

ESPECTROSCOPIA BRILLOUIN  
DE LÍQUIDOS FORA DO  
EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

Rogério Netto Suave

Orientador: Antonio Rubens Britto de Castro

Esta é a versão final da tese,  
que deverá ser encaminhada à  
Biblioteca.

A. Rubens B. de Castro  
12 Novembro 1990

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb  
Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas  
como parte dos requisitos necessários à  
obtenção do título de Doutor em Ciências.

Campinas-SP, Novembro de 1990.

DEDICATÓRIA

A meus pais,

pelo incentivo à minha educação,

ao Rodrigo e à Giovana,

pela paciente compreensão.

## AGRADECIMENTOS

Sinceros agradecimentos a todos os professores e colegas do IFGW/UNICAMP e do DFQ/UFES que incentivaram a conclusão deste trabalho.

Aos órgãos financiadores, CNPq e FINEP, e à Universidade Federal do Espírito Santo pelo suporte financeiro que possibilitou a conclusão desta tese.

Aos amigos de Campinas e do Espírito Santo, pela convivência amistosa no período de desenvolvimento deste trabalho.

Ao pessoal de apoio técnico do IFGW, pela eficiente colaboração.

Aos amigos Zig, Bernardo, Emmerich, Reinaldo, Plínio, Richard, Paulo e demais, pelo apoio ao longo dos anos.

Ao professor A. Rubens B. de Castro pelo incentivo e extrema competência na orientação deste trabalho.

- RESUMO -

Descrevemos, neste trabalho, medidas de espalhamento Brillouin em líquidos de caráter polar distintos, submetidos a um fluxo estacionário de calor. O fluxo de calor leva a uma assimetria na intensidade das linhas Brillouin.

Construímos um sistema de estabilização em ciclo fechado para controlar um interferômetro Fabry-Perot de passo simples, disponível no laboratório, que tornou possível a execução das medidas desejadas.

Diferentemente de resultados previamente publicados, onde as amostras utilizadas foram água e sílica, nossos dados para o benzeno e álcool isopropílico mostram-se em excelente acordo com as teorias estatísticas lineares aplicadas a fluidos fora do equilíbrio, nos dois aspectos relevantes: dependência no gradiente de temperatura e no vetor de onda de espalhamento.

Nossos resultados sugerem um comportamento geral do efeito nos fluidos, não relacionado à sua estrutura molecular.

## ABSTRACT

We describe measurements of Brillouin scattering in liquids of distinct polar character, subjected to a steady state heat flux. The thermal flow results in an asymmetry in the intensity of the Brillouin lines.

A closed-loop stabilization system was built for the single-pass Fabry-Perot interferometer already available, in order to make the measurements.

Contrary to previously published results for water and fused silica, our data for benzene and isopropyl-alcohol show excellent agreement with the linear non-equilibrium statistical theories, both in the dependence with temperature gradient and with the scattering vector.

Our results suggest a general behavior of the effect in fluids, not related to their molecular structure.

# ÍNDICE

<u>CAPÍTULOS</u>	pág.
I. INTRODUÇÃO	1
I.1 Espectroscopia Brillouin	1
I.2 Escopo do trabalho	4
II. TEORIA E RESULTADOS EXISTENTES	7
II.1 Introdução	7
II.2 Sistemas em equilíbrio termodinâmico	8
II.3 Sistemas fora do equilíbrio termodinâmico	17
II.4 Descrição qualitativa	22
II.5 Limites de validade da teoria	25
III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	35
III.1 Aparato experimental	35
III.1.1 Instrumentação disponível	35
III.1.2 Montagem experimental	38
III.1.3 Célula de espalhamento	41
III.2 O interferômetro Fabry-Perot	44
III.2.1 Hardware	44
III.2.2 Software	47
III.2.3 Desempenho do interferômetro	52
III.3 Planejamento da experiência Brillouin	53
III.3.1 Intensidades integradas	53
III.3.2 Assimetrias previstas	56

III.4	Tratamento dos dados	62
IV.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE DOS DADOS	66
IV.1	Rotina operacional	66
IV.2	Velocidades ultrassônicas	68
IV.3	Assimetrias Brillouin	72
IV.4	Dependência linear no fluxo térmico	80
V.	CONCLUSÕES	81
<u>APÊNDICES</u>		
A.	PREVISÃO DO SINAL BRILLOUIN NO EQUILÍBRIO	85
B.	ALARGAMENTOS DE LINHA PRODUZIDOS PELO GRADIENTE TÉRMICO	87
B.1	Devido a variação do ângulo de espalhamento	87
B.2	Devido a variação do índice de refração	91
B.3	Devido a variação da velocidade do som	91
B.4	Devido a variação do coeficiente de atenuação	92
B.5	Devido a desfocalizações	92
C.	BIBLIOGRAFIA	93

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

FIGURA	CONTEÚDO	pág.
I-1	Estágios de resolução das várias espectroscopias	2
II-1	Geometria de espalhamento	8
II-2	Fator de estrutura no equilíbrio	13
II-3	Diagramas dos processos de espalhamento	14
II-4	Fator de estrutura fora do equilíbrio	21
II-5	Geometria para estimar a assimetria	22
II-6	Medidas de assimetria na água (Beysens)	34
III-1	Fabry-Perot's plano e esférico	35
III-2	Montagem experimental	39
III-3	Detalhes da célula de espalhamento	42
III-4	Sistema de aquisição de dados implementado	45
III-5	Fluxograma do software de controle	50
III-6	Fluxograma da rotina de tratamento dos espectros	51
III-7	Espectro Brillouin típico no equilíbrio (benzeno)	55
III-8	Parâmetros mensuráveis em um espectro Brillouin	62
III-9	Assimetria residual versus assimetria elástica	65
IV-1	Velocidade do som x temperatura (benzeno e isopropanol)	70
IV-2	Espectro do benzeno fora do equilíbrio ( $\hat{k} \cdot \vec{v}_T > 0$ )	73
IV-3	Espectro do benzeno fora do equilíbrio ( $\hat{k} \cdot \vec{v}_T < 0$ )	74
IV-4	Assimetria x $\kappa^{-2} \hat{k} \cdot \vec{v}_T$ (benzeno)	77
IV-5	Assimetria x $\kappa^{-2} \hat{k} \cdot \vec{v}_T$ (álcool isopropílico)	78
IV-6	Assimetria x gradiente de temperatura (benzeno)	80
B-1	Curvatura do feixe num meio não-homogêneo	88

TABELA

II-1	Condições de aplicabilidade dos dados de Beysens/Kieft	29
III-1	Desempenho médio do interferômetro construído	52
III-2	Assimetrias previstas para benzeno e isopropanol	59
IV-1	Velocidade do som x temperatura (benzeno)	69
IV-2	Velocidade do som x temperatura (isopropanol)	69
IV-3	Taxa de variação da velocidade do som	71
IV-4	Assimetrias medidas x $\kappa^{-2} \hat{\kappa} \cdot \vec{v}_T$ (álcool isopropílico)	75
IV-5	Assimetrias medidas x $\kappa^{-2} \hat{\kappa} \cdot \vec{v}_T$ (benzeno)	76
IV-6	Assimetrias medidas x $ \vec{v}_T $ (benzeno)	80
V-1	Coeficiente de atenuação do som	82
B-1	Alargamento de linha devido a ângulo de espalhamento	90
B-2	Alargamento de linha devido a velocidade do som	91

## CAPÍTULOS

## I. INTRODUÇÃO

### I.1 Espectroscopia Brillouin

No campo espalhamento de luz, a técnica mais utilizada no Brasil, após o advento dos equipamentos LASER, é a espectroscopia Raman cujo pioneiro na área foi o brasileiro Sérgio P. S. Porto<sup>1,2</sup>. Entretanto, a técnica Brillouin constitui uma excelente ferramenta para a análise de espectros, tanto de fluidos quanto de cristais, principalmente no estudo dos detalhes dos espectros de espalhamento nas regiões de baixas frequências. A técnica Brillouin envolve uma instrumentação que combina simultaneamente alta resolução (ou *finesse*  $\delta$ ) e uma grande extensão espectral (ou *free spectral range* FSR)<sup>3</sup>, que é particularmente útil, e cada vez mais usada, nos casos em que ocorrem interações tipo acoplamento de modos (*mode-coupling*).

Um experimento de espalhamento de luz consiste em fazer um feixe de luz monocromática, de frequência  $\nu_0$  e comprimento de onda  $\lambda_0$ , atravessar uma amostra transparente e daí detetar a luz espalhada em algum ângulo  $\theta$  (o ângulo de espalhamento) em relação à direção de incidência. A luz espalhada contém componentes em frequências  $\nu_s$  deslocadas em relação à incidente  $\nu_0$ , devido às interações com as várias excitações da amostra. Como é usual, frequências superiores à incidente ( $\nu_s > \nu_0$ ) correspondem a absorção de excitações do meio pelo campo radiante, e quando inferiores ( $\nu_s < \nu_0$ ) correspondem a emissão de excitações no meio espalhador. É necessário, então, medir a intensidade de luz espalhada em função da frequência daquelas componentes.

Podemos convenientemente dividir o espectro de luz espalhada em três regiões, conforme esquematizado na figura I-1:

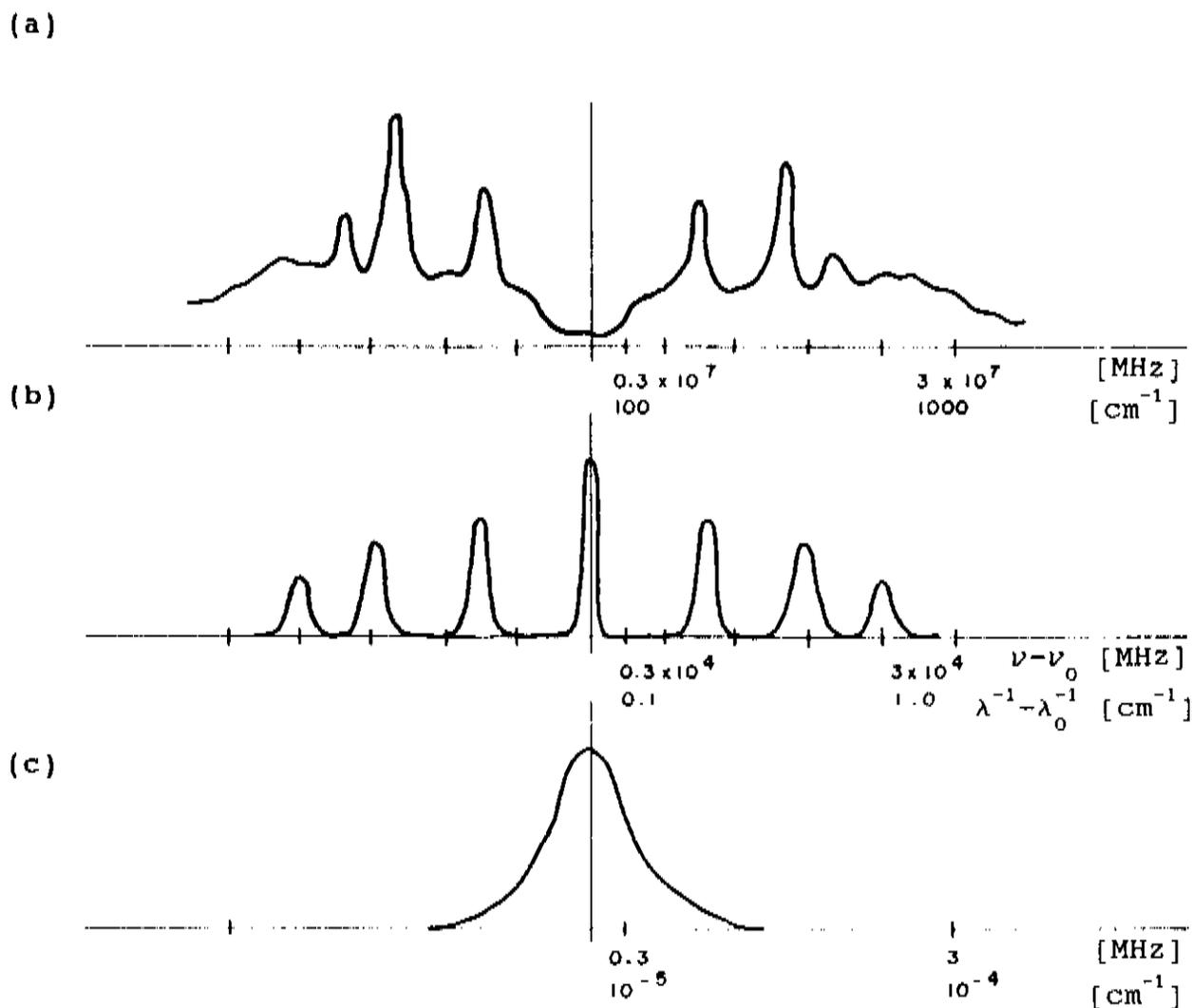


Fig. I-1 Estágios de resolução dos espectros de espalhamento de luz: (a) RAMAN, (b) BRILLOUIN e (c) RAYLEIGH.

O espectro Raman (figura I-1a) é devido ao espalhamento de luz por modos óticos, que são excitações elementares da matéria associadas a flutuações locais no estado de polarização do meio, dando o espectro vibracional-rotacional da amostra. As componentes do espectro geralmente ocorrem na faixa de energia entre  $\sim 100$  e  $10000 \text{ cm}^{-1}$ , correspondendo a frequências na faixa  $\sim (3 - 300) \times 10^6 \text{ MHz}$ .

O espectro Brillouin (figura I-1b), por outro lado, está associado a fonons acústicos no caso de cristais e a espalhamento por ondas de som no caso de fluidos. Essas excitações estão relacionadas com flutuações na densidade (ou, equivalentemente, pressão) a nível local. Tem-se, então, o espectro translacional da amostra; esses modos translacionais têm energia na faixa que vai de  $\sim 0.001$  a  $1 \text{ cm}^{-1}$ , e frequência correspondente entre  $\sim 30$  e  $30000 \text{ MHz}$ .

Finalmente, o espectro Rayleigh está associado a modos não-propagantes no meio, que são em geral processos dispersivos tais como difusão térmica. O espalhamento de luz, nessas circunstâncias, ocorre devido às anisotropias óticas resultantes das flutuações de entropia (calor) no meio. O espectro Rayleigh (ver figura I-1c) está obviamente centrado em torno de  $\nu_s - \nu_0 = 0$  (espalhamento elástico), e sua largura típica é encontrada na faixa  $\sim 10^{-9} - 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 1 \text{ MHz}$ ).

## I.2 Escopo do trabalho

Os sistemas fora do equilíbrio termodinâmico sempre despertaram interesse. Isso decorre, basicamente, de duas características: (i) os dispositivos que nos cercam na vida real, em geral, dependem de algum tipo de fluxo para seu funcionamento e (ii) a maior parte dos processos de medida de propriedades físicas consiste na aplicação de algum estímulo ("desequilíbrio") e da subsequente observação da resposta do sistema à perturbação inicial. Nesse processo, geralmente, ocorre uma "relaxação" do sistema em direção ao equilíbrio, mas também pode o sistema permanecer num estado meta-estável, estacionário, fora do equilíbrio (NESS-*Non-Equilibrium Steady State*). Nesta última categoria (NESS), se inserem os casos - considerados "simples" - fora do equilíbrio termodinâmico, em que há fluxos estacionários de energia ou de partículas.

Há alguns anos atrás, renovou-se o interesse geral por fluidos fora do equilíbrio termodinâmico<sup>4,5</sup>. Vários autores, poucos anos antes, fizeram algumas previsões teóricas para fluidos em estados NESS; em particular, especial atenção foi dedicada à análise do espalhamento Brillouin em um líquido simples (de moléculas esfericamente simétricas) submetido a um gradiente de temperatura  $\vec{\nabla}T$ , ou seja, sujeito a um fluxo de calor  $\vec{Q}$  na direção oposta ao gradiente, onde  $\vec{Q} = -\lambda_T \vec{\nabla}T$  (lei de Fourier) e  $\lambda_T$  é o coeficiente de condutividade térmica do líquido. As várias previsões que daí resultam estão condensadas no trabalho de revisão feito por A.-M. S. Tremblay<sup>6</sup>.

Todas as teorias, no entanto, levam a um mesmo

resultado geral: quando o fluido está na presença de um gradiente de temperatura uniforme aparece uma assimetria nas intensidades integradas dos picos Brillouin centrados em  $\nu_0 - \nu_s = \pm \nu_B$ , onde  $\nu_B$  é a frequência das ondas de som absorvidas ( $\nu_0 - \nu_s < 0$ ) ou emitidas ( $\nu_0 - \nu_s > 0$ ). A assimetria relativa  $\epsilon_B$  predita é proporcional ao parâmetro reduzido  $\frac{\hat{\kappa} \cdot \vec{\nabla}T}{\kappa^2}$ , onde  $\vec{\kappa} \equiv \vec{\kappa}_0 - \vec{\kappa}_s$  ( $\kappa \equiv |\vec{\kappa}|$ ;  $\hat{\kappa} \equiv \frac{\vec{\kappa}}{\kappa}$ ) é o vetor de onda transferido no processo de espalhamento entre a radiação eletromagnética e o meio espalhador.

O efeito aparece porque, fisicamente, existem correlações de longo-alcance nas flutuações dos estados dissipativos (os modos não progressivos, *heat modes*, são auto-estados da equação de conservação de energia linearizada) que se acoplam às flutuações dos estados propagantes (ou seja, os chamados *hydrodynamic modes*, auto-estados das equações de conservação de momento linear). Fisicamente isso significa que um sistema sob gradiente térmico, de fato, perde a simetria de reversão temporal que existe no equilíbrio. Desse modo, ondas de som se propagando em uma dada direção são favorecidas em relação à direção oposta, induzindo a assimetria citada.

Há, até o presente momento, alguns poucos resultados experimentais que comprovam qualitativamente a previsão para a água<sup>7,8</sup> e para a sílica amorfa<sup>8</sup>. A experiência usando água foi realizada sob condições difíceis; a assimetria medida resulta cerca de três vezes menor que o predito teoricamente. A experiência com sílica contém dados "preliminares", não apresentando sequer a dependência linear esperada no parâmetro  $\kappa^{-2} \hat{\kappa} \cdot \vec{\nabla}T$ .

Uma análise mais detalhada, e crítica, dos dados de Beysens et al.<sup>7</sup> e de Kiefte e colaboradores<sup>8</sup>, é apresentada na seção II.5.

Ademais, é interessante observar que as diversas teorias<sup>9-23</sup> são desenvolvidas a partir da suposição que os fluidos analisados são "simples" e isso, certamente, não é uma característica da água. A molécula da água tem também um caráter fortemente polar, e do ponto de vista teórico não está esclarecida a contribuição da polarização sobre o espectro Brillouin num sistema fora do equilíbrio.

É importante, então, obter outros resultados experimentais em líquidos de caráter não-polar (e.g., benzeno, tetracloreto de carbono, etc.) bem como nos líquidos de caráter polar (álcool isopropílico, tricloroetileno, etc.), em condições experimentais mais próximas dos limites de validade da teoria linear.

Finalmente, faz-se necessário ressaltar que a relevância das medidas executadas decorre do caráter fragmentário de que ainda se reveste a teoria estatística de sistemas fora do equilíbrio termodinâmico, conseqüência da carência de resultados experimentais concernentes à área em questão.

## II. TEORIA E RESULTADOS EXISTENTES

### II.1 Introdução

No que segue usaremos genericamente o termo "fonon acústico", apesar do usual "onda de som" ser mais apropriado à descrição dos modos acústicos em meios não-cristalinos, como é o caso das amostras líquidas enfocadas nesse trabalho.

É claro que, mesmo nos líquidos densos, as excitações consistem de modos hidrodinâmicos, os quais são auto-estados das equações de conservação do momento linear. Entretanto, é possível estabelecer uma certa analogia com o que ocorre nos cristais, quando se compara o tempo médio de vida  $\tau$  da excitação com um tempo característico da oscilação associada. Para os líquidos aqui estudados, conforme será visto na sub-seção III.3.2 (conferir tabela III-2), o tempo médio de vida é da ordem  $\tau \sim 1 \mu s$  enquanto a frequência das ondas de som geradas é  $\nu = |\nu_0 - \nu_s| \sim 100 \text{MHz}$ , ou seja, caracterizadas pelo período  $\nu^{-1} \sim 10^{-2} \mu s$ .

Desse modo, tem-se

$$\nu\tau \gg 1 \quad [1].$$

Isso significa que a excitação sobrevive a muitos períodos de oscilação, o suficiente para garantir que as correlações estabelecidas nos líquidos ocorrem de uma forma organizada, semelhante ao caso cristalino.

Nesse contexto, podemos usar o termo "fonon acústico clássico", porém sem perder de vista que, definitivamente, ondas de som não constituem excitações elementares do sistema, mesmo porque a forma de linha não é lorentziana (ver seção II.3), como deveria ser caso estivéssemos tratando de excitações elementares.

## II.2 Sistemas em equilíbrio termodinâmico

Quando um feixe de luz monocromática plana atravessa um meio elástico transparente, parte dessa luz é espalhada pelos modos excitados nesse meio. A luz espalhada pode ser analisada em função do ângulo de espalhamento  $\theta$ , definido em relação à direção do feixe incidente (figura II-1).

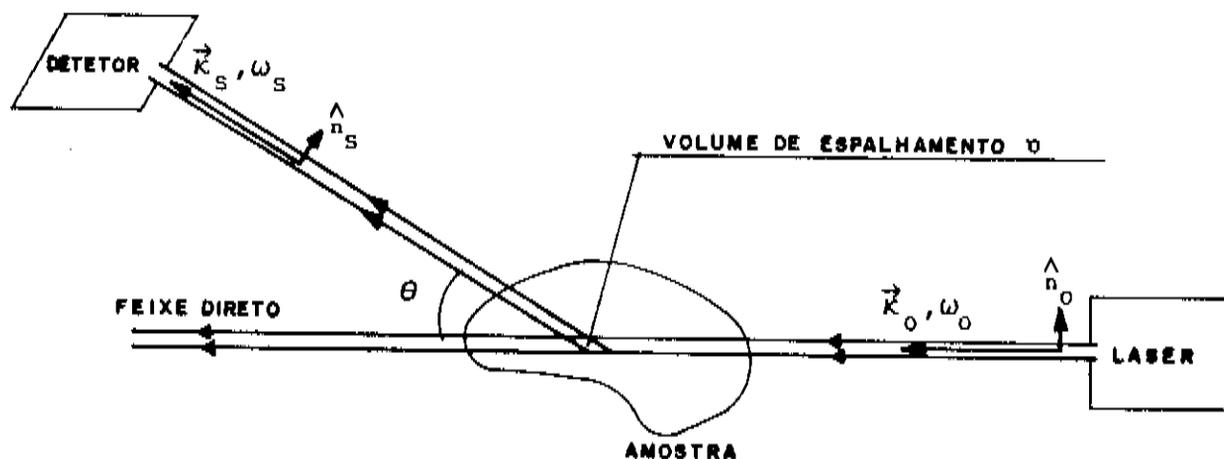


Fig. II-1 Diagrama esquemático da geometria de um experimento típico de espalhamento ( $v$  é o volume de espalhamento).

Sendo  $\vec{k}_0$  ( $\vec{k}_s$ ) e  $\omega_0$  ( $\omega_s$ ) respectivamente o vetor de propagação e a frequência dos fons de luz incidente (espalhada), então o momentum e a energia transferidos no processo de espalhamento são dados, respectivamente por

$$\hbar\vec{k} \equiv \hbar\vec{k}_0 - \hbar\vec{k}_s \quad [2],$$

$$\hbar\omega \equiv \hbar\omega_0 - \hbar\omega_s \quad [3].$$

Nessas expressões,  $\vec{k}$  é o vetor de propagação do fonon acústico, e  $\omega$  sua frequência.

Em unidades espectroscópicas usuais ( $\tilde{E} = \frac{E}{hc} = \lambda^{-1}$ ), a equação [3] pode ser reescrita como

$$(\lambda^{-1})_{\text{energia}} = (\lambda_0^{-1} - \lambda_S^{-1})_{\text{energia}} .$$

Conforme discutido na seção I.1, o espalhamento Brillouin se caracteriza pela baixa energia transferida entre os fons de luz incidentes e os fonons acústicos excitados na amostra, ou seja,  $(\lambda^{-1})_{\text{energia}} \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ . Por outro lado, a luz monocromática típica empregada nesse tipo de espectroscopia se encontra na faixa do visível, onde  $(\lambda_0^{-1})_{\text{energia}} \approx 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  (i.e.,  $\lambda_0 \approx 5000 \text{ \AA}$ ). Desse modo, podemos aproximar a relação acima por

$$(\lambda_S^{-1})_{\text{energia}} \cong (\lambda_0^{-1})_{\text{energia}} ;$$

como os comprimentos de onda usuais para os fons coincidem com esses valores, já que os fons se propagam com velocidade  $\approx c$ , teremos

$$\kappa_S \cong \kappa_0 \quad [4].$$

Diz-se, nesse caso, que os experimentos Brillouin são realizados sob condições quase-elásticas. Nessas circunstâncias, a partir da relação [2] obtém-se facilmente

$$\kappa = 2 \kappa_0 \text{ sen}(\theta/2) \quad [5],$$

que, quando o ângulo de espalhamento é muito pequeno ( $\theta \ll 1 \text{ rad}$ ),

pode ser aproximada por

$$\kappa = \kappa_0 \theta = \frac{2\pi}{\lambda_0} n \theta \quad [6].$$

Nesta última equação,  $n$  é o índice de refração absoluto do meio espalhador, em relação ao vácuo ( $n_0 = 1$ ), e aparece na relação pois o comprimento de onda incidente é medido no meio espalhador.

A formulação moderna da teoria de espalhamento de luz tem por base as propostas de Einstein (1910), em substituição à teoria molecular aproximada, até então existente<sup>24,25</sup>; microscopicamente haveria espalhamento de luz, na situação de equilíbrio termodinâmico, devido a anisotropias óticas geradas por flutuações  $\delta\rho(\vec{r}, t)$  na densidade local  $\rho(\vec{r}, t)$  em relação a seu valor no equilíbrio  $\langle\rho\rangle$ . As equações que descrevem a relaxação dessas flutuações em direção ao equilíbrio foram propostas por Landau & Placzek (1934), e nada mais são que a expressão formal da hipótese de regressão de Onsager: assume-se que pequenas flutuações espontâneas regridem ao equilíbrio satisfazendo as mesmas equações que descrevem as variações das grandezas macroscópicas<sup>26</sup>. Estas equações, em geral linearizadas, em última instância são as cinco equações de conservação: energia, momentum (três independentes) e a equação de continuidade.

Essa hipótese é corroborada pelo fato que, tipicamente,  $\lambda \approx \kappa^{-1} > 10^3 \text{ \AA}$ , ou seja, o comprimento de onda característico das flutuações é muito maior que a separação média intermolecular, sendo então possível considerar que as equações de relaxação termodinâmica e hidrodinâmica descrevem corretamente o compor-

tamento microscópico do fluido.

A densidade espectral  $\rho_s(\vec{k}, \omega)$  da luz espalhada pelo fluido, quando excitado por um feixe monocromático incidente, é proporcional ao conhecido<sup>27</sup> fator de estrutura dinâmico  $S(\vec{k}, \omega)$ . Essa grandeza é basicamente a transformada de Fourier no espaço e no tempo da função de auto-correlação das flutuações de densidade

$$S_{\rho\rho}(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \langle \delta\rho(\vec{r}, t) \delta\rho(\vec{r}', t') \rangle.$$

Mostra-se que, no equilíbrio, e para um valor fixo do vetor de propagação  $\vec{k}$  do fonon acústico, o fator de estrutura dinâmico consiste de três componentes lorentzianas, sendo uma a linha Rayleigh  $S_R(\vec{k}, \omega)$  centrada em torno de  $\omega=0$  e de duas linhas Brillouin  $S_{\pm B}(\vec{k}, \omega)$  centradas respectivamente em torno de  $\pm\omega_B = \pm v_s \kappa$ , onde  $v_s$  é a velocidade de fase do fonon acústico (ou velocidade do som no meio) à temperatura de equilíbrio. A expressão completa<sup>27</sup> para  $S(\vec{k}, \omega)$  é

$$\begin{aligned} \frac{S^{\text{eq}}(\vec{k}, \omega)}{S_0} &= S_R^{\text{eq}}(\vec{k}, \omega) + \sum_{\sigma=\pm 1} S_{\sigma B}^{\text{eq}}(\vec{k}, \omega) \\ &= \frac{\gamma-1}{\pi\gamma} \frac{D_T \kappa^2}{\omega^2 + (D_T \kappa^2)^2} + \frac{1}{2\pi\gamma} \sum_{\sigma=\pm 1} \frac{\Gamma_s \kappa^2}{(\omega - \sigma v_s \kappa)^2 + (\Gamma_s \kappa^2)^2} \end{aligned} \quad [7].$$

Nesta expressão aparecem alguns importantes parâmetros (coeficientes de transporte) hidro e termodinâmicos, a saber:

- (i) a razão entre os calores específicos a pressão ( $c_p$ ) e a volume ( $c_v$ ) constantes,

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \quad [8],$$

(ii) a difusividade térmica,

$$D_T \equiv \frac{\lambda_T}{\rho c_p} \quad , \quad e$$

(iii) o coeficiente de atenuação do som,

$$\Gamma_s \equiv \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{4}{3} \eta_s + \eta_b \right) \frac{1}{\rho} + (\gamma-1) D_T \right] \quad [9].$$

Aqui  $\eta_s$  e  $\eta_b$  são, respectivamente, os coeficientes de viscosidade cizalhante (*shear*) e volumétrica (*bulk*). Os parâmetros acima são mensuráveis diretamente dos espectros Brillouin em equilíbrio, sendo então a técnica muito útil para a comparação desses valores com resultados de experimentos independentes. Em particular, pode-se fazer uma medida indireta do coeficiente de viscosidade volumétrica  $\eta_b$ , um parâmetro que não se consegue medir diretamente de experimentos. Previam-se, para um fluido não relaxante (e.g., gases raros), por exemplo, que  $\eta_b \approx 0$ , mas medidas Brillouin indicam na verdade que  $\eta_b \sim \eta_s$ ; isso levou a modificações nas previsões<sup>28</sup>, através de cálculos de dinâmica molecular, tornando-as compatíveis com os resultados experimentais.

O termo  $S_0$ , que aparece normalizando o fator de estrutura dinâmico  $S^{eq}(\vec{k}, \omega)$ , é conhecido como fator de estrutura integrado (ou estático) e simplesmente é proporcional à flutuação quadrática média  $\langle (\delta N)^2 \rangle$  no número de partículas no volume  $v$  de espalhamento, ou seja<sup>27,29</sup>

$$S_0 = v \rho^2 k_B \chi_T T \quad [10],$$

um resultado bem conhecido da teoria estatística. Nesta expressão,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $\chi_T$  é a compressibilidade isotér-

mica, dada por  $\chi_T \equiv \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$ , sendo  $p$  a pressão e  $T$  a temperatura absoluta.

A forma explícita do fator de estrutura dinâmico, no equilíbrio térmico (fórmula [7]), mostra que a densidade espectral consiste de três picos conforme indicado na figura II-2.

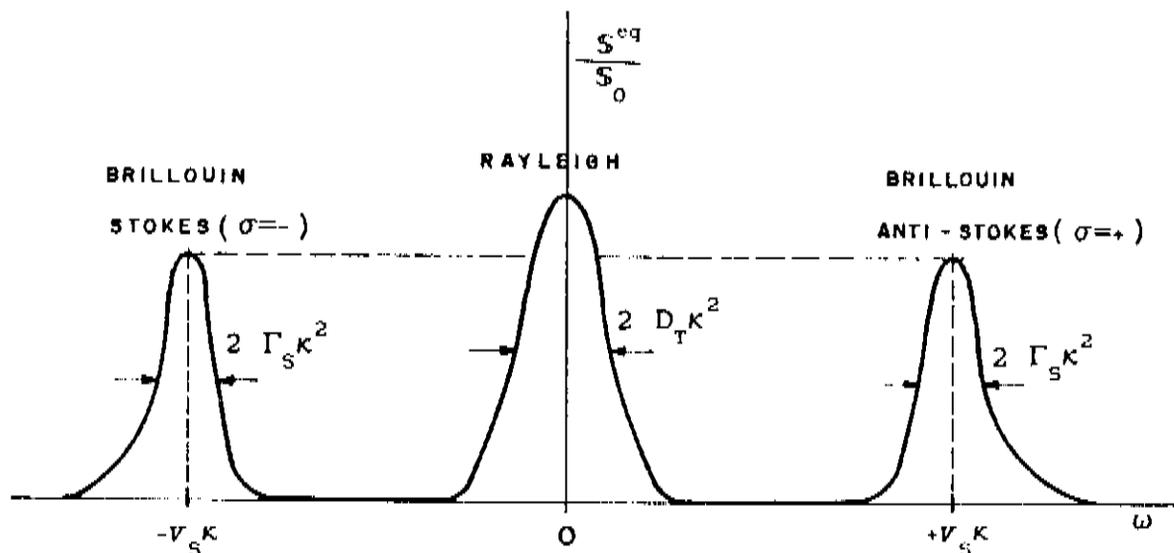


Fig. II-2 Fator de estrutura dinâmico no equilíbrio, para  $\vec{k}$  fixo.

O pico central (em torno de  $\omega = 0$ ), ou Rayleigh, corresponde ao espalhamento elástico do foton incidente pelos modos dissipativos do fluido (flutuações espontâneas de entropia/calor), ou seja, o foton incidente sofre apenas um desvio em sua direção de propagação sem perder nem ganhar energia do fluido.

Já os picos deslocados em relação ao Rayleigh (*shifts*  $\pm\omega_R = \pm v_s \kappa$ ), são os Brillouin Stokes ( $\sigma = -1$ ) e Anti-Stokes ( $\sigma = +1$ ), e correspondem a espalhamento inelástico do foton incidente pelos modos hidrodinâmicos do fluido (flutuações de densidade/pressão). Nessas colisões com os fonons acústicos, os ftons incidentes perdem ( $\sigma = +1$ ) ou ganham ( $\sigma = -1$ ) a energia  $h v_s \kappa$ , dando ori-

gem ao conhecido processo de emissão ou absorção de fonons.

O pico  $S_{+B}^{eq}(\vec{k}, \omega)$  tem intensidade proporcional ao número de fonons acústicos sendo emitidos no meio em estudo, estimulados pela radiação eletromagnética incidente, e que se movem na direção  $\hat{k}$  (velocidade de fase  $\vec{v}_+ = v_s \hat{k}$ ), enquanto a intensidade de  $S_{-B}^{eq}(\vec{k}, \omega)$  é proporcional ao número de fonons, movendo-se na direção  $-\hat{k}$ , que são absorvidos pelo coletivo de fotons presentes na radiação incidente. Os diagramas da figura II-3 indicam esquematicamente os dois processos. Classicamente os deslocamentos Brillouin devem-se ao efeito Doppler.

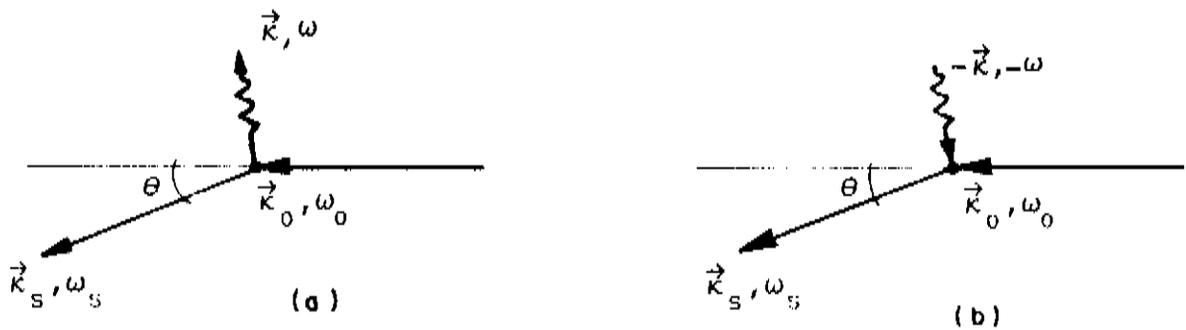


Fig. II-3 Processos de espalhamento correspondentes aos picos Brillouin, como função de  $\omega \equiv \omega_0 - \omega_s$  e  $\vec{k} \equiv \vec{k}_0 - \vec{k}_s$  :  
 (a) EMISSÃO de som (pico centrado em  $\omega = +v_s \kappa$ ) ;  
 (b) ABSORÇÃO de som (pico centrado em  $\omega = -v_s \kappa$ ).

A meia-largura a meia intensidade (HWHM) dos picos Brillouin vale  $\Gamma_s \kappa^2$  e dá o tempo médio de vida dos fonons acústicos (classicamente: constante de tempo para decaimento das flutuações de densidade/pressão), através da relação

$$\tau = (\Gamma_s \kappa^2)^{-1} \quad [11].$$

Finalmente, é interessante tecer alguns comentários acerca das intensidades integradas. Como

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{a}{(\omega - \omega_0)^2 + a^2} = 1$$

e definindo

$$I_{\alpha} \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega S_{\alpha}^{eq}(\vec{k}, \omega) \quad , \quad \alpha = R, +B, -B,$$

teremos

$$I_R = \frac{\gamma-1}{\gamma} S_0 \quad e \quad I_{-B}^{eq} = \frac{1}{2\gamma} S_0 = I_{+B}^{eq} .$$

Se definirmos a quantidade

$$\epsilon_B \equiv \frac{I_{-B} - I_{+B}}{I_{-B} + I_{+B}} \quad [12],$$

essa, no equilíbrio, valerá  $\epsilon_B^{eq} = 0$ . Isso, em princípio, significa que as linhas Brillouin são simétricas, ou seja, sob condições de equilíbrio termodinâmico as probabilidades de emissão ou de absorção de fonons acústicos são iguais. Deve-se ter cautela com esta afirmativa, pois as probabilidades efetivas envolvem os conhecidos fatores de Boltzmann<sup>29</sup>. Mas, diferentemente do caso Raman<sup>27</sup> (ver figura I-1), esse efeito é desprezível no espalhamento Brillouin, pois  $\hbar\omega_B$  é pequeno, i.e., à temperatura ambiente

$$(\epsilon_B)_{\text{Boltzmann}} = \frac{e^{-\hbar\omega_B/k_B T} - e^{+\hbar\omega_B/k_B T}}{e^{-\hbar\omega_B/k_B T} + e^{+\hbar\omega_B/k_B T}} \approx 1 \times 10^{-3} .$$

Em particular as medidas que descreveremos nesse trabalho se concentram na frequência  $\nu \approx 100$  MHz com correspondente energia  $\lambda^{-1} \approx 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , e aí a assimetria devida ao fator de Boltzmann seria  $\sim 10^{-5}$ , o que é totalmente desprezível em relação ao que iremos medir (na sub-seção III.3.2 apresentaremos estimativas para a assimetria nos picos Brillouin devida aos efeitos que pretendemos estudar).

Encerramos a discussão desse item, relembrando a razão entre as intensidades integradas do pico Rayleigh e dos picos Brillouin, no equilíbrio, conhecida como relação de Landau-Placzec:

$$\frac{I_R^{\text{eq}}}{I_{-B}^{\text{eq}} + I_{+B}^{\text{eq}}} = \frac{\frac{\gamma - 1}{\gamma} S_0}{\left(\frac{1}{2\gamma} + \frac{1}{2\gamma}\right) S_0} = \gamma - 1 \quad [13].$$

Esta relação nos será útil nas análises que faremos no fim da seção II.5 .

### II.3 Sistemas fora do equilíbrio termodinâmico

Fluidos fora do equilíbrio térmico são de particular interesse para a Mecânica Estatística, pois eles exibem flutuações que se correlacionam, a um dado instante do tempo, sobre distâncias muito maiores que as correspondentes a fluidos no equilíbrio.

A teoria do espalhamento Brillouin em um fluido submetido a um gradiente de temperatura  $\vec{\nabla}T$  uniforme foi iniciada independentemente pelos pesquisadores Itamar Procaccia et al.<sup>9</sup> e Theodore R. Kirkpatrick et al.<sup>10</sup> em 1979, desencadeando uma série de publicações<sup>11-19</sup> a partir de princípios básicos distintos: p.ex., temos (i) Procaccia, Ronis & Oppenheim<sup>9,12</sup> usando teoria de resposta não-linear, (ii) Kirkpatrick, Cohen & Dorfman<sup>10,11,18</sup> usando teoria cinética para gases densos e equação de Liouville para um fluido arbitrário, e (iii) outros<sup>13-17,19</sup>, tal como Tremblay, Siggia & Arai<sup>15</sup>, usando hidrodinâmica generalizada (formalismo de Langevin).

Os resultados obtidos pelos vários grupos de pesquisa são, sob alguns aspectos, conflitantes. Podemos generalizar o fator de estrutura dinâmico, que é o que se consegue medir em experimentos de espalhamento de luz, válido quando o fluido está exposto a um pequeno fluxo de calor estacionário de tal modo que ele possa ser considerado num estado estacionário fora do equilíbrio (NESS), através de

$$\frac{S^{ne}(\vec{k}, \omega)}{S_0} = S_R^{eq}(\vec{k}, \omega) + \sum_{\sigma=\pm 1} S_{\sigma B}^{ne}(\vec{k}, \omega),$$

ou seja, fora do equilíbrio até primeira ordem no  $\vec{v}_T$ , a linha Rayleigh não se altera em relação a seu valor de equilíbrio.

Entretanto, as linhas Brillouin se desviam de seus valores de equilíbrio; os resultados dessas modificações previstas pelas várias teorias podem ser condensados na expressão

$$S_{\sigma B}^{ne}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi\gamma} [1 - \sigma \epsilon_{\sigma}(\vec{k}, \omega)] \frac{\Gamma_S \kappa^2}{(\omega - \sigma v_S \kappa)^2 + (\Gamma_S \kappa^2)^2} \quad [14],$$

onde  $\sigma$  é um índice que pode valer  $\pm 1$ .

A função  $\epsilon_{\sigma}(\vec{k}, \omega)$  é objeto de debate na literatura<sup>9-19</sup>; p.ex., Kirkpatrick e colaboradores<sup>10,11,18</sup> usando equação de Liouville para um fluido de densidade arbitrária, nos fornecem

$$\epsilon_{\sigma}(\vec{k}, \omega) = \left[ 1 - \frac{(\omega - \sigma v_S \kappa)^2 - (\Gamma_S \kappa^2)^2}{(\omega - \sigma v_S \kappa)^2 + (\Gamma_S \kappa^2)^2} \right] \frac{v_S}{2 \Gamma_S T} \frac{\hat{k} \cdot \vec{v}_T}{\kappa^2}.$$

Os parâmetros termo e hidrodinâmicos que aparecem nestas expressões são calculados no centro do volume de espalhamento, onde a temperatura é  $T$ .

Como antes, é interessante integrar os picos Brillouin. Agora usamos o fato que

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left[ \frac{a}{(\omega - \omega_0)^2 + a^2} \right] \left[ 1 - \frac{(\omega - \omega_0)^2 - a^2}{(\omega - \omega_0)^2 + a^2} \right] = 1,$$

levando às intensidades integradas

$$I_{\sigma B}^{ne} = \frac{S_0}{2\gamma} \left[ 1 - \sigma \frac{v_s}{2\Gamma_s T} \frac{\hat{k} \cdot \vec{\nabla} T}{\kappa^2} \right] \quad [15].$$

O interessante é que esse é um resultado geral de todas as teorias, independente da forma de  $\epsilon_\sigma(\vec{k}, \omega)$ . Vemos assim que as intensidades Brillouin integradas, diferentemente do que ocorre no equilíbrio térmico, são assimétricas. Isso ocorre porque aparece um acoplamento entre os modos hidrodinâmicos (fonons acústicos) e o modo difusivo (fluxo de calor estabelecido pelo gradiente térmico).

Essa assimetria pode ser melhor expressa pela quantidade  $\epsilon_B$ , que na situação de não-equilíbrio (ver expressões [12] e [15]) vale

$$\epsilon_B = \frac{v_s}{2\Gamma_s T} \frac{\hat{k} \cdot \vec{\nabla} T}{\kappa^2} \quad [16].$$

Portanto essas teorias, que são essencialmente teorias perturbativas em torno de um estado estacionário NESS, cujos resultados estão corretos até primeira ordem no gradiente de temperatura, prevêem que o fator de estrutura dinâmico difere do resultado no equilíbrio [7] de tal modo que as linhas Brillouin integradas apresentam uma assimetria proporcional ao gradiente

térmico, e que é devida aos efeitos de acoplamento de modos. Como a assimetria tem também uma dependência em  $\kappa^{-2}$ , esse é um efeito de longo-alcance. Para ser visível, o efeito implica na escolha de pequenos valores do vetor de propagação, i.e., grandes valores do comprimento de onda dos fonons acústicos.

A forma de linha Brillouin (confira equação [14]) consiste de uma parte lorentziana e outra não lorentziana. Esta última pode ser reescrita como uma derivada de uma lorentziana em relação à frequência  $\omega$  e isso implica num estreitamento de linha. A ordem de grandeza das alterações nas formas de linha não é suficiente para permitir resolução experimental quando se utilizam os equipamentos adequados à espectroscopia Brillouin.

Por outro lado, as alterações nas linhas integradas são mensuráveis (ver sub-seções III.3.1 e III.3.2; em particular ver também tabela III-2). A linha correspondente a absorção de fonons  $I_{-B}^{no}$  é proporcional a  $(1 + \epsilon_B)$ , enquanto a linha de emissão  $I_{+B}^{no}$  é proporcional a  $(1 - \epsilon_B)$ . Assim, se por exemplo escolhermos a geometria de espalhamento tal que  $\vec{k}$  esteja ao longo de  $\vec{v}_T$  ( $\hat{k} \cdot \vec{v}_T > 0$ ), ou seja, anti-paralelo ao fluxo de calor  $\vec{Q}$  associado a este gradiente, haverá mais fonons acústicos de vetor de onda  $-\vec{k}$  absorvidos do que fonons de vetor de onda  $+\vec{k}$  emitidos (ver figura II-4).

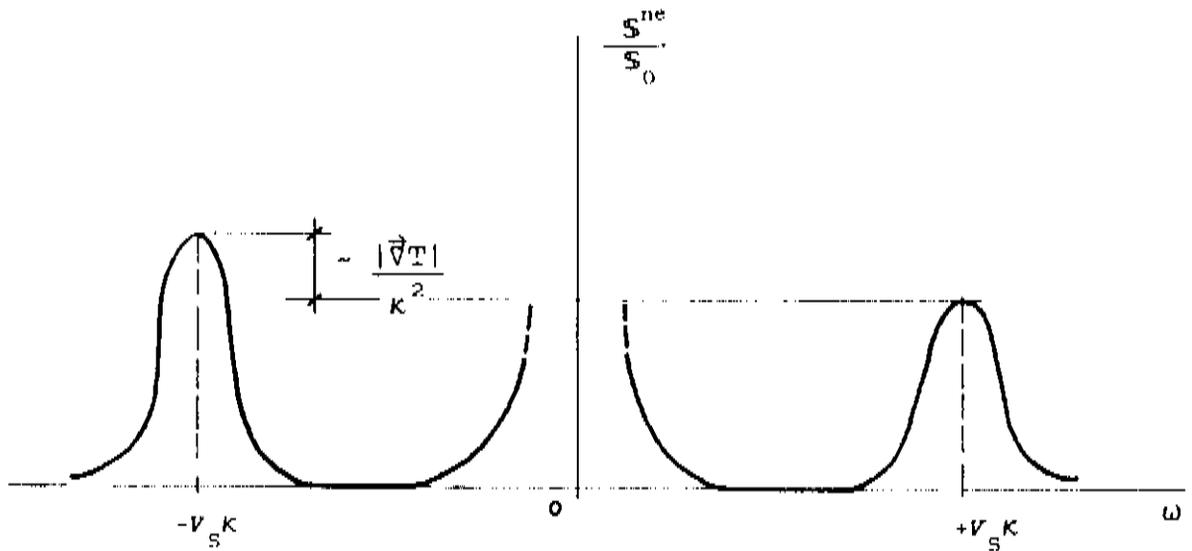


Fig. II-4 Fator de estrutura dinâmico na presença de um pequeno fluxo de calor.

Qualitativamente, o efeito ocorre porque o fluxo térmico tende a favorecer os fonons que se propagam na direção do fluxo de calor. No caso  $\hat{k} \cdot \vec{\nabla} T > 0$ , o processo de absorção é favorecido, ou seja, há um aumento na quantidade de fonons absorvidos às expensas do decréscimo da quantidade de fonons emitidos.

## II.4 Descrição qualitativa

Podemos estabelecer uma descrição simples do processo de acoplamento do fluxo de calor aos fonons acústicos, o qual gera a assimetria Brillouin predita. É possível também fazer uma previsão quantitativa do efeito, que se aproxima bastante do resultado teórico.

Para tanto, consideremos a situação esboçada na figura II-5. O gradiente de temperatura  $\vec{\nabla}T$  é suposto vertical, e a geometria de espalhamento foi escolhida de tal forma que o fonon espalhado é detetado com variação do vetor de propagação  $\vec{k} \equiv \vec{k}_0 - \vec{k}_s$  tendo projeção positiva ao longo do gradiente.

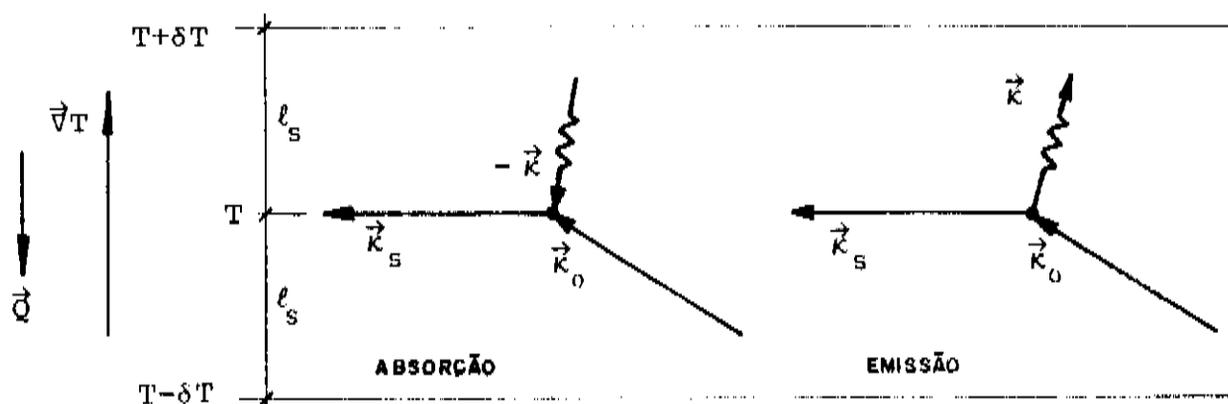


Fig. II-5 Processos de espalhamento, numa seção de fluido de dimensão vertical  $2 l_s$ , no caso  $\hat{k} \cdot \vec{\nabla}T > 0$ .

Conforme vimos na seção II.2, no equilíbrio termodinâmico, a quantidade de fonons acústicos gerados (emitidos ou absorvidos) é proporcional ao fator de estrutura estático  $S_0$ , que por sua vez é proporcional à temperatura absoluta  $T$  (ver

expressão [10]). Assim, na situação fora do equilíbrio térmico, haverá um excesso de ondas de som vindas das regiões mais quentes para as mais frias. Na figura II-5, o processo de absorção  $-\vec{k}$  é que está paralelo ao fluxo de calor  $\vec{Q}$  ( $//-\vec{\nabla}T$ ), sendo então favorecido às expensas do processo de emissão  $+\vec{k}$ .

Podemos estimar o efeito, a menos de considerações geométricas relativas ao tamanho finito do volume de espalhamento, onde a temperatura é  $T$ , considerando planos horizontais de temperaturas  $T \pm \delta T$  a uma distância  $\pm \ell_s$  da região onde se processa a interação entre os fons incidentes e os fonons acústicos. É óbvio que

$$|\vec{\nabla}T| = \frac{\delta T}{\ell_s} .$$

Desse modo, os fonons originados nos planos  $T + \delta T$  e  $T$ , dirigindo-se para baixo, i.e., na direção  $-\hat{k}$ , contribuem para o processo de absorção, sendo essa contribuição proporcional a

$$n_{-B}^{\text{nc}} \propto (2T + \delta T) ;$$

por outro lado, os fonons originados nos planos de temperaturas  $T$  e  $T - \delta T$ , dirigindo-se pra cima, ao longo de  $\vec{k}$ , contribuem para o processo de emissão, donde

$$n_{+B}^{\text{nc}} \propto (2T - \delta T) .$$

Assim, considerando que os fatores de proporcionalidade são aproximadamente os mesmos para que possamos fazer uma

estimativa quantitativa, a assimetria Brillouin definida em [12] resultaria em

$$\epsilon_B \approx \frac{(2T + \delta T) - (2T - \delta T)}{(2T + \delta T) + (2T - \delta T)} = \frac{\delta T}{2T} .$$

Para completar a conta, resta apenas considerar que o comprimento  $\ell_s$ , para o qual os fonons oriundos de regiões de temperaturas diferentes contribuem para  $\epsilon_B$ , corresponde a um livre caminho médio do modo acústico, ou seja, a distância máxima do plano (central) de temperatura T a considerar é aquela em que um fonon sobreviveria até atingir o volume de espalhamento.

Como o tempo médio de vida  $\tau$  é dado por [11] e a velocidade de propagação do fonon é  $v_s$ , teremos

$$\ell_s = v_s \tau = \frac{v_s}{\Gamma_s \kappa^2} \quad [17].$$

Finalmente, 
$$\delta T = \ell_s |\vec{\nabla} T| = \frac{v_s}{\Gamma_s} \frac{|\vec{\nabla} T|}{\kappa^2} , \text{ e daí}$$

$$\epsilon_B \approx \frac{v_s}{2 \Gamma_s T} \frac{|\vec{\nabla} T|}{\kappa^2} \quad [18].$$

Esta estimativa concorda surpreendentemente com o resultado teórico [16]. Notemos, finalmente, que no equilíbrio térmico  $\delta T = 0$  e daí  $\epsilon_B^{eq} = 0$  como esperado.

## II.5 Limites de validade da teoria

Para discutir criticamente os resultados experimentais de Beysens et al.<sup>7</sup> e de Kieft et al.<sup>8</sup> devemos acrescentar que, no desenvolvimento das teorias lineares citadas, aparecem algumas restrições importantes. Essas restrições, quando não obedecidas, implicam em (i) não validade da teoria linear até primeira ordem no gradiente de temperatura, ou seja, correções<sup>20,22</sup> de ordens superiores deveriam ser incorporadas ao parâmetro  $\epsilon_B$  (expressão [16]) para descrever corretamente o efeito, e também (ii) no aparecimento de efeitos de contorno<sup>11,21,22</sup> devido ao tamanho finito da célula de espalhamento, o que nesse caso levaria a correções em  $\epsilon_B$  devido a reflexões e/ou absorções dos fonons nas superfícies da célula.

As condições gerais de validade da teoria linear podem ser resumidas nas seguintes expressões

$$\kappa L \gg 1 \quad (1)$$

$$l_s \ll L \quad (2)$$

$$L \ll L_V \quad (3) \quad [19].$$

$$l_s \ll L_V \quad (4)$$

$$l_s \ll \Delta Z \quad (5)$$

As duas primeiras relações são também condições para que se possa observar o espectro Brillouin no equilíbrio termodinâmico<sup>27</sup>, o conhecido resultado  $S^{eq}(\vec{k}, \omega)$  ([7]), obtido pela primeira vez por Landau & Placzek. Basicamente a condição [19.1] expressa que o comprimento de onda  $\lambda \sim \kappa^{-1}$  do fonon acús-

tico deve ser muito menor que o comprimento característico  $L$  do volume de espalhamento ( $v \sim L^3$ ), garantindo que há muitos períodos espaciais da onda de som na região sendo investigada. Já a condição [19.2] é muito mais restritiva que a primeira e está associada à possibilidade ou não de resolução experimental da forma de linha, devido ao tamanho finito do volume de espalhamento. Usando [17], essa condição assume a forma

$$\delta\omega_B \ll \Gamma_S \kappa^2 ,$$

pois  $\delta\omega_B = v_S \delta\kappa \approx v_S L^{-1}$ , onde  $\delta\kappa \approx L^{-1}$  é a incerteza no vetor de onda coletado devido ao tamanho do volume de espalhamento.

Na forma acima, fica claro que a incerteza  $\delta\omega_B = v_S \delta\kappa$  na localização dos picos Brillouin deve ser muito menor que a largura natural da linha (HWHM). Mesmo as teorias (ver p.ex. a referência #15) prevêem que experimentalmente nunca se mede exatamente o fator de estrutura dinâmico  $S(\vec{\kappa}, \omega)$  para cada valor da frequência  $\omega$ ; na verdade o que se mede é uma integral de  $S(\vec{\kappa}, \omega)$  sobre uma largura de banda  $\delta\kappa$  proporcional ao inverso da dimensão característica do volume de espalhamento. Mostra-se, então, que o efeito global desta integração é somar formas de linha elementares (no nosso caso, de forma lorentziana) cujos máximos se encontrem dentro do intervalo de frequência  $\delta\omega = v_S \delta\kappa$ . Quando este intervalo é maior que a largura natural, a forma de linha não pode ser resolvida experimentalmente.

Já as condições [19.3] e [19.4] são pertinentes apenas à situação fora do equilíbrio.  $L_V$  é um comprimento carac-

terístico da extensão da variação de temperatura produzida pelo gradiente térmico, e é definido por

$$L_V = \frac{T}{|\vec{\nabla}T|} \quad [20],$$

onde  $T$  é a temperatura no centro do volume de espalhamento.

A condição [19.3] é muito importante, pois é o pilar de sustentação da teoria linear, expressando o fato que o gradiente de temperatura não é grande. Esta condição pode ser reescrita como

$$\Delta T_L = L |\vec{\nabla}T| \ll T \quad ,$$

i.e., se a condição for satisfeita fica garantido que o espalhamento se processa numa região onde a temperatura é aproximadamente uniforme. Em geral, as teorias perturbativas citadas<sup>9-19</sup> usam o parâmetro

$$\zeta = \frac{\Delta T_L}{T} = \frac{L}{L_V} = L |\vec{\nabla} \ln T| \quad [21],$$

para as expansões necessárias, retendo termos até primeira ordem nesse parâmetro ( $O(\zeta)$ ). A conclusão é que, quando a condição não é satisfeita, devemos levar em conta efeitos não lineares<sup>20,22</sup> sobre a assimetria Brillouin, cuja contribuição principal deve vir dos termos da  $O(\zeta^2)$ .

A condição [19.4] fisicamente significa que o fonon acústico morre antes de sondar regiões com temperaturas diferentes. Entretanto, se usarmos as definições [17] do livre caminho médio do fonon  $l_s$  e [20] do comprimento característico  $L_V$ , ela assume a forma

$$\frac{v_s}{\Gamma_s T} \frac{|\vec{\nabla}T|}{\kappa^2} \approx \epsilon_B \ll 1 ,$$

e isso é um resultado esperado pois em qualquer teoria linear só se pode discutir consistentemente correções nas grandezas físicas (no caso, nas intensidades Brillouin), quando estas são pequenas em comparação aos valores de equilíbrio (ou "não-perturbados").

Finalmente, sabendo que  $\Delta Z$  é a distância entre as paredes da célula de espalhamento ao longo da direção do gradiente (arbitrariamente escolhida como direção  $z$ ), a relação [19.5] expressa a condição necessária para se desprezar os efeitos de contorno<sup>11,21,22</sup> associados ao tamanho finito da célula de espalhamento. Fisicamente ela garante que um fonon morre antes de refletir nas paredes da célula; se isso não ocorresse dever-se-ia levar em conta os efeitos de reflexões e/ou absorções nos contornos da célula, e seus efeitos sobre as propriedades hidro e termodinâmicas (coeficientes de transporte) que afetam o espalhamento de luz.

Conforme já adiantamos no capítulo I, já existem resultados experimentais para um fluido, a água<sup>7,8</sup>. É possível agora comentar esses resultados, à luz da discussão das condições [19]. Com relação às condições  $\kappa L \gg 1$  [19.1] e  $L \ll L_V$  [19.3] não há problemas pois os valores típicos de Beysens et al. e de Kieffe et al. são  $\kappa \approx 2000 \text{ cm}^{-1}$  e  $L \sim 10^{-1} \text{ cm}$  (basicamente devido ao tamanho finito do feixe do laser de argônio utilizado), enquanto  $|\vec{\nabla}T| \approx 50 \text{ K cm}^{-1}$  e  $T \approx 300 \text{ K}$ , o que corresponde a  $L_V \approx 6 \text{ cm}$ .

Para discutir as outras condições é necessário obter os valores típicos de  $l_s$ ; como estes dependem fortemente

do valor do vetor de onda transferido no espalhamento, os resultados dos dois trabalhos citados são apresentados na tabela II-1.

Condição:	[19.2]	[19.4]	[19.5]
Dados:	$\ell_s/L$	$\ell_s/L_V$	$\ell_s/\Delta Z$
Beysens <sup>7</sup>	~ 30 - 60	~ 0.5 - 1.0	~ 3 - 6
Kiefte <sup>8</sup>	~ 2 - 30	~ 0.03 - 0.45	~ 0.2 - 3

Tab. II-1 Condições [19] nos experimentos envolvendo água.

Portanto, os dados de Beysens não são adequados ao teste da teoria linear simples; seus resultados não contemplam as principais condições de validade da teoria. O fato que a condição [19.4], em particular, não é satisfeita ( $\ell_s - L_V$ ) significa que os efeitos não-lineares são importantes e precisam ser levados em conta; já há, nesse contexto, uma teoria desenvolvida<sup>20</sup> e que inclui outros efeitos de acoplamento de modos.

Além disso, a condição [19.5] também não é satisfeita ( $\ell_s > \Delta Z$ ), ou seja, os efeitos de célula finita seriam extremamente importantes nesses dados, o que poderia estar afetando fortemente a assimetria Brillouin medida<sup>11,21</sup>. Uma teoria mais completa que leve em consideração simultaneamente efeitos não-lineares e também de contorno é fundamentalmente desejável, já havendo, inclusive, progresso nesse campo<sup>22</sup>. R. Schmitz & E. G. D. Cohen<sup>22</sup>, entretanto, concluem que os dados de Beysens, além de esparsos, não são ainda adequados ao teste de uma teoria com tal complexidade.

Com relação aos dados de Kiefté, houve certamente uma melhora naquelas condições, na direção de validade da teoria linear; porém, uma boa parcela dos seus resultados, na faixa  $\kappa \approx 3000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , correspondem a  $\ell_s/L_V \approx 0.3$  e  $\ell_s/\Delta Z \approx 2.0$ , onde se aplicariam as teorias mais complexas. Como o parâmetro  $\ell_s/L_V$  é cerca de uma ordem de magnitude menor que  $\ell_s/\Delta Z$ , isso sugere que esses dados seriam mais apropriados ao estudo de efeitos de contorno. A conclusão dos teóricos<sup>22</sup>, no entanto, é que não se pode decidir ainda qual das teorias é mais apropriada para descrever os desvios de  $\epsilon_B$  em relação ao valor predito pelas teorias lineares simples a partir dos presentes experimentos, considerados insuficientes.

Como teste final desses dados experimentais, podemos comparar o valor do coeficiente de atenuação do som  $\Gamma_S^{\text{exp}}$  com o resultado esperado, obtido a partir de resultados experimentais independentes<sup>30</sup> e da teoria molecular<sup>31</sup>:

$$\Gamma_S^{\text{água}} \approx 1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad @ \quad T = 310 \text{ K.}$$

Os dados citados<sup>7,8</sup>, em torno desta temperatura, fornecem

$$\left( \Gamma_S^{\text{água}} \right)_{\text{Beysens}} \approx (3.7 \pm 40\%) \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}, \text{ e}$$

$$\left( \Gamma_S^{\text{água}} \right)_{\text{Kiefté}} \approx (2.4 \pm 30\%) \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

Conclui-se que as assimetrias medidas por Beysens e por Kiefté são cerca de três e duas vezes, respectivamente,

menores que o predito pela teoria linear, além de apresentarem incertezas elevadas na sua determinação. A conclusão óbvia é que se torna importante estudar outros fluidos sob condições um pouco menos restritivas que as relativas aos experimentos de Beysens e de Kieft et al.; é isso que nos propomos a fazer neste trabalho. Nosso objetivo geral é obter resultados mais precisos, sob condições menos adversas. Pretendemos nos ater aos limites da teoria linear simples<sup>9-19</sup>.

A nossa escolha de fluidos para teste não coincidirá com a de Beysens/Kieft. A escolha da água, por estes grupos, tem importância devido ao particular interesse que sempre se teve sobre esse líquido, por causa do incomum comportamento exibido por suas propriedades físicas<sup>32</sup>. A despeito de suas características serem apropriadas ao estudo das alterações nas linhas Brillouin (e.g.,  $\Gamma_s$  pequeno e  $v_s$  grande), existem algumas severas restrições experimentais que devem ser consideradas:

- (i) é impossível obter amostras puras de água;
- (ii) a contaminação da água por partículas de pó é inevitável;
- (iii) água tem uma seção de choque para espalhamento Brillouin pequena, comparada com as seções de choque de outros líquidos.

Os próprios autores<sup>7,8</sup> relatam estes inconvenientes, citando que as amostras eram submetidas a um extenuante ciclo de filtragem ( $\phi \sim 0.1 \mu\text{m}$ ) e decantação, que poderia durar até um mês. Ademais, os experimentos eram freqüentemente interrompidos por causa do forte espalhamento elástico gerado por partículas de poeira. Na figura II-6a apresentamos um espectro típico de

Beysens. A relação sinal/ruído (RSR) é  $\sim 3$ , e isso é inerente a espectros da água, devido à sua baixa seção de choque.

Outro detalhe importante é a imensa quantidade de luz espalhada elasticamente (com frequência  $\nu_s \approx \nu_0$ ), que se superpõe ao pico Rayleigh. Isto é particularmente indesejável, em se tratando da água que possui<sup>32</sup>  $c_p \approx c_v$  e portanto esperar-se-ia, conforme predito na relação de Landau-Placzek (ver [13] e [8]), que  $I_R^{ne} \equiv I_R^{eq} \rightarrow 0$ . Porém, os resultados obtidos indicam que

$$(I_R^{ne} / I_B^{ne})_{\text{Beysens}} \approx 2 \times 10^3.$$

Essa enorme presença de luz elástica, muito além do que poderia ser atribuído a espalhamento Rayleigh, é certamente causada por partículas de pó que espalham fortemente na frequência do laser, principalmente nos pequenos ângulos de espalhamento  $\theta$ . Os pequenos valores de  $\theta$  são os ideais para a execução das medidas sob gradiente térmico (ver expressões [6] e [16]). É possível que haja também alguma contribuição à forte linha elástica aludida, vinda de imperfeições nas janelas óticas das células de espalhamento utilizadas.

Aparentemente nenhuma rotina de tratamento e/ou ajuste de dados foi utilizada, e isso seria desejável em experimentos inerentemente difíceis como esses (ver seção III.4).

Outro detalhe relacionado às observações acima e, em particular, com a condição [19.2] (ver tabela II-1) é que, nas circunstâncias que cercaram aqueles experimentos, seria impossível a resolução experimental da forma das linhas Brillouin. Beysens,

p.ex., explicitamente afirma que a assimetria  $\epsilon_B$  foi quantificada integrando as linhas após ter subtraído a linha base. Isso, a nosso ver, pode ter levado a resultados espúrios devido à forte influência dos desvios da "asa" da linha elástica sobre as linhas Brillouin. A possibilidade desses resultados estarem viciados não é descartável.

Kiefert et al., em seu artigo, afirma também terem sido tentados outros líquidos diferentes da água, mas teria sido impossível passar o feixe do laser através da célula sob condições comparáveis à da água. O motivo estaria no fato do feixe se encurvar ao atravessar um meio não-homogêneo, caracterizado por um índice de refração variável com a posição devido ao gradiente de temperatura aplicado na direção vertical. Esse efeito, como é bem conhecido<sup>33,34</sup>, depende da variação do índice de refração com a temperatura,  $(\partial n/\partial T)_p$ , que no caso da água é quase uma ordem de grandeza mais baixa que vários dos líquidos orgânicos conhecidos (ver a propósito o apêndice B, onde discutimos a influência de  $(\partial n/\partial T)_p$  sobre o espectro Brillouin). Nosso trabalho experimental demonstra, entre outras coisas, que é na verdade possível fazer as medidas propostas utilizando outros líquidos.

Finalmente, para encerrar essa importante discussão, relembremos que as várias teorias<sup>9-19</sup> tomam como pressuposto básico que o fluido a ser estudado é do tipo simples e certamente a água não constitui um exemplo dessa categoria, tendo inclusive um caráter fortemente polar cujos efeitos sobre a assimetria  $\epsilon_B$  são desconhecidos, tanto teórica quanto experimentalmente.

Na figura II-6b encontra-se o gráfico experimental  $\epsilon_B \times (\kappa^{-2} \hat{k} \cdot \vec{\nabla}T)$  ; notar a diferença entre a reta experimental (linha sólida) e o resultado esperado (linha tracejada):

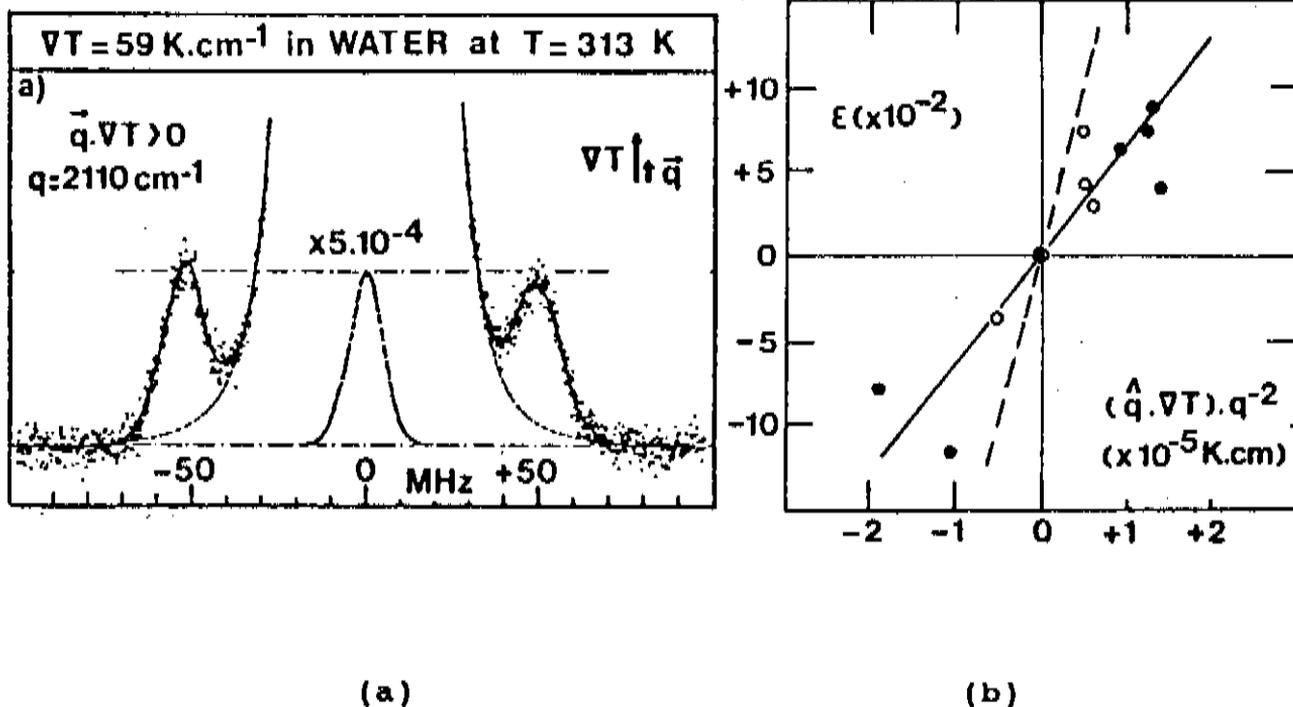


Fig. II-6 (a) Espectro Brillouin da água sob gradiente térmico; e (b) Assimetrias medidas, segundo Beysens et al.<sup>7</sup> .

### III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### III.1 Aparato experimental

##### III.1.1 Instrumentação disponível

Medidas Brillouin, ou seja, espalhamento de luz na faixa  $|\nu_s - \nu_0|$  entre  $0.001$  e  $1 \text{ cm}^{-1}$ , característica de fonons acústicos, são geralmente efetuadas utilizando-se um interferômetro Fabry-Perot. A construção desse tipo de interferômetro é bastante simples, sendo constituído de duas placas refletoras de alta refletividade  $R$  ( $\rightarrow 100\%$ , dependendo da aplicação); essas placas podem ser côncavas ou planas, e o conjunto é conhecido na literatura como *etalon*<sup>27</sup>. Na figura III-1 estão indicados os esquemas usuais da instrumentação Fabry-Perot.

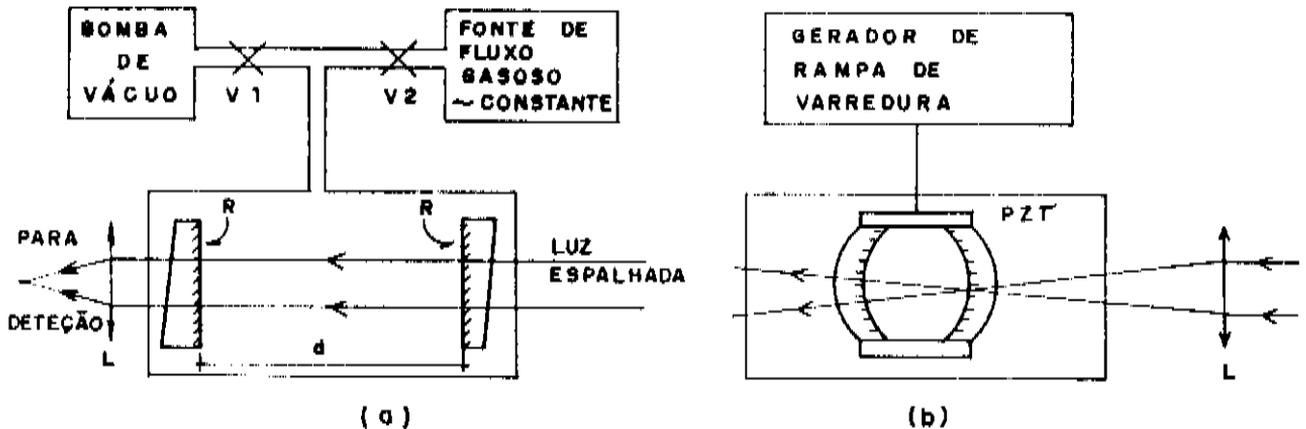


Fig. III-1 Aparato Brillouin: (a) Fabry-Perot plano com varredura a pressão gasosa; (b) Fabry-Perot esférico com varredura piezoelétrica.

A descrição<sup>27</sup> da performance de um interferômetro

Fabry-Perot plano é feita através de três parâmetros:

- (i) a banda de passagem (*Free Spectral Range*) FSR, que é igual a faixa de frequência ou energia investigada pelo interferômetro, sendo dada por

$$\text{FSR} = \frac{c}{2nd} \quad (\text{frequência}) \quad [22],$$

ou 
$$\text{FSR} = \frac{1}{2nd} \quad (\text{energia})$$

onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $n$  é o índice de refração do meio entre as placas refletoras e  $d$  a distância entre elas;

- (ii) o fator de resolução (*finesse*)  $\mathfrak{F}$  dado por

$$\mathfrak{F} = \frac{\pi R^{1/2}}{1 - R} \quad [23],$$

onde  $R$  é a refletividade de cada placa do *etalon*. A *finesse* determina o limite "geométrico" de resolução  $\Delta\nu$  do interferômetro, igual a

$$\Delta\nu = \frac{\text{FSR}}{\mathfrak{F}} \quad [24];$$

- (iii) e o fator de transmissão (contraste)  $C$ , onde

$$C = \frac{4R}{(1-R)^2} \quad [25],$$

que limita a relação entre o máximo da intensidade de passagem pelo interferômetro e o nível mínimo (*background* BKG) introduzido pelo instrumento.

O contraste pode ser sempre ampliado, se fizermos o feixe de luz retornar múltiplas vezes através do interferômetro, resultando num contraste efetivo  $C_{ef} = C^N$ , onde  $N$  é o número de passagens<sup>35</sup>.

A varredura desses interferômetros é conseguida variando-se linearmente a distância  $d$  entre as placas do etalon, de modo a variar a frequência correspondente à interferência construtiva que ocorre a cada valor daquela distância. O esquema usual para Fabry-Perot's planos consiste em um sistema de varredura baseado na variação de pressão<sup>36</sup> no interior da câmara do etalon, através da injeção de um gás de alto índice de refração (e.g., freon, nitrogênio seco, etc.) a uma taxa constante, de modo a produzir uma varredura de frequência linear. Para os etalons esféricos, é comum fazer-se a varredura via elementos cerâmicos piezoelétricos<sup>37,38</sup> (PZT's).

Os etalons Fabry-Perot esféricos encontram-se disponíveis comercialmente (p.ex., Coherent Optics, Spectra Physics, Tropel, etc.), com excelente resolução, mas têm limitação na faixa de energia útil ( $\leq 0.2 \text{ cm}^{-1}$ ) devido à impossibilidade de se implementarem distâncias pequenas entre duas placas esféricas. Para espectros que sejam mais abrangentes, é melhor utilizar Fabry-Perot's planos.

A varredura corretamente adequada a um tratamento multicanal é obviamente a base de PZT's. Nesse caso, já existem disponíveis no mercado sistemas de varredura a piezoelétricos (os conhecidos *PZT Stack Assembly*), mas que, em geral, têm se mostrado insatisfatórios. Um *PZT Stack Assembly* consiste de três pastilhas

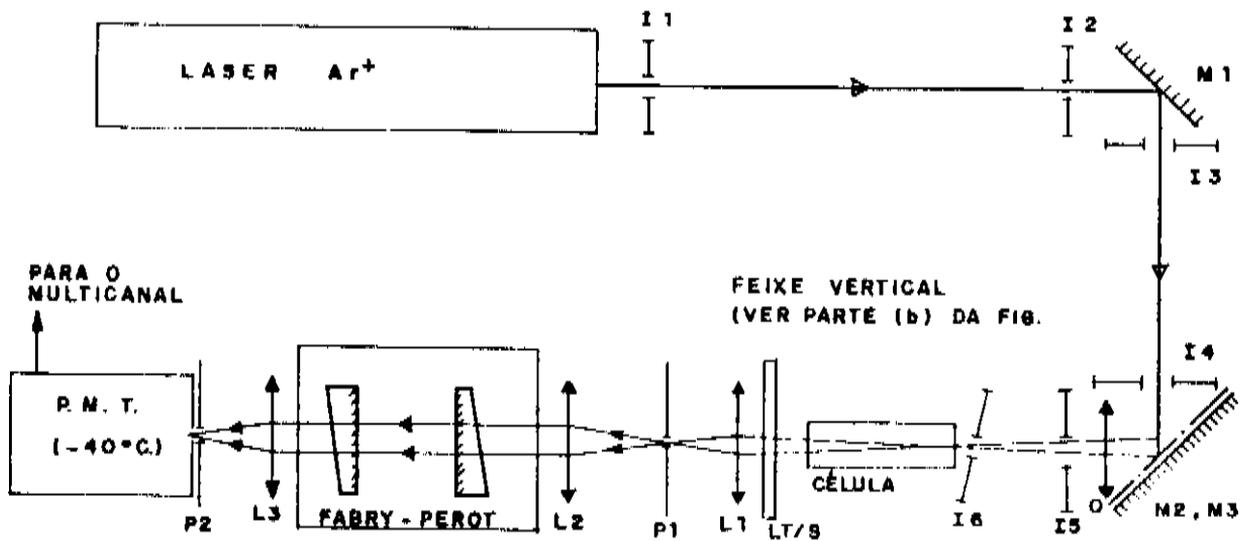
compostas de elementos PZT, dispostos numa circunferência a  $120^\circ$  um do outro. A dificuldade de se obterem três elementos PZT perfeitamente casados, sem problemas de histerese, é óbvia, e isso se traduz na perda de paralelismo dos refletores planos durante um processo típico de medidas Brillouin, que em geral envolve muitas varreduras. Esse inconveniente é fatal para o espectro acumulado, resultante da adição dos vários espectros individuais obtidos em cada uma das varreduras; esse procedimento de acumulação de espectros é conhecido como "técnica multicanal" e é largamente empregado pelos espectroscopistas visando melhorar a relação sinal/ruído do espectro acumulado.

Os sistemas comerciais de estabilização são, em geral, incompletos. A Burleigh, p.ex., comercializa um *Data Acquisition System* que compensa variações térmicas nos suportes da cavidade ressonante (*thermal drift compensation*), mas isso ainda é insuficiente. Sistemas de maior eficiência, devem ser desenvolvidos localmente, a nível de cada laboratório (*home-built spectrometers*). Vários trabalhos têm sido relatados nessa área<sup>39-42</sup>.

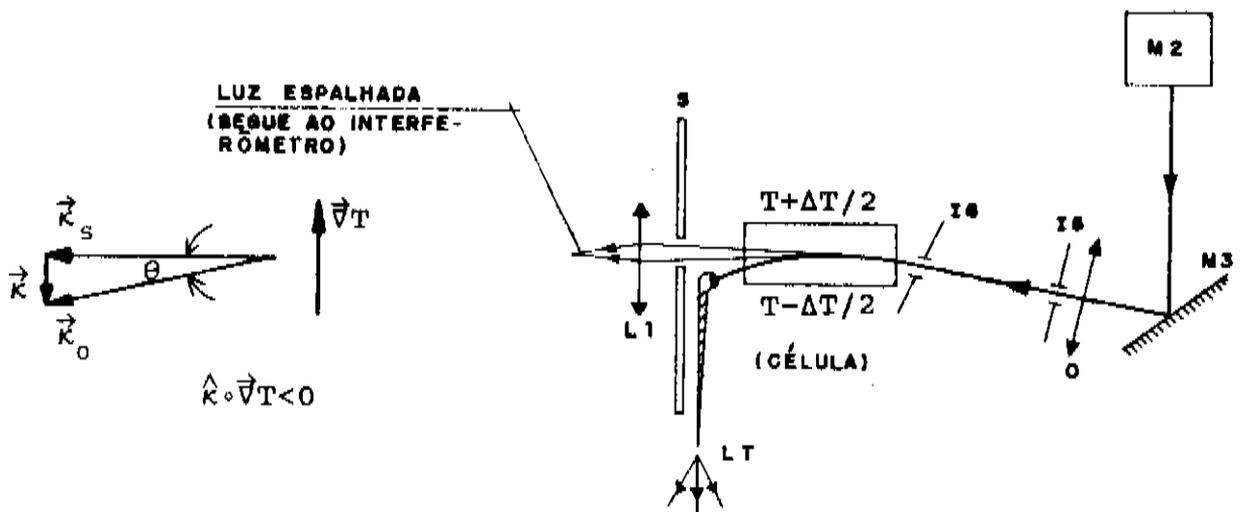
No nosso trabalho experimental, efetivamente construímos um interferômetro Fabry-Perot plano adequado às medidas pretendidas; esse sistema será descrito na seção III.2 .

### III.1.2 Montagem experimental

O interferômetro Fabry-Perot e a geometria usada nos nossos experimentos são indicados esquematicamente na figura III-2:



(a) Vista de topo



(b) Vista de perfil

Fig. III-2 Esquema da montagem experimental:  $I_1$ - $I_6$  íris,  $L_1$ - $L_3$  lentes,  $P_1$ - $P_2$  pinholes  $\phi \sim 50 \mu\text{m}$ ,  $M_1$ - $M_3$  espelhos, O objetiva, LT light-trap e S fenda.

A luz incidente é fornecida por um laser de argônio CR-8 da Coherent Radiation, em funcionamento monomodo longitudinal na linha verde  $\lambda_0 = 5145 \text{ \AA}$ , num nível de potência (*continuous wave*) de até 200 mWcw. A linha do laser é filtrada espacialmente nos vários íris espalhados pelo caminho ótico, de forma a reduzir substancialmente a indesejável fluorescência que acompanha a linha do laser; como essa fluorescência não é colimada, i.e., tem uma divergência pronunciada, os íris praticamente a reduzem a zero na célula de espalhamento. Os íris  $I_5$  e  $I_6$  desempenham um papel relevante, pois contribuem para eliminar os reflexos do feixe direto nas janelas da célula. O feixe direto é então focalizado pela objetiva O no interior da célula de espalhamento, e isso facilita a identificação dos pontos de entrada e saída nas janelas óticas, bem como permite discriminar angularmente o pequeno volume de espalhamento (estimado com dimensão típica  $L \sim 10^{-2} \text{ cm}$ ). Após atravessar a célula, o feixe do laser é aprisionado por um tubo de quartzo afunilado e pintado de preto fosco externamente (conhecido como *light-trap* LT), o que evita espalhamentos elásticos espúrios no corpo da fenda (*slit*) S.

A luz espalhada @  $\theta \approx 25 \text{ mrad}$  ( $\sim 1^\circ$ ) é discriminada na fenda S e espacialmente filtrada pelo conjunto lente  $L_1$  e *pinhole*  $P_1$  (de diâmetro  $\phi = 50 \text{ \mu m}$ ), conforme detalhado na parte (b) da figura III-2. A seguir a luz espalhada é analisada por um interferômetro Fabry-Perot plano, totalmente estabilizado (ver, a propósito, seção III.2), com varredura piezoelétrica, de FSR ajustado em torno de 450 MHz. Após o *pinhole*, a lente  $L_2$  se encarrega de colimar o feixe sobre a área útil (diâmetro  $\sim 2.0 \text{ cm}$ )

das placas refletoras RC 670S da Burleigh, onde a planicidade é  $\sim \lambda/200$ , de modo a reduzir efeitos de rugosidades sobre a *finesse* instrumental global.

Finalmente, a luz espalhada é coletada pela lente  $L_3$  e detetada num tubo fotomultiplicador (*Photomultiplier Tube*, PMT) RCA C31034, refrigerado a  $-40^\circ\text{C}$ , cuja saída está acoplada a um sistema de aquisição/estabilização tipo multicanal, desenvolvido por nós (confira seção III.2). A resolução típica desse sistema é da ordem de  $\Delta\nu^{\text{exp}} \sim 10$  MHz.

### III.1.3 Célula de espalhamento

Na figura III-3 são mostrados detalhes construtivos da célula de espalhamento feita. A célula é composta de duas placas de cobre ( $\sim 4 \times 5$  cm) coladas com epoxi a laterais cegas de aço inox ( $\sim 1.8 \times 4$  cm) e a tampos também em inox ( $\sim 3 \times 4$  cm). O uso de inox previne fugas de calor, dada sua baixa condutividade térmica. Os tampos citados são vazados para a entrada e saída do feixe de luz excitador, e servem de sustentação para as janelas fabricadas pela FUNBEC com vidro ótico especial sem bolhas, tendo ainda um recobrimento de boa planicidade que evita espalhamento elástico espúrio. As janelas óticas são prensadas sobre anéis *O'rings* de viton, resistentes a solventes orgânicos em geral.

Na montagem da célula foram utilizados espaçadores de espessura controlada, que asseguram que a dimensão da célula ao longo do  $\vec{V}_T$  é mantida fixa no valor

$$\Delta Z = (1.00 \pm 0.01) \text{ cm} \quad .$$

A dimensão da célula é portanto  $\sim 4 \times 5 \times 1$  cm (20 ml).

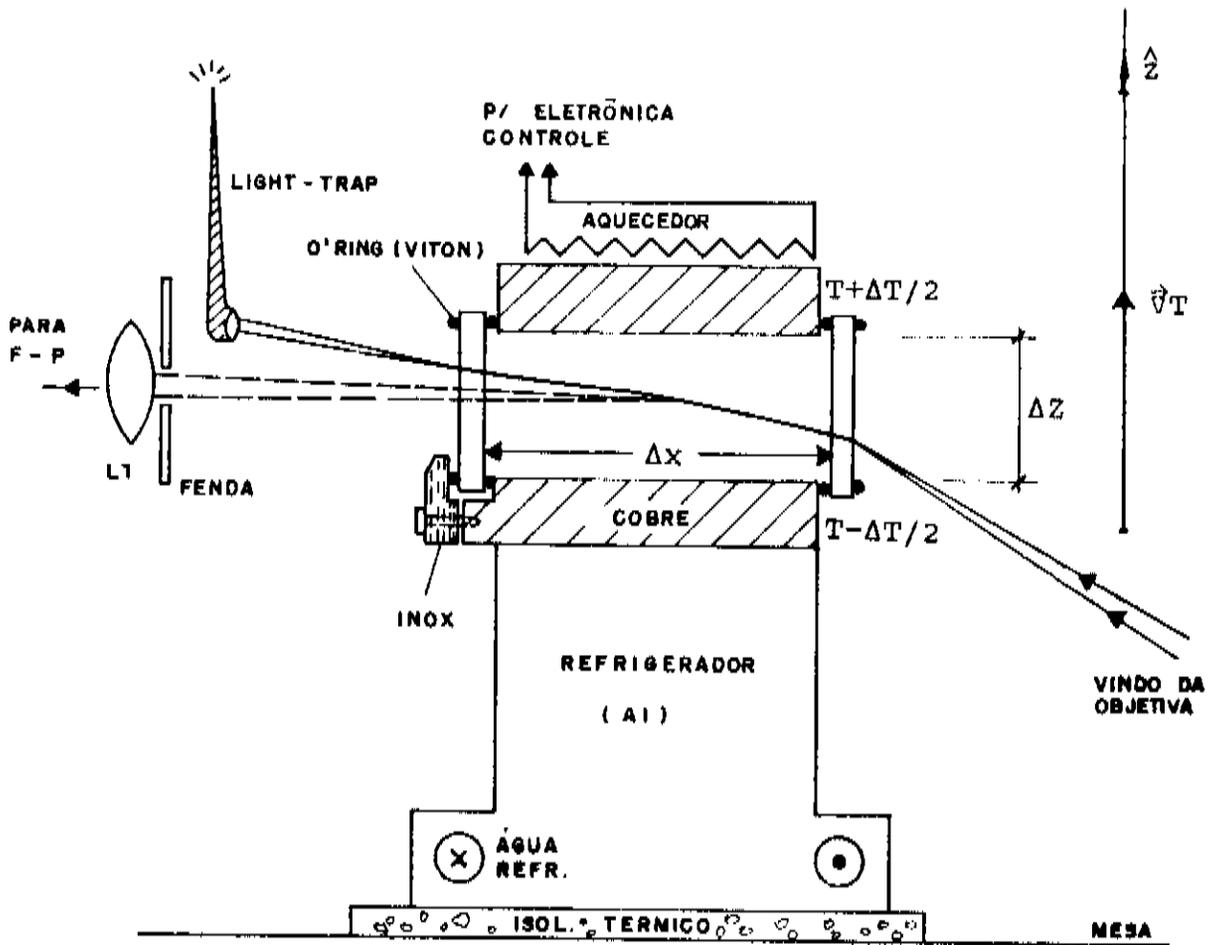


Fig. III-3 Detalhes da célula de espalhamento. A trajetória do feixe do laser, para o caso  $\vec{k} \cdot \vec{v}_T > 0$ , é indicada.

Para evitar o aparecimento do fenômeno de convecção (conhecido como instabilidade de Rayleigh-Bénard<sup>5</sup>), o gradiente de temperatura é sempre mantido verticalmente para cima. A placa fria é mantida com temperatura constante  $T - \Delta T/2 \approx 294$  K através da circulação de água fria vinda de um banho termostático @  $\approx 291$  K, via uma serpentina instalada na base (pedestal) da célula. A placa quente (superior) é mantida à temperatura constante  $T + \Delta T/2$  por um aquecedor eletronicamente controlado por um sensor (termistor) instalado na parte de baixo da placa de cobre superior. Pode-se, assim, controlar a diferença  $\Delta T$  de temperatura entre as placas na faixa  $\Delta T \sim 30-60$  K, com precisão de  $\pm 0.1$  K. Tipicamente, é possível manter o gradiente  $\vec{\nabla}T = (\Delta T/\Delta Z)\hat{z}$  constante dentro da precisão  $\leq 1\%$  durante os intervalos de acumulação de espectros ( $\sim 1$  hora).

## III.2 O interferômetro Fabry-Perot

### III.2.1 Hardware

O sistema completo de aquisição e análise dos dados de espalhamento, incluindo todo o *hardware* de controle e estabilização, é indicado esquematicamente na figura III-4. Os únicos componentes comerciais nesse sistema são (i) a fotomultiplicadora (PMT) C31034 da RCA, (ii) o contador de ftons (*Photon Counter*, PC) SSR1110 da Princeton Applied Research , (iii) três micrômetros especiais acoplados a elementos piezoelétricos SP415A da Spectra Physics, (iv) um conjunto *PZT Stack Assembly* RC-72 da Burleigh e, obviamente, (v) dois refletores planos RC-670S, de refletividade nominal  $R = 95.4\%$  na faixa 4500-5500 Å, também produzido pela Burleigh. Todos os outros componentes que aparecem na figura III-4 foram desenvolvidos no laboratório. Todo o equipamento é controlado por um *software* que será descrito no próximo item.

O refletor de saída do interferômetro está montado na placa "fixa" do sistema, cuja inclinação pode ser regulada pelos três micrômetros especiais SP415A, dispostos sobre uma circunferência a  $120^\circ$  um do outro. Para polarizar e permitir controle desses elementos, a partir de uma fonte regulada de  $\sim 1000$  V, construímos um circuito divisor de tensão (*High-Voltage Bias*), tornando possível o ajuste individual de cada PZT, além de permitir aplicar um nível dc comum aos três. Pondo-se, então, o interferômetro para varrer, consegue-se o alinhamento inicial do paralelismo dos refletores, em três etapas: primeiro, faz-se um ajuste grosseiro através dos micrômetros, a seguir um ajuste fino polari-

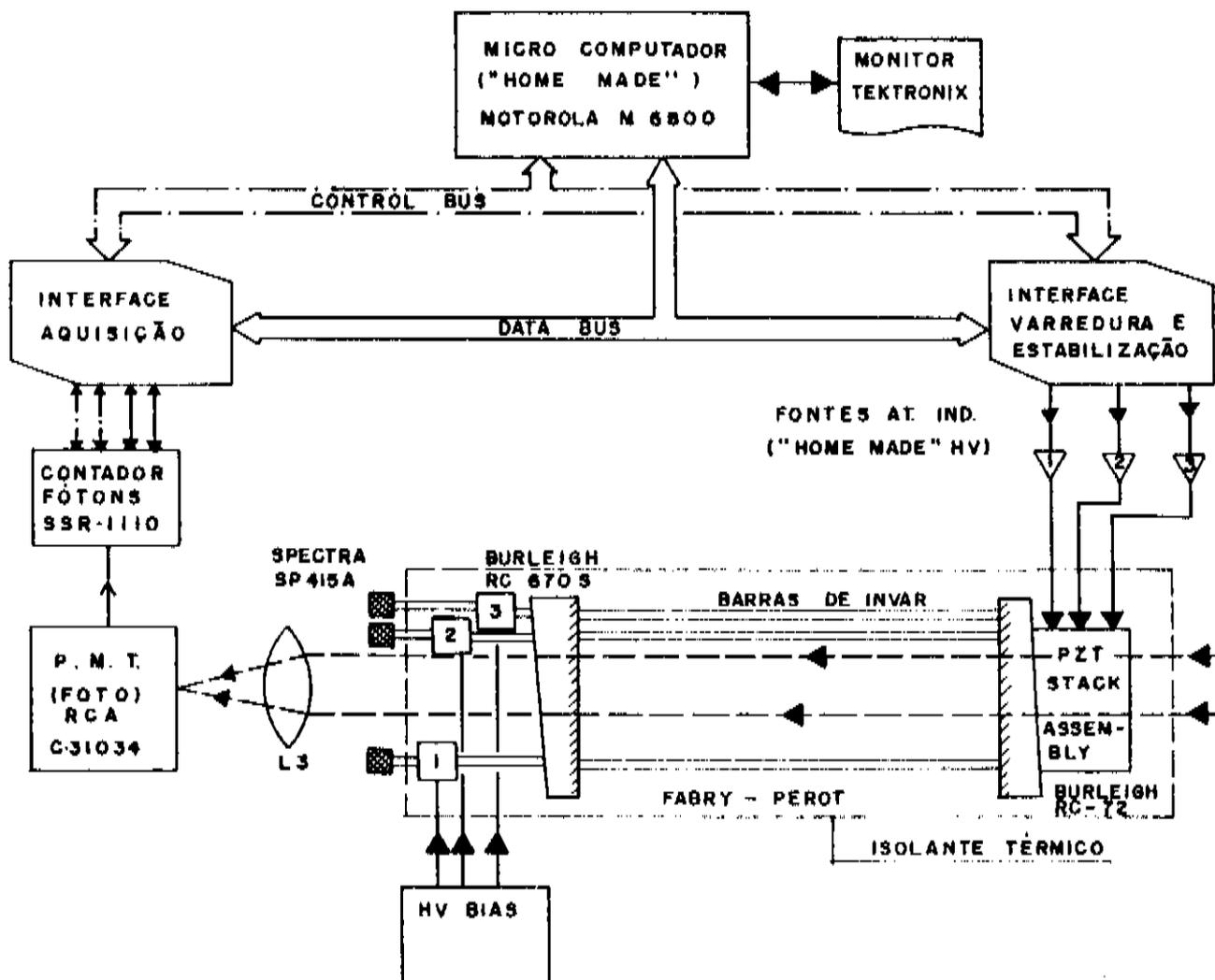


Fig. III-4 Vista esquemática do interferômetro, incluindo eletrônica de controle, aquisição e estabilização.

zando-se adequadamente cada PZT SP415A e, por último, ajusta-se o nível dc para que o pico de transmissão ocorra aproximadamente no meio da faixa de varredura.

O refletor de entrada está afixado na placa "móvel" do sistema, acoplado ao *PZT Stack Assembly RC-72*. As barras-guias, em que se apoiam as placas fixa e móvel, são feitas de invar (um material de baixo coeficiente de dilatação linear,  $\sim 7 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) e permitem ajustar o FSR até o mínimo de 450 MHz. A varredura do sistema é conseguida através da aplicação de três tensões variáveis, em fase, nas três pastilhas PZT do conjunto RC-72. Para que a varredura seja linear na frequência, a forma de onda das tensões deve ser do tipo rampa sendo necessária uma amplitude de  $\sim 300 \text{ V}_{PP}$  de forma que o interferômetro se mova de um FSR.

Construíram-se três fontes de alta tensão (HV1,2,3 na figura), reguladas, para controle do conjunto de varredura. A saída de cada fonte vai de  $\sim -100$  a  $-1000 \text{ Vdc}$ , com *ripple* máximo em torno de 0.5 V, sendo controláveis independentemente por tensões geradas externamente na faixa de 1 a 10 Vdc. A resposta de frequência dessas fontes é plana até 5 Hz.

Para o controle da varredura e estabilização do interferômetro, foi construída uma interface de 16 bits que usa uma porta paralela PIA (*Parallel Interface Adapter*) MC6820 da Motorola, associada a um conversor digital/analógico (D/A) de 12 bits MP1412 da Analogic, capaz de operar na faixa de tensões de interesse (até 10 V). Uma vez definido o nível de voltagem de um dado elemento PZT do conjunto RC-72, esse nível era travado em amostradores analógicos (*sample/hold*) AD582K da Analog Devices;

daí, o conversor D/A ficava disponível para a definição da tensão do próximo elemento. Nesse esquema, são necessários três *sample-and-hold*.

O sistema de varredura é totalmente controlado por um *software* que também é responsável pela aquisição e manipulação dos dados, bem como pela estabilidade do interferômetro, e será descrito no próximo item. A aquisição de dados é feita por outra interface que aciona e lê periodicamente o número de ftons que incidem na fotomultiplicadora, sob controle daquele *software*. A taxa máxima de varredura do Fabry-Perot é limitada pelo tempo de execução do *software*, resultando no limite  $\sim 1.5$  Hz .

O minicomputador que usamos é totalmente *home-made*, incluindo *hardware* (Unidade Central de Processamento, memória, etc.) e *software* básico (sistema operacional, monitor de disco, etc.) e baseia-se num dos primeiros microprocessadores de 8 bits do mercado, o Motorola MC6800.

Finalmente, citamos que todo o processo de medida pode ser acompanhado em tempo real por um monitor que exhibe cada um dos espectros sendo acumulados.

### III.2.2 Software

Desenvolvemos um programa, de  $\sim 4$  kbytes em *ASSEMBLER* para o microprocessador MC6800, que é capaz de realizar as seguintes tarefas:

- (i) mantém voltagens fixas sobre o *PZT Stack Assembly* de modo a permitir ajustes finos de paralelismo das placas refletoras (com os micrômetros já citados);

- (ii) em uma varredura do interferômetro, processa a leitura do contador de ftons 512 vezes sequencialmente, armazenando cada leitura em correspondente canal espectral, enquanto simultaneamente exhibe o conteúdo desses canais em um monitor de vídeo. A cada avanço de canal incrementa as voltagens sobre os PZT's do conjunto RC-72, de forma a produzir a rampa de varredura. Ao fim de uma varredura, retorna as voltagens aos valores iniciais ou *offsets*;
- (iii) acumula sucessivas varreduras (técnica multicanal);
- (iv) introduz modificações dinâmicas nos *offsets* dos PZT's, causando rotações da placa refletora de entrada em torno de dois eixos ortogonais entre si e ao eixo do interferômetro, para otimização do paralelismo do sistema. Esse ciclo de estabilização usa dois critérios de otimização, alternadamente: um em que se tenta melhorar o *contraste* (aumentar a intensidade do pico elástico) e no outro faz-se o mesmo com a *finesse* (tenta-se reduzir a largura do pico elástico);
- (v) insere um ciclo de retardo entre varreduras consecutivas, permitindo o amortecimento de vibrações da placa móvel causadas pela rápida variação das tensões no retraço; e
- (vi) compensa os desvios de freqüência no sistema, causados por *thermal drifts* que ocorrem na cavidade do laser ou do interferômetro. Com este intento, são adicionadas correções nos *offsets* de tal modo que o próximo espectro a ser adquirido saia na mesma posição em que saiu o primeiro (espectro de referência, que usualmente é centralizado no meio da varredura).

O *software* acima descrito é referenciado por um menu de opções das várias tarefas, tais como, alinhar o interferômetro, introduzir parâmetros da aquisição de dados (número de varreduras, número de *Free Spectral Ranges*, etc.), recomeçar nova aquisição a partir do estágio de otimização já atingido, e outras, além de contar com um acervo de mensagens de erro e um sistema monitor do efeito produzido sobre os espectros individuais pelas rotações efetuadas. O diagrama de blocos simplificado do *software* de controle está indicado na figura III-5.

Além das tarefas citadas acima, há um setor no programa de controle do experimento que desempenha importante papel na qualidade dos espectros adquiridos, convencionalmente chamado de tratamento de dados. Nesse contexto se insere a subrotina de compensação contra os deslocamentos de frequência gerados termicamente; além disso, incluem-se mais duas subrotinas. A primeira delas promove um "alisamento" dos espectros individuais de modo a reduzir o ruído superposto a eles, antes de decidir se os espectros estão ou não evoluindo. A segunda elimina pontos espúrios dos espectros individuais, que geralmente têm origem nos repentinos disparos (*spikes*) da fotomultiplicadora, os quais constituiriam possíveis fontes de erro, já que o programa poderia interpretá-los como falsos picos elásticos. O diagrama de blocos pertinente está na figura III-6.

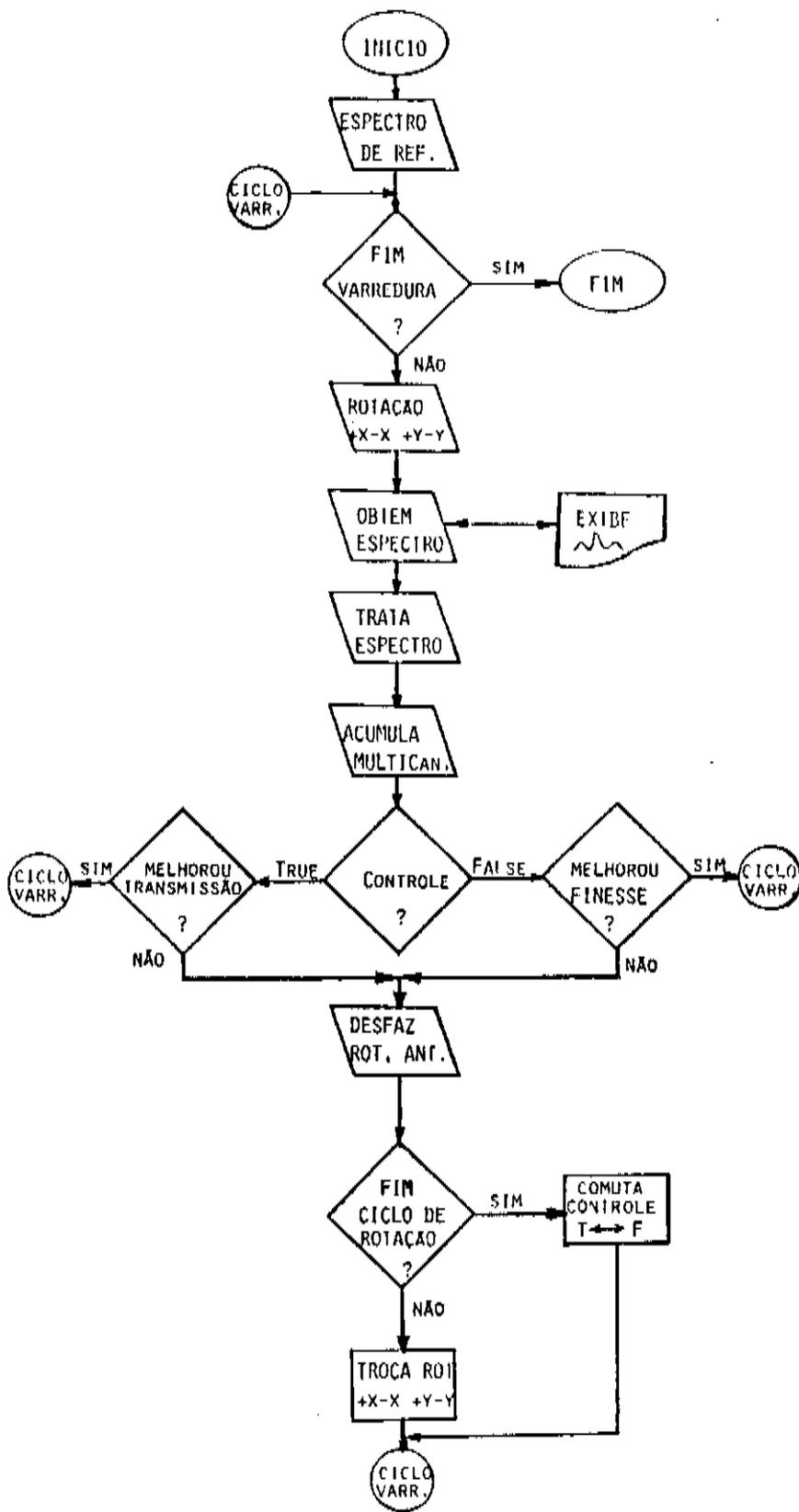


Fig. III-5 Fluxograma do programa BRILLOUIN.

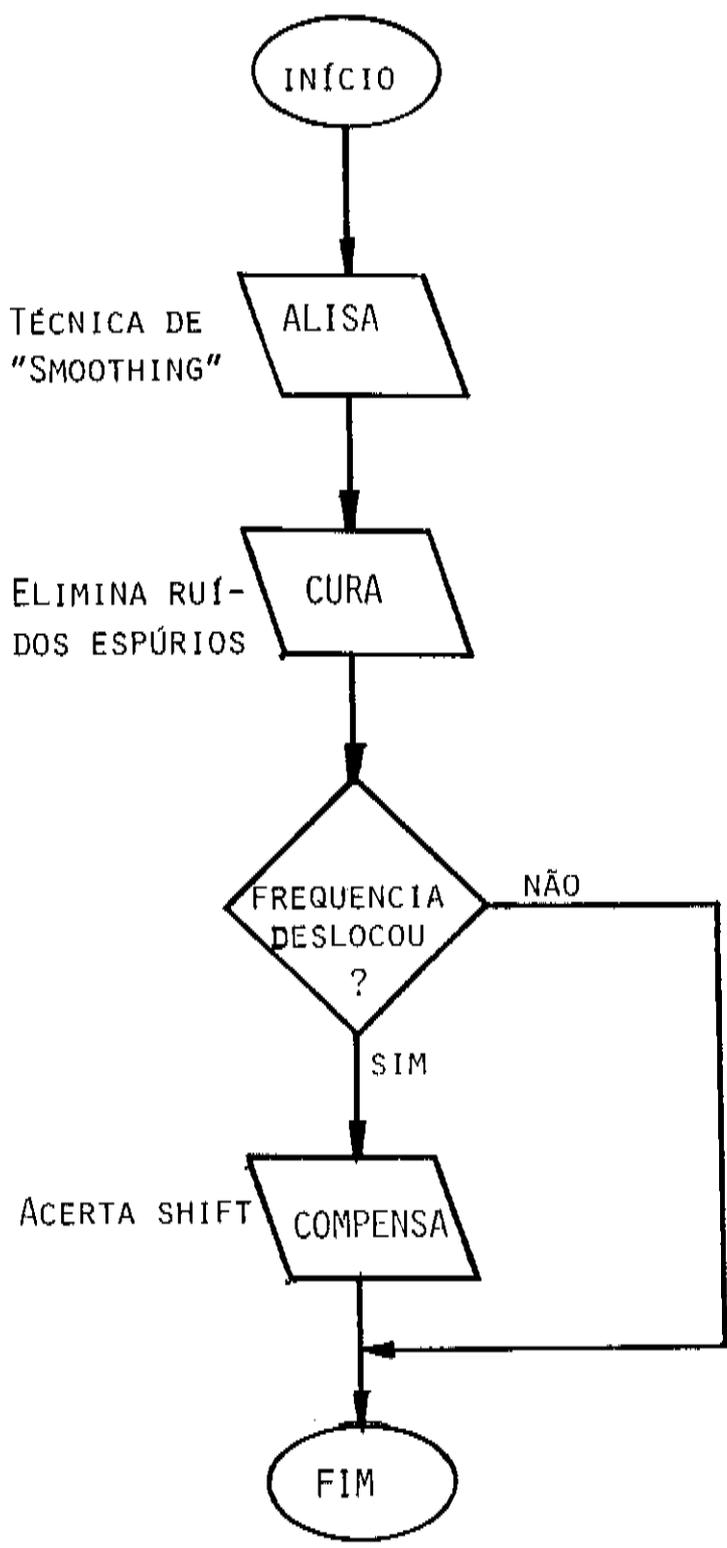


Fig. III-6 Rotina para tratamento dos espectros individuais.

### III.2.3 Desempenho do interferômetro

A distância entre os refletores do Fabry-Perot foi fixada em  $d = (330.0 \pm 0.5)$  mm, e portanto nosso interferômetro opera com o *Free Spectral Range*  $FSR = (454.1 \pm 0.7)$  MHz. O resultado das medidas de performance está resumido na tabela III-1.

		Finesse $\mathfrak{F}$	Contraste C
Valores Nominais		~ 67	~ $1.8 \times 10^3$
Dados exper.	Laser direto	~ 46	~ $7.5 \times 10^2$
	Luz espalhada	~ 31	~ $4.5 \times 10^2$

Tab. III-1 Desempenho médio do interferômetro ( $R_{\text{nom}} = 95.4\%$ ).

Os dados da tabela se referem a espectros acumulados no intervalo de ~ 1 hora. A performance medida está bem próxima do valor teórico, certamente estando limitada pela estabilidade intrínseca do laser CR-8 (devido as larguras dos seus modos, *jitter*, etc.) e por fatores externos (figura de difração produzida nos *pinholes*, aberrações das lentes, etc.). Entretanto, a performance sob condições equivalentes às de um experimento Brillouin típico, testada com luz espalhada, reduz-se um pouco, mas ainda é razoável para se realizarem as medidas.

A resolução do instrumento, sob condições realísticas, é então

$$\Delta\nu_{\text{exp}} = \frac{FSR}{\mathfrak{F}_{\text{exp}}} \approx 15 \text{ MHz} \quad ,$$

acompanhada de um contraste adequado à resolução experimental das intensidades integradas dos picos Brillouin.

### III.3 Planejamento da experiência Brillouin

#### III.3.1 Intensidades integradas

Fizemos uma estimativa do sinal integrado Brillouin no equilíbrio térmico, o qual não deve diferir apreciavelmente do valor correspondente fora do equilíbrio, uma vez válida a condição [19.4]. Os detalhes das aproximações e considerações feitas estão indicados no apêndice A. Essa estimativa é relevante porque mostra que as expectativas de nível do sinal sobrepujam o ruído associado à eletrônica de detecção e que esse ruído pode ser convenientemente descartado, o que é extremamente desejável para a investigação proposta.

A seção de choque para espalhamento Brillouin nos líquidos de interesse<sup>43-45</sup> é da ordem

$$\sigma_B \sim 1 \times 10^{-26} \text{ cm}^2/\text{molécula} \quad @ \lambda_0 = 5145 \text{ \AA} .$$

Considerando um ângulo de espalhamento típico  $\theta = 25 \text{ mrad}$ , obtemos a partir de  $\sigma_B$  (ver apêndice A) que a potência total espalhada nos picos Brillouin, dentro do ângulo sólido  $\delta\Omega \sim 4.0 \times 10^{-5} \text{ sr}$  em torno de  $\theta$  vale

$$P_S \sim 5.0 \times 10^5 \text{ eV s}^{-1} .$$

Portanto, cada pico Brillouin tem

$$P_{\pm B} \sim 2.5 \times 10^5 \text{ eV s}^{-1} .$$

Como a energia associada a cada foton vale (usamos  $\lambda_S \approx \lambda_0$ )

$$E_{\text{foton}} = hc/\lambda_0 \approx 2.4 \text{ eV/foton} ,$$

essa potência equivale a

$$N_r \approx \frac{2.5 \times 10^5 \text{ eV/s}}{2.4 \text{ eV/foton}} \sim 1.0 \times 10^5 \text{ fotons/s} .$$

Finalmente, supondo que a eficiência quântica do sistema de detecção (fotomultiplicadora mais amplificador/discriminador) é  $\sim 10\%$ , teremos

$$S_{\pm B} \sim 1.0 \times 10^4 \text{ eventos/s (por pico Brillouin)} .$$

Desse modo, uma boa janela (*preset time*) de acumulação, para contagem de eventos no *Photon Counter SSR1110*, pode ser escolhida sabendo que nosso sistema de detecção tem um ruído de "escuro" menor que 50 eventos/s; fazendo-a da ordem de 10 ms/canal, os valores integrados passam a ser

$$I_{\pm B} \sim 100 \text{ eventos (por pico Brillouin)},$$

$$I_{\text{ruído}} \leq 1 \text{ evento} .$$

Portanto o número de eventos registráveis, em cada pico Brillouin, é muito superior ao ruído da eletrônica de detecção; ademais, o ruído é praticamente nulo nesta escala de integração, o que a torna ideal para nossas medidas.

Na figura III-7 apresenta-se um espectro Brillouin típico no equilíbrio termodinâmico, obtido para caracterização da performance do sistema. O valor médio  $\langle I_B \rangle_{\text{exp}}$  dos vários espectros obtidos é da ordem de  $5 \times 10^3$  eventos/s, que é um valor muito próximo da estimativa feita acima.

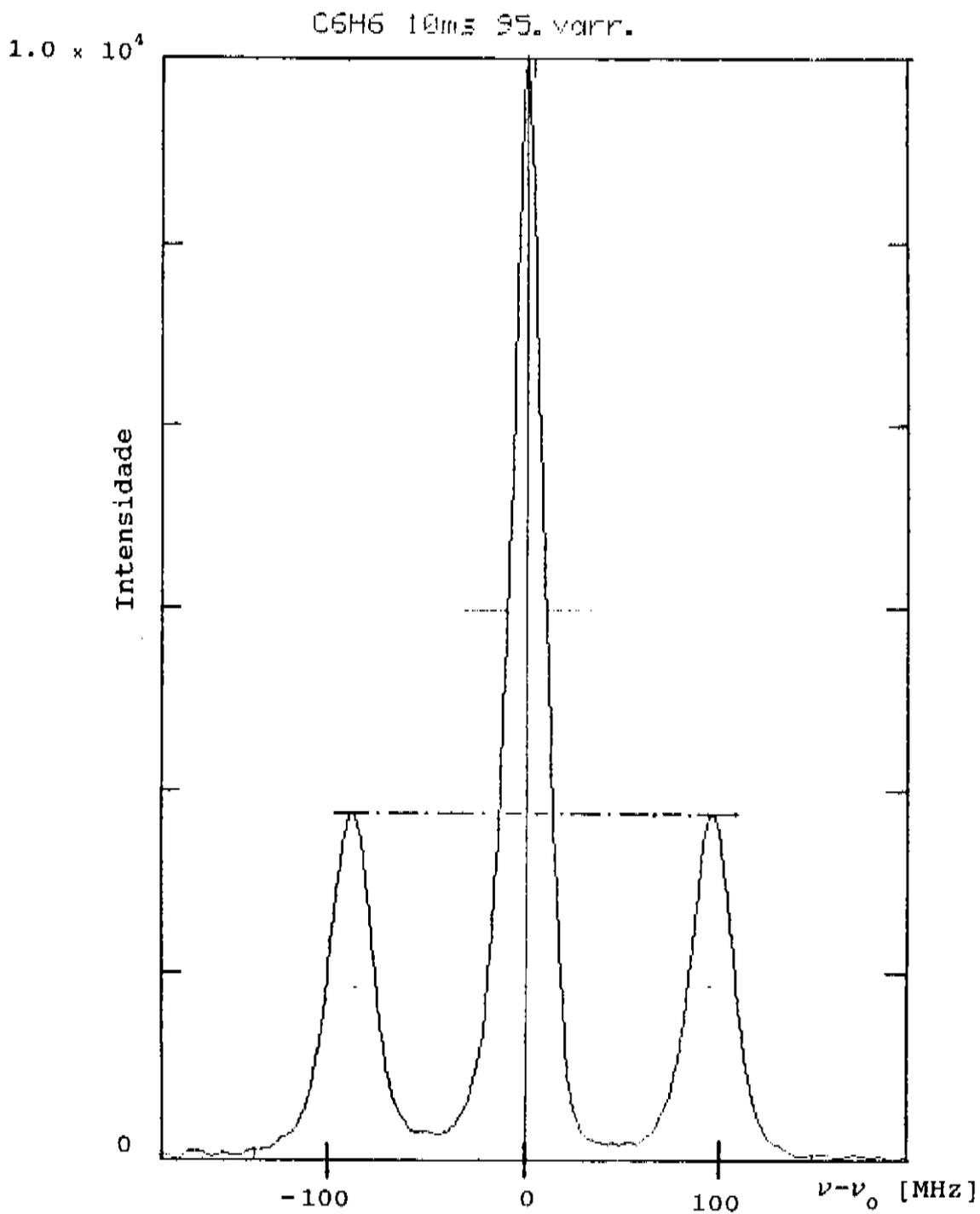


Fig. III-7 Espectro Brillouin do Benzeno @  $\theta = 30$  mrad e  $\vec{v}_T = 0$ .  
 Notar a simetria das intensidades dos picos Brillouin.

### III.3.2 Assimetrias preditas

Faremos aqui uma estimativa numérica da assimetria prevista para os dois líquidos utilizados no nosso trabalho experimental. Um estudo atento da expressão teórica predita para  $\epsilon_B$  fora do equilíbrio termodinâmico (fórmula [16]) indica que os fluidos ótimos para a verificação do efeito deveriam ter as seguintes qualidades:

- (i) velocidade de propagação  $v_s$  elevada;
- (ii) pequeno valor do coeficiente de atenuação  $\Gamma_s$  ;
- (iii) larga faixa de temperatura no estado líquido, de modo a permitir aplicação do maior gradiente térmico possível; e
- (iv) pequena variação do índice de refração com a temperatura.

O valor da variação do índice de refração com a temperatura,  $(\partial n/\partial T)_p$ , pode limitar a máxima diferença de temperatura que se consegue aplicar à amostra, ou seja, há uma relação de compromisso entre as características (iii) e (iv). Isso decorre do fato que a quantidade  $(\partial n/\partial T)_p$  determina o desvio do feixe de luz do laser e também o quanto ele desfocaliza ao atravessar a célula de espalhamento, na presença do  $\vec{\nabla}T$ . Esses efeitos espúrios (*thermal lens effect*) têm dois inconvenientes principais: primeiramente, gradientes elevados poderiam fazer o feixe inclinar-se tanto que bateria nas placas da célula e, em segundo lugar, poderia haver um alargamento excessivo nas linhas Brillouin que limitariam a resolução experimental da linha integrada (ver a discussão do apêndice B e também a referência #22).

Aparentemente, a escolha do líquido poderia recair sobre oxigênio ou argônio no estado líquido, que têm todas as qualidades acima além de, nesse estado, permitirem valores baixos da temperatura absoluta  $T$ . Assim, *p.ex.*, o efeito de assimetria em oxigênio a  $T = 50 \text{ K}$  seria - seis vezes maior que em um líquido ordinário à temperatura ambiente. Entretanto, a utilização dessas substâncias é descartada por razões práticas. Uma delas é a dificuldade de fabricar células cujas janelas óticas não estejam sujeitas a condensação de umidade atmosférica.

Escolhemos, então, usar outros líquidos (1) **benzeno** ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) e (2) **álcool isopropílico** ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ) que, de certa forma, satisfazem as qualidades (i) e (ii), mas que têm uma seção de choque para espalhamento Brillouin razoavelmente grande (muito maior que a da água, *p.ex.*), além de serem encontrados na forma pura, com baixa contaminação. Com essas qualidades, esperamos que os respectivos espectros Brillouin sejam pouco ruidosos e de pequeno sinal elástico devido à baixa concentração de partículas contaminantes.

Dos parâmetros de interesse, o mais relevante é o coeficiente de amortecimento do som no meio,  $\Gamma_s$ , um dado difícil de se obter na literatura experimental, em geral acompanhado de uma larga variação de uma fonte para outra quando disponível. Para uma estimativa de  $\Gamma_s$  para benzeno e isopropanol, procedemos da seguinte forma: a teoria<sup>30,31</sup> prevê que a largura de linha Brillouin HWHM  $\Gamma_s \kappa^2$  depende do amortecimento da onda de som no meio (ou, do decaimento do fonon acústico) e do quadrado do vetor de onda  $\kappa$  (ou equivalentemente do quadrado da frequência  $\nu$ ,

devido à relação de dispersão  $\omega_B = v_s \kappa$ ). Assim, definindo o "coeficiente de absorção independente da frequência"  $(\alpha/v^2)_0$  a sua conexão<sup>31</sup> com  $\Gamma_s$  é

$$\Gamma_s = \frac{v_{0s}^3}{4\pi^2} \left( \frac{\alpha}{v^2} \right)_0 \quad [26],$$

onde  $v_{0s}$  é a velocidade do som no limite de baixas frequências; seu valor não difere muito da velocidade do som ( $v_s$ ) usual.

Landolt-Börnstein<sup>47</sup> (1967) fornecem um coeficiente de absorção  $(\alpha/v^2)_{\nu \gg \nu_{rel}}$  supostamente independente da frequência quando acima de um certo valor de "relaxação" (no original: *vermuteter frequenzunabhängiger Absorptionsanteil*), aparentemente o que desejamos para obter o coeficiente de amortecimento do som dos líquidos de interesse (ver tabela III-2 à frente).

A contribuição de longo-alcance  $\kappa^{-2}$  presente em  $\epsilon_B$ , significa que a transformada inversa de Fourier da função de correlação  $\langle \delta\rho(\vec{k}, \omega) \delta\rho(\vec{k}', \omega') \rangle$  depende de  $|\vec{k} - \vec{k}'|^{-1}$ , e sua presença implica que o experimento deve ser realizado a baixos ângulos de espalhamento (conferir expressão [6]). Discriminar luz espalhada da incidente, em ângulos de espalhamento diminutos, é extremamente difícil; no entanto, nas substâncias de nosso interesse, os espectros Brillouin a baixo ângulo, bem como as dificuldades em obtê-los, são conhecidos<sup>43,46</sup>. O menor ângulo por nós atingido foi  $\theta \sim 22$  mrad ( $\sim 1^\circ$ ).

Limitados pela temperatura da água de refrigeração disponível no laboratório, a temperatura da placa fria era mantida a  $\sim 21^\circ\text{C}$ . Como benzeno e álcool isopropílico entram em ebulição

a  $- 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o máximo gradiente de temperatura que podíamos aplicar (lembrar que  $\Delta Z = 1\text{ cm}$ ) era

$$|\vec{\nabla}T|_{\max} = 50\text{ K cm}^{-1},$$

a partir do qual as bolhas de ar dissolvidas no líquido começariam a aparecer, podendo atravessar o caminho do feixe do laser sendo então capazes de arruinar o espectro sendo acumulado. O risco mais grave seria o de uma possível sobre-exposição do catodo da fotomultiplicadora, evento no mínimo desastroso.

Na tabela III-2 a seguir, indicamos a assimetria prevista teoricamente, e também alguns parâmetros relevantes dos líquidos estudados. A temperatura média no centro do volume de espalhamento, usada na tabela, vale  $T = 320\text{ K}$  ( $\sim 43\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Parâmetro	Índ. refr. $n$	Veloc. do som $10^{-5} v_s$ [cms <sup>-1</sup> ]	Coef. de Absorção $10^{17} \left(\frac{\alpha}{v^2}\right)_0$ [s <sup>2</sup> cm <sup>-1</sup> ]	Coef. de Aten.som $10^2 \Gamma_s$ [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	Vet.de onda $10^{-3} \kappa$ [cm <sup>-1</sup> ]	Tempo vida $10^6 \tau$ [s]	Assimetria Brillouin $10^2 \epsilon_B$
Líquido							
Benzeno	1.48	1.19	50	1.4	4.5	3.5	3.3
Isopropanol	1.36	1.06	92	2.0	4.2	2.9	2.4
Água	1.33	1.50	—	1.3	4.1	4.7	5.5

Tab. III-2 Parâmetros relevantes e assimetrias previstas para  $\theta = 25\text{ mrad}$ ,  $T = 320\text{ K}$ ,  $\lambda_0 = 5.145 \times 10^{-5}\text{ cm}$  e  $|\vec{\nabla}T| = 50\text{ K cm}^{-1}$ . Dados obtidos das referências # 30, 47, 48 e 49. Comparar os valores para benzeno e álcool isopropílico com os correspondentes da água.

A assimetria esperada está dentro dos limites detetáveis ( $\approx 0.5 \times 10^{-2}$ ). O *shift* Brillouin,  $\nu_B = v_s \kappa / 2\pi$ , é da ordem de  $\sim 100$  MHz e a meia-largura HWHM  $\Delta\nu_B = \Gamma_s \kappa^2 / 2\pi$  é da ordem de  $\sim 0.05$  MHz. Estas larguras não são detetáveis pois nossa resolução experimental não é boa ( $\Delta\nu_{exp} \approx 15$  MHz), conforme já discutido. Como nosso sistema multicanal possui  $N = 512$  canais espectrais, isso equivale a somar todos os fons que chegam numa janela  $(\Delta\nu)_{instr} = FSR/N \sim 1.0$  MHz  $\approx 20 \Delta\nu_B$ , ou seja, o instrumento efetivamente fornece diretamente o sinal Brillouin integrado, o que concorda plenamente com a discussão iniciada na seção II.5 (ver, ainda, a seção III.4).

Com relação às importantes condições [19], que exigem que os fatores  $(\kappa L)^{-1}$ ,  $l_s/L$ ,  $L/L_V$ ,  $l_s/L_V$  e  $l_s/\Delta z$  sejam todos muito pequenos comparados com a unidade, podemos agora avaliá-las nos presentes experimentos sabendo que o vetor de onda transferido no espalhamento variava na faixa  $\kappa \sim 4500 - 6500$  cm $^{-1}$ , para  $\theta \sim 25-35$  mrad. O correspondente valor do comprimento de onda dos fonons é  $\lambda \sim 10-15$   $\mu$ m, justificando o termo "longo-alcance"; notar também que os valores do tempo médio de vida dos fonons justificam o conceito "quase-fonon" discutido após a condição [1].

Dos dados acima, obtemos que o livre caminho médio  $l_s$  dos fonons variam nas seguintes faixas:  $l_s \sim 0.2 - 0.4$  cm (para benzeno), e  $l_s \sim 0.1 - 0.3$  cm (para álcool isopropílico).

A partir da definição de  $L_V$  ([20]), obtemos  $L_V \approx 320/50 = 6.4$  cm, e considerando que a dimensão típica do volume de espalhamento é determinada basicamente pela objetiva de focalização do feixe direto na célula e pela dimensão da fenda que

discrimina a luz espalhada, avaliamos  $L \sim 0.2$  cm. De posse desses valores, encontramos

$$(\kappa L)^{-1} \approx 0.001 \quad (1)$$

$$\ell_s/L \sim 0.5 - 2.0 \quad (2)$$

$$L/L_{\nabla} \sim 0.03 \quad (3) \quad [27] .$$

$$\ell_s/L_{\nabla} \approx 0.06 \quad (4)$$

$$\ell_s/\Delta Z \sim 0.1 - 0.4 \quad (5)$$

Portanto, as condições de validade da teoria linear ([19.3] e [19.4]) são prontamente satisfeitas; pode-se também praticamente descartar os efeitos de célula finita ([19.5]). Essas condições são muito menos desfavoráveis que as de Beysens e Kiefert (confira tabela II-1). A condição [19.2] também aqui é violada, mas isso tão somente implica na impossibilidade de resolução experimental da forma das linhas Brillouin, um resultado já esperado e que não nos afeta, pois estamos interessados em linhas integradas apenas. Esta discussão torna plausível o esforço para realizar nossa experiência.

### III.4 Tratamento dos dados

Nossos espectros eram tipicamente acumulados durante aproximadamente uma hora, em geral com 100 varreduras, ou seja, 100 espectros independentes, adicionados canal a canal, com o tempo de integração de  $\sim 10$  ms/canal. Como um primeiro e fundamental teste para verificar se o interferômetro funcionava a contento, foram executadas várias medidas no equilíbrio termodinâmico onde se esperava  $\epsilon_B^{eq} = 0$ , e sob condições equivalentes às que se aplicaríamos quando impuséssemos o  $\vec{\nabla}T$ .

Na figura III-8 indicam-se as principais informações extraídas de um espectro Brillouin:

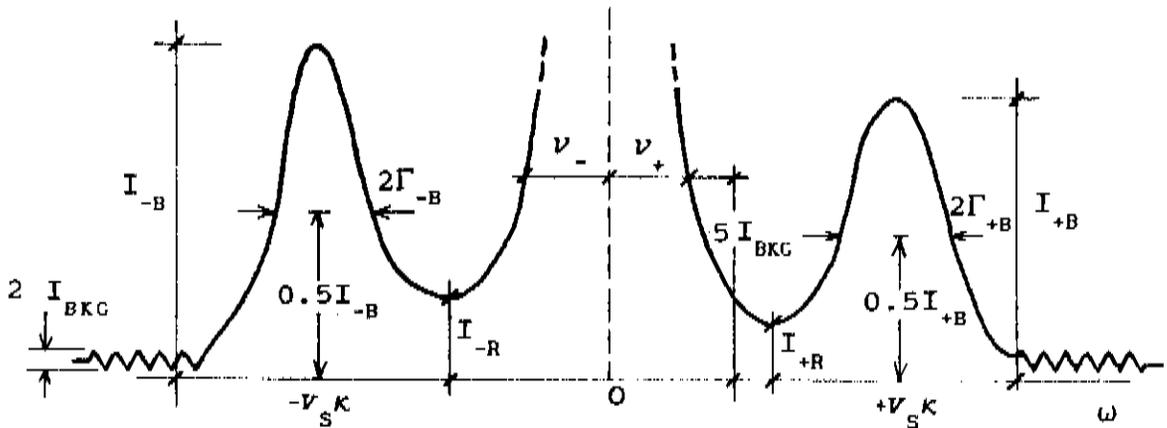


Fig. III-8 Dados obtidos de um espectro Brillouin.

Nessa figura  $I_{BKG}$  é o nível de ruído (*background*), e  $I_{\pm B}$  e  $\Gamma_{\pm B}$  são as intensidades e meias-larguras dos picos Brillouin centrados respectivamente em  $\pm v_s \kappa$ . Para caracterizar a qualidade (simetria) dos espectros adquiridos, mede-se ainda  $I_{\pm R}$  que são as intensidades nos vales dos picos elásticos e as larguras  $\nu_{\pm}$  na base do pico elástico, em torno de  $\omega = 0$  (arbitrariamente medidas à intensidade  $\sim 5$  vezes maior que o *background*).

Com estes dados em mãos, para cada espectro, obtíamos os seguintes parâmetros:

- (i) a relação sinal/ruído  $RSR^{exp} = \frac{I_{-B} + I_{+B}}{2 I_{BKG}}$ ,
- (ii) a assimetria de varredura  $\epsilon_v = \frac{\nu_- - \nu_+}{\nu_- + \nu_+}$ ,
- (iii) a assimetria elástica  $\epsilon_R = \frac{I_{-R} - I_{+R}}{I_{-R} + I_{+R}}$ ,
- (iv) e as assimetrias Brillouin

na intensidade  $(\epsilon_B)_{int}^{exp} = \frac{I_{-B} - I_{+B}}{I_{-B} + I_{+B}}$ ,

e na área  $(\epsilon_B)_{area}^{exp} = \frac{I_{-B} \Gamma_{-B} - I_{+B} \Gamma_{+B}}{I_{-B} \Gamma_{-B} + I_{+B} \Gamma_{+B}}$ .

Fizemos, então, uma estatística com espectros Brillouin em equilíbrio, traçando gráficos das assimetrias residuais, a partir dos dois critérios acima (intensidade e área), em função de  $\epsilon_R$ . Espera-se, em equilíbrio térmico, assimetria identicamente nula. O gráfico  $(\epsilon_B)_{area}^{exp} \times \epsilon_R$  correspondente à assimetria quantificada pelo critério "área", mostra definitiva-

mente que essa não é a forma correta de se medir a assimetria Brillouin (conferir figura III-9). Os pontos experimentais estão, nesse caso, distribuídos aleatoriamente no plano do gráfico, aparecendo assimetrias residuais de módulo superior a 2% em grande parte dos pontos, mesmo para  $\epsilon_R$  pequeno. O que de fato ocorre, além dos fatores físicos anteriormente mencionados, tendo em vista que a largura intrínseca de transmissão do interferômetro ( $\Delta\nu_{\text{exp}} \sim 15\text{MHz}$ ) é algumas ordens de grandeza superior à largura natural das linhas Brillouin a baixo ângulo ( $\Delta\nu_B \sim 0.05\text{ MHz}$ ), é que à saída do Fabry-Perot aparece a convolução de sua curva de transmissão com as linhas naturais. Esta convolução é obviamente dominada pela resolução instrumental que, por seu turno, será fortemente dependente das irregularidades e não-linearidades remanescentes no sistema de varredura.

A idéia é então aproximar a área real de cada linha Brillouin pela "intensidade" convolvida que sai do interferômetro, integrada em apenas um canal espectral de varredura. O resultado do gráfico  $(\epsilon_B)_{\text{int}}^{\text{exp}} \times \epsilon_R$  não deixa dúvidas quanto a isso, mostrando os pontos experimentais bem correlacionados, ou seja, para  $|\epsilon_R| < 25\%$  os pontos correspondem ao valor residual  $|\epsilon_B^{\text{res}}| \leq 1\%$  (figura III-9). O valor rms encontrado é

$$|\epsilon_B^{\text{res}}|_{\text{rms}} \approx 0.7 \times 10^{-2} .$$

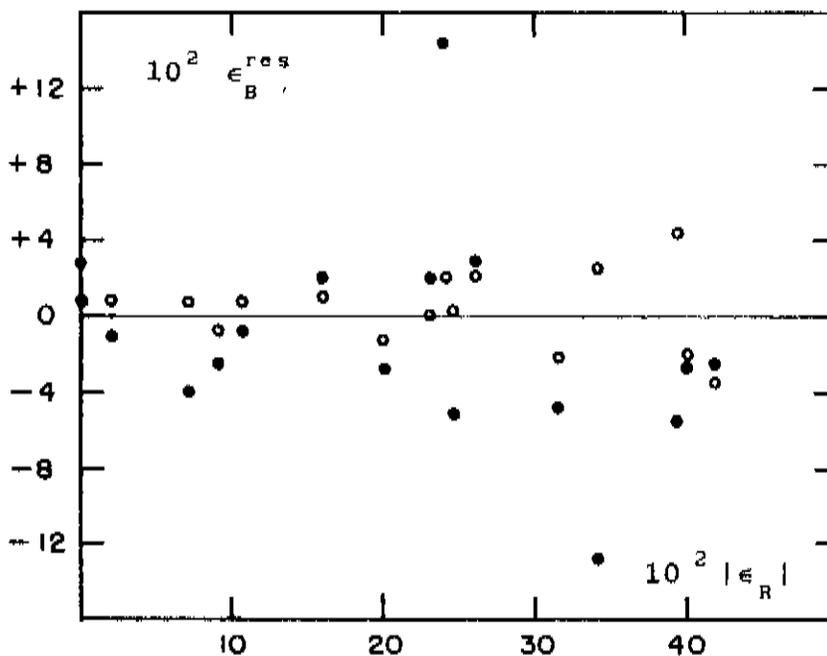


Fig. III-9 Assimetria Brillouin residual  $\epsilon_B^{res}$  versus assimetria na base do pico elástico  $|\epsilon_R|$ . Os pontos o se referem ao critério amplitude, e  $\bullet$  ao critério área.

Tomamos então como critérios para aceitação de espectros, as condições abaixo:

- (i)  $RSR \geq 10$  ,
- (ii)  $|\epsilon_R| \leq 20\%$  ,
- (iii)  $|\epsilon_V| \leq 10\%$  .

Os espectros que satisfazem os critérios acima (da ordem de 60% deles), têm boa confiabilidade e são experimentalmente reproduzíveis. Esse método simples de estimar a assimetria Brillouin - independente de ajustes numéricos - torna possível medir assimetrias induzidas por um gradiente térmico com erro máximo de  $\sim 0.7 \times 10^{-2}$  .

## IV. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE DOS DADOS

### IV.1 Rotina operacional

O que se depreende das discussões do capítulo anterior é que, para executar as medidas fora do equilíbrio, foi necessário estabelecer uma cuidadosa rotina operacional, procurando sempre otimizar os vários parâmetros envolvidos numa experiência tão complexa quanto a Brillouin, principalmente a baixos ângulos de espalhamento. A otimização inclui detalhes e sutilezas experimentais além do controle minucioso de parâmetros, como p.ex. aqueles envolvidos nas subrotinas de aquisição de dados. Com isso foi possível obter bons espectros, razoável reprodutibilidade, e estabelecer um limite superior para a assimetria residual.

Comentamos a seguir alguns outros aspectos dessa rotina operacional:

#### 1. Com relação à célula de espalhamento e à amostra líquida

Somente líquidos p.a. ("para análise") eram utilizados; essas amostras eram então submetidas a um ciclo de filtragem onde passavam-se ~ 300 ml de líquido por um filtro de teflon de porosidade  $0.1 \mu\text{m}$ , que depois servia para lavar a célula quinze vezes. O ciclo era repetido cinco vezes. No final, a amostra ficava decantando dentro da célula por aproximadamente 24 horas, antes de começar um experimento Brillouin. As janelas óticas eram sempre limpas, entre ciclos sucessivos de medidas, com uma almofada de papel para lentes, embebida em metanol. Isso visava a remoção de partículas de pó

que freqüentemente se acumulavam nas janelas, nos pontos de entrada e saída do feixe colimado de luz do laser.

## 2. Com relação ao aparato instrumental

Evitava-se perturbar a mesa de instrumentação durante toda a experiência, incluindo o período de decantação que precedia o início das medidas. A sala de medidas era mantida escura, e boa parte do trajeto da luz espalhada (entre a saída do interferômetro Fabry-Perot e a entrada da fotomultiplicadora) era cuidadosamente isolado de luz espúria. O Fabry-Perot era, na medida do possível, também isolado termicamente do ambiente exterior.

## 3. Com relação a um "ponto" experimental

Os pontos experimentais que aparecem nos gráficos das próximas seções, em geral, correspondem na prática a uma média estatística de ~ 10-15 espectros acumulados independentemente. Cada espectro acumulado, por sua vez, consistia de ~ 100 varreduras @ 10 ms/canal (ou ~ 1 segundo de acumulação por canal espectral). Portanto cada ponto experimental doravante "plotado" corresponde na verdade a uma média ponderada sobre cerca de 1000 espectros individuais. Juntando-se esse procedimento com os critérios de eliminação de espectros "defeituosos" espera-se poder controlar a assimetria residual existente, aleatória por natureza.

## IV.2 Velocidades ultrassônicas

Como um segundo e último importante teste de performance do Fabry-Perot, incluímos aqui os resultados das medidas de velocidades ultrassônicas  $v_s$ , obtidas a partir dos shifts  $\nu_B$  medidos nos espectros Brillouin e dos ângulos de espalhamento  $\theta$ , conseguidos a partir de considerações independentes, puramente geométricas.

A conexão entre essas grandezas é obtida a partir da relação de dispersão  $\omega_B = v_s \kappa$  e da expressão [6], ou seja,

$$v_s = \frac{\lambda_0 \nu_B}{n \theta} \quad [28].$$

As tabelas IV-1 e IV-2 contêm os resultados coletados respectivamente para os líquidos benzeno e isopropanol, em função da temperatura. Nem todos os pontos são indicados, porque há superposição devido à pequena variação de temperatura pesquisada. Nas tabelas, os dados experimentais disponíveis são  $\nu_B$  e  $\theta_{\text{ext}} = n\theta$ , onde  $\theta_{\text{ext}}$  é o ângulo medido externamente (lei de Snell). Na figura IV-1 estão os respectivos gráficos  $v_s \times T$ .

T [° C]	$\nu_B^{rms}$ [MHz]	n	$\theta_{ext}$ [mrad]	$10^{-5}v_s$ [cm s <sup>-1</sup> ]	
				Experimental	Ref. #47,48
25.0 ± 0.1	76.1±0.6	1.4979	29.9	1.31 ± 0.01	1.298
42.8 ± 0.3	111 ± 1	1.4863	46.0	1.24 ± 0.01	1.214
43.4 ± 0.3	102 ± 2	1.4859	42.8	1.23 ± 0.02	1.211
44.3 ± 0.3	93 ± 2	1.4853	39.2	1.22 ± 0.03	1.207
45.6 ± 0.2	105 ± 1	1.4845	44.5	1.21 ± 0.01	1.200
47.2 ± 0.3	88 ± 1	1.4834	37.5	1.20 ± 0.01	1.193
50.4 ± 0.5	87 ± 1	1.4813	37.7	1.19 ± 0.02	1.178

Tab. IV-1 Velocidade do som x temperatura: benzeno. Os dados da literatura têm imprecisão típica de  $\sim 4 \text{ ms}^{-1}$ .

T [° C]	$\nu_B^{rms}$ [MHz]	n	$\theta_{ext}$ [mrad]	$10^{-5}v_s$ [cm s <sup>-1</sup> ]	
				Experimental	Ref. #47
45.2 ± 0.1	77 ± 1	1.3645	36.7	1.08 ± 0.01	1.069
45.7 ± 0.1	85 ± 1	1.3642	40.8	1.07 ± 0.01	1.067
46.1 ± 0.1	101 ± 1	1.3640	48.9	1.06 ± 0.01	1.066
50.2 ± 0.1	63.0±0.6	1.3619	30.8	1.05 ± 0.01	1.049

Tab. IV-2 Isopropanol:  $v_s$  x T. Incerteza nos dados da referência #47 é  $\sim 1 \text{ ms}^{-1}$ .

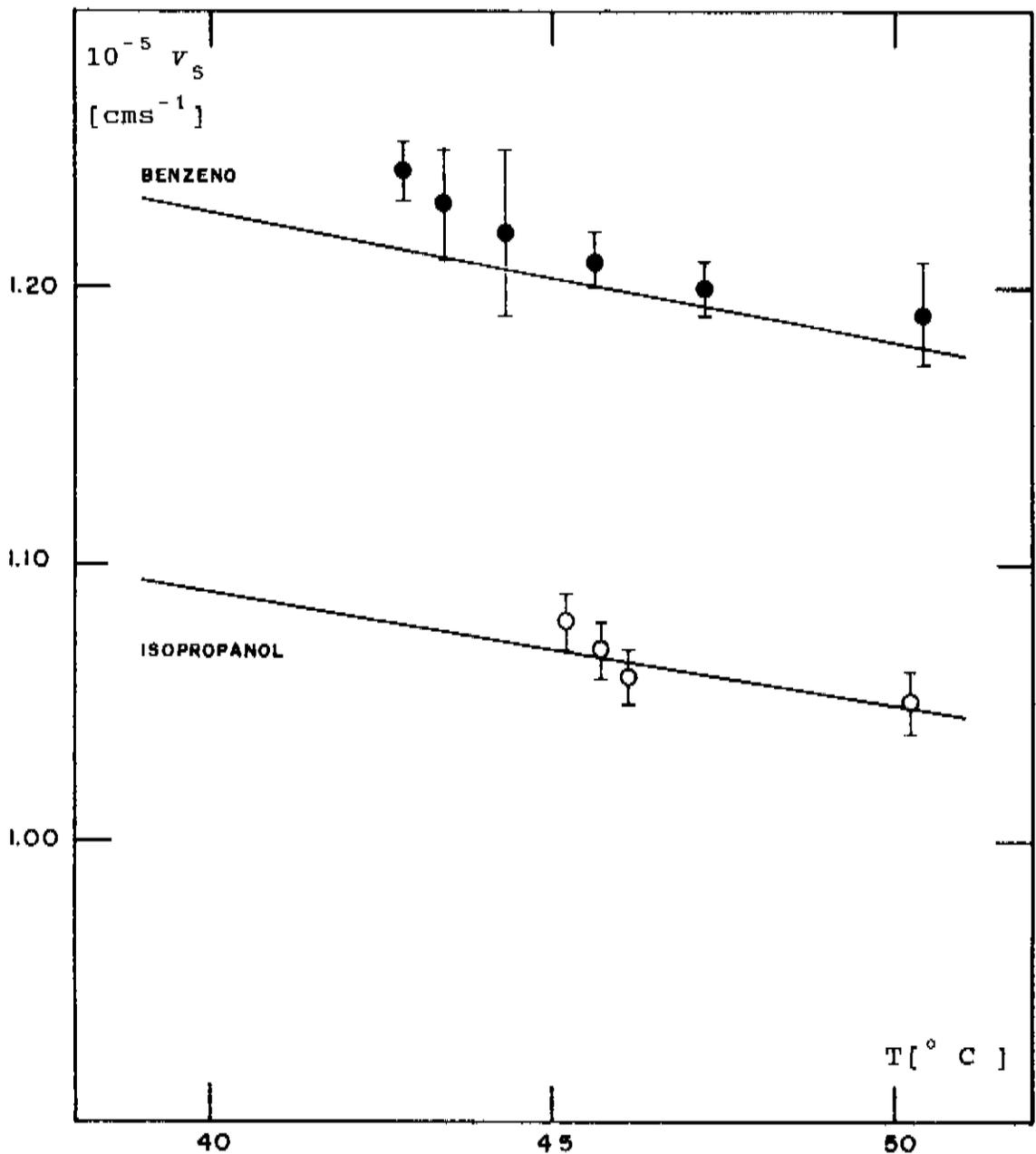


Fig. IV-1 Velocidade do som  $v_s$  x temperatura  $T$  à frequência ~ 100 MHz. Dados para benzeno (●) e álcool isopropílico (○). As linhas contínuas foram obtidas a partir de dados acústicos, ref.'s #47 e #48.

Os resultados para benzeno (●) e álcool isopropílico (○) diferem pouco dos respectivos valores obtidos de dados acústicos<sup>47,48</sup>. Os dados relativos a benzeno apresentam um erro sistemático que identificamos como associado a calibração do sensor de temperatura (Tektronix Temp Probe); se diminuirmos  $\sim 2^\circ\text{C}$  de todos valores de temperatura, os valores médios praticamente coincidirão. Os dados para álcool isopropílico são preliminares para esse tipo de análise.

Na tabela IV-3 tem-se os resultados das taxas de variação da velocidade do som com a temperatura. Vê-se claramente que os resultados para o benzeno são muito bons, mas para isopropanol há uma discrepância de  $\sim 20\%$  em relação à literatura. A discrepância poderia ser explicada pela circunstância de que as faixas de temperatura das medidas são diferentes.

Líquido	Experimental	Literatura
Benzeno	$(-4.8 \pm 0.3)$ <sup>(20-50)</sup>	- 4.72 <sup>(20-50)</sup>
Isopropanol	$(-5 \pm 2)$ <sup>(40-50)</sup>	- 4.0 <sup>(15-25)</sup>

Tab. IV.3 Resultados para  $(\delta v_s / \delta T)$  em  $[\text{ms}^{-1} / ^\circ\text{C}]$  para os líquidos benzeno e isopropanol. Os superscritos entre parênteses indicam os limites da faixa de temperatura estudada.

### IV.3 Assimetrias Brillouin

Espectros experimentais do benzeno fora do equilíbrio termodinâmico nos dois casos  $\hat{k} \cdot \vec{\nabla}T > 0$  e  $\hat{k} \cdot \vec{\nabla}T < 0$  são respectivamente dados nas figuras IV-2 e IV-3. Não há qualquer ajuste (*fitting*) nas linhas apresentadas. Foi possível, com alterações na geometria do experimento, fazer medidas com  $\vec{\nabla}T$  e  $\hat{k}$  paralelos e também antiparalelos. Isso permitiu investigar valores positivos e negativos da assimetria  $\epsilon_B$ .

Comparando nossos espectros com os de Beysens (ver figura II-6), observa-se que nossa RSR é muito boa; a RSR de nossos espectros é melhor que 40. Outro detalhe significativo da qualidade registrada pode ser verificado se tomarmos a razão entre as intensidades integradas dos picos Rayleigh e Brillouin. Na média, nossos resultados apresentam

$$\left\langle \frac{I_R}{I_B} \right\rangle_{\text{exp}} \sim 10,$$

um valor que não está muito distante do valor previsto por Landau-Placzek (equação [13]), uma vez que o valor corrigido<sup>49</sup> de  $\gamma$  para o benzeno vale  $\approx 1.66$ . Isso simplesmente significa que nossos espectros foram obtidos sob excelentes condições, ou seja, conseguimos discriminar bem a luz espalhada separando-a da luz elástica proveniente de espalhamento nas janelas óticas da célula e também indicando que nossas amostras estavam praticamente isentas de centros espalhadores (pó).



C6H6 @22mrad GradT=43.2 K/cm (100. varr. @10ms/canal)

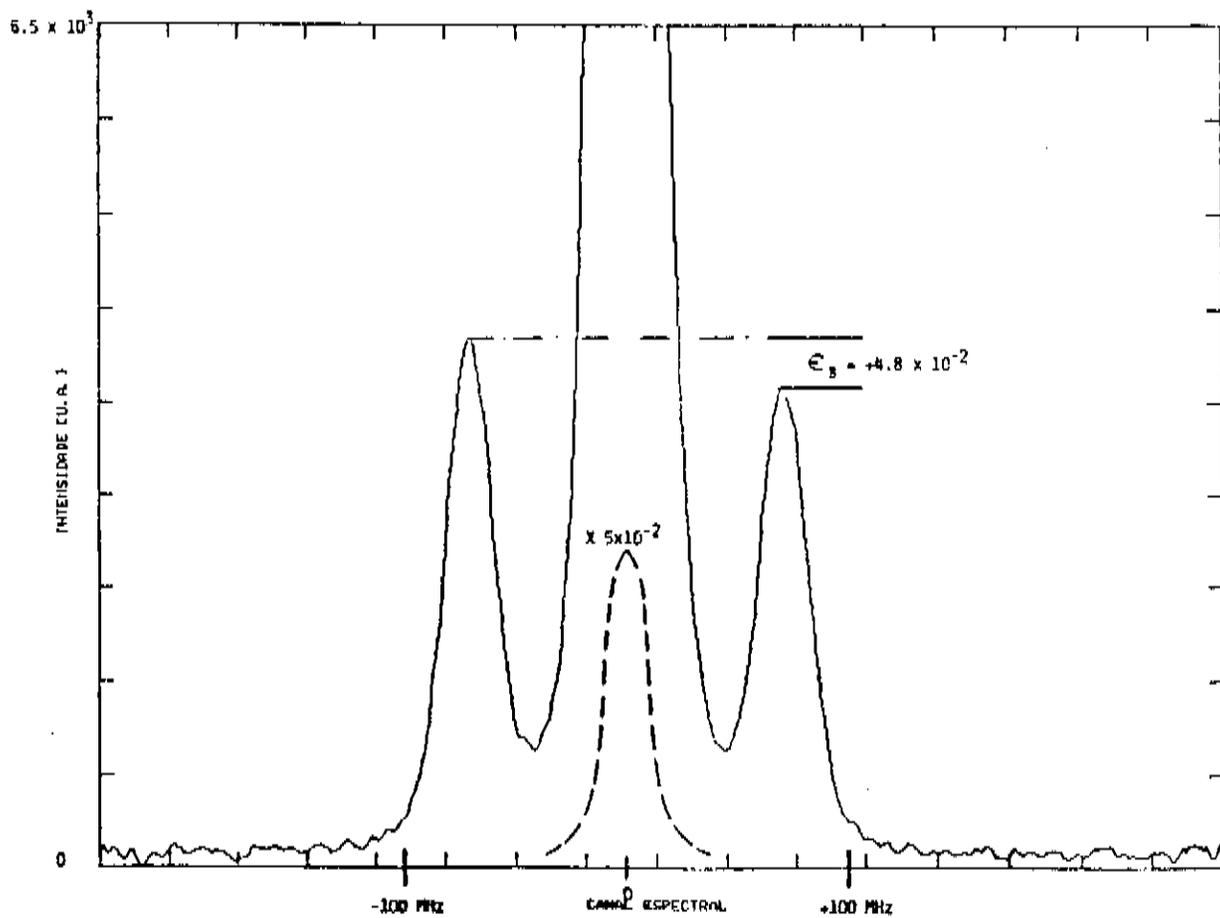


Fig. IV-2 Espectro Brillouin em benzeno sob  $|\vec{\nabla}T| = 43.2 \text{ K cm}^{-1}$   
@  $T = 318 \text{ K}$  e  $\hat{k} \cdot \vec{\nabla}T > 0$  ( $\kappa = 3800 \text{ cm}^{-1}$ ).



C6H6  $\theta=25\text{mrad}$   $\text{GradT}=40.0\text{K/cm}$  (50. varr. 20ms/ch)

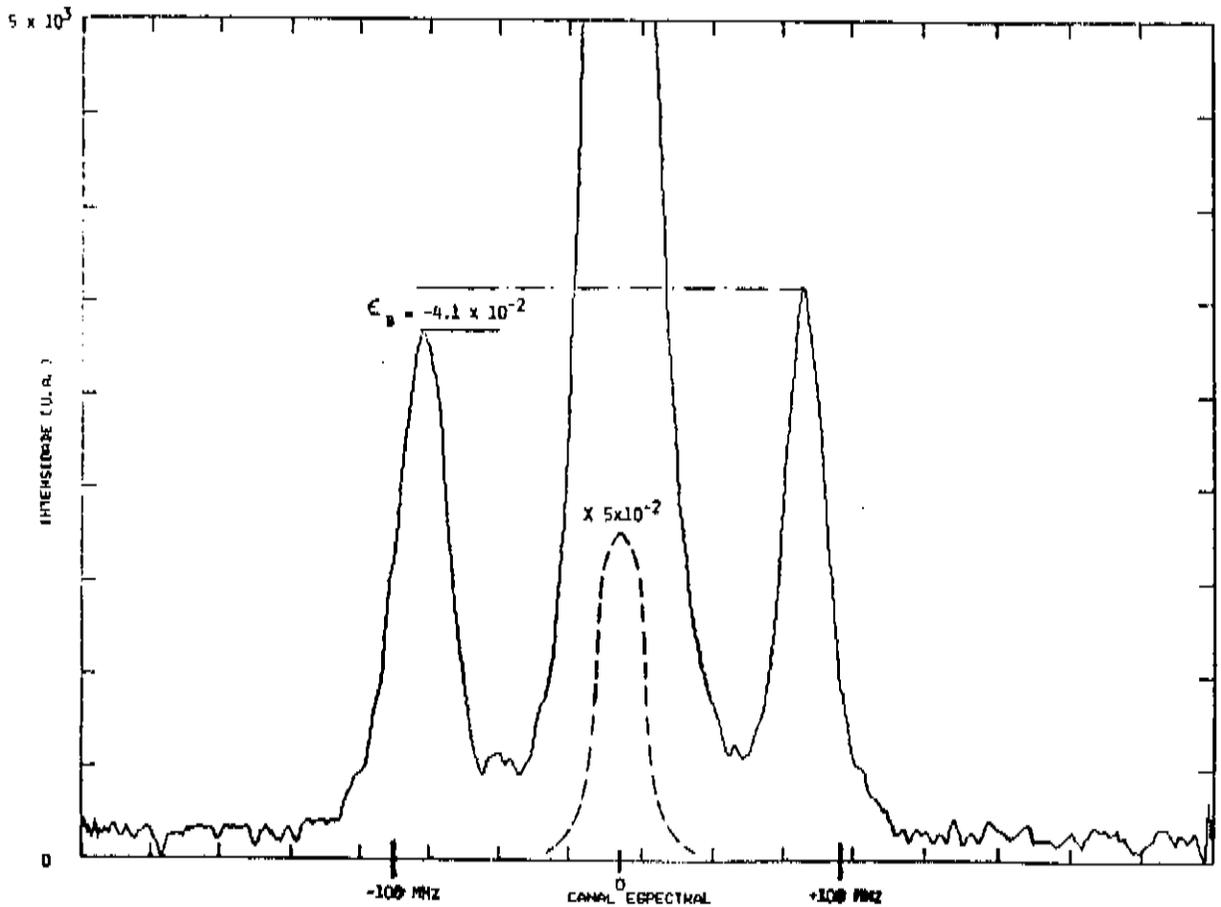


Fig. IV-3 Espectro Brillouin em benzeno sob  $|\vec{\nabla}T| = 40.0 \text{ K cm}^{-1}$   
@  $T = 319 \text{ K}$  e  $\hat{\kappa} \cdot \vec{\nabla}T < 0$  ( $\kappa = 4400 \text{ cm}^{-1}$ ).

Os vários resultados experimentais para os líquidos benzeno e álcool isopropílico são apresentados nas tabelas IV-4 e IV-5. Os vetores de onda  $\kappa$  apresentados nessas tabelas foram determinados diretamente dos shifts Brillouin experimentais. A precisão nessa determinação é melhor que 1% , mas a incerteza global em  $\kappa$  é tipicamente 5% , devido à dimensão finita do feixe excitador e à incerteza introduzida pela fenda discriminadora de luz espalhada. Tomamos sempre o cuidado de manter a maior dimensão da fenda retangular ortogonal à direção do vetor de propagação  $\vec{k}$  (vertical); isso garante que a maior imprecisão em  $\vec{k}$  é sempre perpendicular ao  $\vec{v}_T$ , não contribuindo para a assimetria.

Os valores medidos para a assimetria  $\epsilon_B$  têm imprecisão típica

$$\delta\epsilon_B^{\text{exp}} \sim 0.7 \times 10^{-2} \text{ (rms).}$$

T [K]	$ \mathbf{v}_T $ [Kcm <sup>-1</sup> ]	$\kappa^{\text{exp}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$10^6 \left( \frac{\hat{k} \cdot \mathbf{v}_T}{\kappa^2} \right)^{\text{exp}}$ [Kcm]	$10^2 \epsilon_B^{\text{exp}}$
319.3	42.2	6042	1.16	1.2
319.2	43.6	5199	1.61	1.7
318.3	43.4	4574	2.07	2.4
318.4	43.8	4543	2.12	1.7
318.4	43.8	4226	2.45	2.2
323.3	50.2	3860	3.37	2.8

Tab. IV-4 Valores medidos da assimetria Brillouin integrada: **ÁLCOOL ISOPROPÍLICO.**

T [K]	$ \nabla T $ [Kcm <sup>-1</sup> ]	$\kappa^{\text{exp}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$10^6 \left( \frac{\hat{k} \cdot \nabla T}{\kappa^2} \right)^{\text{exp}}$ [Kcm]	$10^2 \epsilon_B^{\text{exp}}$
316.2	47.8	4283	2.61	4.8
316.6	39.3	4255	2.17	2.8
319.9	42.1	4585	2.00	2.9
320.9	41.6	4642	1.93	3.2
317.5	38.6	4560	1.86	2.0
316.6	39.3	5287	1.41	2.5
315.6	44.0	6283	1.11	2.0
319.3	42.9	6131	- 1.14	- 1.7
318.8	44.3	5603	- 1.41	- 2.7
319.2	43.0	5403	- 1.47	- 2.7
319.0	46.5	5392	- 1.60	- 2.8
319.5	43.1	4955	- 1.76	- 3.3
318.2	42.3	4751	- 1.87	- 3.8
323.6	49.7	4640	- 2.31	- 4.5

Tab. IV-5 Assimetria  $\epsilon_B$  medida usando BENZENO, e valores dos parâmetros temperatura, vetor de onda e gradiente térmico.

Para comparar a variação do valor experimental da assimetria Brillouin com o resultado previsto pela teoria linear (expressão [16]), fizemos gráficos de  $\epsilon_B^{\text{exp}}$  em função da variável reduzida  $\kappa^{-2} \hat{k} \cdot \nabla T$  para os dois líquidos de interesse (figuras IV-4 e IV-5). Conforme se vê desses gráficos, a dependência linear no parâmetro reduzido está claramente estabelecida.

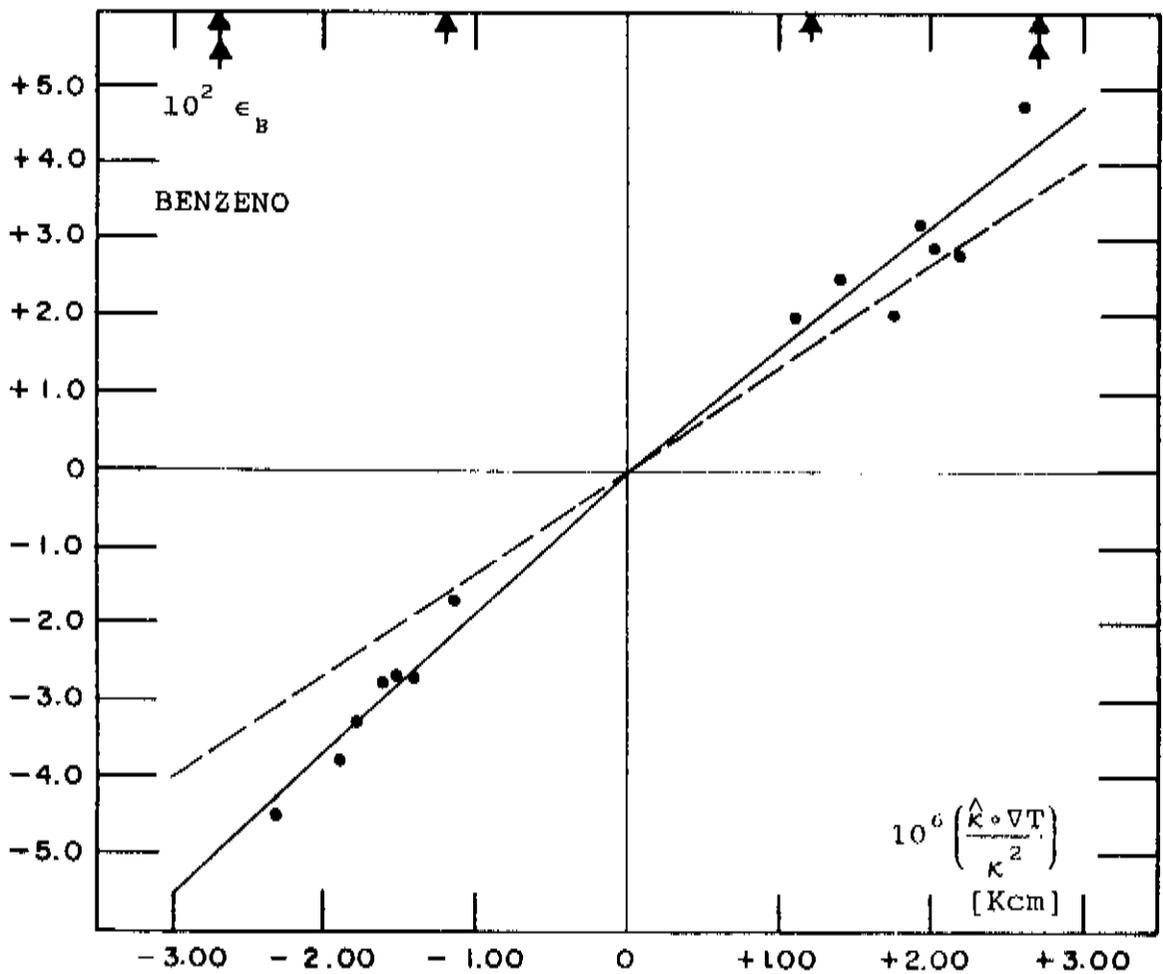


Fig. IV-4 Gráfico  $\epsilon_B^{exp} \equiv [\ell(\omega < 0) - \ell(\omega > 0)] / [\ell(\omega < 0) + \ell(\omega > 0)]$  versus  $\kappa^{-2} \hat{\kappa} \circ \nabla T$ , em BENZENO. A variação esperada é dada pela linha tracejada. As setas indicam as posições  $\kappa = 6000 cm^{-1}$  ( $\uparrow$ ) e  $4000 cm^{-1}$  ( $\hat{\uparrow}$ ) correspondentes a  $|\nabla T|_{mod} \approx 43 Kcm^{-1}$ .

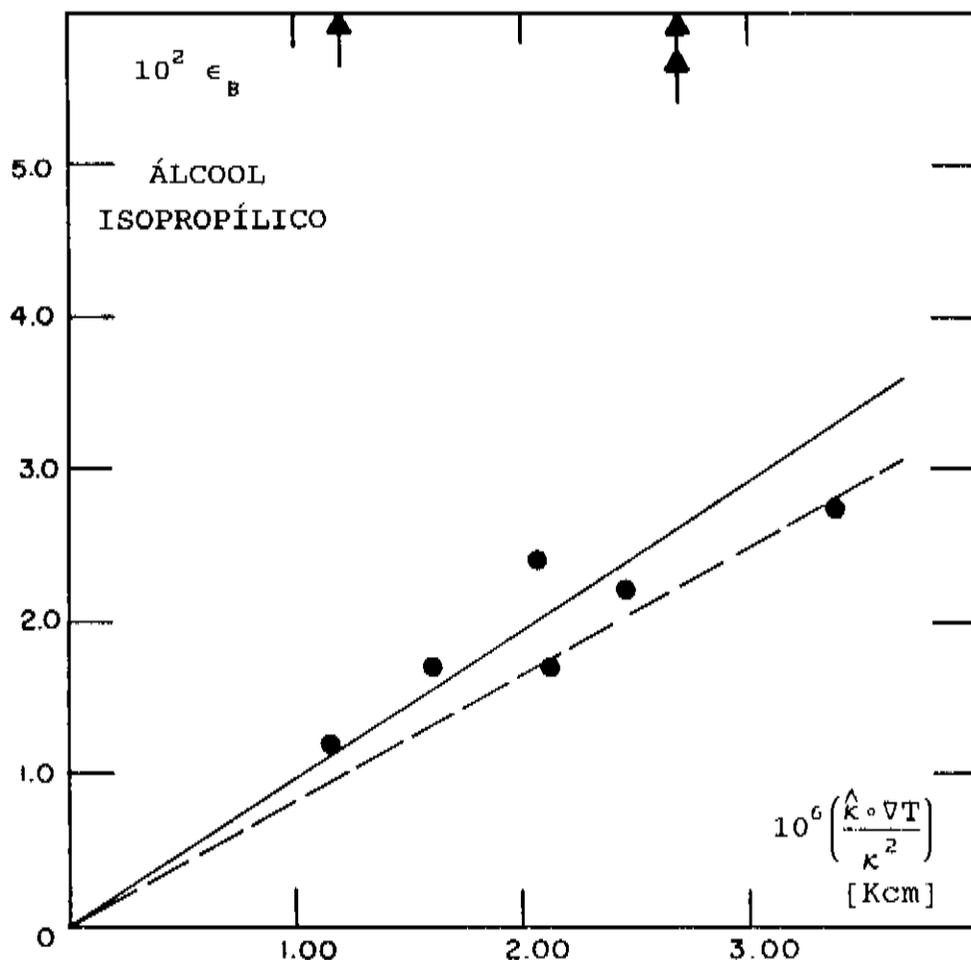


Fig. IV-5 Gráfico  $\epsilon_B^{\text{exp}} \times \kappa^{-2} \hat{\kappa} \cdot \nabla T$  para ÁLCOOL ISOPROPÍLICO. A linha tracejada indica a variação esperada. As posições 6000 (↑) e 4000 cm<sup>-1</sup> (⋈) correspondem ao gradiente térmico médio  $\approx 45 \text{ Kcm}^{-1}$ .

Fazendo ajustes lineares distintos para os lados  $\epsilon_B^{\text{exp}} > 0$  e  $\epsilon_B^{\text{exp}} < 0$ , a declividade experimental encontrada para o benzeno está contida na faixa  $(1.58 - 1.84) \times 10^4 \text{ K}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Por outro lado, um ajuste quadrático médio, levando em conta todos os pontos, levaria a

$$\left( \frac{\epsilon_B^{\text{exp}}}{\kappa^{-2} \frac{\Delta}{\kappa_0} \vec{V} T} \right)_{\text{BENZENO}}^{\text{rms}} \approx (1.72 \pm 0.26) \times 10^4 \text{ K}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad [29].$$

Analogamente, a declividade rms para álcool isopropílico é

$$\left( \frac{\epsilon_B^{\text{exp}}}{\kappa^{-2} \frac{\Delta}{\kappa_0} \vec{V} T} \right)_{\text{ALC. ISO.}}^{\text{rms}} \approx (0.97 \pm 0.13) \times 10^4 \text{ K}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad [30].$$

As linhas cheias nestes gráficos representam os ajustes rms citados, enquanto as linhas tracejadas são valores correspondentes às declividades teóricas  $v_s/2\Gamma_s T$ , obtidos a partir dos dados da tabela III-2:  $1.34 \times 10^4 \text{ K}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , no caso do BENZENO e  $0.83 \times 10^4 \text{ K}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para ÁLCOOL ISOPROPÍLICO. O fato dessas retas quase coincidirem, mostra que o efeito de assimetria induzida nos picos Brillouin segue uma teoria linear simples, quando se toma o cuidado de escolher parâmetros experimentais adequados ao regime linear e capazes de descartar efeitos de contorno.

Nossas declividades experimentais são pouco maiores que o esperado: 28% em se tratando do benzeno e 17% para o isopropanol. Considerando a incerteza experimental  $\sim 15\%$ , e a carência de dados sobre o coeficiente de atenuação do som  $\Gamma_s$  (disponível aqui numa temperatura cerca de  $25^\circ \text{C}$  abaixo da temperatura média no volume de espalhamento), nossos resultados podem ser considerados excelentes.

#### IV.4 Dependência linear no fluxo térmico

Apesar de escassos, temos dados disponíveis para benzeno a um ângulo de espalhamento  $\theta$  fixo, que nos permitem testar a dependência de  $\epsilon_B^{\text{exp}}$  com o gradiente de temperatura  $\vec{\nabla}T$ . A tabela IV-6 contém os dados experimentais relativos a  $\theta = (25 \pm 1)$  mrad e o correspondente gráfico está na figura IV-6.

Do gráfico, vê-se imediatamente que a linearidade prevista pela teoria está razoavelmente verificada.

$ \vec{\nabla}T $ [ $\text{Kcm}^{-1}$ ]	38	40	41	42	48	50
$10^2  \epsilon_B $	2.5	3.3	3.2	3.8	4.5	4.8

Tab. IV-6 Assimetrias Brillouin em função do gradiente térmico. Líquido: benzeno;  $\theta = 25\text{mrad}$ .

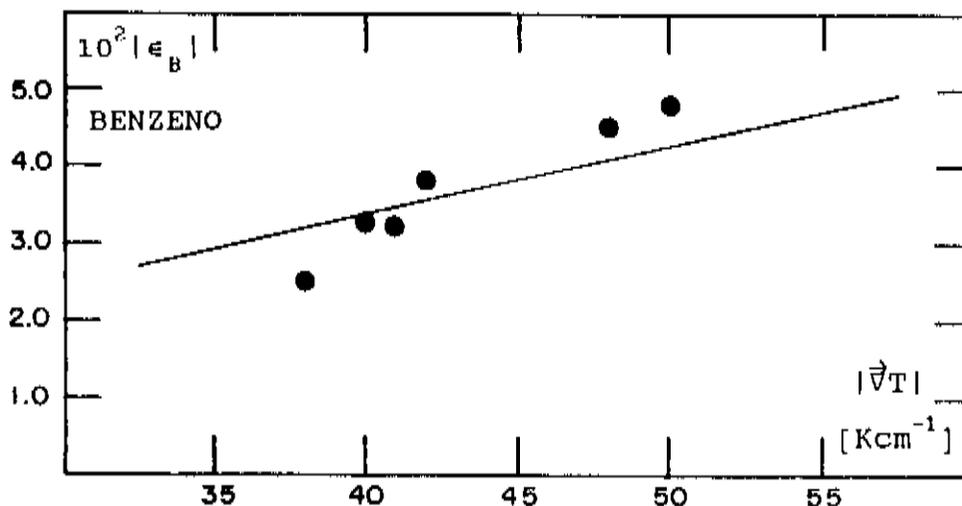


Fig. IV-6 Gráfico  $\epsilon_B^{\text{exp}} \times |\vec{\nabla}T|$  para benzeno @  $\theta = 25\text{mrad}$ .

## V. CONCLUSÕES

Nossos dados demonstram que, experimentalmente, o fator de estrutura dinâmico  $S^{nc}(\vec{k}, \omega)$ , que descreve o espectro de luz espalhada Brillouin, depende linearmente de um termo oriundo de correlações de longo-alcance ( $\propto \kappa^{-2}$ ) quando a amostra é submetida a um fluxo de calor, i.e., gradiente térmico. O efeito global dessa contribuição é tornar assimétricas as linhas Brillouin. O efeito é passível de investigação via espectroscopia Brillouin, mas a forma de linha não pode ser resolvida com esta técnica.

É evidente dos resultados, apresentados nas seções IV.3 e IV.4, que tanto o sinal da assimetria  $\epsilon_B$  quanto a ordem de magnitude do efeito concordam excelentemente com as previsões teóricas, dentro de um fator muito próximo da unidade. Isso se traduz numa estimativa do importante parâmetro  $\Gamma_S$ , o coeficiente de atenuação do som, que se aproxima bastante dos resultados obtidos por técnicas diferentes de medida, conforme tabela V-1 abaixo. Os resultados tabelados foram obtidos a partir da declividade experimental dos gráficos  $\epsilon_B^{exp} \times \kappa^{-2} \hat{k} \cdot \vec{\nabla} T$  obtidos para benzeno e álcool isopropílico. De novo, considerando os poucos dados experimentais disponíveis e a larga incerteza que cerca a determinação desse coeficiente de transporte, nossos resultados podem ser considerados significativos.

Os resultados experimentais, como um todo, sugerem um comportamento geral do efeito, não restrito a fluidos simples como prevêem as teorias.

	$10^2 \Gamma_s \text{ [cm}^2\text{s}^{-1}\text{]}$	
	EXPERIMENTAL	ESPERADO
Benzeno	$1.1 \pm 0.2$	1.4
Álcool Isopropílico	$1.7 \pm 0.3$	2.0

Tab. V-1 Coeficiente clássico de atenuação do som.

É conveniente relembrar que nossos resultados contribuem no sentido de ampliar o domínio de validade da teoria linear simples (sem efeitos de contorno) deduzida de métodos estatísticos válidos em situações fora do equilíbrio termodinâmico, porque tomamos especial cuidado com a escolha de parâmetros e condições, de modo a manter a experiência dentro dos limites de aplicação dessa teoria. Subsidiariamente, a geometria de espalhamento (faixa de variação do vetor de espalhamento  $\kappa$ , tamanho  $\Delta Z$  da célula, etc.) não nos permite investigar a forma de linha espectral, o que seria de interesse. Alguns pontos, no entanto, precisam ser cuidadosamente esclarecidos devido a complicações inerentes a um experimento dessa natureza, todos tendo a ver com possíveis alargamentos espúrios das linhas Brillouin gerados pelo próprio gradiente térmico. No apêndice B, mostramos que essas contribuições ainda resultam abaixo da resolução experimental, não havendo portanto qualquer prejuízo às nossas interpretações.

Finalmente, notamos que os efeitos de contorno não tiveram importância no presente trabalho, não só porque o livre caminho médio das ondas de som era pequeno comparado com a "dimensão" da célula, mas também porque tomamos o cuidado de estabelecer ondas de som com "pequenos" comprimentos de onda (  $\sim 10 \mu\text{m}$  ), menores que as imperfeições nas superfícies das placas de cobre (  $\sim 100 \mu\text{m}$  ); daí podemos esperar que a eficiência das reflexões seja muito pequena.

Alguns problemas experimentais ficam em aberto, para um trabalho futuro:

- (i) investigação de efeitos não-lineares, *i.e.*, de segunda-ordem no gradiente de temperatura<sup>20,22</sup> ;
- (ii) investigação de efeitos de célula finita, *i.e.*, interação a muitos fonons<sup>11,21,22</sup> ;
- (iii) saturação em  $\epsilon_B$  no limite  $\kappa \rightarrow \text{zero}$ <sup>21,22</sup> ; e
- (iv) efeito semelhante sobre  $\epsilon_B$  gerado por um fluxo estacionário de partículas<sup>11,15,23</sup> (assimetria dependente de "gradientes de velocidade":  $\vec{\nabla}v_x$ , etc.).

## APÊNDICES

## A. PREVISÃO DO SINAL BRILLOUIN NO EQUILÍBRIO

Benedek & Fritsch<sup>44</sup> (1966) definem um parâmetro  $\mathcal{R}_B$ , conhecido como *eficiência do espalhamento Brillouin*, que está associado à seção de choque para espalhamento Brillouin,  $\sigma_B$ , através da relação

$$\sigma_B = \frac{4 \pi \mathcal{R}_B}{\eta} \quad [31],$$

onde  $\eta$  é o número de moléculas por unidade de volume do meio. Mostra-se<sup>44</sup> que a potência do sinal Brillouin, espalhado no ângulo sólido  $\delta\Omega$ , é dada por

$$P_S = P_0 \mathcal{R}_B L \delta\Omega \quad [32],$$

sendo  $L$  o comprimento característico do volume espalhador (ou "volume ativo") e  $P_0$  a potência luminosa incidente.

Kato & Zdasiuk<sup>43</sup> fizeram medidas das eficiências Brillouin em alguns líquidos moleculares; os valores não diferem apreciavelmente entre os vários líquidos, de modo que estimaremos aqui o sinal integrado para apenas um deles, e.g. benzeno, para o qual  $\mathcal{R}'_B \approx 1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \text{ st-rad}^{-1}$  @  $\lambda'_0 = 4880 \text{ \AA}$ .

Devido a conhecida<sup>27</sup> dependência na quarta potência da frequência, exibida pelo espectro de luz espalhada, esse valor deve ser corrigido pelo fator  $(4880/5145)^4$  correspondente à linha verde do laser CR-8. Daí

$$\mathcal{R}_B \approx 8.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ st-rad}^{-1} \quad @ \lambda_0 = 5145 \text{ \AA}.$$

A densidade e o peso molecular do benzeno valem respectivamente  $0.8765 \text{ g/cm}^3$  e  $78.12 \text{ g}$ , donde

$$\eta \approx 6.8 \times 10^{21} \text{ moléculas/cm}^3,$$

resultando em

$$\sigma_B^{\text{benzeno}} \approx 1.5 \times 10^{-26} \text{ cm}^2/\text{molécula} .$$

Esse resultado tem mesma ordem de grandeza do valor que se deduz dos dados de espalhamento Rayleigh de Leite et al.<sup>45</sup> , levando-nos à conclusão que o parâmetro  $R_B$  é confiável.

A potência média fornecida por nosso laser é da ordem  $P_L \sim 50$  mW mas a potência disponível, que efetivamente contribui para os ftons que serão detetados, é reduzida por um fator  $\sim (0.9)^{-15} \times (0.5)^{-2} \approx 20$  , devido as múltiplas interfaces óticas presentes (ver figura III-2: 8 faces de lentes, 4 das janelas óticas e os 3 espelhos); estamos supondo uma perda de  $\sim 10\%$  em cada dessas interfaces. Os fatores 0.5 adicionais referem-se (i) à transmitância do interferômetro, que é da ordem de 50% para as placas refletoras RC-670S, e (ii) um fator 2 de perdas devido a desalinhamentos ao longo do eixo ótico do sistema. Desse modo, a potência luminosa incidente no volume espalhador vale

$$P_0 \approx P_L/20 \approx 2.5 \text{ mW} .$$

Para completar o cálculo, precisamos estimar o ângulo sólido coletado, discriminado por uma fenda de dimensões  $5.0 \times 0.5$  mm, colocada a distância de 25 cm do centro da célula. Assim,  $\delta\Omega = 0.5 \times 0.05 / (25)^2 = 4.0 \times 10^{-5}$  st-rad .

Finalmente, estimando  $L \approx 0.1$  cm, obtemos a potência total Brillouin detetável:

$$\begin{aligned} P_S &= 2.5 \times 10^{-3} \times 8.1 \times 10^{-6} \times 10^{-1} \times 4 \times 10^{-5} \\ &\approx 0.81 \times 10^{-13} \text{ W} \\ &\approx 5.0 \times 10^5 \text{ eV/s} . \end{aligned}$$

## B. ALARGAMENTOS DE LINHA PRODUZIDOS PELO GRADIENTE TÉRMICO

### B.1 Devido a variação do ângulo de espalhamento

O meio onde se propaga o feixe de luz excitador é não-homogêneo, devido a variação  $(\partial n/\partial T)_p$  do índice de refração com a temperatura. Dessa forma, o índice de refração  $n$  depende da posição vertical  $z$ , o que causa um encurvamento do feixe a medida que ele se propaga no meio.

O raio de curvatura  $R$  é dado por<sup>33</sup>  $R = \frac{n}{|dn/dz|}$ .

Aqui,  $\frac{dn}{dz} = \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_p \frac{dT}{dz} = \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_p |\vec{\nabla}T|$ , donde

$$R = \frac{n}{\left| \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_p \right| |\vec{\nabla}T|} \quad [33].$$

A trajetória circular é obviamente uma aproximação válida desde que o feixe de luz não excursions muito na direção do gradiente, de modo que possamos considerar  $n$  na fórmula [33] como uma média tomada sobre os vários pontos da trajetória.

A geometria adequada para os cálculos de alargamento angular, *i.e.*, aumento na largura de linha causado por uma incerteza no ângulo de espalhamento, é indicada na figura B-1, onde  $\mathcal{L}$  é o comprimento total da célula ao longo do eixo óptico do sistema. A trajetória OA do feixe iluminante (foton não espalhado), no interior do líquido, é uma circunferência de raio  $R$  (expressão [33]) e centro  $(0, -R)$ , que intercepta a janela de saída da célula em

$$x_A = \mathcal{L}, \quad z_A = (R^2 - \mathcal{L}^2)^{1/2} - R,$$

com inclinação

$$\text{tg } \varphi_d = \mathcal{L}/(R^2 - \mathcal{L}^2)^{1/2}.$$



Posteriormente veremos que o parâmetro  $\xi \equiv \ell/R$  é pequeno (Tab. B-1) de modo que, até segunda ordem em  $\xi$ , é possível a aproximação

$$z_A \cong -\ell^2/2R \quad \text{e} \quad \varphi_d \cong \ell/R.$$

A trajetória OS é seguida por um foton de luz espalhado no ponto O a um ângulo  $\theta$ , sendo representada por uma circunferência de raio R e centro  $(R \operatorname{sen}\theta, -R \operatorname{cos}\theta)$ , e que sai da célula no ponto  $x_S = \ell$ ,  $z_S = [R^2 - (L - R \operatorname{sen}\theta)^2]^{1/2} - R \operatorname{cos}\theta$ .

A inclinação agora vale

$$\operatorname{tg} \beta_d = \frac{L - R \operatorname{sen}\theta}{[R^2 - (L - R \operatorname{sen}\theta)^2]^{1/2}}.$$

Consideraremos apenas pequenos ângulos de espalhamento ( $\theta < \ell/R$ ), de modo que

$$z_S \cong -\frac{\ell^2}{2R} + \ell \theta \quad \text{e} \quad \beta_d \cong \frac{\ell}{R} - \theta + \frac{3}{2} \left[ \frac{\ell}{R} \theta^2 - \left( \frac{\ell}{R} \right)^2 \theta \right].$$

Supondo que a geometria foi escolhida tal que os ftons espalhados em O com ângulo  $\theta$ , saem pelo ponto S com ângulo externo  $\beta_r \cong n(z_S) \beta_d$  (lei de Snell) e daí atingem o detector, então a situação mais desfavorável ocorre para os ftons espalhados em A e que também venham a atingir o detector. Para isso ocorrer, devemos considerar ângulos de espalhamento, nesse ponto, tal que o ângulo interno correspondente coincida com  $\beta_d$ . O ângulo de espalhamento nesse caso é  $\theta' = \varphi_d - \beta_d$ , e o alargamento relativo valerá

$$\frac{\Delta\theta}{\theta} = \frac{\theta' - \theta}{\theta} = \frac{\varphi_d - \beta_d - \theta}{\theta} = \frac{3}{2} \frac{\ell}{R} \left( \frac{\ell}{R} - \theta \right).$$

Da relação de dispersão  $2\pi\nu_B = v_S \kappa$  e da expressão [6], obtemos

$$\left( \frac{\Delta\nu_B}{\nu_B} \right)_{\text{ang.}} = \frac{\Delta\theta}{\theta} = \frac{3}{2} \frac{\ell}{R} \left( \frac{\ell}{R} - \theta \right) \quad [34].$$

Um resumo dos principais resultados para os líquidos de interesse é apresentado na tabela B-1, usando um ângulo de espalhamento típico. Os dados necessários aos cálculos foram obtidos das referências #47 e #48; ver também tabela III-2.

Dados	$10^4 (\partial n / \partial T)_p$ [ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ]	Raio de curvatura R [cm]	Rebaixamento do feixe $Z_A$ [cm]	$\left( \frac{\Delta \nu_B}{\nu_B} \right)_{\text{ang.}}$
Líquido				
Benzeno	- 6.5	46	- 0.27	$1.4 \times 10^{-2}$
Álc. Isopr.	- 5.2	52	- 0.24	$1.0 \times 10^{-2}$
Água	- 0.8	333	- 0.04	$2.2 \times 10^{-4}$

Tab. B-1 Alargamento angular nas linhas Brillouin para  $\theta = 25\text{mrad}$ ,  $T = 320\text{ K}$  e  $|\vec{v}_T| = 50\text{ Kcm}^{-1}$ . O comprimento da célula vale  $l = 5\text{ cm}$ , e daí  $\xi \approx 0.1$  para benzeno e isopropanol.

Para  $\nu_B$  típico ( $\sim 100\text{ MHz}$ ) tem-se  $\Delta \nu_B < 1.5\text{ MHz}$ , ou seja, cerca de uma ordem de grandeza abaixo da resolução do nosso interferômetro, mas trinta vezes maior que a largura natural das linhas Brillouin (ver tabela III-2 e discussão subsequente).

A conclusão óbvia é que o alargamento angular causado pelo encurvamento do feixe, ao atravessar um meio não-homogêneo, não restringe nossas experiências.

## B.2 Devido a variação do índice de refração

O alargamento, nesse caso, ocorre devido a variação do índice de refração  $n(z)$  sobre a altura  $\Delta z$  experimentada pelo feixe iluminante, ao atravessar a célula.

Essa altura  $\Delta z$  corresponde ao rebaixamento  $z_A$  dado na tabela B-1, ou seja,  $\Delta z \leq 0.3 \text{ cm}$ , donde

$$\left( \frac{\Delta \nu_B}{\nu_B} \right)_n = \frac{\Delta n}{n} = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_p |\vec{\nabla} T| \Delta z \leq 6.6 \times 10^{-3} .$$

Esse efeito é menor que o do item anterior, não produzindo qualquer alteração no espectro observado.

## B.3 Devido a variação da velocidade do som

A variação da velocidade do som no volume de espalhamento vale  $\Delta v_s = \left( \partial v_s / \partial T \right)_p |\vec{\nabla} T| \Delta z$ , onde  $\Delta z$  tem origem no encurvamento do feixe, conforme discutido no item B.2. Na tabela B-2 apresentamos as estimativas para

$$\left( \frac{\Delta \nu_B}{\nu_B} \right)_{v_s} = \frac{\Delta v_s}{v_s}$$

a partir dos resultados das tabelas III-2, IV-3 e B-1:

	$\left  \left( \partial v_s / \partial T \right)_p \right $ [cms <sup>-1</sup> ]	$10^{-5} v_s$ [cms <sup>-1</sup> ]	$\left( \frac{\Delta \nu_B}{\nu_B} \right)_{v_s}$
Benzeno	472	1.19	$5.4 \times 10^{-2}$
Álc. Isopr.	400	1.06	$4.5 \times 10^{-2}$
Água	200	1.50	$2.7 \times 10^{-3}$

Tab. B-2 Alargamento devido a variação da velocidade do som.

De novo, o aumento na largura de linha é desprezível (~ um terço da resolução experimental), mas cerca de cem vezes a largura natural.

#### B.4 Devido a variação do coeficiente de atenuação

Não foi possível obter uma ordem de grandeza desse alargamento, devido a ausência de dados experimentais acerca de  $(\partial\Gamma_s/\partial T)_p$  na literatura.

#### B.5 Devido a desfocalizações

A influência do tamanho finito do feixe do laser (~ 0.5 mm), do ângulo de coleta (definido pela fenda discriminadora) e dos efeitos de desfocalização devido ao fato da derivada  $(\partial n/\partial T)_p$  não ser constante (efeito de lente cilíndrica), conduz a uma incerteza no vetor de onda observado da ordem de 10%, no pior caso. P.ex., a largura da fenda na direção do gradiente é ~ 0.5mm, e está localizada a ~ 250mm do centro, contribuindo com a incerteza relativa

$$\left(\frac{\Delta\nu_B}{\nu_B}\right)_{\text{fenda}} = \frac{\Delta\theta}{\theta} = \frac{1}{25 \times 10^{-3}} \frac{0.5/2}{250} = 4\% , \text{ @ } \theta = 25\text{mrad}.$$

Com  $\nu_B = 100$  MHz, temos  $(\Delta\nu_B)_{\text{desf.}} \approx 10$  MHz, já perto da resolução do nosso interferômetro. Assim, esse efeito não é capaz de alterar substancialmente a detecção das linhas Brillouin, mas poderia influir nas medidas de largura se a resolução do interferômetro fosse melhorada.

## C. BIBLIOGRAFIA

1. S.P.S. Porto & D.L. Wood, *J.Opt.Soc.Am.* **52**, 251 (1962).
2. Para uma discussão detalhada das aplicações da técnica RAMAN ver a excelente revisão de S.P.S. Porto, in *Light Scattering Spectra of Solids*, ed. G.B. Wright (Springer - Verlag, N. Y., 1969) P1.
3. H.Z. Cummins & H.L. Swinney, *Phys.Rev.Letters* **25**, 1165 (1970).
4. Ver a edição especial de *Physica* **118A** (1983), que reporta a conferência internacional sobre comportamento não-linear em fluidos, realizada em Junho de 1982.
5. Ver a edição especial de *Physics Today* **37**, No. 1 (1984).
6. A.-M.S. Tremblay, in *Recent Developments in Nonequilibrium Thermodynamics*, Lectures Notes in Physics, vol. 199, ed. J. Casas-Vazques & D. Jou (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
7. D. Beysens, Y. Garrabos & G. Zalczer, *Phys.Rev. Letters* **45**, 403 (1980).
8. H. Kiefte, M.J. Clouter & R. Penney, *Phys.Rev.B* **30**, 4017 (1984).
9. I. Procaccia, D. Ronis & I. Oppenheim, *Phys.Rev.Letters* **42**, 287 (1979).
10. T.R. Kirkpatrick, E.G.D. Cohen & J.R. Dorfman, *Phys. Rev. Letters* **42**, 862 (1979).
11. T.R. Kirkpatrick, E.G.D. Cohen & J.R. Dorfman, *Phys. Rev. Letters* **44**, 472 (1980).
12. D. Ronis, I. Procaccia & I. Oppenheim, *Phys.Rev.A* **19**, 1290 (1979); *ibid* **19**, 1307 (1979); *ibid* **19**, 1324 (1979); *ibid* **20**, 2533 (1979).
13. D. Ronis & S. Putterman, *Phys.Rev.A* **22**, 733 (1980).
14. G. van der Zwan & P. Mazur, *Phys.Lett.* **75A**, 370 (1980).
15. A.-M.S. Tremblay, E.D. Siggia & M. Arai, *Phys. Lett.* **76A**, 57 (1980); *Phys. Rev. A* **23**, 1451 (1981).
16. G. van der Zwan, D. Bedeaux & P. Mazur, *Physica* **107A**, 491 (1981).

17. C. Tremblay & A.-M.S. Tremblay, *Phys.Rev.A* 25, 1962 (1982).
18. T.R. Kirkpatrick, E.G.D. Cohen & J.R. Dorfman, *Phys. Rev. A* 26, 950 (1982); *ibid*, 972 (1982).
19. L.S. Garcia-Colin & R.M. Velasco, *Phys. Rev. A* 26, 2187 (1982).
20. T.R. Kirkpatrick & E.G.D. Cohen, *Phys.Lett.* 78A, 350(1980); T.R. Kirkpatrick, E.G.D. Cohen & J.R. Dorfman, *Phys.Rev. A* 26, 995 (1982).
21. G. Satten & D. Ronis, *Phys.Rev.A* 26, 940 (1982).
22. R. Schmitz & E.G.D. Cohen, *J.Stat.Phys.* 46, 319 (1987); *Phys.Rev. A* 35, 2602 (1987).
23. J. Machta, I. Oppenheim & I. Procaccia, *Phys. Rev. Letters* 42, 1368 (1979).
24. Komarov & Fischer, *Soviet Phys. JETP* 16, 1358 (1963).
25. R. Pecora, *J.Chem.Phys.* 40, 1604 (1964).
26. L. Landau & E. Lifchitz, in *Electrodynamique des Milieux Continus*, ed. Mir (Moscou, 1969), Sct. 93-94.
27. B.J. Berne & R. Pecora, in *Dynamic Light Scattering* (Wiley, N.Y., 1976), Ch. 2-4, 10.
28. D. Levesque, L. Verlet & K. Kurkjarvi, *Phys.Rev.A* 7, 1690 (1973).
29. L. Landau & E. Lifchitz, in *Physique Statistique*, ed. Mir (Moscou, 1967), Ch. IV, XII.
30. J. Rouch, C.C. Lai & S.H. Chen, *J.Chem.Phys.* 65, 4016 (1976).
31. K.F. Herzfeld & T.A. Litovitz, in *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves* (Academic, N.Y., 1959).
32. D. Eisenberg & W. Kauzmann, in *The Structure of Properties of Water* (Oxford University, London, 1969).
33. Jurgen R. Meyer-Arendt, in *Introduction to Classical and Modern Optics* (Prentice-Hall, N. J., 1972), Ch. 3.3 .
34. G.B. Whitham, in *Linear and Nonlinear Waves* (Wiley, N. Y., 1974), p. 250.

35. J.R. Sandercock, *Opt.Comm.* 2, 76 (1970).
36. R.Y. Chiao & B.P. Stoicheff, *J.Opt.Soc.Am.* 54, 1286 (1964).
37. M. Hercher, *Applied Optics* 7, 951 (1968).
38. G. Durand & A.S. Pine, *IEEE J.Quant.Electr.* 4 (1968).
39. J.R. Sandercock, in *Light Scattering in Solids III*, Topics in Applied Physics vol 51, ed. M. Cardona & G. Güntherodt (Springer, Berlin, 1982), p. 173.
40. T.R. Hicks, N.K. Reay & P.D. Atherton, *J.Phys.E: Sci.Instr.* 17, 49 (1984).
41. M. Sedlacek, *J.Phys.E: Sci.Instrum.* 17, 854 (1984).
42. J.G. Winter, *J.Phys.E: Sci.Instrum.* 18, 505 (1985).
43. Y. Kato & G.A. Zdasiuk, *J.Opt.Soc.Am.* 65, 995 (1975).
44. G.B. Benedek & K. Fritsch, *Phys. Rev.* 149, 647 (1966).
45. R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto & J.E. Ripper, *Phys. Rev. Letters* 14, 7 (1965).
46. G.M. Searby & G.W. Series, *Opt.Comm.* 1, 191 (1969).
47. Ver o vol. #5, *Molecular Acoustics*, in *Atomic and Molecular Physics*, ed. K.-H. & A. M. Hellwege, Landolt-Börnstein (Springer-Verlag, Berlin, 1967), p. 159, 168, etc.
48. Ver *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC, Boca Raton, 1981/2) 62nd. ed.
49. H.Z. Cummins & R.W. Gammon, *J.Chem.Phys.* 44, 2785 (1966).