kigre [56] em função do comprimento de onda (medido em nm). Em torno do comprimento de onda de emissão, 1064 nm, a transmitância é muito alta.

Jacinto et al. [6] estudaram o vidro Q-98 na configuração de LT de feixes cruzados, medindo o seu coeficiente termo-óptico e sua eficiência quântica. O método por eles usado (chamado “multiwavelength”) é o mesmo que utilizamos no Capítulo 6, quando calculamos os parâmetros termo-ópticos dos nanocristais, considerando a eficiência quântica aproximadamente constante (Figuras 6.6 e 6.10). Isso foi possível porque tanto o comprimento de onda de emissão quanto a eficiência quântica do Q-98 não mudam com a excitação. Jacinto et al. excitaram a amostra em 514 nm, onde a absorção pode ser medida por técnica convencional de transmitância. Como o parâmetro termo-óptico não depende da excitação, podemos utilizar o valor encontrado por eles²⁴, $ds/dT = 1.31 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, para obtermos a absorção do vidro em 1064 nm. Substituindo o sinal de LT, $\theta/Pl = 0.66 \text{ rad/W}\cdot\text{m}$, e os parâmetros da Tabela 7.1 na Equação 2.18, obtemos um coeficiente de absorção linear de $(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ para o vidro Q-98. Em seu artigo, Jacinto et al. [6] citam duas maneiras distintas para medir a eficiência quântica de amostras fluorescentes: por “multiwavelength”, e usando a matriz como referência (Capítulo 6). Entretanto, para o vidro Q-98, eles usaram apenas o primeiro método, pois o valor da absorção da matriz não era conhecido. Isso mostra a importância da configuração otimizada para obter baixos coeficientes de absorção, o que permite utilizar os dois métodos para medir a eficiência quântica de fluorescência.

Neste ponto, vale a pena fazermos, mais uma vez, estimativas de sensibilidade da técnica (cf. Cap. 4). O gráfico da Figura 7.10 corresponde a um transiente obtido para o vidro Q-98. Como a razão sinal-ruído do transiente é $S/R \sim 21$, e a potência utilizada foi de 1,34 W, poderíamos medir coeficientes de absorção de no mínimo $(1,8/21) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cong 8,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, para essa potência. Ou $\sim (8,5 \times 1,34) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \cong 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, para 1 W de potência (já que o fator de aumento fototérmico, E , é proporcional a potência de excitação). Essa amostra de

²⁴ O valor do ds/dT é pequeno por causa do valor do dn/dT que, diferente da maioria dos sólidos, é negativo. Isso faz com que o fator de aumento fototérmico (Equação 2.19) do vidro Q-98 seja menor do que 4, significando uma menor sensibilidade para medidas fototérmicas nesse material.

vidro Q-98 (cujo fator de aumento fototérmico é $E/P \cong 4 \text{ W}^{-1}$) possuía uma espessura de 1 cm. Para a amostra de quartzo ($E/P \cong 11 \text{ W}^{-1}$), estudada na secção anterior, o fator de aumento E é aproximadamente 2,8 vezes maior do que a do vidro Q-98, e a espessura do quartzo era de 5 cm. Isso significa que poderíamos medir $\alpha_{min} \sim [1,1/(5 \times 2,8)] \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \cong 8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, com 1 W. Se utilizássemos uma potência de $\sim 8 \text{ W}$, como na secção anterior, poderíamos medir coeficientes de absorção tão baixos quanto $\sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, com 1 W de potência, que coincide com o valor estimado para a nossa amostra de quartzo.

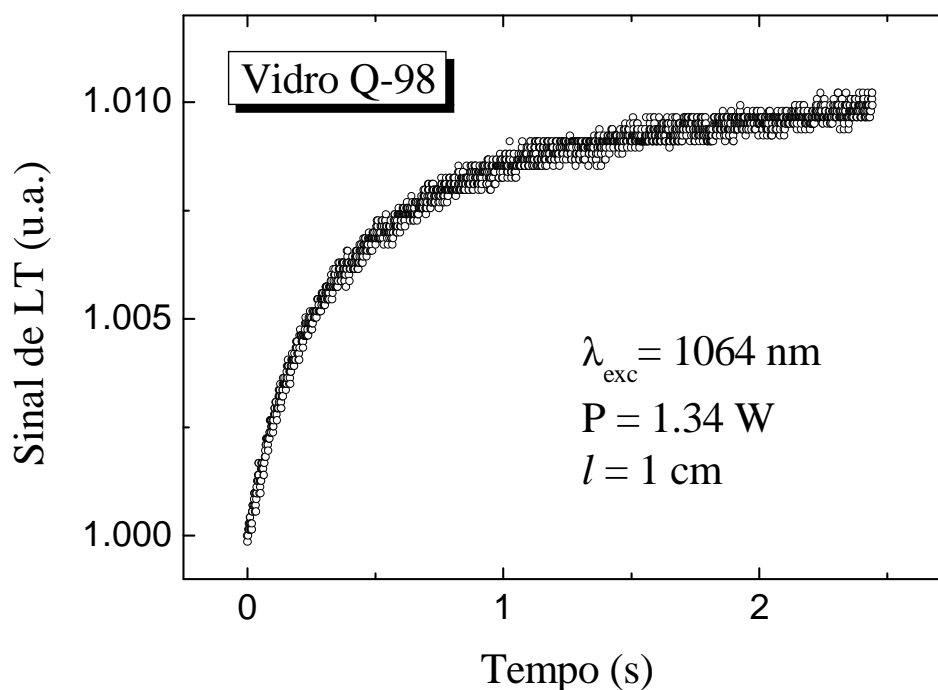


Figura 7.10. Transiente de LT para o vidro Q-98. A razão sinal-ruído é ~ 21 .

O Nd:YAG é um cristal de YAG (Yttrium Aluminium Garnet), cuja composição é $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, também dopado com Nd^{3+} . A concentração de Nd_2O_3 , em peso, era de $\sim 1\%$. A geometria do cristal era a de um bastão, com 5 mm de diâmetro por 103 mm de espessura.

Para essa geometria, poderíamos calcular o ds/dT usando a Equação 7.3, o que nos permitiria obter o coeficiente de absorção linear do cristal em 1064 nm. Porém, desde que o diâmetro da amostra é aproximadamente metade do diâmetro do feixe de prova, não encontraríamos o valor correto. Por outro lado, podemos fazer uma medida relativa, cujo resultado independe da configuração óptica. Para isso, medimos o sinal de LT em 1064 e 514 nm, sendo que neste, a absorção é grande o suficiente para ser medida por técnica convencional de transmissão. Da Equação 2.18, temos $\theta/P\alpha\phi l_{ef} = (ds/dT)/(k\lambda_p)$, que é constante para qualquer que seja a excitação. O uso do parâmetro l_{ef} (Equação 2.7) é necessário aqui devido à alta absorbância²⁵ em 514 nm. A fração de energia transformada em calor, nesse comprimento de onda, foi medida por Jacinto et al. [10], que encontraram $\phi = 0,54$. Considerando $\phi \cong 0$ em 1064 nm, comparamos²⁷ os parâmetros $\theta/P\alpha\phi l_{ef}$ nos dois comprimentos de onda, para obter o coeficiente de absorção em 1064 nm. Na Tabela 7.2, nosso resultado, $\alpha = (5,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, é comparado aos da literatura para o cristal puro, e o dopado. O fator de aumento fototérmico do cristal Nd:YAG é $E/P < 2 \text{ W}^{-1}$.

²⁵ Note que, em 1064 nm, $l_{ef} \cong l = 10,3 \text{ cm}$, mas em 514 nm, $l_{ef} \cong 1,47 \text{ cm}$.

²⁷ A concentração de Nd_2O_3 da amostra utilizada por Jacinto et al. ($\sim 0,75\%$) era muito pouco diferente da que utilizamos ($\sim 1\%$), de modo que a fração de energia transformada em calor (ϕ) praticamente não se altera.

²⁹ O valor da secção de choque não é igual à área da secção transversal do átomo (ou da molécula).

Tabela 7.2 – Coeficientes de absorção linear do YAG e do Nd:YAG, em torno de 1064 nm (valores medidos em 10^{-4} cm^{-1} ; T ~ 296 K).

Cristal	1,064 μm	1,08 μm	1,32 μm	1,5 – 2 μm
YAG	–	2,5 ^a	6,6 ^b	2,5 ^a
Nd:YAG	20 ^c	–	< 5 ^e	–
	5,0 ^d			

^a Referência [16].

^b Referência [60].

^c Referência [61] (1,1 % em n° de átomos).

^d Este trabalho (~ 1% em peso = 1,5% em n° de átomos).

^e Referência [16] (1,2 % em n° de átomos).

CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram feitas diversas observações inéditas sobre a configuração “otimizada” de LT. Vimos, por exemplo, que a forma do sinal transiente não depende do parâmetro confocal (ou da cintura) do feixe de prova, fato não observado por Marcano et. al. [12]. Assim, as expressões para os parâmetros de ajuste do transiente, m e V (Equações 2.28 e 2.29), também independem do parâmetro confocal do feixe de prova, ao contrário da configuração tradicional de duplo feixe no modo-descasado (de feixes cruzados). Ajuste de transientes para amostras conhecidas, utilizando-se essas expressões, resultou em valores de difusividade térmica, em excelente acordo com a literatura. Demonstramos experimentalmente que, na configuração “otimizada”, a espessura da amostra deve ser maior do que na configuração “de feixes cruzados”. Para um tempo característico (t_c) de LT maior do que ~ 1 ms, a espessura de uma amostra líquida deve ser maior do que ~ 5 mm. Medidas em amostras de água, mostraram que o sinal de LT se mantém aproximadamente constante para amostras com espessuras de até 100 mm, resultado também previsto teoricamente por nós. Para amostras sólidas, obtivemos alguns resultados preliminares para a variação de caminho ótico com a temperatura, que indicaram a necessidade de amostras com espessura mínima de ~ 10 mm, para um t_c maior do que ~ 1 ms.

Várias aplicações foram realizadas para amostras líquidas e sólidas. Para a água pura, obtivemos o espectro de baixa absorção, que indicou o mínimo valor de $(1,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, em torno de 380 nm, sendo menor do que os valores da literatura. Mostramos que, utilizando-se essa configuração “otimizada”, podemos medir coeficientes de absorção linear tão baixos quanto $2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ para a água (espessura $l = 10$ cm), com uma potência de 1 W. Para amostras com fator de aumento fototérmico maior como, por exemplo, o tetracloreto de

carbono ($E/P = 8700 \text{ W}^{-1}$), podemos medir $\sim 6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$, com 1 W de potência. Essa sensibilidade, para líquidos, é melhor do que a da técnica de deflexão fototérmica (para laser cw), que não mede valores absolutos de absorção, e cuja calibração é difícil. Esse valor estimativo de absorção é menor do que todos os valores encontrados na literatura (até onde sabemos) para líquidos, utilizando-se laser cw. Para o quartzo vítreo (sílica fundida) Suprasil (Heraeus), pudemos determinar o limite superior para os coeficientes de absorção linear em 355 nm, $\alpha < 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, e em 493 nm, $\alpha < 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$; esses valores também são menores do que todos os valores encontrados na literatura (até onde sabemos). Isso é atribuído à alta sensibilidade da técnica de LT, na configuração otimizada, que não é influenciada por espalhamento ou reflexão de luz, e permite o uso de amostras espessas. Medimos também os coeficientes de absorção linear, em 1064 nm, das matrizes de dois materiais laser dopados com Nd^{3+} , cujos resultados foram $(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ para o vidro Q-98 da Kigre, e $(5,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ para o cristal de Nd:YAG. Mostramos também a capacidade da técnica em detectar traços de analitos. Para a espécie Cr (III) em solução aquosa de HCl (4%), o limite de detecção, em 514 nm, foi de $\sim 40 \text{ ppb (ng/mL)}$, que é aproximadamente metade do valor recomendado para águas potável e natural de primeira qualidade, e que não pode ser medido por espectroscopia convencional de transmissão. Também encontramos, para as soluções aquosas com Fe (III) e Cr (III), as respectivas absorptividades molares (2,21 e 4,22 $\text{L/mol}\cdot\text{cm}$) e secções de choque de absorção dos íons ($8,5 \cdot 10^{-21}$ e $16,2 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$). Outra importante aplicação da configuração otimizada de LT é na determinação de eficiência quântica de fluorescência. Para nanocristais semicondutores (pontos quânticos) de CdSe/ZnS suspensos em tolueno, encontramos $\eta = 0,76 \pm 0,02$, que é aproximadamente 5 vezes mais preciso do que o resultado obtido por método convencional de fluorescência.

As principais vantagens da configuração otimizada em relação à configuração de feixes cruzados são:

- O procedimento experimental mais fácil;
- O fato de as medidas não dependerem criticamente das posições das cinturas dos feixes e, como consequência, maior precisão na medida do t_c (e da difusividade térmica);
- A maior sensibilidade de medida;
- A possibilidade de se medir a absorção de matrizes de materiais dopados e, conseqüentemente, poder usar do “método da referência” para obtenção da eficiência quântica de fluorescência.

As principais desvantagens são:

- O tempo de medida mais longo (~ 10 vezes maior);
- A necessidade de amostras grandes;
- A necessidade de um feixe de prova bem gaussiano.

Para futuros trabalhos, propomos:

- Um estudo teórico dos modelos de LT (infinita e finita) apresentados por Shen [18][5], na configuração otimizada, o que poderia determinar, entre outras coisas, o perfil de intensidade do feixe de prova, e a geometria ideal para a amostra.
- Um experimento para obtenção do espectro de coeficiente dn/dT (ou ds/dT) na configuração otimizada de LT, na qual o feixe de prova é policromático. Isso poderia ser conseguido com um laser de Ar⁺ funcionando no modo de várias linhas “multi-line”, e a detecção poderia ser feita com o auxílio de uma rede de difração.

REFERÊNCIAS

- 1 BIALKOWSKI, S. E. **Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1996. 584 p.
- 2 GORDON, J. P. et al. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. **Journal of Applied Physics**, v. 36, n. 1, p. 3, 1965.
- 3 HU, C; WHINNERY, J. R. New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods. **Applied Optics**, v. 12, n. 1, p. 72-79, 1973.
- 4 SHELDON, S. J.; KNIGHT, L. V.; THORNE, J. M. Laser-induced thermal lens effect - a new theoretical-model. **Applied Optics**, v. 21, n. 9, p. 1663-1669, 1982.
- 5 JUN, S.; LOWE, R. D.; SNOOK, R. D. A model for Cw laser-induced mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Spectrometry. **Chemical Physics**, v. 165, n. 2/3, p. 385-396, 1992.
- 6 JACINTO, C. et al. Thermal lens and Z-scan measurements: thermal and optical properties of laser glasses - a review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 32/35, p. 3582-3597, 2006.
- 7 LIMA, S. M. et al. Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurement in optical glasses: a review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, n. 1/3, p. 215-227, 2000.
- 8 PEDREIRA, P. R. B. et al. Observation of laser induced photochemical reaction of Cr(VI) species in water during thermal lens measurements. **Chemical Physics Letters**, v. 396, n. 4/6, p. 221-225, 2004.
- 9 PILLA, V. et al. Radiative quantum efficiency of CdSe/ZnS quantum dots suspended in different solvents. **Optics Communications**, v. 280, n. 1, p. 225-229, 2007.
- 10 JACINTO, C. et al. Thermal lens spectroscopy of Nd : YAG. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 3, 2005.
- 11 ANDRADE, A. A., et al. Thermal lens determination of the temperature coefficient of optical path length in optical materials. **Review of Scientific Instruments**, v. 74, n. 1, p. 877-880, 2003.
- 12 MARCANO, A. et al. Optimizing and calibrating a mode-mismatched thermal lens experiment for low absorption measurement. **Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics**, v. 23, n. 7, p. 1408-1413, 2006.
- 13 QUERRY, M. R.; CARY, P. G; WARING, R. C. Split-pulse laser method for measuring attenuation coefficients of transparent liquids - application to deionized filtered water in visible region. **Applied Optics**, v. 17, n. 22, p. 3587-3592, 1978.

- 14 SMITH, R. C.; BAKER, K. S. Optical-properties of the clearest natural-waters (200-800 Nm). **Applied Optics**, v. 20, n. 2, p. 177-184, 1981.
- 15 DOVICH, N. J.; HARRIS, J. M. Laser-induced thermal lens effect for calorimetric trace analysis. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 6, p. 728-731, 1979.
- 16 NIKOGOSYAN, D. N. **Properties of optical and laser related materials: a handbook**. New York: John Wiley Sons, 1997. 594 p.
- 17 SHEN, J.; SOROKA, A. J.; SNOOK, R. D. Model for cw laser-induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry based on probe beam profile image detection. **Journal of Applied Physics**, v. 78, n. 2, p. 700-708, 1995.
- 18 SHEN, J. **Theoretical modelling of photothermal Lens spectroscopy and its experimental applications**. Manchester: The University of Manchester Institute of Science and Technology, 1993. p. 166.
- 19 SHEN, J.; BAESSO, M. L.; SNOOK, R. D. 3-dimensional model for cw laser-induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry and time-resolved measurements of thin-film samples. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 8, p. 3738-3748, 1994.
- 20 HASS, M.; DAVISSON, J. W. Absorption-coefficient of pure water at 488 and 541.5 Nm by adiabatic laser calorimetry. **Journal of the Optical Society of America**, v. 67, n. 5, p. 622-624, 1977.
- 21 PATEL, C. K. N.; TAM, A. C. Optical absorption coefficients of water. **Nature**, v. 280, n. 26, p. 302-304, 1979.
- 22 SOGANDARES, F. M.; FRY, E.S. Absorption spectrum (340-640 nm) of pure water .1. Photothermal measurements. **Applied Optics**, v. 36, n. 33, p. 8699-8709, 1997.
- 23 POPE, R. M.; FRY, E. S. Absorption spectrum (380-700 nm) of pure water .2. Integrating cavity measurements. **Applied Optics**, v. 36, n. 33, p. 8710-8723, 1997.
- 24 BUIVEVELD, H.; HAKVOORT, J. H. M.; DONZE, M. The optical properties of pure water. **Proceedings on Ocean Optics XII**, v. 2258, p. 174-183, 1994.
- 25 WATER absorption spectrum. Disponível em:
<<http://www.lsbu.ac.uk/water/vibrat.html#d>>. Acesso em: 30 May 2008.
- 26 LITJENS, R. A. J.; QUICKENDEN, T. I.; FREEMAN, C. G. Visible and near-ultraviolet absorption spectrum of liquid water. **Applied Optics**, v. 38, n. 7, p. 1216-1223, 1999.
- 27 BOIVIN, L. P., et al., Determination of the attenuation coefficients of visible and ultraviolet-radiation in heavy-water. **Applied Optics**, v. 25, n. 6, p. 877-882, 1986.
- 28 FRY, E. S., et al., Reply to criticisms of the pope and fry paper on pure water absorption made in a comment by quickenden et al. **Applied Optics**, v. 39, n. 31, p. 5843-5846, 2000.

- 29 LORIETTE, V.; BOCCARA, D. Absorption of low-loss optical materials measured at 1064 nm by a position-modulated collinear photothermal detection technique. **Applied Optics**, v. 42, n. 4, p. 649-656, 2003.
- 30 RAVISANKAR, M. et al. Effect of dissolved NaCl, MgCl₂, and Na₂SO₄ in seawater on the optical attenuation in the region from 430 to 630 nm. **Applied Optics**, v. 27, n. 18, p. 3887-3894, 1988.
- 31 BARTLETT, J. S. et al. Raman scattering by pure water and seawater. **Applied Optics**, v. 37, n. 15, p. 3324-3332, 1998.
- 32 MARCANO, A.; RODRIGUEZ, L.; MELIKECHI, N. Thermal lensing in extended samples. **Applied Spectroscopy**, v. 56, n. 11, p. 1504-1507, 2002.
- 33 JACKSON, W. B. et al., Potothermal deflection spectroscopy and detection. **Applied Optics**, v. 20, n. 8, p. 1333-1344, 1981.
- 34 SIKOVEC, M., et al. Online thermal lens spectrometric detection of Cr(III) and Cr(VI) after separation by ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 706, n. 1/2, p. 121-126, 1995.
- 35 SIKOVEC, M.; NOVIC, M.; FRANKO, M. Application of thermal lens spectrometric detection to the determination of heavy metals by ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 739, n. 1/2, p. 111-117, 1996.
- 36 FRANKO, M.; TRAN, C. D. Thermal lens effect in electrolyte and surfactant media. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 17, p. 6688-6696, 1991.
- 37 FRANKO, M.; TRAN, C. D. Water as a unique medium for thermal lens measurements. **Analytical Chemistry**, v. 61, n. 15, p. 1660-1666, 1989.
- 38 SOLVAY. **Hydrochloric Acid**. Disponível em: <http://www.solvaychlorinatedinorganics.com/library/bysection/result/0,0,-_EN-1000024,00.html>. Acesso em: 21 May 2008.
- 39 Evident Technologies, I., 2008.
- 40 BHATTACHARJEE, B. et al. Colloidal CdSe-ZnS core-shell nanoparticles: dependence of physical properties on initial Cd to Se concentration. **Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures**, v. 33, n. 2, p. 388-393, 2006.
- 41 BRUCHEZ, M. et al. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. **Science**, v. 281, n. 5385, p. 2013-2016, 1998.
- 42 GE, Z. B. et al. Thermal transport in Au-core polymer-shell nanoparticles. **Nano Letters**, v. 5, n. 3, p. 531-535, 2005.
- 43 RIDDICK, R.G. et al. **Organic solvents: physical properties and methods of purification**. New York: John Wiley, 1986.

- 44 NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots. **Physical Review B**, v. 53, n. 24, p. 16338-16346, 1996.
- 45 VALERINI, D. et al. Temperature dependence of the photoluminescence properties of colloidal CdSe/ZnS core/shell quantum dots embedded in a polystyrene matrix. **Physical Review B**, v. 71, n. 23, 2005.
- 46 JURBERGS, D. et al. Silicon nanocrystals with ensemble quantum yields exceeding 60%. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 23, 2006.
- 47 REISS, P.; BLEUSE, J.; PRON, A. Highly luminescent CdSe/ZnSe core/shell nanocrystals of low size dispersion. **Nano Letters**, v. 2, n. 7, p. 781-784, 2002.
- 48 CHANG, T. W. F. et al. High near-infrared photoluminescence quantum efficiency from PbS nanocrystals in polymer films. **Synthetic Metals**, v. 148, n. 3, p. 257-261, 2005.
- 49 SPARKS, M. Optical distortion by heated windows in high-power laser systems. **Journal of Applied Physics**, v. 42, n. 12, p. 5029, 1971.
- 50 BOUDEILE, J., et al., Thermal behaviour of ytterbium-doped fluorite crystals under high power pumping. **Optics Express**, v. 16, n. 14, p. 10098-10109, 2008.
- 51 KOECHNER, W. **Solid-state laser engineering**. 5th ed. Berlin: Springer, 1999. p. 746. (Springer series in Optical Science, v. 1).
- 52 CHÉNAIS, S. et al. On thermal effects in solid-state lasers: The case of ytterbium-doped materials. **Progress in Quantum Electronics**, v. 30, n. 4, p. 89-153, 2006.
- 53 BERMUDEZ, J. C. et al. The thermo-lensing effect in a grazing incidence, diode-side-pumped Nd : YVO₄ laser. **Optics Communications**, v. 210, n. 1/2, p. 75-82, 2002.
- 54 WEBER, R. B.; NEUENSCHWANDER; WEBER, H. P. Thermal effects in solid-state laser materials. **Optical Materials**, v. 11, n. 2/3, p. 245-254, 1999.
- 55 SCHOTT. **Schott-Optical Glass Catalogue**. 2006.
- 56 KIGRE. **Glass laser Rods**. Disponível em: <<http://www.kigre.com/files/q98data.pdf>>. Acesso em: 15 May 2008.
- 57 QUARTZ glass for standard optics... Disponível em: <[http://www.heraeus-quarzglas.com/HQS1/ENG/HQT/hqt_home.nsf/\\$frameset/GOL1st](http://www.heraeus-quarzglas.com/HQS1/ENG/HQT/hqt_home.nsf/$frameset/GOL1st)>. Acesso em: 20 May 2008.
- 58 SWIMM, R. T.; XIAO, Y.; BASS, M. Calorimetric study of optical-absorption of suprasil W-1 fused quartz at visible, near-IR, and near-Uv wavelengths. **Applied Optics**, v. 24, n. 3, p. 322-323, 1985.

- 59 HARRINGTON, J. A. et al. Ultraviolet-visible absorption in highly transparent solids by laser calorimetry and wavelength modulation spectroscopy. **Applied Optics**, v. 17, n. 10, p. 1541-1546, 1978.
- 60 FERNELIUS, N. C. et al. Some optical-properties of materials measured at 1.3-um. **Optical Engineering**, v. 22, n. 4, p. 411-418, 1983.
- 61 ALVES, R. V. et al. Neodymium-Activated Lanthanum Oxysulfide - New High-Gain Laser Material. Journal of **Applied Physics**, v. 42, n. 8, p. 3043, 1971.

APÊNDICE A – Cálculo numérico do perfil do feixe de prova colimado

O cálculo computacional mostrado abaixo, refere-se ao perfil do feixe de prova da configuração otimizada de LT. Ele foi realizado através do programa Mathematica 6 da Wolfram. O programa perde precisão nos cálculos, ainda que tenhamos aumentado sua precisão de trabalho, e fornece um resultado sem nenhum significado físico. O gráfico deveria apresentar uma curva semelhante a uma gaussiana com o valor máximo em $r_2 = 0$. O motivo parece estar relacionado com o alto valor do expoente do integrando da Equação 2.20, que faz com que a função oscile muito rapidamente. É importante ressaltar que alguns resultados obtidos por Shen [5, 18], para valores m e V típicos da configuração de feixes cruzados, foram reproduzidos por nós utilizando esse mesmo programa.

Uma alternativa para solucionar o problema seria fazer o programa em uma linguagem do tipo “bc” ou Fortran.

```
r2list = Table[i, {i, 0, 0.1, 0.01}]  
{0., 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.1}
```

```

F[r2_] :=
Module[{u1, u0, I1, I0, S1, z1, λe, λp, zcp, z2, zce, θ, wop, wlp, woe, m, v, var, ϕ1}
  z1 := 0;
  λe := 5 × 10-5;
  λp := 6 × 10-5;
  zcp := 12 000;
  z2 := 125;
  zce := 9 / 10;
  θ := 5 / 100;

  wop =  $\sqrt{\frac{\lambda_p \times z_{cp}}{\pi}}$  ;
  wlp = wop ×  $\sqrt{1 + (z_1 + z_{cp})^2}$  ;
  woe =  $\sqrt{\frac{\lambda_e \times z_{ce}}{\pi}}$  ;
  m =  $\left(\frac{w_{lp}}{w_{oe}}\right)^2$  ;
  v =  $\frac{z_1}{z_{cp}} + \frac{z_{cp}}{z_2} \times \left(1 + \left(\frac{z_1}{z_{cp}}\right)^2\right)$  ;
  var =  $\frac{2 \times \pi}{\lambda_p} \times \frac{w_{oe} \times r_2}{z_2} \times \sqrt{m \times g}$  ;
  ϕ1 :=  $\frac{\theta}{2} \times \int_{0.00000001}^1 \frac{(1 - e^{-2 \times m \times g \times \tau})}{\tau} d\tau$  ;

  SetOptions[NIntegrate, WorkingPrecision → 10];
  u1 := NIntegrate[(Cos[g*v] * Cos[ϕ1] * BesselJ[0, var]) / E^g, {g, 0, Infinity}] -
    NIntegrate[(Sin[g*v] * Sin[ϕ1] * BesselJ[0, var]) / E^g,
  {g, 0, Infinity}] -
    I * NIntegrate[(Sin[g*v] * Cos[ϕ1] * BesselJ[0, var]) / E^g, {g, 0, Infinity}] -
  I * NIntegrate[(Cos[g*v] * Sin[ϕ1] * BesselJ[0, var]) / E^g, {g, 0, Infinity}];
  I1 := Abs[u1]2;
  u0 := NIntegrate[(Cos[g*v] * Cos[ϕ1]) / E^g, {g, 0, Infinity}] -
    NIntegrate[(Sin[g*v] * Sin[ϕ1]) / E^g, {g, 0, Infinity}] -
  I * NIntegrate[(Sin[g*v] * Cos[ϕ1]) / E^g, {g, 0, Infinity}] -
    I * NIntegrate[(Cos[g*v] * Sin[ϕ1]) / E^g, {g, 0, Infinity}];
  I0 := Abs[u0]2;
  S1 =  $\frac{I_1}{I_0} - 1$ 
]

```

```
Table[{r2list[[i]], {i, 1, 11]}
```

```
{ {0.}, {0.01}, {0.02}, {0.03}, {0.04}, {0.05}, {0.06}, {0.07}, {0.08}, {0.09}, {0.1
```

```
Table[{r2list[[i]], F[r2list[[i]]], {i, 1, 11]}
```

```
NIntegrate::deorela: The relative error 1.505449279`10.000000000000004 is larger than expected for the integrand
```

$$e^{-g} \text{BesselJ}[0, 0. \sqrt{g}] \text{Cos}[96 g] \text{Cos}\left[\frac{1}{40} (\text{EulerGamma} + \text{Gamma}[0, 32000 g] + \text{Log}[32000] + \text{Log}[g])\right]$$

```
over {0, ∞} with DoubleExponentialOscillatory method and automatic tuning parameters,
```

```
TuningParameters -> {10, 5}. The integration will proceed with TuningParameters -> {1, 5}. >>
```

```
NIntegrate::deorela: The relative error 1.505449279`10.000000000000004 is larger than expected
```

$$\text{for the integrand } e^{-g} \text{Cos}[96 g] \text{Cos}\left[\frac{1}{40} (\text{EulerGamma} + \text{Gamma}[0, 32000 g] + \text{Log}[32000] + \text{Log}[g])\right]$$

```
over {0, ∞} with DoubleExponentialOscillatory method and automatic tuning parameters,
```

```
TuningParameters -> {10, 5}. The integration will proceed with TuningParameters -> {1, 5}. >>
```

```
NIntegrate::deorela: The relative error 1.505449279`10.000000000000004 is larger than expected
```

$$\text{for the integrand } e^{-g} \text{Cos}[96 g] \text{Cos}\left[\frac{1}{40} (\text{EulerGamma} + \text{Gamma}[0, 32000 g] + \text{Log}[32000] + \text{Log}[g])\right]$$

```
over {0, ∞} with DoubleExponentialOscillatory method and automatic tuning parameters,
```

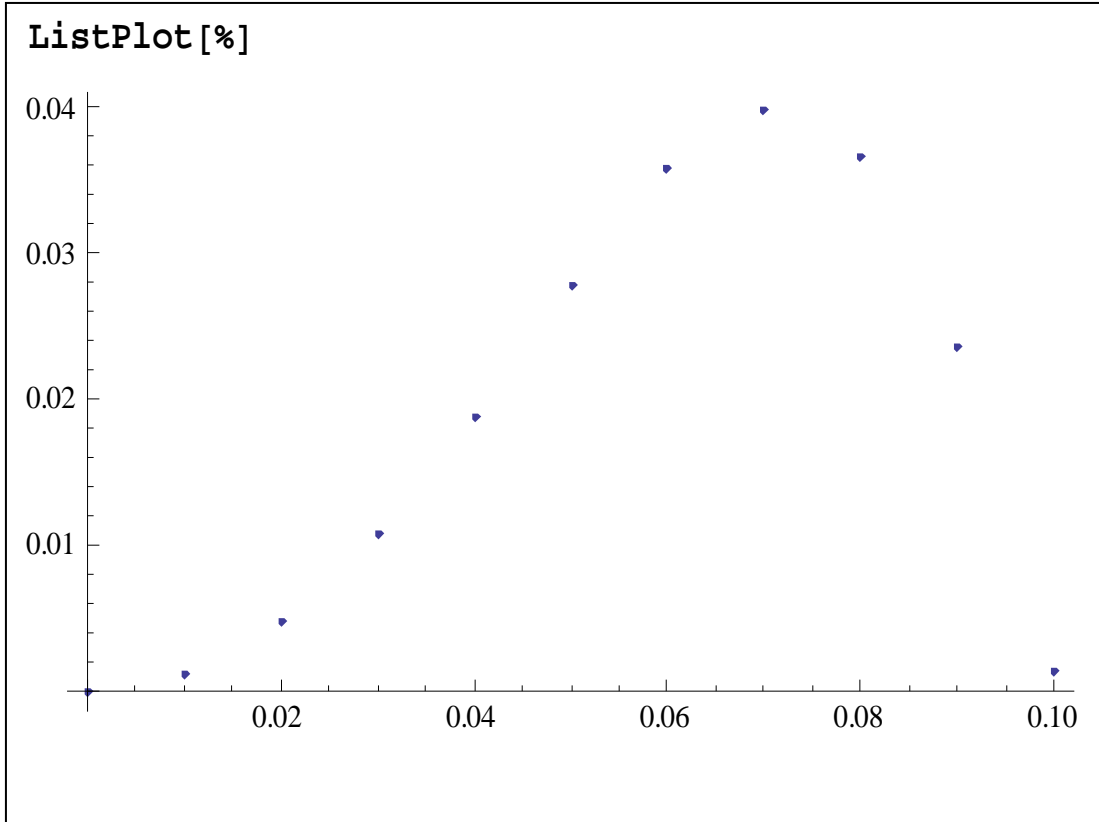
```
TuningParameters -> {10, 5}. The integration will proceed with TuningParameters -> {1, 5}. >>
```

```
General::stop: Further output of NIntegrate::deorela will be suppressed during this calculation. >>
```

```
{{ {0., 0. × 10-10}, {0.01, 0.001222864}, {0.02, 0.004885072}, {0.03, 0.010838844},
```

```
{0.04, 0.018863842}, {0.05, 0.027782264}, {0.06, 0.035716092},
```

```
{0.07, 0.039747243}, {0.08, 0.036515124}, {0.09, 0.023585890}, {0.1, 0.001325231} }
```



ANEXO A – Dedução da lei de Beer-Lambert

Seja um meio de concentração N (partículas por volume) da espécie absorvedora, onde assumimos que as partículas possuem uma secção de choque de absorção (área), σ , transversal à propagação do feixe²⁹. O desenho da Figura A.1 ilustra uma fatia desse meio, com espessura dz e área A , sendo iluminada por um feixe de Intensidade I_0 . Consideramos a fatia tão fina de modo que não haja, dentro dela, mais do que uma partícula numa mesma direção z . Assim, a fração de fótons absorvidos nessa fatia, dI/I , é igual à área total das partículas, $\sigma \cdot (N \cdot A \cdot dz)$, dividida pela área A da fatia, ou seja, $dI/I = \sigma \cdot N \cdot dz$. Integrando essa equação para uma amostra de espessura l , obtemos:

$$-\ln \frac{I}{I_0} = \sigma N l \quad (\text{A.1})$$

É comum se definir a absorbância como $-\log(I/I_0)$. Desde que $\ln(x) = 2,303 \cdot \log(x)$, e a concentração N (partículas/cm³) = $6,02 \cdot 10^{20} \cdot c$ (moles/L), sendo c a concentração molar, temos

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot l, \quad (\text{A.2})$$

na qual, definimos a absorptividade molar da amostra $\varepsilon = 2,61 \cdot 10^{20} \cdot \sigma$, medida em L/mol·cm.

O coeficiente de absorção linear é definido como:

$$\alpha = \sigma \cdot N = 2,303 \cdot \varepsilon \cdot c. \quad (\text{A.3})$$

Essa dedução só é válida para a suposição de que não haja partículas nas sombras umas das outras, ou seja, não há mais do que uma partícula numa mesma direção z do

caminho óptico, de modo que todas elas absorvam radiação independente das outras. Teoricamente, isso só é válido para concentrações muito baixas; na prática, entretanto, a linearidade entre a absorbância e a concentração é observada para absorbâncias menores do que 1 (ou $I/I_0 > 0,1$).

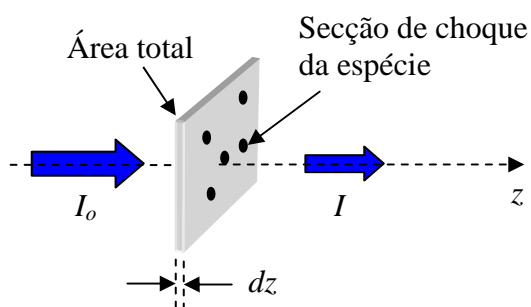


Figura A.1. Ilustração de uma fatia do meio que absorve a radiação.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)