INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Espectroscopia de cavidade ressonante tipo Ring-Down Supercontinuum resolvida no tempo para detecção de multicomponentes gasosos

WALTER MORINOBU NAKAEMA

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Eduardo Landulfo

São Paulo
2010

À memória de meu pai *Francisco*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer àqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho:

Especialmente ao meu orientador Dr. Eduardo Landulfo pelas discussões, que enriqueceram o conteúdo do texto, pelo apoio e pelo incentivo, além de proporcionar a oportunidade de estágio na Alemanha durante o meu período de doutorado.

Agradecimentos especiais a todos os professores, colegas e funcionários do Centro de Lasers e Aplicações.

Agradeço também aos membros do Instituto de Física Experimental da Freie Universität Berlin (FUB):

- Herr Prof. Ludger Woeste, que me recebeu tão calorosamente em sua equipe.

- Dr. Kamil Stelmaszczyk, cuja orientação foi fundamental em todos os aspectos do trabalho, também com discussões extremamente proveitosas e acaloradas.

- Os companheiros de laboratório Philipp Rohwetter e Dr. Zuoqiang Hao com suas idéias simplesmente geniais para a montagem dos experimentos, além de suas amizades e apoio.

- Os demais colaboradores da equipe AG-Woeste (FUB) que fizeram minha estadia na Alemanha bastante proveitosa.

Aos meus queridos pais que sempre despenderam um apoio incondicional às minhas decisões, um sincero OBRIGADO.

À minha querida Eliane, companheira de todos os momentos, que com muito carinho e dedicação, soube pacientemente me manter focado em meus objetivos, agradeço imensamente do fundo do meu coração.

Finalmente, agradeço também ao CNPq e ao DAAD pelo apoio financeiro.

“A melhor demonstração é de longe, a experiência, desde que se atenha rigorosamente ao experimento.”

(**Francis Bacon**)

Espectroscopia de cavidade ressonante tipo *Ring-Down Supercontinuum* resolvida no tempo para detecção de multicomponentes gasosos

Walter M. Nakaema

RESUMO

Neste trabalho, é apresentada uma variação da técnica de espectroscopia por cavidade ressonante tipo *ring-down* – CRDS (do acrônimo em inglês *Cavity Ring-Down Spectroscopy*) para a obtenção simultânea do espectro de absorção de multicomponentes numa faixa espectral larga do visível. Esta nova técnica se resume no uso do espectro *supercontinuum* (resultante da irradiação de meios não lineares através de lasers de femtossegundo, ou simplesmente gerada por fontes compactas) como fonte de luz para iluminar a cavidade. Neste contexto são descritas as características dos módulos para a montagem de um MC-SC-CRDS (*Multicomponent Supercontinuum Cavity Ring-Down Spectroscopy*): os pares de espelhos altamente refletivos, a cavidade ressonante e o sistema de detecção. Alguns problemas relacionados à excitação de multimodos, à luz difusa, ao uso efetivo do intervalo dinâmico de detecção, à baixa resolução do instrumento em resolver linhas estreitas de absorção são situados. Apresentamos os espectros de absorção de H_2O (políades 4ν, $4\nu + \delta$) e O_2 (transições proibidas de *spin* b-X) simultaneamente medidos por essa técnica na faixa do visível, e uma comparação com as linhas de absorção baseadas do banco de dados HITRAN é feita para demonstrar a funcionalidade deste método.

Time resolved Supercontinuum Cavity Ring-Down Spectroscopy for multicomponent gas detection

Walter M. Nakaema

ABSTRACT

In this work, we present a variation of the technique CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy) to obtain simultaneously a multicomponent absorption spectrum in a broad visible range. This new approach uses the Supercontinuum (SC) spectrum (resulting from irradiation of nonlinear media by femtosecond lasers, or simply generated by compact sources) as a light source to illuminate the cavity. In this context it is described the features of the modules assembling a MC-SC-CRDS (Multicomponent Supercontinuum Cavity Ring-Down Spectroscopy): a set of high refletivity mirrors, the resonant cavity and the detection system. Some problems related to the multimode excitation, stray light, effective use of the dynamic range of the detector, the poor resolution of the instrument to resolve narrow absorption lines are issued. We present the absorption spectra of H_2O (polyads 4ν, $4\nu + \delta$) and O_2 (spin-forbidden b-X branch) measured simultaneously by this technique in the visible range and a comparison with the absorption lines based on HITRAN database is made to demonstrate the functionality of this method.

SUMÁRIO

Página

Lista de tabelas 9
Lista de figuras 9
Lista de abreviaturas / siglas 13
Lista de símbolos 14
CAPÍTULO 1
Introdução 16
CAPÍTULO 2
Objetivos 21
CAPÍTULO 3
Fundamentação teórica 22
3.1) Espectroscopia de cavidade ressonante CRDS 22
3.2) Propriedades da cavidade óptica 26
3.2.1) Intervalo espectral livre 27
3.2.2) Finesse da cavidade 27
3.2.3) Estabilidade óptica 28
3.2.4) Estrutura dos modos 29
3.2.5) Tamanho do feixe 29
3.2.6) Casamento de modos (Mode Matching 30
3.3) Outras técnicas baseadas em CRDS 32
3.3.1) CW-CRDS (Continuous Wave CRDS) 33
3.3.2) PS-CRDS (Phase Shift CRDS) 34
3.3.3) CEAS (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) 36
3.3.4) BB-CRDS (Broadband Cavity Ring-Down Spectroscopy) 36
3.3.4.1) SC-CRDS (Supercontinuum Cavity Ring-Down Spectroscopy) 41
3.3.4.2) MC-SC-CRDS (Multicomponents Supercontinuum Cavity Ring-Down Spectroscopy) 44
CAPÍTULO 4
Metodologia experimental 46
Construção de um aparato MC-SC-CRDS 46
4.1) Componentes da cavidade 46
4.2) Fontes de supercontinuum 48
4.2.1) Geração de supercontinuum 48
4.2.1.1) Fibra de safira bombeada por um laser Ti:safira 49
4.2.1.2) Fontes comerciais de supercontinuum 53
4.3) Sistema de detecção 55
4.4) Acoplamento dos modos e regime “quase-continuum” 60
4.5) Montagem final e medição 65
CAPÍTULO 5
Resultados e discussões 68
5.1) Determinação da refletividade dos espelhos 68
5.2) Medidas de absorção 72

Página

CAPÍTULO 6
Conclusões 75
CAPÍTULO 7
Perspectivas futuras 77
APÊNDICE A
Análise de matriz para o traçado de raios 78
APÊNDICE B
A geração de supercontinuum: efeito Kerr, automodulação de fase, ionização multifotônica e filamentação 81
1) Efeito Kerr e autofocalização 81
2) A automodulação de fase 85
3) Ionização multi-fotônica e geração de plasma 87
4) Filamentação 89
APÊNDICE C
Linearização da seção de choque de absorção de banda larga 91
APÊNDICE D
Lista de publicações 93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 94

LISTA DE TABELAS

Tabela T.A.1: Matrizes de transferência de raios para alguns elementos ópticos simples.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Ilustração da técnica de CRDS: um pulso de laser é injetado na cavidade com dois espelhos de alta refletividade, sendo refletido para frente e para trás. Na saída da cavidade, mede-se a intensidade I(t) que é transmitida cada vez que a luz faz um ciclo completo (equivalente a duas vezes o comprimento da cavidade). A curva resultante após a extinção total da radiação é um decaimento exponencial dessa intensidade com constante de tempo τ.

Figura 1.2: Esquema básico de uma típica montagem de CRDS. Para fontes monocromáticas, utilizam-se em geral fotomultiplicadoras para detectar o transiente. A visualização é feita através de um osciloscópio e um PC registra os dados medidos. Adaptado de Berden et al, 2000.

Figura 3.1: Sequência mostrando as diversas atenuações sofridas por pelo pulso de laser I_{laser} injetado dentro da cavidade, até resultar na intensidade I_1 no detector. Considerando como ponto de partida a primeira reflexão no espelho da direita, o tempo total para cada ciclo completo do pulso será $t_i = 2L/c$.

Figura 3.2: Espectro resultante da análise do ar de laboratório na faixa de 253,7 nm através da técnica CRDS: exemplo de detecção de gases traço (no caso mercúrio) e também de espécies abundantes (oxigênio molecular). Extraído de Jongma et al (1995).

Figura 3.3: Exemplos de funções de transmissão de Airy idealizadas para uma cavidade óptica, variando-se a refletividade *R*. Quando a refletividade dos espelhos aumenta, a finesse dessa cavidade também aumenta, tendo-se características de transmissão mais estreitas. A separação entre os máximos é chamada de intervalo espectral livre (IEL).

Figura 3.4: Diagrama de estabilidade para cavidade (região sombreada). Um exemplo para g_1 e g_2 equivalendo a 0,8.
Figura 3.5: Geometria de cavidade estável não-confocal.

Figura 3.6: Perfis tridimensionais dos feixes transmitidos através de uma cavidade óptica para diferentes modos TEM, sendo TEM_{00} correspondente à menor ordem e possuindo um perfil gaussiano. Extraído de Berden & Engeln (2009).

Figura 3.7: Representação esquemática do diâmetro do feixe ($2w_{1,2}$) nos espelhos e da cintura do feixe ($2w_0$).

Figura 3.8: Arranjo simplificado para o casamento de modos com uma única lente posicionando a uma distância *d* da entrada da cavidade. Essa lente tem como função, transformar o feixe incidente colimado de dimensão w_i para se ajustar às características espaciais dos modos de baixa ordem.

Figura 3.9: Arranjo experimental típico de uma montagem CW-CRDS usando um modulador acusto-óptico (MAO) como um interruptor óptico para suprimir a luz incidente na cavidade. Para evitar o retroespalhamento da luz por essa cavidade (especialmente em geometrias lineares) ocasionando possíveis perturbações no desempenho do laser, um isolador óptico (rodador de Faraday, por exemplo) é utilizado. Lentes para o casamento de modos auxiliam num acoplamento mais eficiente da luz na cavidade. Após a ressonância ser atingida, o sinal transmitido é detectado e o MAO é ativado, suprimindo a radiação. Adaptado de Bergen & Engeln (2009).

Figura 3.10: Simulação para a saída de uma cavidade resolvida por espectrógrafo (0,07 nm FWHM) sobre um único pixel bidimensional da câmera, mostrando um evento de múltiplo decaimento na região de 660 nm. O painel à direita corresponde a uma simulação com a cavidade preenchida com cerca de 3 x 10^{17} moléculas / cm^3 de H_2O, correspondendo a cerca de 53 % de umidade relativa para a temperatura ambiente de 21°C.

Figura 3.11: a) espectro de absorção do NO_2 medido pelo aparato SC-CRDS (Stelmaszczyk et al, 2009b) e espectro de referência (Bitter et al, 2005). Os símbolos τ e τ_0 denotam respectivamente a constante de decaimento com e sem espécies absorvedoras na cavidade. e σ denota a seção de choque de absorção.

Figura 3.12: Espectro gerado em uma fibra de safira de 5 cm de comprimento, bombeado com um feixe a uma potência de pico de 1,607 x 10^7 Watt. Extraído de Kim et al (2008).

Figura 3.13: Curva de reflexão de espelhos especialmente utilizados na técnica de CRDS. Extraído de Schmidl et al (2009).

***Figura 4.1**:* Representação esquemática da cavidade com a respectiva entrada para a amostra (inlet) e uma conexão para a bomba de vácuo. Os espelhos podem ser ajustados de acordo com as direções indicadas (detalhe à esquerda) para se obter o alinhamento da cavidade.

Figura 4.2: Curvas de refletividade para dois espelhos plano-côncavos utilizados neste trabalho. Embora os espelhos apresentem diferenças notáveis na magnitude dos valores de refletividade, ainda se mostram adequados para a região do visível.

Figura 4.3: Espectros de emissão de do *supercontinuum*: para fibras de 5 e 10 cm de comprimento. Embora o alargamento espectral ocorra em ambas as condições, indubitavelmente maiores energias associados a pulsos longos (com *chirp*) em (a) produzem intensidades mais altas que em (b), onde não há *chirp.* Além disso, a fibra mais longa de 10 cm apresenta intensidades efetivamente menores devido às perdas. Tal fato pode ser percebido pelos padrões dos respectivos espectros em (c). Ainda em (a) e (b), nitidamente se percebe a presença de um pico devido ao comprimento de onda fundamental do laser em torno de 800 nm.

Figura 4.4: Restrição do espectro de SC entre 590 e 720 nm para coincidir com a região de alta refletividade dos espelhos utilizados, além de suprimir o pico de intensidade proveniente do comprimento de onda fundamental do laser localizado em torno de 800 nm.

Figura 4.5: Montagem mostrando os respectivos acoplamentos na entrada e saída da fibra óptica.

Figura 4.6: Detalhe do cabeçote do laser da fonte de SC LEUKOS-SP. A luz branca é transmitida através da fibra ótica acoplada ao cabeçote.

Figura 4.7: Comparação entre os espectros gerados pela fibra ótica (sem o uso de filtros) e pela fonte compacta de SC LEUKOS SP (taxa de repetição de 8 kHz). A energia do laser durante o bombeamento era de 500 μJ após a compressão do pulso.

Figura 4.8: a) Espectrógrafo tipo Czerny-Turner e b) câmera ICCD.

Figura 4.9: Evento de duplo decaimento da radiação na cavidade embora se esteja utilizando um filtro de interferência passa-baixa com corte em 720 nm. A luz espúria apresenta um decaimento muito mais rápido (reta vermelha) que o comprimento de onda de interesse (reta azul) pelo fato da primeira não estar definido na faixa de alta refletividade dos espelhos.

Figura 4.10: Ilustração mostrando a sequência de abertura da janela temporal (*gate*) pela câmera ICCD com os atrasos controlados pós-pulso. Toda luz contida nesta janela é integrada, produzindo um valor de intensidade para cada tempo de atraso. O resultado são “fatias” no tempo das intensidades decaindo no tempo, descrevendo uma curva exponencial decrescente (último painel).

Figura 4.11: Influência do batimento de modos no decaimento. Nos painéis A, B e D, o eixo do diafragma coincide com o eixo óptico. Em C, o eixo do diafragma foi deslocado lateralmente de modo que a luz atravessasse apenas cerca da metade de sua abertura total. Maiores detalhes no texto.

Figura 4.12a: Esquema de montagem do aparato SC-CRDS usando uma fibra óptica de safira bombeada por pulsos de laser de femtossegundo.

Figura 4.12b: Esquema de montagem do aparato SC-CRDS usando a fonte compacta de SC. Esta configuração é visivelmente simplificada pela ausência de todo o aparato do laser de Ti:safira.

Figura 4.13: Ilustração mostrando a injeção de ar umidificado após a cavidade ter sido evacuada. Um frasco contendo água serviu para produzir o ar úmido, através de bolhas causadas pela sucção do ar externo. Filtros de seringa PTFE foram utilizados para evitar qualquer entrada de partículas "grandes". A pressão interna da cavidade foi registrada em cerca de 1000 hPa e a umidade relativa em 53 %. A temperatura foi a equivalente ao do laboratório, isto é, em torno de 295 K.

Figura 5.1: a) sequência de transmissão da cavidade para diversos atrasos temporais; b) decaimentos para três comprimentos de onda distintos; c) linearização das curvas em b, indicando as respectivas constantes de tempo; c) resíduo entre os pontos medidos e as curvas de ajuste.

Figura 5.2: Curvas de refletividade obtidas em função da janela temporal t_j da câmera. a) os valores originalmente medidos apresentam um fenômeno ainda não totalmente compreendido – quanto menor é a duração da janela temporal, sistematicamente os valores da refletividade se apresentam menores em relação aos valores medidos com a janela temporal mais longa, que aparentemente converge para um limiar. b) as mesmas curvas em a) deslocadas por um valor constante entre si para destacar melhor o comportamento ruidoso quando se utilizam janelas temporais mais curtas, como por exemplo, no caso de 700 ns e 5 μs. c) A normalização das curvas em relação a um valor de referência nominal fornecido pelo próprio fabricante dos espelhos (LAYERTEC).

Figura 5.3: Nova comparação entre as curvas de refletividade do segundo par de espelhos (R = 99,9908 % para λ = 635nm). Neste caso, a janela temporal foi fixada em 50 μs.

Figura 5.4: Espectros de absorção de H_2O e O_2 simultaneamente observados numa larga banda espectral: a) calculados através do banco de HITRAN com base nas linhas de absorção b) e medidos através do SC-CRDS (ou então, MC-SC-CRDS). Logo abaixo, "*inset*" detalhando o espectro.

LISTA DE ABREVIATURAS / SIGLAS

BB-CRDS	Broad Band Cavity Ring-Down Spectroscopy
CCD	Charge-Coupled Device
CEAS	Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy
CMOS	Complementary Metal-Oxide Semiconductor
CRDS	Cavity Ring-Down Spectroscopy
CW-CRDS	Continuous Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy
FWHM	Full Width at Half Maximum – Largura à Meia Altura
HITRAN	High Resolution Transmission
ICCD	Intensified Charge-Coupled Device
IEL	Intervalo Espectral Livre
MAO	Modulador Acusto-Óptico
MC-SC-CRDS	Multicomponent *Supercontinuum* Cavity Ring-Down Spectroscopy
MTR	Matriz de Transferência de Raios
PCF	Photonic Crystal Fiber
ppm	Partes Por Milhão (Concentração)
ppb	Partes Por Bilhão (Concentração)
PS-CRDS	Phase Shift Cavity Ring-Down Spectroscopy
PTFE	Politetrafluoretileno (teflon®)
RSP	Ring-Down Spectral Photography
RSR	Razão Sinal-Ruído
SC	*Supercontinuum*
SC-CRDS	*Supercontinuum* Cavity Ring-Down Spectroscopy
TEM	Transverse Electro-Magnetic (modes)
UR	Umidade Relativa

LISTA DE SÍMBOLOS

I_{Laser}	Intensidade do laser na entrada da cavidade.
I_0	Intensidade inicial medida na saída da cavidade pelo detector.
t	Tempo de medida.
$I(t)$	Intensidade dependente do tempo, medida na saída da cavidade pelo detector.
λ	Comprimento de onda da luz.
ν	Frequência da radiação
$\tau_0(\nu)$	Constante de decaimento para uma cavidade vazia (evacuada) em função de ν.
$\tau(\nu)$	Constante de decaimento para uma cavidade preenchida com absorvedor em função de ν.
L	Comprimento da cavidade.
k	Inverso da constante de decaimento
$R(\nu)$	Coeficiente de reflexão em função de λ. $R(\nu)$ x 100 = refletividade.
$T(\nu)$	Transmissão (ou transmitância), sendo $T(\nu) \approx 1-R(\nu)$.
$\alpha(\nu)$	Coeficiente de absorção depende de ν.
Rc_1, Rc_2	Raio de curvatura dos espelhos
ν_{qmn}	Frequências dos modos ressonantes em função dos parâmetros longitudinal q e transversais m e n.
g_1 ,g_2	Parâmetros adimensionais: g_i=1-L/Rc_i, i=1,2.
$2w$	Diâmetro do feixe.
$2w_0$	Cintura do feixe.
$\beta(\nu)$	Parâmetro de modulação do campo
f	Distância focal
n	Índice de refração total (não linear), dependente da intensidade do laser.
n_0	Índice de refração do ar.
n_2	Índice de refração não linear de segunda ordem.
ε_0	Permissividade no vácuo.
χ	Susceptibilidade elétrica do meio.
L_D	Comprimento de dispersão em fibras óticas.
β_2	Velocidade de dispersão de grupo.
T_{FWHM}	Medida da largura à meia altura da duração temporal de um pulso gaussiano.

T_0	Relacionado à largura à meia altura: $T_0 = T_{FWHM} / 2(ln2)^{1/2}$.
$\tau = T_{FWHM}$	Duração temporal. Não confundir com $\tau(\nu)$.

CAPÍTULO 1

Introdução

Espectroscopia por absorção direta é provavelmente uma das técnicas analíticas mais difundidas para o estudo de átomos e moléculas, tanto na fase gasosa como na condensada, e permite a determinação do coeficiente de absorção de uma amostra dependente da frequência de maneira absoluta (Berden & Engeln, 2009).

Num experimento de absorção direta, mede-se a intensidade da luz transmitida através de uma amostra. A atenuação sofrida por essa luz segue a lei de Beer-Lambert de modo que a sua intensidade decai exponencialmente em função do coeficiente de absorção e do caminho óptico através da amostra:

$$I = I_0 \exp(-\alpha d), \tag{1.1}$$

sendo I_0 a intensidade da luz incidente, d o comprimento da amostra e α o seu respectivo coeficiente de absorção.

A sensibilidade da técnica de absorção direta é em geral limitada pelas flutuações da fonte de luz. Na melhor das hipóteses, uma mudança na intensidade relativa na ordem de 0,001 pode ser detectada (Berden & Engeln, 2009). Muitos esquemas têm sido desenvolvidos para aumentar a sensibilidade, tais como geometrias multi-passo (White, 1942) para aumentar o caminho de absorção e técnicas de modulação para minimizar os efeitos do ruído nas medidas. Alternativamente, técnicas de absorção indireta[1] apresentam várias ordens de grandeza maior em termos de sensibilidade e a principal desvantagem destas técnicas é de não serem auto-calibrantes, isto é, não fornecem coeficientes de absorção em escala absoluta (Peeters, 2001).

A técnica conhecida como *Cavity Ring-Down Spectroscoy* (CRDS) (O´Keefe & Deacon, 1988) é uma técnica de absorção direta com uma

[1] As técnicas de absorção indireta se baseiam muito mais na medição dos efeitos induzidos pela absorção da luz ao invés da absorção em si. Dentre as técnicas, podemos citar LIF (*Laser Induced Fluorescence*), REMPI (*Resonant Enhanced Multiphoton Ionization*), PAS (*Photoacoustic Spectroscopy*), discutidas em Peeters (2001) ou Lehmann et al (2009).

sensibilidade significativamente alta (Vallance, 2005) quando comparada com outras técnicas convencionais de espectroscopia por absorção, baseando-se na medida da razão de absorção ao invés da magnitude da luz circulando dentro de uma cavidade óptica ressonante de alta finesse[2].

Durante o experimento, um pulso de laser é injetado dentro dessa cavidade constituída de dois espelhos altamente refletivos. Esse pulso é então aprisionado, sendo refletido para frente e para trás dentro da cavidade. Toda vez que o pulso é refletido, uma pequena fração de luz é transmitida através dos espelhos. Um detector de resposta rápida mede a magnitude da luz transmitida em função do tempo, e o resultado será uma curva de decaimento exponencial da intensidade com uma constante de tempo τ, como ilustra o esquema da figura 1.1.

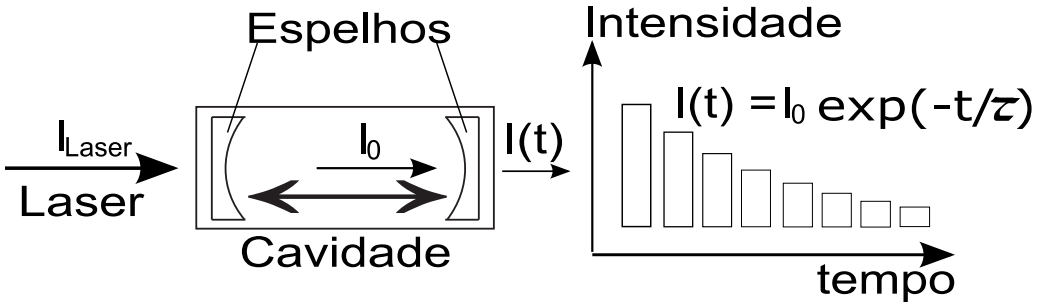

Figura 1.1: Ilustração da técnica de CRDS: um pulso de laser é injetado na cavidade com dois espelhos de alta refletividade, sendo refletido para frente e para trás. Na saída da cavidade, mede-se a intensidade I(t) que é transmitida cada vez que a luz faz um ciclo completo (equivalente a duas vezes o comprimento da cavidade). A curva resultante após a extinção total da radiação é um decaimento exponencial dessa intensidade com constante de tempo τ.

Ao se medir o tempo de decaimento (exponencial) – ao invés da intensidade total – determina-se a razão de absorção, provendo diretamente as atenuações da cavidade numa escala absoluta. Numa cavidade vazia, as perdas são determinadas apenas pelo grau de refletividade dos espelhos. Por sua vez, o preenchimento da cavidade com uma amostra absorvedora de luz conduz a perdas maiores dessa cavidade e desta maneira, a um tempo de decaimento mais curto.

O aumento da sensibilidade através da técnica de CRDS se deve basicamente: 1) ao comprimento efetivo de absorção (que depende da refletividade dos espelhos) que pode chegar a vários quilômetros enquanto a amostra é confinada num pequeno volume; 2) à característica de decaimento temporal do sinal ao invés de sua magnitude, o que faz com que as medições sejam imunes à flutuações da fonte de luz.

[2]Veja cap.3 sobre a definição de finesse de uma cavidade óptica.

Desta forma, a alta sensibilidade demonstrada pela técnica de CRDS tem despertado nas duas últimas décadas, grande interesse na comunidade científica voltada, por exemplo, para a detecção de gases-traço na atmosfera (Jongma et al, 1995, Pope et al, 2005, Heard, 2006a, Crosson, 2008, Pradhan et al, 2008, Keeter et al, 2010), a determinação de propriedades óticas das partículas de aerossol (Sappey et al, 1998, Smith et al, 2001, Thompson et al, 2002, Pettersson et al, 2004, Moosmüller et al, 2005, Miles et al, 2010), o diagnóstico médico através dos compostos exalados pela respiração humana (Paredi et al, 1999, Risby, 2001, Buszewski et al, 2007), o estudo da combustão e seus produtos (Meijer et al, 1994, Cheskis et al, 1998, Schocker et al, 2005, Fallows et al, 2009) e medidas isotópicas do urânio (Wang et al, 2003).

Numa montagem convencional (figura 1.2), em geral utilizam-se lasers sintonizáveis pulsados, com uma banda espectral estreita de alguns nanometros. A largura de banda de emissão desses lasers deve ser menor ou no mínimo igual à largura de absorção das espécies (~10^{-3} nm) em estudo para se obter uma alta sensibilidade (ppb ou sub-ppb). Faz-se então uma varredura sobre cada uma das linhas sintonizáveis do laser, medindo-se as respectivas curvas de transiente para compor o espectro de absorção.

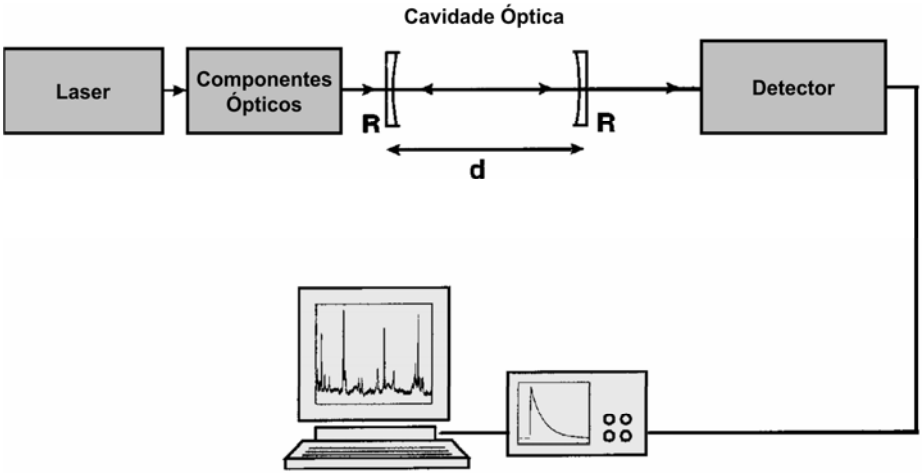

Figura 1.2: Esquema básico de uma típica montagem de CRDS. Para fontes monocromáticas, utilizam-se em geral fotomultiplicadoras para detectar o transiente. A visualização é feita através de um osciloscópio e um PC registra os dados medidos. Adaptado de Berden et al, 2000.

Desde a primeira medida do espectro de absorção utilizando a técnica de CRDS realizada por O'Keefe e Deacon em 1988, diversos esquemas têm sido propostos ou desenvolvidos não somente com o intuito de aumentar a sensibilidade, mas também de possibilitar o uso de diversas fontes de luz, estendendo-se desde o ultravioleta (Meijer et al, 1994, Jongma et al, 1995) até o

infravermelho próximo (Kassi et al, 2005, Crosson, 2008, Campargue et al, 2010), com lasers de banda estreita até lâmpadas de emissão incoerente de banda larga (Fiedler et al, 2003, Thompson & Spangler, 2006, Venables et al, 2006), ou então com lasers de emissão contínua (Romanini et al, 1997) até lasers pulsados de femtosegundo (Gherman & Romanini, 2002, Gherman et al, 2004, Thorpe et al, 2006),

Diversas variantes da técnica de CRDS têm surgido (Berden & Engeln, 2009), cada uma delas se adequando a uma aplicação específica: configurações robustas, simples e baratas, que oferecem um nível mínimo de sensibilidade por um lado, ou então, por outro lado, montagens complicadas, custosas, permitindo obter sensibilidades muito além das técnicas convencionais de espectroscopia por absorção direta.

Neste trabalho, realizado em cooperação com o grupo de física experimental da *Free University* de Berlim (FUB), é apresentada uma variação da técnica chamada de *Broad Band Cavity Ring-Down Spectroscopy* (BB-CRDS) (Ball & Jones, 2003), com o uso de um espectro *supercontinuum* (SC) como fonte de luz de banda larga (coerente), possibilitando a detecção simultânea de multicomponentes numa extensa região do espectro, representando um ganho no tempo operacional. Este método foi chamado de *Multicomponent Supercontinuum Cavity Ring-Down Spectroscopy* (MC-SC-CRDS).

Vale ressaltar que este trabalho experimental fez parte do contexto de uma série de experimentos inseridos no projeto TERAMOBILE[3], cujo escopo maior é a aplicação de lasers de femtosegundo com potências na ordem de terawatt para estudos atmosféricos (Rohwetter et al, 2010), propagação não linear do feixe (Henin et al, 2010) e aplicações em espectroscopia, que é o assunto da presente tese[4].

Assim, inicialmente, para se verificar a funcionalidade do método MC-SC-CRDS, irradiou-se um meio transparente (fibra óptica de safira) com pulsos de laser ultracurtos para caracterizar não somente a emissão do SC gerado, mas também definir os parâmetros e componentes necessários para a tomada de dados.

---

[3] http://www.teramobile.org/

[4] O assunto tratado nesta tese encontra-se até a presente data em submissão.

Entretanto, logo se verificou a versatilidade em usar fontes comercias compactas de SC, já sugerida em trabalhos anteriores como de Langridge et al, (2008), Schmidl et al (2009) e Watt et al (2010). Esta última configuração, com maior flexibilidade e simplicidade, e sendo suficientemente rápida para acompanhar possíveis mudanças de concentração das moléculas em estudo, apresenta um grande potencial de uso em ambientes onde seus monitoramentos se fazem constantemente necessários, como no caso de salas de controle de qualidade, aeroportos, túneis, chaminés industriais e usinas nucleares.

Desta forma, adotou-se uma dessas fontes de SC para a detecção final das linhas de absorção de H_20 e as transições das moléculas de O_2 simultaneamente na região compreendida entre 610 e 720 nm, apresentando resultados bastante satisfatórios.

CAPÍTULO 2

Objetivos

Este projeto teve o intuito de implementar um sistema de espectroscopia por cavidade ressonante tipo *ring-down* utilizando um espectro SC como fonte de luz. Em princípio, o uso do SC na técnica de CRDS permite a detecção simultânea de multicomponentes numa extensa região espectral, o que pode representar ganho no tempo operacional. Ao mesmo tempo, tal sistema deve apresentar versatilidade de modo a facilitar o transporte ou instalação em localidades de difícil acesso ou de risco (chaminés de fábricas, túneis e instalações nucleares, entre outras) para o monitoramento ambiental de gases, umidade e de substâncias perigosas.

Desta forma, objetivou-se:

1) gerar e caracterizar a emissão de um espectro SC através do bombeio de pulsos de laser de femtosegundo em fibras ópticas de safira;

2) definir os componentes e parâmetros necessários para a medição das intensidades da parcela da luz que deixa a cavidade: espelhos, lentes, filtros, sistema de detecção, banda espectral, janelas temporais de exposição etc;

3) medição da reflectividade dos espelhos;

4) uso de fontes compactas para simplificar a configuração do sistema, de acordo com os parâmetros estabelecidos;

5) finalmente, a medição do espectro de absorção de multicomponentes (H_2O e O_2) numa larga região do espectro visível para demonstrar a funcionalidade do método.

CAPÍTULO 3

Fundamentação Teórica

3.1) Espectroscopia de cavidade ressonante CRDS

Como a maioria dos novos métodos em ciência, a técnica de CRDS cresceu com o avanço da tecnologia, neste caso, um sensível melhoramento da refletividade dos espelhos dielétricos, que por sua vez foi possível devido ao desenvolvimento do método de pulverização catódica por íons (*sputtering*) para a formação de filmes finos (Lehmann et al, 2009).

Já se sabia que era possível construir uma cavidade óptica ressonante usando um par de espelhos altamente refletivos e que o tempo de aprisionamento da luz injetada dentro dessa cavidade é inversamente proporcional à sua perda total por cada reflexão (Anderson et al, 1984). Esses autores excitaram uma cavidade óptica com um laser, desligando-o abruptamente e em seguida observaram o atraso da intensidade luminosa intracavidade pelo decaimento da luz transmitida através de um dos espelhos. Essa intensidade decaiu exponencialmente no tempo com uma razão $k = (1 - R)\, c/L$, sendo R o coeficiente de reflexão dos espelhos, c a velocidade da luz e L a distância entre os espelhos.

Define-se $1/k = \tau$ como sendo o tempo de decaimento "*ring-down*[1]", que corresponde ao tempo médio no qual, os fótons irão sobreviver dentro da cavidade. Por sua vez, $L_{ef} = c\tau = L/(1 - R)$ equivale à distância média que a luz percorre no interior da mesma.

Como comentado no capítulo 1, esta constante de decaimento depende não apenas da frequência da radiação ν, mas também do preenchimento da cavidade, isto é, uma cavidade evacuada apresenta um tempo de decaimento maior comparado com uma cavidade preenchida com uma determinada amostra que se pretende estudar, uma vez que neste último caso,

[1] A origem da palavra "*ring-down*" reside no fato de se visualizar um cenário onde fótons estão oscilando para frente e para trás dentro da cavidade enquanto a intensidade associada diminui com o tempo, ou analogamente, a amplitude de uma campainha se atenuando após ter sido golpeada.

parte da radiação é absorvida pelo meio, levando-se à extinção da luz mais rapidamente.

Basicamente, a cavidade ressonante é formada por dois espelhos (em geral ambos côncavos) de altíssima refletividade. A configuração desses espelhos e o seu posicionamento dentro da cavidade devem induzir estabilidade operacional (seção 3.2.3).

Tais espelhos refletores são confeccionados com substratos (em geral quartzo) polidos e recobertos com multicamadas de dielétricos especiais. Refletividades acima de 99,99 % são comumente reportadas (Pettersson et al, 2004), (Gao et al, 2010). Portanto, apenas uma pequena fração da luz será transmitida através de um dos espelhos para o detector a cada ciclo completo.

Quando a duração do pulso de laser injetado é menor que o tempo total de ciclo dos fótons, o detector verá um trem de pulsos (figura 1.1) cada um dos quais com intensidade ligeiramente menor que a do anterior. A separação entre os pulsos adjacentes de saída é igual ao tempo de vôo ("*round trip*") da cavidade $t_i = 2L/c$, sendo L o comprimento da cavidade ($\approx$ distância entre os espelhos) e c a velocidade da luz no vácuo. Considerando que inicialmente um pulso de laser I_{laser} é injetado na cavidade, pode-se calcular a respectiva intensidade I_1 no detector considerando que os dois espelhos separados por uma distância L são idênticos, ambos apresentando os mesmos coeficientes de reflexão R e transmissão T.

Desconsiderando atenuações por absorção ou espalhamento nesses espelhos, pode-se assumir que $R \approx 1-T$. Após a luz viajar pela extensão da cavidade, a intensidade do primeiro pulso ótico de saída *no* detector I_0 é obtida pela lei de Beer-Lambert:

$$I_0 = I_{Laser} T^2 \exp(-\alpha L) \,, \tag{3.1}$$

sendo α o coeficiente de absorção do meio que preenche a cavidade, dependente do comprimento de onda.

A intensidade do segundo pulso então é calculada como sendo:

$$I_1 = I_0 R^2 \exp(-2\alpha L) \,, \tag{3.2}$$

cujo termo $R^2 e^{-2\alpha L}$ é devido à atenuação adicional após um ciclo completo do pulso (contando a partir da primeira reflexão no segundo espelho) através da

cavidade. Essa sequência pode ser observada esquematicamente através da figura 3.1:

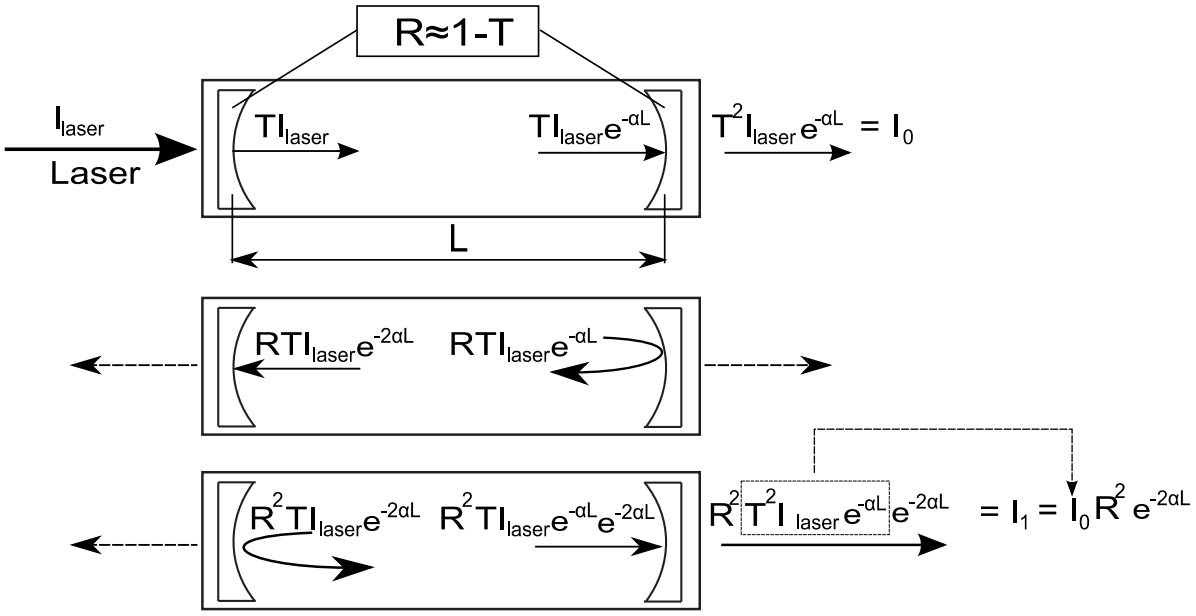

Figura 3.1: Sequência mostrando as diversas atenuações sofridas por pelo pulso de laser I_{laser} injetado dentro da cavidade, até resultar na intensidade I_1 no detector. Considerando como ponto de partida a primeira reflexão no espelho da direita, o tempo total para cada ciclo completo do pulso será $t_i = 2L/c$.

Desta forma, para *n* ciclos completos, a intensidade do pulso depois da cavidade será:

$$I_n = I_0 R^{2n} \exp(-2n\alpha L)\,, \tag{3.3}$$

e o tempo total será $t = n \times 2L/c$. O termo R^{2n} pode ser escrito como sendo $e^{2n\ln R}$, de modo que a equação 3.3 se torna:

$$I_n = I_0 \exp\left[\frac{tc}{L}(\ln R - \alpha L)\right]. \tag{3.4}$$

Uma vez que os espelhos utilizados para CRDS apresentam refletividade próximo de 1, podemos escrever $\ln R \approx -(1-R)$ e então

$$I_n = I_0 \exp\left[-\frac{tc}{L}(1 - R + \alpha L)\right]. \tag{3.5}$$

O tempo de decaimento que corresponde ao valor *1/e* da intensidade inicial é justamente a constante de tempo "*ring-down*" τ definida por:

$$\tau = \frac{L}{c(1 - R + \alpha L)}\,, \tag{3.6}$$

O coeficiente de reflexão[2] *R* dos espelhos pode ser obtido através da equação 3.6 com medições para uma cavidade vazia (α = 0), ajustando-se a constante de decaimento τ_0:

$$\tau_0(\nu) = \frac{L}{c(1-R(\nu))}. \tag{3.7}$$

Finalmente, o coeficiente de absorção pode ser obtido combinado as equações (3.6) e (3.7):

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{c}\left(\frac{1}{\tau(\nu)} - \frac{1}{\tau_0(\nu)}\right). \tag{3.8}$$

A equação 3.8 mostra que o espectro de absorção é unicamente dependente das constantes de tempo τ e τ_0, sendo considerada uma medida absoluta. Também pelo fato das outras atenuações (espalhamento Rayleigh e absorção pelos espelhos, por exemplo) se anularem entre si, é considerada uma técnica auto-calibrante.

A figura 3.2 mostra o espectro obtido através da amostra de ar de laboratório utilizando a técnica CRDS em torno de 253,7 nm (Jongma et al, 1995), demonstrando a capacidade do método para detectar tanto as absorções fracas de espécies abundantes (no caso oxigênio molecular) e transições fortes de gases traço (mercúrio). Essa cavidade foi constituída por dois espelhos idênticos com *R* = 99,7 % e raio de curvatura de 25 cm, separados entre si por um espaçamento de 45 cm. Um laser pulsado de corante (*dye* laser) com largura de banda de 0,1 cm^{-1} foi utilizado como fonte de luz. De acordo com a equação (3.8), o termo $1/c\tau$ é proporcional ao coeficiente de absorção em função da frequência.

Ambos os valores de τ_0 e τ devem ser obtidos ajustando-se uma simples função exponencial decrescente das intensidades medidas na saída da cavidade pelo método não linear de mínimos quadrados (Bevington & Robinson, 2002). Entretanto, Huang & Lehmann (2010) verificaram, numa longa série de medidas, que flutuações nos valores de τ podem surgir devido a fatores como variações de pressão e temperatura do laboratório, vibrações mecânicas etc.

---

[2] Formalmente, deve-se definir um coeficiente de reflexão efetivo R_{ef} que inclui as outras perdas pela própria absorção dos espelhos e por espalhamento juntamente com o coeficiente de reflexão ideal, embora muitos autores considerem essas demais perdas desprezíveis. (Veja, por exemplo, Berden and Engeln, 2009).

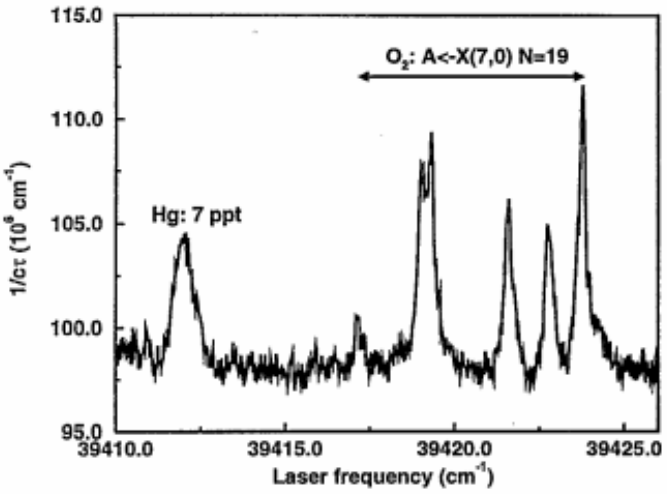

Figura 3.2: Espectro resultante da análise do ar de laboratório na faixa de 253,7 nm através da técnica CRDS: exemplo de detecção de gases traço (no caso mercúrio) e também de espécies abundantes (oxigênio molecular). Extraído de Jongma et al (1995).

Desta forma, tais flutuações na constante de tempo (e, portanto na diferença $1/\tau$ - $1/\tau_0$) podem ser cruciais quanto à sensibilidade de um sistema de CRDS. Para aumentar essa sensibilidade, existem diversos métodos, dentre as quais, o processo de integração ou média do sinal em um tempo ótimo (Bevington & Robinson, 2002) de modo a melhorar a razão sinal-ruído (RSR).

Pela equação 3.8, é evidente que a mínima absorção $\delta\alpha$ mensurável é determinada pela mínima diferença detectável $1/\tau$ - $1/\tau_0$, ou em outras palavras,

$$\alpha(\nu)_{\min} = \frac{1}{c\tau_0^2}\Delta\tau_{\min} . \tag{3.9}$$

3.2) Propriedades da cavidade óptica

As propriedades básicas de uma cavidade óptica podem ser obtidas com base na teoria do interferômetro de Fabry-Perot (Hecht, 2002), constituído de dois espelhos plano-paralelos de refletividades próximas a 100 %. A função de transmissão desse tipo de cavidade pode ser descrita através da função de Airy (figura 3.3), que é uma solução estática idealizada. A transmissão equivale a uma combinação de padrões de frequência bem conhecida quando a cavidade é iluminada com uma fonte de luz branca e coerente.

Os picos de transmissão ocorrem em valores máximos da diferença de fase $\delta = 2\pi N$, $2\pi(N+1)$, $2\pi(N+2)$ etc, sendo N um número inteiro. A diferença entre

esses máximos é chamado de intervalo espectral livre ("*Free Spectral Range*") que corresponde aos diversos modos da cavidade.

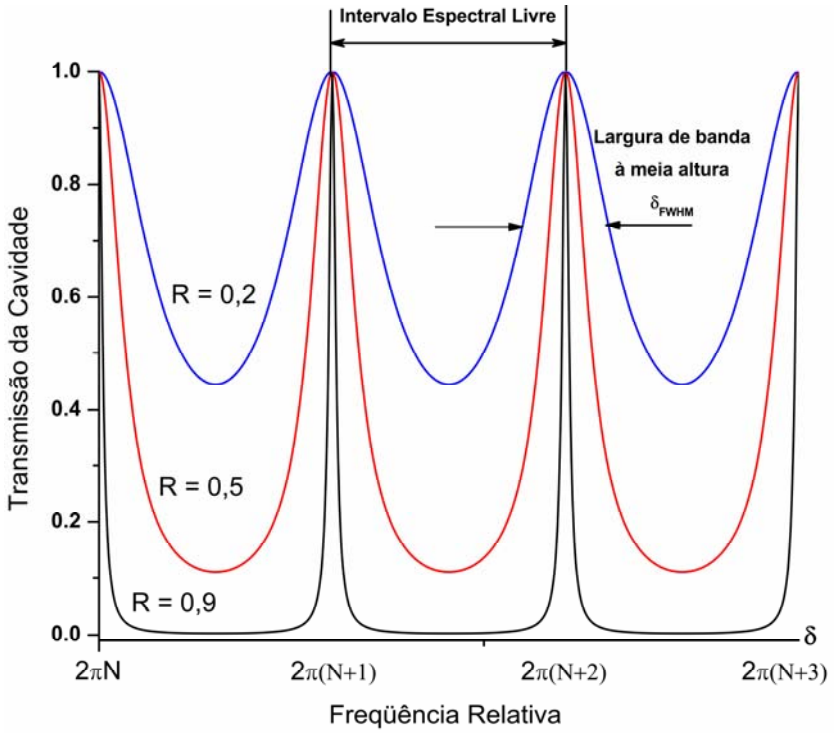

Figura 3.3: Exemplos de funções de transmissão de Airy idealizadas para uma cavidade óptica, variando-se a refletividade *R*. Quando a refletividade dos espelhos aumenta, a finesse dessa cavidade também aumenta, tendo-se características de transmissão mais estreitas. A separação entre os máximos é chamada de intervalo espectral livre (IEL).

3.2.1) Intervalo espectral livre

O intervalo espectral livre (IEL) de uma cavidade representa o espaçamento entre dois modos longitudinais adjacentes em termos de frequência (Fowles, 1975, Hecht, 2002). Em termos práticos, um modo longitudinal corresponde a uma condição de interferência construtiva dentro da cavidade que ocorre quando a separação entre os espelhos é igual a um número inteiro de meios comprimentos de onda, $N\lambda/2$, de modo que para duas frequências separadas por um IEL, têm-se $\Delta N = 1$ (ou $\Delta\delta = 2\pi$). Para uma cavidade linear de comprimento *L* (em uma geometria não-confocal), o IEL é dado por $\delta\nu_{IEL} = c/2L$, *sendo c* a velocidade da luz.

3.2.2) Finesse da cavidade

A finesse mede a capacidade de uma cavidade ótica em manter um determinado grau de interferência construtiva sobre sua extensão quando ocorre alguma variação da frequência da radiação iluminando a cavidade ou mesmo a variação do próprio comprimento dessa cavidade.

Também é uma medida da largura de banda dos modos da cavidade e determina a máxima potência circulando dentro dela (equivalente ao produto da finesse pela potência incidente). Numericamente, é definida como sendo $F = \pi R^{1/2}/1\text{-}R$. Em geral, a largura de banda (à meia altura) em frequência dos modos da cavidade pode ser determinada pela razão entre o intervalo espectral livre e a finesse: $\delta_{FWHM} = \delta\nu_{IEL} / F$.

3.2.3) Estabilidade óptica

A estabilidade de modos é a capacidade que uma cavidade possui para suportar modos ressonantes enquanto ela sofre pequenas perdas por difração (Berden and Engeln, 2009).

Para se alcançar essa estabilidade durante a operação numa cavidade de alta finesse, deve seguir os critérios sugeridos na literatura[3], levando-se em conta a distância L entre os espelhos e seus raios de curvatura Rc_1 e Rc_2. Introduzimos duas grandezas adimensionais $g_1 = 1 - L/Rc_1$ e $g_2 = 1 - L/Rc_2$ para definir esse critério de estabilidade:

$$0 \leq g_1 g_2 \leq 1 . \tag{3.10}$$

O diagrama da figura 3.4 indica a região de estabilidade (área sombreada) definida pela relação acima. Por exemplo, uma cavidade com valores de $Rc_1 = Rc_2 = 6$ m e $L = 1{,}2$ m resulta em uma configuração geométrica chamada de não-confocal (figura 3.5), de modo que $g_1 = g_2 = 0{,}8$.

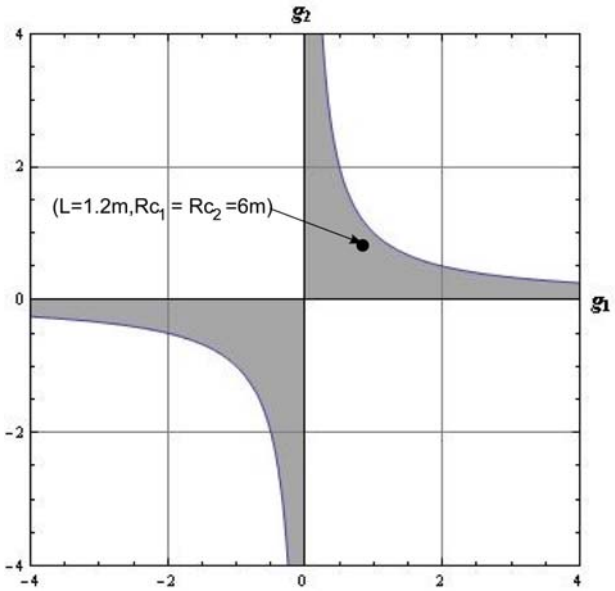

Figura 3.4: Diagrama de estabilidade para cavidade (região sombreada). Um exemplo para g_1 e g_2 equivalendo a 0,8.

[3] Veja por exemplo Koecher (2006), p. 221-222.

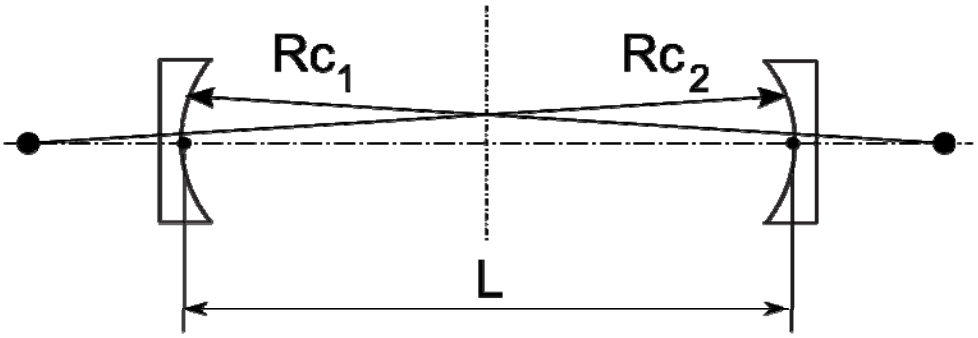

Figura 3.5: Geometria de cavidade estável não-confocal.

3.2.4) Estrutura dos modos

Em geral, as frequências dos modos ressonantes para uma cavidade constituída por dois espelhos de parâmetros g_1 e g_2 são definidas por (Berden & Engeln, 2009):

$$\nu_{qmn} = \frac{c}{2L}\left[q + \frac{m+n+1}{\pi}\arccos\left(\sqrt{g_1 g_2}\right)\right]. \tag{3.11}$$

Os índices *q* (modo longitudinal), *m* e *n* (modos transversais) caracterizam a radiação eletromagnética dos modos, isto é, para cada conjunto de valores inteiros de tais índices, existe um modo de oscilação bem definido da cavidade. Como comentado anteriormente, a diferença de frequência entre dois modos longitudinais com os mesmos valores de *m* e *n* equivale a um IEL. Modos com diferentes valores de *m* e *n*, mas com o mesmo *q* são chamados de modos transversais, denotados como TEM_{mn}, Alguns exemplos desses modos transversais estão representados na figura 3.6.

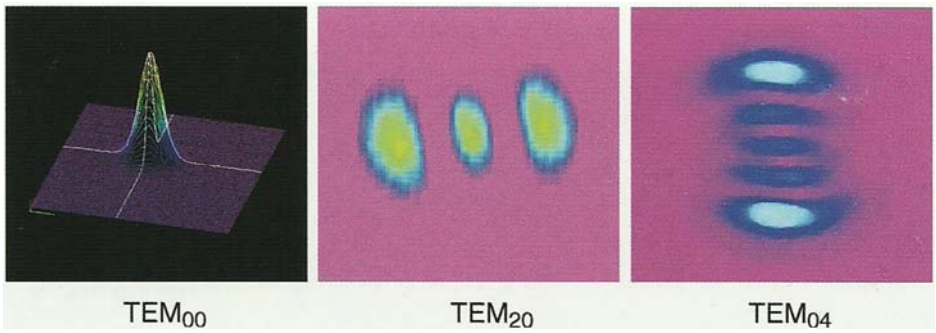

Figura 3.6: Perfis tridimensionais dos feixes transmitidos através de uma cavidade óptica para diferentes modos TEM, sendo TEM_{00} correspondente à menor ordem e possuindo um perfil gaussiano. Extraído de Berden & Engeln (2009).

3.2.5) Tamanho do feixe

As dimensões relacionadas ao tamanho do feixe para um perfil gaussiano (figura 3.7) são meramente extensões transversais do campo elétrico e

em geral são definidos na superfície dos espelhos e na cintura mínima do feixe localizado no ponto focal da cavidade.

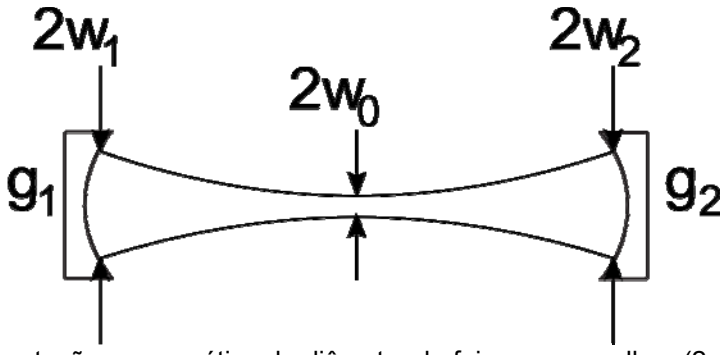

Figura 3.7: Representação esquemática do diâmetro do feixe nos espelhos ($2w_{1,2}$) e da cintura do feixe ($2w_0$).

Nos espelhos, essas dimensões são dadas por (Berden & Engeln, 2009):

$$w_{1,2} = \sqrt{\frac{L\lambda}{\pi}}\left[\frac{g_{2,1}}{g_{1,2}(1-g_1 g_2)}\right]^{1/4}, \tag{3.12}$$

e no caso da cintura:

$$w_0 = \sqrt{\frac{L\lambda}{\pi}}\left[\frac{g_1 g_2(1-g_1 g_2)}{(g_1+g_2-2g_1 g_2)^2}\right]^{1/4}, \tag{3.13}$$

sendo λ o comprimento de onda da radiação na cavidade.

Nota-se que a intensidade do feixe $I(w)$ numa distância radial w do centro do feixe é igual a $I(0)/e^2$, sendo $I(0)$ a intensidade central. Usando a nomenclatura gaussiana, w equivale a 2σ.

3.2.6) Casamento de modos (*Mode Matching*)

Quando um modo do laser está em ressonância com um modo da cavidade, a luz será acoplada dentro dessa cavidade. Assim, o casamento de modos é requerido para maximizar a potência acumulada nos modos transversais de baixa ordem da cavidade (Berden & Engeln, 2009). O modo TEM_{00} é preferencialmente excitado quando se usa um laser de emissão contínua[4] como fonte de luz. Isto pode ser conseguido ajustando-se as dimensões da cintura do feixe e os raios de curvatura das frentes de onda do laser com os modos de baixa

[4] Uma variação da técnica de CRDS é utilizar um laser de emissão contínua ao invés de lasers pulsados. Essa técnica conhecida como *Continuous Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy* (CW-CRDS) é descrita no subitem 3.3.1.

ordem da cavidade. Para isso, simplesmente escolhe-se elementos ópticos para o casamento de modos: em geral duas lentes posicionadas antes da entrada da cavidade, de tal forma que o feixe passando através do primeiro espelho, represente o campo de radiação de um dos modos suportados por essa cavidade. Se a dimensão do feixe e sua divergência são corretamente ajustadas, uma alta eficiência de acoplamento pode ser alcançada.

Um arranjo simplificado para o casamento de modos é mostrado na figura 3.8. Como comentado anteriormente, elementos ópticos são requeridos para converter as propriedades do feixe incidente para aquelas que são mais adequadamente suportadas pela cavidade.

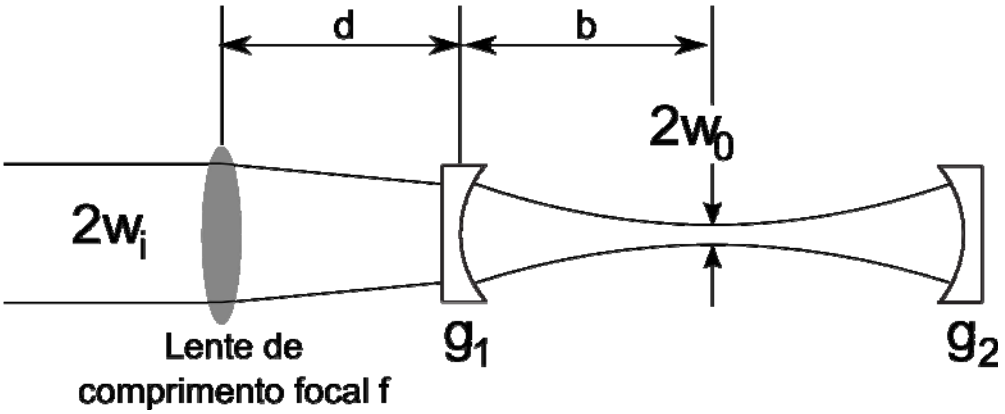

Figura 3.8: Arranjo simplificado para o casamento de modos com uma única lente posicionando a uma distância *d* da entrada da cavidade. Essa lente tem como função, transformar o feixe incidente colimado de dimensão w_i para se ajustar às características espaciais dos modos de baixa ordem.

Um feixe gaussiano[5] pode ser definido por um parâmetro complexo *q* que é expresso em termos da dimensão radial *w* e do raio de curvatura *Rc* da frente de onda:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Rc} - i\left(\frac{\lambda}{\pi w^2}\right). \tag{3.14}$$

Para um feixe colimado na cintura do feixe, $Rc = \infty$, de modo que $q_i = i(\pi w_i^2 / \lambda)$ e $q_0 = i(\pi w_0^2 / \lambda)$. Usando-se o princípio da propagação de feixes gaussianos e o formalismo matricial para o traçado de raios (Kogelnik & Li, 1966), pode-se determinar a distância focal *f* e a distância *d* entre a lente e a entrada da cavidade. Da cintura w_0, propagam-se os raios por uma distância *b* no sentido oposto à entrada da cavidade, passando através do primeiro espelho (que tem a

[5] Em óptica, um feixe gaussiano é um feixe de radiação eletromagnética cujas distribuições do componente transversal do campo elétrico e da são aproximadas por funções gaussianas.

função de uma lente divergente), depois pela primeira lente e chegando finalmente ao feixe de entrada w_i. De acordo com o exemplo acima, devem ser consideradas quatro matrizes que correspondem:

(1) ao espaço livre de propagação do feixe da cintura da cavidade até o espelho de entrada (g_1)	$\begin{pmatrix} 1 & b \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$;
(2) ao efeito da lente sobre o espelho de entrada, cujo raio de curvatura é Rc_1:	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 2/Rc_1 & 1 \end{pmatrix}$;
(3) ao espaço livre de propagação do espelho de entrada para a lente de distância focal f:	$\begin{pmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$;
(4) ao efeito dessa lente:	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1/f & 1 \end{pmatrix}$.

Essas quatro matrizes ao serem multiplicadas juntas, produzem uma matriz (ABCD[6]) com d e f como incógnitas. Pela propagação de feixes gaussianos, q_i e q_0 são relacionados por:

$$q_i = (Aq_0 + B)/(Cq_0 + D), \tag{3.15}$$

que possui solução para d e f se w_i é maior que w_0.

Entretanto, mais frequentemente, duas lentes são requeridas para o casamento de modos para se ter uma maior flexibilidade na combinação dos componentes em algumas configurações experimentais. Assim, duas matrizes adicionais devem ser incluídas para os respectivos cálculos: uma para a lente extra e outra referente ao espaço livre de propagação entre as duas lentes.

3.3) *Outras técnicas baseadas em CRDS*

Outras técnicas baseadas em CRDS têm surgido com o intuito de aumentar a sensibilidade ou otimizar o seu tempo de detecção. Essencialmente, as modificações introduzidas se baseiam na própria fonte de luz, nos parâmetros a serem medidos e nos dispositivos ou detectores utilizados.

[6] Uma explicação mais detalhada sobre como proceder com os cálculos usando os elementos dessa matriz (ABCD) é dada no apêndice A. Veja também, por exemplo, Kogelnik & Li, 1966.

3.3.1) CW-CRDS (Continuous Wave CRDS)

Uma sensibilidade maior pode ser obtida quando um único modo longitudinal da cavidade é excitado (Lehmann et al, 2009). Essa excitação é favorecida ao se utilizar lasers de emissão contínua por possuírem uma largura de banda relativamente estreita. Para se obter um evento "*ring-down*", a frequência do laser deve ser sintonizada de modo a entrar em ressonância com a cavidade.

Quando a intensidade da luz no detector excede um determinado limiar, um sinal de referência (*trigger*) é gerado e a excitação da cavidade deve ser suprimida por um tempo equivalente de 5 a 10 vezes o tempo total de decaimento. Isto pode ser feita interrompendo-se subitamente a corrente dos lasers de diodo ou então usando um modulador de intensidade, como por exemplo, moduladores acusto-ópticos (MAO).

A figura 3.9 a seguir representa uma montagem baseada na configuração proposta pela primeira vez por Romanini et al (1997) para medir as linhas de transição fraca do acetileno (HCCH).

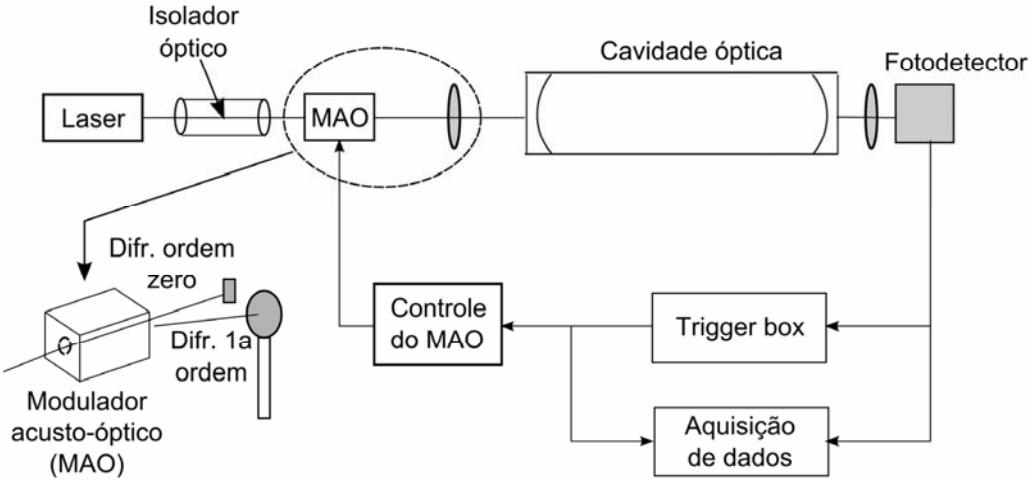

Figura 3.9: Arranjo experimental típico de uma montagem CW-CRDS usando um modulador acusto-óptico (MAO) como um interruptor óptico para suprimir a luz incidente na cavidade. Para evitar o retroespalhamento da luz por essa cavidade (especialmente em geometrias lineares) ocasionando possíveis perturbações no desempenho do laser, um isolador óptico (rodador de Faraday, por exemplo) é utilizado. Lentes para o casamento de modos auxiliam num acoplamento mais eficiente da luz na cavidade. Após a ressonância ser atingida, o sinal transmitido é detectado e o MAO é ativado, suprimindo a radiação. Adaptado de Bergen & Engeln (2009).

A montagem consiste em um detector rápido como um fotodiodo de avalanche ou uma fotomultiplicadora para monitorar a intensidade acumulada na cavidade e registrar o tempo de "*ring-down*". Um *trigger box* é utilizado para monitorar o sinal proveniente do detector e, quando um valor pré-definido é

excedido, o dispositivo dispara um sinal para ativar o MAO que por sua vez, funciona como um interruptor óptico.

Em um MAO, um transdutor de pressão produz uma onda acústica que modula o índice de refração de um cristal, resultando numa rede de difração de Bragg durante a transmissão. Um laser que passa através desse dispositivo é difratado em múltiplas ordens: em geral, apenas os feixes de ordem zero e de primeira ordem são observados pela deflexão causada. O feixe difratado de primeira ordem é direcionado para o interior da cavidade e, quando um sinal de *trigger* é mandado ao MAO, tal radiação é rapidamente suprimida.

Um sistema CW-CRDS quando comparado aos sistemas convencionais de laser pulsado, permite atingir energias maiores no interior da cavidade e, portanto maior intensidade no detector, melhorando a razão sinal-ruído nos transientes medidos. Adicionalmente, para esta configuração, é possível usar lasers de diodo compactos, robustos e economicamente mais atrativos.

3.3.2) PS-CRDS (Phase Shift CRDS)

Este método emprega um laser de emissão contínua cuja intensidade é modulada e detecta-se a mudança de fase sofrida pela luz ao atravessar a cavidade óptica. Essa mudança de fase está relacionada com a constante de decaimento τ e o espectro de absorção é extraído medindo-se a magnitude dessa mudança.

Os primórdios do PS-CRDS remontam os experimentos realizados por Herbelin et al (1980) e Anderson et al (1984) para a caracterização da alta refletividade dos espelhos, empregando já naquela época, lasers de emissão contínua e medindo-se o tempo de decaimento da radiação intracavidade.

Entretanto, Engeln et al (1996) foram os primeiros a utilizar a técnica para fins de espectroscopia, medindo a transição $b^1\Sigma_g^+$ (ν' = 2) $\leftarrow$ $X^3\Sigma_g^-$ (ν'' =0) do $^{18}O_2$.

A dependência temporal da intensidade da luz que entra na cavidade óptica pode ser escrita em termos da intensidade não modulada do feixe $I_0(\nu)$, do parâmetro de modulação $\beta(\nu)$ e da frequência angular de modulação ω como sendo:

$$I(\nu,t) = I_0(\nu)\left[1+\beta(\nu)\sin(\omega t)\right]. \tag{3.16}$$

A intensidade medida na saída da cavidade $I_{CRD}(\nu,t)$ é a convolução entre a intensidade modulada (equação 3.16) e a resposta da cavidade a um pulso discreto:

$$C\exp\left(-\frac{t}{\tau(\nu)}\right), \tag{3.17}$$

onde C é uma constante e $\tau(\nu)$ é o tempo de "*ring-down*" dependente da frequência dada pela equação 3.6. Pode-se demonstrar que $C = 1/\tau(\nu)$ usando o princípio de conservação de energia: a energia da luz transmitida para fora da cavidade por unidade de tempo deve ser igual à energia da luz entrando na cavidade no mesmo intervalo de tempo.

Têm-se, portanto,

$$\begin{aligned} I_{CRD}(\nu,t) &= \frac{1}{\tau(\nu)}\int_{-\infty}^{t} I_0(\nu)\left[1+\beta(\nu)\sin(\omega t')\right]\exp\left[-\frac{(t-t')}{\tau(\nu)}\right]dt' \\ &= I_0(\nu)\left[1+\frac{\beta}{1+\omega^2\tau(\nu)^2}\right]\left[\sin(\omega t)-\omega\tau(\nu)-\omega\tau(\nu)\cos(\omega t)\right] \\ &= I_0(\nu)\left[1+\frac{\beta}{\sqrt{1+\omega^2\tau(\nu)^2}}\sin\left[\omega t-\arctan\omega\tau(\nu)\right]\right] \end{aligned} \tag{3.18}$$

Desta forma, a mudança de fase $\phi(\nu)$ experimentada pela luz na cavidade óptica está relacionada à $\tau(\nu)$ e à frequência de modulação ω através da equação 3.19:

$$\tan\phi = -\omega\tau(\nu). \tag{3.19}$$

A mudança de fase é por definição negativa (Helden et al, 2009) e pode ser determinada independentemente da intensidade, medindo-se a razão entre os componentes em fase e fora de fase da intensidade modulada (sinusóide) da luz saindo da cavidade.

Segundo os mesmos autores, a sensibilidade máxima pode ser obtida quando $\phi(\nu)$ = 45º, isto é, $\omega\tau$ = 1.

Combinando as equações 3.8 e 3.19, o coeficiente de absorção dependente da frequência pode ser facilmente obtido:

$$\alpha(\nu) = \frac{\omega}{c}\left(\frac{1}{\tan\phi(\nu)} - \frac{1}{\tan\phi_0(\nu)}\right). \tag{3.20}$$

3.3.3) CEAS (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy)

Esta técnica descrita nos trabalhos de Engeln et al (1998) e Berden et al (2000) permite uma medição contínua da saída da cavidade enquanto nenhum chaveamento óptico ou controle eletrônico é requerido para analisar os transientes. Um laser de emissão contínua é acoplado diretamente na cavidade ótica (através de coincidências acidentais de modos) e o espectro de absorção é extraído através da medida da intensidade na saída da cavidade, integrada no tempo em função do comprimento de onda.

Assume-se que a intensidade integrada numa frequência particular do laser é proporcional à constante de decaimento da cavidade óptica. Manipulando a equação 3.8, têm-se:

$$\frac{I_0(\nu) - I(\nu)}{I(\nu)} = \frac{\alpha(\nu)L}{1 - R^*}. \tag{3.21}$$

$I(\nu)$ e $I_0(\nu_0)$ são respectivamente as intensidades integradas com e sem absorvedores. Aqui R^* é a refletividade aparente dos espelhos, pois esta engloba outras perdas pela cavidade, além da refletividade propriamente dita dos espelhos.

Embora experimentalmente mais simples que os demais métodos descritos anteriormente, as intensidades integradas são baixas e pelo fato de se medir a amplitude do sinal, não se pode descartar a influência das flutuações do laser, além do fato de que para medições quantitativas, um conhecimento preciso de R^* é essencial.

3.3.4) BB-CRDS (Broadband Cavity Ring-Down Spectroscopy)

Na técnica convencional de CRDS, o espectro é construído através da varredura dos comprimentos de onda essencialmente monocromáticos do laser ao longo das características de absorção da amostra numa banda espectral relativamente estreita. Portanto a resolução espectral da medida é determinada pela largura de banda do laser.

A variante da técnica de CRDS que utiliza uma fonte de luz com uma banda espectral ampla é conhecida como *Broadband Cavity Ring-Down*

Spectroscopy (BB-CRDS) (Ball & Jones, 2003), e apresenta exatamente uma característica oposta à técnica convencional. Tipicamente a cavidade é excitada por uma fonte de luz que possui um espectro muito mais amplo que as linhas de absorção da amostra contida nessa cavidade. Consequentemente, a luz transmitida através da cavidade é composta por uma mistura de diferentes comprimentos de onda, cada qual apresentando um tempo de decaimento diferente.

Essa característica pode ser explorada de maneira vantajosa utilizando um detector adequado para se ter uma resolução simultânea espectral e temporal. Pelo fato de não haver a necessidade de se proceder uma varredura individual dos comprimentos de onda do laser em medições de banda larga, uma porção estendida do espectro de absorção da amostra (em geral suficiente para identificar o absorvedor e quantificar a sua concentração) pode ser obtida numa única observação. Isto pode ser de grande importância em aplicações analíticas cuja concentração da amostra varia rapidamente como no caso da detecção de gases traço com tempo de vida limitado.

Durante as observações, a resolução espectral pode ser obtida incidindo-se a luz de banda larga através de um prisma ou grade de difração de modo a dispersar o feixe em diversos comprimentos de onda. Por sua vez, a resolução temporal é conseguida pelo uso de um fotodetector adequado para medir variações de intensidade em função do tempo simultaneamente para todos os comprimentos de onda.

Neste ponto de vista, o problema é de ordem tecnológica, uma vez que os detectores disponíveis até hoje provêm funcionalidade até certo nível. Por exemplo, fotodiodos de avalanche são sensíveis, mas seu número de sensores ("*arrays*") é limitado, além de serem relativamente grandes (~ 1 mm x 1mm) e não permitem uma resolução espectral satisfatória ao se combinar com espectrógrafos. Sensores lineares CMOS são pequenos e rápidos, mas não são adequados para aplicações de baixa intensidade de luz. Os sensores CCD (*Charge-Coupled Device*) são sensíveis, mas tipicamente, o tempo de resposta para leitura ("*readout time*") de pixels unitários é na ordem de μs e são, portanto, considerados lentos para medir sinais em eventos de CRDS, equivalentes a 50 ou 100 pixels.

O chamado *Ring-Down Spectral Photograpy* (RSP) (Scherer, 1998) foi a primeira técnica de CRDS bidimensional que efetivamente se deparou com estes problemas. Neste método, a luz saindo da cavidade é projetada em um espelho rotativo de alta qualidade. Por sua vez, o feixe refletido é direcionado para uma grade de difração para dispersar a luz espectralmente. A rotação de poucos graus do espelho é suficiente para projetar em diferentes intervalos de tempo, a luz saindo da cavidade em diferentes alturas da grade, conferindo assim a respectiva resolução temporal. No final, a luz espectralmente dispersa é projetada num detector "X-Y" de uma câmera CCD, formando "faixas fotográficas" bidimensionais dos eventos de decaimento. No caso, a coordenada X correspondeu ao comprimento de onda e Y ao tempo. O método de RSP foi aplicado com sucesso para medir o espectro dos harmônicos vibracionais da ligação de C-H do propano, assim como a transição proibida de *spin* $b^1\Sigma_g^+$ (ν = 1) $\leftarrow X^3\Sigma_g^-$ (ν = 0) no oxigênio molecular. Thorpe et al (2006) usaram um método similar para obter os espectros de absorção no infravermelho próximo do C_2H_2, O_2, H_2O e NH_3. O aspecto novo em seu trabalho foi o uso de um laser de femtossegundo para produzir luz em uma combinação de modos pouco espaçados espectralmente (chamado de *Frequency Comb*), cobrindo uma largura de banda de aproximadamente 100 nm.

Um método distinto foi adaptado por Ball & Jones (2003), para medir um espectro bidimensional usando um espectrógrafo acoplado a um sensor CCD especialmente desenhado, com um sistema preciso de cronometragem, chamado de "*clocked"* CCD. Grande parte das fileiras de pixels do sensor foi coberta com uma máscara opaca, servindo de reservatório de carga, enquanto que o resto foi diretamente exposto à luz incidente. Uma tensão adequada era aplicada aos eletrodos da câmera numa sequência de tempo sincronizada, permitindo que as cargas geradas pela exposição dos pixels não cobertos à luz incidente fossem transferidas aos pixels na região escura. Desta forma, os pixels encobertos coletavam continuamente a carga dos eventos cada vez mais subsequentes de decaimento. Embora efetivo, foi verificado que o método de transferência de carga não era explicitamente rápido, obtendo-se um ganho de apenas uma ordem de grandeza na resolução temporal para a duração total do sinal. Esta restrição se deveu novamente ao tempo de processamento do sinal da câmera.

Finalmente, um método mais simples e flexível é baseado na técnica conhecida como *Cavity Ring-Down Spectrography:* a resolução espectral pode ser obtida incidindo-se a de luz de banda larga através de um espectrógrafo de modo a dispersar o feixe em diversos comprimentos de onda através da grade de difração. Por sua vez, a resolução temporal é conseguida pelo uso de uma câmera ICCD (*Intensified Charge-Coupled Device*) que abre uma janela temporal (*gate*) para integrar a intensidade da luz em "fatias de tempo" previamente estabelecidas ao longo do decaimento da radiação. Esse método foi adotado pela primeira vez por Czyzewski et al (2001), utilizando como uma fonte de luz de banda larga, um laser de corante (estilbeno 3) bombeado por pulsos do 3º harmônico de um laser Nd:YAG (335 nm, 7 ns FWHM de duração temporal) cuja largura espectral de linha não passava de 15 nm FWHM. Infelizmente, a desvantagem desse método reside no fato de que como a dependência temporal dos traços de decaimento é obtida sobre diversos pulsos, a insensibilidade sobre as flutuações de intensidade do laser é perdida. Pode-se, entretanto, utilizar os recursos atuais da câmera para aumentar o número sequencial de exposições e integrações para cada *gate*, aumentando a estatística de dados e minimizando o efeito de tais flutuações.

Em geral, medições em banda larga podem significar perda da resolução espectral, que é essencialmente limitada pela resolução do sistema de detecção, neste caso, do espectrógrafo. A figura 3.10 mostra uma simulação resolvida no tempo, usando um detector bidimensional (comprimento de onda vs tempo) durante um evento *"ring-down"* para o estudo da absorção da água na região espectral de 660 nm. A resolução do espectrógrafo foi fixada em 0,07 nm (largura à meia altura) quando iluminada por uma fonte de banda larga.

As linhas de absorção das moléculas de água foram baseadas no banco de dados do HITRAN (Rothman et al, 2009), possuindo uma largura de aproximadamente 0,005 nm, pelo menos uma ordem de grandeza maior que o incremento utilizado para esta simulação (~ 0,0004nm).

O resultado é uma distribuição gaussiana da intensidade detectada por um único pixel do detector a cada instante de tempo. O painel à esquerda corresponde a uma cavidade vazia, mostrando que decaimentos múltiplos ocorrem durante um intervalo superior a 120 μs.

Na presença de um absorvedor, no caso cerca de 3 x 10^7 moléculas de água por cm^3, correspondendo a cerca de 53 % de umidade relativa a uma temperatura de 21°C, pode-se observar o efeito das linhas de absorção localizadas em aproximadamente 660,11 e 660,15 nm.

Em ambas as situações, o sensor deve integrar a área das curvas de intensidade para cada intervalo de tempo, resultando numa curva final de decaimento por cada pixel.

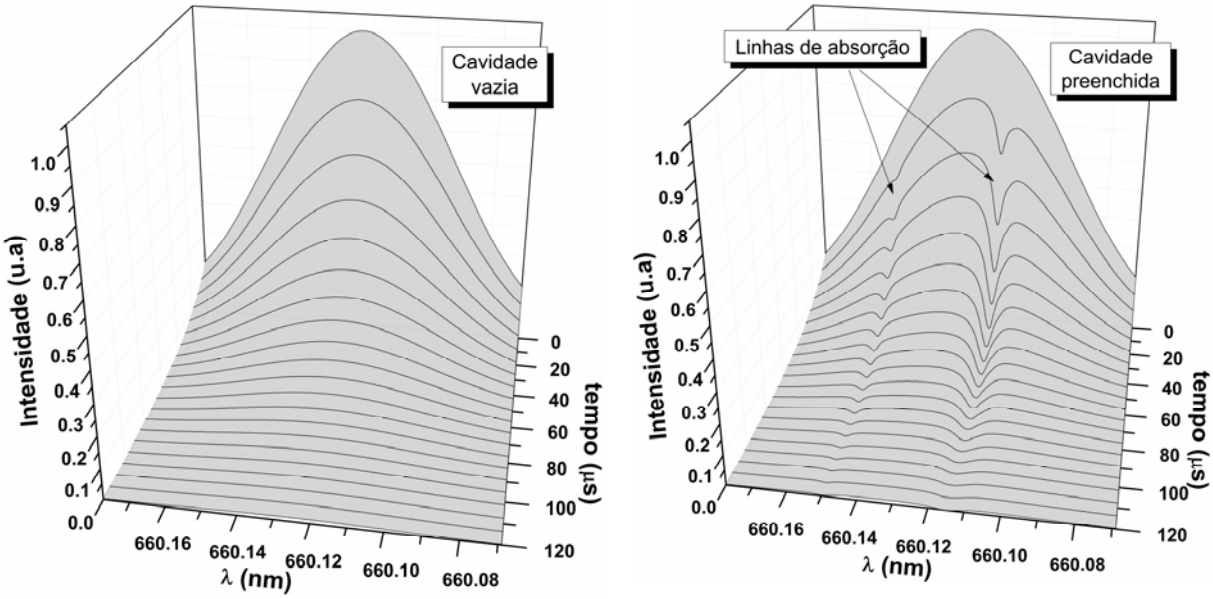

Figura 3.10: Simulação para a saída de uma cavidade resolvida por espectrógrafo (0,07 nm FWHM) sobre um único pixel bidimensional da câmera, mostrando um evento de múltiplo decaimento na região de 660 nm. O painel à direita corresponde a uma simulação com a cavidade preenchida com cerca de 3 x 10^{17} moléculas / cm^3 de H_2O, correspondendo a cerca de 53 % de umidade relativa para a temperatura ambiente de 21°C.

O fato de ocorrerem múltiplos eventos de decaimento num único pixel limita a capacidade da técnica de BB-CRDS em resolver linhas estreitas de absorção, podendo comprometer a determinação precisa da concentração.

Essa limitação pode ser contornada utilizando do método proposto por Ball & Jones (2003), que se baseia não somente em realizar a convolução da função do instrumento (em geral, uma gaussiana definida pelo limite de resolução como no caso acima) com a espectroscopia (posição, largura e intensidade das linhas) das bandas estreitas de absorção, mas também aplicar uma rotina de cálculo para a obtenção de uma seção de choque de absorção efetiva (veja apêndice C). A informação a respeito das linhas de absorção de gases atmosféricos pode ser obtida através do banco de dados HITRAN, como já mencionado anteriormente.

3.3.4.1) SC-CRDS (Supercontinuum Cavity Ring-Down Spectroscopy)

Alternativamente, pode se obter uma fonte de luz de banda larga por meio da geração do chamado *supercontinuum*[7] (SC) (Alfano, 2006) que pode cobrir uma faixa espectral de centenas de nanometros. A geração de *supercontinuum* se dá através do bombeio de um feixe de laser sobre um meio não-linear (combinação de processos não-lineares ocorrem no meio material – Agrawal, 2007) causando o alargamento espectral do feixe de origem.

Stelmaszczyk et al (2009a, 2009b) foram os pioneiros em demonstrar a possibilidade de usar um *supercontinuum* emitido por cerca de 200 filamentos (Braun et al, 1995) gerados pela da incidência de pulsos ultracurtos em um bloco de quartzo para finalidades de CRDS. Esse método foi o precursor para o que mais tarde foi batizado de *Supercontinuum Cavity Ring-Down Spectroscopy* (SC-CRDS) que é escopo principal deste trabalho. A figura 3.11a mostra o espectro de NO_2 obtido por Stelmaszczyk et al (2009b) ajustando-se o tempo de decaimento de 128 canais de comprimentos de onda. Os mesmos autores utilizaram o espectro de referência mostrado na figura 3.11b (Bitter et al, 2005) para que fosse feita a convolução com uma função gaussiana de FWHM = 0.25 nm do detector, para que se pudesse casar com a resolução experimental.

Através dos coeficientes de absorção resultantes das constantes de decaimento medidas nesses canais, combinados com a seção de choque de absorção molecular do espectro convolucionado, foi obtida uma concentração média de 1,97 ppm ± 6%, cujo erro especificado corresponde ao desvio padrão da distribuição das concentrações nos canais individuais.

---

[7] No apêndice B é apresentada uma explicação mais detalhada sobre o *supercontinuum*, assim como uma descrição sobre os principais mecanismos físicos envolvidos neste fenômeno.

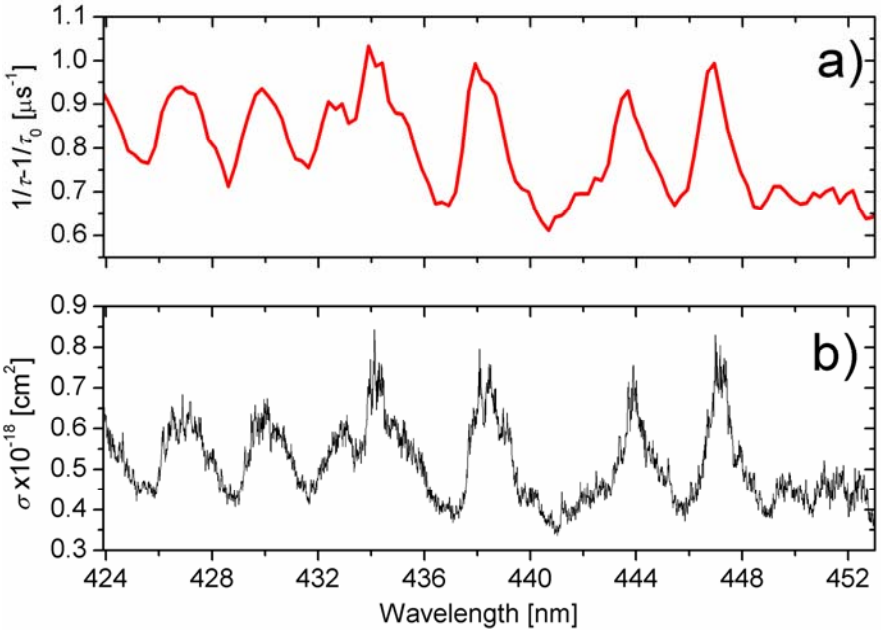

Figura 3.11: a) espectro de absorção do NO_2 medido pelo aparato SC-CRDS (Stelmaszczyk et al, 2009b) e espectro de referência (Bitter et al, 2005). Os símbolos τ e τ_0 denotam respectivamente a constante de decaimento com e sem espécies absorvedoras na cavidade. e σ denota a seção de choque de absorção.

A geração de espectro *supercontinuum* em meios líquidos (CS_2 líquido, Bloembergen & Lallemand, 1966) e em sólidos (fibras óticas de sílica, Lin & Stolin, 1976), é bastante conhecida, principalmente na região do visível. Entretanto esse espectro pode ser estendido até a região do infravermelho próximo, através de uma escolha adequada do laser de bombeio e de um material que atue como meio não-linear para o comprimento de onda selecionado, alargando-o espectralmente.

A figura 3.12 mostra um espectro *supercontinuum* estendendo-se do infravermelho próximo até o início do infravermelho médio obtido por Kim et al (2008). Para isso, os autores utilizaram como meio não linear, um fibra de safira (Al_2O_3) de 115 μm de diâmetro e 5 cm de comprimento, bombeada por pulsos ultracurtos de 2 μm de comprimento de onda, gerados por meio de um amplificador paramétrico óptico semeado por sua vez, por um laser de femtossegundo (λ_0 = 784 nm, 120 fs) operando a 1 kHz e potência de pico de 1,607 x 10^7 Watt.

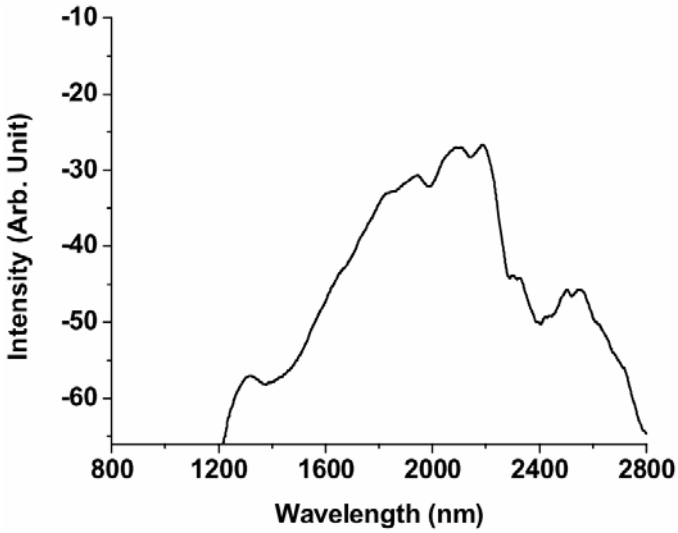

Figura 3.12: Espectro gerado em uma fibra de safira de 5 cm de comprimento, bombeado com um feixe a uma potência de pico de 1,607 x 10^7 Watt. Extraído de Kim et al (2008).

A geração de *supercontinuum* através de aparatos de laser de femtossegundo é bastante dispendiosa e complexa operacionalmente (devido ao grande número de componentes), e ao mesmo tempo inflexível para ser transportado para a realização de trabalhos de campo. Desta forma, alguns grupos tem sugerido o uso de fontes compactas capazes de gerar um espectro de banda larga estendendo-se do visível até o infravermelho. Essas fontes são baseadas na geração de *supercontinuum* em fibras ópticas fotônicas (*Photonic Crystal Fiber* – PCF), bastando ligar uma única chave para o seu funcionamento ("turnkey device").

Langridge et al (2008) utilizaram uma fonte de *supercontinuum* Fianium-SC[8] em sua configuração de cavidade ressonante CEAS para a detecção de 2 bandas vibracionais ressonantes de H_20 e 3 transições eletrônicas de O_2 e O_2 – O_2 num range de 100 nm para uma amostra gasosa de 77 % de umidade relativa a 23 ^oC. Os mesmos também mediram gases traço no range entre 640 – 675 nm para demonstrar a sensibilidade de seu SC-CEAS, detectando concentrações em níveis de ppbv e pptv para NO_2 e NO_3 respectivamente. Vale lembrar que, independente da fonte de luz utilizada, a técnica CEAS não está imune às flutuações do laser, além da necessidade de se considerar uma refletividade aparente para os espelhos, como comentado anteriormente.

Por sua vez, Schmidl et al (2009) demonstraram uma maneira bastante conveniente para medir a curva de reflexão de espelhos (figura 3.13) destinados à

[8] http://www.fianium.com/supercontinuum.htm

técnica de CRDS utilizando uma fonte compacta de *supercontinuum* Leukos-SM-20-OEM[9], 350 ≤ λ ≤ 1750 nm, P > 60 mW operando a 25 kHz. O seu sistema de detecção é similar ao descrito anteriormente, constituindo-se de um espectrógrafo e de uma câmera ICCD utilizando uma janela temporal (*gate*) de apenas 500ns, o que é, segundo os autores, uma forma de reduzir o ruído (presumivelmente de origem eletromagnética). Este argumento é contraditório com o que é apresentado por Stelmaszczyk et al (2009b), pois de acordo com estes últimos, o maior tempo de integração permite distinguir pequenas mudanças de sinal sobre uma grande amplitude de ruído, como ocorre nos integradores tipo *box-car*. A despeito dessas divergências, a curva de reflexão dos espelhos medida pelos primeiros autores está totalmente de acordo com as especificações do fabricante (LAYERTEC GmbH[10]).

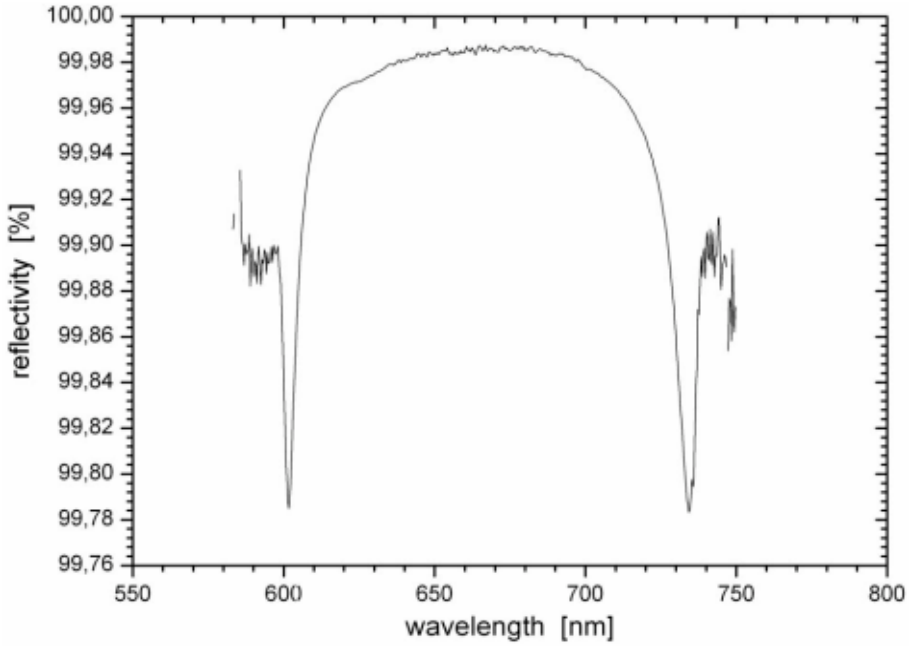

Figura 3.13: Curva de reflexão de espelhos especialmente utilizados na técnica de CRDS. Extraído de Schmidl et al (2009).

3.3.4.2) MC-SC-CRDS (Multicomponents Supercontinuum Cavity Ring-Down Spectroscopy)

Apesar das limitações quanto à capacidade de resolver linhas especialmente estreitas, a técnica SC-CRDS usando fontes compactas de *supercontinuum* apresenta um grande potencial de uso para a detecção

[9] http://www.leukos-systems.com/spip.php?rubrique7
[10] http://www.layertec.de

simultânea de multicomponentes numa extensão relativamente grande do espectro, sendo capaz de acompanhar rapidamente possíveis mudanças de concentração.

Os próximos capítulos descrevem os procedimentos dessa nova técnica chamada de *Multicomponents Supercontinuum Cavity Ring-Down Spectroscopy* ou MC-SC-CRDS, que é o tema deste trabalho.

CAPÍTULO 4

Metodologia Experimental

Construção de um aparato MC-SC-CRDS

4.1) Componentes da cavidade

A montagem do corpo principal foi feita sobre uma mesa óptica, utilizando uma cavidade tubular de aço inox, com diâmetro interno de 25 mm e aproximadamente 1,24 m de comprimento. Para que a cavidade pudesse ser evacuada, uma de suas extremidades foi munida de uma válvula conectada a uma bomba de vácuo. Na extremidade oposta, outra válvula ("*inlet*") serviu para injetar a amostra gasosa. Um manômetro e um higrotermômetro (ATP Messtechnik GmbH P470, ± 2,5% UR; ± 0,7 ^{o}C) serviriam para medir, respectivamente, a pressão interna e a umidade relativa na cavidade. A temperatura ambiente foi mantida em torno de 22 ^{o}C.

A figura 4.1 ilustra esquematicamente a configuração descrita acima.

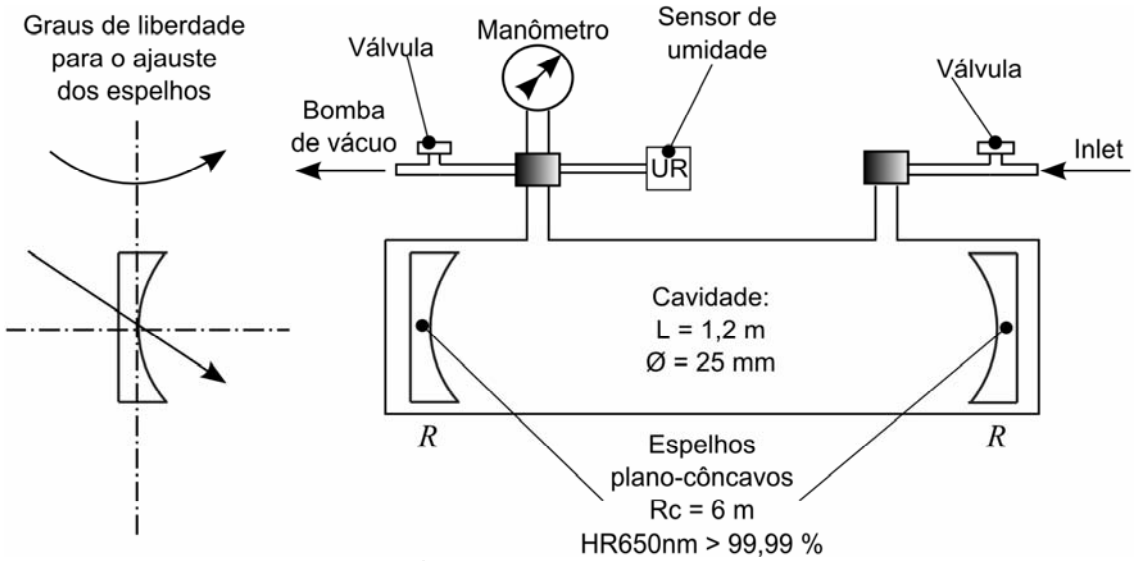

Figura 4.1: Representação esquemática da cavidade com a respectiva entrada para a amostra (*inlet*) e uma conexão para a bomba de vácuo. Os espelhos podem ser ajustados de acordo com as direções indicadas (detalhe à esquerda) para se obter o alinhamento da cavidade.

Em cada uma das extremidades foi acoplado um adaptador (não esquematizado na figura) munidos de dois parafusos micrométricos para poder acomodar os espelhos e permitir o alinhamento dos mesmos nas direções

indicadas no detalhe da figura 4.1 à esquerda. Neste trabalho foram utilizados dois pares de espelhos plano-côncavos de 25 mm de diâmetro, fornecidos pela LAYERTEC GmbH, ambos com uma reflexão máxima para aproximadamente 650 nm. De acordo com a especificação do fabricante, tais espelhos possuem coeficientes de reflexão de 99,980 ± 0,001 % e 99,9908 ± 0,0005 % para 635 nm.

A figura 4.2 mostra as curvas de refletividade desses espelhos, obtidas para uma cavidade vazia, usando um espectro SC originado pelo bombeio de pulsos ultracurtos (femtossegundos) sobre uma fibra óptica de safira (confira seção 4.2.2). Os coeficientes de reflexão dependentes da frequência foram calculados através de ajustes de funções exponenciais sobre curvas de decaimento similares às mostradas na figura 3.10 com o auxílio da equação 3.7.

Embora esses espelhos variem sensivelmente na magnitude das refletividades e das respectivas larguras de banda (inclusive não correspondendo exatamente ao que foi especificado), ainda são adequados às medições na região do visível.

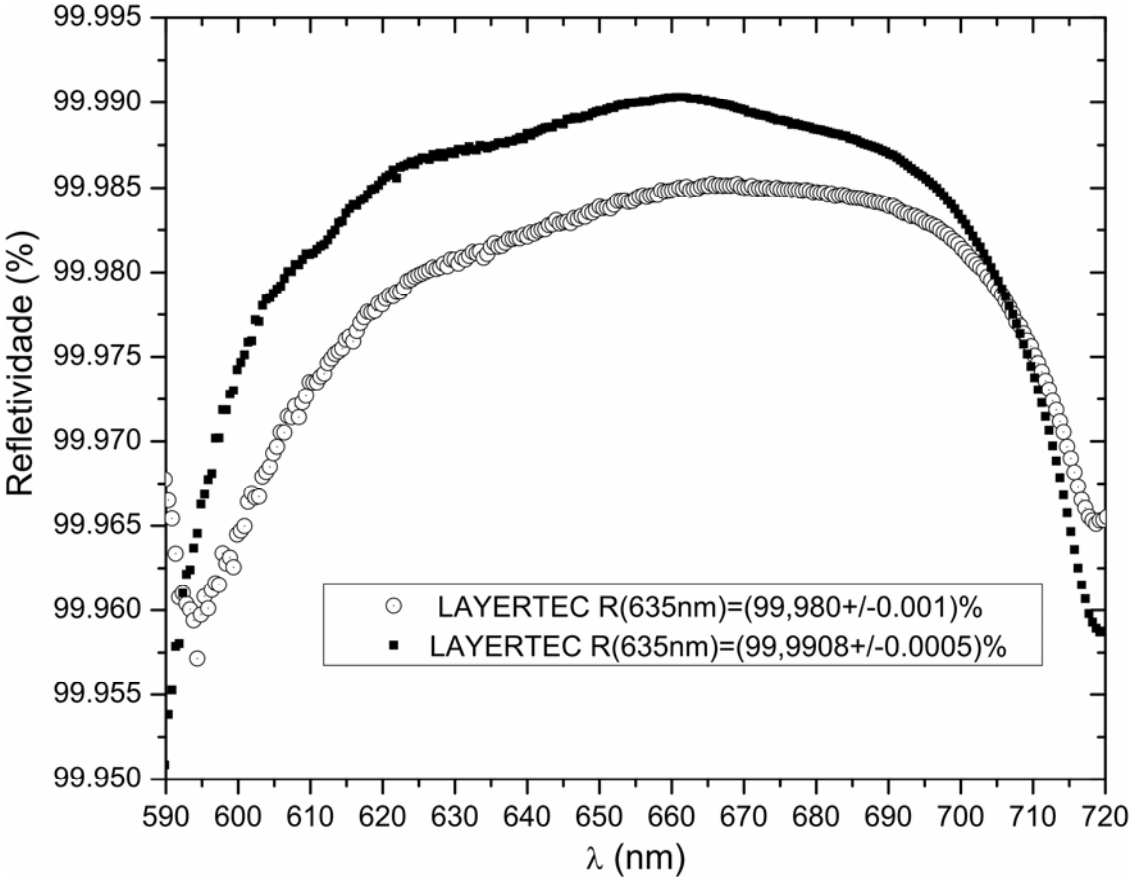

Figura 4.2: Curvas de refletividade para dois espelhos plano-côncavos utilizados neste trabalho. Embora os espelhos apresentem diferenças notáveis na magnitude dos valores de refletividade, ainda se mostram adequados para a região do visível.

4.2) Fontes de supercontinuum

4.2.1) Geração de supercontinuum

Como comentado no capítulo 3, o uso do SC proveniente de filamentos para as finalidades de BB-CRDS foi proposto pela primeira vez por Stelmaszczyk et al (2009a, 2009b), através da irradiação de pulsos ultracurtos (λ_0 = 800 nm, ~120 fs, 1,25 mJ) em um bloco de quartzo de aproximadamente 2 cm de espessura.

Porém, a técnica de SC-CRDS utilizada para esse trabalho não necessariamente se dispôs do uso de filamentos como fontes de SC, uma vez que estes acabam degradando o meio material em que se propagam.

Ao invés disso, foi utilizada inicialmente uma fibra óptica de safira como meio transparente bombeada por pulsos ultracurtos (alargados em aproximadamente 430 fs), provenientes de um laser Ti:safira para a geração de SC, e com isso, obter por exemplo, as curvas de refletividade apresentadas na figura 4.2, de forma a mostrar o princípio da técnica de SC-CRDS. Obviamente, neste caso, os transientes são medidos para uma cavidade evacuada e ajustados por uma exponencial decrescente do tipo $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau_0)$ para se obter a constante de decaimento τ_0. A inversão da equação 3.7 fornece os valores correspondentes de refletividade. Medidas posteriores em função do *gate* na câmera ICCD mostraram a ocorrência de variações sistemáticas das curvas de refletividade (efeito este ainda não bem compreendido), embora a melhoria na qualidade do sinal, isto é, a redução de ruído, se torne evidente com o aumento do tempo de exposição da câmera ao SC.

Por sua vez, na obtenção do espectro de absorção, foi utilizada uma fonte comercial compacta de SC fornecida pela Leukos System, devido à sua configuração simples e versátil. Após se efetuar medições com a cavidade vazia, esta foi preenchida com 1000 hPa de ar umidificado. Novamente, os transientes produzidos com a cavidade preenchida são ajustados por uma exponencial negativa descrita acima, obtendo-se neste caso, uma constante de tempo τ. A aplicação direta da equação 3.8 fornece o coeficiente de absorção como função do comprimento de onda da luz.

Uma descrição mais detalhada da geração de SC através da fibra óptica e da fonte comercial é dada a seguir.

4.2.1.1) Fibra de safira bombeada por um laser Ti:safira

Uma fibra óptica de um monocristal de safira (Al_2O_3) foi escolhida como meio transparente não linear para a geração de SC através do bombeio de pulsos de laser ultracurtos, seguindo o exemplo dos trabalhos de Yin et al (2008) e Kim et al (2008a, 2008b). Uma das principais razões para essa escolha reside no fato do cristal de safira apresentar um alto limiar de dano aos feixes de laser ultracurtos e relativamente intensos (Uteza et al, 2007). Por exemplo, fibras de 425 μm de diâmetro suportam pulsos com potência de pico de aproximadamente 5 GW (verificação experimental). Além disso, uma fibra óptica permite um acoplamento óptico mais eficiente que um bloco compacto de material transparente para o manejo do feixe de luz SC.

Os processos físicos por trás da geração de SC em fibras ópticas podem ter diversas origens, dependendo particularmente da dispersão cromática e do comprimento da fibra, da duração temporal do pulso, da potência inicial de pico e do comprimento de onda do laser de bombeio. Por exemplo, Yin et al (2008) demonstraram que a automodulação de fase é o principal mecanismo para geração de SC quando pulsos de femtossegundo com potência de pico na ordem de MW são usados para bombear uma fibra óptica de safira de apenas alguns centímetros, relacionando ao fato de que o comprimento da fibra óptica é menor que o seu chamado comprimento de dispersão L_D (Agrawal, 2007), isto é, um fator de escala na qual os efeitos dispersivos tornam-se importantes para a evolução do pulso. Esse comprimento de dispersão L_D pode ser calculado utilizando os seguintes parâmetros:

$$L_D = \frac{T_0^2}{|\beta_2|}, \tag{4.1}$$

na qual a metade da largura de um pulso gaussiano (medido à 1/*e* da intensidade) é dada por $T_0 = T_{FWHM} / 2(\ln 2)^{1/2}$ e β_2 é a velocidade de dispersão de grupo. Este último termo por sua vez pode ser expresso como

$$\beta_2 = \frac{\lambda^3}{2\pi c^2}\frac{d^2 n_o}{d\lambda^2}, \tag{4.2}$$

sendo *c* a velocidade da luz no vácuo.

A velocidade de dispersão de grupo depende explicitamente da variação do índice de refração ordinário n_o[1] do material com o comprimento de onda λ da radiação utilizada para o bombeamento.

Através da equação de Sellmeier (Bass, 1995), o índice de refração ordinário para a safira pode ser calculado como sendo:

$$n_o = \sqrt{1 + \frac{1.4313496\lambda^2}{\lambda^2 - (0.0726631)^2} + \frac{0.65054713\lambda^2}{\lambda^2 - (0.1193242)^2} + \frac{5.3414021\lambda^2}{\lambda^2 - (18.028251)^2}} \quad (4.3)$$

Kim et al (2008a) por sua vez verificaram que, quando o comprimento da fibra óptica é muito maior que o seu comprimento de dispersão, a dinâmica relacionada aos sólitons de primeira ordem, torna-se importante juntamente com a automodulação de fase para a geração de SC. Um tratamento mais aprofundado sobre a geração de sólitons em fibras ópticas pode ser encontrado em Austin et al (2006).

Para o experimento, foram escolhidas inicialmente fibras ópticas de 425 μm de diâmetro e com dois comprimentos distintos – 5 e 10 cm. Um polímero (politetrafluoretileno) cobria o corpo dessas fibras, mas ambas as extremidades (± 5 mm) foram desencapadas para garantir que o feixe atingisse unicamente a superfície de safira.

Para o bombeamento das fibras, foi utilizado um laser de femtossegundo Ti:safira (λ_0 = 800 nm, 1 kHz) com diversas combinações de energia (medida logo após o compressor de pulso), duração temporal e "*chirp*[2]" para melhor caracterizar a dependência do alargamento espectral para uma dada potência de pico. A figura 4.4 ilustra o espectro produzido pelas fibras em duas combinações de energia-duração temporal do pulso, produzindo uma potência de aproximadamente 1,16 GW (ainda abaixo do limiar de degradação do material).

Como é de se esperar, fibras longas apresentam perdas maiores, o que compromete a intensidade do espectro gerado. A combinação de uma energia maior com um pulso longo produz um SC efetivamente mais intenso (fig. 4.3a) que no caso oposto (fig. 4.3b). Com relação ao sinal do *chirp*, valores

---

[1] Como a propagação do feixe é coincidente com o eixo da fibra óptica (monocristal), basta apenas considerar o índice de refração ordinário dependente do comprimento de onda.

[2] O termo c*hirp* é usado quando a frequência de um sinal varia com tempo. Na tecnologia de lasers de pulsos ultracurtos, um *chirp* pode introduzir um atraso das frequências mais altas em relação às frequências mais baixas (positivo) e vice-versa (negativo) para um pulso alargado.

positivos e negativos não apresentam diferença significativa para a fibra de 5 cm. Entretanto, para evitar a recompressão do pulso – o que pode além de reduzir a largura do espectro, concentrar a energia e danificar a superfície irradiada, deu-se a preferência para usar um *chirp* positivo.

Logo, o experimento foi conduzido com uma fibra de 5 cm de comprimento com energia em torno de 500 μJ e pulsos de 430 fs (T_{FWHM}). Através destes parâmetros e usando a equação 4.1, têm-se $L_D \approx 115$ cm > 5cm da própria fibra. Assim, o SC gerado é neste caso, dominado pela automodulação de fase, como comentado anteriormente.

Finalmente, a figura 4.3c mostra o padrão de SC gerado pelas duas fibras com E = 500 μJ e +430 fs, obtido pela projeção do espectro num painel perpendicular à propagação do feixe. Pode-se notar uma emissão cônica de maior intensidade no padrão gerado pela fibra de 5 cm de comprimento (fotografia à esquerda).

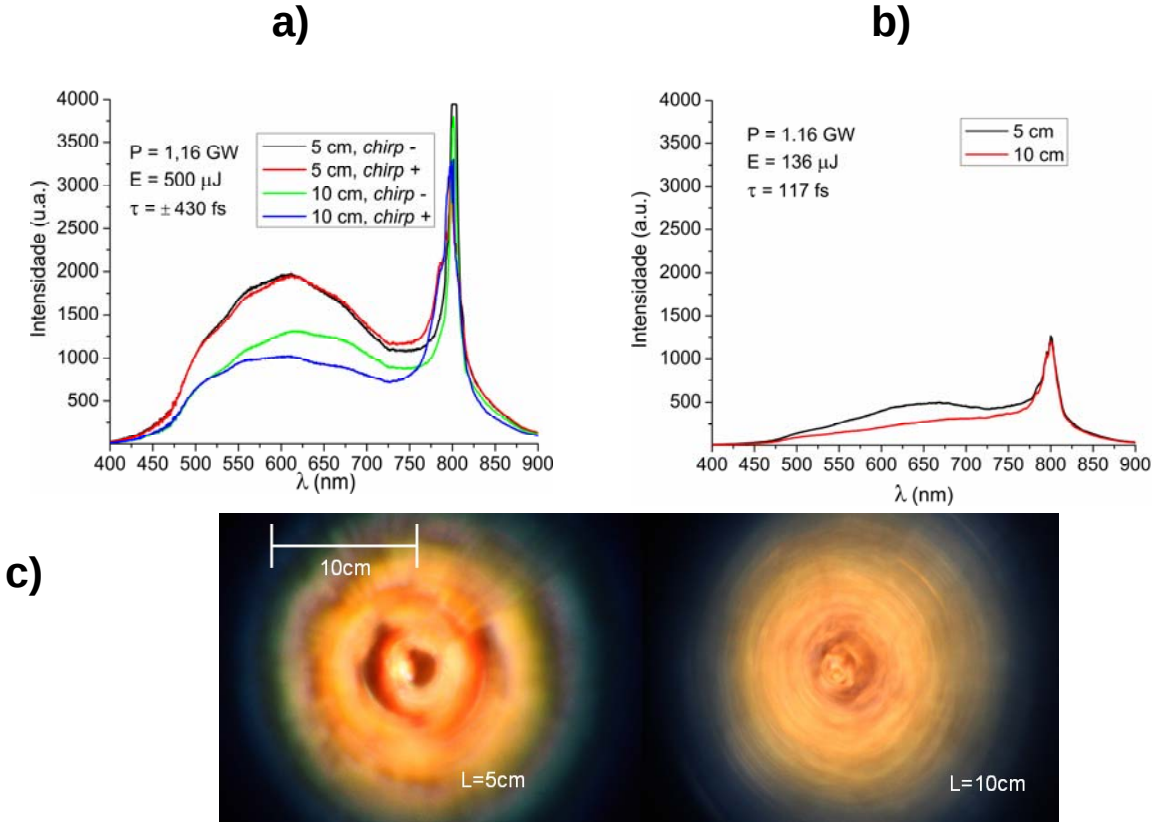

Figura 4.3: Espectros de emissão de do *supercontinuum*: para fibras de 5 e 10 cm de comprimento. Embora o alargamento espectral ocorra em ambas as condições, indubitavelmente maiores energias associados a pulsos longos (com *chirp*) em (a) produzem intensidades mais altas que em (b), onde não há *chirp.* Além disso, a fibra mais longa de 10 cm apresenta intensidades efetivamente menores devido às perdas. Tal fato pode ser percebido pelos padrões dos respectivos espectros em (c). Ainda em (a) e (b), nitidamente se percebe a presença de um pico devido ao comprimento de onda fundamental do laser em torno de 800 nm.

A presença de um pico devido ao comprimento de onda fundamental do laser em torno de 800 nm exige que sejam usados filtros para cortar parte do espectro. Neste caso, um filtro de vidro colorido (Laser Components FGL590) “passa alta” a partir de 590 nm e outro filtro de interferência “passa baixa” (Laser Components OMEGA 3rd Mileniuum 720SP) com corte em 720 nm foram posicionados imediatamente antes do primeiro espelho da cavidade. O espectro resultante pode ser visto na figura 4.4.

Este procedimento é importante para evitar danos nas superfícies ópticas e no próprio detector, além de poder explorar mais efetivamente o intervalo dinâmico deste último.

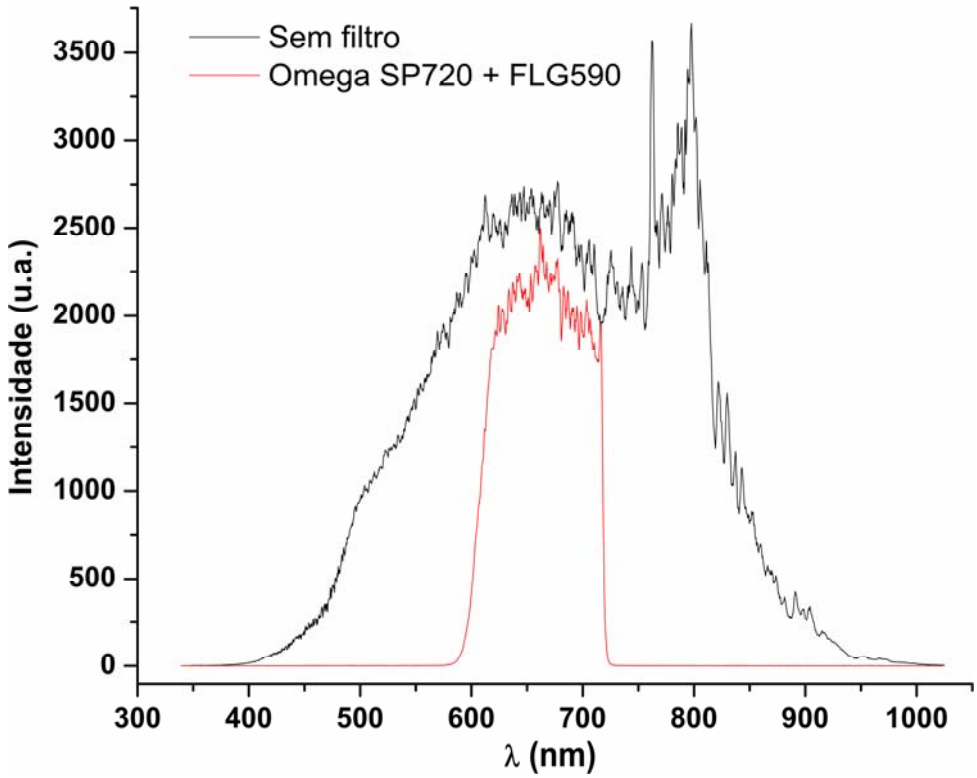

Figura 4.4: Restrição do espectro de SC entre 590 e 720 nm para coincidir com a região de alta refletividade dos espelhos utilizados, além de suprimir o pico de intensidade proveniente do comprimento de onda fundamental do laser localizado em torno de 800 nm.

O laser com o diâmetro do feixe de 6 mm foi focalizado através de uma lente convergente de distância focal de aproximadamente 80 cm. A entrada da fibra foi posicionada cerca de 4 cm atrás do foco, de modo a garantir que a secção transversal da fibra fosse totalmente iluminada pela divergência natural do feixe e ao mesmo tempo, evitar qualquer dano à superfície do material devido à alta intensidade.

De acordo com o próprio fabricante[3], essas fibras apresentam uma abertura numérica alta em torno de 0,4, o que equivale a um cone de emissão total de 47 graus quando imersas em ar.

Portanto a saída da fibra foi posicionada no foco de uma lente esférica (Thorlabs, *f* = Ø = 25 mm) para ao mesmo tempo colimar o feixe e corrigir possíveis aberrações cromáticas (veja figura 4.5).

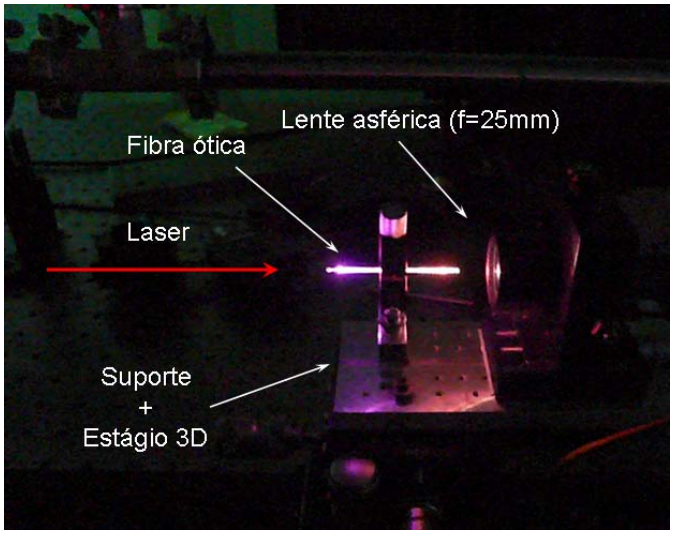

Figura 4.5: Montagem mostrando os respectivos acoplamentos na entrada e saída da fibra óptica.

Posteriormente, o feixe já colimado e expandido com um diâmetro de aproximadamente 12 mm foi redirecionado através de dois espelhos metálicos, passando pelos dois filtros anteriormente mencionados até finalmente chegar à entrada da cavidade.

4.2.1.2) Fontes comerciais de SC

Hoje em dia, já existem diversas fontes compactas de SC disponíveis no mercado[4]. Estes últimos são dispositivos providos de um laser Nd:YAG miniatura operando com taxas de repetição de kHz até MHz. Tanto o comprimento de onda fundamental (1064 nm) como o segundo harmônico (532 nm) são usados para bombear a fibra óptica de sílica fundida (PCFs), produzindo uma potência média total de dezenas de mW.

---

[3] http://www.lasercomponents.com/

[4]Diversas companhias já disponibilizam fontes de *supercontinuum* compactas, cobrindo diferentes regiões do espectro e com diversas frequências de operação. Confira por exemplo:
http://www.leukos-systems.com/spip.php?rubrique29
http://www.fianium.com/supercontinuum.htm
http://www.nktphotonics.com/side5228.html

No nosso experimento, foi utilizada uma fonte de SC protótipo da LEUKOS, modelo SP (figura 4.6) com duração temporal de aproximadamente 1 ns, comprimentos de onda entre 400 e 1750 nm e taxa de repetição disponível (individualmente) em 1, 8 e 25 kHz. A potência integrada para esta última pode chegar a 65 mW. Uma fibra ótica acoplada ao cabeçote do laser transmite a luz gerada para o exterior.

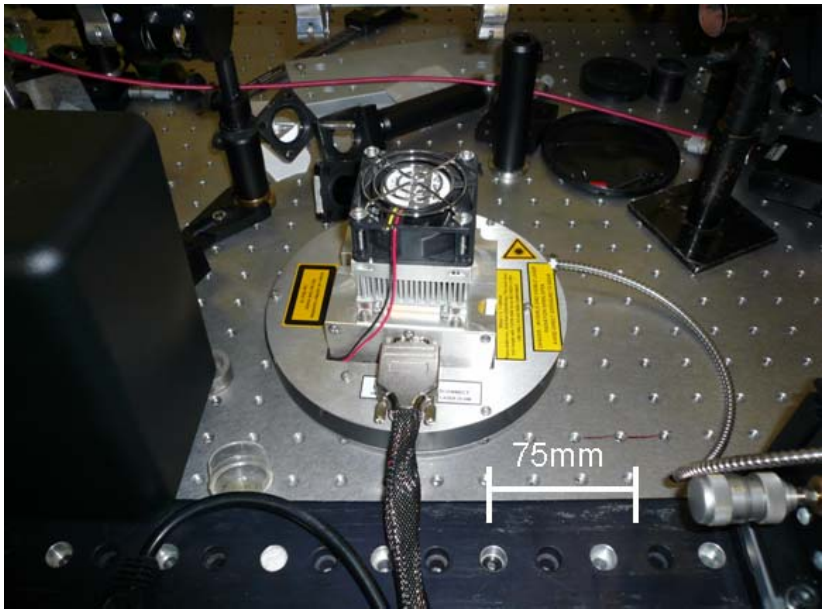

Figura 4.6: Detalhe do cabeçote do laser da fonte de SC LEUKOS-SP. A luz branca é transmitida através da fibra ótica acoplada ao cabeçote.

Os resultados mostrados neste trabalho se referem à fonte de 8 kHz por apresentar um melhor compromisso entre a taxa de repetição e a densidade espectral de energia integrada além da estabilidade durante a operação, embora as outras duas fontes também tenham sido avaliadas.

O maior inconveniente para um experimento de CRDS com uma fonte operando em taxas de repetição mais altas como, por exemplo, 25 kHz, reside no fato de que enquanto o tempo de decaimento pode se estender para mais de 100 μs, estamos limitados a detectar apenas a parte inicial do decaimento (em torno de 40 μs para essa fonte) o que de certa forma pode comprometer o ajuste da curva exponencial. Além disso, algum procedimento deve ser usado para controlar o tempo em que o sensor deve permanecer ativo entre dois pulsos, embora isto seja facilmente conseguido através de uma janela temporal da câmera ICCD.

Finalmente, a comparação entre os dois espectros de SC gerados pelos dois métodos é mostrada no gráfico da figura 4.7. O espectro da fonte

compacta apresenta uma largura de banda cerca de 2,3 vezes maior que a gerada pela fibra (sem o uso de filtros), mas nitidamente com uma energia integrada menor.

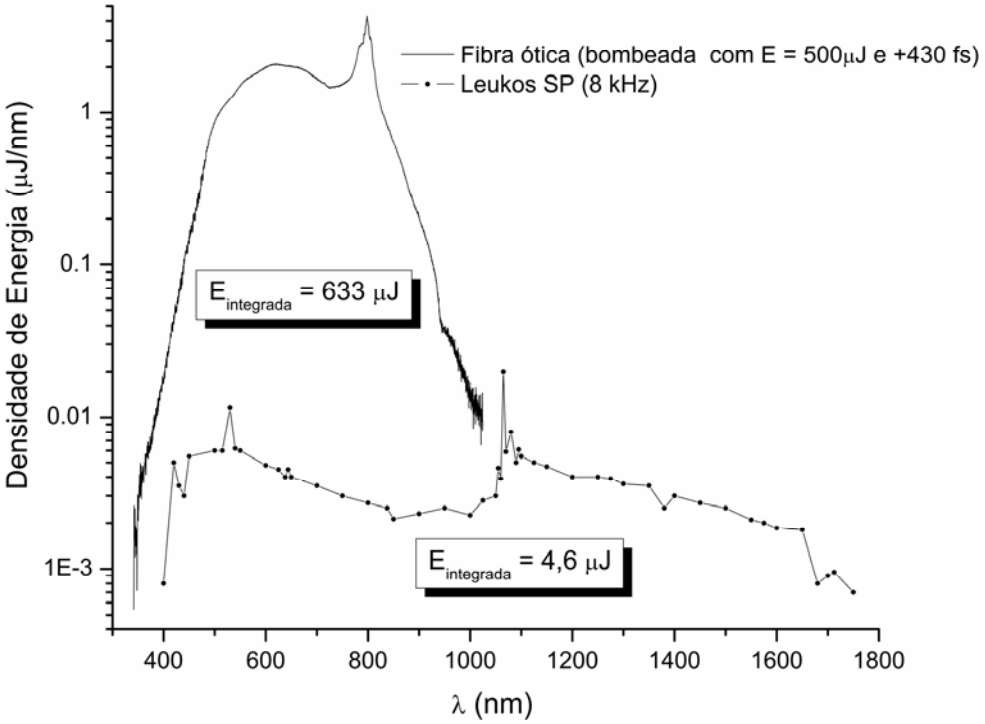

Figura 4.7: Comparação entre os espectros gerados pela fibra ótica (sem o uso de filtros) e pela fonte compacta de SC LEUKOS SP (taxa de repetição de 8 kHz). A energia do laser durante o bombeamento era de 500 μJ após a compressão do pulso.

4.3) Sistema de detecção

Uma vez que a seleção de modos pode ocorrer na entrada da cavidade, deve-se ter um cuidado especial na saída da mesma para que a luz seja focalizada sem cortes no fotodetector. Uma solução prática para este problema pode ser baseada na técnica aplicada por Ayers et al (2005) em sua configuração "*off-axis*" CRDS, na qual uma lente convergente é colocada em frente ao espelho de saída para coletar toda a luz emergente da cavidade. Esta lente pode focalizar diretamente a fenda de um espectrógrafo ou uma fibra óptica de grande abertura numérica, também acoplada a um espectrógrafo. Neste último caso, a configuração é mais prática e flexível, embora, inerentemente apresente uma pequena perda de energia. Em nosso caso, foi utilizado um feixe de fibras ópticas de aproximadamente 100 μm cada, acoplando a luz proveniente do espelho de saída da cavidade (focalizada por uma lente convergente de aproximadamente 30 mm de distância focal) na entrada do espectrógrafo.

Por sua vez, um espectrógrafo Oriel MS257 tipo Czerny-Turner (figura 4.8a) com uma das distâncias focais de 257 mm foi acoplado a uma câmera

PIMAX ICCD 16 bits, GEN III da Princeton Instruments (figura 4.8b) com um sensor de 6,6 x 26,6 mm, dividido por sua vez (extensão total) em 256 x 1024 pixels.

Figura 4.8: a) Espectrógrafo tipo Czerny-Turner e b) câmera ICCD.

A dispersão espectral foi obtida utilizando-se duas grades de difração (Oriel-Newport) de 50 x 50 x 6 mm: uma de 600 l/mm (modelo 77745, resolução de 1,4 nm, ângulo de “blaze” = 1000 nm, região espectral de 600-2500 nm) e outra de 1800 l/mm (modelo 77906, resolução de 0,5 nm, ângulo de “blaze” = 500 nm, região espectral de 300-1100 nm).

A primeira grade serviu para medir o coeficiente de reflexão dos espelhos (figura 4.2) entre aproximadamente 590 e 720 nm uma vez que sua dispersão cobre um intervalo espectral de aproximadamente 170 nm. A outra grade cuja dispersão é cerca de 3 vezes menor foi utilizada para varrer diferentes partes do espectro com uma resolução maior, cobrindo um intervalo total de cerca de 56 nm.

Uma lente cilíndrica (Melles Griot 01-LQC-005, *f* = 76,2 mm) foi introduzida um pouco antes da saída do espectrógrafo, fazendo com que os planos focais de ambos fossem coincidentes. O acoplamento desta lente faz com que o detector da câmera se encontre no plano focal da primeira, focalizando a luz apenas na direção vertical, isto é, a dispersão espectral não é afetada. Este procedimento ajuda a reduzir o ruído de leitura, embora a própria câmera possua um recurso chamado de ROI (do acrônimo em inglês *Region Of Interest*) que permite intensificar apenas os pixels efetivamente iluminados.

O fato de se usar uma câmera ICCD com uma janela temporal (*gate*) permite introduzir um atraso controlado no início das medidas. Isso é uma grande vantagem, pois a radiação de luz difusa indesejável com intensidades de ordem de grandeza muitas vezes maior que a parte do espectro de interesse pode ser evitada no começo e proteger o sensor.

Além disso, devido à característica da curva de reflexão dos espelhos, o sinal proveniente dos comprimentos de onda de interesse (região central) aprisionados dentro cavidade pode ser amplificado suficientemente antes que qualquer outra radiação indesejável atinja a saturação.

Uma vez que os espelhos para a espectroscopia de cavidade são escolhidos de tal forma a apresentarem coeficientes de reflexão reduzidos para a grande parte da luz difusa proveniente de alguma reflexão "espúria" dentro do espectrógrafo ou mesmo de algum resíduo do laser de bombeio, as intensidades destes comprimentos de onda decaem rapidamente dentro da cavidade devido à alta transmitância e o que sobra é basicamente o espectro de interesse.

A figura 4.9 ilustra o exemplo de um decaimento duplo da contagem de fótons através de uma fotomultiplicadora no canal singular de 620 nm mesmo utilizando um filtro de interferência "passa-baixa" com corte em 720 nm. A luz difusa pode atingir até uma ordem de grandeza maior que o comprimento de onda de interesse embora a primeira decaia muito mais rapidamente. Consequentemente, isto compromete o a exploração do intervalo dinâmico total do sensor além de "contaminar" a linearização posterior da curva.

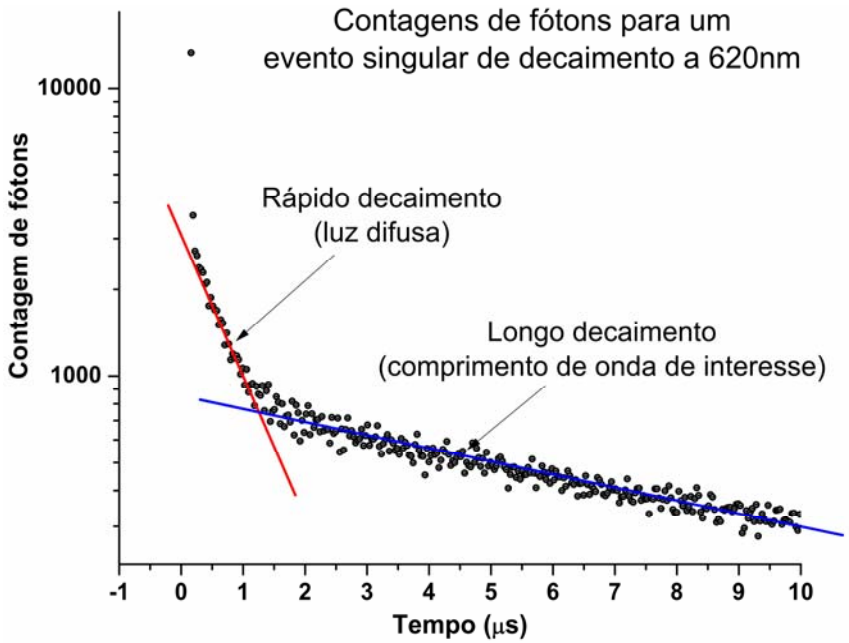

Figura 4.9: Evento de duplo decaimento da radiação na cavidade embora se esteja utilizando um filtro de interferência passa-baixa com corte em 720 nm. A luz espúria apresenta um decaimento muito mais rápido (reta vermelha) que o comprimento de onda de interesse (reta azul) pelo fato da primeira não estar definido na faixa de alta refletividade dos espelhos.

Após um evento único de excitação da cavidade depois de um pulso de luz, o sensor de fósforo da câmera é intensificado pela aplicação de uma tensão

durante um intervalo de tempo pré-determinado, isto é, durante a janela temporal t_j. As medidas são iniciadas após um tempo de atraso t_0, e t_j por sua vez é mantido aberto por um intervalo de tempo entre t_0 e t_0+t_j, maior que a constante de tempo *ring-down* τ . Assim, o sinal para um comprimento de onda pode ser descrito pela equação 4.4:

$$S(t_0,t_j) = I_0 \int_{t_0}^{t_0+t_j} e^{-\frac{t}{\tau}} dt = I_0 \tau (1-e^{-\frac{t_j}{\tau}}) e^{-\frac{t_0}{\tau}} , \qquad (4.4)$$

$$\lim_{t_j >> t_0} S(t_0,t_j) = I_i \tau e^{-\frac{t_0}{\tau}} = I_0 e^{-\frac{t_0}{\tau}} . \qquad (4.5)$$

Se t_j » τ , tem-se um máximo sinal. A equação 4.4 mostra que a constante de tempo τ pode ser ajustada independentemente do tempo t_j. Além disso, a equação 4.5 mostra que janelas temporais mais longas produzem valores mais altos de $S(t_0,t_j)$, e portanto, uma razão sinal-ruído melhor (confira figura 5.2c). Toda intensidade que é medida dentro da janela temporal é integrada. Assim, tem-se “fatias” de intensidade ao longo do tempo proporcional ao tempo de atraso inicial e final, como pode ser visto pela ilustração da figura 4.10.

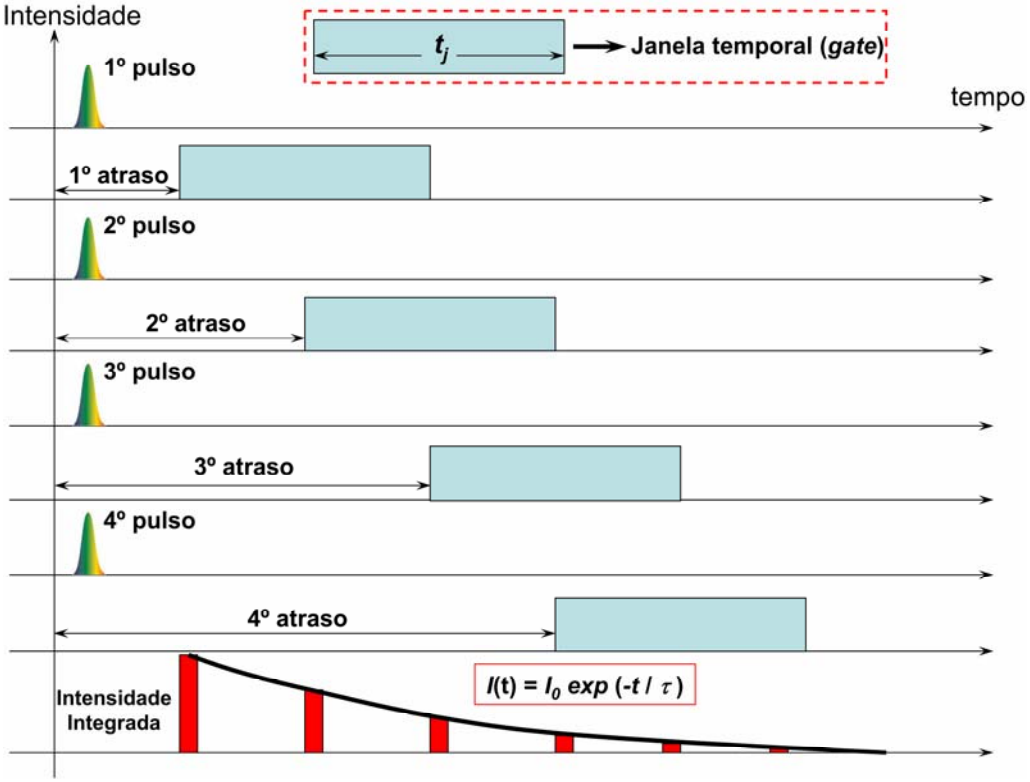

Figura 4.10: Ilustração mostrando a sequência de abertura da janela temporal (*gate*) pela câmera ICCD com os atrasos controlados pós-pulso. Toda luz contida nesta janela é integrada, produzindo um valor de intensidade para cada tempo de atraso. O resultado são "fatias" no tempo das intensidades decaindo no tempo, descrevendo uma curva exponencial decrescente (último painel).

Para cada fatia, faz-se um acúmulo da intensidade do sinal mantendo a câmera exposta a uma quantidade de pulsos pré-determinada, de modo a obter o máximo de sinal de acordo com o intervalo dinâmico do detector, sendo neste caso, de 16 bits $\cong$ 65000 níveis. Este procedimento serve para aumentar a qualidade estatística de dados e minimizar as possíveis flutuações do SC. Ao final têm-se um quadro de decaimento em "fatias" espaçadas igualmente no tempo, conferindo-se assim, a resolução temporal da medida.

Também, através do *software* de controle, pode-se fazer a "binarização" dos dados, isto é, calcular um valor médio dentre um conjunto definido de pixels. Por exemplo, se o *chip* do sensor possui 1024 pixels (1 pixel = 1 comprimento de onda[5]), um binarização de 4 pixels reduz o intervalo espectral para um total de 256 pontos.

[5] A relação entre um determinado pixel e seu comprimento de onda correspondente é conseguida através de uma calibração prévia da câmera utilizando uma lâmpada cujas linhas espectrais são conhecidas (por exemplo, Hg-Ne, Hg(Ar), Ar, Kr, Ne, Xe). Em geral, uma simples relação linear entre as duas grandezas dentro do intervalo espectral considerado é suficiente para se obter uma boa calibração.

4.4) Acoplamento dos modos e regime "quase-continuum"

Como descrito anteriormente, uma característica distinta do método de SC-CRDS é a fonte de luz utilizada – o *supercontinuum* (SC), com um alargamento espectral chegando a centenas de nanômetros. Apenas lâmpadas de emissão incoerente apresentam uma largura de banda comparável, porém com uma densidade espectral de energia tipicamente menor. Outro problema dessas fontes termais reside na dificuldade de focalizar propriamente o feixe (Ball & Jones, 2009).

A largura de banda do SC é muitas vezes maior que a dos espelhos para CRDS, que, atualmente, dependendo do comprimento de onda, pode chegar até no máximo de 200 nm (LAYERTEC GmbH, 2010). A grande parte da radiação transmitida através da cavidade além da banda de reflexão (flancos laterais da curva de reflexão) pode ser potencialmente prejudicial para os detectores, dando origem ao problema relacionado com a luz difusa proveniente de alguma reflexão "espúria" dentro do espectrógrafo ou mesmo de algum resíduo do laser de bombeio. Desta forma, o uso de filtros de transmissão que conjuguem as larguras de banda do SC e dos espelhos é apropriado para a maioria das configurações de SC-CRDS.

O acoplamento da luz de banda larga na técnica de SC-CRDS é facilitado uma vez que alguns dos seus componentes espectrais estão sempre em ressonância com os modos da cavidade. Dentro da largura de banda de 0,1 nm (resolução espectral típica dos sensores atuais), aproximadamente 1000 diferentes modos longitudinais da cavidade são excitados, e seus batimentos irão ocorrer dentro do modo espectral livre (dezenas de MHz para cavidades na ordem de metros de comprimento), ou então, simplesmente não serão resolvidos para razões de amostragem que são tipicamente mais baixas em CRDS (Hodges et al, 1996). Além disso, tais oscilações são relativamente fáceis de serem removidas, uma vez que as razões de decaimento dos sinais de CRDS são em geral muito mais lentas.

Entretanto, na prática, oscilações residuais dos sinais de CRDS não podem ser evitadas e são causadas pelo efeito dos batimentos dos modos transversais (TEM_{mn}, com m, n > 0), que ocasionalmente podem afetar o sinal de decaimento. Isto acontece quando as frequências de batimento são próximas aos modos da cavidade. Porém, em técnicas de SC-CRDS, este tipo de efeito

indesejado pode ser reduzido operando a cavidade num regime chamado de "*quasi-continuum*" (Meijer et al, 1994), (Watt et al, 2009), na qual vários modos transversais da cavidade são simultaneamente excitados pela fonte de SC.

Um teste foi efetuado com uma fonte comercial de SC (Leukos SP, 8 kHz) iluminando a cavidade, juntamente com um dos pares de espelhos anteriormente descritos (HR > 99,980 ± 0,0005 % para 635 nm). Um diafragma foi posicionado a poucos centímetros do primeiro espelho para filtrar espacialmente a luz a ser injetada na cavidade. Os resultados das intensidades transmitidas pela cavidade em função da abertura do diafragma, assim como a posição deste último em relação ao eixo óptico são mostrados na figura 4.11. As intensidades na saída da cavidade foram medidas através de um espectrógrafo acoplado a uma ICCD (configuração similar ao de Czyzewski et al, 2001), como já descrito anteriormente.

Os gráficos da coluna à esquerda representam as intensidades na saída da cavidade medidas entre 720 e 733 nm, isto é, em uma das laterais da curva de reflexão (figura 4.2). Esta região, pelo fato de possuir uma maior transmissão e, portanto, caracterizada por eventos de decaimento rápido, apresenta uma sensibilidade maior ao efeito de batimentos. A câmera também foi ajustada para abrir um *gate* de sub-microsegundo para poder resolver as oscilações. Por sua vez, a coluna à direita mostra a projeção dos máximos de intensidade para cada intervalo de tempo dentro da banda espectral especificada, realçando o efeito de batimentos.

No caso dos painéis A, B e D, o eixo do diafragma foi mantido sempre coincidente com o eixo óptico. Em C, o diafragma foi deslocado lateralmente de tal forma que cerca da metade de sua abertura permitisse a passagem de luz. Todas as situações descritas anteriormente também estão diagramadas na coluna à direita da figura 4.11, mostrando círculos que representam os diâmetros de abertura do diafragma, assim como a sua respectiva posição em relação ao eixo óptico. O feixe incidente possuía um diâmetro de aproximadamente 12 mm (depois de expandido), coincidente com a máxima abertura do diafragma. As dimensões e/ou as posições deste último com relação ao primeiro espelho foram intencionalmente escolhidas para que apenas um subconjunto de modos transversais de cavidade fosse excitado.

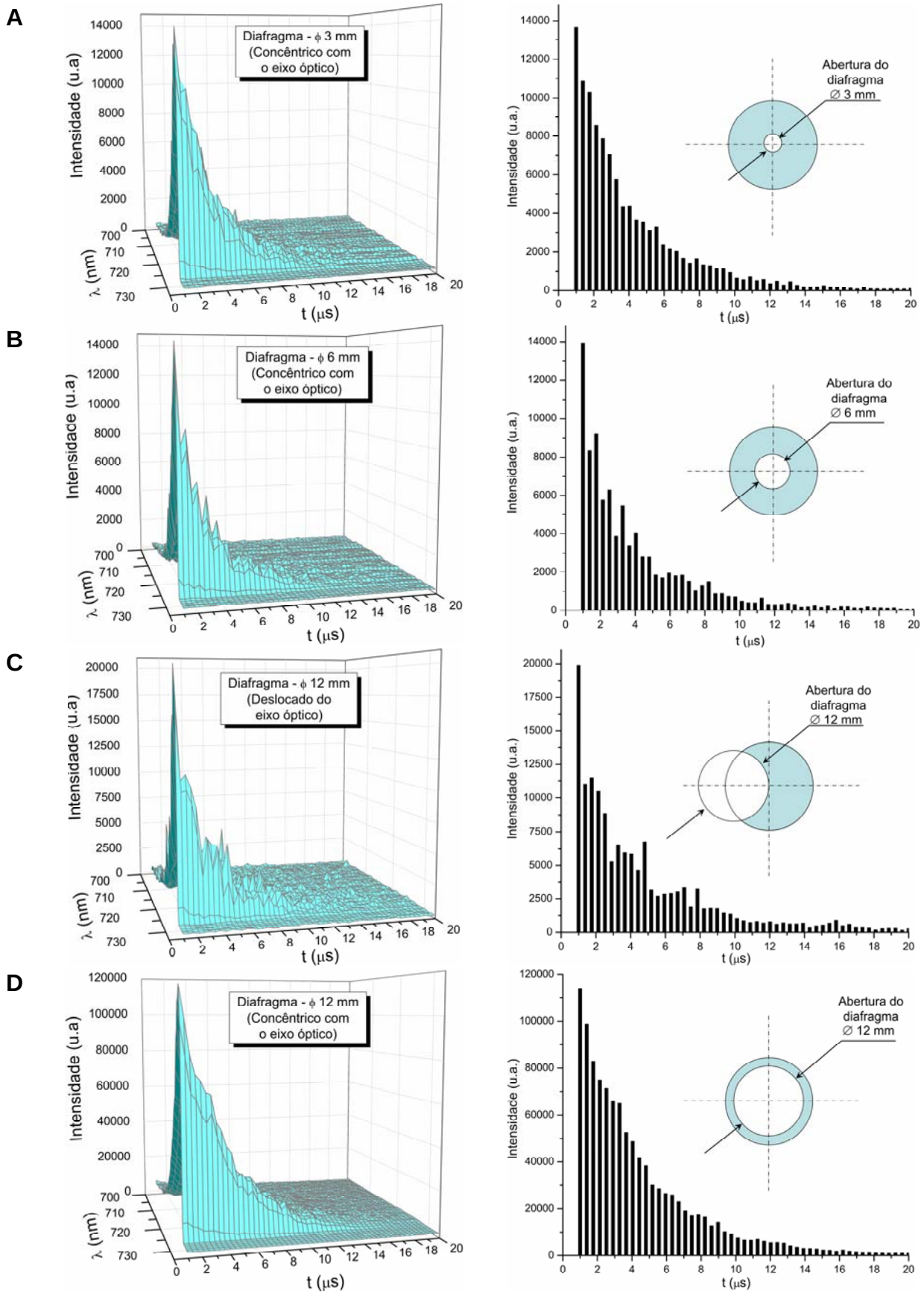

Figura 4.11: Influência do batimento de modos no decaimento. Nos painéis A, B e D, o eixo do diafragma coincide com o eixo óptico. Em C, o eixo do diafragma foi deslocado lateralmente de modo que a luz atravessasse apenas cerca da metade de sua abertura total. Maiores detalhes no texto.

Os diâmetros do diafragma para os gráficos dos painéis A e B foram fixados respectivamente em 3 e 6 mm, enquanto que para C e D, a abertura foi mantida em 12 mm. Vale salientar que a área total do espelho (devido ao adaptador) era equivalente a um círculo com diâmetro de 20 mm, de tal forma que todo o feixe fosse inserido dentro da cavidade sem cortes laterais.

Analisando os casos com os eixos concêntricos, verificamos que padrões de batimento são bastante evidentes para uma abertura intermediária do diafragma (∅ = 6 mm, painel B), enquanto que apenas oscilações residuais são visíveis para uma abertura menor do diafragma (∅ = 3 mm, painel A). Isto é consistente com o fato de que a excitação dos modos transversais da cavidade através de aberturas pequenas e concêntricas é bastante ineficaz. Tais modos irão ocupar o espaço além do eixo do ressonador, tendo, portanto, uma pobre sobreposição espacial com o feixe incidente. Por outro lado, feixes interceptando uma área maior irão excitar os modos transversais com uma probabilidade maior, dando origem aos batimentos mais aparentes.

Estes padrões de batimento podem ser aumentados numa configuração onde o diafragma é posicionado fora do eixo óptico (painel C da figura 4.11), fazendo com que os modos longitudinais possam ser excitados somente por meio do acoplamento interno de modos (Huang & Lehmann, 2010). Uma vez que este tipo de transferência de energia é ineficiente, a razão em que os modos transversais são efetivamente excitados em relação aos modos longitudinais aumenta nesta última configuração, ampliando por sua vez, o batimento de modos. Neste caso, o período aparente entre as “franjas” é de aproximadamente 2 μs, tempo muito longo para ser originado pela interação entre os modos longitudinais.

Finalmente, vale notar que razão sinal-ruído é comparável para todo o intervalo espectral entre os três primeiros diagramas, especialmente no caso de B e C. Desta forma, as flutuações aparentes de intensidade podem ser explicadas exclusivamente com base nos efeitos dos batimentos dos modos transversais.

O painel D da figura 4.11 mostra a cavidade de SC-CRDS trabalhando num regime “*quasi-continuum*”, através do qual, o número de modos transversais ativos é muito denso, de modo que, virtualmente todos os comprimentos de onda do *continuum* sofrem um decaimento do tipo “*ring-down*”. Pode-se esperar que

neste caso, a estrutura de franjas no sinal será eficientemente suprimida devido ao número “infinito” de modos da cavidade que são simultaneamente excitados. De fato, percebe-se que apenas uma pequena oscilação remanescente pode ser vista no painel D da figura 4.3. É importante se notar que, para excitar o *continuum* de modos, é necessário (mas não suficiente) que o feixe do SC incidente preencha plenamente a área do primeiro espelho, de modo a aumentar a probabilidade de sobreposições com diversos modos da cavidade.

O critério sugerido por Schmidl et al (2009) quanto ao uso de uma fonte de SC para CRDS, de forma a “ter o menor diâmetro de feixe possível” é certamente inadequado e não é surpreendente que oscilações apareçam nos sinais registrados em seu trabalho (confira, por exemplo, figura 2b destes autores).

Ao contrário, a resposta temporal de multímodos de um ressonador é semelhante a um modo único, isto é, do ponto de vista prático, é uma única função exponencial decrescente caracterizada pela lei de Beer-Lambert, como confirmada pelos gráficos no painel D da figura 4.11. Esta característica é comum para todos os comprimentos de onda do SC injetados na cavidade, demonstrando que a resolução espectral do espectrógrafo não é suficientemente para resolver individualmente os modos da cavidade.

A excitação do *continuum* de modos é bastante prática em se tratando de SC-CRDS, pois permite obter constantes de decaimento para comprimentos de onda distintos e, portanto, o espectro de absorção. Uma cavidade operando em um regime “*quase-continuum*” será uma característica comum de sistemas bem desenhados de espectroscopia por cavidade tipo SC-CRDS acoplados aos espectrógrafos.

4.5) Montagem final e medição

Pelo fato de se usar duas fontes de SC distintas, existem duas variações quanto à montagem final do aparato de SC-CRDS, ilustradas na figuras 4.12a e 4.12b a seguir.

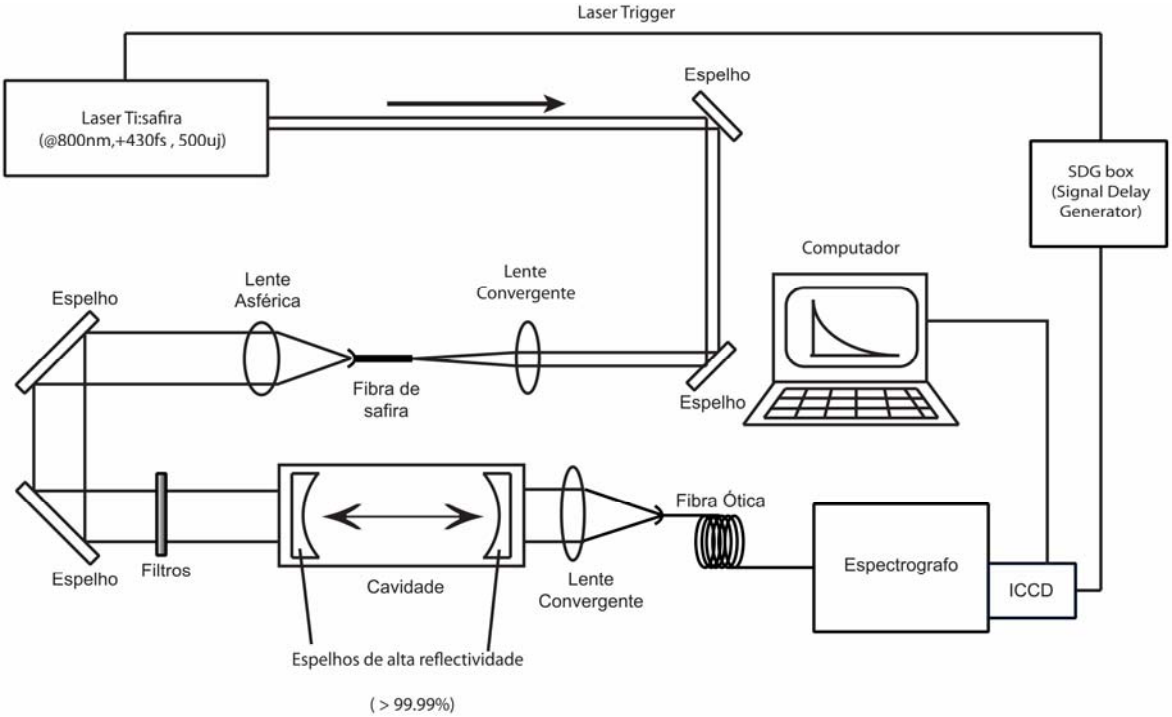

Figura 4.12a: Esquema de montagem do aparato SC-CRDS usando uma fibra óptica de safira bombeada por pulsos de laser de femtossegundo.

No caso da montagem representada pela figura 4.12a, a sincronização (*trigger*) é fornecida em geral, por um dos lasers de bombeio do amplificador principal. Como o bombeio da fibra ocorre a 1 kHz, os pulsos de SC também são gerados nesta mesma frequência, permitindo que o sistema de detecção monitore os eventos de decaimento até a sua completa extinção, pois foram verificados que tais transientes não têm mais que 200 μs de duração, dependendo do conjunto de espelhos utilizados.

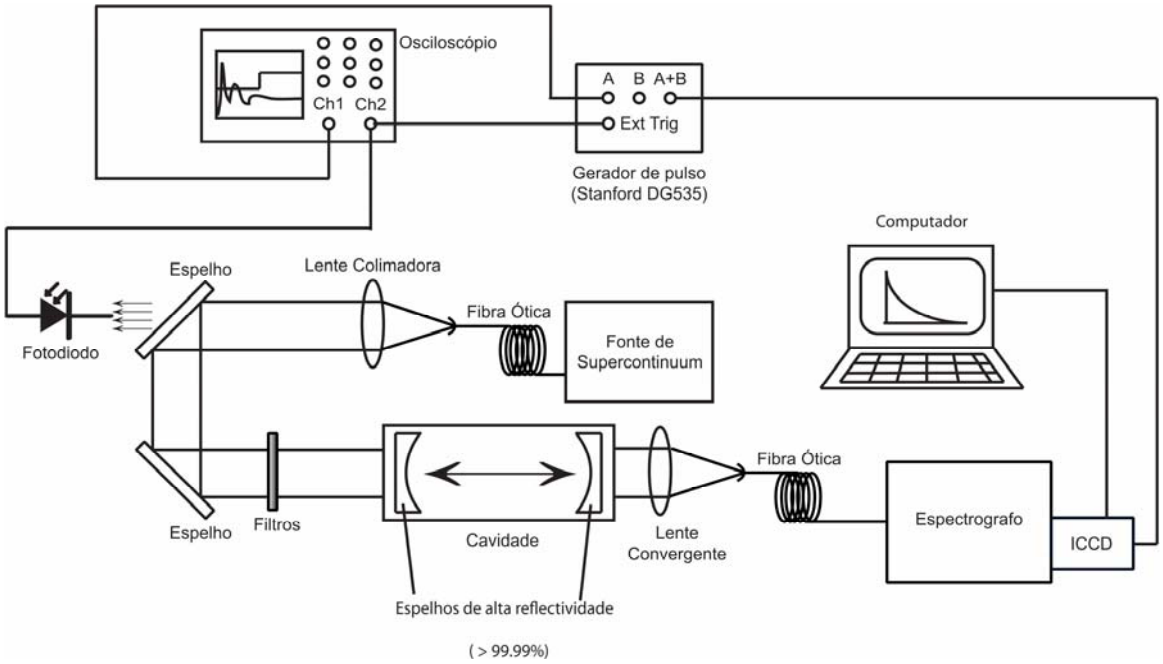

Figura 4.12b: Esquema de montagem do aparato SC-CRDS usando a fonte compacta de SC. Esta configuração é visivelmente simplificada pela ausência de todo o aparato do laser de Ti:safira.

Na montagem da figura 4.12b, o sinal de referência por sua vez, é obtido através de um fotodiodo de resposta rápida exposto a qualquer reflexão proveniente do SC. Tal sinal é sincronizado por um gerador de pulso (Stanford DG535) para controlar a aquisição da câmera ICCD. Neste caso, utilizando uma fonte de SC de 8 kHz, podem ser registrados transientes de até no máximo 125 μs antes do próximo pulso, embora isso não comprometa a qualidade do ajuste da curva exponencial, como verificado posteriormente. Além disso, devido a uma densidade de energia menor (figura 4.8), a extinção da luz se dá mais rapidamente que no caso do SC gerado por meio da fibra de safira. De qualquer forma, o tempo de atraso para a abertura da última janela temporal deve ser ajustado de forma a não ocorrer uma sobreposição entre a observação do sinal e a chegada de um pulso subsequente.

O espectro de absorção foi obtido através do seguinte procedimento:

1) primeiramente a cavidade foi evacuada através da bomba de vácuo e determinaram-se as perdas pelos espelhos, isto é, o termo $(1-R)/L$ para estabelecer a linha de base do espectro.

2) fez-se a inserção da mostra gasosa aproveitando o próprio vácuo interno da cavidade e mediram-se as respectivas perdas incluindo a absorção $(1-R-\alpha L)/L$. Eventualmente, um realinhamento dos espelhos foi necessário entre os procedimentos (1) e (2), devido às variações de pressão produzidas.

(3) finalmente, fez-se, de acordo com a equação 3.8, a diferença entre os valores medidos em (1) e (2).

Para o preenchimento da cavidade com o absorvedor (ar umidificado), um pequeno frasco contendo água até a metade de seu volume foi conectado à entrada (*inlet*) da cavidade como mostrado na figura 4.13.

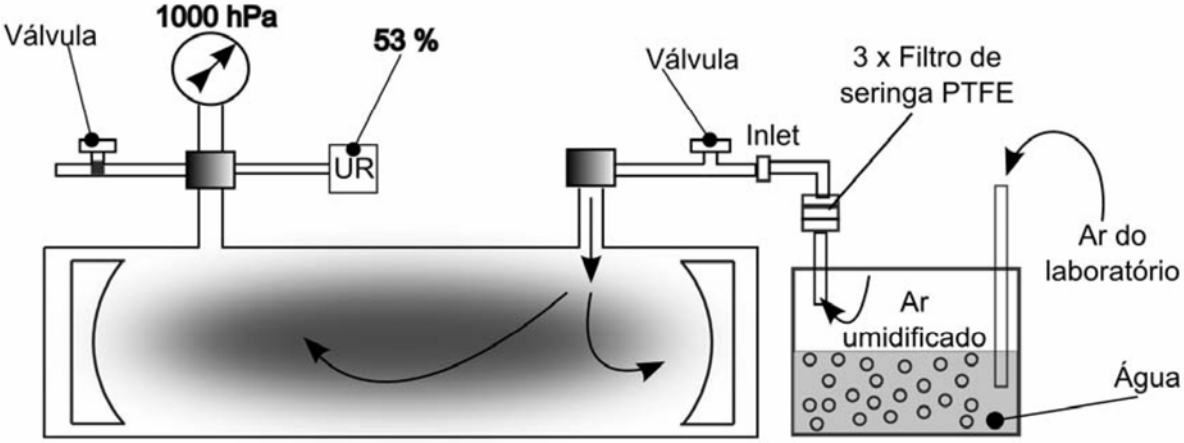

Figura 4.13: Ilustração mostrando a injeção de ar umidificado após a cavidade ter sido evacuada. Um frasco contendo água serviu para produzir o ar úmido, através de bolhas causadas pela sucção do ar externo. Filtros de seringa PTFE foram utilizados para evitar qualquer entrada de partículas "grandes". A pressão interna da cavidade foi registrada em cerca de 1000 hPa e a umidade relativa em 53 %. A temperatura foi a equivalente ao do laboratório, isto é, em torno de 295 K.

O ar do próprio laboratório foi utilizado para as medidas, e este ao ser sugado, passava através do frasco, produzindo bolhas e finalmente um ar umidificado. Este por sua vez, foi injetado pela válvula de entrada, passando por um conjunto de 3 filtros de seringa feitos de PTFE (Politetrafluoretileno, teflon®) com poros de 0,45 μm de diâmetro para remover as possíveis partículas maiores presentes. Tal procedimento foi mantido a um fluxo de 2 litros por minuto, até preencher totalmente a cavidade, isto é, quando a pressão atingisse cerca de 1000 hPa. Um cuidado foi tomado para assegurar a expansão quase adiabática do gás dentro da cavidade para evitar qualquer condensação, principalmente na superfície dos espelhos.

Antes de se iniciar as medidas, esperou-se que o sistema atingisse o equilíbrio térmico. A temperatura medida foi equivalente ao do laboratório, isto é, 296 K. Neste ponto, a umidade relativa registrada pelo higrotermômetro foi de 53 % (valor esse que foi observado por várias horas), o que nas condições acima corresponde a uma estimativa de concentração de aproximadamente 3 x 10^{17} moléculas de H_2O por cm^3, consistente com o valor estimado por Ball & Jones (2009).

CAPÍTULO 5

Resultados e discussões

5.1) Determinação da refletividade dos espelhos

Um exemplo da transmissão da cavidade (vazia) medido em função dos tempos de atraso com relação ao pulso do laser (Ti:safira) para a reconstrução da evolução temporal do decaimento é mostrado na figura 5.1a. Para garantir que toda a luz difusa fosse suprimida, a câmera foi ajustada para iniciar as medidas a partir de 10 μs.

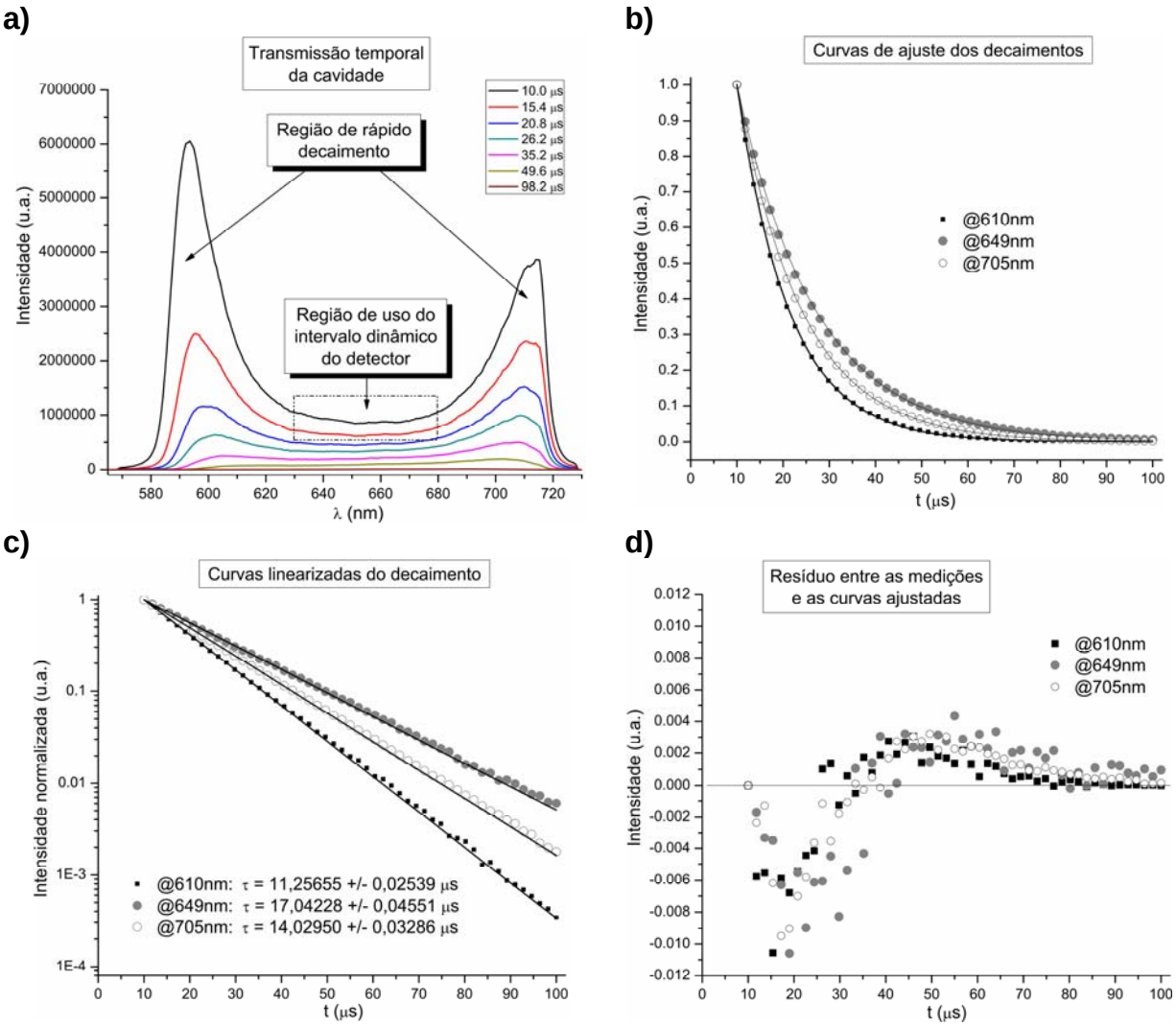

Figura 5.1: a) sequência de transmissão da cavidade para diversos atrasos temporais; b) decaimentos para três comprimentos de onda distintos; c) linearização das curvas em b, indicando as respectivas constantes de tempo; c) resíduo entre os pontos medidos e as curvas de ajuste.

O decaimento da luz é claramente dependente do comprimento de onda (figuras 5.1b, c), que na ausência de absorvedores, corresponde às diferenças nos coeficientes de reflexão dos espelhos. Os comprimentos de onda correspondentes às laterais da curva de refletividade (região de maior transmissão) apresentam um decaimento mais rápido enquanto os comprimentos de onda correspondentes à máxima refletividade apresentam um longo decaimento exponencial.

Tais decaimentos exponenciais são ajustados normalmente através do método dos mínimos quadrados não lineares pela maioria dos softwares. Entretanto, segundo Turton et al (2003), esses ajustes podem proporcionar erros de até 15 %, sendo apontados tipicamente como originários da distribuição de Poisson dos fótons. Porém, os mesmos autores atribuem os desvios relacionados muito mais à forma como os pesos nas funções de ajuste estão distribuídas, isto é, considera-se que os primeiros pontos apresentam um grau de influência (peso) maior sobre o resto do ajuste. Esse “desequilíbrio” na distribuição de pesos reflete no resíduo, isto é, a diferença entre a curva de ajuste e os dados medidos, como pode ser visto na figura 5.1d. Desta forma, os mesmos autores propõem em seu trabalho um ajuste com os pesos igualmente distribuídos para todos os pontos. No entanto, foi verificado neste trabalho (embora não mostrado aqui) que tal procedimento além de aumentar complexidade para modificar o algoritmo de ajuste, não traz melhoras significativas para o resultado final do espectro e pode, em alguns casos, mascarar as estruturas das linhas de absorção. Portanto, foi mantido o procedimento com o ajuste padrão.

Como sugerido por Stelmaszczyk et al (2009b), a abertura de janelas temporais longas apresenta um impacto positivo para técnicas de SC-CRDS, uma vez que, de acordo com a equação 4.4, quando $t_j \gg \tau$, obtêm-se uma melhor relação entre sinal e ruído, e consequentemente, uma maior acurácia na determinação de τ. Um exemplo é mostrado na sequência dos painéis da figura 5.2, onde foram feitas novamente as medidas de refletividade, similares ao da figura 4.2 para um dos pares de espelhos (R = 99,980 % para λ = 630 nm) da cavidade em função da duração da janela temporal. Os gráficos da figura 5.2a são as curvas originalmente medidas para as respectivas janelas de 700 ns, 5 μs, 15 μs, 30 μs e 50 μs.

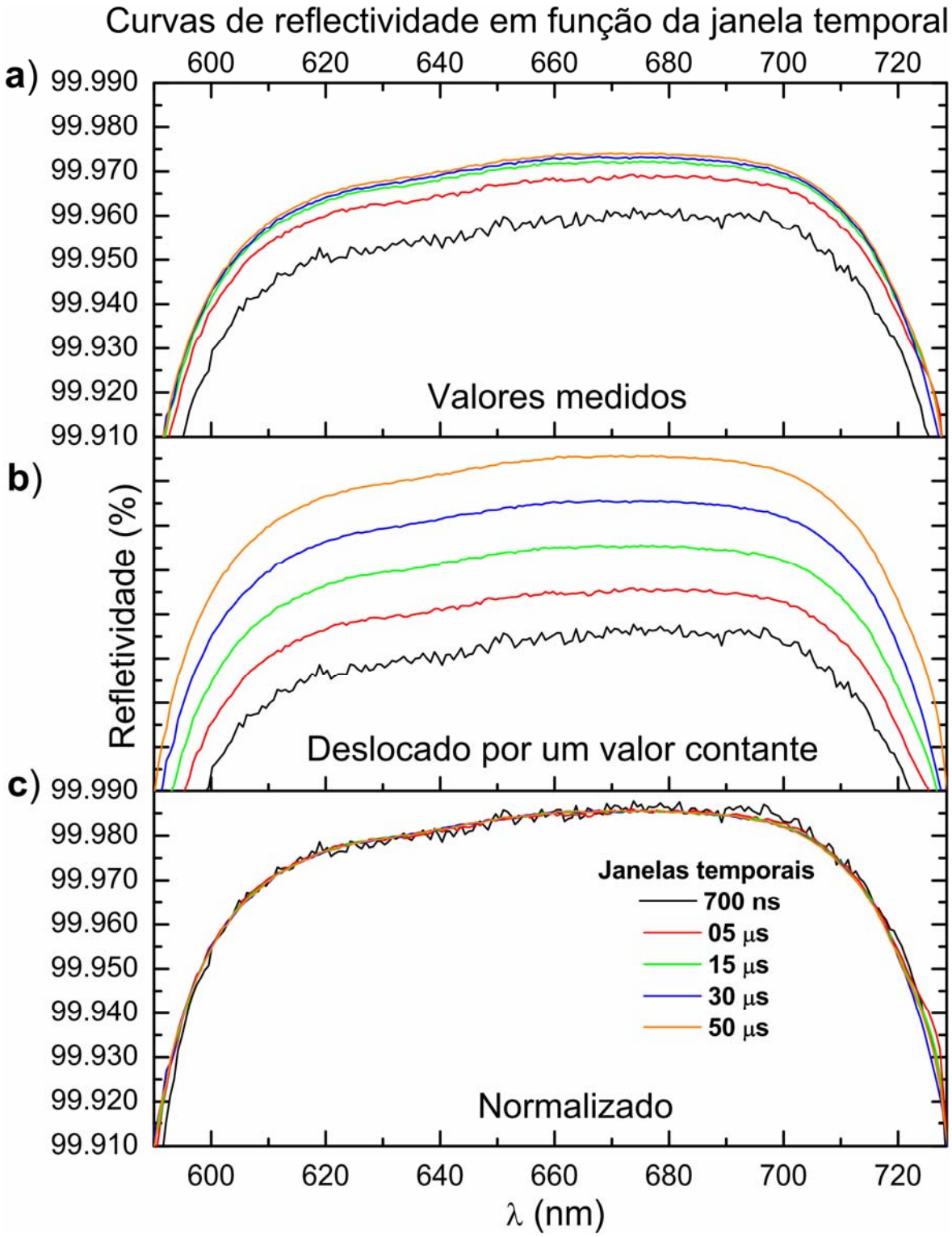

Figura 5.2: Curvas de refletividade obtidas em função da janela temporal t_j da câmera. a) os valores originalmente medidos apresentam um fenômeno ainda não totalmente compreendido – quanto menor é a duração da janela temporal, sistematicamente os valores da refletividade se apresentam menores em relação aos valores medidos com a janela temporal mais longa, que convergem para um limiar. b) as mesmas curvas de a) deslocadas por um valor constante entre si para destacar melhor o comportamento ruidoso quando se utilizam janelas temporais mais curtas, como por exemplo, no caso de 700 ns e 5 μs. c) A normalização das curvas em relação a um valor de referência nominal (R = 99,98 % para λ = 635 nm) fornecido pelo próprio fabricante dos espelhos (LAYERTEC).

Aqui, o ganho da câmera e a intensidade do SC foram mantidos constantes para todas as medições. Os tempos de atraso também foram fixados para todos os casos, de modo que as condições de aquisição dos sinais individuais foram as mesmas.

Para cada abertura de uma janela temporal em cada um dos tempos de atraso (figura 4.10), a intensidade da luz medida foi correspondente ao valor integrado para 40 pulsos do laser. As janelas temporais foram deslocadas em intervalos de 1,8 μs até que a intensidade do sinal fosse reduzida até a linha de base do ruído, isto é, aproximadamente 100 μs após a primeira aquisição. A partir deste ponto, nenhum sinal útil foi medido significando que a carga registrada pelo detector da ICCD foi essencialmente originada pelo ruído de fundo ou térmico.

A comparação da refletividade em função da duração da janela temporal na figura 5.2a mostra um fenômeno ainda não totalmente compreendido: um desvio sistemático das curvas obtidas com janelas temporais curtas em relação às obtidas com janelas temporais longas, como no caso de 700 ns e 5 μs. Verifica-se ainda que, quando se utiliza uma janela temporal suficientemente longa, os valores de refletividade convergem para um limiar, embora ainda não atinjam os valores nominais especificados pelo fabricante. Por sua vez, uma normalização foi feita propositalmente com base em um valor nominal (R = 99,980 % correspondente para λ = 635 nm) para todos os valores de refletividade de todas as curvas, como mostrado na figura 5.2c, embora seja possível que tal especificação do fabricante não corresponda aos valores reais medidos devido a algum processo de degradação dos filmes dielétricos que cobrem os espelhos.

Pode-se verificar também que a aplicação de janelas temporais cada vez mais longas, a qualidade do sinal é visivelmente melhorada, como ilustrado na figura 5.2b, na qual cada curva de refletividade foi deslocada por um valor constante para a melhor visualização.

Uma segunda medida foi feita desta vez, somente com a janela temporal de 50 μs para o segundo par de espelhos (R = 99,9908 % para λ = 630 nm) e comparadas com a respectiva curva fornecida pelo fabricante (figura 5.3).

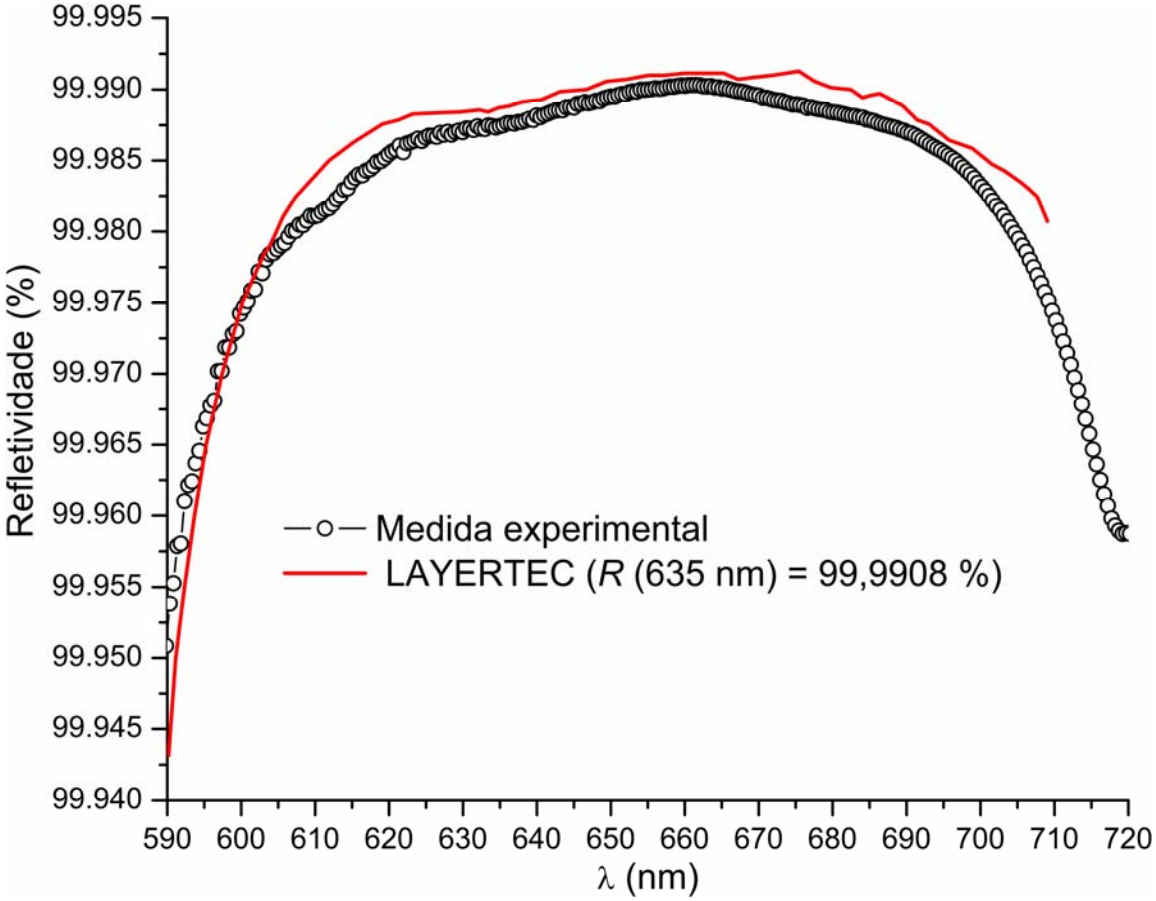

Figura 5.3: Nova comparação entre as curvas de refletividade do segundo par de espelhos (R = 99,9908 % para λ = 635nm). Neste caso, a janela temporal foi fixada em 50 μs.

A comparação mostra uma pequena diferença entre as duas curvas. Segundo o próprio fabricante, essa diferença pode ser devida ao fato de sua curva ter sido medida imediatamente após o processo de revestimento da camada dielétrico, com a superfície absolutamente limpa enquanto a nossa pode ter sofrido novamente alguma degradação ou depósito de partículas microscópicas ou de umidade proveniente do próprio ar.

A despeito das diferenças nas medidas, ambas as curvas apresentam valores altos de refletividade dentro da faixa espectral de interesse, e uma queda abrupta para os comprimentos de onda laterais, fazendo com que estes últimos decaiam mais rapidamente. Isto permite novamente que o intervalo dinâmico do detector seja utilizado de maneira efetiva para os comprimentos de onda selecionados.

5.2) Medidas de absorção

As medidas de absorção foram efetuadas por meio do arranjo ilustrado na figura 4.12b, utilizando uma fonte compacta de SC e o último par de espelhos testados anteriormente (R = 99,9908 % para λ = 630 nm). Uma série de medidas

de SC-CRDS para o ar atmosférico como amostra tem confirmado bons resultados para a região entre 610 e 720 nm. Esta janela espectral foi previamente investigada por Langridge et al (2008) em seu SC-CEAS, embora em seu trabalho, estes autores tenham utilizado ar sintético purificado.

A figura 5.4 mostra o espectro obtido neste trabalho que cobre dois harmônicos vibracionais ressonantes de H_2O (bandas $4\nu + \delta$ e 4ν) e duas transições da banda b-X do O_2, $b^1\Sigma_g^+$ ($\nu'' = 1$) ← $X^3\Sigma_g^-$ ($\nu' = 0$) e $b^1\Sigma_g^+$ ($\nu'' = 2$) ← $X^3\Sigma_g^-$ ($\nu' = 0$) simultaneamente registradas para uma amostra de ar umidificado (UR = 53 %) do laboratório, cujo procedimento para a inserção na cavidade foi descrita no capítulo anterior. Uma comparação com o espectro medido (figura 5.4c) e a simulação feita pelo HITRAN (Rothman et al, 2009) (figura 5.4a,b) confirma razoavelmente a magnitude do conteúdo de vapor d'água.

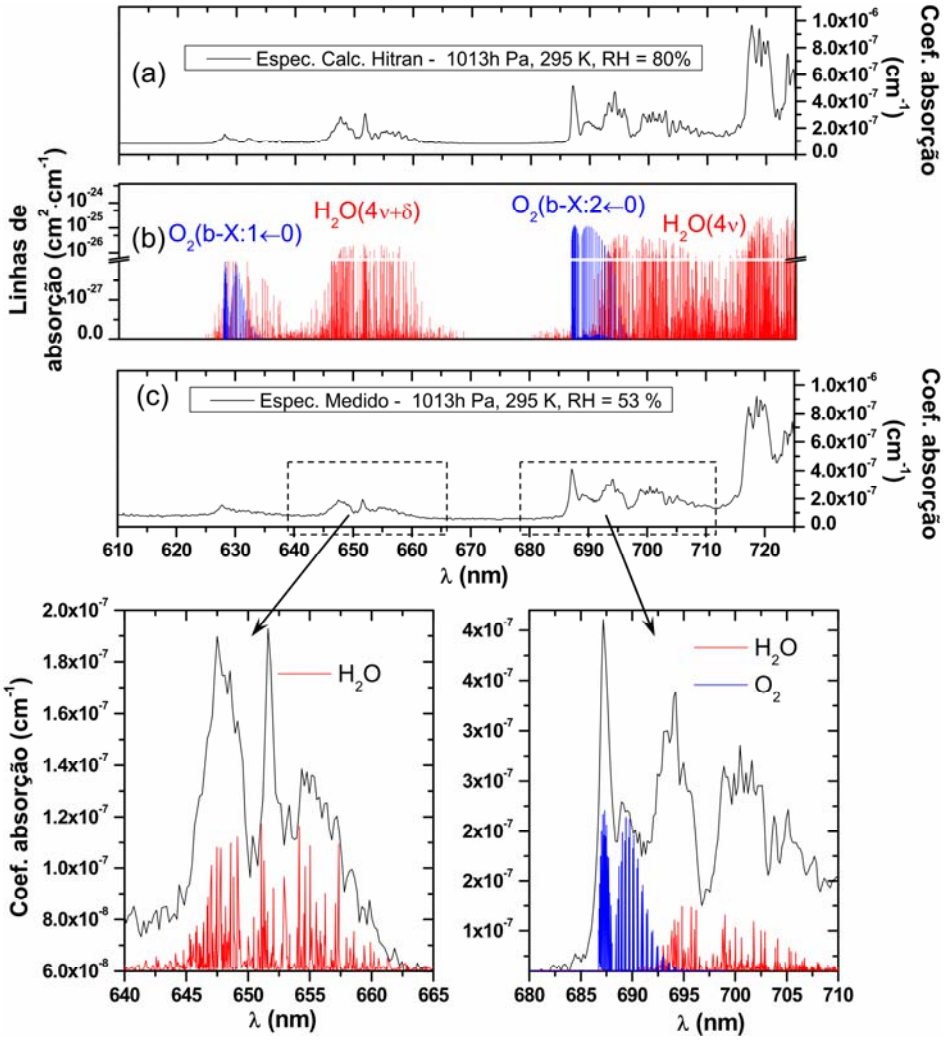

Figura 5.4: Espectros de absorção de H_2O e O_2 simultaneamente observados numa larga banda espectral: a) calculados através do banco de HITRAN com base nas linhas de absorção b) e medidos através do SC-CRDS (ou então, MC-SC-CRDS). Logo abaixo, "*inset*" detalhando o espectro.

Pode-se dizer, porém, que em nosso caso a estimativa é adicionalmente afetada pela pobre resolução do comprimento de onda do detector (cerca de 355 GHz) comparada com as típicas larguras de linha das transições do H_2O e do O_2 (respectivamente 4 e 7 GHz). Tais ressonâncias estreitas tendem a se saturar sobre os longos caminhos ópticos encontrados na cavidade e, uma vez que uma fraca saturação é suficiente para afetar o espectro medido, este não pode ser reproduzido por uma simples convolução entre as seções de choque de absorção e a resolução do instrumento.

Na realidade, em nosso caso, uma verdadeira concentração molecular dificilmente é obtida a menos que algoritmos especiais recursivos sejam aplicados como sugeridos por Ball & Jones (2003) (Apêndice C). No entanto, pode-se afirmar que existe uma concordância relativamente boa entre os espectros medidos e simulados, cujas linhas de absorção relativas O_2 / H_2O não diferem mais que 8 – 9 % em termos absolutos.

Dentro da cavidade, a magnitude de energia média dissipada sobre o intervalo do comprimento de onda com absorções desprezíveis de H_2O e O_2 (610 – 625 nm e 670 – 680 nm), é de $(7{,}1 \pm 1{,}2) \times 10^{-8}$ cm^{-1}. Um valor similar é produzido pela teoria Rayleigh: $5{,}9 \times 10^{-8}$ cm^{-1}, de modo que a discrepância em torno de 1×10^{-8} cm^{-1} é provavelmente atribuída ao espalhamento por partículas de aerossol remanescentes ou ao efeito cumulativo de constituintes traços que promovem absorções não desprezíveis sobre o longo caminho óptico correspondente a um tempo efetivo de "*ring-down*" de vários μs.

CAPÍTULO 6

Conclusões

A técnica de CRDS utilizando uma fonte SC se mostrou adequada para a medição simultânea de multicomponentes numa extensa região do espectro visível. Embora o espectro de SC gerado pelo bombeamento de pulsos ultracurtos na fibra óptica de safira apresente uma densidade espectral maior, o fato de se usar lasers não-compactos e caros limita sua aplicação para a demonstração do princípio de uso para a técnica de SC-CRDS. Por outro lado, fontes comerciais compactas viabilizam o uso dessa técnica em locais onde se pretende fazer o controle de umidade, o monitoramento da qualidade do ar em túneis e locais de difícil acesso como as chaminés, a detecção de substâncias perigosas em aeroportos e de vazamentos em usinas nucleares etc, uma vez que o espectro se estende desde o ultravioleta até o infravermelho próximo para essas fontes. Para isso, basta utilizar um sensor adequado e rápido para detectar possíveis mudanças na concentração.

A luz difusa proveniente das reflexões espúrias no espectrógrafo pode afetar consideravelmente os transientes medidos, provocando decaimentos múltiplos no início das medidas, além de limitar o intervalo dinâmico do sensor com os seus picos de alta intensidade. Desta forma, deve-se considerar o uso de dispositivos que permitam a abertura de janelas temporais para controlar o tempo de exposição do sensor além dos próprios filtros para selecionar a banda espectral de interesse. Essa banda espectral deve coincidir com a região de alta reflectividade dos espelhos CRDS, de modo a manter a luz aprisionada dentro da cavidade por um tempo suficientemente grande para promover longos decaimentos e aumentar assim a sensibilidade da técnica.

Esses espelhos destinados à técnica de SC-CRDS em geral apresentam curvas de alta reflectividade apenas para faixa dos comprimentos de onda selecionados, de modo que estes apresentam aproximadamente os mesmos níveis de intensidades iniciais enquanto que os demais comprimentos de

onda se extinguem rapidamente dentro da cavidade, permitindo assim, usar de forma efetiva o intervalo dinâmico do detector.

Apesar de a máxima resolução do instrumento ser cerca de uma ordem de grandeza maior comparada às linhas de absorção compiladas através de bases de dados atmosféricos como o HITRAN, isto não é um fator limitante para identificar os principais componentes das bandas de absorção numa determinada região espectral. Um resultado mais acurado pode ser obtido por meio de algoritmos recursivos, não obstante, exista um limite para a estimativa da concentração.

Finalmente, verificaram-se absorções não desprezíveis em regiões do espectro que supostamente estariam livres desse efeito, atribuindo-se isto à presença de partículas de aerossol ou constituintes traços ao longo do caminho óptico dentro da cavidade.

CAPÍTULO 7

Perspectivas futuras

Uma vez demonstrada a viabilidade da técnica de MC-SC-CRDS para a detecção de multicomponentes no visível, pretende-se estender a região espectral de estudo para o infravermelho próximo, onde ocorre a absorção por gases importantes para o efeito estufa, como o CO e o CO_2.

Entretanto, para isso é necessário um detector sensível para a banda espectral considerada e uma das principais limitações é a baixa eficiência quântica dos intensificadores GEN II e GEN III usadas nas câmeras *ICCD*. Em geral, utilizam-se para a região do infravermelho, detectores tipo InGaAs mas neste caso, deve-se implementar algum sistema de controle que possibilite a abertura de janelas temporais, conferindo flexibilidade operacional como no caso no caso das câmeras intensificadoras.

APÊNDICE A

Análise de matriz para o traçado de raios

A análise de matriz para o traçado de raios, também conhecida como análise de matriz ABCD (Kogelnik & Li, 1966) é uma técnica utilizada para desenhar alguns sistemas ópticos, particularmente lasers. Isto envolve a construção de uma matriz de transferência de raios que descreve o sistema óptico. O traçado do caminho de um feixe através do sistema pode ser efetuado pela multiplicação dessa matriz com um vetor representando o raio de luz.

Essa técnica usa a aproximação dos raios paraxiais, isto é, todos os raios são assumidos como possuindo um pequeno ângulo θ e uma pequena distância x, relativos ao eixo óptico do sistema. A aproximação é válida enquanto $\sin\theta \approx \theta$ (medido em radianos).

O traçado dos raios é baseado sempre em dois planos de referência, chamados de planos de entrada e saída, sendo cada um deles, perpendicular ao eixo óptico.

O raio de luz entra no sistema quando este cruza o plano de entrada a uma distância x_1 do eixo óptico enquanto viaja em uma direção que faz um ângulo θ_1 com esse mesmo eixo. Em algum ponto além, o raio cruza o plano de saída, desta vez a uma distância x_2 do eixo óptico fazendo um ângulo θ_2.

Estas quantidades estão relacionadas pela expressão

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ \theta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ \theta_1 \end{pmatrix}, \tag{A.1}$$

sendo

$$A = \left.\frac{x_2}{x_1}\right|_{\theta_1=0}, \qquad B = \left.\frac{x_2}{\theta_1}\right|_{x_1=0}, \qquad C = \left.\frac{\theta_2}{x_1}\right|_{\theta_1=0}, \qquad D = \left.\frac{\theta_2}{\theta_1}\right|_{x_1=0}. \tag{A.2}$$

Esses elementos relacionam os vetores do raio com os planos de entrada e saída através da matriz de traçado dos raios (ou matriz de transferência

de raios) (MTR), que representa o sistema óptico em dois planos de referência, como comentado anteriormente. Pode-se mostrar que (Kloos, 2007)

$$\det(MTR) = AD - BC = \frac{n_1}{n_2}, \tag{A.3}$$

sendo n_1 e n_2 respectivamente os índices de refração do meio dos planos de entrada e saída.

Consequentemente, se os planos de entrada e saída estão localizados dentro de um mesmo meio, ou respectivamente dentro de dois meios diferentes que possuem dois índices de refração idênticos, então o determinante de MTR é simplesmente igual a 1.

Por exemplo, se existe simplesmente um espaço livre entre os dois planos, a matriz MTR será dada por:

$$MTR = \begin{pmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{A.4}$$

sendo d é a distância entre esses planos de referência, medida ao longo do eixo óptico. Assim, a equação de transferência se torna:

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ \theta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ \theta_1 \end{pmatrix}, \tag{A.5}$$

de modo que:

$$\begin{aligned} x_2 &= x_1 + d\theta_1 \\ \theta_2 &= \theta_1 \end{aligned} \quad . \tag{A.6}$$

A tabela T.A.1 a seguir resume as matrizes de transferência dos raios mais comuns para alguns elementos ópticos:

Um sistema composto de vários elementos listados nessa tabela irá produzir uma matriz MTR resultante que é o produto de cada uma das matrizes individuais correspondentes a esses elementos, devendo-se respeitar a ordem de montagem das mesmas, isto é, a multiplicação não é comutativa.

Tabela T.A.1: Matrizes de transferência de raios para alguns elementos ópticos simples.		
Elemento	Matriz	Variáveis
Propagação em espaço livre ou em meio de índice de refração constante	$\begin{pmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	d = distância;
Refração numa interface plana	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{n_1}{n_2} \end{pmatrix}$	n_1 = índice de refração inicial; n_2 = índice de refração final;
Refração numa interface curva	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \frac{n_1 - n_2}{Rc\, n_2} & \frac{n_1}{n_2} \end{pmatrix}$	Rc = raio de curvatura, $Rc > 0$ para superfície convexa (centro de curvatura depois da interface); n_1 = índice de refração inicial; n_2 = índice de refração final;
Reflexão por um espelho plano	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	Matriz identidade;
Reflexão por um espelho curvo	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{2}{Rc} & 1 \end{pmatrix}$	Rc = raio de curvatura, $Rc > 0$ para superfície côncava;
Lente fina	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f} & 1 \end{pmatrix}$	f = distância focal da lente, com $f > 0$ para lente convergente; (É válida apenas se a distância focal é muito maior que a espessura da lente).

Apêndice B

A geração de *supercontinuum*: efeito Kerr, automodulação de fase, ionização multifotônica e filamentação

1) Efeito Kerr e autofocalização

A emissão de um espectro de luz "branca" ou *supercontinuum* pode ser entendida como um alargamento da faixa de emissão espectral do feixe laser de alta intensidade à medida que este se propaga por um meio transparente. Na realidade, esse alargamento espectral é um subproduto da resposta de praticamente qualquer material transparente que venha a ser submetido às condições de alta potência encontradas em lasers que operam no regime de pulsos de duração de picosegundos ou até mais curtos. Isso ocorre porque a operação em regime de potências muito altas, o índice de refração de um material transparente não mais se apresenta como função unicamente da frequência da radiação incidente, mas também da intensidade do feixe de luz que se propaga pelo meio. A esse comportamento não-linear do meio é dado o nome de efeito Kerr (Kelley, 1965), usualmente expresso pela equação B1.

$$n = n_0 + n_2 I \,, \tag{B1}$$

sendo n_0 = 1,000293 e $3\times10^{-19} \leq n_2 \leq 5.6 \times 10^{-19}$ cm^2/W para o ar à pressão atmosférica. A intensidade do feixe I pode chegar a 10^{14} W/cm^2 para um regime Terawatt (Kasparian et al, 2000).

Considerando que o intenso campo elétrico devido à propagação do feixe é dado por:

$$\vec{E} = \vec{E}_\omega \cos \omega t \,, \tag{B2}$$

onde $\left|\vec{E}_\omega\right|^2$ é a amplitude da onda.

Para um material não-linear, o campo de polarização elétrica $\vec{P}$ apresentará uma dependência também não linear com o campo $\vec{E}$:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} : \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \ldots, \tag{B3}$$

sendo ε_0 a permissividade no vácuo e $\chi^{(n)}$ o n-ésimo componente da susceptibilidade elétrica do meio. O símbolo ":" representa o produto escalar entre duas matrizes. Pode-se escrever explicitamente a relação entre cada um dos termos da polarização e do campo elétrico, de modo que o i-ésimo componente do vetor $\vec{P}$ será expresso como sendo:

$$P_i = \varepsilon_0 \sum_{j=1}^{3} \chi_{ij}^{(1)} E_j + \varepsilon_0 \sum_{j=1}^{3} \sum_{k=1}^{3} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \tag{B4}$$

$$\varepsilon_0 \sum_{j=1}^{3} \sum_{k=1}^{3} \sum_{l=1}^{3} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \ldots,$$

onde i = 1, 2, 3 equivalem às coordenadas cartesianas.

Repare que para um meio linear, apenas o primeiro termo da equação B4 é significativo e a polarização varia linearmente com o campo elétrico. Para materiais exibindo um efeito Kerr não-desprezível, o termo de terceira ordem $\chi^{(3)}$ é significativo, mas os termos de ordens pares tipicamente desaparecem devido à simetria de inversão do "meio Kerr" (Laud, 1985).

Deixando a notação vetorial de lado e combinando as equações B2 e B4, teremos:

$$P = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \ldots \right) = \tag{B5}$$

$$\varepsilon_0 \chi^{(1)} E_\omega \cos \omega t + \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_\omega^2 \cos^2 \omega t + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_\omega^3 \cos^3 \omega t + \ldots,$$

e usando as relações trigonométricas

$$\cos^2 \theta = \frac{1 + \cos 2\theta}{2} \text{ e } \cos^3 \theta = \frac{\cos 3\theta + 3\cos \theta}{4}, \tag{B6}$$

podemos escrever B5 na forma:

$$P = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_\omega^2 + \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_\omega^2 \right) E_\omega \cos \omega t + \tag{B7}$$

$$\frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_\omega^2 \cos 2\omega t + \frac{1}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_\omega^3 \cos 3\omega t + \ldots \quad .$$

O primeiro termo é uma constante e implica num campo "DC" atravessando o meio. O segundo termo segue a polarização externa e é chamado

de polarização de primeiro harmônico ou fundamental. O terceiro termo oscila numa frequência 2ω e é chamado de polarização de segundo harmônico, o quarto termo de polarização de terceiro harmônico e assim por diante. A auto-focalização não altera a frequência das ondas, podendo-se considerar apenas o segundo termo na relação B7 que descreve o termo fundamental:

$$P^{(1)} = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_\omega^2 \right) E_\omega \cos \omega t \ . \tag{B8}$$

Por sua vez, a parte real do índice de refração de um meio é relacionado à sua susceptibilidade total χ do meio:

$$n = \sqrt{1 + \chi} \ , \tag{B9}$$

de modo que a expressão para o índice de refração pode ser escrita como sendo

$$n = \sqrt{1 + \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_\omega^2} \ . \tag{B10}$$

Desta forma, podemos separar a susceptibilidade total numa parte linear (L) e não-linear (NL), ou seja,

$$\chi_L = \chi^{(1)} \text{ e } \chi_{NL} = \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_\omega^2 . \tag{B11}$$

Logo temos,

$$n = \sqrt{1 + \chi_L + \chi_{NL}} \tag{B12}$$

e da mesma forma para o índice de refração linear n_0 temos:

$$n_0^2 = 1 + \chi_L \ . \tag{B13}$$

Combinando as equações B12 e B13, e considerando um incremento pequeno do índice de refração devido ao termo χ_{NL}, faz-se uma expansão em série de Taylor, obtendo-se portanto:

$$n = \sqrt{n_0^2 + \chi_{NL}} \cong n_0 + \frac{1}{2n_0} \chi_{NL} \ . \tag{B14}$$

Substituindo o termo χ_{NL} de B11 em B14, obtemos:

$$n = n_0 + \frac{1}{2n_0} \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_\omega^2 = n_0 + \frac{3}{8n_0} \chi 2^{(3)} E_\omega^2 , \tag{B15}$$

e como a intensidade é proporcional a E_ω^2, temos:

$$n = n_0 + \frac{3}{8n_0}\chi^{(3)} I = n_0 + n_2 I. \tag{B16}$$

De acordo com χ_{NL} em B11, vemos que o índice de refração de um meio não-linear é proporcional é proporcional ao quadrado da amplitude do campo, ou em outras palavras, proporcional à intensidade. A intensidade de um feixe de laser não é constante em sua secção transversal, e surgirá portanto um gradiente das bordas para o centro. A diminuição da intensidade em direção às bordas causa também uma redução do índice de refração *n*. Isto por sua vez causa um aumento da velocidade de propagação das ondas nessas regiões (υ = *c*/*n*). Consequentemente, as frentes de onda incidentes no meio tornam-se côncavas e convergem em direção ao eixo do feixe (figura F.B.1).

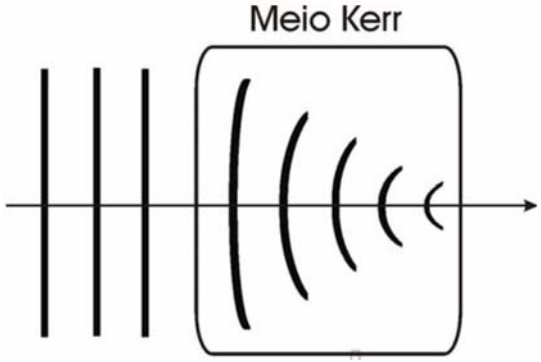

Figura F.B.1: Esquema da propagação de uma frente de onda em um meio onde o efeito Kerr seja não desprezível. À medida que a parte mais interna da frente de onda (mais intensa, considerado se que o feixe tenha um perfil intensidade de gaussiano) sofre um atraso maior por encontrar um índice de refração mais alto que a parte mais periférica (menos intensa), esta frente sofre uma distorção semelhante ao padrão causado por uma lente convergente.

A autofocalização ocorre quando a intensidade alcança um limiar, que pode ser estimado por (Laud, 1985):

$$I_{\lim} = \frac{\lambda^2}{n_0^2 n_2 D^2}, \tag{B17}$$

sendo *D* o diâmetro do feixe. A fórmula B17 mostra que para altas frequências e com meios de alta susceptibilidade não-linear, o limiar de intensidade é menor.

Uma das consequências dessa variação instantânea do índice de refração é o surgimento de frentes de onda coerentes com o feixe incidente, mas com pequenos atrasos em fase. Como resultado, a partir da combinação dessas frentes de onda que se propagam no meio transparente, ocorre um alargamento

espectral do feixe, resultando tanto numa distorção em fase (auto modulação de fase) como numa distorção do formato do seu envelope (“self steppening”).

2) A automodulação de fase

No caso da geração do *supercontinuum*, considera-se a automodulação de fase como o processo dominante. Na prática, no regime de pulsos com duração de picosegundos ou inferior, a automodulação de fase é um fenômeno difícil de ser evitado, fazendo com que uma fração significativa da energia do pulso (de 1 a 10 %) seja convertida em comprimentos de onda pra além da faixa de emissão original. No entanto, no regime de potências de pico de terawatt e larguras de pulso de femtosegundo no ar, é observada a formação de um *supercontinuum* notadamente alargado, se estendendo do ultravioleta próximo ao infravermelho médio. O alargamento do espectro de frequências pode ser explicado com base no próprio perfil gaussiano de intensidades, de fase constante, em função do tempo:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right), \tag{B18}$$

sendo I_0 o pico de intensidade e τ a metade da duração do pulso.

A propagação do pulso em um “meio” Kerr faz com que a intensidade em qualquer ponto desse meio aumente e depois diminua após a passagem do pulso, produzindo uma variação temporal no índice de refração B1:

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{dn_0}{dt} + I\frac{dn_2}{dt} + n_2\frac{dI(t)}{dt} = \tag{B19}$$

$$0 + 0 + n_2\frac{d}{dt}I_0 \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right) =$$

$$n_2 I_0 \frac{2t}{\tau^2}\exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right).$$

Esta variação no índice de refração produz uma mudança instantânea na fase do pulso:

$$\phi(t) = \omega_0 t - \omega_1 t = \omega_0 t - \frac{2\pi c}{\lambda} t = \tag{B20}$$

$$\omega_0 t - \frac{2\pi}{\lambda} n(I) \upsilon t = \omega_0 t - n(I) L,$$

sendo *L* a distância de propagação do feixe.

A mudança na fase resulta na mudança da frequência do pulso, sendo esta frequência instantânea dada por:

$$\omega(t) = \frac{d\phi(t)}{dt} = \omega_0 - \frac{2\pi L}{\lambda_0} \frac{dn(I)}{dt} \tag{B21}$$

e usando a equação B19, obtemos:

$$\omega(t) = \omega_0 + \frac{4\pi L n_2 I_0}{\lambda_0 \tau^2} t \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right). \tag{B22}$$

O gráfico de *ω(t)* (figura F.B.2) mostra a variação da frequência do pulso em propagação com o tempo: para a porção central deste pulso ($\pm\ \tau$ /2), existe uma mudança de frequência ("*chirp*") aproximadamente linear na forma $\omega(t) = \omega_0 + \alpha\, t$, sendo:

$$\alpha = \left.\frac{d\omega}{dt}\right|_0 = \frac{4\pi L n_2 I_0}{\lambda_0 T^2}. \tag{B23}$$

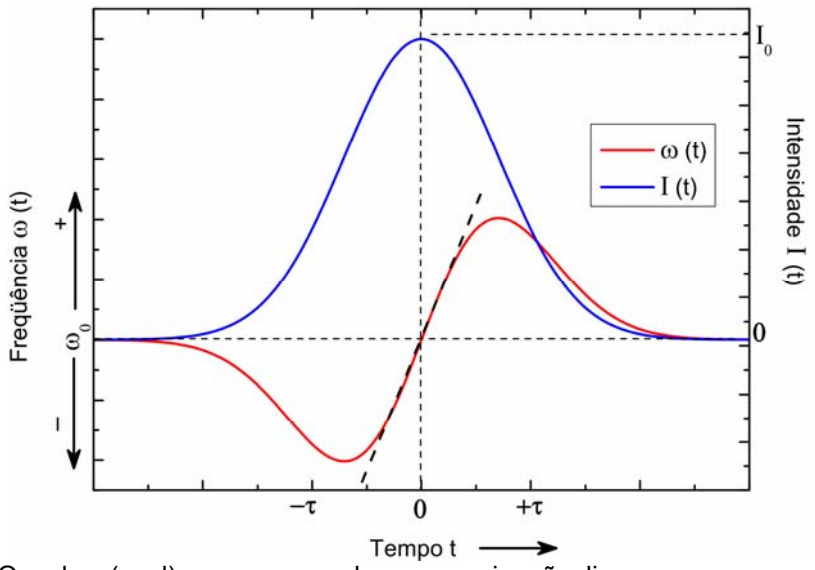

Figura F.B.2: O pulso (azul) se propagando num meio não linear provoca uma mudança na frequência devido à auto modulação de fase. Nota-se que no centro do pulso, a mudança é aproximadamente linear.

As frequências extras geradas através da auto modulação de fase alargam o espectro de frequências do pulso simetricamente. No domínio temporal, o pulso não sofre variação, entretanto em qualquer meio real, os efeitos da dispersão irão simultaneamente agir sobre ele. Em regiões de dispersão normal, a porção “mais vermelha” do pulso possui uma velocidade maior que a porção “mais azul”, de modo que a frente de onda do pulso se move mais rápida que a parte de trás, alargando o pulso temporalmente. Em regiões de dispersão anômala, ocorre justamente o oposto, e o pulso é comprimido temporalmente, tornando-se mais curto. Esta última propriedade é utilizada para prolongar a extensão dos filamentos de plasma gerados em pulsos femtosegundos de modo a compensar a dispersão devido à velocidade de grupo no ar. Esta técnica de compensação é chamada de “*chirp*” negativo.

3) Ionização multi-fotônica e geração de plasma

Se a intensidade do laser alcança ordens de 10^{13} a 10^{14} W/cm^2, vários fótons conseguem ser absorvidos “simultaneamente” e promover uma ionização das moléculas do ar. Para um comprimento de onda de 800 nm, cerca de 8 a 10 fótons são necessários para ionizar as moléculas de N_2 e O_2 presentes no ar (Talebpour et al, 1999), resultando na formação de um plasma de baixa densidade ($\rho \sim 10^{16} - 10^{17}$ elétrons por cm^3). A densidade de elétrons livres produzidos induz uma variação negativa do índice de refração, e devido ao perfil novamente radial da intensidade do feixe, surge agora um gradiente negativo do índice de refração, funcionando por sua vez como uma lente divergente que produz a desfocalização do feixe do laser.

Um equilíbrio sutil entre dois efeitos não lineares antagônicos: 1) o aumento do índice de refração através do efeito Kerr que, por sua vez, focaliza a energia do feixe num padrão de lente convergente e 2) a diminuição do índice de refração do meio transparente provocado pelo surgimento de um plasma de baixa densidade que desfocaliza a energia do feixe num padrão de lente divergente produz uma estrutura estável denominada de filamento (La Fontaine et al, 1999).

A figura F.B. 3 baseada em Talebpour et al (1999) e Kasparian et al (2000) mostra (a) a razão de ionização para o N_2 e O_2 e (b) as respectivas contribuições relativas de ambos para a ionização total.

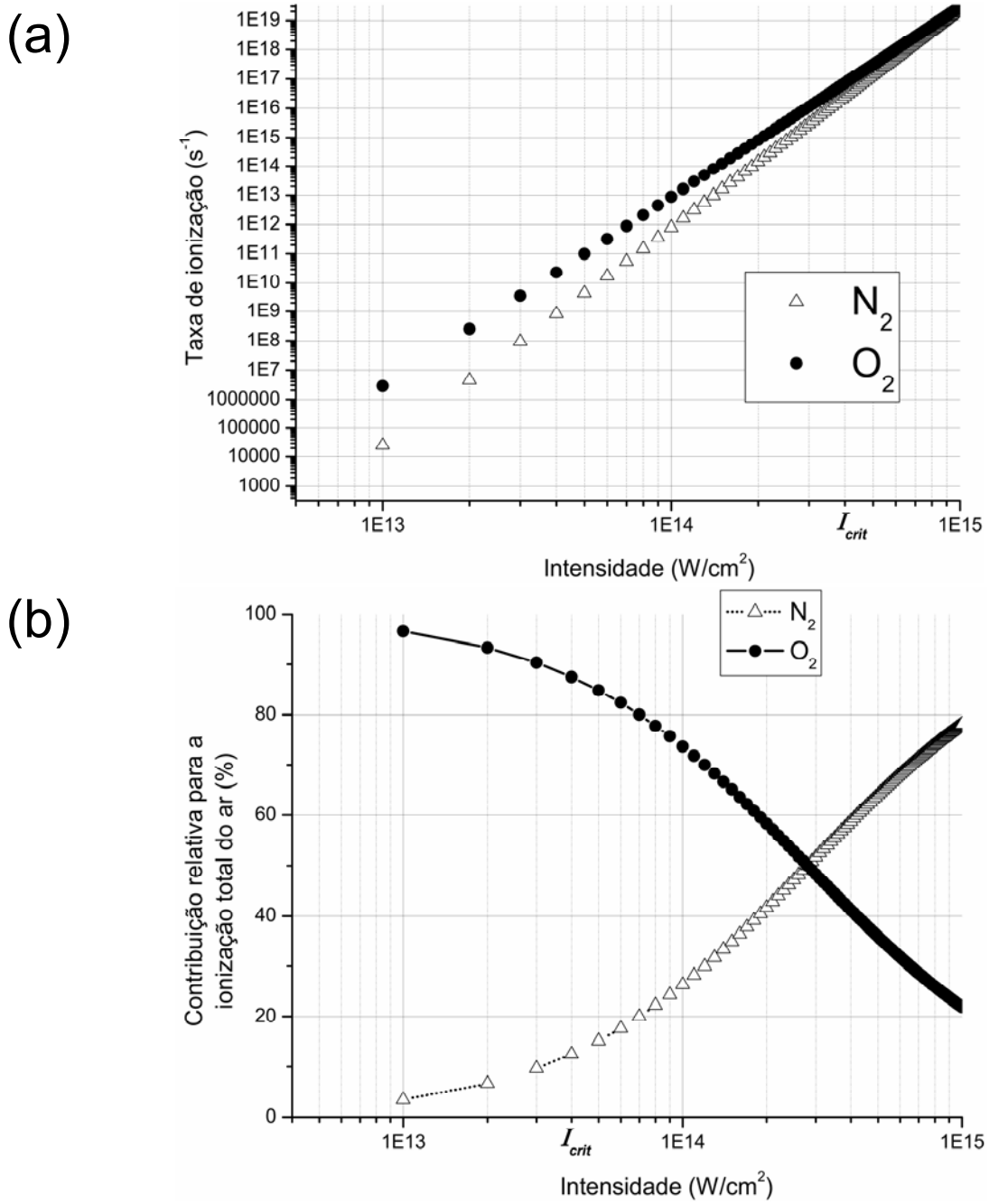

Figura F.B.3: (a) razão de ionização das moléculas de N_2 e O_2 em função da intensidade do laser, calculado usando o modelo PPT de Talebpour et al (1999). (b) Densidades relativas de N_2 e O_2 com respeito ao número total de íons no plasma gerado no ar, com base no mesmo modelo.

Embora a concentração de O_2 seja cerca de 4 vezes menor que a do nitrogênio no ar, o primeiro apresenta uma taxa de ionização (e também sua contribuição relativa ao plasma) mais elevada no início do processo até que se atinja a saturação. Posteriormente, sua contribuição relativa decresce ao contrário do N_2, até que se atinja uma nova saturação. Este processo de formação e recombinação dos íons/moléculas garante a subsistência do plasma com o aumento da intensidade a partir de um valor crítico (I_{crit} ~ 4x10^{14} W/cm^2). Nota-se

que no instante em que a intensidade é crítica, a contribuição do oxigênio é de cerca de 85 %. A densidade de elétrons livres produzidos induz uma variação negativa do índice de refração, e novamente devido ao perfil radial da intensidade do feixe, surge agora um gradiente negativo do índice de refração, funcionando como uma “lente divergente” que produz a desfocalização do feixe do laser.

4) Filamentação

Para valores de intensidade abaixo do valor crítico, a extensão do plasma induzido pelo feixe de laser é relativamente curta, da ordem de milímetros. Esse fato ocorre tanto por efeitos da geometria do sistema óptico utilizado (cuja região de focalização pode ser de fato muito curta), como pela diminuição do índice de refração causado pela formação do plasma de baixa densidade no meio, como visto anteriormente.

No entanto, à medida o meio transparente é submetido a maiores valores de potência de pico do pulso laser, verifica-se a ocorrência de um aumento da extensão do plasma, numa estrutura usualmente denominada de “filamento”. De fato, no que se refere à formação de filamentos no ar à pressão atmosférica, valores da ordem de dezenas a centenas de metros têm sido relatados na literatura (La Fontaine et al (1999), Méchain et al (2005)). O filamento deve sua existência a um equilíbrio sutil entre dois efeitos não lineares antagônicos: 1) a diminuição do índice de refração do meio transparente que está sendo atravessado, provocado pelo surgimento de um plasma de baixa densidade que desfocaliza a energia do feixe num padrão de “lente divergente”, e 2) o aumento do índice de refração através do efeito Kerr que, por sua vez, focaliza a energia do feixe num padrão de “lente convergente”.

Valores de densidade de 10^{16} a 10^{17} elétrons/cm^3 acabam por configurar um “valor de saturação” para o plasma que, se por um lado é gerado pelo efeito Kerr, por outro lado dinamicamente contrabalança o seu efeito. Dessa forma, o equilíbrio entre esses dois efeitos termina por limitar as dimensões transversais do filamento em algo da ordem de milímetros, ou décimos de milímetro (Braun et al, 1995).

Desde que o feixe de pulsos laser tenha potência suficiente para que haja produção de filamentos, ocorre 1) uma emissão intensa ao longo do eixo de propagação do feixe e 2) uma emissão cônica do *supercontinuum* de luz branca em ângulos pequenos (em um cone estreito com abertura de aproximadamente

0,1 grau para os comprimentos de onda da luz verde, e de aberturas mais estreitas para os comprimentos de onda maiores), emitida ao longo do eixo de propagação a partir dos filamentos gerados (figura F.B.4).

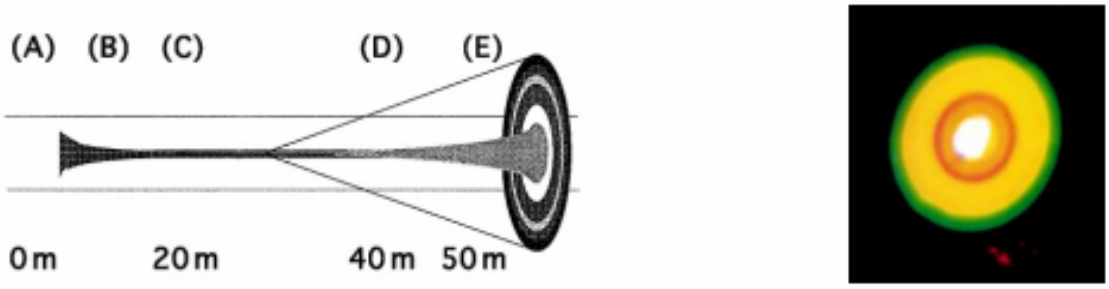

Figura F.B.4: Padrão de emissão cônica do supercontinuum gerado por um filamento de plasma provocado por um pulso laser de alta intensidade emitido no infravermelho próximo. Extraído de Nibbering et al (1996).

Quando o *supercontinuum* é observado num plano transversal ao eixo de propagação do feixe, nota-se que a emissão cônica se dá num padrão de anéis de cores concêntricos, emitidos preferencialmente na direção do feixe incidente (Nibbering et al, 1996). Como o ângulo da emissão cônica diminui à medida que os comprimentos de onda se aproximam dos comprimentos característico da emissão do laser, verifica-se que o raio dos anéis de cor diminui à medida que o comprimento de onda aumenta.

Apêndice C

Linearização da seção de choque de absorção de banda larga

Aqui é apresentado um método proposto por Ball & Jones (2003) para a análise do espectro de absorção de BB-CRDS, procedendo de modo recursivo para ajustar as curvas de decaimento com os dados experimentais para os respectivos comprimentos de onda "binarizados" no detector da CCD. Para isso, utiliza-se uma seção de choque de absorção efetiva ou linearizada de um absorvedor.

1º Passo: Estima-se uma quantidade integrada $u(t)$ do absorvedor (medida em unidades de moléculas por cm^2), enxergada pela radiação dentro da cavidade para uma suposta concentração inicial x_0, multiplicada pelos intervalos de tempo t ao longo dos quais, o sinal de *ring-down* se estende:

$$u(t) = x_0 ct \,, \tag{D1}$$

sendo c a velocidade da luz. Seções de choque $\sigma(\lambda)$ de alta resolução produzidas por códigos *line-by-line* como no caso do HITRAN são então utilizadas para calcular o espectro de transmissão para cada quantidade integrada do absorvedor:

$$T(\lambda, t) = \exp[-\sigma(\lambda) u(t)] \,. \tag{D2}$$

2º Passo: O espectro de transmissão para cada intervalo de tempo (D2) é independentemente convolucionado com a função do instrumento para produzir um novo espectro de transmissão dependente do tempo, sendo desta forma, degradado pela precisão deste instrumento: $T_{instr}(\lambda,t)$.

3º Passo: O procedimento agora é produzir uma seção de choque linearizada através da variação de $T_{instr}(\lambda,t)$ com $u(t)$ no comprimento de onda central de cada pixel do detector. O coeficiente angular do ajuste linear correspondente ao gráfico do logaritmo natural de $T_{instr}(\lambda,t)$ em função de $u(t)$ é desta forma, uma aproximação linear da seção de choque de absorção σ_{lin} para um dado comprimento de onda λ.

Se a amostra não apresenta nenhuma absorção nesse comprimento de onda (equivalente a uma situação de cavidade vazia como ilustrado no painel da esquerda da figura 3.10), a seção de choque linearizada é essencialmente a mesma da qual seria obtida pela convolução direta da seção de choque de alta resolução com a resolução do instrumento.

Entretanto, se o ajuste linear não corresponde totalmente à variação de Ln $[T_{instr}(\lambda,t)]$ x $u(t)$, isto indica que a forma do espectro de absorção para o respectivo comprimento de onda varia no decorrer do evento de decaimento. A seção de choque linearizada representa neste caso, um valor médio da seção de choque variante encontrada pela radiação, enquanto esta é confinada dentro da cavidade.

Apêndice D

Lista de publicações em colaboração com o grupo TERAMOBILE na *Free University Berlin* (FUB)

1) ROHWETTER, P.; KASPARIAN, J.; STELMASZCZYK, K.; HAO, Z.; HENIN, S.; LASCOUX, N.; **NAKAEMA, W. M**.; PETIT, Y.; QUEISSER, M.; SALAMÉ, R.; SALMON, E.; WOESTE, L.; WOLF, J-P. Laser-induced water condensation in air. ***Nat. Phot.***, v. 4, p. 451-456, 2010.

Abstract: Triggering rain on demand is an old dream of mankind, with a huge potential socio-economical benefit. To date, efforts have mainly focused on cloud-seeding using silver salt particles. We demonstrate that self-guided ionized filaments generated by ultrashort laser pulses are also able to induce water-cloud condensation in the free, sub-saturated atmosphere. Potential contributing mechanisms include photo-oxidative chemistry and electrostatic effects. As well as revealing the potential for influencing or triggering water precipitation, laser-induced water condensation provides a new tool for the remote sensing of nucleation processes in clouds.

2) HENIN, S.; PETIT, Y.; KASPARIAN, J.; WOLF, J-P.; JOCHMANN, A.; KRAFT, S.D.; BOCK, S.; SCHRAMM, U.; SAUERBREY, R.; **NAKAEMA, W.M.**; STELMASZCZYK, K.; ROHWETTER, P.; WOESTE, L.; SOULEZ, C-L.; MAUGER, S.; BERGÉ, L.; SKUPIN, S. Saturation of the filament density of ultrashort intense laser pulses in air. ***Appl. Phys. B***, v. 100, n. 1, p. 77-84, 2010.

Abstract: We experimentally and numerically characterize multiple filamentation of laser pulses with incident intensities of a few TW/cm². Propagating 100 TW laser pulses over 42 m in air, we observe a new propagation regime where the filament density saturates. As also evidenced by numerical simulations in the same intensity range, the total number of filaments is governed by geometric constraints and mutual interactions among filaments rather than by the available power in the beam.

3) **NAKAEMA, W.M.**; HAO, Z.; STELMASZCZYK, K.; ROHWETTER, P. Supercontinuum CRDS sensor for simultaneous multicomponent trace gas analysis. (Submetido no dia 22 de Outubro de 2010 para ***Sensors***).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, D.Z.; FRISCH, J.C.; MASSER, C.S. Mirror reflectometer based on optical cavity decay time. ***Appl. Opt.***, v. 23, p. 1238-1245, 1984.

AGRAWAL, G. P. ***Nonlinear Fiber Optics***. 4.ed. Academic, 2007. (An imprint of Elsevier.

ALFANO, R.R. ***The Supercontinuum Laser Source – Fundamentals with Updated References*.** 2.ed. Springer, 2006.

AUSTIN, D.R.; STERKE, C.M. de; EGGLETON, B.J. Dispersive wave blue-shift in supercontinuum generation. ***Opt. Exp.***, v. 14, n. 25, p. 11997-12007, 2006.

AYERS, J.D.; APODACA, R.L.; SIMPSON, W.R.; BAER, D. S. Off-axis cavity ring-down spectroscopy: application to atmospheric nitrate radical detection. ***Appl. Opt.***, v. 44, p. 7239-7242, 2005.

BALL, S.M.; JONES, R.L. Broad-band cavity ring-down spectroscopy. ***Chem. Rev.*,** v**.** 103, p. 5239-5262, 2003.

BALL, S.M.; JONES, R.L. Broad-band cavity ring-down spectroscopy. In: BERDEN, G.; ENGELN, R. ***Cavity Ring-Down Spectroscopy – Techniques and Applications***. p.69. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2009.

BASS, M. ***Handbook of Optics Vol. II***. New York: McGraw-Hill, Inc., 1995.

BERDEN, G.; PEETERS, R.; MEIJER, G. Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications. ***Int. Rev. in Phys. Chem***., v. 19, n. 4, p. 565-607, 2000.

BERDEN, G.; ENGELN, R. ***Cavity Ring-Down Spectroscopy – Techniques and Applications***. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2009.

BEVINGTON, P.R.; ROBINSON, D.K. ***Data Reduction and Error Analysis for Physical Sciences***. 2.ed. McGraw-Hill, 2002.

BITTER, M.; BALL, S.M.; POVEY, I.M.; JONES, R.L. A broadband cavity ringdown spectrometer for in-situ measurements of atmospheric trace gases. ***Atmos. Chem. Phys.***, v. 5, p. 2547–2560, 2005.

BLOEMBERGEN, N. and LALLEMAND, P. Complex Intensity-dependent index of refraction, frequency broadening of stimulated raman lines, and stimulated rayleigh scattering. ***Phys. Rev. Lett.***, v. 16, n. 3, p. 81-84, 1966.

BRAUN, A.; KORN. G.; LIU, X.; DU, D.; SQUIER, J.; MOUROU, G. Self-channeling of high-peak-power femtosecond laser pulses in air. ***Opt. Lett.***, v. 20, p. 73-75, 1995.

BUSZEWSKI, B.; KESY, M.; LIGOR, T.; AMANN, A. Human exhaled air analytics: biomarkers of diseases. ***Biomed. Chromatrog.***, v. 21, p. 553-566, 2007.

CAMPARGUE, A.; SONG, K.F.; MOUTON, N.; PEREVALOV, V.I.; KASSI, S. High sensitivity CW-Cavity Ring Down Spectroscopy of five $^{13}CO_2$ isotopologues of carbon dioxide in the 1.26–1.44 μm region (I): Line positions. ***J. Quant. Spectr. & Rad. Trans.***, v. 111, p. 659-674, 2010.

CHESKIS, S.; DERZY, I.; LOZOVSKY, V.A.; KACHANOV, A.; ROMANINI, D. Cavity ring-down spectroscopy of OH radicals in low pressure flame. ***Appl. Phys. B***, v. 66, p. 377–381, 1998.

CROSSON, E.R. A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor. ***Appl. Phys. B***, v. 92, p. 403–408, 2008.

CZYŻEWSKI, A; CHUDZYŃSKI, S.; ERNST, K.; KARASIŃSKI, G.; KILIANEK, Ł.; PIETRUCZUK, A.; SKUBISZAK, W.; STACEWICZ, T.; STELMASZCZYK, K.; KOCH, B.; RAIROUX, P. Cavity ring-down spectrography. ***Opt. Commun.***, v. 191, p. 271–275, 2001.

ENGELN, R.; HELDEN, G. von; BERDEN, G.; MEIJER, G. Phase shift cavity ring down absorption spectroscopy. ***Chem. Phys. Lett.***, v. 262, p. 105-109, 1996.

ENGELN, R.; BERDEN, G.; PEETERS, R.; MEIJER, G. Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy. ***Rev. Sci Instrum.***, v. 69, p. 3763-3769, 1998.

FALLOWS, E.A.; CLEARY, T.G.; MILLER, J.H. Development of a multiple gas analyzer using cavity ringdown spectroscopy for use in advanced fire detection. ***Appl. Opt.***, v. 48, n. 4, p. 695-703, 2009.

FIEDLER, S.E; HESE, A.; RUTH, A.A. Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy. ***Chem. Phys. Lett.***, v. 371, p. 284-294, 2003.

FOWLES, G.R. ***Introduction to Modern Optics.*** New York: Dover, 1975.

GAO, B.; JIANG, W.; LIU, A-W.; LU, Y.; CHENG, G-F.; CHENG, G-S.; HU, S-M. Ultrasensitive near-infrared cavity ring-down spectrometer for precise line profile measurement. ***Rev. Sci. Isntrum.***, v. 81, p. 043105(3)-043105(5), 2010.

GHERMAN T.; ROMANINI, D. Mode–locked cavity–enhanced absorption spectroscopy. ***Opt. Express.***, v. 10, n. 19, p. 1033-1042, 2002.

GHERMAN T.; KASSI, S.; CAMPARGUE, A.; ROMANINI, D. Overtone spectroscopy in the blue region by cavity-enhanced absorption spectroscopy with a mode-locked femtosecond laser: application to acetylene. ***Chem. Phys. Lett.***, v. 383, p. 353-358, 2004.

HEARD, D. E. Atmospheric field measurements of the hydroxyl radical using laser-induced fluorescence spectroscopy. ***Ann. Rev. Phys. Chem.***, v. 57, p. 191-216, 2006.

HECHT, E. ***Optics***. 4.ed. Addison Wesley, 2002.

HELDEN, J.H. van; PEVERALL, R.; RITCHIE, G.A.D. Cavity Enhanced Techniques Using Continuous Wave Lasers. In: BERDEN, G.; ENGELN, R. ***Cavity Ring-Down Spectroscopy – Techniques and Applications***. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2009, p. 39-42.

HENIN, S.; PETIT, Y.; KASPARIAN, J.; WOLF, J-P.; JOCHMANN, A.; KRAFT, S.D.; BOCK, S.; SCHRAMM, U.; SAUERBREY, R.; NAKAEMA, W.M.; STELMASZCZYK, K.; ROHWETTER, P.; WOESTE, L.; SOULEZ, C-L.; MAUGER, S.; BERGÉ, L.; SKUPIN, S. Saturation of the filament density of ultrashort intense laser pulses in air. ***Appl. Phys. B***, v. 100, n. 1, p. 77-84, 2010.

HERBELIN, J.M.; MCKAY, J.A.; KWORK, M.A.; UEUNTEN, R.H.; UREVIG, D.S.; SPENCER, D.J.; BENARD, D.J. Sensitive measurement of photon lifetime and true reflectances in an optical cavity by a phase-shift method. ***Appl. Opt.***, v. 19, n. 1, p. 144-147, 1980.

HODGES, J.T.; LOONEY, J.P.; ZEE, R.D. van. Response of a ring-down cavity to an arbitrary excitation. ***J. Chem. Phys.***, v. 105, n. 23, p. 10278-10288, 1996.

HUANG, H.; LEHMANN, K.K.. Long-term stability in continuous wave cavity ringdown spectroscopy experiments. ***Appl. Opt.***, v. 49, n. 8, p. 1378-1387, 2010.

JONGMA, R.T.; BOOGAARTS, M.G.H.; HOLLEMAN, I.; MEIJER, G. Trace gas detection with cavity ring-down spectroscopy. ***Rev. Sci. Istrum.***, v. 66, p. 2821-2828, 1995.

KASPARIAN, J.; SAUERBREY, R.; CHIN, S.L. The critical laser intensity of self-guided light filaments in air. ***Appl. Phys. B***, v. 71, p. 877-879, 2000.

KASSI, S.; ROMANINI, D.; CAMPARGUE, A.; BUSSERY-HONVAULT, B. Very high sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy: Application to the $a^1\Delta_g(0)$–$X^3\sum_g^-(1)$ O_2 band near 1.58 µm. ***Chem. Phys. Lett.***, v. 409, p. 281-287, 2005.

KEETER, K.J.; DURBEN, D.; ZEHFUS, M.; GALBIATI, C.; MEI, D.; SUN, Y.; ALTON, A. Development of a Custom CRDS-based Trace Gas Analyzer for Argon and Xenon. ***Nuc. Phys. A***, v. 834, p. 819c-822c, 2010.

KELLEY, P.L. Self-focusing of optical beams. ***Phys. Rev. Lett.***, v. 15, p. 1005-1008, 1965.

KIM, J.H.; CHEN, M.K.; YANG, C.Y.; LEE, J.; YIN, S.S.; RUFFIN, P.; EDWARDS, E.; BRANTLEY, C.; LUO, C. Broadband IR supercontinuum generation using single crystal sapphire fibers. ***Opt. Express***, v. 16, n. 6, p. 4085-4093, 2008a.

KIM, J.H.; CHEN, M.K.; YANG, C.Y.; LEE, J.; SHI, K.; LIU, Z.; YIN, S.S.; REICHARD, K.; RUFFIN, P.; EDWARDS, E.; BRANTLEY, C.; LUO, C. Broadband supercontinuum generation covering UV to mid-IR region by using three pumping sources in single crystal sapphire fiber. ***Opt. Express***, v. 16, n. 19, p. 17792-14800, 2008b.

KOGELNIK, H.; LI, T. Laser Beams and Resonators. ***Appl. Opt.***, v. 5, n 10, p. 1550-1567, 1966.

KLOOS, G. ***Matrix Methods for Optics Layout***. Bellingham, Washington USA: SPIE PRESS, 2007.

BERDEN, G.; ENGELN, R. ***Cavity Ring-Down Spectroscopy – Techniques and Applications***. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2009.

LA FONTAINE, B.; VIDAL, F.; JIANG, Z.; CHIEN, C.Y.; COMTOIS, D.; DESPAROIS, A.; JOHNSTON, T.W.; KIEFFER, J.C.; PÉPIN, H.; MERCURE, H.P. Filamentation of ultrashort pulse laser beams resulting from their propagation over long distances in air. ***Phys Plasm***., v. 6, p. 1615-1621, 1999.

LANGRIDGE, J.M.; LAURILA, T.; WATT, R.S.; JONES. R. L.; KAMINSKI, C.F.; HULT, J. Cavity enhanced absorption spectroscopy of multiple trace gas species using a supercontinuum radiation source. ***Opt. Express***, v. 16, n. 14, p. 10178-10188, 2008.

LAUD, B.B. ***Laser and non-linear optics***. John Wiley & Sons Ltd, 1985.

LAYERTEC – Optical Coating Optics GmbH, *http://www.layertec.de/*, 2010.

LEHMANN, K.K.; BERDEN, G.; ENGELN, R. An Introduction to Cavity Ring-Down Spectroscopy. In: BERDEN, G.; ENGELN, R. ***Cavity Ring-Down Spectroscopy – Techniques and Applications***. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2009.

MÉCHAIN, G.; D'AMICO, C.; ANDRÉ, Y.B.; TZORTZAKIS, S.; FRANCO, M.; PRADE, B. MYSYROWICZ, A.; COUAIRON, A.; SALMON, E.; SAUERBREY, R. Range of plasma filaments created in air by a multi-Terawatt femtosecond laser. ***Opt. Comm***., v. 247, p. 171-180, 2005.

MEIJER, G.; BOOGAARTS, M.G.H.; JONGMA, R.T.; PARKER, D.H.; WODTKE, A.M. Coherent cavity ring down spectroscopy. ***Chem. Phys. Lett.***, v. 217, p. 112-116, 1994.

MILES, R.E.H.; RUDIĆ, S.; ORR-EWING, A.J.; REID, J.P. Measurements of the wavelength dependent extinction of aerosols by cavity ring down spectroscopy. ***Phys. Chem. Chem. Phys.***, v. 12, p. 3914–3920, 2010.

MOOSMÜLLER, H.; VARMA, R.; ARNOTT, W.P. Cavity ring-down and cavity-enhanced detection techniques for the measurement of aerosol extinction. ***Aerosol Sci. Tech.*** v. 39, p. 30-39, 2005.

NIBBERING, E.T.J.; CURLEY, P.F.; GRILLON, G.; PADRE, B.S.; FRANCO, M.A.; SALIN, F.; MYSYROWICZ, A. Conical emission from self-guided femtosecond pulses in air. ***Opt. Lett***., v. 21, p. 62-64, 1996.

O'KEEFE, A.; DEACON, D.A.G. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. ***Rev. Sci. Instrum***., v. 59, p. 2544-2551, 1988.

PAREDI, M.; LECKIE, M.J.; HORVATH, I., ALLEGRA, L.; KHARITONOV, S.A.; BARNES, P.J**.** Changes in exhaled carbon monoxide and nitric oxide levels following allergen challenge in patients with asthma. ***Eur. Respir. J***., v. 13, p. 48-52, 1999.

PEETERS, R.T.H. Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy. 2001. Tese (Doutorado) – Katholieke Universiteit Nijmegen, Netherlands.

PETTERSSON, A.; LOVEJOY, E.R.; BROCK, C.A.; BROWN, S.S.; RAVISHANKARA, A.R. Measurement of aerosol extinction at 532 nm with pulsed cavity ring-down spectroscopy. ***J. Aerosol Sci. Tech.***, v. 35, p. 995-1011, 2004.

POPE, F.D.; SMITH, C.A., DAVIS, P.R.; SHALLCROSS, D.E.; ASHFOLD, M.N.R.; ORR-EWING, A.J. Photochemistry of formaldehyde under tropospheric conditions. ***Faraday Discuss.***, v. 130, p. 59-72, 2005.

PRADHAN, M.; LINDLEY, R.E.; GRILLI, R.; WHITE, I. R.; MARTIN, D.; ORR-EWING, A.J. Trace detection of C_2H_2 in ambient air using continuous wave cavity ring-down spectroscopy combined with sample pre-concentration. ***Appl. Phys. B***, v. 90, p. 1-9, 2008.

RISBY, T.H.; SEHNERT, S.S.; JIANG, L.; BURDICK, J.F. ***Volatile biomarkers for analysis of hepatic disorders.*** US Patent 6248078, 2001.

ROHWETTER, P.; KASPARIAN, J.; STELMASZCZYK, K.; HAO, Z.; HENIN, S.; LASCOUX, N.; NAKAEMA, W.M.; PETIT, Y.; QUEISSER, M.; SALAMÉ, R.; SALMON, E.; WOESTE, L.; WOLF, J-P. Laser-induced water condensation in air. ***Nat. Photon.***, v. 4, p. 451-456, 2010.

ROMANINI, D.; KACHANOV, A.A.; SADEGHI, N.; STOECKEL, E. CW cavity ring down spectroscopy. ***Chem. Phys. Lett.***, v. 246, p. 316-322, 1997.

ROTHMAN, L.S.; GORDON, I.E.; BARNE, A.; BENNER, D.C.; BERNATH, P.F.; BIRK, M.; BOUDON, V.; BROWN, L.R.; CAMPARGUE, A.; CHAMPION, J.-P.; CHANCE, K.; COUDERT, L.H.; DANA, V.; DEVI, V.M.; FALLY, S.; FLAUD, J.-M.; GAMACHE, R.R.; GOLDMAN, A.; JACQUEMART, D.; KLEINER, I.; LACOME, N.; LAFFERTY, W.J.; MANDIN, J.-Y.; MASSIE, S.T.; MIKHAILENKO, S.N.; MILLER, C.E.; MOAZZEN-AHMADI, N.; NAUMENKO, O.V.; NIKITIN, A.V.; ORPHAL, J.; PEREVALOV, V.I.; PERRIN, A.; PREDOI-CROSS, A.; RINSLAND, C.P.; ROTGER, M.; ŠIMEČKOVÁ, M.; SMITH, M.A.H.; SUNG, K.; TASHKUN, S.A.; TENNYSON, J.; TOTH, R.A.; VANDAELE, A.C.; AUWERA, J. V. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. ***J. Quant. Spectr. & Rad. Trans***., v. 110, p. 533-572, 2009.

SAPPEY, A.D.; HILL, E.S.; SETTERSEN, T.; LINNE, M.A. Fixed frequency cavity ring-down diagnostic for atmospheric particulate matter. ***Opt. Lett.***, v. 23, p. 954-956, 1998.

SCHERER, J.J. Ringdown spectral photography. ***Chem. Phys. Lett.***, v. 292, p. 143-153, 1998.

SCHMIDL, G.; PAA, W.; TRIEBEL, W.; SCHIPPEL, S.; HEYER, H. Spectrally resolved cavity ring down measurement of high reflectivity mirrors using a supercontinuum laser source. ***Appl. Opt.***, v. 48, n. 35, p. 6754-6759, 2009.

SCHOCKER, A.; KOHSE-HÖINGHAUS, K.; BROCKHINKE, A. Quantitative determination of combustion intermediates with cavity ring-down spectroscopy: systematic study in propene flames near the soot-formation limit. ***Appl. Opt.***, v. 44, n. 31, p. 6660-6672, 2005.

SMITH, J.D.; ATKINSON, D.B. A portable pulsed cavity ring-down transmissometer for measurement of the optical extinction of the atmospheric aerosol. ***Analyst***, v. 126, p. 1216-1220, 2001.

STELMASZCZYK, K.; FECHNER, M.; ROHWETTER, P.; QUEISSER, M.; CZYŻEWSKI, A.; STACEWICZ, T.; WOESTE, L. Towards Supercontinuum Cavity Ring-Down Spectroscopy. ***Appl. Phys. B***, v. 94, p. 369-373, 2009a.

STELMASZCZYK, K.; ROHWETTER, P.; FECHNER, M.; QUEISSER, M.; CZYŻEWSKI, A; STACEWICZ, T.; WOESTE, L. Cavity Ring-Down Absorption Spectrography based on filament-generated supercontinuum light. ***Opt. Express.***, v. 17, p. 3673-3678, 2009b.

TALEBPOUR, A.; YANG, J.; CHIN, S.L. Semi-empirical model for the rate of tunnel ionization of N_2 and O_2 molecule in an intense Ti:sapphire laser pulse. ***Opt. Comm***., v. 163, p. 29-32, 1999.

THOMPSON, J.E.; SMITH, B. W.; WINEFORDNER, J.D. Monitoring atmospheric particulate matter through cavity ring-down spectroscopy. ***Anal. Chem.***, v. 74, p. 1962-1967, 2002.

THOMPSON, J.E.; SPANGLER, H.D. Tungsten source integrated cavity output spectroscopy for the determination of ambient atmospheric extinction coefficients. ***Appl. Opt.***, v. 45, p. 2465-2473, 2006.

THORPE, M.J.; MOLL, K.D.; JONES, R.J.; SAFDI, B.; YE, J. Broadband Cavity Ringdown Spectroscopy for Sensitive and Rapid Molecular Detection. ***Science***, v. 311, p. 1595-1599, 2006.

TURTON, D.A.; REID, G.D., BEDDARD, G.S. Accurate Analysis of Fluorescence Decays from Single Molecules in Photon Counting Experiments. ***Anal. Chem.*** v. 75, p. 4182–4187, 2003.

UTEZA, O.; BUSSIÈRE, B.; CANOVA, F.; CHAMBARET, J.-P.; DELAPORTE, P.; ITINA, T.; SENTIS, M. Laser-induced damage threshold of sapphire in nanosecond, picosecond and femtosecond regimes. ***Appl. Surf. Sci.***, v. 254, p. 799–803, 2007.

VALLANCE, C. Innovations in cavity ringdown spectroscopy. ***New Jour. Chem.***, v. 29, p. 867-874, 2005.

VENABLES, D.S.; GHERMAN, T.; ORPHAL, J.; WENGER, J.C.; RUTH, A.A. High sensitivity in situ monitoring NO_3 in an atmospheric simulation chamber using incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy. ***Environ. Sci. Technol.***, v. 40, p. 6758-6763, 2006.

WANG, C.; MAZZOTI, F.J.; MILLER, G.P.; WINSTEAD, C.B. Isotopic Measurements of Uranium Using Inductively Coupled Plasma Cavity Ringdown Spectroscopy. ***Appl. Spectr.***, v. 57, n. 9, p. 1167-1172, 2003.

WATT, R.S.; LAURILA, T.; KAMINSKI, C.F.; HULT, J. Cavity Enhanced Spectroscopy of High-Temperature H_2O in the Near-Infrared Using a Supercontinuum Light Source. ***Appl. Spectr.***, v. 63, p. 1389-1395, 2009.

WHITE, J.U. Long Optical Paths of Large Aperture. ***J. Opt. Soc. A.*** v. 32, p. 285-288, 1942.

YIN, S.S; KIM, J.H.; ZHAN, C.; AN, J.W.; LEE, J.; RUFFIN, P.; EDWARDS, E.; BRANTLEY, C.; LUO, C. Supercontinuum generation in single crystal sapphire fibers. ***Opt. Commun.***, v. 281, p. 1113–1117, 2008.