



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Dayvid Mello Nascimento

**ANÁLISE DOS EFEITOS DE LUZ PARCIALMENTE
COERENTE EM MEDIDAS DE TERMOMETRIA POR
LUMINESCÊNCIA**

Recife

2024

Dayvid Mello Nascimento

ANÁLISE DOS EFEITOS DE LUZ PARCIALMENTE COERENTE EM MEDIDAS DE TERMOMETRIA POR LUMINESCÊNCIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Óptica

Orientador: Anderson Monteiro Amaral

Coorientador: Leonardo de Souza Menezes

Recife

2024

Catálogo na fonte
Bibliotecário Josias Machado da Silva Junior, CRB4-1690

N244a Nascimento, Dayvid Mello
Análise dos efeitos de luz parcialmente coerente em medidas de termometria por luminescência / Dayvid Mello Nascimento. – 2024.
107 f.: il., fig., tabs., abrev. e sigl.

Orientador: Anderson Monteiro Amaral.
Coorientador: Leonardo de Souza Menezes.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Física, Recife, 2024.
Inclui referências e apêndice.

1. Íons lantanídeos. 2. Mecanismos de conversão de energia. 3. Espectroscopia óptica. 4. Estatística da luz. 5. Termometria óptica. I. Amaral, Anderson Monteiro (orientador). II. Menezes, Leonardo de Souza (coorientador). III. Título.

535.2 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2024 - 31

DAYVID MELLO NASCIMENTO

**ANÁLISE DOS EFEITOS DE LUZ PARCIALMENTE COERENTE
EM MEDIDAS DE TERMOMETRIA POR LUMINESCÊNCIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovado em: 29/02/2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Anderson Monteiro Amaral
Orientador
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca
Examinador Interno
Universidade Federal de Alagoas

Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves
Examinadora Externa
Universidade de São Paulo

Dedico à

"Mecha dourada que infesta a floresta

Seta que aponta a certeza que resta

Nem duzentas e tantas contas dão conta

O pescoço de moço do pescador"

Serena Assumpção - Logunedé

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, a Orixá Logunedé, Orixá Oxum, Orixá Jagun, Orixá Oxoguian, Sr. Tranca Ruas das Almas, Sr^a Dama da Noite e a toda a Espiritualidade que me rege, me guia e me deu forças para chegar até aqui. Não foi nada fácil, mas a minha fé me permitiu ficar de pé. Adupé, Orixá! Adupé, Exu!

A minha mãe, Rosane, eu digo que mais uma vez estou conquistando os NOSSOS sonhos. Cada vitória minha é NOSSA. É mérito nosso. Obrigado por ser meu esteio e minha amiga. Entre suor e lágrimas, chegamos até aqui. Te honrar é a minha maior missão. Te amo!

Aos meus avós, Marilza (*in memorian*) e Orlando, meu muito obrigado por terem me ensinado a ser o homem que eu sou hoje. Os senhores são minhas grandes referências. Crescer ao lado dos senhores foi o maior privilégio que pude ter. Minha avó, espero que a senhora esteja muito orgulhosa de mim aí de cima: seu neto agora é mestre! Meu avô, que felicidade te entregar essa vitória em mãos. Ela é nossa. Amo os senhores!

Aos meus irmãos, Jheniffer, Arthur, Lays e Gutemberg, espero ser o melhor irmão possível para vocês. Essa batalha também é para ser um bom exemplo para vocês. Amo vocês e contem comigo para tudo!

Ao meu padraсто, Rudson, por cuidar tão bem da minha família e ser um exemplo de pai, esposo, genro e padraсто. Saber que você estava cuidando da minha mãe, do meu avô e do Arthur me fez suportar com um pouco mais de facilidade este processo.

Chegar aqui só foi possível graças aos meus professores. Agradeço a todos nas pessoas da prof^a. Elika Takimoto, a grande motivadora de hoje eu ser um físico, Prof. Lucas Sigaud, meu primeiro orientador, quem me ensinou a dar os primeiros passos na pesquisa científica, prof. Eduardo Padrón, o primeiro a me acolher no Departamento de Física da UFPE. O exemplo dos senhores arrasta.

Ao meu orientador, prof. Anderson Amaral, pela parceria, paciência e proatividade. O aprendizado que absorvi dos seus ensinamentos serão para toda a vida. Obrigado por toda a ajuda nesses dois anos de mestrado. Que a parceria seja longa e profícua. Ao prof. Leonardo Menezes, pelo suporte durante o mestrado.

Aos amigos que o DF me proporcionou, muito obrigado. Entre eles, cito: Dr. Jefferson Galindo, meu grande mestre, você foi ESSENCIAL para que eu não surtasse. Obrigado pelos ensinamentos, conselhos, horas e mais horas de trabalho e pelo suporte nos momentos difíceis;

Dr^a. Raiane, obrigado por me acolher e chegar junto nos momentos onde "o calo apertou". Obrigado aos dois pelas cervejas no Bar do Pinto, minha saúde mental agradece bastante; A minha amiga e parceira de notícias, Gabrielle Vaz, sou muito agradecido por toda a ajuda que você me deu ao longo desse tempo. Muitas vezes foi você que aliviou o estresse da vida acadêmica e me fez acreditar que eu era capaz.

Yngrid, Mariana (Pudim), Thamires, Gabriel, Paula, Tarcísio, Vitor Hugo, Matheus, Breno, Fernando, Durval, Vitor, Isabella, Daiane, Rafaela e Vivian, meus grandes amigos, ou melhor, irmãos. Cada um de vocês tem um papel essencial no que sou hoje. Se não fossem vocês, eu não teria a menor condição de estar aqui neste momento. Essa vitória também é de cada um de vocês. Obrigado por existirem. Amo vocês!

Ao meu babalorixá, Lucas de Jagun, um agradecimento especial. O senhor sempre nos incita a estudarmos, progredirmos, sermos pessoas melhores para o mundo e para a nossa egbé. As suas palavras nos momentos difíceis, o seu ânimo em ver o meu crescimento profissional e sua torcida, além de todo o cuidado comigo e com minha espiritualidade, foram um bálsamo para que eu tivesse força no meu coração e na minha cabeça para chegar até aqui. Adupé!

Aos todos os meus irmãos de santo do Ilê Jagun Oin N'la, dos quais cito Joana (a qual agradeço por ter cuidado de mim e do meu orixá), Matheus, Anna, Rafael, Ruan e Flávia. Se vocês soubessem quantas vezes ver a alegria de vocês, o carinho por mim, a saudade e o respeito com o qual sempre me trataram, além da torcida para que eu fosse exitoso nessa missão a qual eu me propus, vocês entenderiam o amor que eu sinto por vocês. Que assim como o rio protege o oxibatá, que Odé Logun seja grande na vida de vocês.

Aos meus familiares, dos quais cito Ashilei e Rachel, obrigado por toda a admiração que têm por mim. É essa admiração que me motiva a buscar sempre o melhor e o mais perfeito. O amor de vocês me aquece.

Aos irmãos de religião que conheci no Recife, entre os quais cito os babalorixás Marcos Gomes, Kevin (Peixinho), Júnior e Elbanita, os irmãos Paloma, Fábio, Jefferson, Juraci e Erich, obrigado por todo o suporte que me deram durante meu período no Recife. Sou muito grato por ter encontrado vocês nessa caminhada.

Um agradecimento mais que especial à Bruna, Nêmora, Luciana, Danielly e Rita, por terem me acolhido quando mais precisei. Tenham certeza de que esse diploma não seria uma realidade se não fossem vocês no meu caminho. Essa vitória também tem a marca de vocês. Não tenho palavras para agradecer. Obrigado!

Nesse tempo todo no Recife, foi nos últimos meses que conheci o Allan. E ainda bem que

posso agradecer a ele por ter chegado até aqui. Allan foi o meu principal suporte no Recife nesses últimos meses. E continua sendo. Allan foi luz quando tudo parecia escuridão. Ele me trouxe sorrisos e leveza quando tudo parecia pesado e triste. Sorte a minha ter encontrado ele. Por ter segurado a minha mão, e por me amar, obrigado! Te amo infinito!

Aos amigos que Recife me deu, Altaysa, Anthony, Tarcísio, Vitória, Clayton, Rodrigo, Thamilly, Gerson, Ster, Borba e muitos outros, meu coração se alegra em saber que deixei bons sentimentos em vocês. Com certeza vocês também deixaram em mim. Obrigado por tudo!

Pra quem ouviu que nem terminaria a graduação... Olha, terminei o mestrado! E graças a ajuda desse pessoal todo aí de cima!

COMO TODOS SABEM, AS RECLAMAÇÕES SOBRE O MESTRADO FORAM MUITAS.
IMAGINEM AS DO DOUTORADO... PREPAREM-SE!

RESUMO

Sistemas luminescentes que apresentam processos multifotônicos são objeto de grande interesse e aplicabilidade em diversas áreas da ciência e da tecnologia. Todavia, o grande número de estados excitados que podem ser acessados por fontes de luz acessíveis e a alta probabilidade de decaimento radiativo partindo de tais estados faz com que não seja incomum observar sobreposições espectrais provenientes de bandas de emissão distintas, principalmente ligadas a processos multifotônicos de diferente ordens e processos. Esse fenômeno pode prejudicar severamente a análise de resultados experimentais, como, por exemplo, nas medidas de temperatura na termometria por luminescência. Por exemplo, já foi mostrado pelo nosso grupo que desconsiderar os efeitos das contribuições da banda de três fótons nas bandas detectadas pode acarretar problemas sérios na interpretação dos resultados de medidas de *Luminescence Intensity Ratio* (LIR). No presente trabalho, pretende-se investigar como a coerência espacial parcial da luz utilizada para excitação afeta a LIR. Este é um aspecto pouco explorado na literatura, mas que é de grande interesse para a nanotermometria. Por exemplo, a coerência espacial varia quando a luz propaga em materiais biológicos, de forma que compreender tais efeitos é importante para aplicações. Para verificar tais efeitos experimentalmente, foi utilizado um feixe contínuo no infravermelho próximo (977 nm) como fonte de excitação de uma amostra de nanopartículas de NaYF_4 codopadas com Yb^{3+} e Er^{3+} suspensas em tolueno. Com o objetivo de emular os efeitos da luz propagando-se em materiais difusores, tal como tecidos biológicos, foram utilizados filtros difusores que imprimem padrões de fase aleatória sobre a frente de onda. Inicialmente foi caracterizada a intensidade da luz emitida em cada linha de emissão em função da excitação, com a amostra mantida em temperatura constante. Neste primeiro conjunto de resultados, foi observado que cada emissão possui uma dependência diferente com a potência de excitação, a depender do estado de coerência da frente de onda. As emissões termicamente acopladas (iniciadas nos níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$) variam de forma semelhante. No entanto, a luminescência associada à excitação por três fótons, originada a partir do nível $^2\text{H}_{9/2}$, varia de forma distinta daquela dos níveis termicamente acoplados. Em particular, foi observado que nos casos de coerência espacial parcial, a emissão proveniente do decaimento do nível $^2\text{H}_{9/2}$ é mais intensa e cresce mais rapidamente com a potência usada para a excitação das partículas. Esta é uma observação importante, pois indica que a relevância da contaminação do espectro utilizado para a LIR pode depender da propagação dentro de meios espalhadores. Enquanto a dependência da LIR com a propagação em meios absorvedores é bem

conhecida, o efeito que observamos ocorre em meios transparentes, algo pouco considerado na literatura. Posteriormente, verificamos como as medidas de temperatura são afetadas por um procedimento de calibração que desconsidera tal contaminação espectral. Para tal, foram considerados dois regimes de excitação da amostra: um com potência P constante e outro com a intensidade I mantida constante. Para a excitação da suspensão com um feixe gaussiano, ambos os regimes devem fornecer resultados idênticos, visto que a relação entre a potência e a intensidade envolve apenas a área transversal do feixe. Entretanto, a variação da coerência espacial modifica a estatística das flutuações de intensidade e a área transversal do feixe. Enquanto o regime de potência constante se assemelha a um ajuste realizado considerando as propriedades do *laser* usado para a excitação, o regime de intensidade constante se assemelha a um procedimento de calibração onde se quer garantir um determinado nível de relação sinal-ruído no sistema de detecção. Foi observado que em ambos os cenários, P ou I constantes, a LIR independe da coerência espacial da luz utilizada para excitar a amostra quando apenas os níveis termicamente acoplados são considerados. Esta é uma verificação importante, pois indica a robustez da LIR sob propagação em meios espalhadores quando a luz detectada não está contaminada por emissões espúrias. Por outro lado, ao incluir a contaminação pela luminescência originada do nível $^2H_{9/2}$, observou-se que no regime de P constante, a perda de coerência espacial leva a uma redução da influência do nível $^2H_{9/2}$ nas leituras de temperatura. Isto pode ser compreendido ao considerar que a intensidade média deve diminuir neste regime pois a área ocupada pelo feixe tipicamente aumenta. Por outro lado, no regime de I constante, os feixes com maiores flutuações espaciais na intensidade levam a maiores desvios nas leituras de temperatura. As medidas realizadas indicam que, caso a contaminação pela emissão de três fótons seja relevante, a variação no grau de coerência espacial pode levar desvios sistemáticos nas leituras de temperatura que podem superar 20K. Considerando que buscam-se termômetros capazes de atingir resoluções de 0.1 K, e até onde sabemos tais efeitos sistemáticos sobre a calibração nunca foram reportados na literatura, a presente dissertação deve contribuir para uma melhor compreensão do uso de termômetros luminescentes em materiais espalhadores.

Palavras-chaves: Íons lantanídeos; mecanismos de conversão de energia; espectroscopia óptica; estatística da luz; termometria óptica.

ABSTRACT

Luminescent systems exhibiting multiphotonic processes are of great interest and applicability in various fields of science and technology. However, the large number of excited states that can be accessed by available light sources and the high probability of radiative decay from such states make it not uncommon to observe spectral overlaps due to distinct emission bands, mainly related to different-order multiphotonic processes and phenomena. This can severely impair the analysis of experimental results, such as in temperature measurements in luminescence thermometry. For instance, it has been shown by our group that neglecting the effects of contributions from the three-photon band in the detected bands can lead to serious issues in interpreting Luminescence Intensity Ratio (LIR) measurement results. The present work intends to investigate how does the partial spatial coherence of the excitation light used impacts the LIR. This aspect is not often considered in the literature, but it is of great interest for nanothermometry. For example, the spatial coherence varies when light propagates within biological materials, so understanding such effects is important for applications. To verify these effects experimentally, a continuous near-infrared beam (977 nm) was used as the excitation source for a sample of NaYF₄ nanoparticles co-doped with Yb³⁺ and Er³⁺ suspended in toluene. In order to emulate the effects of light propagating in scattering materials, such as biological tissues, diffuser filters were used to imprint random phase patterns on the wavefront. Initially, the intensity of the emitted light was characterized for each emission line as a function of excitation, with the sample maintained at constant temperature. In this first set of results, it was observed that each emission has a different dependence on excitation power, depending on the coherence state of the wavefront. Thermally coupled emissions (initiated at the ²H_{11/2} and ⁴S_{3/2} levels) vary similarly. However, the luminescence associated with three-photon excitation, originating from the ²H_{9/2} level, varies differently from that of thermally coupled levels. In particular, it was observed that in cases of partial spatial coherence, the ²H_{9/2} emission is more intense and grows more rapidly with the power used to excite the particles. This is an important observation as it indicates that the relevance of spectrum contamination used for LIR may depend on propagation within scattering samples. While the dependence of LIR on propagation in absorptive media is well known, the effect we observed occurs in transparent media, an aspect not much considered in the literature. Subsequently, we investigated how temperature measurements are affected by a calibration procedure that neglects such spectral contamination. For this, two excitation regimes of the sample were considered: one with con-

stant power P and another with constant intensity I . For excitation of the suspension with a Gaussian beam, both regimes should provide identical results, since the relationship between power and intensity involves only the transverse area of the beam. However, a change in the spatial coherence modifies the intensity fluctuation statistics and the transverse area of the beam. While the constant power regime resembles an adjustment considering the properties of the laser used for excitation, the constant intensity regime resembles a calibration procedure where one wants to ensure a certain level of signal-to-noise ratio in the detection system. It was observed that in both scenarios, constant P or I , the LIR is independent of the spatial coherence of the light used to excite the sample when only thermally coupled levels are considered. This is an important verification as it indicates the robustness of the LIR under propagation in scattering media when the detected light is not contaminated by spurious emissions. On the other hand, when including contamination due to the luminescence from the ${}^2\text{H}_{9/2}$ level, it was observed that in the constant P regime, the loss of spatial coherence leads to a reduction in the influence of the ${}^2\text{H}_{9/2}$ level on temperature readings. This can be understood by considering that the average intensity should decrease in this regime as the area occupied by the beam typically increases. On the other hand, in the constant I regime, beams with greater spatial intensity fluctuations lead to greater deviations in temperature readings. The measurements performed indicate that if contamination by three-photon emission is relevant, variations in the degree of spatial coherence can lead to systematic deviations in temperature readings that can exceed 20K. Considering that thermometers capable of achieving resolutions of 0.1 K are sought, and as far as we know such systematic effects on calibration have never been reported in the literature, the present dissertation should contribute to a better understanding of the use of luminescent thermometers in scattering materials.

Keywords: Lanthanide ions; energy conversion mechanisms; optical spectroscopy; light statistics; optical thermometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição radial do íon de gadolínio e esquema dos orbitais de íons lantanídeos.	26
Figura 2 – Tabela periódica. Os elementos em cinza são chamados de terras raras. . .	28
Figura 3 – Representação dos níveis de energia dos estados $4f$ dos íons lantanídeos. V_{cc} é o potencial devido ao campo cristalino.	31
Figura 4 – Esquemática do processo AEE. α corresponde à energia dos fótons absorvidos, que são os responsáveis pelas transições $ 0\rangle \rightarrow 1\rangle'$ e $ 1\rangle \rightarrow 2\rangle'$. Decaimentos não-radiativos promovem rapidamente os decaimentos $ 1\rangle' \rightarrow 1\rangle$ e $ 2\rangle' \rightarrow 2\rangle$. Imagem do autor.	35
Figura 5 – Diagrama do processo de CATE. Em (a), podemos ver a interação não-radiativa entre dois íons excitados. Já em (b), o íon doador sofre uma desexcitação para um nível inferior, logo depois decaindo não radiativamente, enquanto o íon aceitador é excitado para um estado de energia superior. . .	36
Figura 6 – Esquemática dos níveis de energia dos íons de itérbio e érbio no estado trivalente na matriz de tetrafluoreto de sódio e ítrio. Na imagem também são apresentados os processos de transferência de energia entre os dois íons. São apresentados processos de absorção de dois e três fótons geradores de bandas espectrais no azul, no verde e no vermelho. As setas finas para cima indicam absorção direta pelos íons; já as setas grossas também para cima representam CATE dos íons de Yb^{3+} para Er^{3+} ; as setas curvas simbolizam transições não-radiativas, como geração ou aniquilação de fônons; as setas grossas para baixo apontam emissão de luminescência.	44
Figura 7 – Contornos da densidade de probabilidade constante para uma variável aleatória complexa circular gaussiana.	54
Figura 8 – Função de Densidade de Probabilidade de Rayleigh.	55
Figura 9 – Representação geométrica da soma de um fasor conhecido com uma soma aleatória de fasores.	56
Figura 10 – Função Densidade Rician para vários valores de A_0/σ	58
Figura 11 – Função densidade de probabilidade da fase θ para alguns valores de A_0/σ . .	60
Figura 12 – Função densidade exponencial negativa.	63

Figura 13 – Função densidade Riciana modificada como função de $I/\langle I_n \rangle$ para alguns valores de r	66
Figura 14 – Gráfico $\langle I^q \rangle / \langle I \rangle^q$ vs r para $q = 1, 2, 3, 4$, onde $\langle I^q \rangle$ são os momentos da distribuição Riciana Modificada.	67
Figura 15 – Probabilidade da intensidade I exceder um limite I_t vs o limiar normalizado $I_t/\langle I_n \rangle$ para vários valores de r	67
Figura 16 – (a) Diagrama de níveis de energia do Er^{3+} mostrando processos de conversão ascendente de interesse neste trabalho. Em (b), podemos ver um espectro normalizado com a indicação das respectivas emissões de interesse.	69
Figura 17 – Esquema do aparato experimental.	72
Figura 18 – Imagens dos feixes obtidas para traçarmos os perfis histográficos de intensidades. Em (a), temos o feixe gaussiano tipo onda plana, e em (b)-(e) os feixes transmitidos pelos difusores LSD 0.5° , LSD 1.0° , LSD 5.0° e LSD 10.0° , respectivamente.	74
Figura 19 – Perfil histográfico de intensidade dos feixes utilizados. Em (a), temos o perfil apresentado em [1], utilizado como parâmetro para encontrar a melhor configuração experimental. Em (b), o perfil encontrado após ajuste da montagem experimental.	75
Figura 20 – Gráfico de temperatura média em função da corrente. Imagem do autor.	78
Figura 21 – Análise de Saturação para o feixe (a) sem difusor, (b)-(e) passando pelo LSD $0,5^\circ$, LSD $1,0^\circ$, LSD $5,0^\circ$ e LSD $10,0^\circ$, respectivamente.	79
Figura 22 – Espectros normalizados para os feixes sob potências médias semelhantes para a temperatura ambiente (288,5 K) e a temperatura mais alta (324,9 K) consideradas em nossos experimentos.	81
Figura 23 – Espectros normalizados para os feixes sob intensidades médias semelhantes para a temperatura ambiente (288,5 K) e a temperatura mais alta (324,9 K) consideradas em nossos experimentos.	83

Figura 24 – Espectro apresentando os limites de integração utilizados para calcular a LIR. A banda devida à emissão do nível $^2H_{11/2}$ é integrada entre 510 nm e 535 nm (cinza claro). Já a banda devida à emissão proveniente do nível $^4S_{3/2}$ tem dois limites de integração possíveis: o primeiro, que visa dirimir a contaminação da luminescência provinda da absorção de três fótons, entre 535 nm até 545 nm (cinza escuro); e o segundo, entre 535 nm e 570 nm (cinza claro hachurado).	84
Figura 25 – Gráficos $\ln R$ vs $1/T$ para os feixes com valores próximos de potência. A imagem (a) mostra o gráfico para a integração da banda $^4S_{3/2}$ até 545 nm, enquanto (b) apresenta o resultado da integração desta banda até 570 nm.	85
Figura 26 – Gráfico da razão α/β para uma mesma potência média de excitação, a saber $P \approx 89.5$ mW, integrando a banda centrada em 547 nm até 545 nm e 570 nm.	86
Figura 27 – Gráficos $\ln R$ vs $1/T$ para os feixes com valores próximos de intensidade. A imagem (a) mostra o gráfico para a integração da banda $^4S_{3/2}$ até 545 nm, enquanto (b) apresenta o resultado da integração desta banda até 570 nm.	88
Figura 28 – Gráfico da razão α/β para uma mesma intensidade média de excitação, a saber $I \approx 117$ W/cm ² , integrando a banda centrada em 547 nm até 545 nm e 570 nm.	89
Figura 29 – Espectros normalizados para cada temperatura medida para os feixes utilizados sob regime de mesma potência média. Em (a) apresentamos o feixe gaussiano e, de (b) a (e), os difusores LSD 0.5°, LSD 1.0°, LSD 5.0° e LSD 10.0°, respectivamente.	102
Figura 30 – Espectros normalizados de cada feixe para cada uma das temperaturas medidas sob regime de mesma potência média.	103
Figura 31 – Espectros normalizados para cada temperatura medida para os feixes utilizados sob regime de mesma intensidade média. Em (a) apresentamos o feixe gaussiano e, de (b) a (e), os difusores LSD 0.5°, LSD 1.0°, LSD 5.0° e LSD 10.0°, respectivamente.	105
Figura 32 – Espectros normalizados de cada feixe para cada uma das temperaturas medidas sob regime de mesma intensidade média.	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Configuração eletrônica dos elementos terras-raras no estado fundamental. Os elementos entre colchetes representam as distribuições eletrônicas destes.	27
Tabela 2 – Números atômicos, elementos químicos e configurações da subcamada eletrônica $4f^N$ para os estados iônicos bi, tri e tetravalentes.	29
Tabela 3 – Feixes e suas respectivas áreas.	73
Tabela 4 – Configuração do aparato (corrente do diodo <i>laser</i> + filtro ND utilizado no aparato) para obtenção de potências médias semelhantes e respectivos valores de potências medidos para cada uma delas. O termo ND é referente à especificação da densidade óptica do filtro utilizado.	76
Tabela 5 – Configuração do aparato (corrente do diodo <i>laser</i> + filtro ND utilizado no aparato) para obtenção de intensidades médias semelhantes, com respectivos valores de potência medidos e intensidade determinadas para cada uma delas. O termo ND é referente à especificação da densidade óptica do filtro utilizado.	77
Tabela 6 – Corrente aplicada no controlador de corrente e respectiva temperatura média medida pelo termistor, após termalização. O gráfico dessa relação se encontra na figura 20.	77
Tabela 7 – Parâmetros do ajuste das curvas de saturação de cada banda dos espectros.	80
Tabela 8 – Valores do ajuste para curva de $\ln R$ vs $1/T$ para potências semelhantes.	85
Tabela 9 – Valores do ajuste para curva de $\ln R$ vs $1/T$ para intensidades semelhantes.	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEE	Absorções de Estado Excitado
C	Contraste
CAE	Conversão Ascendente de Energia
CATE	Conversão Ascendente por Transferência de Energia
CDE	Conversão Descendente de Energia
CW	<i>Continuous Wave</i> (Onda Contínua)
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
E	Energia
ETU	<i>Energy-Transfer Upconversion</i>
LIR	<i>Luminescence Intensity Ratio</i> (Razão de Intensidade de Luminescência)
LSD	<i>Light Shaping Diffusor</i> (Difusor Modelador de Luz)
NaYF ₄	Tetrafluoreto de Sódio e Ítrio
NaYF ₄ : Nd ³⁺	Tetrafluoreto de Sódio e Ítrio codopado com Íons Trivalentes de Neodímio
NaYF ₄ : Yb ³⁺ /Er ³⁺	Tetrafluoreto de Sódio e Ítrio codopado com Íons Trivalentes de Itérbio e Érbio
ND	<i>Neutral Density</i> (Densidade Neutra)
RL	<i>Random Lasers</i> (Lasers Aleatórios)
TCC	Teoria do Campo Cristalino

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Fasor resultante
\mathcal{A}_0	Comprimento do fasor conhecido
A	Comprimento (magnitude) da resultante complexa
A_i	Taxa de emissão espontânea
a_n	Comprimento de α_n
α_n	n-ésimo componente do fasor no somatório (número complexo)
c	Velocidade da luz no Vácuo
C_{D-A}	Constante que descreve a interação entre os íons envolvidos
ΔE	Diferença de energia entre dois níveis
$\Delta\nu$	Largura de banda
\vec{E}_0	Vetor amplitude complexa do campo elétrico
$\vec{\mathcal{E}}$	Vetor campo elétrico variante no tempo
${}_1F_1(\alpha, \beta, x)$	Função hipergeométrica confluyente
$g^{(1)}$	Função de correlação de primeira ordem
$g^{(2)}$	Função de correlação de segunda ordem
$g^{(r)}$	Função de correlação de ordem r
g_{abaixo}^D	Degenerescência do nível inferior do íon doador
g_{acima}^D	Degenerescência do nível superior do íon doador
ν_i	Frequência de emissão
ν_0	Frequência central
Γ	Função de correlação
$\vec{\mathcal{H}}$	Vetor campo magnético variante no tempo

\vec{H}_0	Vetor amplitude complexa do campo magnético
h	Constante de Planck
\hbar	Constante de Planck reduzida
\mathcal{H}_{DA}	Hamiltoniano do sistema íon doador - aceitador
I	Intensidade
I_0	Intensidade do fasor conhecido
I_t	Valor do limiar de intensidade
$I_0()$	Função de Bessel modificada de primeiro tipo e de ordem zero
\mathcal{I}	Parte imaginária de \mathbf{A}
J	Módulo do momento angular total do estado de energia do íon
\vec{k}	Vetor de onda
k_B	Constante de Boltzmann
l	Número quântico orbital
L	Módulo do momento angular total orbital
λ	Comprimento de onda
m_l	Número quântico magnético
m_s	Número quântico de spin
n	Número quântico principal
$n(T)$	Número de ocupação de Bose-Einstein
$\omega(\lambda)$	Inverso da irradiância de saturação
$\vec{\mathcal{P}}$	Vetor de Poynting
$p_A(A)$	Função densidade de probabilidade da amplitude A
$p_\theta(\theta)$	Função densidade de probabilidade da fase θ

$p_{\mathcal{R},\mathcal{I}}(\mathcal{R},\mathcal{I})$	Função densidade de probabilidade conjunta de \mathcal{R} e \mathcal{I}
$p_{A,\theta}(A,\theta)$	Função densidade de probabilidade conjunta de A e θ
$p_I(I)$	Função densidade de probabilidade da intensidade I
$P(I \geq I_t)$	Probabilidade condicional da intensidade I
ϕ_n	Fase de α_n
$\phi(\lambda)$	Intensidade de luz medida numa dada banda de emissão
q	Número de fônons emitidos
r	Razão do feixe
\mathcal{R}	Parte real de \mathbf{A}
R_C	Raio crítico de interação
$R(T)$	Razão de intensidade de luminescência
S	Módulo do Momento angular total de spin
S_{rel}	Sensitividade relativa
S_{DA}^N	Integral da sobreposição entre os perfis de linha de emissão de m fônons do doador e absorção de k fônons pelo aceitador
$\sigma_{\alpha\beta}$	Covariância entre α e β
$\sigma_{emis}^D(\lambda)$	Seção de choque do íon doador
$\sigma_{emis}^A(\lambda)$	Seção de choque do íon aceitador
$\sigma_{\mathcal{R}}^2$	Variância da parte real de \mathbf{A}
$\sigma_{\mathcal{I}}^2$	Variância da parte imaginária de \mathbf{A}
σ_I^2	Variância da intensidade I
σ_I	Desvio padrão da intensidade I
θ	Fase do fasor resultante

τ_D	Tempo de vida total do nível doador sem a presença do íon aceitador
T	Temperatura
V_{cc}	Potencial devido ao campo cristalino
W_{D-A}	Probabilidade de transferência energética de um íon doador para um íon aceitador
W_{mf}	Probabilidade de desexcitação
W_{TE}	Taxa de relaxação por transferência de energia
Z	Número atômico
$\xi(r_i)$	Função de acoplamento spin-órbita

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	ÍONS LANTANÍDEOS	25
2.1	TERRAS RARAS E LANTANÍDEOS	27
2.2	PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS	29
2.2.1	Lantanídeos em Campos Cristalinos	31
2.3	MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA	32
2.3.1	Mecanismos Íon-Íon	34
2.3.1.1	<i>Conversão Ascendente de Energia (CAE)</i>	34
3	TERMOMETRIA UTILIZANDO A RAZÃO DE INTENSIDADES DE LUMINESCÊNCIA	38
3.1	SENSORES DE TEMPERATURA RACIONÁRIOS	38
3.2	APLICAÇÕES DA TERMOMETRIA LIR COM ÍONS LANTANÍDEOS NO ESTADO TRIVALENTE	41
4	ESTATÍSTICA DA LUZ	45
4.1	PROCESSOS ALEATÓRIOS	46
4.1.1	Probabilidades Conjuntas e Correlações	47
4.1.2	Funções de Correlação em Óptica	48
4.1.2.1	<i>Algumas Propriedades Gerais da Função de Correlação de Segunda Ordem para Processos Clássicos</i>	49
4.1.2.2	<i>Algumas Propriedades em Processos Caóticos Clássicos</i>	50
4.2	SOMA ALEATÓRIA DE FASES	50
4.2.1	<i>Random Walk</i> com Grande Quantidade de Passos Independentes	53
4.2.2	Soma de Fasores Aleatórios com um Fator Constante	56
4.3	PROPRIEDADES ESTATÍSTICAS DE PRIMEIRA ORDEM DO <i>SPECKLE</i> ÓPTICO	60
4.3.1	Definição de Intensidade	60
4.3.2	Estatística de Primeira Ordem da Intensidade e da Fase	62
4.3.2.1	<i>Número Grande de Fasores Aleatórios</i>	63

4.3.2.2	<i>Soma de um fasor constante com uma soma aleatória de fasores</i>	<i>64</i>
5	TERMOMETRIA POR LUMINESCÊNCIA UTILIZANDO LUZ PAR-	
	CIALMENTE COERENTE	69
5.1	APARATO EXPERIMENTAL	71
5.2	CARACTERIZAÇÕES DO FEIXE E DO APARATO EXPERIMENTAL . . .	72
5.3	ESPECTROSCOPIA COM LUZ PARCIALMENTE COERENTE	78
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	90
	Referências	93
	APÊNDICE A – IMAGENS DOS DADOS OBTIDOS DURANTE	
	ANÁLISE EXPERIMENTAL	102

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, vários estudos têm mostrado que a termometria por luminescência é uma técnica promissora nas medidas de temperatura não invasivas nos meios científico e industrial [2–11]. Ao investigarmos as características advindas das bandas de emissão dependentes da temperatura de materiais luminescentes, essa abordagem oferece algumas vantagens, tais como alta sensibilidade, resolução espacial e potencial para sensoriamento remoto. Todavia, a precisão e a confiabilidade das medidas de termometria por luminescência podem ser comprometidas por alguns fatores, tais como diferenças de tamanhos entre as partículas [12], defeitos de superfície dos nanotermômetros [13] e flutuações na concentração da dopagem [14], por exemplo.

Um outro fator que pode afetar significativamente as medidas termométricas por luminescência é a coerência da luz. Quando falamos em coerência espacial, nos referimos ao grau de correlação entre os campos eletromagnéticos em diferentes pontos em um feixe de luz. Estudos de termometria por luminescência usualmente utilizam fontes de excitação completamente coerentes [15–18]. Os efeitos da coerência espacial parcial nas propriedades espectroscópicas de terras raras ainda são pouco conhecidos e explorados [19], de forma que compreender a influência da coerência espacial na termometria é crucial para otimizar os aparatos experimentais, evitar erros sistemáticos e melhorar a precisão das avaliações termométricas.

Neste estudo, o foco é investigar os efeitos da coerência espacial parcial em medidas de termometria por luminescência. Para isto, utilizamos como material luminescente o tetrafluoreto de sódio e ítrio codopado com itérbio e érbio no estado trivalente ($\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$). Mais detalhes sobre a síntese e a caracterização das partículas utilizadas neste trabalho podem ser encontrados em trabalhos anteriores do grupo [15–18, 20]. Este composto exibe transições cuja luminescência é dependente da temperatura, sendo, portanto, bom candidato para aplicações em termometria.

O $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ apresenta diversas vantagens interessantes para aplicações em termometria. Primeiramente, a possibilidade de excitar os íons de terra-rara usando radiação em torno de 980 nm é particularmente interessante para aplicações biológicas, pois esta é uma das janelas biológicas onde a luz consegue penetrar mais profundamente nos tecidos. Outras vantagens incluem a sua alta fotoestabilidade, sensibilidade térmica elevada, propriedades de detecção térmica minimamente invasivas e baixa citotoxicidade [21, 22]. De forma geral, sis-

temas baseados em Yb^{3+} e Er^{3+} possuem alta concentração de Yb^{3+} em relação ao Er^{3+} (no caso das partículas utilizadas neste trabalho, 20% de Yb^{3+} e 2% de Er^{3+}). Essa concentração elevada de íons trivalentes de itérbio auxilia no aumento da eficiência dos processos de conversão ascendente de energia (CAE) por transferência de energia, de forma que, geralmente, o Yb^{3+} absorve a radiação e em seguida transfere energia para o Er^{3+} .

Um ponto, no entanto, que pode requerer uma atenção maior é que existe uma emissão, associada a um processo de excitação por três fótons, que se sobrepõe a uma das bandas termicamente acopladas utilizadas para a leitura de temperatura. Trabalhos anteriores do nosso grupo já mostraram que a contaminação do espectro utilizado na LIR por processos independentes da temperatura pode afetar significativamente as medidas experimentais [17, 18, 20]. Considerando que a compreensão dos efeitos associados à coerência da luz nas medidas de termometria ainda é escassa na literatura, o nosso objetivo neste trabalho é, portanto, elucidar como luz parcialmente coerente influencia na medida de temperatura por termômetros luminescentes. Para isto, iniciamos, no capítulo 2, uma revisão geral sobre íons lantanídeos. Já no capítulo 3, discute-se a técnica da termometria baseada na razão das intensidades de luminescência. Em seguida, no capítulo 4, debruça-se sobre alguns aspectos gerais sobre a coerência espacial da luz e na estatística de intensidade da luz, focando nas propriedades de primeira ordem do *speckle* óptico. No capítulo 5, discute-se os experimentos que foram realizados e os resultados obtidos após as análises experimentais.

2 ÍONS LANTANÍDEOS

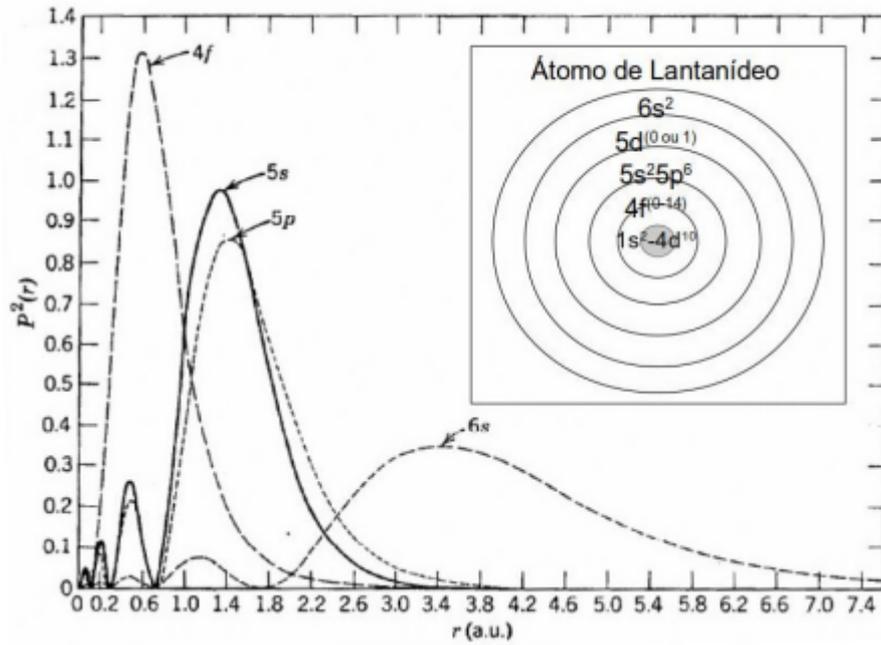
Podemos determinar os estados quânticos de sistemas atômicos ou iônicos por meio das soluções da equação de Schrödinger. Para o átomo de hidrogênio, uma solução analítica pode ser encontrada rotulando os estados quânticos pelos chamados números quânticos, da seguinte forma: n é o principal, l é o orbital, m_l o magnético e m_s o de spin. Estes mesmos rótulos podem ser utilizados para diversos átomos, inclusive os hidrogenóides (aqueles similares ao Hidrogênio, da família 1A da tabela periódica). Métodos computacionais podem ser usados para resolver sistemas mais complexos, lançando mão das propriedades de simetria para rotular os números quânticos. Considerar a energia potencial percebida pelos elétrons como exclusivamente radial, o chamado Modelo do Campo Central, é uma forma de descrever esses sistemas, bem como é bastante adequado para descrever átomos com camadas eletrônicas completas, como por exemplo o [Xe], que mencionaremos mais adiante. Assim, a estrutura dos níveis de energia são descritas principalmente pelos números quânticos n e l , organizados em camadas e subcamadas, a saber, $n = 1, 2, 3, \dots$ e $l = s, p, d, f, \dots$. Ao considerarmos o estado fundamental como tendo a mínima energia, os orbitais eletrônicos são organizados da menor para a maior energia, de acordo com o chamado Princípio de *Aufbau*. Considerando ainda o princípio da exclusão de Pauli, onde elétrons não podem ocupar simultaneamente o mesmo estado quântico e possuem dois estados de spin possíveis, os elétrons preenchem os orbitais conforme:

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, \dots \quad (2.1)$$

Neste trabalho, estamos principalmente preocupados com íons lantanídeos e vamos considerar, por exemplo, os orbitais do gadolínio, conforme figura 1. No caso dos elementos lantanídeos, podemos notar que as subcamadas $5s$, $5p$ e $6s$ funcionam como uma blindagem para a subcamada $4f$, isso porque, embora elas sejam menos energéticas que esta e, por isso, ocupadas primeiramente, seus raios médios são superiores ao da camada $4f$. Em outras palavras, é correto afirmar que o elétron mais energético não se encontra na camada mais externa. Essa configuração evita perturbações externas sobre os elétrons ópticamente ativos, aqueles que interagirão com radiação eletromagnética externa.

A aproximação dada pelo Modelo do Campo Central, aliada a outros efeitos, tais como a repulsão elétron-elétron, acoplamento spin-órbita, efeitos do campo cristalino ou outras correções provenientes da teoria de perturbação, é um bom ponto de partida para previsões

Figura 1 – Distribuição radial do íon de gadolínio e esquema dos orbitais de íons lantanídeos.



Fonte: Adaptada de [23].

acerca do espectro atômico [24].

2.1 TERRAS RARAS E LANTANÍDEOS

São chamados de terras raras os elementos da classe dos lantanídeos ($Z = 57$ a $Z = 71$), além dos elementos escândio ($Z = 21$) e ítrio ($Z = 39$), como estão destacados na tabela periódica na figura 2. Esse grupo de materiais tem propriedades químicas similares, mas respostas ópticas distintas. O nome se dá ao fato de que estes materiais, na natureza, são encontrados na forma de minerais (terras) com alta concentração destes elementos, mas de difícil extração [25].

Podemos escrever a distribuição eletrônica dos elementos terras-raras a partir da distribuição do elemento xenônio (Xe), exceto o escândio (Sc) e o ítrio (Y). Como mencionado anteriormente, há outras subcamadas eletrônicas com raios maiores. A tabela 1 apresenta a configuração eletrônica das terras raras no estado fundamental.

Tabela 1 – Configuração eletrônica dos elementos terras-raras no estado fundamental. Os elementos entre colchetes representam as distribuições eletrônicas destes.

Elemento	Configuração
Sc (21)	[Ar]3d ¹ 4s ²
Y (39)	[Kr]4d ¹ 5s ²
La (57)	[Xe]5d ¹ 6s ²
Ce (58)	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Pr (59)	[Xe]4f ³ 6s ²
Nd (60)	[Xe]4f ⁴ 6s ²
Pm (61)	[Xe]4f ⁵ 6s ²
Sm (62)	[Xe]4f ⁶ 6s ²
Eu (63)	[Xe]4f ⁷ 6s ²
Gd (64)	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Tb (65)	[Xe]4f ⁹ 6s ²
Dy (66)	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
Ho (67)	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
Er (68)	[Xe]4f ¹² 6s ²
Tm (69)	[Xe]4f ¹³ 6s ²
Yb (70)	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
Lu (71)	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Fonte: [27].

A principal característica desses elementos é o fato de a subcamada 4f não estar completamente preenchida, exceto nos casos do escândio, do ítrio e do lantânio, que não apresentam esta camada preenchida, e do itérbio e do lutécio, que apresentam a camada completamente preenchida, conforme podemos aferir na tabela 1. A esta configuração dá-se o nome de 4f^N, onde $1 \leq N \leq 14$. Como citado anteriormente, há outras subcamadas eletrônicas com raios

Figura 2 – Tabela periódica. Os elementos em cinza são chamados de terras raras.

Grupo	Número Atômico																18							
1																	VIIIA							
1A																	2							
1	1 H Hidrogênio 1.00794 13.5984																	2 He Hélio 4.002602 24.5874						
2	3 Li Lítio 6.941	4 Be Berílio 9.012182																	5 B Boro 10.811	6 C Carbono 12.0107	7 N Nitrogênio 14.0067	8 O Oxigênio 15.9994	9 F Fluor 18.9984032	10 Ne Neônio 20.1797
3	11 Na Sódio 22.989770	12 Mg Magnésio 24.3050																	13 Al Alumínio 26.981538	14 Si Silício 28.0855	15 P Fósforo 30.973761	16 S Enxofre 32.065	17 Cl Cloro 35.453	18 Ar Argônio 39.948
4	19 K Potássio 39.0983	20 Ca Cálcio 40.078	21 Sc Escândio 44.955910	22 Ti Titânio 47.867	23 V Vanádio 50.9415	24 Cr Cromo 51.9961	25 Mn Manganês 54.938049	26 Fe Ferro 55.845	27 Co Cobalto 58.933200	28 Ni Níquel 58.6934	29 Cu Cobre 63.546	30 Zn Zinco 65.409	31 Ga Gálio 69.723	32 Ge Germânio 72.64	33 As Arsênio 74.92160	34 Se Selênio 78.96	35 Br Bromo 79.904	36 Kr Criptônio 83.798						
5	37 Rb Rubídio 85.4678	38 Sr Estrôncio 87.62	39 Y Ítrio 88.90585	40 Zr Zircônio 91.224	41 Nb Níbio 92.90638	42 Mo Molibdênio 95.94	43 Tc Técnicio (98)	44 Ru Rútenio 101.07	45 Rh Ródio 102.90550	46 Pd Paládio 106.42	47 Ag Prata 107.8682	48 Cd Cádmio 112.411	49 In Índio 114.818	50 Sn Estanho 118.710	51 Sb Antimônio 121.760	52 Te Telúrio 127.60	53 I Iodo 126.90447	54 Xe Xenônio 131.29						
6	55 Cs Césio 132.90545	56 Ba Bário 137.327	57 La Lantânio 138.9055	58 Ce Cério 140.116	59 Pr Praseodímio 140.90765	60 Nd Neodímio 144.24	61 Pm Promécio (145)	62 Sm Samário 150.36	63 Eu Európio 151.964	64 Gd Gadolínio 157.25	65 Tb Térbio 158.92534	66 Dy Disprósio 162.500	67 Ho Hólmio 164.93032	68 Er Érbio 167.259	69 Tm Tulio 168.93421	70 Yb Ítrbio 173.04	71 Lu Lutécio 174.967							
7	87 Fr Frâncio (223)	88 Ra Rádio (226)	89 Ac Actínio (227)	90 Th Tório 232.0381	91 Pa Protactínio 231.03688	92 U Urânio 238.02891	93 Np Neptúnio (237)	94 Pu Plutônio (244)	95 Am Americônio (243)	96 Cm Cúrio (247)	97 Bk Berquílio (247)	98 Cf Califórnio (251)	99 Es Einsteinio (252)	100 Fm Férmio (257)	101 Md Mendelevio (258)	102 No Nobelio (259)	103 Lr Laurêncio (262)							
			Lantanídeos																					
			Actinídeos																					

Fonte: [26]

maiores que esta. Essas subcamadas participam das possíveis ligações, de forma que, ainda que incompleta, a camada $4f$ se mantém blindada.

Também podemos apontar a propriedade dos elementos na configuração $4f^N$ de tenderem a estados de ionização bi ($2+$), tri ($3+$) ou tetravalentes ($4+$), sendo o estado trivalente o mais comum [28]. A existência dos estados bi e tetravalente estão associadas, até certo ponto, ao preenchimento da camada $4f$ [29]. Na tabela 2, são apresentadas as configurações desta camada nos estados de ionização citados.

Tabela 2 – Números atômicos, elementos químicos e configurações da subcamada eletrônica $4f^N$ para os estados iônicos bi, tri e tetravalentes.

Número Atômico	Símbolo	Configuração Eletrônica $4f^n$		
		Bivalente	Trivalente	Tetravalente
57	La	$4f^1$	-	-
58	Ce	$4f^2$	$4f^1$	-
59	Pr	$4f^3$	$4f^2$	$4f^1$
60	Nd	$4f^4$	$4f^3$	$4f^2$
61	Pm	$4f^5$	$4f^4$	$4f^3$
62	Sm	$4f^6$	$4f^5$	$4f^4$
63	Eu	$4f^7$	$4f^6$	$4f^5$
64	Gd	$4f^8(4f^75d)$	$4f^7$	$4f^6$
65	Tb	$4f^9$	$4f^8$	$4f^7$
66	Dy	$4f^{10}$	$4f^9$	$4f^8(4f^75d)$
67	Ho	$4f^{11}$	$4f^{10}$	$4f^9$
68	Er	$4f^{12}$	$4f^{11}$	$4f^{10}$
69	Tm	$4f^{13}$	$4f^{12}$	$4f^{11}$
70	Yb	$4f^{14}$	$4f^{13}$	$4f^{12}$
71	Lu	-	$4f^{14}$	$4f^{13}$

Fonte: Adaptada de [28].

Como nem todos os elementos terras-raras têm a configuração $4f$, vamos nos ater, nesta dissertação, aos íons lantanídeos que a apresentam. O efeito de blindagem citado anteriormente é de grande utilidade quando íons deste tipo são utilizados em dopagens, já que as posições dos níveis de energia variam pouco, mesmo alterando a matriz hospedeira.

A distribuição dos níveis de energia dos íons lantanídeos leva ao fato de que as emissões no espectro do visível se devem a transições dentro da camada $4f$, mesmo que estas sejam diretamente proibidas por interação de dipolo elétrico. As transições $f - f$ apresentam intensidades mais altas que as esperadas pela interação de dipolo magnético, quadupolo elétrico ou quaisquer interações multipolares de ordem superior. Todavia, Judd [30] e Ofelt [31], em trabalhos independentes, propuseram que esse tipo de transição ocorre de forma perturbativa por meio de uma interação de dipolo elétrico forçado, induzido pelo ambiente como perturbação no íon livre.

2.2 PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS

Podemos escrever o Hamiltoniano do íon, ou átomo, livre, com N elétrons na subcamada f como:

$$\mathcal{H} = - \underbrace{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} \right)}_{\mathcal{H}_0} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|}}_{\mathcal{H}_1} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i}_{\mathcal{H}_2}, \quad (2.2)$$

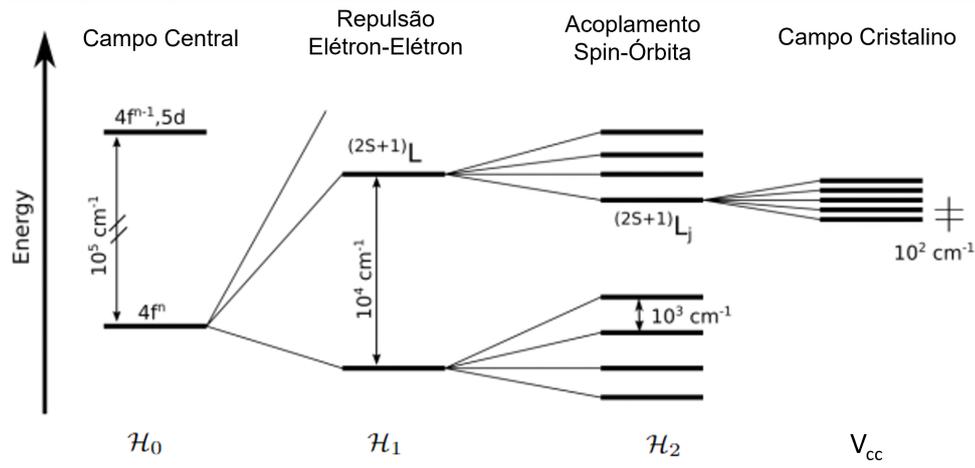
levando em conta o Modelo do Campo Central, onde cada partícula da camada f sente algum potencial efetivo do núcleo, diminuído pelas camadas mais internas completamente preenchidas. O efeito das camadas internas é considerado por meio da carga nuclear esférica efetiva percebida pelo elétron. Em um modelo mais preciso, podemos fazer $Z = Z(r)$ para incluir a densidade dos elétrons nas camadas mais internas. \mathcal{H}_0 inclui a interação com o núcleo central e com os elétrons das camadas internas totalmente preenchidas, essas também com simetria esférica. Devido a esta simetria, este termo não contribui para o levantamento das degenerescências da subcamada $4f$. Este termo, entretanto, é o principal responsável pela quebra de degenerescência dos números quânticos primários em um átomo multieletrônico. \mathcal{H}_1 , está relacionado ao campo criado pelos elétrons da camada não preenchida por completo. Este termo considera a repulsão elétron-elétron dos elétrons desemparelhados $N \geq 1$. Já \mathcal{H}_2 é o termo devido ao acoplamento spin-órbita [32]. Ele é tratado como uma perturbação de segunda ordem. O termo $\xi(r_i)$ é a função de acoplamento spin-órbita. Este é o Hamiltoniano responsável pelos diversos níveis de energia característicos dos íons livres de lantanídeos no estado trivalente. As magnitudes dos níveis de energia degenerados devidos a cada um dos termos do Hamiltoniano são, a saber: $\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ para o campo cristalino, $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ da interação elétron-elétron e $\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ respectivo ao termo de acoplamento spin-órbita. A figura 3 apresenta visualmente as magnitudes de cada termo. Vale ressaltar que essa relação é verdadeira para íons lantanídeos, mas não é válida quando o foco está sobre íons de metais de transição, que são importantes em contextos conexos.

A regra de Laporte [33] afirma que transições eletrônicas que conservam paridade de dipolo elétrico são proibidas. Todavia, de acordo com a teoria do Campo Cristalino [34–36], elas se tornam parcialmente permitidas quando esses íons são introduzidos em uma matriz hospedeira, devido ao efeito de campo cristalino gerado por um ambiente assimétrico. Todavia, se compararmos os níveis de energia degenerados devido ao campo cristalino com as contribuições devidas às energias da interação elétron-elétron e ao acoplamento spin-órbita, podemos afirmar que, embora a interação com o campo cristalino seja de suma importância para as transições eletrônicas do tipo $4f - 4f$, sua contribuição para a distribuição dos níveis energéticos são uma correção de ordem superior, relevante ou não, a depender do experimento

considerado.

Podemos realizar uma mudança de base, descrita em detalhes em [24], para escrevermos os estados de energia através da notação espectroscópica $^{2S+1}L_J$, onde S, L e J são, respectivamente, os módulos do momento angular total de spin, do momento angular total orbital e do momento angular total do estado de energia do íon.

Figura 3 – Representação dos níveis de energia dos estados $4f$ dos íons lantanídeos. V_{cc} é o potencial devido ao campo cristalino.



Fonte: Adaptada de [37].

2.2.1 Lantanídeos em Campos Cristalinos

Mesmo que a contribuição do campo cristalino seja pequena em relação à repulsão elétron-elétron e ao acoplamento spin-órbita para remover degenerescências nos níveis de energia do íon livre, é importante entender a sua importância para os efeitos de mais alta intensidade nas emissões provenientes das transições dentro da camada $4f$ dos lantanídeos [37].

Calcular os níveis de energia e suas funções próprias de íons no interior de matrizes cristalinas geralmente é muito complicado e requer ferramentas computacionais sofisticadas, como simulações por meio da teoria do funcional da densidade (DFT), por exemplo. No entanto, para compreender os principais aspectos qualitativos, pode-se utilizar a teoria de grupos como uma estratégia mais simples. Assim, utilizando de alguns arcabouços acerca da simetria do campo cristalino, pode-se compreender alguns problemas, tais como:

- Determinar a quantidade de níveis de energia de determinado centro óptico ativo;
- Rotular adequadamente os níveis de energia e suas degenerescências;

- Prever a divisão dos níveis de energia devida à redução de simetria;
- Estabelecer as regras de seleção para transições ópticas e determinar a polarização;
- Analisar vibrações de um centro óptico [38].

Já do ponto de vista quantitativo, usar a Teoria de Campo Cristalino (TCC) é uma arma eficaz para prever informações sobre o centro de emissão. Esta teoria implica na aplicação de teoria de perturbação nos estados $^{2S+1}L_J$ para separar as degenerescências dos níveis spin-órbita, de forma a evidenciar os subníveis Stark [39]. Para tal, podemos considerar o potencial devido às interações eletrostáticas dos ligantes com um único elétron do íon posto no centro, de forma que o campo cristalino atuará como uma perturbação nos estados acima citados [28]:

$$V_{cc} = \sum_i \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i e^2}{|R_i - r|}, \quad (2.3)$$

onde i conta todos os possíveis ligantes, R_i é a posição de cada um desses ligantes e r a coordenada do elétron em questão.

2.3 MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

O problema que estamos interessados nesta dissertação envolve principalmente entender como íons lantanídeos no estado trivalente, utilizados como dopantes de uma determinada matriz hospedeira, são excitados por um *laser*, geralmente de um comprimento de onda específico e bem definido. Neste caso, o nosso interesse é no tetrafluoreto de sódio e ítrio (NaYF_4), codopado com os íons trivalentes de itérbio (Yb^{3+}) e érbio (Er^{3+}). Nestes cristais, a interação luz-matéria pode se dar pela chamada conversão ascendente de energia (CAE). Nosso objetivo, então, é entender os processos que ocorrem nesta interação, entre eles a transferência de energia, a absorção do estado excitado e processos assistidos por fônons (não radiativos).

Uma vez que o íon está no estado excitado, existem diversas rotas para sua desexcitação. Processos radiativos (que envolvem emissão de fótons) ou não radiativos (sem emissão de luz) podem levar o íon deste estado mais energético para um estado de energia mais baixa ou até mesmo para o estado fundamental.

No caso da teoria do Campo Cristalino, os ligantes são considerados como estáticos. Todavia, na realidade, cada um desses ligantes pode oscilar ao redor de uma determinada posição

de equilíbrio fixa. Essas vibrações promovem alteração na posição dos ligantes, alterando os espectros de absorção e emissão de determinado centro óptico.

A energia liberada não-radiativamente é dispersa termicamente na matriz hospedeira através de vibrações na rede pela criação de um ou mais fônons. Esse processo independe da concentração de íons dopantes quando estes estão em baixas concentrações, tendo em vista que a taxa de relaxação fonônica é um processo predominantemente dependente do material hospedeiro.

Vamos definir a probabilidade de desexcitação W_{mf} como diretamente dependente da energia de fônons da matriz hospedeira. Quanto maior o seu valor, maior a probabilidade de haver relaxação multifonônica, o que não é desejável, tendo em vista que este processo compete diretamente com a emissão de radiação.

Para discutir esse efeito de forma quantitativa, é interessante introduzir uma energia efetiva de fônons para a matriz hospedeira, a saber $\hbar\omega$, e podemos também definir $\Delta E = E_2 - E_1$ como a diferença de energia entre os níveis que estão sendo considerados. Para que a energia seja conservada no processo de relaxação, o número de fônons emitidos deve ser $q = \Delta E/\hbar\omega$ [40].

Embora a teoria geral de processos multifonônicos seja relativamente sofisticada, W_{mf} pode ser descrita em termos do fator de Boltzmann pela "lei do *gap* de energia"[41–43]:

$$W_{mf} = C[n(T) + 1]^q e^{-\alpha\Delta E} \quad (2.4)$$

onde C e α são parâmetros dependentes da matriz hospedeira, $n(T)$ é o chamado número de ocupação de Bose-Einstein para o modo de fônons efetivo, que pode ser escrito como:

$$n(T) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}. \quad (2.5)$$

É notória a dependência de $n(T)$ da temperatura T do cristal [44]. Geralmente, C , q e α são determinados empiricamente e podem ser determinados comparando-se os valores de tempo de vida radiativo e experimental para diferentes íons de terras raras no interior de uma mesma matriz, considerando os níveis de energia suficientemente próximos, para que somente esse tipo de relaxação seja relevante.

2.3.1 Mecanismos Íon-Íon

Há diferentes mecanismos de transferência de energia conhecidos, que dependem da distância entre os íons envolvidos, cada vez menor à medida que a concentração desses aumenta. Entre os possíveis processos, podemos citar a conversão ascendente de energia (CAE), do inglês *upconversion*, a conversão descendente de energia (CDE), também conhecida na literatura como *downconversion*, transferência de energia ressonante assistida por fônons, a relaxação cruzada e a adição de fótons por transferência de energia (APTE). Esses processos afetam o tempo de vida do nível excitado que está sendo analisado, contribuindo para a taxa de relaxação por transferência de energia W_{TE} . Durante esse processo, um íon "doador" decai e transfere energia para um íon chamado de "aceitador". [40].

2.3.1.1 Conversão Ascendente de Energia (CAE)

No caso da CAE, a interação luz-matéria pode acontecer entre a luz e um átomo, íon ou molécula. Um feixe de radiação eletromagnética, geralmente no infravermelho, excita a matéria em questão e a emissão ocorre em um comprimento de onda menor. Da relação

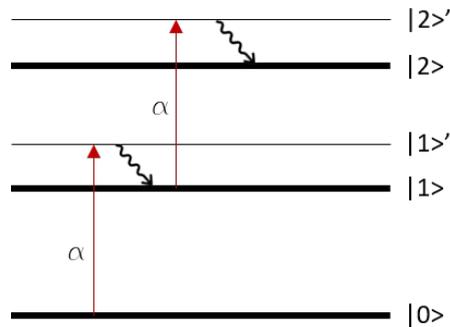
$$E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (2.6)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo e λ é o comprimento de onda da luz, podemos perceber que, como o comprimento de onda da luz emitida é menor que o da luz incidente, a energia dos fótons emitidos é maior. Daí o nome conversão ascendente de energia. [40].

Há dois mecanismos possíveis para que ocorra CAE, a saber: absorções de estado excitado (AEE), do inglês "*excited-state absorption*", e transferência de energia (CATE) ou "*energy-transfer upconversion*"(ETU).

Primeiramente, vamos falar do processo de conversão ascendente de energia por absorções de estado excitado (AEE), conforme esquematizado na figura 4. Neste caso, um único íon é populado por dois ou mais fótons provindos da excitação por *laser*. O primeiro fóton popula um estado intermediário $|1\rangle'$. Por um processo de relaxação que ocorre num tempo relativamente curto, o íon relaxa para o estado $|1\rangle$, de tempo de vida relativamente longo. Um segundo fóton pode então ser absorvido e excitar o íon para um nível de maior energia.

Figura 4 – Esquemática do processo AEE. α corresponde à energia dos fótons absorvidos, que são os responsáveis pelas transições $|0\rangle \rightarrow |1\rangle'$ e $|1\rangle \rightarrow |2\rangle'$. Decaimentos não-radiativos promovem rapidamente os decaimentos $|1\rangle' \rightarrow |1\rangle$ e $|2\rangle' \rightarrow |2\rangle$. Imagem do autor.



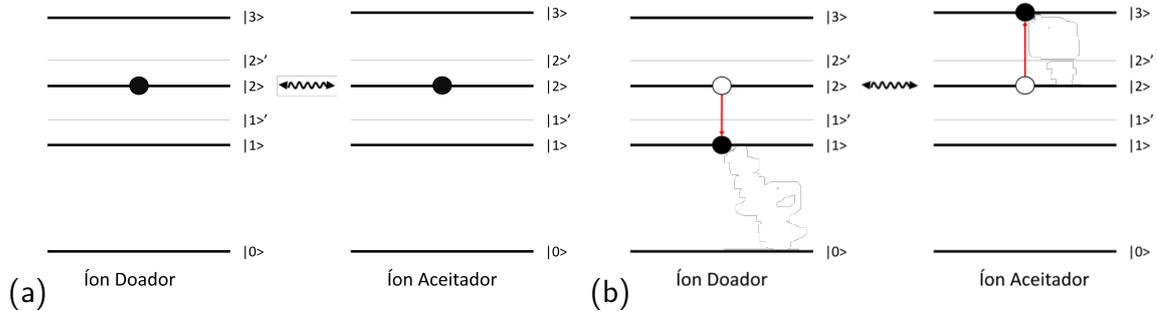
Fonte: Autor.

Um fóton de energia α , ressonante com o comprimento de transição $|0\rangle \rightarrow |1\rangle'$, é absorvido. Ocorre, então, um rápido decaimento não radiativo, por meio de fônons, para o estado $|1\rangle$. Como este nível é metaestável, pode haver decaimento radiativo ou não radiativo. Este último possui probabilidade pequena devido ao valor relativamente alto de ΔE entre o estado metaestável e o nível de energia inferior (a transição $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$, por exemplo) em relação à energia do fônons local. Outro fóton, também de energia α , por sua vez, pode promover a excitação do estado $|1\rangle$ para $|2\rangle'$ antes do decaimento para o estado fundamental. Se essa excitação ocorre, há, em seguida, uma desexcitação por fônons $|2\rangle' \rightarrow |2\rangle$. O nível $|2\rangle$ pode possuir um tempo de vida longo, de forma que pode produzir, caso o nível de energia imediatamente abaixo estiver suficientemente espaçado, uma luminescência intensa, devido à predominância de processos de decaimento radiativo.

Já no caso da conversão ascendente por transferência de energia (CATE), o sistema é composto por dois íons próximos entre si que se encontram excitados. Este processo está representado diagramaticamente na figura 5. Os dois íons interagem, de forma que o íon doador transfere parte da sua energia para o íon aceitador, de forma não-radiativa (a). Em (b) é representado que, neste processo, o doador decai para um nível de energia inferior, enquanto o íon aceitador é excitado para um nível ainda maior do que o que se encontrava inicialmente, posteriormente podendo decair não-radiativamente e retornar ao estado em que estava inicialmente, gerando calor, a depender do sistema estudado. A CATE é mais provável quanto maior a concentração de dopantes, por ser um processo não-linear, e não é tão evidente para baixas intensidades do feixe excitador, pois a probabilidade de se ter dois íons excitados numa dada vizinhança é pequena para feixes pouco intensos. Este processo pode gerar efeitos de autoaquecimento no sistema, visto que após a excitação, tipicamente ocorrerá uma relaxação

por emissão de fônons até o íon acessar um estado metaestável próximo [40].

Figura 5 – Diagrama do processo de CATE. Em (a), podemos ver a interação não-radiativa entre dois íons excitados. Já em (b), o íon doador sofre uma desexcitação para um nível inferior, logo depois decaindo não radiativamente, enquanto o íon aceitador é excitado para um estado de energia superior.



Fonte: Autor.

Quando há a necessidade de haver certa compensação de energia, devido à falta de energia para que certa transição ocorra, ou que o excesso energético seja dissipado, um sistema pode gerar fônons ou absorver fônons da rede, respectivamente. Este é um tipo de processo não-radiativo, assistido por multifônons [45, 46].

Se temos dois íons com energias de excitação idênticas, ou seja, quando os níveis são ressonantes, também há possibilidade de que essa excitação seja transferida de um íon para o outro de forma não-radiativa.

Förster [47] foi o primeiro a estudar teoricamente este processo para uma interação dipolo-dipolo. A probabilidade de transferência energética entre um íon doador (D) e um aceitador (A), W_{D-A} , pode ser escrita como:

$$W_{D-A} = \frac{C_{D-A}}{R^6}, \quad (2.7)$$

onde C_{D-A} , com dimensão cm^6/s , é uma constante que descreve a interação entre os íons envolvidos, chamada de constante de transferência de energia, R é a distância radial de separação entre os dois íons. Podemos escrever o parâmetro microscópico C_{D-A} e o raio crítico R_C de interação como:

$$C_{D-A} = \frac{R_C}{\tau_D}, \quad (2.8)$$

$$R_C^6 = \frac{6c\tau_D}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{abaixo}^D}{g_{acima}^D} \int \sigma_{emis}^D(\lambda) \sigma_{abs}^A(\lambda) d\lambda, \quad (2.9)$$

nas quais:

- c é a velocidade da luz;
- n é o índice de refração do material;
- g_{abaixo}^D e g_{acima}^D são as degenerescências dos níveis inferior e superior do doador, respectivamente;
- $\sigma_{\text{emis}}^D(\lambda)$ é a seção de choque do íon doador;
- $\sigma_{\text{abs}}^A(\lambda)$ é a seção de choque do íon aceitador;
- τ_D é o tempo de vida total do nível doador sem a presença do íon aceitador.

É importante ressaltar que R_C é a distância na qual a transferência de energia doador \rightarrow aceitador e a relaxação espontânea do doador são equiprováveis.

Já Dexter [48–51] demonstrou que outras ordens de grandeza de interação multipolar podem ser incluídas no que foi afirmado por Förster, de forma que W_{D-A} pode ser generalizado para:

$$W_{D-A} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_C}{R} \right)^s, \quad (2.10)$$

em que s é um número inteiro e positivo, relacionado às ordens dos multipolos interagentes, dado por: $s = 6$ para interação dipolo-dipolo, $s = 8$ para interação dipolo-quadrupolo e $s = 10$ para interação quadrupolo-quadrupolo [52].

Não havendo ressonância entre as transições envolvidas, há a necessidade de assistência de fônons locais, de forma que haja compensação da diferença de energia ΔE . Caso a diferença de energia seja maior que a energia de fônon definida anteriormente, $\Delta E \geq \hbar\omega$, mais de um fônon será criado ou absorvido, a depender do processo em questão.

Neste caso, a probabilidade W_{D-A} pode ser escrita como [53]:

$$W_{D-A} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) |\mathcal{H}_{DA}|^2 S_{DA}^N \quad (2.11)$$

Na equação acima, N indica a ordem do processo multifonônico, \mathcal{H}_{DA} é o Hamiltoniano do sistema e S_{DA}^N é a integral de sobreposição entre os perfis de linha de emissão de m fônons do doador e absorção de k fônons pelo aceitador [54].

3 TERMOMETRIA UTILIZANDO A RAZÃO DE INTENSIDADES DE LUMINESCÊNCIA

Ao longo dos anos, o avanço das mais variadas áreas da Ciência e da tecnologia impuseram a necessidade de encontrar novas maneiras de medir a temperatura. Meios de aferição desta grandeza física para objetos em movimento, sensíveis ao toque, em locais inacessíveis ou perigosos, por exemplo, são cada vez mais necessários [55].

Considerando a classe de problemas onde as medidas de temperatura podem ser obtidas sem o uso de fios (medidas sem contato), uma forma bem interessante de se realizar tais medidas utiliza as mudanças de propriedades ópticas dos materiais estudados. Há vários métodos que podem nos levar a resultados interessantes, dos quais podemos citar: espalhamento Raman, microscopia óptica de varredura em campo próximo, termoreflectância, interferometria óptica e espectroscopia ou microscopia de luminescência.

Como nosso foco neste trabalho é a luminescência, alguns parâmetros podem ser levados em consideração para inferir a temperatura, a saber [10]:

- O comprimento de onda de um pico de uma determinada linha espectral [56, 57];
- Largura de banda espectral [58];
- Intensidade de banda única [59];
- Tempo de vida [60, 61];
- Razão de Intensidade de Luminescência - *Luminescence Intensity Ratio* (LIR) [15–18, 20].

O método LIR é um dos mais reportados na literatura científica e o utilizado neste trabalho, por motivos que serão citados adiante. Portanto, é mister discutir, ao menos em linhas gerais, as especificidades desta técnica.

3.1 SENSORES DE TEMPERATURA RACIONALMÉTRICOS

Atualmente, o método de determinar a razão de intensidades de duas bandas distintas do espectro de emissão de determinado material luminescente tem se mostrado como uma prática usual em medidas de termometria [62]. Esta técnica, em relação a outras, apresenta algumas

vantagens, a saber: é um método autorreferenciado, demonstra alta sensibilidade e pode ser usado para imageamento [17]. Por princípio, mudanças de condições de medição, como flutuações na intensidade de excitação, não influenciam de forma significativa nos resultados, pois a técnica é baseada em medições de razão de intensidade absolutas. Outra vantagem é que esta é uma das técnicas que permite a possibilidade de utilizar excitação CW (do inglês *Continuous Wave*) ao invés de fontes de luz pulsadas ou moduladas.

Para o caso de terras raras, essa leitura termométrica se utiliza mais frequentemente das intensidades de emissões que se originam de dois estados excitados de íons lantanídeos que estão próximos entre si, o chamado método raciométrico tipo Boltzmann. Também, mas em menor medida, a razão das intensidades de emissões originárias de transições eletrônicas que resultam em diferentes subníveis Stark [63].

Para temperaturas em torno da ambiente, onde $k_B T \sim 200 \text{ cm}^{-1}$, os estados termicamente acoplados são definidos como aqueles nos quais a diferença de energia ΔE entre os níveis de energia está entre $200 \text{ cm}^{-1} \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ [64, 65]. Essa diferença permite que elétrons sejam excitados de um nível para o outro por energia térmica. Neste caso, a relação entre as populações de íons nos dois estados obedece à distribuição de Boltzmann:

$$N_2 = N_1 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}, \quad (3.1)$$

na qual N_2 é o número de elétrons do estado de mais alta energia e N_1 a população no nível energético mais baixo, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. A LIR das intensidades de luminescência das duas bandas estudadas, à qual chamaremos a partir de agora de R pode, portanto, ser aproximada por:

$$\text{LIR}(T) = R(T) = \frac{I_2(T)}{I_1(T)} = c \cdot \frac{g_2 A_2 h \nu_2}{g_1 A_1 h \nu_1} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} = B \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}, \quad (3.2)$$

onde h é a constante de Planck, g_i é a degenerescência de cada estado excitado, A_i é a taxa de emissão espontânea, ν_i é a frequência de emissão. 1 e 2 são os índices que indicam os estados de energia mais baixa e mais alta respectivamente entre os níveis estudados. Aplicando o logaritmo natural dos dois lados, obtemos:

$$\ln(R) = \ln(B) - \frac{\Delta E}{k_B T} = \beta - \frac{\alpha}{T}. \quad (3.3)$$

Aqui, $\beta = \ln(B)$ e $\alpha = \Delta E/k_B$.

Desta forma, os parâmetros α e β podem ser encontrados a partir da derivação da reta do ajuste linear de $\ln(R)$ vs T^{-1} . Cabem aqui algumas observações adicionais sobre a técnica. A leitura de LIR apresenta um limite inferior de temperatura, proporcional à ΔE . Em temperaturas suficientemente baixas, o estado de energia superior não será populado, o que implica que os íons não serão eficientemente excitados para este nível e a taxa de relaxação não-radiativa do estado mais elevado para o estado mais baixo é muito grande para estados ocupados muito próximos entre si. A taxa de absorção de fônons para excitação para um estado mais energético é dependente de n^p para um processo com p fônons, onde n é o número de ocupação de Bose-Einstein. Já a desexcitação acontece proporcionalmente à $(n + 1)^p$. Quando o número de fônons é pequeno demais, $n \approx 0$, então praticamente só podemos observar um processo de relaxação auxiliada por fônons, e não o de excitação, visto que, para este caso, $n + 1 \approx 1$. Já o limite superior tem dependência direta principalmente do espectro de fônons do material hospedeiro e do(s) tipo(s) de íon(s) lantanídeo(s) envolvido(s) no processo. Para temperaturas cada vez mais altas, a incerteza da medida geralmente aumenta significativamente. A população fica distribuída de forma equânime ($N_2 \cong N_1$ na eq. 3.1) e portanto LIR(T) varia pouco com T. Vale ressaltar que a LIR pode ser usada para quaisquer bandas de emissão de níveis termicamente acoplados [63].

Embora a LIR apresente muitas vantagens, descritas anteriormente, alguns requisitos devem ser cumpridos para que ela possa ser implementada. São eles [64, 65]:

1. O aparato experimental deve ter resolução suficiente para distinguir espectralmente as bandas de emissão individuais dos níveis termicamente acoplados;
2. Como citado anteriormente, ΔE deve estar na faixa $200 \text{ cm}^{-1} \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$, para medidas de T em torno da temperatura ambiente;
3. As transições radiativas devem ter intensidade suficiente para permitir a detecção do sinal óptico. Faz-se necessário que haja um estado metaestável seguido de outro estado de energia superior a este. Para que o estado seja metaestável, é importante que os processos de relaxação não-radiativos sejam pouco prováveis, tendo em vista que o que nos interessa é a captação de luz emitida (processo de relaxação radiativa). Caso a relaxação não-radiativa ocorra somente para processos multifonônicos de ordem superior, o íon pode permanecer por um tempo relativamente longo no estado excitado, de forma que este nível é metaestável. Havendo um estado de energia ligeiramente superior

(ponto 2), esses dois níveis podem se acoplar termicamente, de forma que se tenha o equilíbrio das populações, obedecendo ao fator de Boltzmann. Desta forma, o estado de energia superior só decairá não radiativamente para o nível metaestável, ao passo que os níveis menos energéticos não influenciam nestas transições (o que podemos chamar de acoplamento por um-dois fônons). A situação ideal, no entanto, é quando os níveis $|1\rangle$ e $|1'\rangle$ relaxam apenas de forma radiativa e estão termicamente acoplados. Assim, os tempos de vida longos de estados metaestáveis são de suma importância na escolha dos íons que serão utilizados e dos estados associados. [66].

Garantidas as condições necessárias, podemos utilizar a LIR para caracterizar e estudar as propriedades físicas fundamentais de micro e nanotermômetros luminescentes, como íons dopados com terras raras, por exemplo.

3.2 APLICAÇÕES DA TERMOMETRIA LIR COM ÍONS LANTANÍDEOS NO ESTADO TRIVALENTE

A LIR pode ser utilizada em vários sistemas, tais como partículas fluorescentes, corantes orgânicos [2–4], nanopartículas poliméricas [5, 6], pontos quânticos [7–9] e complexos lantanídeos [10, 11]. Todavia, algumas limitações podem ser impostas em alguns desses casos [3, 67–69].

Os complexos lantanídeos, bastante investigados quando o foco reside em estudos de termometria por LIR, podem ser amplamente aplicados em estudos de micro e nanotermometria, tendo em vista a sua alta fotoestabilidade, sensibilidade térmica elevada e propriedades de detecção térmica minimamente invasivas, devido à baixa citotoxicidade de diversos micro e nanocompostos dopados com íons trivalentes de lantanídeos [21, 22].

A sensibilidade térmica de compostos codopados com dois ou três elementos lantanídeos pode apresentar valores ainda mais elevados. Nesses sistemas, como já foi explicado anteriormente, processos de transferência de energia interiônica podem aumentar a CAE [52]. É importante, todavia, afirmar que aumentar a conversão ascendente de energia não necessariamente implica no aumento da sensibilidade térmica. Uma combinação encontrada na literatura, muito utilizada (e que nós usaremos neste trabalho) é a $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ [70]. Esta combinação é alvo de pesquisas ao longo das últimas décadas [71–74], particularmente por permitir a excitação dos íons utilizando radiação com comprimento de onda na janela de transparência

biológica.

No nosso caso, a CAE é de interesse pelo fato de que a radiação na região do infravermelho (IR) penetra de forma mais eficiente em tecidos biológicos, já que o comprimento de onda para excitar o $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ tipicamente está na janela de transparência biológica. A emissão, de outra forma, encontra-se fora dessa janela, o que a princípio pode parecer algo ruim. Todavia, como citamos anteriormente, a LIR é uma técnica autorreferenciada, e assim, as emissões podem ser usadas para compensar efeitos de propagação entre os emissores e a detecção. Como exemplo, considerando que a atenuação é a mesma para ambos os comprimentos de onda, $\exp(-\alpha\lambda)$, então na medida ratiométrica tem-se que a atenuação sofrida por cada emissão acaba não afetando o valor da LIR.

A termometria LIR para o caso de compostos dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e excitados com *laser* em torno de 977 nm geralmente é estudada a partir dos decaimentos radiativos dos níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$, que produzem bandas de emissão em torno de 525 nm e 547 nm, respectivamente. Um exemplo pode ser visto na figura 6. Os fenômenos já citados anteriormente de absorção no estado fundamental, CATE e AEE são os fenômenos fotofísicos envolvidos na luminescência por CAE com emissão no visível. Entre esses três processos, a conversão ascendente por transferência de energia é predominante, uma vez que a seção de choque de absorção do Yb^{3+} a 977 nm é significativamente maior do que a dos íons de Er^{3+} [68].

Agora, nós precisamos entender como funciona a dinâmica de excitação e emissão predominante nesses sistemas. Consideraremos portanto o diagrama da Figura 6 em mais detalhes. A alta concentração de itérbio em relação ao érbio, como será abordado adiante, garante que a probabilidade de excitação do Yb^{3+} pelo feixe seja maior que a excitação direta do Er^{3+} . Assim, primeiramente, após a excitação por luz laser a 977 nm, íons de Yb^{3+} são excitados para o nível $^4\text{F}_{5/2}$. Uma transferência de energia não radiativa então ocorre, dos íons de Yb^{3+} para os íons Er^{3+} , o que pode levar alguns destes últimos para o nível metaestável $^4\text{I}_{11/2}$, que é ressonante com o estado excitado do Yb^{3+} . Pode ocorrer também uma segunda transferência não radiativa do Yb^{3+} , o que pode acarretar numa promoção dos íons Er^{3+} para o nível $^4\text{F}_{7/2}$, níveis comumente utilizados para estudos de termometria. Na literatura [75], este processo é conhecido como absorção de fóton em/de duas etapas. Uma relaxação subsequente pode popular os estados $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ por meio de um rápido decaimento não-radiativo. Esses decaimentos geram bandas de emissão em faixas espectrais em torno de 515 nm - 535 nm e 535 nm - 560 nm, respectivamente, na faixa do verde, visto que a diferença de energia entre os níveis $^4\text{S}_{3/2}$ e $^2\text{H}_{11/2}$, termicamente acoplados, é de aproximadamente 700 cm^{-1} em

temperaturas próximas à ambiente.

No caso do tetrafluoreto de sódio e ítrio codopado com itérbio e érbio no estado trivalente, Garcia-Flores et al. [76] calcularam a divisão do campo cristalino dos níveis de energia do Er^{3+} na matriz em questão. Para o estado fundamental ($^4\text{I}_{15/2}$), a diferença máxima de energia dos subníveis Stark é de 151 cm^{-1} , enquanto para os níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ essas diferenças são, respectivamente, de 35 cm^{-1} e 54 cm^{-1} . Desta forma, os subníveis Stark possuem praticamente a mesma população em temperatura ambiente [24, 66].

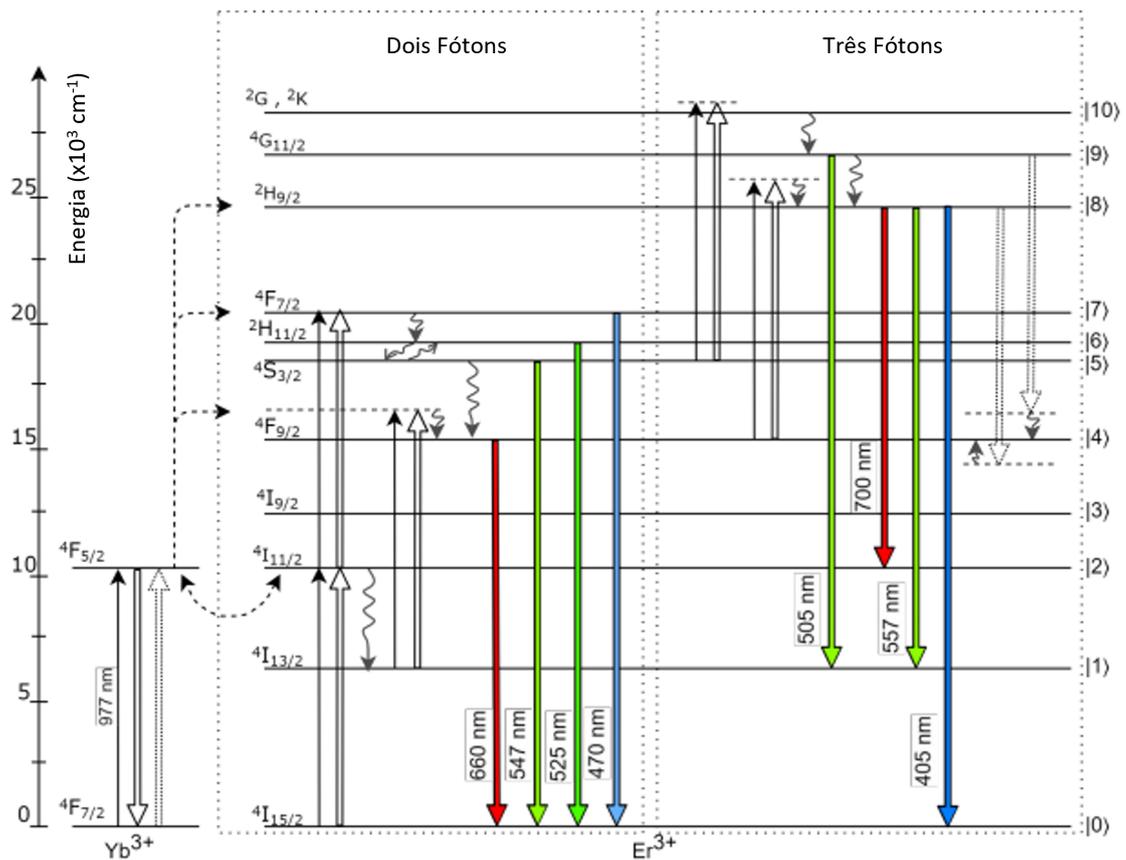
O sistema composto pelos íons $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ é conhecido na literatura por exibir uma banda de emissão pronunciada na região do vermelho. A origem desta emissão está no decaimento radiativo do nível $^4\text{F}_{9/2}$ para o estado fundamental. Várias possíveis vias envolvendo processos de dois e três fótons (este último apenas para potências de excitação relativamente altas) podem ser responsáveis pela população deste nível energético [77]. No caso de processos de dois fótons, uma possibilidade é o decaimento radiativo direto do estado $^4\text{S}_{3/2}$. Mesmo que, neste caso, ΔE seja considerável, o que requer um processo multifonônico de terceira ordem para matrizes como NaYF_4 , existem evidências experimentais que sustentam esta afirmação [16]. Outra via pode envolver uma transferência direta de energia, ou AEE, do nível $^4\text{I}_{13/2}$, alimentado principalmente pelo decaimento não-radiativo do estado $^4\text{I}_{11/2}$. Processos de relaxação cruzada também já foram relatados, tais como $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$; $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ entre íons de Er^{3+} (estes processos não são representados na figura 3) [2]. Este último processo pode ser predominante quando a concentração de dopantes são mais elevadas.

Há vários caminhos possíveis para processos de transferência de energia de ordem superior [77–80]. Neste trabalho, vamos nos ater ao decaimento radiativo $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, que é um processo que só pode ser observado após absorção de, no mínimo, três fótons em 977 nm. Quanto mais intensa a fonte de excitação utilizada, mais provável se torna a observação de emissões de energia mais alta. É importante citar que a banda centrada em 557 nm se superpõe espectralmente às emissões devidas aos níveis termicamente acoplados (525 nm e 547 nm). Tal sobreposição pode afetar medidas de termometria por LIR de forma bastante significativa [17, 18, 20]. Enquanto as emissões/luminescências de dois fótons são dependentes da temperatura, a emissão da banda de três fótons independe da mesma. Também cabe mencionar que processos de excitação por n fótons apresentam dependências distintas com a intensidade da excitação.

Vários fatores podem interferir nas transferências de energia entre os níveis. Um deles é o grau de aleatoriedade da frente de onda. Assim, entender como se comporta a probabilidade

das flutuações de intensidade é de suma importância para que seja possível prever quaisquer alterações nas dinâmicas de excitação / desexcitação iônica.

Figura 6 – Esquemática dos níveis de energia dos íons de itérbio e érbio no estado trivalente na matriz de tetrafluoreto de sódio e ítrio. Na imagem também são apresentados os processos de transferência de energia entre os dois íons. São apresentados processos de absorção de dois e três fótons geradores de bandas espectrais no azul, no verde e no vermelho. As setas finas para cima indicam absorção direta pelos íons; já as setas grossas também para cima representam CATE dos íons de Yb^{3+} para Er^{3+} ; as setas curvas simbolizam transições não-radiativas, como geração ou aniquilação de fônons; as setas grossas para baixo apontam emissão de luminescência.



Fonte: Adaptada de [24].

4 ESTATÍSTICA DA LUZ

Embora o estudo de fenômenos relacionados à interferência das frentes de onda perturbadas aleatoriamente não seja novo, o advento do *laser* de onda contínua (*Continuous Wave - CW*), na década de 1960, pôs luz sobre isto. Ao estudar a propagação da luz coerente, viu-se que, quando a luz era refletida por uma superfície opaca, um padrão de alto contraste podia ser observado por um observador que olhasse para o ponto de dispersão. Mesmo que a iluminação da região iluminada fosse praticamente uniforme, medidas da intensidade refletida mostraram que essas flutuações existiam no espaço. Estes padrões logo foram entendidos como sendo causados pela aleatoriedade das superfícies dispersoras [81, 82].

Inicialmente, os chamados *speckles* eram vistos como um ruído indesejado em trabalhos com a utilização de *lasers*. Apesar disso, após sucessivos estudos sobre estes padrões, notou-se que os mesmos portavam importantes informações sobre a superfície espalhadora, por exemplo [83].

Padrões de *speckle* são essencialmente fenômenos ondulatórios, uma vez que acontecem sempre que uma onda coerente incide sobre uma amostra ou superfície espalhadora. Quando a luz coerente incide sobre uma superfície rugosa, há espalhamento, que acarreta na geração de inúmeras ondas parciais que interferem em certo ponto do espaço. Essas interferências acarretam na observação de pontos claros (que chamaremos de *hotspots*) e escuros, de tamanhos, intensidades e distribuições aleatórias. A conhecida estatística de Rayleigh, que apresenta distribuição de intensidade exponencial negativa, apresenta as propriedades estatísticas universais do fenômeno de *speckle*. Ela é observada sob determinadas condições, que serão apresentadas adiante [84]. No entanto, há estudos referentes a outras propostas de geração de *speckles* não-Rayleigh.

Para que haja um melhor entendimento deste processo de geração de padrões de interferência aleatórios, é necessário se debruçar sobre a estatística de primeira ordem do *speckle* ótico, não sem antes entender melhor sobre processos aleatórios. Neste capítulo, daremos uma visão geral sobre assuntos pertinentes a este trabalho, que podem ser vistos com mais detalhes em [83, 85].

Como outra motivação para este capítulo, vamos supor que exista uma certa probabilidade $P(I)$ de encontrar um dado valor de intensidade I no feixe de luz. Se existe um processo tipo lei de potência I^q ocorrendo dentro de uma amostra e se quisermos saber a intensidade média

que caracteriza esse processo, então buscamos determinar a quantidade $\langle I^n \rangle$, que pode ser escrita como

$$\langle I^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} I^n \cdot P(I) dI. \quad (4.1)$$

Neste capítulo, portanto, pretende-se discutir alguns aspectos da distribuição de probabilidade $P(I)$ que serão de grande valia no capítulo 5.

4.1 PROCESSOS ALEATÓRIOS

O conceito de um processo aleatório está ligado à ideia de um conjunto de variáveis aleatórias x_1, x_2, \dots, x_n , a partir do momento em que o conjunto não é mais contável, quando um parâmetro contínuo t é inserido para rotular as variáveis. A função $x(t)$ é então chamada de função aleatória ou processo aleatório. Cabe ressaltar que as variáveis também podem ser discretas mas, para o caso deste trabalho, as contínuas são as de interesse.

Partindo do fato de que x não depende de t de forma determinística, a única forma de descrever esses valores é estatisticamente. Definindo então a função densidade de probabilidade $p(x, t)$, podemos definir:

$$\int p(x, t) dx = 1. \quad (4.2)$$

Já o valor esperado de uma determinada função $x(t)$ pode ser escrito como:

$$\langle x(t) \rangle = \int x p(x, t) dx = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{r=1}^N {}^{(r)}x(t), \quad (4.3)$$

onde o terceiro termo leva em conta o conjunto de todas as possíveis realizações da função $x(t)$ (o *ensemble* de $x(t)$) e realiza, então, uma média sobre todos os valores possíveis do processo aleatório em questão (é o termo do valor esperado para uma função $x(t)$ para o caso discreto).

Os conceitos aplicados acima podem ser estendidos tranquilamente para variáveis complexas. Todavia, neste trabalho, a atenção estará voltada para variáveis reais, pela simplicidade dos cálculos.

4.1.1 Probabilidades Conjuntas e Correlações

A função $p(x, t)$ representa uma família infinita de densidades de probabilidades. Todavia, ela não descreve completamente o processo aleatório. Por exemplo, não contém informação sobre correlações possíveis entre $x(t_1)$ e $x(t_2)$. Para que estas informações sejam obtidas, faz-se necessário recorrer à chamada função de autocorrelação do processo aleatório $x(t)$, a qual pode ser representada por $\Gamma(t_1, t_2, \dots, t_n)$.

Dados $x(t_1), x(t_2), \dots, x(t_n)$, para exemplificar, é possível calcular $\Gamma(t_1, t_2, \dots, t_n)$ como:

$$\Gamma(t_1, t_2, \dots, t_n) \equiv \langle x(t_1)x(t_2)\dots x(t_n) \rangle = \int x_1x_2\dots x_n p_n(x_n, t_n; \dots; x_1, t_1) dx_1 dx_2 \dots dx_n. \quad (4.4)$$

A seguinte identidade também é verificada:

$$\int p_n(x_n, t_n; x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1) dx_{k+1} dx_{k+2} \dots dx_n = p_k(x_k, t_k; x_{k-1}, t_{k-1}; \dots; x_1, t_1), \quad (4.5)$$

para todo $k < n$, de forma que a função densidade de probabilidade $p_n(x_n, t_n; \dots; x_1, t_1)$ possui toda informação acerca de todas as $p_k(x_k)$, para todo $k < n$.

Podemos definir um processo aleatório como estatisticamente estacionário sempre que todas as funções densidade de probabilidade p_1, p_2, \dots, p_n não variam por uma translação de t :

$$p_n(x_n, t_n; x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1) = p_n(x_n, t_n + T; x_{n-1}, t_{n-1} + T; \dots; x_1, t_1 + T), \forall T, \quad (4.6)$$

o que leva ao entendimento de que os valores esperados também são invariantes sob esta translação:

$$\langle f[x(t_1), x(t_2), \dots] \rangle = \langle f[x(t_1 + T), x(t_2 + T), \dots] \rangle. \quad (4.7)$$

A função de correlação para um processo de ordem N , neste caso, pode ser expressa como:

$$\Gamma^{(N)}(t_1, t_2, \dots, t_N) \equiv \langle x(t_1)x(t_2)\dots x(t_N) \rangle = \langle x(t_1 + T)x(t_2 + T)\dots x(t_N + T) \rangle, \quad (4.8)$$

na qual Γ é simétrica [86].

Definindo agora dois instantes t_1 e t_2 , e levando em conta a desigualdade de Cauchy-Schwarz, a saber $|\langle u, v \rangle|^2 \leq \langle u, u \rangle \langle v, v \rangle$, a seguinte relação normalizada pode ser escrita:

$$\frac{|\Gamma(t_1, t_2)|^2}{\Gamma(t_1, t_1)\Gamma(t_2, t_2)} \leq 1. \quad (4.9)$$

Essa quantidade é útil quando for necessário comparar sistemas diferentes entre si, quanto às suas correlações. A função de correlação de primeira ordem, que será denotada por $g^{(1)}(t_1, t_2)$, é escrita da seguinte forma:

$$g^{(1)}(t_1, t_2) = \frac{\langle x(t_1)x(t_2) \rangle}{\langle |x(t_1)|^2 \rangle \langle |x(t_2)|^2 \rangle^{\frac{1}{2}}}. \quad (4.10)$$

Essa quantidade obedece à desigualdade:

$$|g^{(1)}(t_1, t_2)| \leq 1. \quad (4.11)$$

Além disso, se $t_1 = t_2 = t$:

$$g^{(1)}(t, t) = \frac{\langle x^2(t) \rangle}{\langle |x(t)|^2 \rangle} = 1. \quad (4.12)$$

Cabe observar que o resultado acima é sempre válido, tendo em vista que, ao comparar uma função consigo mesma, o resultado da correlação é o máximo possível.

Generalizando o resultado para r funções, chegamos ao grau de correlação de ordem r :

$$g^{(r)}(t_1, \dots, t_{2r}) = \frac{\langle x(t_1) \dots x(t_{2r}) \rangle}{[\langle |x(t_1)|^2 \rangle \dots \langle |x(t_{2r})|^2 \rangle]^{\frac{1}{2}}}. \quad (4.13)$$

4.1.2 Funções de Correlação em Óptica

Quando se trata da luz, lidamos com campos eletromagnéticos que variam ao longo do tempo, do espaço ou do espaço-tempo. Aqui, por simplicidade, trataremos de variações espaciais, que serão do nosso interesse, mas os resultados são perfeitamente transferidos para a coerência temporal. Algumas grandezas precisam ser definidas em termos dos campos eletromagnéticos. Assim, definem-se as seguintes quantidades:

Grau de coerência de primeira ordem: basta utilizar a equação (4.10) comparando o campo elétrico em dois instantes diferentes, t e τ :

$$g^{(1)}(\chi) = \frac{\langle E^*(x)E(x+\chi) \rangle}{\sqrt{\langle |E(x)|^2 \rangle \langle |E(x+\chi)|^2 \rangle}}. \quad (4.14)$$

Grau de coerência de segunda ordem: é a generalização da equação (4.10) para as intensidades (o conceito e a definição de intensidade serão definidos mais à frente, na seção 4.3.1):

$$g^{(2)}(\chi) = \frac{\langle E^*(x)E(x)E(x+\chi)E^*(x+\chi) \rangle}{\sqrt{\langle |E(x)|^2 \rangle \langle |E(x)|^2 \rangle \langle |E(x+\chi)|^2 \rangle \langle |E(x+\chi)|^2 \rangle}} = \frac{\langle I(x)I(x+\chi) \rangle}{\langle I(x) \rangle \langle I(x+\chi) \rangle}. \quad (4.15)$$

Em ambos os casos, as médias são espaciais, sobre x .

4.1.2.1 Algumas Propriedades Gerais da Função de Correlação de Segunda Ordem para Processos Clássicos

Ao considerar a luz com propriedades estatísticas estacionárias, pela simetria, podemos afirmar que:

$$g^{(2)}(-\chi) = g^{(2)}(\chi), \quad (4.16)$$

de forma que os cálculos podem ser realizados apenas para χ positivo. Usando a desigualdade triangular, as medidas da intensidade em dois pontos x_1 e x_2 devem obedecer a:

$$2\langle I(x_1) \rangle \langle I(x_2) \rangle \leq \langle I(x_1) \rangle^2 + \langle I(x_2) \rangle^2. \quad (4.17)$$

Então, em termos das médias estatísticas:

$$\langle I(x) \rangle^2 \leq \langle I(x)^2 \rangle, \quad (4.18)$$

e então, para processos clássicos:

$$\frac{\langle I(x)^2 \rangle}{\langle I(x) \rangle^2} = g^{(2)}(0) \geq 1. \quad (4.19)$$

Outra propriedade da função de correlação de segunda ordem é:

$$g^{(2)}(\chi) \leq g^{(2)}(0). \quad (4.20)$$

Para processos estacionários e clássicos, as propriedades descritas em (4.19) e (4.20) podem ser escritas em uma única expressão [87, 85]:

$$1 \leq g^{(2)}(\chi) \leq g^{(2)}(0). \quad (4.21)$$

4.1.2.2 Algumas Propriedades em Processos Caóticos Clássicos

Em óptica estatística, são chamados de processos caóticos aqueles nos quais o campo elétrico sobre o qual calculamos a intensidade pode ser visto como a soma de N campos elétricos independentes mas equivalentes (com mesma amplitude). Assim, considerando o campo total como

$$E(x) = \sum_{i=1}^N E_i(x) \quad (4.22)$$

e, segundo [85], perfazendo algumas operações matemáticas, para o caso onde N é grande e a estatística do processo é Gaussiana, $N^2 \gg N$, $g^{(2)}(\chi)$ pode ser descrita como:

$$g^{(2)}(\chi) = 1 + |g^{(1)}(\chi)|^2. \quad (4.23)$$

Tomando o resultado da equação (4.12) e substituindo o valor em (4.23), temos que:

$$g^{(2)}(0) = 2. \quad (4.24)$$

Generalizando este resultado:

$$g^{(r)}(0) = \frac{\langle I(x)^r \rangle}{\langle I(x) \rangle^r} = r!. \quad (4.25)$$

Após esta breve discussão sobre processos aleatórios e funções de correlação, podemos focar agora em entender a estatística da luz.

4.2 SOMA ALEATÓRIA DE FASES

Nesta seção, este trabalho vai versar sobre as propriedades estatísticas da luz em determinado ponto $P(x, y, z)$, detendo-se sobre os componentes da amplitude e da fase da frente de onda neste ponto.

Definindo um fasor variável em termos da amplitude e da fase, chegamos à seguinte expressão:

$$\mathbf{A} = Ae^{j\theta} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N \alpha_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N a_n e^{j\phi_n}, \quad (4.26)$$

onde:

- \mathbf{A} → fasor resultante;
- N → número de componentes do fasor em uma caminhada aleatória;
- A → comprimento (magnitude) da resultante complexa;
- θ → fase da resultante;
- α_n → n-ésimo componente do fasor no somatório (número complexo);
- a_n → comprimento de α_n ;
- ϕ_n → fase de α_n .

A razão $1/\sqrt{N}$ é introduzida para que os segundos momentos da soma sejam mantidos como finitos sempre que $N \rightarrow \infty$.

A partir das partes real (Re) e imaginária (Im) de \mathbf{A} , apresentadas a seguir, podemos propor algumas propriedades acerca das estatísticas dos fasores que compõem a soma [83]:

$$\mathcal{R} = Re\{\mathbf{A}\} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N a_n \cos \phi_n; \quad (4.27)$$

$$\mathcal{I} = Im\{\mathbf{A}\} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N a_n \sin \phi_n; \quad (4.28)$$

1. As amplitudes e fases a_n e ϕ_n são independentes de a_m e ϕ_m , de forma que, conhecidos a_n e ϕ_n , não temos conhecimento de a_m e ϕ_m ;
2. Para qualquer n , a_n e ϕ_n são estatisticamente independentes entre si;
3. As fases ϕ_m estão uniformemente distribuídas no intervalo $\{-\pi, \pi\}$, de forma que todos os valores de fase são equiprováveis.

Neste trabalho, considerar-se-ão todas as três proposições como plenamente satisfeitas, de forma que é possível calcular os dois primeiros momentos e a correlação de \mathcal{R} e \mathcal{I} :

Iniciando pelas médias:

$$\langle \mathcal{R} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N \langle a_n \rangle \langle \cos \phi_n \rangle = 0; \quad (4.29)$$

$$\langle \mathcal{I} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N \langle a_n \rangle \langle \sin \phi_n \rangle = 0, \quad (4.30)$$

dado que a estatística uniforme de $\sin \phi_n$ e $\cos \phi_n$ resulta em médias nulas para estas grandezas, ou seja, $\langle \cos \phi_n \rangle = \langle \sin \phi_n \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \cos \phi_n d\phi_n = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \sin \phi_n d\phi_n = 0$.

O segundo momento de \mathcal{R} é calculado a partir de:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{R}^2 \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N a_n a_m \cos \phi_n \cos \phi_m \right\rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \langle a_n a_m \cos \phi_n \cos \phi_m \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \langle a_n a_m \rangle \langle \cos \phi_n \cos \phi_m \rangle, \end{aligned} \quad (4.31)$$

para $n \neq m$:

$$\langle \cos \phi_n \cos \phi_m \rangle = \langle \cos \phi_n \rangle \langle \cos \phi_m \rangle = 0. \quad (4.32)$$

Similarmente, temos:

$$\langle \sin \phi_n \sin \phi_m \rangle = \langle \sin \phi_n \rangle \langle \sin \phi_m \rangle = 0. \quad (4.33)$$

Considerando, portanto, apenas os termos onde $n = m$,

$$\langle \mathcal{R}^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \langle a_n^2 \rangle \langle \cos^2 \phi_n \rangle. \quad (4.34)$$

A partir daqui, utilizando a identidade trigonométrica $\cos^2 \phi = \frac{1 + \cos 2\phi}{2}$, e substituindo este resultado na expressão (4.34):

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{R}^2 \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \langle a_n^2 \rangle \left\langle \frac{1 + \cos 2\phi}{2} \right\rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \langle a_n^2 \rangle \left[\left\langle \frac{1}{2} \right\rangle + \left\langle \frac{\cos 2\phi_n}{2} \right\rangle \right] \\ &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \frac{\langle a_n^2 \rangle}{2}. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Seguindo por um caminho similar, também chegamos à:

$$\langle \mathcal{I}^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \frac{\langle a_n^2 \rangle}{2}. \quad (4.36)$$

Os resultados encontrados nas equações (4.29), (4.30), (4.34), (4.35) e (4.36), substituídos na definição da variância, a saber

$$\sigma^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2, \quad (4.37)$$

permitem que obtenhamos o seguinte resultado para a variância:

$$\sigma_{\mathcal{R}}^2 = \sigma_{\mathcal{I}}^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \frac{\langle a_n^2 \rangle}{2}, \quad \text{para } n = m. \quad (4.38)$$

Por fim, ao se calcular a correlação entre \mathcal{R} e \mathcal{I} , chega-se a:

$$\Gamma(\mathcal{R}, \mathcal{I}) = \langle \mathcal{R}\mathcal{I} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \langle a_n^2 \rangle \langle \cos \phi_n \sin \phi_n \rangle = 0, \quad (4.39)$$

visto que:

$$\langle \cos \phi_n \sin \phi_n \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \cos \phi_n \sin \phi_n d\phi_n = 0. \quad (4.40)$$

Assim, dadas as hipóteses fixadas anteriormente, não há correlação entre as partes real e imaginária do fasor resultante.

4.2.1 *Random Walk* com Grande Quantidade de Passos Independentes

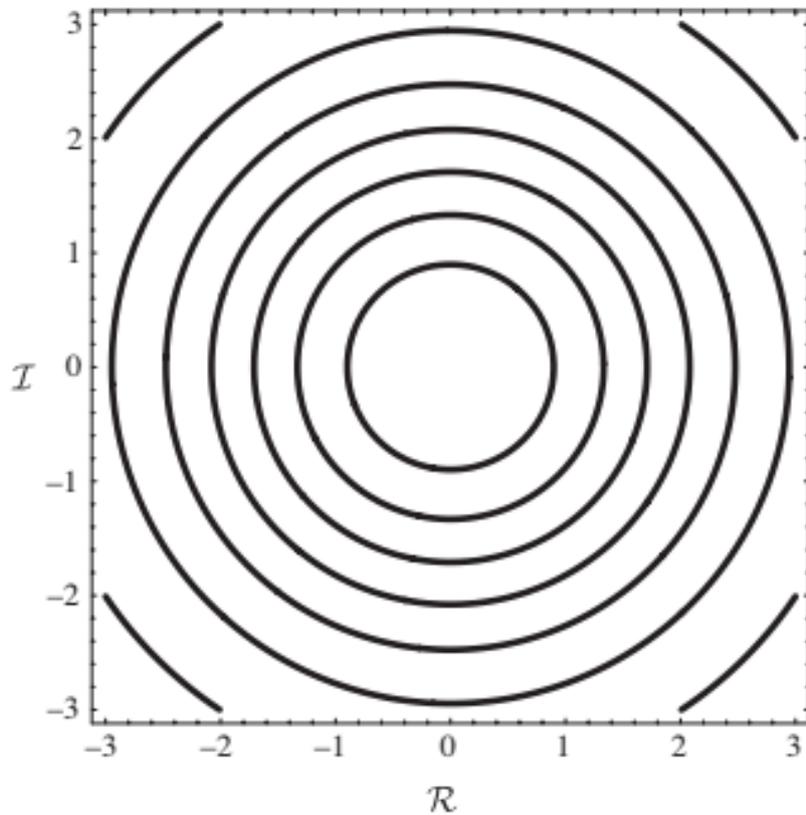
No caso em que $N \rightarrow \infty$, o Teorema do Limite Central pode ser aplicado. Neste limite, a soma de N fasores independentes é assintoticamente Gaussiana. A função densidade de probabilidade, portanto, pode ser escrita como:

$$p_{\mathcal{R}, \mathcal{I}}(\mathcal{R}, \mathcal{I}) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{\mathcal{R}^2 + \mathcal{I}^2}{2\sigma^2}\right), \quad (4.41)$$

com $\sigma^2 = \sigma_{\mathcal{R}}^2 = \sigma_{\mathcal{I}}^2$

A função de densidade dada pela equação (4.41) é normalmente chamada de função de densidade gaussiana circular, visto que os contornos de densidade de probabilidade são dados por planos circulares no plano complexo, como mostra a figura 7.

Figura 7 – Contornos da densidade de probabilidade constante para uma variável aleatória complexa circular gaussiana.



Fonte: [83].

De igual interesse é a estatística da amplitude A e da fase θ [83]. Assim, faz-se necessário realizar a seguinte mudança de variáveis:

$$A = \sqrt{\mathcal{R}^2 + \mathcal{I}^2}; \quad (4.42)$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{\mathcal{I}}{\mathcal{R}}\right); \quad (4.43)$$

$$\mathcal{R} = A \cos \theta; \quad (4.44)$$

$$\mathcal{I} = A \sin \theta.$$

A probabilidade conjunta entre A e θ pode ser relacionada à probabilidade de \mathcal{R} e \mathcal{I} através da equação:

$$p_{A,\theta} = p_{\mathcal{R},\mathcal{I}}(A \cos \theta, A \sin \theta) |J|, \quad (4.45)$$

onde:

$$\|J\| = \left\| \begin{array}{cc} \partial\mathcal{R}/\partial A & \partial\mathcal{R}/\partial\theta \\ \partial\mathcal{I}/\partial A & \partial\mathcal{I}/\partial\theta \end{array} \right\| = A \quad (4.46)$$

é o valor do determinante da matriz jacobiana. Desta forma, podemos aferir que:

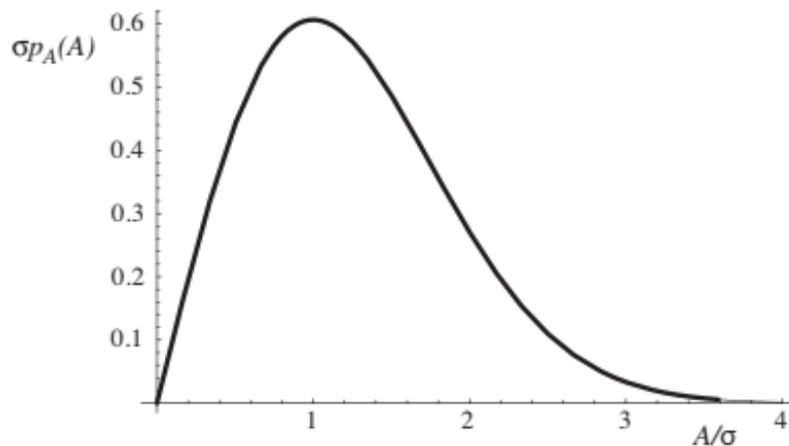
$$p_{A,\theta} = \begin{cases} \frac{A}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{A^2}{2\sigma^2}\right), & \text{para } A \geq 0 \text{ e } (-\pi \leq \theta \leq \pi) \\ 0, & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (4.47)$$

Como citado anteriormente (ver 4.1.1), a estatística conjunta contém em si toda a informação acerca das probabilidades separadamente. Com estes resultados em mãos, portanto, é possível encontrar as distribuições de probabilidade $p_A(A)$, com seus respectivos momentos, e $p_\theta(\theta)$:

$$p_A(A) = \int_{-\pi}^{\pi} p_{A,\theta}(A, \theta) d\theta = \frac{A}{\sigma^2} \exp\left(-\frac{A^2}{2\sigma^2}\right). \quad (4.48)$$

Para $A \geq 0$, o resultado é conhecido com distribuição de Rayleigh e, assim, é permitido afirmar que a amplitude do fasor resultante é uma variável deste tipo. A figura 8 demonstra a Função de Densidade de Probabilidade de Rayleigh.

Figura 8 – Função de Densidade de Probabilidade de Rayleigh.



Fonte: [83].

O q-ésimo momento da amplitude é dado por:

$$\langle A^q \rangle = \int_0^{\infty} A^q p_A(A) dA = 2^{\frac{q}{2}} \sigma^2 \Gamma\left(1 + \frac{q}{2}\right). \quad (4.49)$$

Aqui, Γ é a função gamma.

Por fim:

$$p_{\theta}(\theta) = \int_0^{\infty} \frac{A}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{A^2}{2\sigma^2}\right) dA = \frac{1}{2\pi}, \quad \text{para } (-\pi \leq \theta \leq \pi). \quad (4.50)$$

Para chegar a este resultado, vale lembrar que a densidade de probabilidade da distribuição de Rayleigh é normalizada.

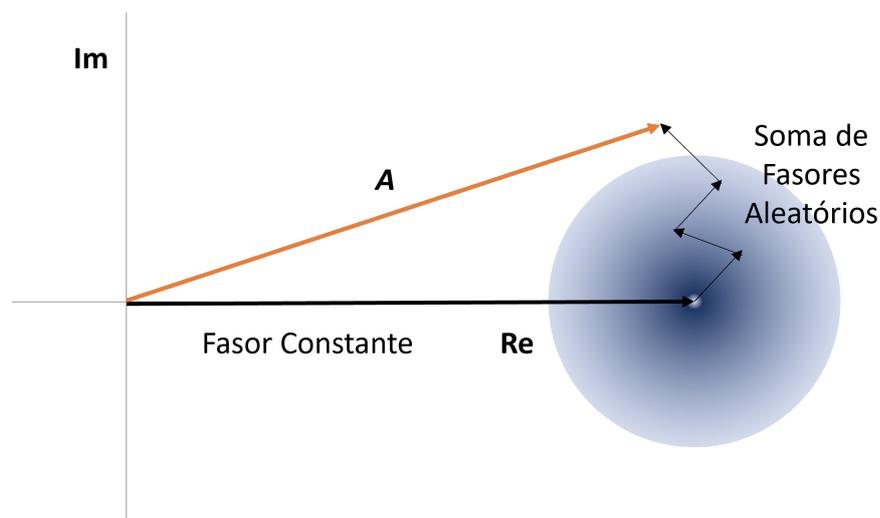
Estes resultados evidenciam que A e θ são variáveis aleatórias estatisticamente independentes.

4.2.2 Soma de Fasores Aleatórios com um Fator Constante

Considerando, agora, que o fasor resultante é a soma de um fasor conhecido (de amplitude A_0) com uma soma aleatória de fasores, podemos escolher, sem perda de generalidade, este fasor conhecido ao longo do eixo real, como mostra a figura 9. A partir daí, enquanto a parte imaginária do fasor resultante permanece como na equação (4.28) podemos escrever a parte real do fasor resultante como:

$$\mathcal{R} = A_0 + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N a_n \cos \phi_n. \quad (4.51)$$

Figura 9 – Representação geométrica da soma de um fasor conhecido com uma soma aleatória de fasores.



Fonte: Autor.

A presença do fasor resultante culmina na adição de uma média já conhecida à parte real do fasor resultante. Assim, ainda levando em conta um grande número de *random walks*, a

estatística das partes real e imaginária continua sendo assintoticamente gaussiana e a função densidade de probabilidade é dada por:

$$p_{\mathcal{R},\mathcal{I}}(\mathcal{R},\mathcal{I}) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{(\mathcal{R} - \mathcal{A}_0)^2 + \mathcal{I}^2}{2\sigma^2}\right). \quad (4.52)$$

Utilizando uma mudança de variáveis similar à utilizada para chegar à equação (4.48), temos, como resultado, a função densidade de probabilidade conjunta da amplitude e da fase, a saber:

$$p_{A,\theta}(A, \theta) = \frac{A}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{A^2 + A_0^2 - 2AA_0 \cos \theta}{2\sigma^2}\right), \text{ para } A \geq 0 \text{ e } (-\pi \leq \theta \leq \pi). \quad (4.53)$$

Seguindo como foi feito na seção anterior, o próximo passo é encontrar as estatísticas da amplitude e da fase separadamente:

$$\begin{aligned} p_A(A) &= \int_{-\pi}^{\pi} p_{A,\theta}(A, \theta) d\theta \\ &= \frac{A}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{A^2 + A_0^2}{2\sigma^2}\right) \int_{-\pi}^{\pi} \exp\left(\frac{AA_0 \cos \theta}{\sigma^2}\right) d\theta \\ &= \frac{A}{\sigma^2} \exp\left(-\frac{A^2 + A_0^2}{2\sigma^2}\right) I_0\left(\frac{AA_0}{\sigma^2}\right), \text{ para } A \geq 0, \end{aligned} \quad (4.54)$$

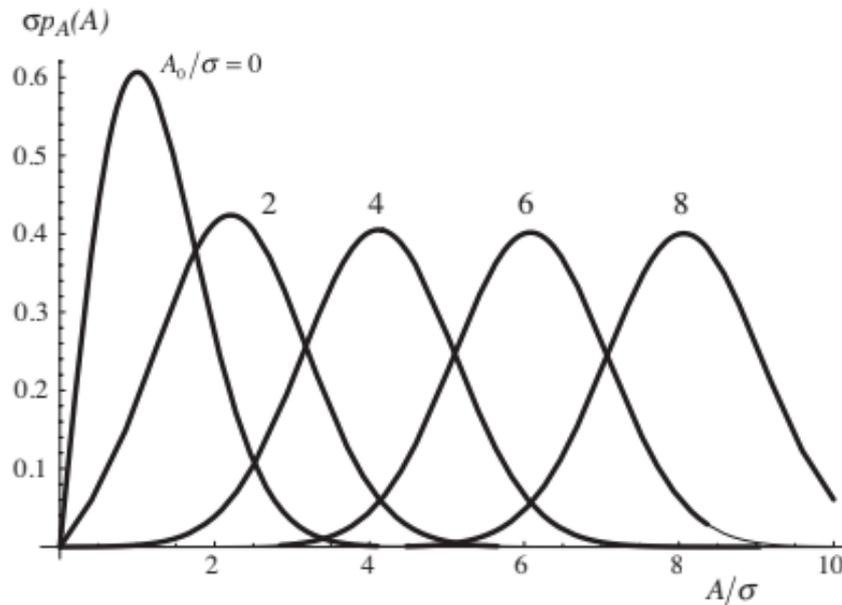
onde, para chegar a este resultado, recorreremos à identidade:

$$\int_{-\pi}^{\pi} e^{b \cos t} dt = 2\pi I_0(b), \quad (4.55)$$

em que I_0 é uma função de Bessel modificada de primeiro tipo e de ordem zero.

A igualdade dada na equação (4.54) é conhecida como a função densidade Rician. Para $A_0/\sigma = 0$, esta função densidade assume a forma da função densidade de Rayleigh. Para A_0/σ cada vez maior, ela se torna progressivamente mais simétrica, assemelhando-se à densidade Gaussiana, de forma que, para $A_0/\sigma \rightarrow \infty$, o resultado é assintoticamente Gaussiano. Na figura 10, podemos ver a função densidade Rician para vários valores de A_0/σ .

Figura 10 – Função Densidade Riciana para vários valores de A_0/σ .



Fonte: [83].

O q -ésimo momento de A é dado pela expressão:

$$\langle A^q \rangle = (2\sigma^2)^{\frac{q}{2}} \exp\left(-\frac{A_0^2}{2\sigma^2}\right) \Gamma\left(1 + \frac{q}{2}\right) {}_1F_1\left(1 + \frac{q}{2}, 1, \frac{A_0^2}{2\sigma^2}\right), \quad (4.56)$$

onde ${}_1F_1(\alpha, \beta, x)$ é a função hipergeométrica confluyente e Γ é a função gamma [83].

Agora, podemos tornar a atenção para a estatística da fase. Para tal, faz-se necessário resolvermos a integral abaixo:

$$p_\theta(\theta) = \frac{e^{-\frac{A_0^2}{2\sigma^2}}}{2\pi\sigma^2} \int_0^\infty A \exp\left[-\frac{A^2 - 2AA_0 \cos \theta}{2\sigma^2}\right] dA. \quad (4.57)$$

Recorrendo à técnica de completar quadrados [84], a equação acima pode ser reescrita como:

$$p_\theta(\theta) = \frac{e^{-\frac{A_0^2}{2\sigma^2}}}{2\pi\sigma^2} \exp\left(\frac{A_0^2 \cos^2 \theta}{2\sigma^2}\right) \int_0^\infty A \exp\left[-\left(\frac{A - A_0 \cos \theta}{\sqrt{2}\sigma}\right)^2\right] dA. \quad (4.58)$$

Fazendo a mudança de variáveis

$$\begin{aligned} u &= A - A_0 \cos \theta, \\ du &= dA, \end{aligned} \quad (4.59)$$

pode-se reescrever a integral da expressão 4.58:

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty A \exp \left[- \left(\frac{A - A_0 \cos \theta}{\sqrt{2}\sigma} \right)^2 \right] dA &= \int_0^\infty (u + A_0 \cos \theta) \exp \left[- \left(\frac{u}{\sqrt{2}\sigma} \right)^2 \right] du \\
&= \int_0^\infty u \exp \left[- \left(\frac{u}{\sqrt{2}\sigma} \right)^2 \right] du + \int_0^\infty A_0 \cos \theta \exp \left[- \left(\frac{u}{\sqrt{2}\sigma} \right)^2 \right] du.
\end{aligned} \tag{4.60}$$

Para continuar a resolução, podem-se usar as seguintes identidades:

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-\left(\frac{x}{a}\right)^2} dx = \sqrt{\pi} \frac{(2n)!}{n!} \left(\frac{a}{2}\right)^{2n+1}, \tag{4.61}$$

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-\left(\frac{x}{a}\right)^2} dx = \frac{n!}{2} a^{2n+1}. \tag{4.62}$$

Com as equações (4.61) e (4.62) em mãos, obtemos:

$$\int_0^\infty A \exp \left[- \left(\frac{A - A_0 \cos \theta}{\sqrt{2}\sigma} \right)^2 \right] dA = \sigma^2 + A_0 \cos \theta \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sigma. \tag{4.63}$$

Substituindo o resultado da equação (4.63) na expressão (4.58), é possível encontrar uma expressão para $p_\theta(\theta)$:

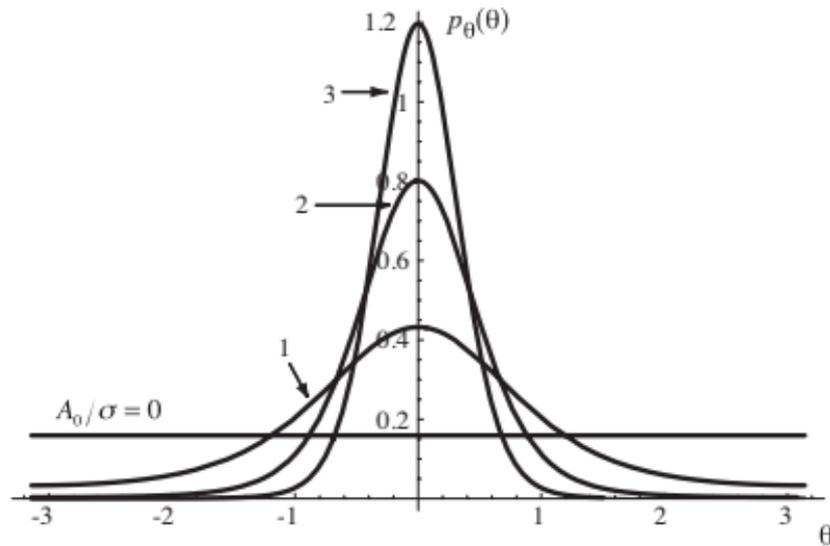
$$\begin{aligned}
p_\theta(\theta) &= \frac{e^{-\frac{A_0^2}{2\sigma^2}}}{2\pi\sigma^2} \exp \left(\frac{A_0^2 \cos^2 \theta}{2\sigma^2} \right) \left(\sigma^2 + A_0 \cos \theta \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sigma \right) \\
&= \frac{e^{-\frac{A_0^2}{2\sigma^2}}}{2\pi} \exp \left(\frac{A_0^2 - A_0^2 \sin^2 \theta}{2\sigma^2} \right) \left(1 + \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{A_0}{\sigma} \cos \theta \right) \\
&= \frac{1}{2\pi} \exp \left(-\frac{A_0^2 \sin^2 \theta}{2\sigma^2} \right) \left(1 + \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{A_0}{\sigma} \cos \theta \right), \text{ para } (-\pi \leq \theta \leq \pi).
\end{aligned} \tag{4.64}$$

O resultado acima mostra que, para $A_0/\sigma = 0$, a fase é uniformemente distribuída. Já quando A_0/σ cresce, a distribuição de fase se organiza ao redor do fasor constante, ou seja, $\theta \ll 1$. Desta forma, quando $A_0/\sigma \rightarrow \infty$, $p_\theta(\theta)$ se aproxima da função de distribuição gaussiana, como se pode ver na equação a seguir:

$$p_\theta(\theta) \approx \frac{A_0}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{\theta^2}{2(\sigma/A_0)^2} \right], \tag{4.65}$$

com média zero e desvio padrão igual a σ/A_0 . Na figura 11, é possível visualizar a função densidade de probabilidade da fase θ para alguns valores de A_0/σ .

Figura 11 – Função densidade de probabilidade da fase θ para alguns valores de A_0/σ .



Fonte: [83].

Assim, entendendo melhor alguns processos de soma de fasores aleatórios, podemos nos debruçar sobre a estatística de primeira ordem do *speckle* óptico.

4.3 PROPRIEDADES ESTATÍSTICAS DE PRIMEIRA ORDEM DO *SPECKLE* ÓPTICO

Agora, pode-se voltar o foco para a estatística de primeira ordem do *speckle* óptico, ou seja, a estatística da intensidade em um determinado ponto P no espaço e no tempo. O que diferencia o *speckle* é o fato de que, normalmente, só é possível medir a intensidade do campo de onda, visto que determinar a amplitude complexa é frequentemente um problema complicado em frequências ópticas, visto que os detectores no regime de comprimento de onda óptica respondem à potência incidente, em vez da amplitude e fase do campo eletromagnético. Para esta seção, é necessário continuar assumindo como válidas e cumpridas as proposições adotadas na seção 4.2.

4.3.1 Definição de Intensidade

Para que seja possível entender o conceito de intensidade, deve-se começar pela definição do vetor de Poynting $\vec{\mathcal{P}}$ de uma onda eletromagnética:

$$\vec{\mathcal{P}} = \vec{\mathcal{E}} \times \vec{\mathcal{H}}, \quad (4.66)$$

no qual $\vec{\mathcal{E}}$ é o vetor campo elétrico e $\vec{\mathcal{H}}$ o vetor campo magnético, ambos variantes no tempo. A média temporal da intensidade é proporcional à média temporal, com $t \rightarrow \infty$, do vetor de Poynting, ou seja:

$$I \propto |\langle \vec{\mathcal{P}} \rangle|. \quad (4.67)$$

Para o caso de uma onda eletromagnética plana, monocromática e localmente transversal, em um meio isotrópico, os vetores $\vec{\mathcal{E}}$ e $\vec{\mathcal{H}}$ podem ser escritos como:

$$\begin{aligned} \vec{\mathcal{E}} &= \text{Re}\{\vec{E}_0 \exp[-j(2\pi\nu t - \vec{k} \cdot \vec{r})]\}, \\ \vec{\mathcal{H}} &= \text{Re}\{\vec{H}_0 \exp[-j(2\pi\nu t - \vec{k} \cdot \vec{r})]\}, \end{aligned} \quad (4.68)$$

nas quais:

- ν é a frequência óptica;
- \vec{k} é o vetor de onda, de comprimento $2\pi/\lambda$, com direção ortogonal aos vetores $\vec{\mathcal{E}}$ e $\vec{\mathcal{H}}$;
- \vec{E}_0 e \vec{H}_0 são os vetores amplitude complexa dos campos elétrico e magnético, respectivamente;
- \vec{r} é o vetor posição no espaço tridimensional.

Desta forma, levando em conta o fato de que $\vec{H}_0 = \vec{E}_0/2\eta$, onde η é a impedância característica do meio, agora é possível escrever a magnitude da média temporal da equação (4.67) como:

$$|\langle \vec{\mathcal{P}} \rangle| = \frac{\vec{E}_0 \cdot \vec{E}_0^*}{2\eta}. \quad (4.69)$$

Partindo da equação (4.69), podemos, a menos de uma constante, definir uma representação para a média temporal da intensidade:

$$I = |E_{0x}|^2 + |E_{0y}|^2 + |E_{0z}|^2, \quad (4.70)$$

onde E_{0x} , E_{0y} e E_{0z} são as três componentes cartesianas do vetor complexo \vec{E}_0 [83].

No caso de ondas paraxiais (onde os vetores locais \vec{k} sempre terão ângulos muito pequenos em relação ao eixo z), o termo E_{0z} pode ser desprezado, ao passo que a intensidade I pode ser escrita como:

$$I = \begin{cases} |\mathbf{A}_x|^2 + |\mathbf{A}_y|^2 & , \text{ para uma onda não polarizada, parcialmente polarizada ou} \\ & \text{circularmente polarizada} \\ |\mathbf{A}|^2 & , \text{ para uma onda linearmente polarizada,} \end{cases} \quad (4.71)$$

na qual A é uma grandeza escalar e, no caso de uma onda linearmente polarizada, corresponde à amplitude complexa do campo ao longo da direção de polarização.

Se a onda tem largura de banda $\Delta\nu$ estreita, mas não nula (i.e., $\Delta\nu \ll \nu_0$, onde ν_0 é a frequência central), as amplitudes fasoriais A_x e A_y são funções do tempo, com variações da ordem de $1/\Delta\nu$, de modo que a intensidade instantânea pode ser escrita como:

$$I(t) = \begin{cases} |\mathbf{A}_x(t)|^2 + |\mathbf{A}_y(t)|^2 & , \text{ para uma onda não polarizada, parcialmente polarizada ou} \\ & \text{circularmente polarizada} \\ |\mathbf{A}(t)|^2 & , \text{ para uma onda linearmente polarizada.} \end{cases} \quad (4.72)$$

4.3.2 Estatística de Primeira Ordem da Intensidade e da Fase

Tendo posto que definiu-se a intensidade, agora podemos focar na tentativa de tornar explícita uma função densidade de probabilidade para a variável aleatória I . Para tal, será considerada uma transformação monotônica $\nu = f(u)$, que denota a relação entre duas variáveis aleatórias, ν e u . De [88], tem-se a seguinte transformação:

$$p_\nu(\nu) = p_u(f^{-1}(\nu)) \left| \frac{du}{d\nu} \right|. \quad (4.73)$$

Para o caso em questão, $\nu = I$ e $u = |A| = A$, levando a:

$$I = f(A) = A^2, \quad (4.74)$$

de maneira que, como $p_A(A)$ é conhecida, $p_I(I)$ pode ser determinada. Utilizando $f^{-1}(I) = \sqrt{I} = A$:

$$p_I(I) = p_A(\sqrt{I}) \left| \frac{dA}{dI} \right| = \frac{1}{2\sqrt{I}} p_A(\sqrt{I}). \quad (4.75)$$

Tendo em mãos a equação acima, é possível escrevermos a função densidade de probabilidade para a intensidade sempre que a função densidade de probabilidade da amplitude for conhecida.

4.3.2.1 Número Grande de Fasores Aleatórios

Neste cenário, recorrendo à equação (4.48), a expressão (4.75) pode ser reescrita como:

$$p_I(I) = \frac{1}{2\sigma^2} \exp\left(-\frac{I}{2\sigma^2}\right), \text{ para } I \geq 0. \quad (4.76)$$

O q-ésimo momento da intensidade, neste caso, é dado por:

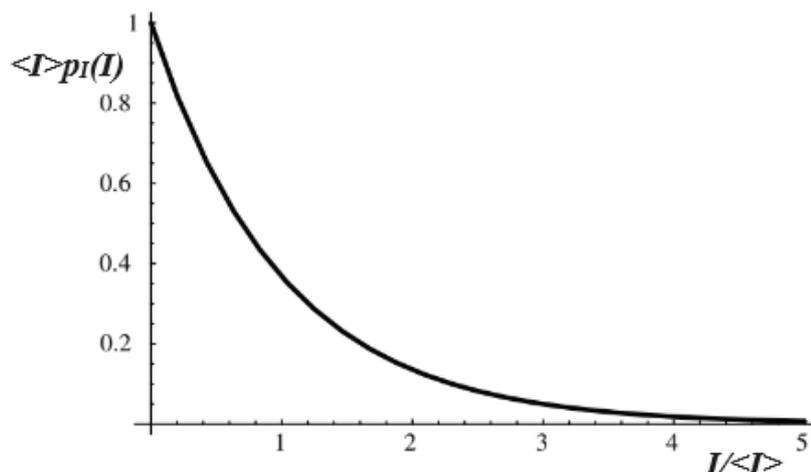
$$\langle I^q \rangle = \int_0^\infty I^q p_I(I) dI = (2\sigma^2)^q q!. \quad (4.77)$$

Em particular, o primeiro momento resulta em $\langle I \rangle = 2\sigma^2$, tal que é possível reescrever a equação (4.76):

$$p_I(I) = \frac{1}{\langle I \rangle} \exp\left(-\frac{I}{\langle I \rangle}\right), \quad (4.78)$$

que é a função densidade exponencial negativa, com gráfico como na figura 12.

Figura 12 – Função densidade exponencial negativa.



Fonte: Adaptada de [83].

Padrões de *speckle* com este tipo de distribuição de intensidade são normalmente chamados de completamente desenvolvidos [83]. Os dois primeiros momentos, a variância e o desvio padrão são, respectivamente:

$$\begin{aligned}
\langle I \rangle &= 2\sigma^2, \\
\langle I^2 \rangle &= 2\langle I \rangle^2, \\
\sigma_I &= \langle I \rangle, \\
\sigma_I^2 &= \langle I \rangle^2.
\end{aligned}
\tag{4.79}$$

Uma quantidade importante no estudo de *speckle* é o contraste C :

$$C = \frac{\sigma_I}{\langle I \rangle} = \frac{\langle I \rangle}{\langle I \rangle} = 1. \tag{4.80}$$

O contraste é, portanto, uma medida do quão forte é a flutuação da intensidade do padrão de *speckle* em relação à média da intensidade. Cabe, então, notar que as flutuações de intensidade em padrões de *speckle* são bastante grandes (iguais à intensidade média). Tal observação é particularmente importante para este trabalho, pois processos ópticos não lineares dependem fortemente das variações de intensidade no meio.

Para certas aplicações, é importante que se saiba a probabilidade de que a intensidade exceda um certo limiar (*threshold*) I_t . Essa quantidade pode ser calculada através da equação abaixo:

$$\begin{aligned}
P(I \geq I_t) &= \int_{I_t}^{\infty} p_I(I) dI \\
&= \int_{I_t}^{\infty} \frac{1}{\langle I \rangle} \exp\left(-\frac{I}{\langle I \rangle}\right) \\
&= \exp\left(-\frac{I_t}{\langle I \rangle}\right).
\end{aligned}
\tag{4.81}$$

Assim, a partir da equação (4.81), podemos afirmar que a probabilidade de a intensidade I exceder certo limite I_t decai exponencialmente com $I_t/\langle I \rangle$.

4.3.2.2 Soma de um fasor constante com uma soma aleatória de fasores

Agora, aproveitando a discussão da seção 4.2.2, define-se o fasor resultante \mathbf{A} como:

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 + \mathbf{A}_n = A_0 + A_n e^{j\theta_n}, \tag{4.82}$$

onde \mathbf{A}_0 e \mathbf{A}_n são, respectivamente, o fasor conhecido e a soma de fasores aleatórios. Como o fasor conhecido pode ter fase nula, pode-se escrever $\mathbf{A}_0 = A_0$ e \mathbf{A}_n é assumido obedecendo a estatística gaussiana circular, com amplitude A_n e fase θ_n .

Assumindo a equação (4.71) para uma onda linearmente polarizada e substituindo a expressão (4.82), obtemos o resultado:

$$I = A_0^2 + A_n^2 + 2A_0A_n \cos \theta_n. \quad (4.83)$$

O primeiro termo é referente à intensidade do fasor conhecido, o segundo à intensidade da soma de fasores aleatórios e o terceiro, à interferência entre esses dois fasores. Embora seja fácil perceber que a média do termo de interferência é zero, devido à distribuição uniforme de θ_n , ele é de suma importância na distribuição estatística da intensidade resultante [83].

Utilizando as expressões (4.54) e (4.75), obtém-se a seguinte função densidade de probabilidade:

$$p_I(I) = \frac{1}{2\sigma^2} \exp\left(-\frac{I + A_0^2}{2\sigma^2}\right) I_0\left(\frac{\sqrt{I}A_0}{\sigma^2}\right), \text{ para } I \geq 0. \quad (4.84)$$

Para reescrevermos esta equação, faz-se necessário definir alguns parâmetros:

- $\langle I_n \rangle = \langle A_n^2 \rangle = 2\sigma^2$ é a média da intensidade da soma aleatória de fasores;
- $I_0 = A_0^2$ representa a intensidade do fasor conhecido;
- $r = I_0/\langle I_n \rangle$ é a chamada "razão do feixe".

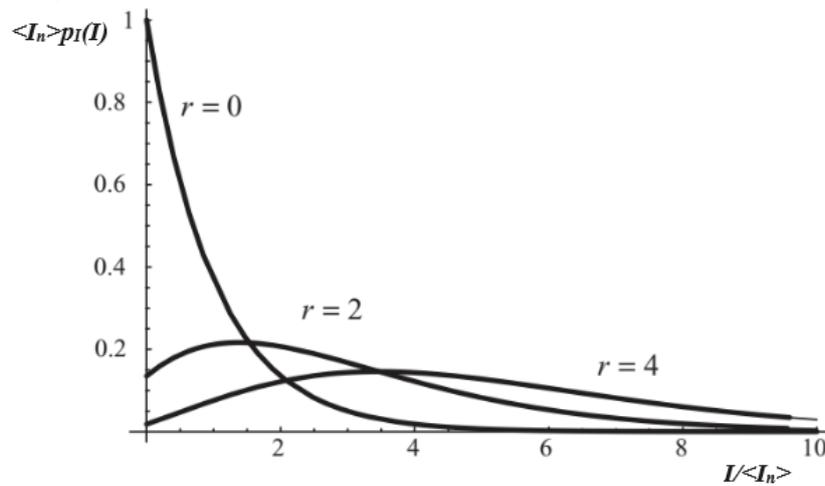
De tal modo que:

$$\begin{aligned} p_I(I) &= \frac{1}{\langle I_n \rangle} \exp\left(-\frac{I + I_0}{\langle I_n \rangle}\right) I_0 \left(2\sqrt{\frac{I I_0}{\langle I_n \rangle}}\right) \\ &= \frac{1}{\langle I_n \rangle} \exp\left[-\left(\frac{I}{\langle I_n \rangle} + r\right)\right] I_0 \left(2\sqrt{\frac{I}{\langle I_n \rangle}} r\right), \text{ para } I \geq 0. \end{aligned} \quad (4.85)$$

Essa é a chamada função densidade de probabilidade Rician modificada. A figura 13 apresenta um esboço para esta função como função de $I/\langle I_n \rangle$ para alguns valores de r . Para $r = 0$, essa distribuição se reduz à função exponencial negativa, como esperado quando o fasor constante desaparece.

É notório no gráfico da figura 13 que, para valores de $r > 1$, o centro da distribuição é aproximadamente localizado em $I/\langle I_n \rangle = r$. No entanto, as distribuições não se agrupam tão fortemente em torno desse centro em comparação com as distribuições de amplitude. Esse comportamento é atribuído à interferência do fasor constante mais forte com a soma fasorial aleatória mais fraca, resultando na dispersão significativa das distribuições.

Figura 13 – Função densidade Riciana modificada como função de $I/\langle I_n \rangle$ para alguns valores de r .



Fonte: Adaptada de [83].

A expressão para o q -ésimo momento da distribuição é descrita como:

$$\langle I^q \rangle = \int_0^{\infty} I^q p_I(I) dI = \langle I_n \rangle^q e^{-r} q! {}_1F_1(q+1, 1, r), \quad (4.86)$$

na qual ${}_1F_1$ é uma função hipergeométrica confluyente.

Os dois primeiros momentos e o desvio padrão são dados por:

$$\begin{aligned} \langle I \rangle &= (1+r)\langle I_n \rangle; \\ \langle I^2 \rangle &= (2+4r+r^2)\langle I_n^2 \rangle; \\ \sigma_I &= \langle I_n \rangle \sqrt{1+2r}. \end{aligned} \quad (4.87)$$

Na figura 14, podemos observar o gráfico de $\langle I^q \rangle / \langle I \rangle^q$ vs r para alguns valores de q .

Destes resultados, pode-se obter o resultado para o contraste:

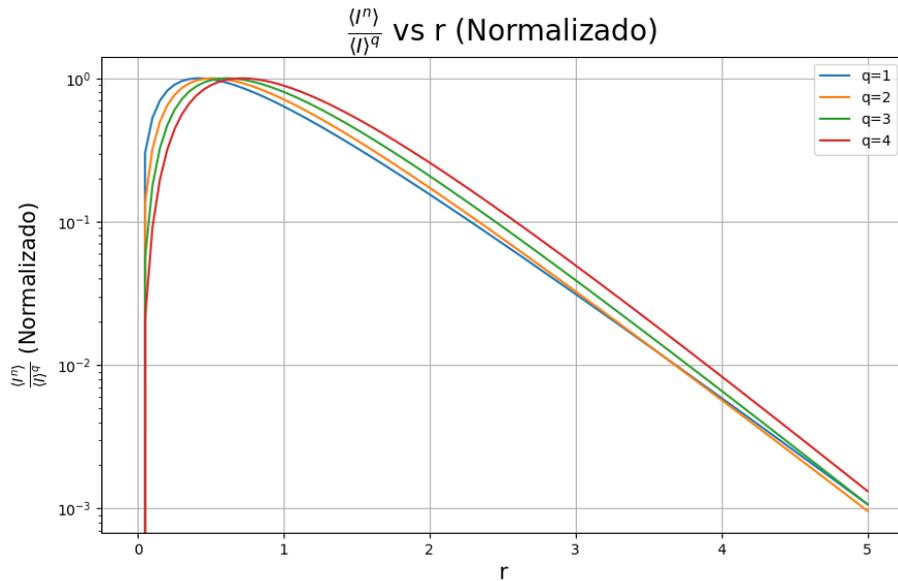
$$C = \frac{\sigma_I}{\langle I \rangle} = \frac{\sqrt{1+2r}}{1+r}. \quad (4.88)$$

Considerando-se uma certa intensidade de limiar I_t , a probabilidade condicional pode ser escrita como:

$$P(I \geq I_t) = \int_{I_t}^{\infty} \frac{1}{\langle I_n \rangle} \exp \left[- \left(\frac{I}{\langle I_n \rangle} + r \right) \right] I_0 \left(2 \sqrt{\frac{I}{\langle I_n \rangle} r} \right) dI. \quad (4.89)$$

Realizando a troca de variáveis $x = \sqrt{2y}$ e considerando $\beta = I_t / \langle I_n \rangle$:

Figura 14 – Gráfico $\langle I^q \rangle / \langle I \rangle^q$ vs r para $q = 1, 2, 3, 4$, onde $\langle I^q \rangle$ são os momentos da distribuição Riciana Modificada.

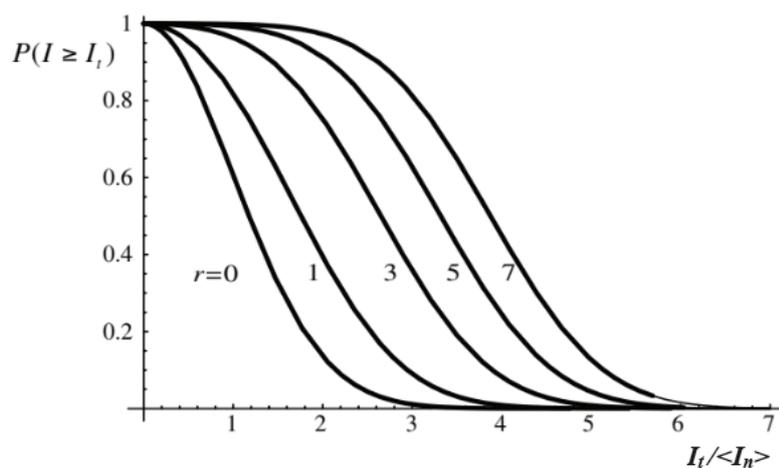


Fonte: Autor.

$$P(I \geq I_t) = e^{-r} \int_{\sqrt{2\beta}}^{\infty} x \exp\left(-\frac{1}{2}x^2\right) I_0(\sqrt{2rx}) dx. \quad (4.90)$$

A figura 15 mostra os gráficos de $P(I \geq I_t)$ vs $I_t / \langle I_n \rangle$ para certos valores da razão do feixe r .

Figura 15 – Probabilidade da intensidade I exceder um limite I_t vs o limiar normalizado $I_t / \langle I_n \rangle$ para vários valores de r .



Fonte: Adaptada de [83].

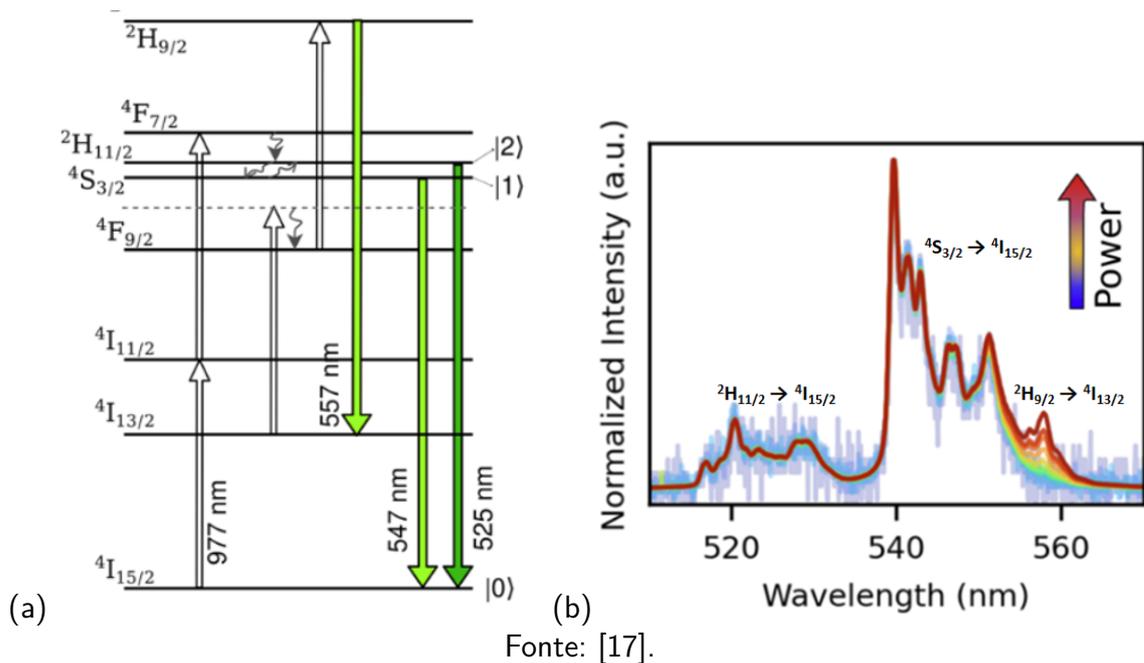
Entender como se comporta a estatística da luz é de suma importância, dado o fato de que certo grau de aleatoriedade na frente de onda pode afetar significativamente em medidas de termometria que são de interesse neste trabalho. Então, a partir de agora, é possível prosseguir

para a apresentação do experimento e dos dados experimentais obtidos, bem como realizar uma discussão bem fundamentada acerca das possíveis interferências causadas nas medidas de temperatura devidas à aleatoriedade da luz de excitação.

5 TERMOMETRIA POR LUMINESCÊNCIA UTILIZANDO LUZ PARCIALMENTE COERENTE

Sistemas luminescentes que apresentam processos multifotônicos são objetos de grande interesse para aplicações nas mais diversas áreas [18]. Todavia, havendo sobreposição espectral entre bandas de emissão, principalmente ligadas à processos multifotônicos de diferentes ordens, a análise pode ser severamente comprometida. Isso ocorre, por exemplo, para termometria luminescente, levando a erros consideráveis nas medidas de temperatura. No caso do $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, esta questão pode ser visualizada entre as bandas $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (centrada em 547 nm) e $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (centrada em 557 nm), referentes à luminescência gerada a partir de processos de absorção de dois e três fótons, respectivamente, como discutido em [17, 18].

Figura 16 – (a) Diagrama de níveis de energia do Er^{3+} mostrando processos de conversão ascendente de interesse neste trabalho. Em (b), podemos ver um espectro normalizado com a indicação das respectivas emissões de interesse.



Fonte: [17].

Nas medidas de *Luminescence Intensity Ratio* (LIR), desconsiderar os efeitos das contribuições da banda de três fótons nas bandas detectadas pode acarretar problemas sérios na interpretação dos resultados experimentais [17]. Enquanto a banda de dois fótons é dependente da temperatura, a banda de três fótons independe da mesma, possuindo uma dependência diferente com a potência de excitação por corresponder a uma rota de excitação distinta dos níveis termicamente acoplados.

Neste contexto, cabe comentar observações relatadas em Oliveira et al. [1] e Vieira et al. [89]. Em tais trabalhos, foi considerado como padrões de luz espacialmente incoerentes podem afetar as propriedades de *lasers* aleatórios (*random lasers* - RL's). Em particular, foi observado que a perda de coerência espacial reduz o limiar de potência para a emissão do RL. As propriedades de um laser na região de limiar são determinadas por processos não lineares, de forma que pode-se considerar o que ocorre nos termômetros luminescentes por analogia. As diferentes rotas de excitação do Er^{3+} , seja para os estados termicamente acoplados ou para estados mais energéticos, é não linear. Portanto, é razoável supor que a luminescência devida a diferentes rotas de excitação pode ser afetada pela coerência espacial da luz de forma semelhante à descrita em [1] e [89]. Pode-se pensar inicialmente que tal comparação não é relevante pois a excitação tipicamente é realizada por lasers com frentes de onda muito bem definidas. Porém, em termos experimentais, a coerência espacial da luz pode ser profundamente modificada a partir da propagação de luz em materiais com flutuações no índice de refração, tais como materiais biológicos. Portanto, compreender os efeitos de feixes com coerência espacial parcial sobre a luminescência é bastante relevante para evitar possíveis artefatos experimentais.

Em termos experimentais, uma forma controlada de gerar padrões de luz parcialmente coerente consiste em usar filtros difusores. Os difusores geram padrões de *speckle*, podendo gerar *hotspots* de alta intensidade. De acordo com [89], aumentar o grau de aleatoriedade introduzido pelo difusor implica diretamente em bombear, com maior intensidade, pequenos volumes de excitação. Tais filtros auxiliam, portanto, no controle da coerência espacial e na investigação de como as propriedades estatísticas das variações espaciais da intensidade afetam nos processos não lineares de interesse. Mais especificamente, uma vez que os processos associados à excitação dos íons de terras raras frequentemente envolvem absorção multifotônica, a presença de tais *hotspots* deve influenciar a resposta de aplicações, como termometria por luminescência.

Neste capítulo analisaremos os efeitos da coerência espacial parcial do feixe de bombeamento em medidas de termometria por luminescência. Para tal, foi utilizado um colóide contendo nanopartículas de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, um laser CW emitindo em 977 nm e filtros difusores para variar a coerência espacial de forma controlada. Mais detalhes são discutidos adiante no texto. A estrutura deste capítulo consiste em inicialmente descrever o aparato experimental e a metodologia utilizada para obter feixes com variados níveis de coerência espacial. Posteriormente, são discutidas as caracterizações resultantes das propriedades da luminescência sob diversos cenários experimentais e então é realizada uma discussão dos resultados.

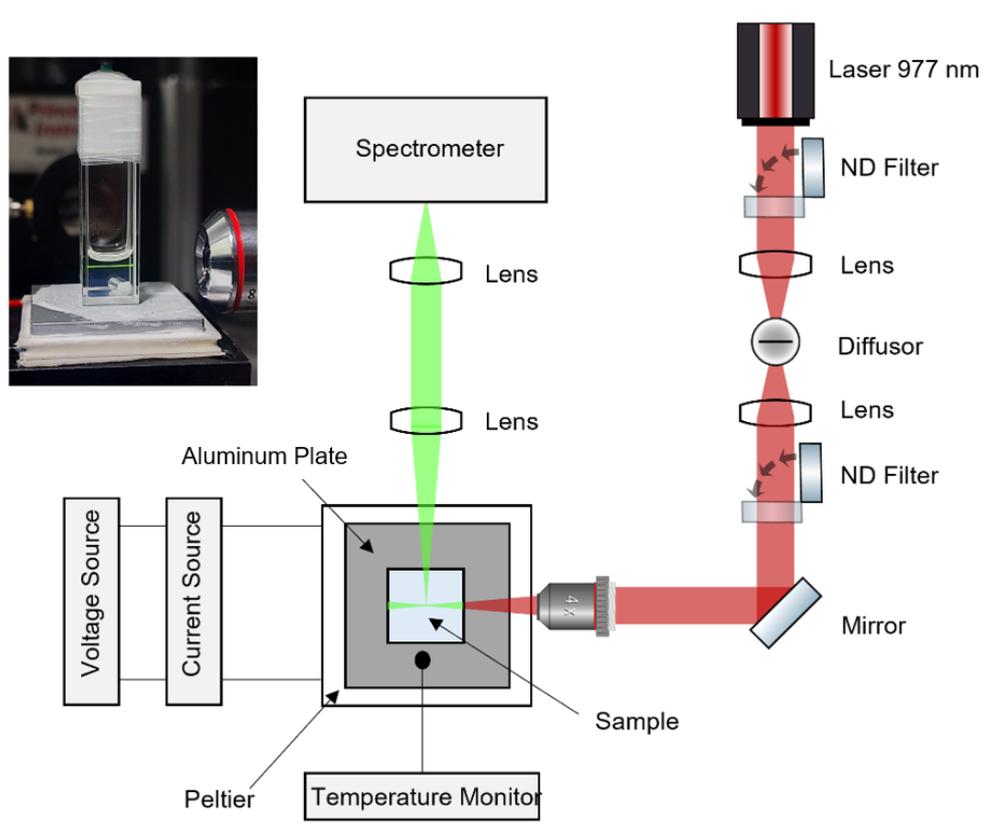
5.1 APARATO EXPERIMENTAL

A montagem experimental pode ser visualizada na Figura 17. Para a excitação da amostra é utilizado um laser CW em aproximadamente 977 nm (Gooch & Housego, part. n° AC1409-0700-0976-SM, mo n° 00405045). Filtros de densidade neutra (Filtro ND) são colocados ao longo do feixe para controlar a potência do feixe que incide sobre a amostra utilizando montagens tipo flip. Um telescópio de magnificação 1 é inserido ao longo do caminho do feixe para que os filtros difusores possam modificar a frente de onda da luz. Uma vez que o ângulo de divergência da luz é modificado por estes filtros, é útil que os mesmos fiquem perto da região focal do telescópio para que não haja grandes perdas por espalhamento. Os difusores que utilizamos são caracterizados por variações de fase aleatórias para uma dada escala específica de separação transversal. Quanto menor essa escala, maior o chamado ângulo do difusor, que será utilizado mais adiante para especificar tais filtros. Para que a estatística de flutuações de intensidade seja adequadamente impressa sobre a frente de onda, é importante que a largura do feixe contenha várias destas variações aleatórias de fase. Desta forma, o difusor é colocado mais afastado do foco conforme menor seja o ângulo característico do difusor. Após o telescópio, utilizamos um arranjo de filtro ND novamente para selecionar adequadamente a potência incidente. Finalmente, o feixe é focalizado na amostra utilizando uma lente objetiva com abertura numérica 0.1 (Olympus PLN 4x, modelo n° 1-U2B222). A amostra, ilustrada na foto destacada, consiste em uma cubeta de 10 mm de lado com faces polidas. A cubeta é posicionada sobre uma placa de alumínio que serve como reservatório térmico e para homogeneizar a temperatura. Um peltier é utilizado para manter a temperatura da amostra estável, conforme monitorado por um termômetro digital. Uma vez excitada a amostra, a luminescência é coletada por uma lente e então focalizada na frente de um espectrômetro.

Em relação aos difusores utilizados, são quatro: 0.5°, 1.0°, 5.0° e 10.0° (Newport, 0,76 mm de espessura, 25,4 mm de diâmetro, feitos de policarbonato, com possibilidade de uso na faixa de comprimento de onda entre 365 - 1600 nm). A partir daqui, esses difusores serão citados como *Light Shaping Diffusers* (LSD). A coerência espacial é tão menor quanto maior for o ângulo de difusividade do difusor. Assim, enquanto o feixe de ondas planas tipo gaussiano apresenta a maior coerência espacial, o feixe passando LSD 10.0° apresenta a menor.

Para os experimentos realizados nesta dissertação, o material foi fornecido pelo grupo do professor Sidney J. L. Ribeiro (UNESP, Araraquara-SP). O método de injeção a quente, utilizado na síntese dos microcristais de tetrafluoreto de sódio e ítrio (NaYF_4) codopados com

Figura 17 – Esquema do aparato experimental.



Fonte: Autor.

íons trivalentes de itérbio (Yb^{3+}) e érbio (Er^{3+}) no estado trivalente, permite que se controle precisamente a distribuição dos tamanhos dos cristais [90]. Este composto já foi utilizado anteriormente pelo nosso grupo em alguns trabalhos [16–18, 20] e mais informações acerca da síntese e caracterização podem ser encontradas nestas referências.

Utilizamos, para este estudo, 300 μl do colóide original de NaYF_4 , (concentração de 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ em tolueno), diluídos em 500 μl de tolueno a 99,5%, colocados em uma cubeta de 10 mm com faces planas, polidas e transparentes. Dentro do recipiente também foi inserida uma barra magnética, de forma a podermos agitar a amostra e, assim, otimizarmos o número de contagens.

5.2 CARACTERIZAÇÕES DO FEIXE E DO APARATO EXPERIMENTAL

Para a análise das áreas dos feixes, caracterizamos o feixe na ausência de difusores, e então com os LSD 0.5°, 1.0°, 5.0° e 10.0°, para aferirmos o diâmetro de cada feixe no seu foco. Para tal, posicionamos, nas imediações do foco onde a amostra deve ser posteriormente inserida, uma câmera THORLABS (DCC1545M - CMOS, 1280x1024, monocromática) para

capturarmos as imagens.

Uma primeira caracterização do feixe consiste em determinar a área transversal do feixe na região focal com os diversos difusores e sem difusor algum. Para tal, obtivemos uma imagem de *background* do sensor da câmera, sem qualquer feixe de excitação presente. Posteriormente, capturamos uma única imagem do feixe sem difusor. Nas configurações em que o difusor foi utilizado, foram tomadas, para cada um deles, 90 imagens, correspondendo a distintos padrões de *speckle* obtidos após rotacionar os difusores no plano transversal ao da propagação da luz. Desta forma, é possível se obter um *ensemble* do padrão desses feixes. Por fim, analisando as imagens, após remover o *background*, foi possível estimar a área de cada feixe, a saber:

Tabela 3 – Feixes e suas respectivas áreas.

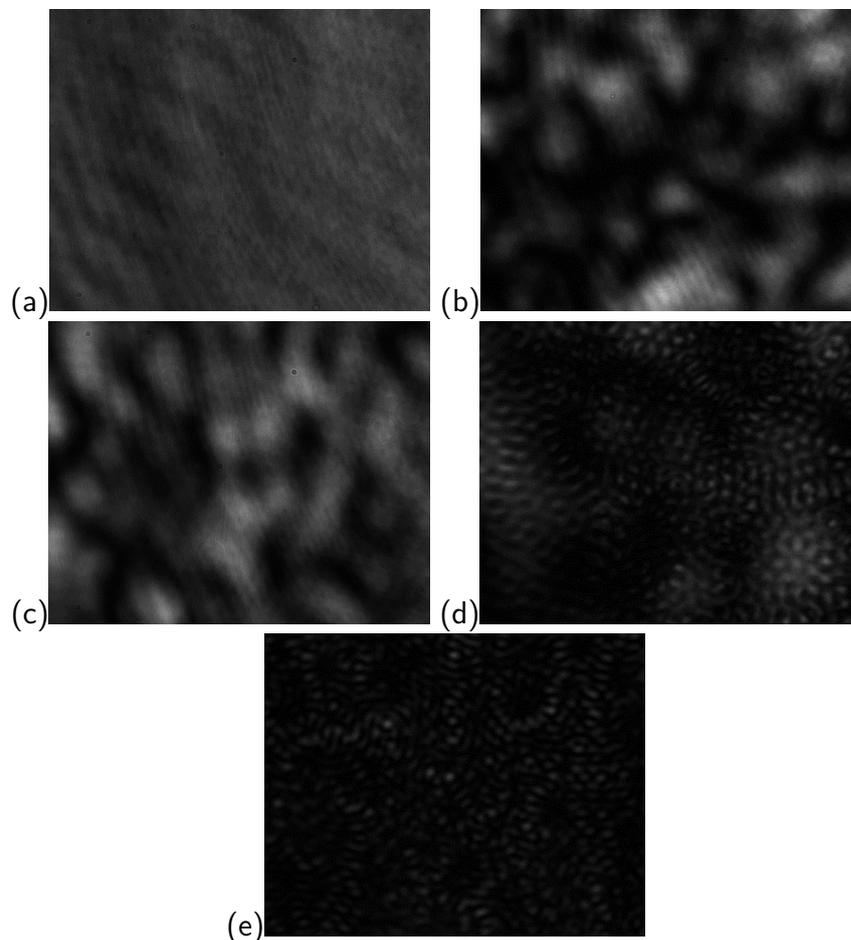
Feixe	Área (cm²)
Feixe Gaussiano	2.51×10^{-5}
LSD 0.5°	6.48×10^{-4}
LSD 1.0°	9.68×10^{-4}
LSD 5.0°	3.81×10^{-4}
LSD 10.0°	6.81×10^{-4}

Fonte: Autor.

Um passo adicional consiste em caracterizar os padrões de *speckle* já bem formados para determinar a estatística das flutuações locais da intensidade. Para tal, posicionamos os difusores nas imediações da região focal do telescópio no aparato demonstrado na figura 17. Já a câmera foi posicionada após o foco da objetiva, em uma região onde o feixe ilumina toda a região sensível da câmera. Alguns exemplos dos padrões obtidos podem ser observados na figura 18. Então, para entendermos como se dá a distribuição das probabilidades $P(I)$ de encontrar um dado valor de intensidade I numa dada porção espacial de cada tipo de feixe, plotamos os histogramas $P(I)$ vs $I/\langle I \rangle$ na figura 19(b). Cabe ressaltar que os difusores LSD 0,5° LSD 1,0° foram posicionados ligeiramente antes do foco do telescópio, enquanto os difusores de 5,0° e 10,0° foram colocados exatamente no foco do mesmo. Salientamos a semelhança entre as figuras 19(a), obtida com difusores similares no trabalho [1], e (b), obtida no presente trabalho. Na figura 19(b), podemos ver que para o feixe Gaussiano (aproximadamente uma onda plana), temos um máximo de probabilidade de encontrar no feixe uma intensidade média $I/\langle I \rangle = 1$. Esta probabilidade diminui conforme as variações de intensidade são grandes em

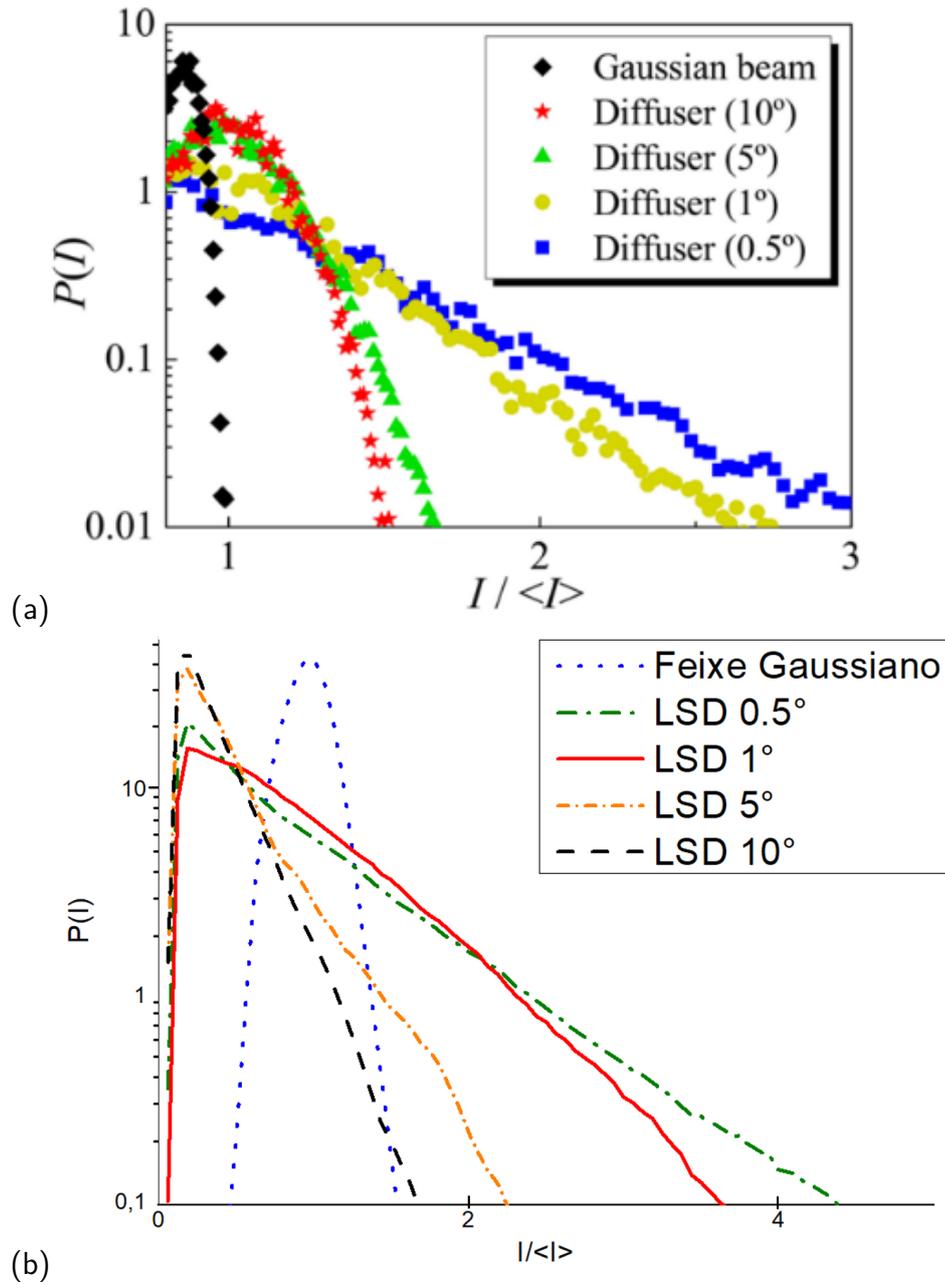
relação à média, indicando que uma partícula sobre o feixe essencialmente percebe um valor específico de intensidade, $\langle I \rangle$. Para LSD $0,5^\circ$ e LSD $1,0^\circ$, pode-se ver que há uma distribuição de probabilidades com cauda mais larga para intensidades maiores. Mesmo que sejam menos prováveis de ocorrer, essas flutuações maiores na intensidade podem afetar significativamente processos não lineares como a excitação dos íons na amostra. Mais especificamente, esperam-se observar *hotspots* de alta intensidade. Por exemplo, observando os padrões apresentados na figura 18 (b) e (c), pode-se ver que estes difusores apresentam regiões transversais extensas com flutuações locais de intensidade. Recordando a Eq. 4.87, tem-se que para dois processos não lineares tipo lei de potência I^q e I^p , os sinais médios observados, $\langle I^q \rangle$ e $\langle I^p \rangle$, serão modificados para diferentes distribuições $P(I)$. Em particular, caso se tenha a superposição de um dado conjunto de emissões, como é o caso das transições ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, as contribuições relativas de cada uma destas transições também devem ser modificadas conforme a estatística para $P(I)$.

Figura 18 – Imagens dos feixes obtidas para traçarmos os perfis histográficos de intensidades. Em (a), temos o feixe gaussiano tipo onda plana, e em (b)-(e) os feixes transmitidos pelos difusores LSD $0,5^\circ$, LSD $1,0^\circ$, LSD $5,0^\circ$ e LSD $10,0^\circ$, respectivamente.



Fonte: Autor.

Figura 19 – Perfil histográfico de intensidade dos feixes utilizados. Em (a), temos o perfil apresentado em [1], utilizado como parâmetro para encontrar a melhor configuração experimental. Em (b), o perfil encontrado após ajuste da montagem experimental.



Fonte: (a) Adaptada de [1]. (b) Autor.

Pudemos aferir que, para o feixe gaussiano tipo onda plana, independente da ordem do processo que esteja ocorrendo, a intensidade média define muito bem o que está acontecendo, como já citado na motivação do capítulo 4. Já para o caso dos feixes com difusores, pretendemos verificar se as flutuações estatísticas de intensidade desempenham algum tipo de papel importante nas propriedades de luminescência das partículas dopadas com terras raras utilizadas neste trabalho.

No presente estudo, queremos investigar os efeitos das flutuações locais de intensidade. Todavia, ao introduzirmos os difusores, temos também uma variação na potência que chega até a amostra. Fizemos, então, diversos testes de forma a compensar a intensidade média e a potência média do feixe, visando manter tais parâmetros comparáveis entre diferentes configurações. Primeiramente, com um medidor de potência, averiguamos a potência no foco, onde a amostra seria posteriormente alocada. Verificaram-se, portanto, distintas configurações de corrente no diodo que bombeia o *laser* e filtro ND que fornecessem uma mesma potência média, e tais dados são apresentados na tabela 4.

Tabela 4 – Configuração do aparato (corrente do diodo *laser* + filtro ND utilizado no aparato) para obtenção de potências médias semelhantes e respectivos valores de potências medidos para cada uma delas. O termo **ND** é referente à especificação da densidade óptica do filtro utilizado.

Feixe	Configuração	Potência (mW)
Feixe Gaussiano	570,0 mA	89,8
LSD 0,5°	970,0 mA + ND 0,1	89,4
LSD 1,0°	790,0 mA	89,1
LSD 5,0°	720,0 mA	89,7
LSD 10,0°	1000,0 mA	89,4

Fonte: Autor.

Em seguida, com os dados das tabelas 3 e 4, podem-se encontrar configurações que apresentem intensidades médias semelhantes, conforme a tabela 5:

Tabela 5 – Configuração do aparato (corrente do diodo *laser* + filtro ND utilizado no aparato) para obtenção de intensidades médias semelhantes, com respectivos valores de potência medidos e intensidade determinadas para cada uma delas. O termo **ND** é referente à especificação da densidade óptica do filtro utilizado.

Feixe	Configuração	Potência (mW)	Intensidade Média (W/cm²)
Feixe Gaussiano	660,0 mA + ND 1.5	2,95	117.69
LSD 0,5°	616,0 mA	75.50	116,53
LSD 1,0°	1000,0 mA	112.75	116,50
LSD 5,0°	44,5 mA	387.00	116,90
LSD 10,0°	79,5 mA	900.00	116,69

Fonte: Autor.

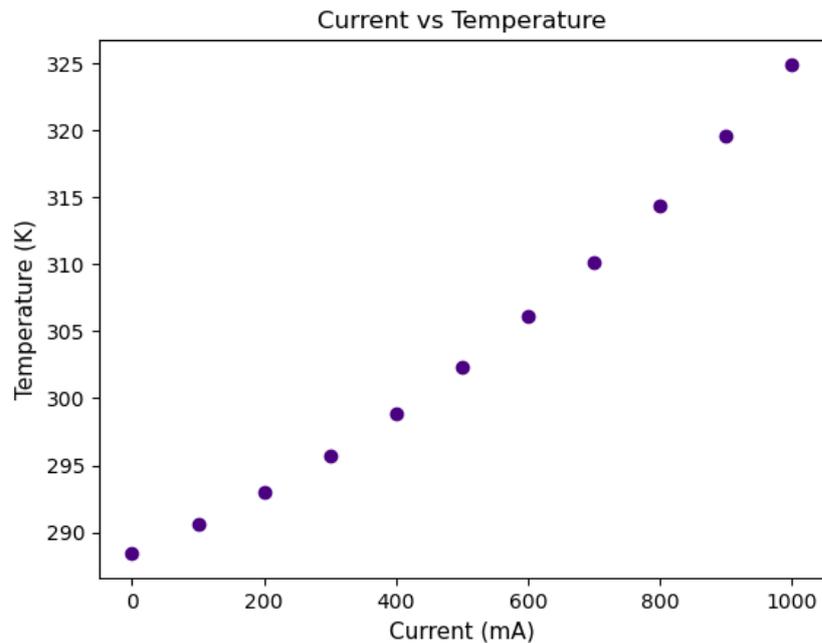
Em seguida, fizemos o estudo de termometria para potências e intensidades semelhantes. Na tabela 6 abaixo, são mostrados os valores de temperatura analisados, bem como a respectiva corrente utilizada no Peltier para o aquecimento da amostra. Na figura 20, é mostrado o gráfico das temperaturas medidas conforme cada corrente aplicada.

Tabela 6 – Corrente aplicada no controlador de corrente e respectiva temperatura média medida pelo termistor, após termalização. O gráfico dessa relação se encontra na figura 20.

Corrente (mA)	Temperatura (K)
0	288,5
100	290,6
200	293,0
300	295,8
400	298,8
500	302,3
600	306,1
700	310,1
800	314,4
900	319,6
1000	324,9

Fonte: Autor.

Figura 20 – Gráfico de temperatura média em função da corrente. Imagem do autor.



Fonte: Autor.

5.3 ESPECTROSCOPIA COM LUZ PARCIALMENTE COERENTE

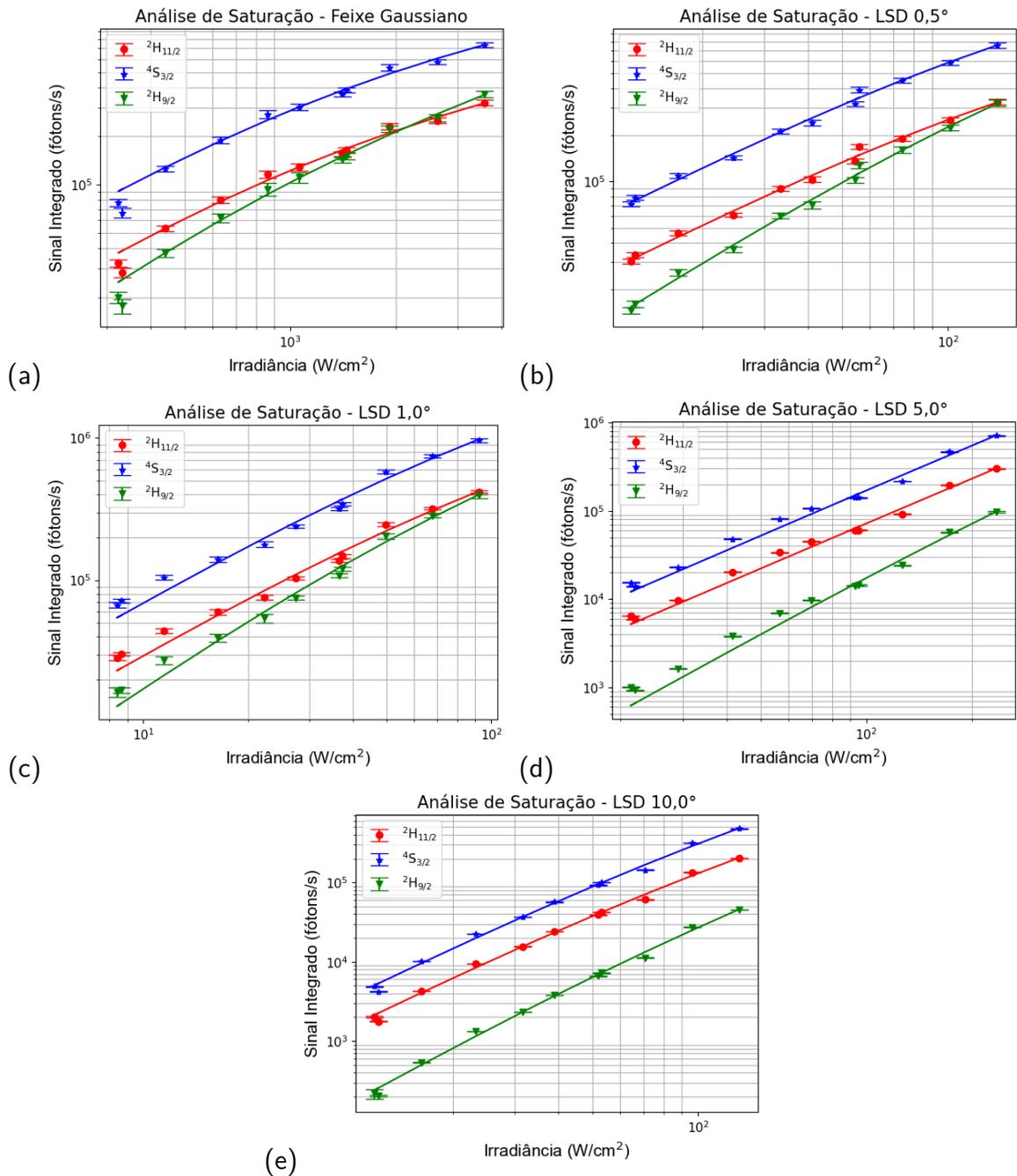
Uma vez caracterizadas as propriedades do feixe e garantidos os regimes específicos de potência, intensidade e temperatura fixas, pudemos proceder com o estudo de saturação das emissões de cada um dos níveis em termos da irradiância média de excitação para cada estado de coerência espacial da frente de onda. Os resultados experimentais são mostrados na figura 21. Para ajustar os dados experimentais para cada linha de emissão, utilizamos a seguinte equação para um processo de absorção de n fótons com saturação:

$$\phi(\lambda) = A(\lambda) \frac{I^n}{1 + \omega(\lambda) \cdot I}, \quad (5.1)$$

onde:

- $\phi(\lambda)$ é a intensidade de luz medida numa dada banda de emissão. Para este estudo, consideramos as seguintes bandas de emissão: $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (integração entre 515 nm e 535 nm); $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (integração entre 535 nm e 545 nm) e, por fim, $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (integração entre 555 nm e 570 nm);
- $A(\lambda)$ é proporcional à quantidade de luz emitida em determinado comprimento de onda λ e às respectivas perdas de intensidade devidas à propagação entre o emissor e o detector

Figura 21 – Análise de Saturação para o feixe (a) sem difusor, (b)-(e) passando pelo LSD 0,5°, LSD 1,0°, LSD 5,0° e LSD 10,0°, respectivamente.



(tais como reflexão, espalhamento e a ineficiência do detector);

- I é a irradiância incidente;
- n é um fator que indica a ordem do processo de absorção;
- $\omega(\lambda)$ é o inverso da irradiância de saturação.

Apresentamos na tabela 7 os parâmetros de ajuste para os modelos de cada nível em cada configuração da frente de onda. Inicialmente, é interessante notar que, pelos gráficos da figura 21, é necessário considerar a saturação das emissões com potência de bombeamento, porém o parâmetro de saturação se mantém essencialmente constante para todas as emissões numa dada configuração da frente de onda. Isto parece indicar que a saturação não depende de forma muito significativa entre linhas de emissão do érbio, mas aparenta crescer conforme aumenta-se o ângulo do difusor. Sendo assim, parece razoável que estas mudanças sejam principalmente determinadas pela saturação da absorção pelo itérbio, dada sua grande seção de choque de absorção em 977 nm [91].

Tabela 7 – Parâmetros do ajuste das curvas de saturação de cada banda dos espectros.

Nível	Feixe Gaussiano			LSD 0,5°			LSD 1,0°			LSD 5,0°			LSD 10,0°		
	$A(\lambda)$	n	$\omega(\lambda)$	$A(\lambda)$	n	$\omega(\lambda)$	$A(\lambda)$	n	$\omega(\lambda)$	$A(\lambda)$	n	$\omega(\lambda)$	$A(\lambda)$	n	$\omega(\lambda)$
$^2\text{H}_{11/2}$	14,88	1,40	0,001	1778,13	1,15	0,004	1144,36	1,45	0,010	28,26	1,71	0	9,97	2,21	0,010
$^4\text{S}_{3/2}$	43,84	1,36	0,001	4118,55	1,16	0,005	2737,75	1,44	0,010	63,19	1,72	0	23,73	2,20	0,010
$^2\text{H}_{9/2}$	2,1	1,68	0,001	415,66	1,45	0,005	361,47	1,74	0,014	0,71	2,23	0,002	0,55	2,50	0,010

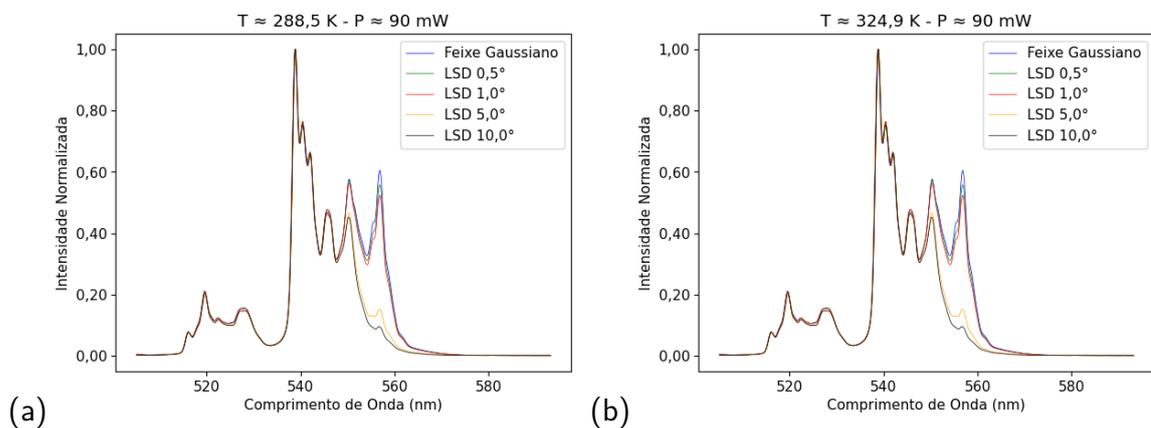
Fonte: Autor.

Outro parâmetro importante é o expoente n da lei de potência. Conforme o ângulo de abertura do difusor aumenta, pode-se perceber um aumento aparentemente monotônico no valor de n . É interessante notar também que a calibração utilizando um feixe gaussiano não se aplica para uma frente de onda contendo padrões de *speckle*. Isto parece particularmente importante para materiais biológicos, pois as características do *speckle* podem depender do tecido e da propagação da luz e, portanto, a curva de calibração obtida *in vitro* pode ser completamente inadequada para uma medida *in vivo*. Outro aspecto que pode ser comentado a respeito destes resultados é que o expoente n é essencialmente o mesmo para os níveis termicamente acoplados, porém estes diferem da emissão associada ao nível $^2\text{H}_{9/2}$, que possui

um n sistematicamente mais elevado, indicando se tratar de um processo não linear de ordem superior aos processos de absorção associados às duas outras bandas de emissão estudadas.

Em seguida, foi caracterizada a resposta das emissões com a temperatura. Para cada temperatura média e difusor, tomamos 100 espectros com diferentes padrões de *speckle*, de forma a termos uma média em *ensemble*. Apresentamos, nas figuras 22 e 23, os espectros obtidos para as diferentes configurações experimentais. As intensidades foram normalizadas pela amplitude do pico situado em 539 nm. Primeiramente, apresentamos na figura 22 os espectros normalizados para os feixes sob potências médias semelhantes nos variados casos de coerência espacial parcial, conforme a tabela 3. Ainda referente à figura 22, podemos destacar que, nos espectros normalizados há uma grande contribuição relativa da emissão associada à absorção de três fótons (banda centrada em 557 nm) no caso dos feixes com uma maior coerência espacial. Dada uma potência fixa, é mais provável que a intensidade na posição da partícula seja deslocada para intensidades menores, conforme mostrado na figura 19. A emissão dos níveis termicamente acoplados não aparenta depender de forma significativa do tipo de difusor utilizado. Isto é esperado, tendo em vista que o processo de excitação de ambos os níveis é compartilhado e corrobora a análise dos dados da figura 21.

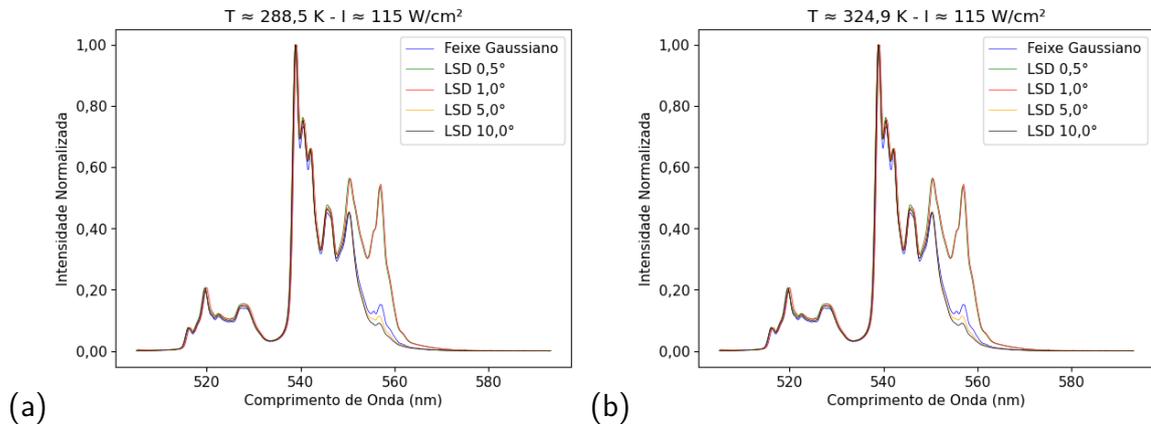
Figura 22 – Espectros normalizados para os feixes sob potências médias semelhantes para a temperatura ambiente (288,5 K) e a temperatura mais alta (324,9 K) consideradas em nossos experimentos.



No apêndice A, subseção A.1.1, são mostrados os resultados obtidos para a variação dos espectros com a temperatura, mantendo a potência média aproximadamente constante em todas as configurações. Pode-se verificar que as observações destacadas na figura 22 se repetem em todas as configurações de potência constante consideradas. Também são mostrados, na seção A.1.2, os espectros de cada feixe para todas as temperaturas medidas na configuração de potência constante, conforme tabela 6.

Cabe perceber que, numa situação de real interesse, como por exemplo em medidas de temperatura espacialmente resolvidas em um material biológico, normalmente ajusta-se a potência do feixe para que a intensidade média percebida seja suficiente para garantir uma relação sinal-ruído adequada para a medida de interesse. No caso de um feixe espacialmente coerente, a distinção de um ajuste por potência fixa ou intensidade fixa não é muito significativa, pois as propriedades do feixe resultante em ambos os casos está relacionada essencialmente pela área fixa do feixe. Por outro lado, para um feixe com coerência espacial parcial, ambos os cenários são muito distintos. A variação da coerência espacial implica tanto em mudanças na área do feixe quanto em distintas estatísticas locais de flutuações da intensidade. Por exemplo, para íons cuja excitação pode ser representada por uma lei de potência, tem-se que a luminescência percebida dependerá de $\langle I^q \rangle$, que, conforme discutido anteriormente, depende da estatística das flutuações locais de intensidade do feixe. Para verificar o comportamento do espectro quando a intensidade média de excitação do feixe é aproximadamente constante, são mostrados na figura 23 espectros semelhantes aos discutidos na figura 22, porém, neste caso, mantendo mantendo a intensidade média constante. É interessante notar em particular que, neste caso, os feixes que possuem uma maior probabilidade de apresentar grandes flutuações de intensidade (figura 19, LSD 0,5° e LSD 1,0°) também apresentam uma maior contribuição relativa da emissão de três fótons, (${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$), centrada em 557 nm, em relação às emissões termicamente acopladas excitadas por apenas dois fótons (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), centradas em 525 nm e 547 nm. É razoável compreender este fato ao considerar que, neste regime, há flutuações bem acima da média e, portanto, um efeito não linear de ordem superior cresce mais rapidamente nestas regiões onde a luz fica mais concentrada. Também é possível perceber que feixes cujas intensidades estão mais próximas do valor médio (figura 19, LSD 5,0° e LSD 10,0°), temos um comportamento ligeiramente distinto, porém uma menor eficiência de excitação da emissão de três fótons.

Figura 23 – Espectros normalizados para os feixes sob intensidades médias semelhantes para a temperatura ambiente (288,5 K) e a temperatura mais alta (324,9 K) consideradas em nossos experimentos.



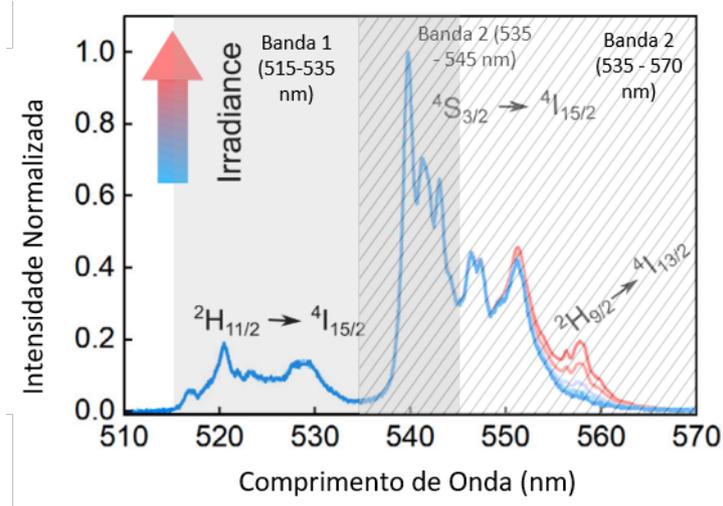
Fonte: Autor.

No apêndice A, subseção A.2.1, são mostrados os resultados obtidos para a variação dos espectros com a temperatura, mas dessa vez mantendo a intensidade média aproximadamente constante em todas as configurações. Pode-se verificar que as observações destacadas na figura 23 se repetem em todas as configurações de intensidade constante consideradas. Também são mostrados, na seção A.2.2, os espectros de emissão quando a amostra é excitada por cada tipo de feixe para todas as temperaturas medidas nesta configuração, conforme tabela 6.

Uma vez estudados alguns dos processos vinculados aos feixes com distintas propriedades de coerência espacial, consideraremos agora como os resultados anteriores podem afetar medidas experimentais de temperatura. Na figura 25, são mostrados os resultados para a LIR em diversas configurações da frente de onda, mantendo-se a potência de excitação fixa. Para estudar a LIR, são considerados dois cenários diferentes, rotulados pelo limite superior de integração para o espectro que consideramos como fazendo parte da banda $^4S_{3/2}$. Para o caso denominado 545 nm, integramos a banda $^4S_{3/2}$ de 535 nm até 545 nm, para evitar a contaminação da emissão de três fótons [18]. No caso onde a banda $^4S_{3/2}$ é integrada até 570 nm, temos a contaminação explícita da banda de três fótons. Em ambos os casos, a integração da banda $^2H_{11/2}$ tem os mesmos limites de integração (entre 510 nm e 535 nm) e, portanto, o mesmo valor. Essa mudança dos limites de integração entre ambos os cenários visa a aferirmos a interferência da banda de absorção de três fótons nos resultados da LIR. É possível observar os limites de integração citados na figura 24.

Primeiramente, apresentamos os gráficos de $\ln(R)$ em função do inverso da temperatura ($1/T$) para cada feixe com potência média de 89.5 mW, na figura 25. Os parâmetros dos ajustes das curvas de LIR por meio da equação 3.3 podem ser encontrados na tabela 8. É

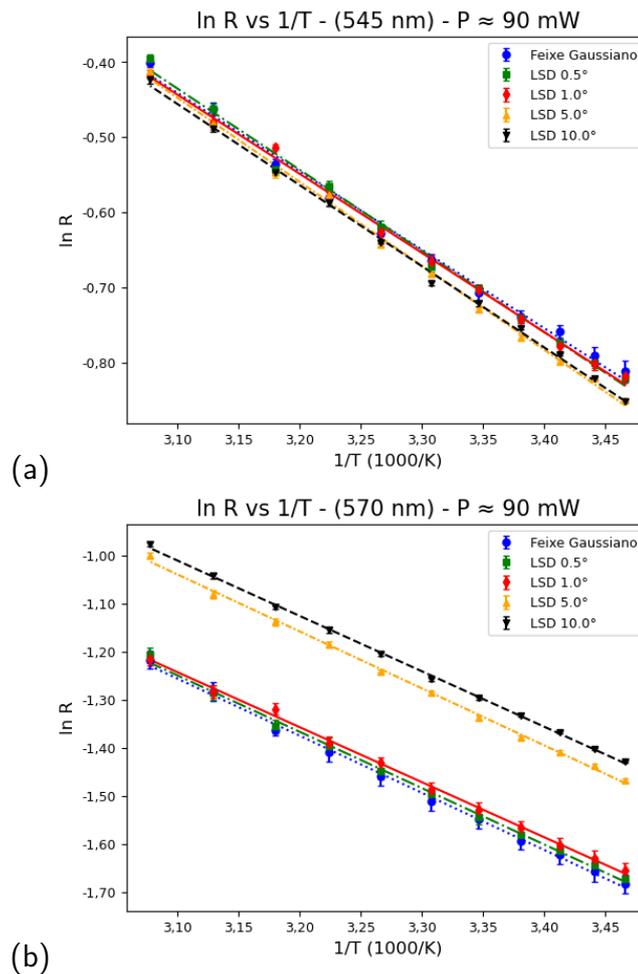
Figura 24 – Espectro apresentando os limites de integração utilizados para calcular a LIR. A banda devida à emissão do nível $^2H_{11/2}$ é integrada entre 510 nm e 535 nm (cinza claro). Já a banda devida à emissão proveniente do nível $^4S_{3/2}$ tem dois limites de integração possíveis: o primeiro, que visa dirimir a contaminação da luminescência provinda da absorção de três fótons, entre 535 nm até 545 nm (cinza escuro); e o segundo, entre 535 nm e 570 nm (cinza claro hachurado).



Fonte: Adaptada de [17].

importante salientar que os dados para α e β são bastante correlacionados, de forma que também reportamos a covariância entre esses dois parâmetros na tabela 8. Por completudeza, também são reportados os valores para o *gap* efetivo, ΔE , e a sensibilidade relativa, S_{rel} .

Figura 25 – Gráficos $\ln R$ vs $1/T$ para os feixes com valores próximos de potência. A imagem (a) mostra o gráfico para a integração da banda $^4S_{3/2}$ até 545 nm, enquanto (b) apresenta o resultado da integração desta banda até 570 nm.



Fonte: Autor.

Tabela 8 – Valores do ajuste para curva de $\ln R$ vs $1/T$ para potências semelhantes.

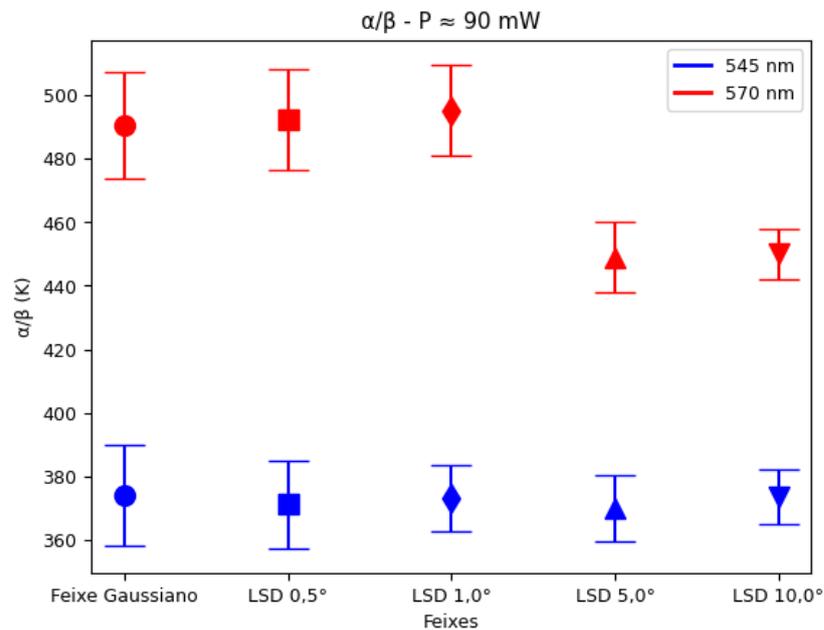
	α (K)		β		$\sigma_{\alpha\beta}$ (K)		ΔE (cm ⁻¹)		S_{rel} (%/K)	
	545 nm	570 nm	545 nm	570 nm	545 nm	570 nm	545 nm	570 nm	545 nm	570 nm
Gaussian Beam	1043 ± 28	1187 ± 21	2.79 ± 0.09	2.42 ± 0.07	2.54	1.48	725 ± 19	825 ± 15	1.09 ± 0.03	1.24 ± 0.02
LSD 0.5°	1080 ± 26	1172 ± 20	2.91 ± 0.08	2.38 ± 0.07	2.17	1.32	750 ± 18	815 ± 14	1.12 ± 0.03	1.22 ± 0.02
LSD 1.0°	1052 ± 19	1144 ± 17	2.82 ± 0.06	2.31 ± 0.06	1.14	0.99	731 ± 13	795 ± 12	1.10 ± 0.02	1.19 ± 0.02
LSD 5.0°	1117 ± 20	1185 ± 16	3.02 ± 0.07	2.64 ± 0.05	1.31	0.90	776 ± 14	824 ± 11	1.16 ± 0.02	1.23 ± 0.02
LSD 10.0°	1079 ± 16	1152 ± 11	2.89 ± 0.05	2.56 ± 0.04	0.80	0.43	750 ± 11	801 ± 8	1.12 ± 0.02	1.20 ± 0.01

Fonte: Autor.

A análise direta dos parâmetros α e β entre os diferentes cenários fica bastante prejudicada pois estes parâmetros são muito correlacionados em nossas medições. Dentre outras coisas, isto é natural de ocorrer quando a faixa de temperaturas onde as medidas foram realizadas varia pouco. Porém, uma vez que a temperatura é bem conhecida e é um parâmetro independente dos ajustes, pode-se inverter a equação 3.3 para obter a temperatura em função de $\ln(R)$ dado um ajuste experimental dos dados. A temperatura assim obtida não deve depender de

forma muito substancial das correlações dos parâmetros, tendo em vista que deve concordar com a temperatura utilizada para a calibração do termômetro. Em particular para $\ln(R) = 0$, encontra-se a temperatura característica α/β , que é uma característica da resposta determinada para o sistema. Portanto, de forma a comparar as leituras de temperatura para compensar a correlação dos parâmetros experimentais, apresenta-se, na figura 26, o gráfico da razão α/β para os diferentes difusores e uma mesma potência média.

Figura 26 – Gráfico da razão α/β para uma mesma potência média de excitação, a saber $P \approx 89.5$ mW, integrando a banda centrada em 547 nm até 545 nm e 570 nm.

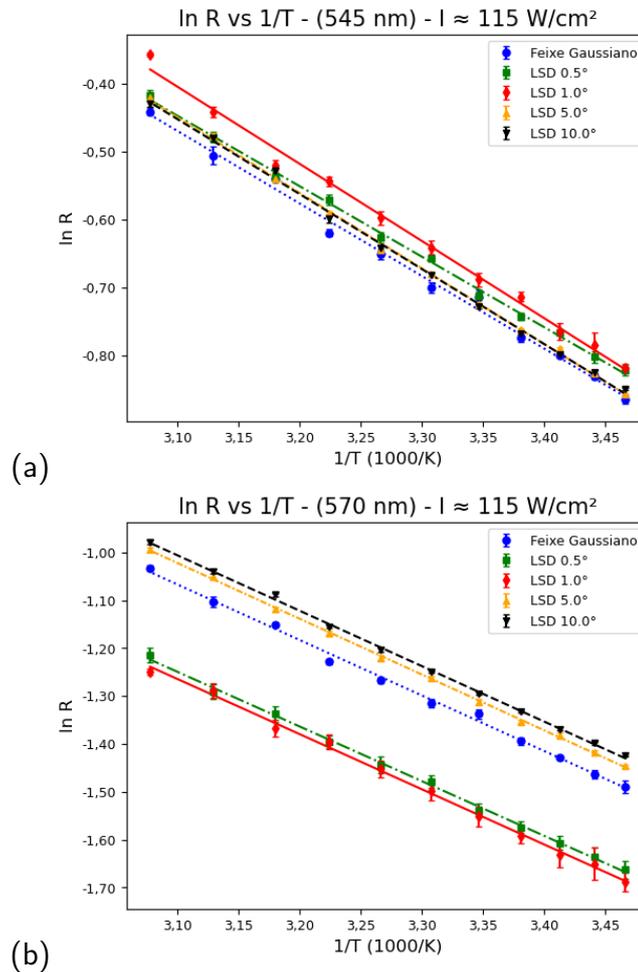


Fonte: Autor

Inicialmente cabe ressaltar que a razão α/β se mantém essencialmente constante quando tomamos a integração do espectro de luminescência apenas até 545 nm. Isto é a verificação de um dos aspectos considerados chave para a LIR. Por ser uma medida racionométrica, as leituras de temperatura compensam naturalmente diversos aspectos experimentais (coerência espacial parcial, no presente caso). Ao integrar o espectro até 570 nm, pode-se perceber uma redução na razão α/β para uma menor coerência espacial. Uma possibilidade para explicar este comportamento consiste em perceber que para uma potência constante e diminuindo o grau de coerência espacial, a energia do feixe estará distribuída por uma região maior e portanto a intensidade média deve reduzir. Desta forma, efeitos devidos à contaminação pela banda de três fótons tendem a se reduzir e, por isso, podemos ver no gráfico acima que, para os difusores de 5,0° e 10,0°, a razão α/β dos parâmetros do ajuste quando integramos até 570 nm se aproxima do valor encontrado para a integração até 545 nm.

Na figura 27, podemos ver os gráficos e os dados para uma calibração das medidas de termometria por luminescência, porém agora utilizando medidas realizadas sob intensidades (densidades de potência) semelhantes. Primeiramente, é importante ressaltar que, conforme a tabela 5, para que fosse possível alcançar este regime, foi necessário reduzir drasticamente a potência de excitação do feixe gaussiano, de forma que efeitos de ordem superior não são observados de forma relevante se comparados aos dados para as outras frentes de onda. Todavia, é sabido que, para este feixe em valores de potência suficientes, os efeitos de ordem superior são relevantes. Os dados referentes aos ajustes são mostrados na tabela 9. Na figura 28, também plotamos o gráfico da razão α/β dos parâmetros obtidos para os dois limites de integração estudados neste regime. Novamente pode-se perceber que as medidas com o espectro integrado até 545 nm não apresentam quaisquer mudanças significativas. Por outro lado, ao integrar a banda ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ até 570 nm, consegue-se observar novamente que há uma variação que excede as barras de erro. Se entendermos estes resultados à luz da figura 19, é possível perceber que os feixes que passam pelo LSD 0.5° e LSD 1.0° , por terem probabilidade, mesmo que pequena, de apresentarem *hotspots* de alta intensidade, podem ter os efeitos da banda de três fótons pronunciados nestas regiões e, portanto, afetar potencialmente as medidas de temperatura.

Figura 27 – Gráficos $\ln R$ vs $1/T$ para os feixes com valores próximos de intensidade. A imagem (a) mostra o gráfico para a integração da banda $^4S_{3/2}$ até 545 nm, enquanto (b) apresenta o resultado da integração desta banda até 570 nm.



Fonte: Autor.

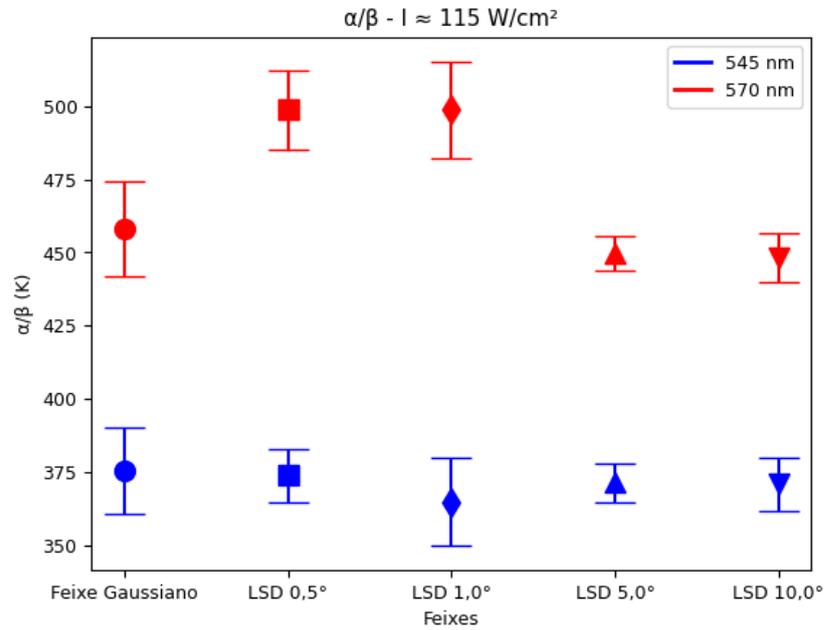
Tabela 9 – Valores do ajuste para curva de $\ln R$ vs $1/T$ para intensidades semelhantes.

	α (K)		β		$\sigma_{\alpha\beta}$ (K)		ΔE (cm^{-1})		S_{rel} (%/K)	
	545 nm	570 nm	545 nm	570 nm	545 nm	570 nm	545 nm	570 nm	545 nm	570 nm
Gaussian Beam	1070 ± 27	1159 ± 23	2.85 ± 0.09	2.53 ± 0.07	2.34	1.72	743 ± 19	805 ± 16	1.11 ± 0.03	1.21 ± 0.02
LSD 0.5°	1039 ± 16	1142 ± 16	2.78 ± 0.05	2.29 ± 0.05	0.86	0.85	722 ± 11	794 ± 11	1.08 ± 0.02	1.19 ± 0.02
LSD 1.0°	1138 ± 30	1152 ± 20	3.12 ± 0.1	2.31 ± 0.07	2.91	1.29	791 ± 21	801 ± 14	1.18 ± 0.03	1.20 ± 0.02
LSD 5.0°	1114 ± 12	1165 ± 9	3.0 ± 0.04	2.59 ± 0.03	0.51	0.25	774 ± 9	810 ± 6	1.16 ± 0.01	1.21 ± 0.01
LSD 10.0°	1106 ± 17	1157 ± 12	2.98 ± 0.06	2.58 ± 0.04	0.95	0.48	768 ± 12	804 ± 8	1.15 ± 0.02	1.20 ± 0.01

Fonte: Autor.

Por fim, cabe notar que nos dois regimes estudados, integrando a banda $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ até 545 nm, ou seja, retirando os efeitos devidos à banda de emissão $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, as medidas de temperatura não são afetadas de forma significativa, variando dentro da barra de erro. Por outro lado, ao se integrar o espectro até 570 nm, incluindo a banda centrada em 557 nm, pode-se tanto obter leituras de temperatura efetivamente maiores ou menores do que o valor verdadeiro, a depender da relevância da contribuição da banda de três fótons, de como

Figura 28 – Gráfico da razão α/β para uma mesma intensidade média de excitação, a saber $I \approx 117 \text{ W/cm}^2$, integrando a banda centrada em 547 nm até 545 nm e 570 nm.



Fonte. Autor.

a calibração é tomada e o sistema onde de fato a medida de temperatura é realizada. Caso haja alguma contribuição da banda de três fótons, diferentes estados de coerência espacial da fonte de excitação podem afetar substancialmente as medidas experimentais.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O objetivo deste trabalho foi elucidar um ponto muito pouco considerado na literatura: como a coerência espacial da luz usada para excitar nanotermômetros luminescentes baseados em nanopartículas dopadas com terras raras influencia nas suas propriedades espectroscópicas. Até o momento, estudos na área não levam em conta esta condição, de certa forma por não parecer, em primeiro momento, que a perda de coerência espacial afeta os processos relevantes para medidas termométricas, como a LIR, por exemplo. Entretanto, como já era sabido e mostrou-se neste trabalho [1], alterar a coerência da luz implica em flutuações locais de intensidade que diferem entre si, de forma que processos não lineares de excitação dos íons são afetados de formas diferentes para cada nível de coerência. Assim, entender como esses efeitos influenciam nas medidas de temperatura é de suma relevância para aplicações em materiais biológicos, por exemplo, já que estes diminuem a coerência espacial do feixe de excitação.

Para obter os dados experimentais, foi utilizado um colóide de nanopartículas de NaYF_4 dopadas com Yb^{3+} e Er^{3+} em tolueno. Essas partículas então foram excitadas por um *laser* tipo CW em 977 nm, com diferentes graus de coerência espacial, inseridos através de difusores com diferentes ângulos de difusividade, a saber: 0.5° , 1.0° , 5.0° e 10.0° , além do feixe de ondas planas tipo gaussiano. Nesta configuração, as bandas termicamente acopladas (provindas das transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, com emissão na região espectral do verde, em 525 nm e 547 nm, respectivamente) necessitam da absorção de ao menos dois fótons de 977 nm para que possam ser observadas. Quando, portanto, a LIR é medida levando em consideração apenas esses dois níveis, pôde-se observar que, independentemente do tipo de regime estudado (mesma potência média e mesma intensidade média), a coerência espacial não afeta a leitura do termômetro. Como esperado, este resultado afirma a robustez do método LIR quando apenas os níveis termicamente acoplados estão presentes, dada a natureza ratiométrica característica deste método.

Além da excitação dos níveis termicamente acoplados do Er^{3+} , que ocorre por uma rota compartilhada, entre os processos tipo CAE possíveis, pode haver uma excitação para níveis energéticos ainda mais altos, como por exemplo, o nível $^2\text{H}_{9/2}$, dada certa intensidade de excitação suficientemente alta. O processo de transição para o estado fundamental pode ocorrer de forma radiativa através da emissão de um fóton em 405 nm. Nesta configuração experi-

mental, faz-se necessária a absorção de ao menos três fótons para que seja possível observar alguma emissão. A transição ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ se apresenta como uma das possíveis rotas de relaxamento radiativo, com emissão em 557 nm. Esta emissão independe da temperatura e se sobrepõe espectralmente à emissão ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (esta sim, dependente da temperatura), de forma que, salvo cuidado, pode levar a erros significativos nas medidas de temperatura. Desta forma, foi possível observar que, quando não se tomam as devidas precauções para eliminar os efeitos da banda de três fótons sobre a banda de dois fótons com emissão em 545 nm, os parâmetros do ajuste necessários para as medidas de temperatura podem variar bastante com o grau de coerência espacial da luz, de forma a afetar fortemente a confiabilidade dos dados obtidos.

No regime de potência constante, foi possível observar que a diminuição da coerência espacial diminui a contribuição da banda de três fótons. Isso ocorre visto que a redução da coerência necessariamente leva a diferentes perfis transversais dos feixes, com áreas maiores se comparados ao feixe tipo gaussiano. Assim, como as áreas são maiores e a potência média de excitação é a mesma, as intensidades de excitação são diferentes, reduzindo efeitos de ordem superior. Já para o caso onde as intensidades médias são mantidas constantes na calibração dos termômetros, foi possível observar que, para feixes com alta coerência espacial (LSD 0.5° e LSD 1.0°), há uma contaminação notável devida à transição ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$. O motivo dessa presença pronunciada da banda de três fótons nesses casos se dá graças aos *hotspots* com probabilidade, mesmo que pequena, de altas intensidades, consideravelmente distantes da intensidade média. Neste caso, é importante notar que podem ocorrer erros provindos de calibrar os termômetros *in vitro* no regime de potência média de excitação, enquanto nas aplicações *in vivo*, se busca obter um nível adequado de intensidade de luminescência proveniente da amostra. Assim, desde as camadas mais superficiais do material biológico, onde ainda há alta coerência espacial da luz, pode haver a geração de *hotspots* que pronunciam efeitos de ordem superior que talvez não sejam levados em conta no momento da calibração dos termômetros. Todavia, estudos anteriores do grupo [17] mostram que uma mínima contaminação no sinal pode afetar significativamente os resultados da LIR, corroborando a importância de considerar os efeitos apresentados nos resultados aqui discutidos. Assim, é importante levar em consideração estes efeitos para poder evitá-los ou compensá-los quando houver uma possibilidade significativa de espalhamento.

Por fim, como perspectivas, algumas melhorias devem ser implementadas para que possamos obter dados mais precisos. Como um primeiro ponto, podemos citar que o colóide utilizado

era suficientemente diluído para evitar efeitos de espalhamento múltiplo da luz. Devido a isto, após certo tempo as partículas acabavam precipitando, de forma que medidas da intensidade absoluta, por exemplo, apresentassem dificuldades para serem analisadas. Para essa questão, a utilização do composto na forma de pó pode dirimir essas flutuações da concentração e trazer medidas mais estáveis, com menor erro. As variações do grau de coerência também se põem como um fator limitante. Neste estudo, como dito anteriormente, dispusemos de apenas quatro filtros difusores, de forma que a possibilidade de variar a coerência espacial foi bastante limitada. Para permitir um número maior de dados com maior variação de coerência espacial, a utilização de moduladores espaciais de luz pode ser uma estratégia viável para estudos posteriores. Essas melhorias podem fornecer informações valiosas acerca de erros sistemáticos devidos à excitação de termômetros luminescentes através de feixes com diversos graus de coerência espacial. Outra possibilidade interessante consiste em modificar a estatística das flutuações de intensidade e em como isto pode afetar estes resultados. As flutuações de intensidade aqui apresentadas seguem uma estatística tipo Rayleigh, enquanto outras possibilidades já são bem conhecidas na literatura e podem apresentar resultados interessantes. Mais uma perspectiva se baseia em entender como a banda de três fótons se comporta quando os emissores estão submetidos a altas intensidades de excitação. Algumas observações preliminares se apresentam como bons indícios de que este é um caminho para que novos resultados possam ser obtidos, visando a auferir ainda mais informações capazes de nos ajudar a calibrar de forma mais eficiente os nanotermômetros. Por fim, outros emissores, tal como o $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}$, que, embora possam ser excitados por fótons em 805 nm, faixa de comprimento de onda com baixa absorção em tecidos biológicos, apresentam bandas de emissão superpostas de difícil separação experimental [18]. Esta característica nos permite entender de forma mais clara como a presença de *hotspots* de alta intensidade pode influenciar nas medidas da LIR. Também podem ser realizadas variações no meio (tais como mudanças nos tamanhos e densidades das partículas) e/ou nos compósitos, de forma a evidenciar os efeitos apresentados neste trabalho. Por último, mas não menos importante, uma futura aplicação em tecidos biológicos pode ser extremamente interessante para corroborar os dados analisados *in vitro* e determinar a aplicabilidade e confiabilidade da técnica de termometria por luminescência *in vivo*.

REFERÊNCIAS

- [1] N. T. C. Oliveira, A. M. Vieira, C. B. de Araújo, W. S. Martins, R. A. de Oliveira, and A. S. Reyna. Light disorder as a degree of randomness to improve the performance of random lasers. *Phys. Rev. Appl.*, 15:064062, 2021.
- [2] A. Baride, P. S. May, and M. T. Berry. Cross-relaxation from $\text{Er}^{3+}({}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2})$ and $\text{Er}^{3+}({}^2\text{H}_{9/2})$ in $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb, Er}$ and implications for modeling upconversion dynamics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(3):2193–2201, 2019.
- [3] W. Jung, Y. W. Kim, D. Yim, and J. Y. Yoo. Microscale surface thermometry using SU8/Rhodamine-B thin layer. *Sensors and Actuators A: Physical*, 171(2):228–232, 2011.
- [4] T. Xie, C. Liu, and J. Kang. Dye-based mito-thermometry and its application in thermogenesis of brown adipocytes. *Biophysics Reports*, 3(4–6):85–91, 2017.
- [5] J. Qiao, Yo. Hwang, C. Chen, L. Qi, P. Dong, X. Mu, and D. Kim. Ratiometric fluorescent polymeric thermometer for thermogenesis investigation in living cells. *Analytical Chemistry*, 87(20):10535–10541, 2015.
- [6] J. Qiao, C. Chen, D. Shangguan, X. Mu, S. Wang, L. Jiang, and L. Qi. Simultaneous monitoring of mitochondrial temperature and ATP fluctuation using fluorescent probes in living cells. *Analytical Chemistry*, 90(21):12553–12558, 2018.
- [7] R. Tanimoto, T. Hiraiwa, Y. Nakai, Y. Shindo, K. Oka, N. Hiroi, and A. Funahashi. Detection of temperature difference in neuronal cells. *Scientific Reports*, 6(1):22071, 2016.
- [8] H. Zhao, A. Vomiero, and F. Rosei. Tailoring the heterostructure of colloidal quantum dots for ratiometric optical nanothermometry. *Small*, 16(28):2000804, 2020.
- [9] Y. Han, Y. Liu, H. Zhao, A. Vomiero, and R. Li. Highly efficient ratiometric nanothermometers based on colloidal carbon quantum dots. *Journal of Materials Chemistry B*, 9(20):4111–4119, 2021.
- [10] C. D. S. Brites, S. Balabhadra, and L. D. Carlos. Lanthanide-based thermometers: At the cutting-edge of luminescence thermometry. *Advanced Optical Materials*, 7(5):1801239–1801239, 2018.

-
- [11] Y. Takei, S. Arai, A. Murata, M. Takabayashi, K. Oyama, S. Ishiwata, S. Takeoka, and M. Suzuki. A nanoparticle-based ratiometric and self-calibrated fluorescent thermometer for single living cells. *ACS Nano*, 8(1):198–206, 2013.
- [12] L. Marciniak, K. Prorok, and A. Bednarkiewicz. Size dependent sensitivity of Yb^{3+} , Er^{3+} up-converting luminescent nano-thermometers. *J. Mater. Chem. C*, 5:7890–7897, 2017.
- [13] Feng Wang, Juan Wang, and Xiaogang Liu. Direct evidence of a surface quenching effect on size-dependent luminescence of upconversion nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(41):7456–7460, 2010.
- [14] F. T. Rabouw, P. T. Prins, P. Villanueva-Delgado, M. Castelijns, R. G. Geitenbeek, and A. Meijerink. Quenching pathways in $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} upconversion nanocrystals. *ACS Nano*, 12(5):4812–4823, 2018.
- [15] J. A. O. Galindo, A. R. Pessoa, A. M. Amaral, and L. S. Menezes. Influence of the surrounding medium on the luminescence-based thermometric properties of single $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped yttria nanocrystals. *Nanoscale Advances*, 3(21):6231–6241, 2021.
- [16] I.M. Gonçalves, A.R. Pessoa, C. Hazra, Y.S. Correales, S.J.L. Ribeiro, and L. S. Menezes. Phonon-assisted nir-to-visible upconversion in single $\beta\text{-NaYF}_4$ microcrystals codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for microthermometry applications: Experiment and theory. *Journal of Luminescence*, 231:117801, 2021.
- [17] A. R. Pessoa, J. A. O. Galindo, Y. E. Serge-Correales, A. M. Amaral, S. J. L. Ribeiro, and L. S. Menezes. 2D thermal maps using hyperspectral scanning of single upconverting microcrystals: Experimental artifacts and image processing. *ACS Applied Materials; Interfaces*, 14(33):38311–38319, 2022.
- [18] J. A.O. Galindo, A. R. Pessoa, Y. E. Serge-Correales, S. J.L. Ribeiro, L. S. Menezes, and A. M. Amaral. Method for separating spectrally overlapping multiphoton upconverted emission bands through spectral power dependence analysis. *Journal of Luminescence*, 257:119685, 2023.
- [19] K. Mukhuti, A. Krishnadas, R. K. Bhattacharya, V. N.K.B. Adusumalli, V. Mahalingam, B. Pal, and B. Bansal. Optical coherence in the upconversion luminescence of Er^{3+} . *Optical Materials*, 142:114058, 2023.

-
- [20] A. R. Pessoa, J. A. O. Galindo, L. F. dos Santos, R. R. Gonçalves, S. A. Maier, L. S. Menezes, and A. M. Amaral. Correction due to nonthermally coupled emission bands and its implications on the performance of $Y_2O_3: Yb^{3+} / Er^{3+}$ single-particle thermometers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 127(20):9673–9680, 2023. ISSN 1932-7455.
- [21] S. Wu, G. Han, D. J. Milliron, S. Aloni, V. Altoe, D. V. Talapin, B. E. Cohen, and P. J. Schuck. Non-blinking and photostable upconverted luminescence from single lanthanide-doped nanocrystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(27):10917–10921, 2009.
- [22] R. G. Geitenbeek, B. B.V. Salzmann, A. Nieuwelink, A. Meijerink, and B. M. Weckhuysen. Chemically and thermally stable lanthanide-doped Y_2O_3 nanoparticles for remote temperature sensing in catalytic environments. *Chemical Engineering Science*, 198:235–240, 2019.
- [23] B. G. Wybourne and W. F. Meggers. Spectroscopic properties of rare earths. *Physics Today*, 18(9):70–72, 1965.
- [24] A. R. Pessoa da Silva. Spatial, spectral, and time-resolved characterization of single upconverting particles for micro- and nanothermometry. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2022.
- [25] T. Moeller. *The Chemistry of the Lanthanides*. Pergamon texts in inorganic chemistry. Pergamon Press, 1975.
- [26] Elementos Terras Raras: o que são, aplicações e desafios de produção - Igeológico - Marketing para Mineração, Geologia e Meio Ambiente — igeologico.com.br. <https://igeologico.com.br/elementos-terras-raras-o-que-sao-aplicacoes-e-desafios-de-producao/>. [Acessado em 13/01/2024].
- [27] W. G. Quirino. *Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos -dicetonatos de Terras-Raras*. Tese de doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007.
- [28] M. G. Brik and C. Ma. *Theoretical Spectroscopy of Transition Metal and Rare Earth Ions: From Free State to Crystal Field*. Jenny Stanford Publishing, 2019.

-
- [29] L. S. Menezes. Conversão ascendente de energia em vidros fluoroindatos dopados com neodímio. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 1996.
- [30] B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Review*, 127(3):750–761, 1962.
- [31] G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *The Journal of Chemical Physics*, 37(3):511–520, 1962.
- [32] S. Majumdar, H.S. Majumdar, R. Österbacka, and E. McCarthy. *Organic Spintronics*. Elsevier, 2016.
- [33] O. Laporte and W. F. Meggers. Some rules of spectral structure*. *Journal of the Optical Society of America*, 11(5):459, 1925.
- [34] H. Bethe. Termaufspaltung in Kristallen. *Annalen der Physik*, 395(2):133–208, 1929.
- [35] H. Bethe. Zur Theorie des Zeemaneffektes an den Salzen der seltenen Erden. *Zeitschrift für Physik*, 60(3-4):218–233, 1930.
- [36] J. H. Van Vleck. Theory of the variations in paramagnetic anisotropy among different salts of the iron group. *Phys. Rev.*, 41:208–215, 1932.
- [37] P. C. de Sousa Filho, J. F. Lima, and O. A. Serra. From lighting to photoprotection: Fundamentals and applications of rare earth materials. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26:2471–2495, 2015.
- [38] J. Solé, L. Bausa, and D. Jaque. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Wiley, 2005.
- [39] A. S. S. de Camargo, J. Ap. Simoneti, M. R. Davolos, M. J. V. Bell, and L. A. de O. Nunes. Investigação de Er^{3+} nos dois sítios cristalográficos de $\text{Gd}_2\text{2SiO}_5$ através da fotoluminescência resolvida no tempo. *Química Nova*, 23(6):742–748, 2000.
- [40] V. M. Martins. *Caracterização Óptica de Vidros Fosfato Dopados com Íons Emissores Terras-Raras de Nd^{3+} , Er^{3+} e Pr^{3+} e de Pontos Quânticos Coloidais CdSe/ZnS* . Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, 2013.
- [41] M. J. F. Digonnet. *Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers, revised and expanded*. CRC press, 2001.

-
- [42] M. J. Weber. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in yttrium orthoaluminate. *Physical Review B*, 8(1):54–64, 1973.
- [43] L. A. Riseberg, W. B. Gandrud, and H. W. Moos. Multiphonon relaxation of near-infrared excited states of $\text{LaCl}_3:\text{Dy}^{3+}$. *Physical Review*, 159(2):262–266, 1967.
- [44] M. A. N. Andrade. A condensação de Bose-Einstein. In Ph. W. Courteille, editor, *Proceedings of the seminar to the course Mecânica Quântica Aplicada SFI5774 / 2021-1*, page 41. Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, 2021.
- [45] F. Auzel. *Multiphonon Processes, Cross-Relaxation and Up-Conversion in Ion-Activated Solids, Exemplified By Minilaser Materials*, page 213–286. Springer US, 1980.
- [46] F. Auzel. *Advances in Non-Radiative Processes in Solid State Laser Materials*, volume 249, pages 135–174. Springer US, Boston, MA, 1991.
- [47] Th. Förster. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. *Annalen der Physik*, 437(1–2):55–75, 1948.
- [48] D. L. Dexter. A theory of sensitized luminescence in solids. *The Journal of Chemical Physics*, 21(3):836–850, 1953.
- [49] D. L. Dexter. Possibility of luminescent quantum yields greater than unity. *Physical Review*, 108(3):630–633, 1957.
- [50] D. L. Dexter. Cooperative optical absorption in solids. *Physical Review*, 126(6):1962–1967, 1962.
- [51] M. Altarelli and D. L. Dexter. Simultaneous energy transfer and optical absorption in condensed matter. *Physical Review B*, 7(12):5335–5344, 1973.
- [52] F. Auzel. *Up-conversions in RE-doped Solids*, page 266–319. Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [53] T. Miyakawa and D. L. Dexter. Cooperative and stepwise excitation of luminescence: Trivalent rare-earth ions in Yb^{3+} -sensitized crystals. *Phys. Rev. B*, 1:70–80, 1970.
- [54] F. H. Jagosich. *Estudos dos processos de transferência de energia dos íons de Er^{3+} e Ho^{3+} para os íons de Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} no cristal de LiYF_4 e no vidro ZBLAN para*

- a otimização de meios laser ativos que operam na região de 3 μm* . Tese de doutorado, Universidade de Sao Paulo, Agencia USP de Gestao da Informacao Academica (AGUIA).
- [55] Ž. Antić, M. D. Dramićanin, K. Prashanthi, D. Jovanović, S. Kuzman, and T. Thundat. Pulsed laser deposited dysprosium-doped gadolinium–vanadate thin films for noncontact, self-referencing luminescence thermometry. *Advanced Materials*, 28(35):7745–7752, 2016.
- [56] H. Kusama, O. J. Sovers, and T. Yoshioka. Line shift method for phosphor temperature measurements. *Japanese Journal of Applied Physics*, 15(12):2349–2358, 1976.
- [57] G. Särner, M. Richter, and M. Aldén. Two-dimensional thermometry using temperature-induced line shifts of zno:zn and zno:ga fluorescence. *Optics Letters*, 33(12):1327, 2008.
- [58] H. Lu, J. Yang, D. Huang, Q. Zou, M. Yang, X. Zhang, Y. Wang, and H. Zhu. Ultranarrow nir bandwidth and temperature sensing of yof:yb³⁺/tm³⁺ phosphor in low temperature range. *Journal of Luminescence*, 206:613–617, 2019.
- [59] J. Stefanska and L. Marciniak. Single-band ratiometric luminescent thermometry using pr³⁺ ions emitting in yellow and red spectral ranges. *Advanced Photonics Research*, 2(7):2100070, 2021.
- [60] X. Liu, A. Skripka, Y. Lai, C. Jiang, J. Liu, F. Vetrone, and J. Liang. Fast wide-field upconversion luminescence lifetime thermometry enabled by single-shot compressed ultrahigh-speed imaging. *Nature Communications*, 12(1):6401, 2021.
- [61] W. Liu, D. Zhao, R. Zhang, Q. Yao, and S. Zhu. Fluorescence lifetime-based luminescent thermometry material with lifetime varying over a factor of 50. *Inorganic Chemistry*, 61(41):16468–16476, 2022.
- [62] M. D Dramićanin. Sensing temperature via downshifting emissions of lanthanide-doped metal oxides and salts. a review. *Methods and Applications in Fluorescence*, 4(4):042001, 2016.
- [63] M. Dramićanin. Introduction to measurements of temperature. In *Luminescence Thermometry*, pages 1–12. Elsevier, 2018.
- [64] M. Quintanilla, A. Benayas, R. Naccache, and F. Vetrone. Chapter 5. Luminescent Nanothermometry with Lanthanide-doped Nanoparticles, pages 124–166. 2016.

-
- [65] V. K. Rai. Temperature sensors and optical sensors. *Applied Physics B*, 88(2):297–303, 2007.
- [66] J. A. de O. Galindo. *Luminescence-based nanothermometry with lanthanide codoped yttria single nanoparticles and individual nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds*. Tese de doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2022.
- [67] S. Huang, S. Liu, K. Wang, C. Yang, Y. Luo, Y. Zhang, B. Cao, Y. Kang, and M. Wang. Highly fluorescent and bioresorbable polymeric nanoparticles with enhanced photostability for cell imaging. *Nanoscale*, 7(3):889–895, 2015.
- [68] H. Dong, L. Sun, and C. Yan. Upconversion emission studies of single particles. *Nano Today*, 35:100956, 2020.
- [69] O. A. Savchuk, J.J. Carvajal, J. Massons, C. Cascales, M. Aguiló, and F. Díaz. Novel low-cost, compact and fast signal processing sensor for ratiometric luminescent nanothermometry. *Sensors and Actuators A: Physical*, 250:87–95, 2016.
- [70] R. Galvão, L. F. dos Santos, K. de O. Lima, R. R. Gonçalves, and L. de S. Menezes. Single $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped yttria nanocrystals for temperature sensing: Experimental characterization and theoretical modeling. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(27):14807–14817, 2021.
- [71] P. V. dos Santos, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, J. A. Medeiros Neto, and A. S. B. Sombra. Optical temperature sensing using upconversion fluorescence emission in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped chalcogenide glass. *Applied Physics Letters*, 73(5):578–580, 1998.
- [72] X. Zhu, W. Feng, J. Chang, Y. Tan, J. Li, M. Chen, Y. Sun, and F. Li. Temperature-feedback upconversion nanocomposite for accurate photothermal therapy at facile temperature. *Nature Communications*, 7(1):10437, 2016.
- [73] X. Zhu, J. Li, X. Qiu, Y. Liu, W. Feng, and F. Li. Upconversion nanocomposite for programming combination cancer therapy by precise control of microscopic temperature. *Nature Communications*, 9(1):2176, 2018.
- [74] A. R. N. Bastos, C. D. S. Brites, P. A. Rojas-Gutierrez, C. DeWolf, R. A. S. Ferreira, J. A. Capobianco, and L. D. Carlos. Thermal properties of lipid bilayers determined using upconversion nanothermometry. *Advanced Functional Materials*, 29(48):1905474, 2019.

-
- [75] M. A. R. C. Alencar, G. S. Maciel, C. B. de Araújo, and A. Patra. Er³⁺-doped BaTiO₃ nanocrystals for thermometry: Influence of nanoenvironment on the sensitivity of a fluorescence based temperature sensor. *Applied Physics Letters*, 84(23):4753–4755, 2004.
- [76] A. F. García-Flores, J. S. Matias, D. J. Garcia, E. D. Martínez, P. S. Cornaglia, G. G. Lesseux, R. A. Ribeiro, R. R. Urbano, and C. Rettori. Crystal-field effects in Er³⁺ and Yb³⁺ -doped hexagonal NaYF₄ nanoparticles. *Physical Review B*, 96(16):165430, 2017.
- [77] Y. Cho, S. W. Song, S. Y. Lim, J. H. Kim, C. R. Park, and H. M. Kim. Spectral evidence for multi-pathway contribution to the upconversion pathway in NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ phosphors. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 19 10:7326–7332, 2017. URL <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:12216541>.
- [78] M. Kraft, C. Würth, V. Muhr, T. Hirsch, and U. Resch-Genger. Particle-size-dependent upconversion luminescence of NaYF₄: Yb, Er nanoparticles in organic solvents and water at different excitation power densities. *Nano Research*, 11(12):6360–6374, 2018.
- [79] M. T. Berry and P. S. May. Disputed mechanism for nir-to-red upconversion luminescence in NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(38):9805–9811, 2015.
- [80] J. Zhang, Z. Hao, J. Li, X. Zhang, Y. Luo, and G. Pan. Observation of efficient population of the red-emitting state from the green state by non-multiphonon relaxation in the Er³⁺–Yb³⁺ system. *Light: Science; Applications*, 4(1):e239–e239, 2015.
- [81] L. Allen and D.G.C. Jones. An analysis of the granularity of scattered optical maser light. *Physics Letters*, 7(5):321–323, 1963. ISSN 0031-9163.
- [82] B.M. Oliver. Sparkling spots and random diffraction. *Proceedings of the IEEE*, 51(1): 220–221, 1963.
- [83] J.W. Goodman. *Speckle Phenomena in Optics: Theory and Applications*. Press Monographs. SPIE Press, 2020.
- [84] J. P. de Amaral. Geração experimental de speckles com estatística da intensidade weibull. Master’s thesis, Universidade Federal de Alagoas, 2016.
- [85] R. Loudon. *The Quantum Theory of Light*. Oxford University Press, 2000.

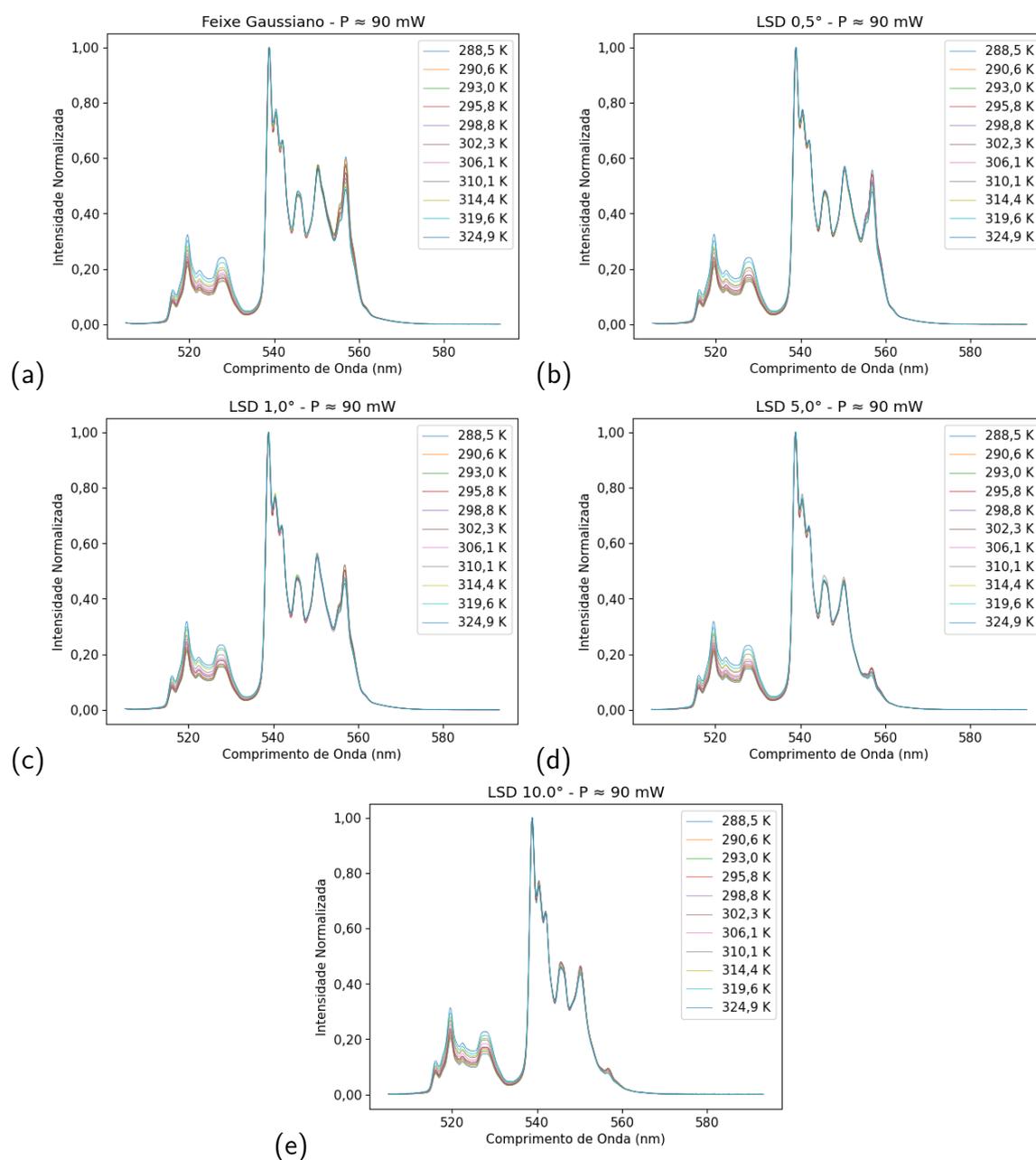
-
- [86] L. Mandel and E. Wolf. *Optical Coherence and Quantum Optics*. Cambridge University Press, 1995.
- [87] P. J. C. de V. Filho. Análise estatística da luz no espalhamento espontâneo por Átomos de dois níveis frios. Master's thesis, Universidade Federal de Pernambuco, 2019.
- [88] J.W. Goodman. *Statistical Optics*. Wiley Series in Pure and Applied Optics. Wiley, 2015.
- [89] A. M. Vieira, N. T. C. Oliveira, C. B. De Araujo, W. S. Martins, R. A. De Oliveira, and A. S. Reyna. Influence of the excitation light disorder on the spatial coherence in the stimulated raman scattering and random lasing coupled regime. *Journal of Physical Chemistry C*, 125:5919–5926, 2021.
- [90] S. G. Kwon and T. Hyeon. Formation mechanisms of uniform nanocrystals via hot-injection and heat-up methods. *Small*, 7(19):2685–2702, 2011.
- [91] H.M. Pask, R.J. Carman, D.C. Hanna, A.C. Tropper, C.J. Mackechnie, P.R. Barber, and J.M. Dawes. Ytterbium-doped silica fiber lasers: versatile sources for the 1-1.2 μm region. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 1(1):2–13, 1995.

APÊNDICE A – IMAGENS DOS DADOS OBTIDOS DURANTE ANÁLISE EXPERIMENTAL

A.1 ESPECTROS SOB REGIME DE MESMA POTÊNCIA MÉDIA INCIDENTE

A.1.1 Espectros de um mesmo feixe para todas as temperaturas

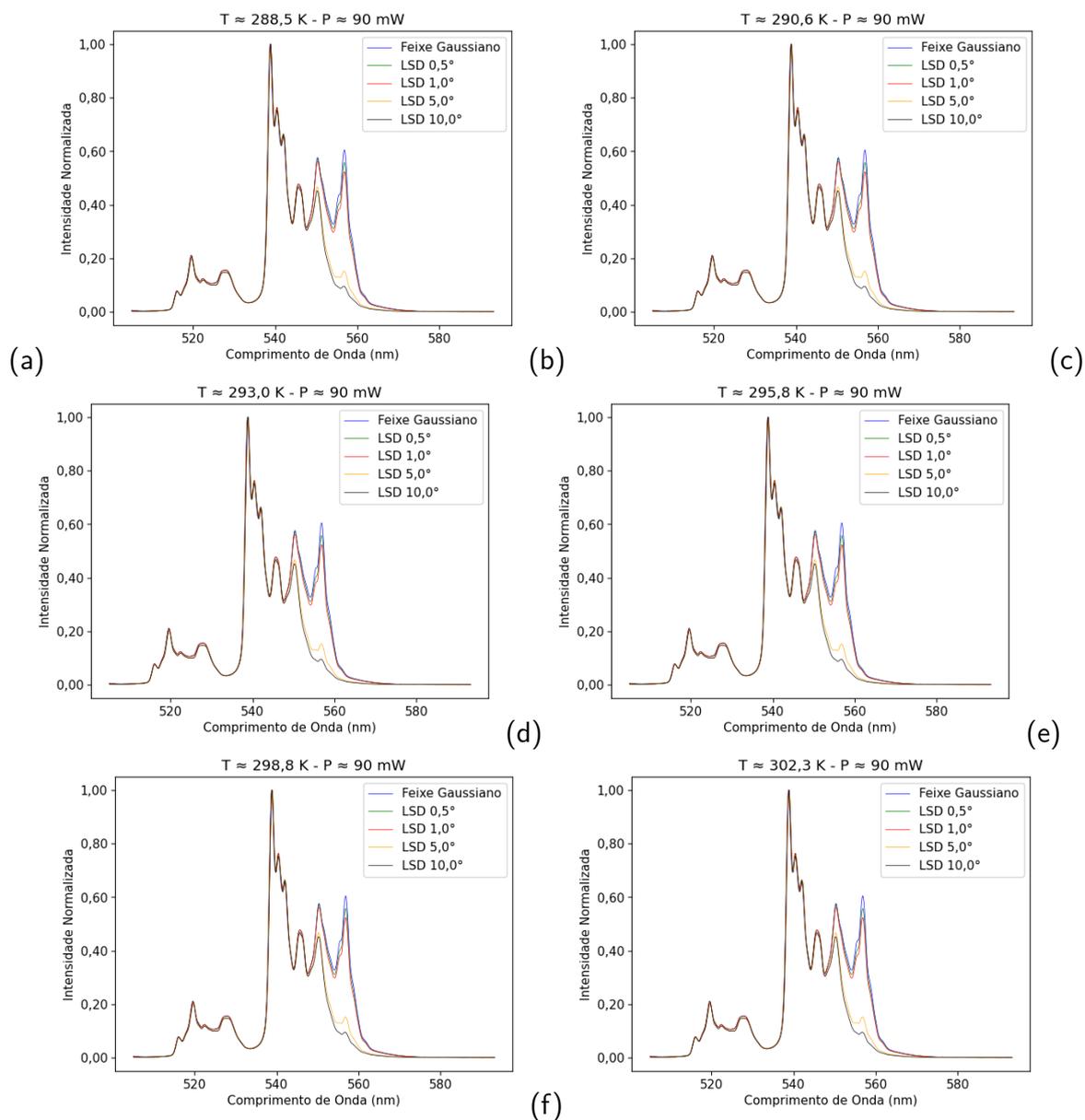
Figura 29 – Espectros normalizados para cada temperatura medida para os feixes utilizados sob regime de mesma potência média. Em (a) apresentamos o feixe gaussiano e, de (b) a (e), os difusores LSD 0,5°, LSD 1,0°, LSD 5,0° e LSD 10,0°, respectivamente.

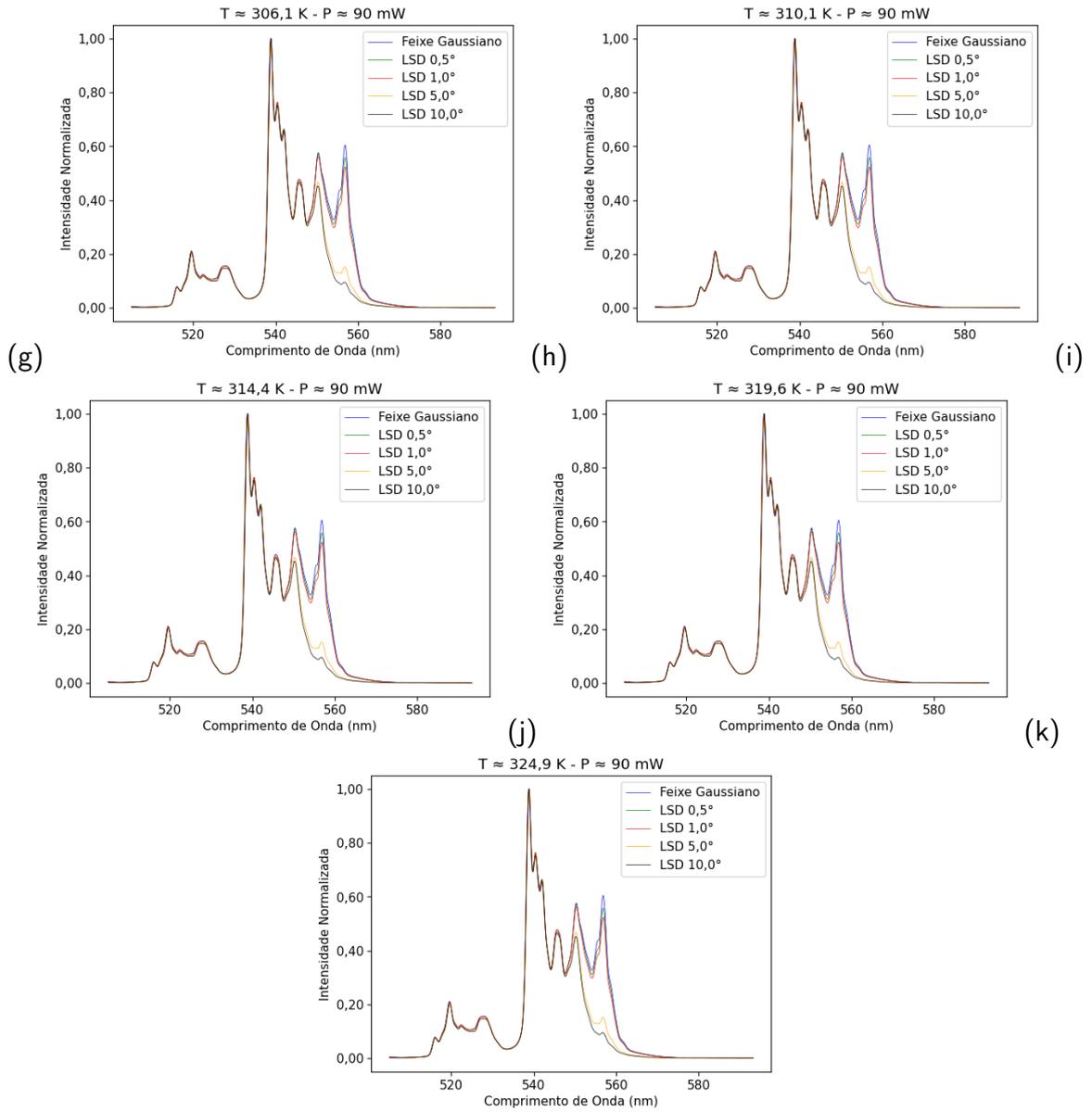


Fonte: Autor.

A.1.2 Espectros de uma mesma temperatura para todos os feixes

Figura 30 – Espectros normalizados de cada feixe para cada uma das temperaturas medidas sob regime de mesma potência média.



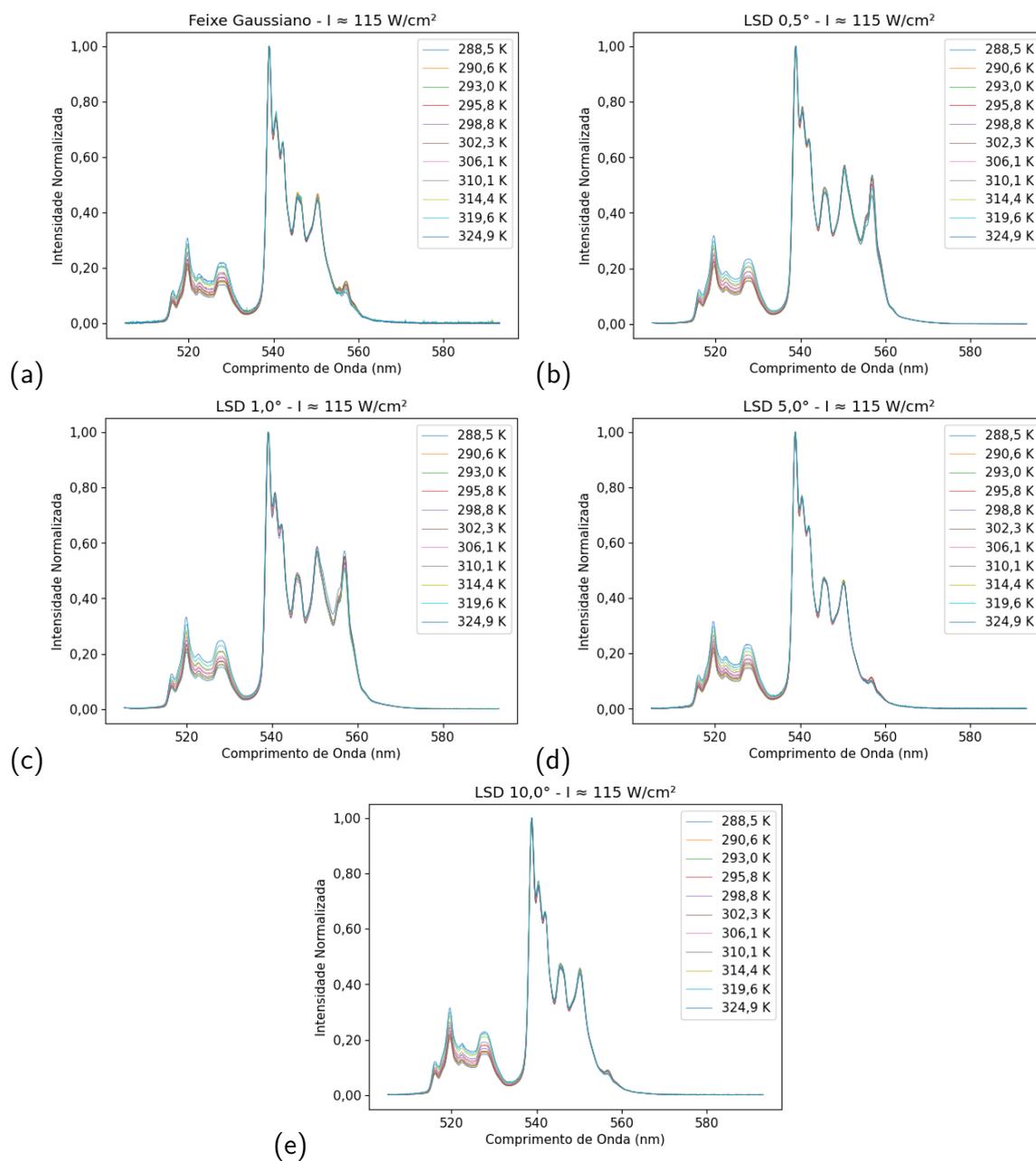


Fonte: Autor

A.2 ESPECTROS SOB REGIME DE MESMA INTENSIDADE MÉDIA INCIDENTE

A.2.1 Espectros de um mesmo feixe para todas as temperaturas

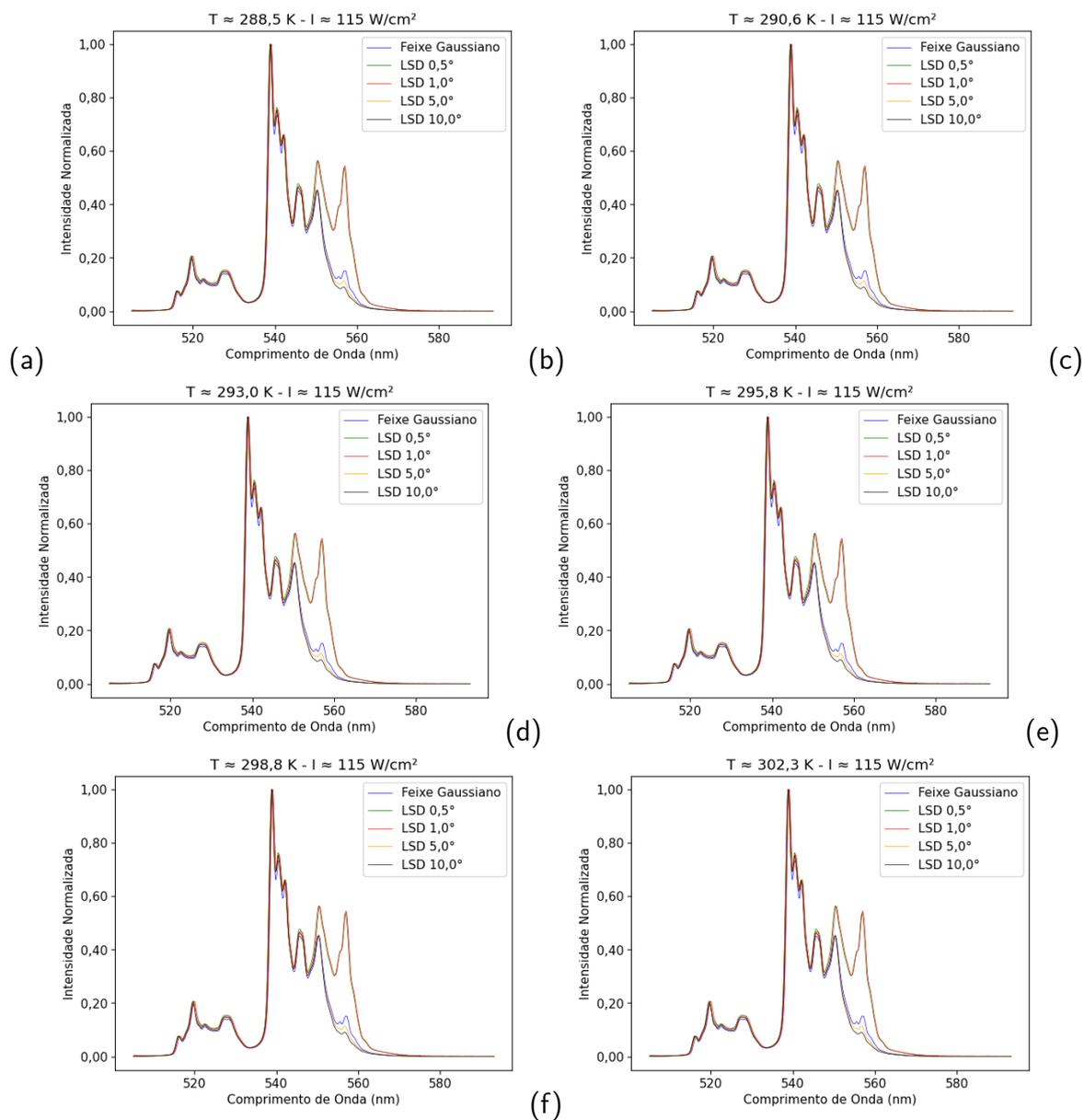
Figura 31 – Espectros normalizados para cada temperatura medida para os feixes utilizados sob regime de mesma intensidade média. Em (a) apresentamos o feixe gaussiano e, de (b) a (e), os difusores LSD 0,5°, LSD 1,0°, LSD 5,0° e LSD 10,0°, respectivamente.

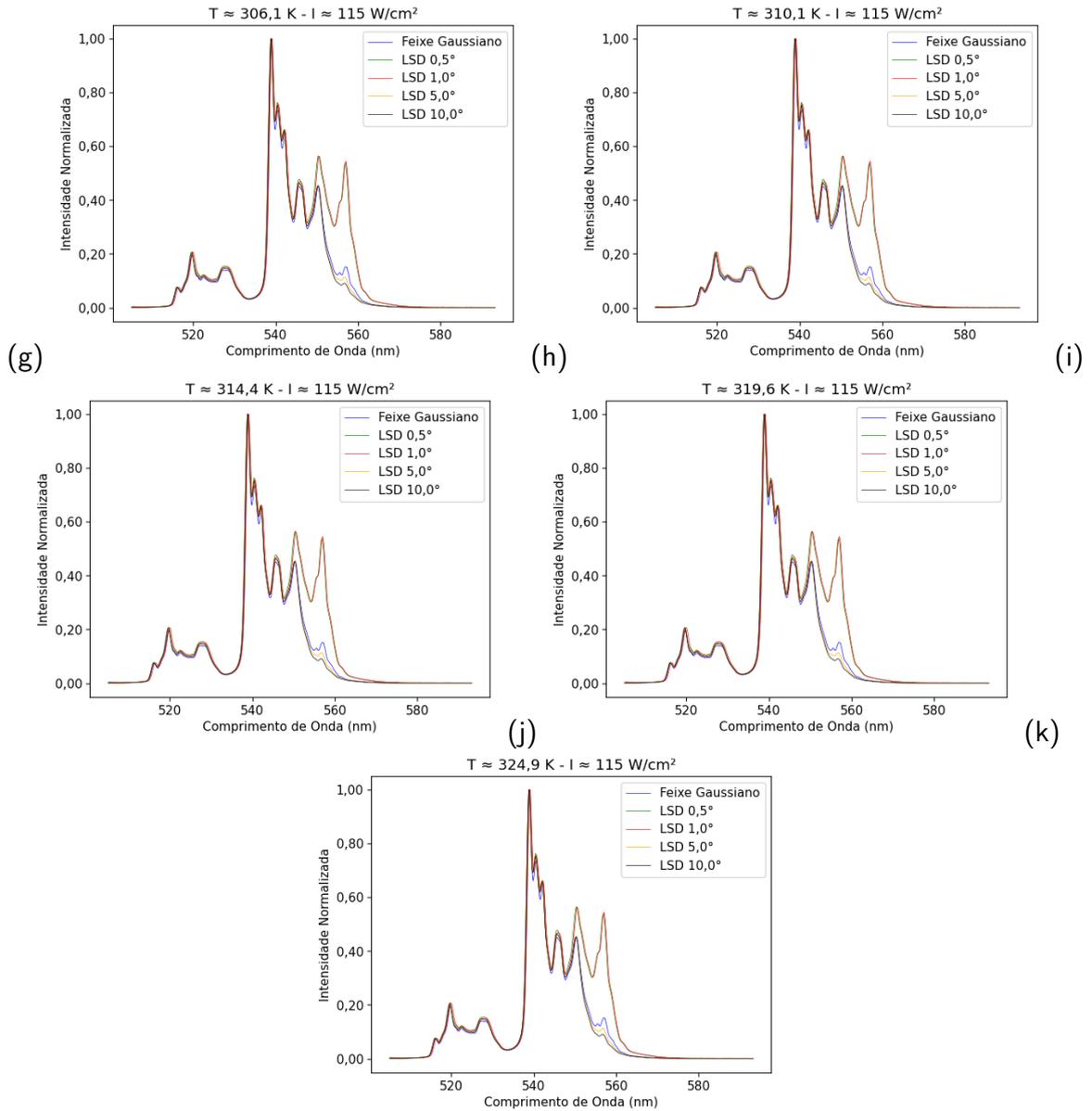


Fonte: Autor.

A.2.2 Espectros de uma mesma temperatura para todos os feixes

Figura 32 – Espectros normalizados de cada feixe para cada uma das temperaturas medidas sob regime de mesma intensidade média.





Fonte: Autor