



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/07.30.16.58-TDI

**INFLUÊNCIA DO ATRASO E DA JANELA TEMPORAL
NA DETECÇÃO DA FLUORESCÊNCIA INDUZIDA
POR LASER SOBRE A DETERMINAÇÃO DA
TEMPERATURA DE CHAMA**

Pedro Antônio de Souza Matos

Dissertação de Mestrado do Curso
de Pós-Graduação em Engenharia
e Tecnologia Espaciais/Combustão
e Propulsão, orientada pelo Dr. An-
tonio Osny de Toledo, aprovada em
01 de junho de 2012

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3CCCHN8>>

INPE
São José dos Campos
2012

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):

Presidente:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr^a Regina Célia dos Santos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Horácio Hideki Yanasse - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Deicy Farabello - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Vivéca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/07.30.16.58-TDI

**INFLUÊNCIA DO ATRASO E DA JANELA TEMPORAL
NA DETECÇÃO DA FLUORESCÊNCIA INDUZIDA
POR LASER SOBRE A DETERMINAÇÃO DA
TEMPERATURA DE CHAMA**

Pedro Antônio de Souza Matos

Dissertação de Mestrado do Curso
de Pós-Graduação em Engenharia
e Tecnologia Espaciais/Combustão
e Propulsão, orientada pelo Dr. An-
tonio Osny de Toledo, aprovada em
01 de junho de 2012

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3CCCHN8>>

INPE
São José dos Campos
2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Matos, Pedro Antônio de Souza.

M428i Influência do atraso e da janela temporal na detecção da fluorescência induzida por laser sobre a determinação da temperatura de chama / Pedro Antônio de Souza Matos. – São José dos Campos : INPE, 2012.

xxii + 84 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2012/07.30.16.58-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Combustão e Propulsão) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012.

Orientadore : Dr. Antonio Osny de Toledo.

1. combustão. 2. fluorescência-induzida por laser. 3. espectroscopia. 4. radical OH. I.Título.

CDU 535.372

Copyright © 2012 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2012 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Mestre** em

Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Combustão e Propulsão

Dr. Antonio Osny de Toledo



Presidente / Orientador(a) / IEAv/DCTA / SJCampos - SP

Dr. Fernando de Souza Costa



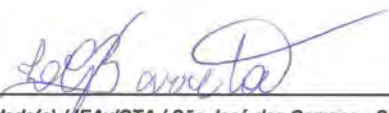
Membro da Banca / INPE / Cachoeira Paulista - SP

Dr. Wladimir Mattos da Costa Dourado




Membro da Banca / IAE/DCTA / São José dos Campos - SP

Dr. Luiz Gilberto Barreta



Convidado(a) / IEAv/CTA / São José dos Campos - SP

Dra. Maria Esther Sbampato



Convidado(a) / IEAv/CTA / SJCampos - SP

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

() unanimidade

Aluno (a): **Pedro Antônio de Souza Matos**

São José dos Campos, 01 de Junho 2012

À minha família...

AGRADECIMENTOS

Ao professores Dr. Antonio Osny e Dr. Gilberto Barreta pelas sugestões, paciência, apoio e dedicação durante esta dissertação.

Ao Instituto de Estudos Avançados pelas instalações cedidas.

À CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Para obter a temperatura da chama, radicais OH presentes na chama são excitados de diversos níveis rotacionais do nível eletrônico fundamental para um estado eletrônico excitado no qual retornam ao estado fundamental com emissão de fótons, a denominada fluorescência. A intensidade do sinal de fluorescência de cada transição é proporcional à população do nível rotacional ocupado pelo radical anteriormente à excitação, que, por sua vez, é governada pela distribuição de Boltzmann para a temperatura local. Considera-se, para a técnica LIF, que o tempo de duração da fluorescência da fluorescência emitida é independente da transição, o que não ocorre na prática. Neste trabalho foi estudada a influência de uma das fontes de erros sistemáticos associados à técnica de Fluorescência Induzida por Laser na determinação de temperatura de chamas. A temperatura de uma chama pré-misturada e estequiométrica de GLP/ar foi calculada sob diversas configurações de atrasos e tempo de exposição na detecção da fluorescência emitida a partir da excitação de radicais OH nos comprimentos de onda entre 285,2 nm e 287,1 nm. Os resultados mostraram que a temperatura calculada a partir de espectros de excitação detectados sob atrasos maiores, fornece valores maiores, com variação máxima observada de até 260 K, quando a temperatura calculada pelo método de Boltzmann variou de $2272 \text{ K} \pm 88 \text{ K}$ até $2531 \text{ K} \pm 109 \text{ K}$. Esse desvio observado para a temperatura relaciona-se com o fato de estados diferentes decaírem diferentemente, e, quando atrasos maiores são usados para a detecção da fluorescência, níveis de maior energia são favorecidos e a temperatura calculada fornece, automaticamente, valores maiores.

INFLUENCE OF THE DELAY AND EXPOSITION TIME TO INTEGRATE THE LASER-INDUCED FLUORESCENCE ON FLAME TEMPERATURE MEASUREMENTS

ABSTRACT

To obtain the flame temperature, OH radical in the flame was excited from several different rotational levels in the ground electronic state to an excited electronic state, from which it radiates, the so-called fluorescence. The fluorescence signal intensity for each individual transition is proportional to the population of the rotational level in the electronic ground state before the laser excitation, which, in turn, is governed according to the Boltzmann distribution for that temperature. One can consider, for the LIF technique, that the time duration of the emitted fluorescence is independent of the transition, which does not occur in practice. In this work, the influence of one of the sources of systematic errors on the determination of temperature by Laser-Induced Fluorescence was studied. The temperature of a premixed and stoichiometric flame of LPG/Air was calculated under various delay times and exposure times in the detection of the fluorescence emitted from the excitation of OH radicals in wavelengths between 285.2 nm and 287.1 nm. The results showed that the temperature calculated from the excitation spectra detected with longer delays, provides values greater than of up to 260 K when the temperature calculated by the Boltzmann ranged from $2272 \text{ K} \pm 88 \text{ K}$ to $2531 \text{ K} \pm 109 \text{ K}$. This deviation observed for the temperature relates to the fact that different states decay with different decay rates, and when longer delays were used to detect the fluorescence, higher levels were favored, and the calculated temperature was higher.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Representação dos níveis de energia molecular.	6
2.2 Representação dos ramos P , Q e R de transição.	10
2.3 Distribuição de energia rotacional para o estado $X^2\Pi(v'' = 0)$ do radical OH para as temperaturas de 1000 K, 2000 K e 3000 K, com $\Theta_r = B(hc/k) \approx 27$	12
2.4 Distribuição de energia vibracional para o estado $X^2\Pi$ do radical OH para as temperaturas de 2500 K, 10000 K e 30000 K, com $\Theta_v = w_e(hc/k) \approx 5,3 \cdot 10^3$	13
2.5 Diagrama com níveis de energia rotacional, vibracional e eletrônico e os seguintes processos de desativação: transferência de energia rotacional, RET, transferência de energia vibracional, VET, supressão colisional, Q, e fluorescência.	14
2.6 Diagramas de acoplamentos entre os momentos angulares de uma molécula diatômica para os casos $a)$ e $b)$ de Hund.	18
2.7 Representação dos ramos P , Q e R num diagrama de energia para o radical OH.	20
2.8 $a)$ Imagem da chama pré-misturada e estequiométrica de GLP/ar usada. $b)$ Intensidade relativa de emissão da quimiluminescência do radical OH emitida pela chama $a)$. A emissão mais intensa corresponde a cor branca. A origem dos eixos coincide com o centro do queimador. $c)$ Perfil ao longo do eixo X a 10 mm de altura em relação à superfície do queimador e um perfil gaussiano, em vermelho, com largura a meia altura de 1.2 cm; $d)$ Perfil ao longo da posição Y no centro do queimador.	22
2.9 Esquema com algumas transições para o radical OH. A transição a representa absorção $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$ de comprimento de onda de aproximadamente $286nm$. Já as emissões são: $b(\approx 286nm)$, $c(\approx 3000nm)$, $d(\approx 343nm)$, $e(\approx 312nm)$ e $f(\approx 306nm)$	23
2.10 Diagrama de um sistema de dois níveis durante o intervalo de atuação do laser. As diferentes setas representam a mudança de estado pelos diferentes processos de ativação ou desativação.	23

2.11	População do nível excitado para um sistema de dois níveis. Os diferentes comportamentos correspondem ao intervalo de ação do laser e ao período de decaimento.	26
2.12	Gráfico de Boltzmann do radical OH para a excitação $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0, 1)$ dos ramos $Q_1(12)$ a $Q_1(15)$, $Q_2(12)$ a $Q_2(14)$ e $P_1(8)$ a $P_1(9)$ para uma chama estequiométrica de GLP. A inclinação corresponde a uma temperatura de $2417 \text{ K} \pm 3 \text{ K}$	31
2.13	Espectro de excitação LIF do radical OH para a excitação $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0, 1)$ com seus diversos ramos de uma chama estequiométrica de GLP. É possível visualizar a intensidade de emissão de fluorescência, o sinal LIF, para cada transição.	32
2.14	Espectro de emissão LIF detectado após excitação da linha $Q_1(8)$	34
2.15	Decaimentos exponenciais para os níveis rotacionais excitados $N_0 = 7, 11$ e 15	35
3.1	Sistema experimental usado para obtenção de medidas em excitação LIF.	37
3.2	Curva de eficiência quântica da fluorescência da rodamina 6G diluída em etanol em contração de $0,09 \text{ g/l}$	39
3.3	Queimador do tipo Y utilizado durante o experimento e a chama de GLP/ar produzida.	40
3.4	Resposta espectral da fotomultiplicadora Hamamatsu R446.	41
3.5	Na figura a) tem-se um exemplo de espectro de excitação LIF na região entre $285,2 \text{ nm}$ e $287,1 \text{ nm}$. A coordenada X é representada em 1100 pontos e cada um deles representa uma média de 10 pulsos. Na figura b) é possível ver a variação da energia em unidades arbitrárias.	43
4.1	Espectro de excitação simulado, pelo programa LIFBASE, do radical OH na transição $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0, 1)$ com as linhas $S_{21}(1)$ a $S_{21}(5)$ para a temperatura de 2400 K e resolução de $0,008 \text{ nm}$	46
4.2	Gráficos de Boltzmann do radical OH para a excitação $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0, 1)$ dos ramos de transição de $S_{21}(1)$ a $S_{21}(5)$. Para a detecção foram usados janela temporal de 10 ns e atraso temporal de 0 ns . A temperatura média obtida é de 1618 K com desvio padrão de 435 K	46
4.3	População relativa para diferentes níveis rotacionais N em função da temperatura.	48
4.4	Variação relativa do Sinal LIF em função do nível rotacional para a faixa de temperatura entre 2400 K e 2550 K	49

4.5	Espectro simulado, pelo programa LIFBASE, de excitação do radical OH na transição $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$ para a temperatura de 2400 K e resolução de 0,008 nm. As linhas em destaque representam as transições de interesse.	50
4.6	Gráfico mostrando a relação linear entre o sinal LIF, emitido após excitação do ramo $Q_1(12)$, e a energia do laser incidente sobre a chama. Cada dado corresponde à média de um conjunto de 3 amostras.	51
4.7	Perfil de decaimento do sinal LIF em relação ao atraso da detecção da fluorescência. Para a obtenção do gráfico fizemos uso de uma janela de 10 ns.	53
4.8	Gráficos de Boltzmann do radical OH para a excitação $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$ dos ramos $Q_1(12)$ a $Q_1(15)$, $Q_2(12)$ a $Q_2(14)$ e $P_1(8)$ a $P_1(10)$ de uma chama estequiométrica de GLP. Para a detecção foram usados janela temporal de 10 ns e atraso temporal de 0 ns. A temperatura média é de $2272\text{ K} \pm 88\text{ K}$	53
4.9	Gráficos de Boltzmann do radical OH para a excitação $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$ dos ramos $Q_1(12)$ a $Q_1(15)$, $Q_2(12)$ a $Q_2(14)$ e $P_1(8)$ a $P_1(10)$ de uma chama estequiométrica de GLP. Para a detecção foram usados janela temporal de 10 ns e atraso temporal de 20 ns. A temperatura média é de $2364\text{ K} \pm 95\text{ K}$	54
4.10	Gráficos de Boltzmann do radical OH para a excitação $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$ dos ramos $Q_1(12)$ a $Q_1(15)$, $Q_2(12)$ a $Q_2(14)$ e $P_1(8)$ a $P_1(10)$ de uma chama estequiométrica de GLP. Para a detecção foram usados janela temporal de 10 ns e atraso temporal de 50 ns. A temperatura média é de $2469\text{ K} \pm 103\text{ K}$	55
4.11	Gráficos de Boltzmann do radical OH para a excitação $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$ dos ramos $Q_1(12)$ a $Q_1(15)$, $Q_2(12)$ a $Q_2(14)$ e $P_1(8)$ a $P_1(10)$ de uma chama estequiométrica de GLP. Para a detecção foram usados janela temporal de 10 ns e atraso temporal de 100 ns. A temperatura média é de $2480\text{ K} \pm 104\text{ K}$	56
4.12	Gráficos de Boltzmann do radical OH para a excitação $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$ dos ramos $Q_1(12)$ a $Q_1(15)$, $Q_2(12)$ a $Q_2(14)$ e $P_1(8)$ a $P_1(10)$ de uma chama estequiométrica de GLP. Para a detecção foram usados janela temporal de 30 ns e atraso temporal de 0 ns. A temperatura calculada é de $2301\text{ K} \pm 90\text{ K}$	56

4.13	Gráficos de Boltzmann do radical OH para a excitação $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0, 1)$ dos ramos $Q_1(12)$ a $Q_1(15)$, $Q_2(12)$ a $Q_2(14)$ e $P_1(8)$ a $P_1(10)$ de uma chama estequiométrica de GLP. Para a detecção foram usados janela temporal de 50 ns e atraso temporal de 0 ns. A temperatura média é de $2430 \text{ K} \pm 100 \text{ K}$	57
4.14	Gráficos de Boltzmann do radical OH para a excitação $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0, 1)$ dos ramos $Q_1(12)$ a $Q_1(15)$, $Q_2(12)$ a $Q_2(14)$ e $P_1(8)$ a $P_1(10)$ de uma chama estequiométrica de GLP. Para a detecção foram usados janela temporal de 100 ns e atraso temporal de 0 ns. A temperatura calculada é de $2531 \text{ K} \pm 109 \text{ K}$	57
5.1	Sinal LIF normalizado emitido pelos níveis rotacionais $N'= 7, 11$ e 15 em função do tempo.	63
A.1	Interface do programa LIFBASE.	84
A.2	Interface do programa LIFBASE com banco de dados e espectro simulado.	84

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Comparação entre nomenclaturas para a transição $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma$ do radical OH.	19
2.2 Energia em cm^{-1} para os estados eletrônicos $^2\Pi(\nu = 0)$ e $^2\Sigma(\nu = 0; 1)$ com nomenclatura em N para os níveis rotacionais N=0 até N=15 do radical OH.	21
3.1 Produtos formados pela reação de queima do GLP na chama estudada.	39
4.1 Dados utilizados para o cálculo da temperatura pelo método de Boltzmann para os ramos de transição de $S_{21}(1)$ a $S_{21}(5)$	45
4.2 Dados utilizados para o cálculo da temperatura pelo método de Boltzmann para os ramos de transição $Q_1(12)$ a $Q_1(15)$, $Q_2(12)$ a $Q_2(14)$ e $P_1(8)$ a $P_1(10)$	51
4.3 Tabela com as temperaturas calculadas pelo método de Boltzmann para uma chama estequiométrica de GLP/ar com suas respectivas condições temporais de atraso e tempo de exposição.	52

LISTA DE SÍMBOLOS

A_{ij}	–	coeficiente de Einstein de emissão espontânea
b_{21}/b_{12}	–	constante de velocidade de emissão/absorção induzida
B_{ij}	–	coeficiente de Einstein de absorção
B	–	constante rotacional
c	–	velocidade da luz
cm	–	centímetro
D	–	constante de distorção centrífuga
E	–	energia total do sistema
g_i	–	degenerescência rotacional do estado i
g	–	grama
H	–	operador hamiltoniano
h/\hbar	–	constante de plank/constante de planck simplificada
I	–	momento de inércia
I_ν	–	irradiância espectral por unidade de frequência
\vec{J}	–	momento angular total
k_i	–	constante de velocidade de reação
k_o	–	constante elástica
k	–	constante de Boltzmann
\vec{L}	–	momento angular orbital total
M	–	molaridade
\vec{M}_{ij}	–	momento dipolar de transição
m	–	massa
N_i	–	densidade populacional do estado i
N'	–	número quântico rotacional do nível eletrônico superior
N''	–	número quântico rotacional do nível eletrônico inferior
$q_{v'',v'}$	–	fator de Franck-Condon
Q_i	–	supressão colisional
R_o	–	constante universal dos gases
S	–	spin total
t	–	tempo
T	–	temperatura
$V(\vec{r})$	–	energia potencial
V_0	–	energia potencial mínima do oscilador harmônico quântico unidimensional
v	–	número quântico vibracional
v'	–	número quântico vibracional do nível eletrônico superior
v''	–	número quântico vibracional do nível eletrônico inferior
x_e	–	constante de anarmonicidade
Z	–	função partição

η	–	eficiência do sistema coletor
$\vec{\Lambda}$	–	projeção do momento angular orbital total sobre o eixo internuclear
$\vec{\mu}$	–	operador momento dipolo
ν	–	frequência
ν_0	–	frequência do modo normal de vibração
ϕ	–	eficiência quântica
$\Psi(\vec{r})$	–	função de onda estacionária
ω_e	–	número de onda correspondente à frequência do modo normal de vibração
Ω_s	–	ângulo sólido

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA PARA A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER	5
2.1 Níveis de energia	5
2.1.1 Níveis eletrônicos	6
2.1.2 Níveis vibracionais	7
2.1.3 Níveis rotacionais	9
2.2 Distribuição de Maxwell-Boltzmann	10
2.2.1 Distribuição rotacional	11
2.2.2 Distribuição vibracional	12
2.3 Processos de desativação e de transferência de energia	14
2.4 Nomenclatura	16
2.5 Radical OH	20
2.6 Sistema de dois níveis	22
2.6.1 Regimes linear e saturado	27
2.7 Sinal LIF	28
2.8 Método de Boltzmann	30
2.9 Fontes de erros sistemáticos	32
2.9.1 Absorção de fundo	32
2.9.2 Favorecimento espectral	33
2.9.3 Atraso temporal	34
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
3.1 Sistema de excitação	37
3.2 Queimador	38
3.3 Detecção	40
3.4 Processamento e aquisição de dados	42
4 RESULTADOS	45
4.1 Configurações preliminares: excitação da região 279,3 nm - 280,8 nm.	45
4.2 Configurações finais: excitação da região 285,2 nm - 287,1 nm.	49

5	DISCUSSÃO	59
6	CONCLUSÕES	65
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
	APÊNDICE A - MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS . .	73
	APÊNDICE B - PROPAGAÇÃO DE ERROS	75
	APÊNDICE C - ERRO NO CÁLCULO DA TEMPERATURA	79
	ANEXO A - LIFBASE	83

1 INTRODUÇÃO

Em tempos antigos, a natureza moldava as condições de vida humana que adotava o nomadismo à procura de locais de mais fácil adaptação, resistindo às restrições de uma natureza hostil. Sob tais condições, o homem dominou o fogo, descobrindo-o como grande aliado à sua sobrevivência. Passados os anos, e mesmo após a descoberta de inúmeras fontes de energia, a combustão ainda se mantém em posição de destaque sendo responsável por mais de 80% da energia gerada e, portanto, um entendimento mais detalhado dos processos de combustão não deve ser subestimado.

O estudo da combustão inclui o desenvolvimento de técnicas voltadas para a determinação de parâmetros envolvidos em seus mais diversos processos e, genericamente, atendem aos seguintes propósitos (DAILY, 1997): avaliação de desempenho, compreensão de processos, teste de hipóteses e controle de processos. As técnicas de diagnóstico denominadas intrusivas representam uma maior parcela entre as técnicas e são assim classificadas por penetrarem o sistema sob estudo acabando por alterar o campo da grandeza física em observação (SANTOS, 2005). Temperaturas e velocidades altas, por exemplo, são comuns em processos nos quais há a necessidade da determinação de parâmetros (DAILY, 1980). Devido à hostilidade comum à combustão e a necessidade de se evitar a perturbação do sistema sob análise, técnicas não intrusivas, comumente baseadas em métodos óticos, apresentam-se como alternativa que acaba por desempenhar um papel cada vez mais importante entre os métodos de diagnóstico em chamas (MCDONALD, 1980).

Dentre as técnicas não intrusivas, destaca-se a Fluorescência Induzida por Laser, ou LIF¹, como uma das mais utilizadas para diagnóstico em chamas. Seu sucesso decorre de suas vantagens que incluem: alta sensibilidade com relação a compostos intermediários da combustão (NIELSEN et al., 1997), sendo capaz de fornecer perfis de concentração com limites de detectabilidade de sub-ppm (CHOU et al., 1983); alta resolução tanto espacial quanto temporal, com feixes de laser de dimensões da ordem de 10 μm (NATRAJAN; CHRISTENSEN, 2009) e duração de pulsos da ordem de nanossegundos, ou de até picossegundos (KLASSEN et al., 1994), tornando a técnica adequada para sistemas turbulentos (LUCHT et al., 1984); aplicável nas mais diversas condições, incluindo altas temperaturas, baixas pressões (JEFFRIES et al., 1988) e regime turbulento (WEBSTER et al., 2003); e a possibilidade de ser estendida ao imageamento em duas dimensões (SBAMPATO et al., 2010), fornecendo mapas de

¹Do inglês Laser-Induced Fluorescence

temperatura (PALMA et al., 2003), concentração (VERSLUIS et al., 1997) e velocidades (PALMA, 1999).

A teoria necessária para a técnica de Fluorescência Induzida por Laser é bem desenvolvida e, em termos simples, pode ser descrita pela absorção de luz laser por um átomo ou molécula sob análise, por uma transição de excitação permitida, seguida de emissão espontânea de fótons, a fluorescência. Estudar a técnica LIF por apenas dois estados pode fornecer grandes resultados acerca do processo, contudo, essa simplificação omite a complexidade do processo e fontes de erros passam influenciar a técnica. Dentre as fontes de erros destacam-se (RENSBERGER et al., 1989; DAILY, 1997): o favorecimento espectral (SMITH et al., 1981), a configuração temporal na detecção da fluorescência (RENSBERGER et al., 1989) e absorção de fundo (SANTOS, 2005).

Rensberger et al. (1989) observou que a temperatura calculada para uma chama de H_2/N_2O à uma pressão de 7,2 Torr aumenta à medida que a fluorescência é detectada com atrasos ou janelas temporais maiores, com desvios de temperatura de até 240 K acima do esperado, indicando uma fonte de erros sistemático. A presente dissertação foca-se no estudo da influência do erro sistemático relacionado à detecção da fluorescência sobre o cálculo da temperatura a partir da excitação de radicais OH presentes numa chama estequiométrica e pré-misturada de GLP/ar à pressão atmosférica.

O radical OH desempenha um papel central na química de qualquer combustão ou processos relacionados à combustão que incluem átomos de oxigênio e hidrogênio (LUQUE; CROSLY, 1998). Devido à sua espectroscopia bem conhecida (DIEKE et al., 1962), que incluem especificações quanto aos níveis eletrônicos, vibracionais e rotacionais, o radical OH é amplamente usado pela técnica LIF para o cálculo de temperatura e foi adotado como fonte de fluorescência nesta dissertação. Para obtenção da temperatura de uma chama, é necessário excitar radicais a partir de diferentes níveis rotacionais e detectar a fluorescência emitida. A fluorescência, por sua vez, é uma medida da população do estado inferior que, por sua vez, depende da temperatura segundo a distribuição de Boltzmann. Dessa forma, a temperatura da chama pode ser calculada.

Os fundamentos teóricos relevantes para interpretação da técnica LIF são apresentados no capítulo 2: discute-se sobre os níveis eletrônicos, vibracionais e rotacionais de

energia para uma molécula diatômica; apresentam-se os processos mais relevantes de transferência de energia e de desativação do estado excitado; numa tentativa de simplificar o processo de excitação LIF, o sistema de dois níveis é apresentado por mostrar uma relação entre a fluorescência detectada com a população do estado fundamental, necessário para o cálculo da temperatura e por fim, o método de Boltzmann para determinação da temperatura é discutido.

No Capítulo 3, o arranjo experimental usado para o experimento LIF é explicitado. Os resultados obtidos no intuito de se observar a relação entre temperatura da chama e atraso na detecção da fluorescência do radical OH são mostrados no Capítulo 4. Esses resultados são discutidos no Capítulo 5. Por fim, no Capítulo 6, as conclusões são apresentadas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA PARA A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER

2.1 Níveis de energia

Átomos possuem seus níveis de energia representados por estados eletrônicos permitidos, cujas transições são possíveis por absorção ou emissão de radiação. Moléculas, devido à sua complexidade, possuem dois outros meios de transferência de energia, associados aos graus de liberdade de vibração e rotação. Esses movimentos, somados à configuração eletrônica da molécula, definirão o nível de energia de uma molécula. Tais estados quânticos, o vibracional e o rotacional, podem ser conhecidos a partir da solução da equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \quad (2.1)$$

onde $\Psi(\vec{r})$ é a função de onda para o sistema quântico, E a energia total do sistema e \hat{H} é o operador Hamiltoniano, que para uma partícula quântica é dado por (GRIFFITHS, 2005):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (2.2)$$

em que \hbar a constante de Planck dividida por 2π , $V(\vec{r})$ é a energia potencial da partícula quântica, e m a sua massa.

A complexidade envolvida na solução da equação de Schrödinger pôde ser reduzida com a aproximação de Born-Oppenheimer, que baseia-se na discrepância mássica entre elétrons e núcleos do sistema quântico a ser solucionado, sendo elétrons cerca de 2 mil vezes mais leves que os prótons. Estando ambos sujeitos a forças de mesma natureza, os elétrons mover-se-iam tão mais rápidos que os núcleos que sua organização em torno deles ocorreria de maneira instantânea. Deste modo, o problema pode ser separado nos movimentos nuclear e eletrônico (BERNATH et al., 2002).

Quanto aos núcleos, uma descrição mais exata do problema de uma molécula consideraria o acoplamento entre os movimentos de rotação e vibração dos núcleos, porém, numa aproximação satisfatória, podemos considerá-los independentes. Assim, a energia total de uma molécula pode ser calculada por suas três contribuições (BERNATH et al., 2002):

$$E \approx E_{ele} + E_{vib} + E_{rot}. \quad (2.3)$$

A figura 2.1 apresenta um esquema de níveis de energia de uma molécula e de transições entre estes níveis.

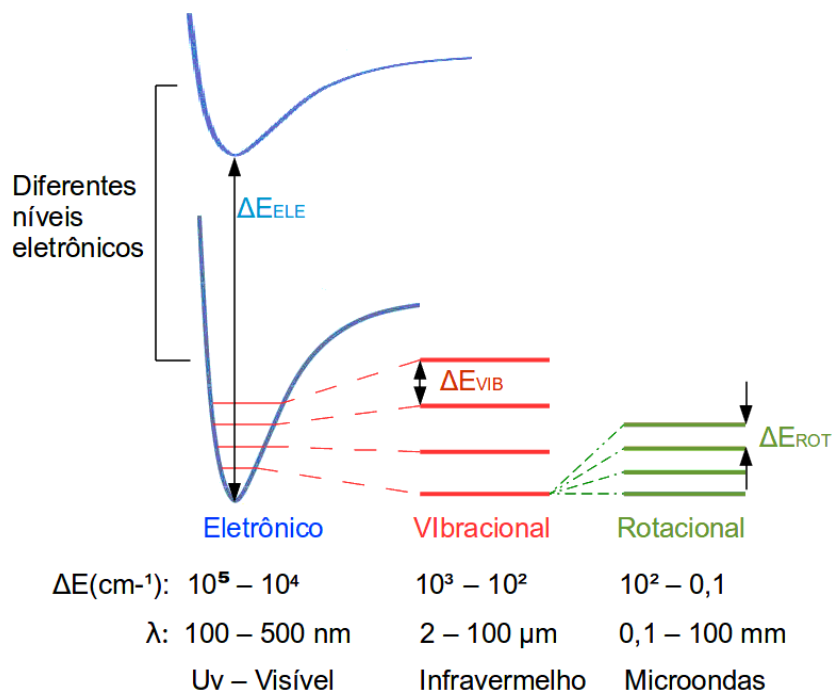


Figura 2.1 - Representação dos níveis de energia molecular.

2.1.1 Níveis eletrônicos

A energia eletrônica de uma molécula é determinada a partir de sua configuração eletrônica que depende da disposição de seus elétrons nas suas respectivas órbitas. Assim como em átomos multieletrônicos, um dado estado eletrônico molecular é definido pelo momento angular orbital total \vec{L} e pelo spin total \vec{S} que correspondem à soma das contribuições individuais dos momentos angulares l_i e de spin s_i , respectivamente, de cada elétron. Em moléculas diatômicas observa-se um forte acoplamento entre o momento angular orbital total e o eixo internuclear, e assim, a componente de \vec{L} ao longo do eixo internuclear passa a ser um parâmetro importante para a descrição do nível eletrônico. Essa componente é denotada por $\vec{\Lambda}$ e assume os valores $|\vec{\Lambda}| = 0,1,2,3$, etc, e o estado é dito $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$, etc, respectivamente.

Apesar de vários estados ocorrerem numa molécula, os níveis eletrônicos que podem participar de uma transição devido à absorção ou emissão de fótons são definidos por

regras de seleção. Neste caso, as regras de seleção dependem do momento dipolar de transição entre os estados inicial i e final j , que é dado por (DAILY, 1997):

$$\vec{M}_{ij} = \int \Psi_j^*(\vec{r}) \vec{\mu} \Psi_i(\vec{r}) d^3r, \quad (2.4)$$

em que $\vec{\mu}$ é o operador momento dipolo, Ψ_i é a função de onda estacionária para o estado inicial i e Ψ_j^* o complexo conjugado da função de onda no estado final j .

Os estados envolvidos numa transição devem ser tais que o momento dipolar de transição \vec{M}_{ij} não seja nulo, ou, caso contrário, a transição é considerada proibida. As regras de seleção para uma transição eletrônica são:

$$\begin{aligned} \Delta\Lambda &= 0, \pm 1 \\ \Delta S &= 0 \end{aligned} \quad (2.5)$$

2.1.2 Níveis vibracionais

Para se conhecer os estados vibracionais possíveis de uma molécula diatômica, pode-se, numa primeira abordagem, aproximar o problema de vibração de uma molécula diatômica ao modelo de um oscilador harmônico quântico unidimensional, cuja energia potencial é dada por:

$$V(x) = V_0 + \frac{1}{2}k_0(x - x_0)^2, \quad (2.6)$$

em que V_0 , k_0 e x_0 são constantes. Para tal oscilador, assume-se que na posição de equilíbrio, $x = x_e$, a energia do oscilador é fixa e dada por V_0 .

Fazendo-se uso da energia potencial na equação de Schrödinger, 2.2, encontramos que a energia do sistema depende de um número inteiro positivo v e é dada por (CARUSO; OGURI, 2006):

$$E'_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0, \quad (2.7)$$

onde ν_0 é a frequência do modo normal de vibração, específica para cada par atômico, e v o número quântico vibracional, cujos valores possíveis são: $v = 0, 1, 2, 3, \text{etc.}$ Observa-se que, mesmo no estado fundamental, $v = 0$, a energia do oscilador não é

nula, alcançando a energia mínima de $E'_0 = (1/2)h\nu_0$.

Entre as unidades comuns usadas para expressar a energia de um estado quântico estão eV e cm^{-1} , entre outros. Faremos uso da notação em cm^{-1} e para obter a equação de energia em tal unidade dividimos a equação 2.7 por hc , ficando:

$$\frac{E'_v}{hc} = E_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (2.8)$$

onde $w_e = \nu_0/c$ é o número de onda correspondente à frequência do modo normal de vibração. Equações mais precisas para o cálculo de energias vibracionais, obtidas a partir do desenvolvimento da energia potencial em série, deverá levar em conta efeitos não lineares, e a equação 2.8 é corrigida para:

$$E_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (2.9)$$

em que x_e é a constante de anarmonicidade do oscilador. Valores de x_e e ω_e para o radical OH são de aproximadamente $2,3 \cdot 10^{-2}$ e $3,7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (LUQUE; CROSLY, 1998), respectivamente, no nível eletrônico fundamental.

Para transições entre estados vibracionais de um mesmo nível eletrônico, a regra de seleção é:

$$\Delta v = \pm 1.$$

Em contraste com transições puramente vibracionais, aquelas que envolvem mudanças simultâneas de estados eletrônico e vibracional, as denominadas transições vibrônicas, não possuem regra de seleção, e o nível final vibracional mais provável é aquele cuja função de onda vibracional se sobrepõe mais significativamente à função de onda vibracional do estado inicial. Este é o chamado princípio de Franck-Condon e baseia-se na premissa que as transições eletrônicas ocorrem tão rapidamente que o movimento nuclear não é observado e o novo estado vibracional deverá ser instantaneamente compatível com a posição e momento nuclear iniciais. A probabilidade de transição vibrônica entre os níveis vibracionais v'' para o nível v' é proporcional ao fator de Franck-Condon, definido pela integral de superposição (LUQUE; CROSLY, 1998):

$$q_{v'',v'} = \left| \int \Psi_{v''} \Psi_{v'}^* d^3r \right|^2. \quad (2.10)$$

2.1.3 Níveis rotacionais

Os níveis rotacionais de uma molécula diatômica podem ser estudados a partir da descrição quantum-mecânica de um rotor rígido correspondente. Sua solução mostra que o momento angular é quantizado e dado por $|\vec{L}| = \hbar\sqrt{K(K+1)}$ (GRIFFITHS, 2005), em que K é o chamado número quântico rotacional. Sendo a energia rotacional dada por $E_r = L^2/2I$, observa-se que a energia rotacional é quantizada, e dada por:

$$E_r' = \frac{\hbar^2}{2I}K(K+1), \quad (2.11)$$

em que $I = \mu r_e^2$ é o momento de inércia do rotor.

Como uma molécula diatômica não se comporta como um rotor rígido perfeito, a equação da energia rotacional deve levar em conta efeitos de distorção centrífuga, sendo reescrita como:

$$E_r = BK(K+1) - D[K(K+1)]^2, \quad (2.12)$$

em que B e D dependem da geometria da molécula e seus valores, para o radical OH no estado fundamental, são de aproximadamente 19 cm^{-1} e $2.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (DIEKE et al., 1962), respectivamente, no nível eletrônico fundamental. O segundo termo do lado direito da equação 2.12 diz respeito ao efeito de distorção da molécula e D é chamado de constante de distorção centrífuga. Transições rotacionais puras permitidas correspondem àquelas entre níveis rotacionais consecutivos:

$$\Delta K = \pm 1, 0$$

Transições que ocorrem com a mudança simultânea de estados vibracional e rotacional, porém num mesmo nível eletrônico, são chamadas de transições rovibracionais e possuem as seguintes regras de seleção:

$$\begin{aligned} \Delta K &= \pm 1, 0 \\ \Delta v &= \pm 1. \end{aligned}$$

Contudo, se a transição envolve dois estados com diferentes níveis eletrônicos, vi-

bracionais e rotacionais, a transição é dita rovibrônica e suas regras de seleção são:

$$\Delta K = \pm 1, 0$$

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots \text{especificado pelo fator de Franck-Condon.}$$

Às diferentes transições associam-se os ramos P , Q e R que correspondem às transições com $\Delta K = -1, 0$ e 1 , respectivamente, como é possível visualizar na figura 2.2.

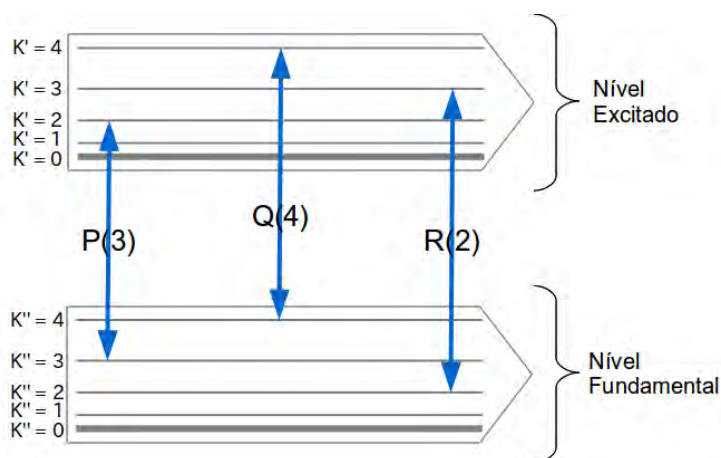


Figura 2.2 - Representação dos ramos P , Q e R de transição.

2.2 Distribuição de Maxwell-Boltzmann

Segundo a distribuição de Maxwell-Boltzmann, a fração populacional N_i/N de partículas com energia E_i em um sistema clássico¹ no equilíbrio térmico pode ser determinada pela equação:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{\frac{-E_i}{kT}}}{Z}, \quad Z = \sum_j g_j e^{\frac{-E_j}{kT}}, \quad (2.13)$$

onde g_i é a degenerescência do estado i , Z a função partição e T a temperatura do sistema. Como consequência da equação 2.13, a temperatura de um sistema supostamente em equilíbrio térmico pode ser determinada a partir de sua distribuição de energia.

¹Em oposição aos sistemas quânticos cujas distribuições são descritas pelas distribuições de Fermi-Dirac ou Bose-Einstein.

A energia interna de uma molécula depende do seu estado eletrônico, estado nuclear, estado rotacional da molécula como um todo, e estados vibracionais internos. Rigorosamente falando, esses quatro modos interagem um com os outros, contudo, podem ser considerados aproximadamente independentes nos limites de baixa energia. Por fim, em contraposição à energia interna, ainda há a energia cinética que por sua vez está ligada ao movimento de translação da molécula.

A temperatura é uma grandeza física definida no equilíbrio térmico e associada à energia média por grau de liberdade. Todavia, é possível relacionar uma temperatura a uma distribuição de energia seja ela cinética, rotacional ou vibracional, por exemplo, tornando-se possível a definição das temperaturas cinética T_c , rotacional T_r e vibracional T_v . Embora relacionadas com diferentes distribuições de energia, as temperaturas T_c , T_r e T_v devem ser iguais quando o equilíbrio térmico é estabelecido.

Limitando-se à uma molécula diatômica, suas distribuições de energia rotacional e vibracional podem ser obtidas como visto a seguir.

2.2.1 Distribuição rotacional

A função partição Z_r é calculada por:

$$Z_r = \sum_{K=0}^{\infty} g_r(K) \exp \left[-\frac{E_r}{kT_r} \right], \quad (2.14)$$

em que a degenerescência rotacional $g_r(K)$ e a E_r a energia rotacional² são:

$$\begin{aligned} g_r(K) &= 2K + 1 \\ E_r &= \frac{\hbar^2}{2I} K(K + 1). \end{aligned} \quad (2.15)$$

Dessa forma:

$$\begin{aligned} Z_r &= \sum_{K=0}^{\infty} (2K + 1) e^{-K(K+1) \frac{\hbar^2}{2IkT_r}} = \sum_{K=0}^{\infty} (2K + 1) e^{-K(K+1) \frac{\Theta_r}{T_r}}, \\ \Theta_r &= \frac{\hbar^2}{2Ik} \end{aligned} \quad (2.16)$$

No limite de altas temperaturas ($\frac{\hbar^2}{2IkT_r} \gg 1$), o somatório 2.17 aproxima-se de uma

²Considerando um rotor rígido com energia dada pela equação 2.11.

integral que por mudança de variável resulta em:

$$Z_r = \frac{T_r}{\Theta_r}. \quad (2.17)$$

Assim, a distribuição de energia rotacional fica:

$$\frac{N(K)}{N} = \frac{\Theta_r}{T_r} (2K + 1) e^{-K(K+1)\frac{\Theta_r}{T_r}}. \quad (2.18)$$

Limitando-se ao radical OH, os gráficos da figura 2.3 foram construídos e correspondem à distribuição de energia rotacional para o estado eletrônico e vibracional fundamental, $X^2\Pi(v'' = 0)$, para diferentes temperaturas.

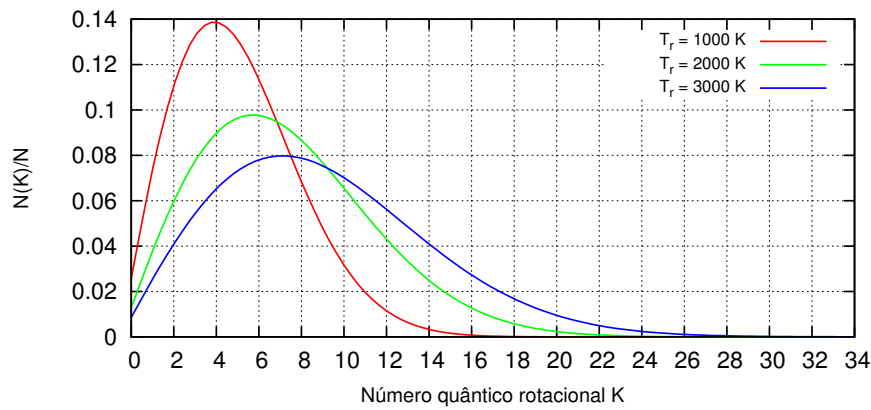


Figura 2.3 - Distribuição de energia rotacional para o estado $X^2\Pi(v'' = 0)$ do radical OH para as temperaturas de 1000 K, 2000 K e 3000 K, com $\Theta_r = B(hc/k) \approx 27$.

2.2.2 Distribuição vibracional

A função partição Z_v para distribuição de energia vibracional é calculada por:

$$Z_v = \sum_{v=0}^{\infty} g_v(v) \exp\left[-\frac{E_v}{kT_v}\right]. \quad (2.19)$$

A degenerescência vibracional $g_v(v)$ e a E_v a energia vibracional aproximada são:

$$\begin{aligned} g_v(v) &= 1 \\ E_v &= h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.20)$$

Assim:

$$\begin{aligned} Z_v &= \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu_0(v+\frac{1}{2})}{kT_v}} = e^{-\frac{\Theta_v}{2T_v}} \sum_{v=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{\Theta_v}{T_v}} \right)^v \\ &= \frac{e^{-\frac{\Theta_v}{2T_v}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T_v}}} = \left[2 \sinh \left(\frac{\Theta_v}{2T_v} \right) \right]^{-1}, \\ \Theta_v &= \frac{h\nu_0}{k} \end{aligned} \quad (2.21)$$

A distribuição de energia vibracional é então dada por:

$$\frac{N(v)}{N} = 2 \sinh \left(\frac{\Theta_v}{2T_v} \right) e^{-\frac{\Theta_v}{T_v}(v+\frac{1}{2})}. \quad (2.22)$$

No gráfico a seguir, na figura 2.4, são mostradas diferentes distribuições vibracionais para o estado $X^2\Pi$ do radical OH.

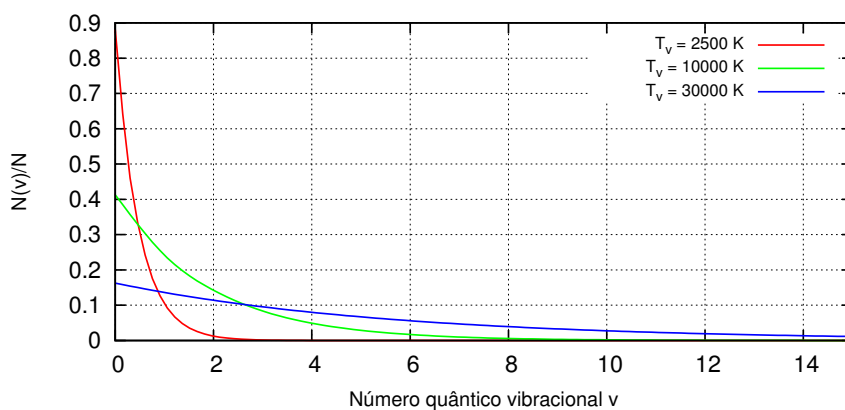


Figura 2.4 - Distribuição de energia vibracional para o estado $X^2\Pi$ do radical OH para as temperaturas de 2500 K, 10000 K e 30000 K, com $\Theta_v = w_e(hc/k) \approx 5,3 \cdot 10^3$.

A distinção entre as temperaturas calculadas a partir de diferentes distribuições de

energia é de relevância quando deseja-se estudar sistemas fora do equilíbrio térmico. Nese trabalho, por exemplo, a temperatura cinética da chama é assumida próxima da temperatura rotacional do radical OH, embora o mesmo não possa ser dito para a temperatura vibracional.

2.3 Processos de desativação e de transferência de energia

Para o experimento de detecção da fluorescência induzida por laser, as moléculas são excitadas por radiação laser e acabam por ocupar níveis de energia eletrônica mais altas do que os esperados estatisticamente pela distribuição de Maxwell-Boltzmann. Por consequência, essas moléculas tenderão a retornar ao estado eletrônico fundamental através de uma combinação de diferentes processos de desativação. Na figura 2.5 é mostrado um diagrama com os processos de transferência de energia mais relevantes para moléculas gasosas diatômicas, comuns no experimento LIF.

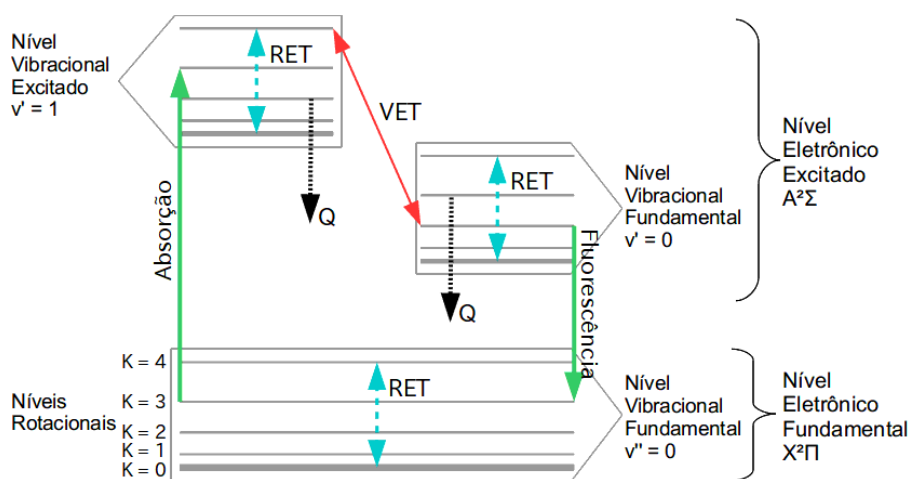


Figura 2.5 - Diagrama com níveis de energia rotacional, vibracional e eletrônico e os seguintes processos de desativação: transferência de energia rotacional, RET, transferência de energia vibracional, VET, supressão colisional, Q, e fluorescência.

Os processos podem ser classificados como:

- Processo radiativo:

Fluorescência: Fenômeno caracterizado pela emissão espontânea de fótons e ocorre em tempos típicos da ordem de 1 a 100 ns (SBAMPATO et al., 2010). É proporcional ao coeficiente de emissão espontânea de Ein-

stein, A_{ij} , que fornece a probabilidade de transição espontânea entre dois estados i e j por unidade de tempo e é calculado por (DAILY, 1980):

$$A_{ij} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h g_i c^4} \left| \int \Psi_i \vec{\mu} \Psi_j d^3r \right|^2. \quad (2.23)$$

- Processos não-radiativos:

Supressão colisional: Através de colisões, a molécula de interesse perde a energia adquirida por excitação, transmitindo-a para uma segunda molécula, retornando, assim, ao estado de energia inferior sem que haja emissão de fótons.

Limitando-se às reações bimoleculares, o processo de transferência de energia pode ser representado pela reação:



em que A^* é a espécie eletronicamente excitada suprimida pelas n diferentes espécies M_1, M_2, \dots, M_n presentes na mistura. Sendo assim, a velocidade de supressão da molécula eletronicamente excitada A^* é dada por:

$$\frac{dN_{A^*}}{dt} = - \underbrace{k_i N_{M_i}}_{Q_i} N_{A^*}, \quad (2.25)$$

onde, os termos N_{A^*} e N_{M_i} representam as densidades numéricas das espécies A^* e M_i , respectivamente, Q_i é a taxa de supressão da molécula A^* causada pela molécula M_i e k_i a constante de reação.

A taxa de supressão total pode ser então calculada por:

$$\begin{aligned} Q &= \sum_i Q_i = \sum_i k_i N_{M_i} = k_1 \cdot N_{M_1} + \dots + k_n \cdot N_{M_n} \quad (2.26) \\ &= \underbrace{\frac{k_1 \cdot N_{M_1} + \dots + k_n \cdot N_{M_n}}{N_{M_1} + \dots + N_{M_n}}}_{=\bar{k}=k_{ef}} \cdot \underbrace{[N_{M_1} + \dots + N_{M_n}]}_{\approx N} \end{aligned}$$

Assim, obtém-se que a supressão colisional total sofrida pela espécie eletronicamente excitada A^* é de (JEFFRIES et al., 1988):

$$Q = k_{ef} N, \quad (2.27)$$

onde N é a densidade numérica total e k_{ef} é a constante de reação efetiva de supressão e pode ser estimada pela equação de Arrhenius (DIEKE et al., 1962),

$$k_{ef} = \pi\sigma^2 v e^{-\frac{E_a}{kT}}, \quad (2.28)$$

em que E_a é a energia de ativação, k a constante de Boltzmann, T a temperatura local, v a velocidade efetiva entre as moléculas colisoras e σ o diâmetro efetivo de colisão entre partículas que colidem, sendo uma delas a suprimida.

Transferência de energia rotacional, RET³: Através de colisões, a energia é transferida entre os modos de rotação da molécula, permitindo que outros níveis rotacionais passem a ser ocupados, sem emissão de radiação.

Transferência de energia vibracional, VET⁴: De maneira semelhante ao processo de transferência de energia rotacional, as colisões sucessivas permitem que transições vibracionais não radiativas ocorram.

Fotoionização: Se a energia do fóton incidente é suficiente para ionizar a molécula, removendo-lhe um elétron, tem-se o fenômeno de fotoionização.

Dissociação: No processo de excitação, as moléculas podem ocupar níveis vibracionais altos o suficiente para que a ligação seja rompida e a molécula dissociada.

Pré-dissociação: Ocorre quando a molécula eletronicamente excitada retorna a um estado eletrônico inferior com energia vibracional alta o suficiente para romper a ligação.

2.4 Nomenclatura

Fundamentalmente, a descrição e a nomenclatura dos estados para uma molécula não diferem daquelas definidas para um átomo e os mesmos princípios quânticos são

³do inglês *Rotational Energy Transfer*

⁴do inglês *Vibrational Energy Transfer*

respeitados. Contudo, devido à maior complexidade em sua estrutura, as moléculas apresentam novos modos de movimento: o de rotação e o de vibração. Assim, além dos números quânticos associados ao momento angular do elétron, ℓ , e seu spin, s , comuns à descrição da energia do átomo, definem-se os números quânticos vibracional e rotacional.

A transição molecular de interesse para o radical OH durante o experimento é a transição $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0, 1)$. O símbolo 'X' indica o estado eletrônico fundamental, enquanto 'A' representa o primeiro estado eletrônico excitado. O segundo estado eletrônico excitado seria representado por 'B' e assim por diante com 'C', 'D', etc. A representação em maiúsculo indica que os estados eletrônicos 'X' e 'A' possuem a mesma multiplicidade de spins, e nesse caso igual a dois ($2S + 1 = 2$), como indicado pelo superíndice 2. Para transição entre estados eletrônicos de diferentes multiplicidades usa-se grafia em minúsculo. Já os números entre parênteses indicam os estados vibracionais dos estados X, com $\nu'' = 0$, e A, com $\nu' = 1$.

O radical hidroxila, OH, apresenta número ímpar de elétrons, ou melhor, um elétron desemparelhado. Deste modo, a soma total de spins, ou spin total ($= \sum_{i=1} s_i$), será $S = \frac{1}{2}$, em unidades de $\frac{h}{2\pi}$, e a multiplicidade de estados com esse spin é $2S + 1 = 2$, um duplete, justificando o superíndice 2 da transição já apresentada. A projeção do spin total de uma molécula sobre o eixo internuclear é representado por S_Z , cujos valores possíveis são $-S, -S + 1, \dots, S - 1, S$. Define-se também a soma vetorial dos momentos angulares orbitais dos elétrons, o número quântico $L (= \sum_{i=1} \ell_i)$, e sua projeção sobre o eixo internuclear, o número quântico Λ . Para $\Lambda = 0, 1, 2$, etc o estado eletrônico é dito ser um estado Σ, Π, Δ , etc.

Para melhor interpretação dos níveis rotacionais de uma molécula diatômica, devemos entender a influência mútua entre a rotação da molécula e o movimento de seus elétrons, ou melhor, deve-se encontrar qual número quântico representa melhor o nível rotacional total do sistema. O rotor rígido, visto na seção 2.3.1 sobre níveis rotacionais, seria a situação limite em que não há interação entre o movimento dos núcleos e o movimento eletrônico. Dois casos extremos, os casos *a*) e *b*) de Hund, são os mais importantes e podem, a grosso modo, explicar os níveis rotacionais para uma molécula diatômica. Casos intermediários surgem como uma combinação entre os casos *a*) e *b*) de Hund.

Como característica do caso *a*) de Hund, visto na figura 2.6, o acoplamento spin-

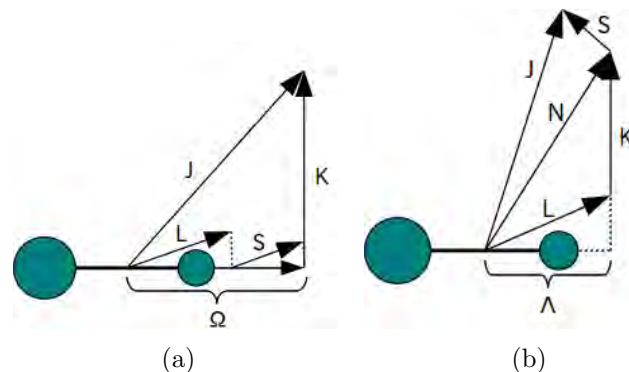


Figura 2.6 - Diagramas de acoplamentos entre os momentos angulares de uma molécula diatômica para os casos a) e b) de Hund.

órbita com o eixo internuclear é forte. Dizemos que \vec{L} e \vec{S} são independentes, porém, por estarem fortemente acoplados ao eixo internuclear, a soma de suas projeções sobre o eixo internuclear é mantida constante. Define-se então $\vec{\Omega}$, tal que $\Omega = |\vec{L} + \vec{S}_z|$. O momento angular total, que é dado por $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{K}$, passa a ser representado por $\vec{J} = \vec{\Omega} + \vec{K}$, em que \vec{K} é o momento angular de rotação dos núcleos. Nesse caso, J é usado para descrever a molécula e sua energia é dada por $E_r = BJ(J + 1)$.

No caso b) de Hund, visto na figura 2.6, diferentemente do caso a), o acoplamento spin-órbita com o eixo internuclear é muito fraco e o momento angular Ω não é definido. A projeção \vec{L} acopla-se ao momento angular de rotação \vec{K} formando o momento angular total sem spin $\vec{N} = \vec{L} + \vec{K}$. Por fim, o momento angular total é definido: $\vec{J} = \vec{N} + \vec{S}$. A energia do estado pode ser calculada, numa primeira aproximação, por $E_r = BN(N + 1)$.

No que diz respeito aos acoplamentos dos momentos angulares, o estado fundamental do radical OH, um estado $X^2\Pi$, representa uma caso intermediário entre os casos a) e b) de Hund. Para níveis rotacionais baixos, ou de baixa energia de rotação, o caso a) torna-se suficiente para descrever o radical OH, enquanto que para o aumento do nível rotacional, uma combinação entre os casos a) e b) se torna apropriado. Para especificação dos níveis rotacionais do radical OH usaremos o número quântico N (inteiro), frequentemente usado na literatura. Associada à nomenclatura em N , a seguinte notação torna-se muito útil para representar o estado rotacional de uma

transição eletrônica:

$$F_1(N) \text{ e } f_1(N), J = N + \frac{1}{2}$$

$$F_2(N) \text{ e } f_2(N), J = N - \frac{1}{2}$$

Em que F_1 e F_2 são usados para o estado ${}^2\Sigma$, enquanto f_1 e f_2 para o nível eletrônico ${}^2\Pi$. Há ainda o desdobramento Λ que fornece os estados f'_1 e f'_2 quando $\Lambda \neq 0$. Uma transição possível, por exemplo, seria a transição $f_1(N) \rightarrow F_1(N - 1)$.

As diversas transições eletrônicas possíveis entre níveis rotacionais N e $N \pm$ inteiro nos fornecem os diferentes ramos de transição:

Ramo O: transição do nível rotacional N para $N - 2$

Ramo P: transição do nível rotacional N para $N - 1$

Ramo Q: transição do nível rotacional N para N

Ramo R: transição do nível rotacional N para $N + 1$

Ramo S: transição do nível rotacional N para $N + 2$

Na figura 2.7 é apresentado um esquema com alguns ramos de transição respeitando os estados observados para o radical OH.

A tabela 2.1 apresenta a correspondência entre as duas nomenclaturas de transição tanto em N quanto em J e a tabela 2.2 fornece a energia em cm^{-1} para diversos níveis rotacionais dos níveis eletrônicos fundamental e excitado.

Tabela 2.1 - Comparação entre nomenclaturas para a transição $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma$ do radical OH.

Ramo em N	Transição em N	Ramo em J	Transição em J
$P_1(N)$	$f_1(N) \rightarrow F_1(N - 1)$	$P_1(J = N + \frac{1}{2})$	$J \rightarrow J - 1$
$Q_1(N)$	$f'_1(N) \rightarrow F_1(N)$	$Q_1(J = N + \frac{1}{2})$	$J \rightarrow J$
$Q_2(N)$	$f'_2(N) \rightarrow F_1(N)$	$Q_2(J = N - \frac{1}{2})$	$J \rightarrow J$
$S_{21}(N)$	$f'_1(N) \rightarrow F_2(N)$	$R_{21}(J = N + \frac{1}{2})$	$J \rightarrow J + 1$

Fonte: Adaptado de Sbampato et al. (2010).

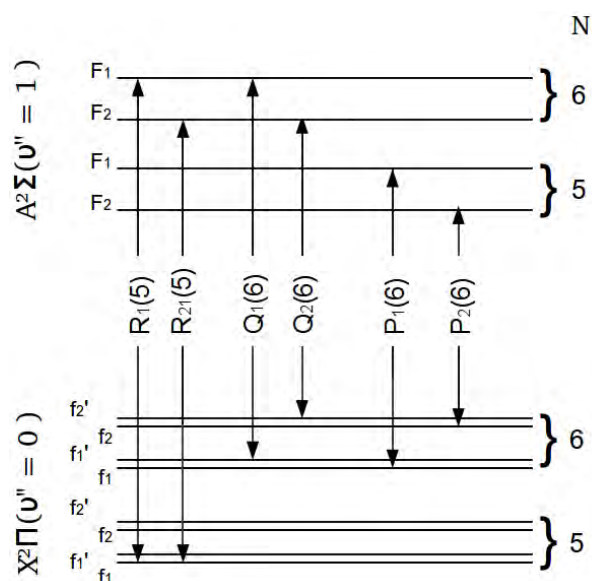


Figura 2.7 - Representação dos ramos P , Q e R num diagrama de energia para o radical OH.

2.5 Radical OH

O radical OH é um importante composto intermediário na oxidação de hidrocarbonetos e está presente em grande maioria das chamas com concentrações altas (KOHSE-HÖINGHAUS, 1994). Sua espectroscopia bem conhecida juntamente com a larga informação disponível acerca de seu comportamento em reações químicas o torna amplamente usado no experimento LIF.

Além de sua alta detectabilidade, sendo detectado com energias da ordem de $1 \mu\text{J}$ a um limite de 1 ppm (HUBSCHMID; BOMBACH, 2002), reações de formação do radical OH permitem que o mesmo seja mapeado numa região ampla da chama. Na figura 2.8, é possível visualizar a intensidade de emissão de quimiluminescência do radical na chama de GLP usada durante o experimento LIF. Tal gráfico funciona como um indicador da presença do radical OH, e sua detecção foi feita com uso de uma câmera ICCD e o filtro P207-06, permitindo a detecção da quimiluminescência do radical OH nos comprimentos de onda entre 302 e 322 nm. Quimiluminescência ocorre quando uma reação química forma uma molécula eletronicamente excitada e essa decai para o estado fundamental por emissão espontânea de fótons. Diferentemente do experimento LIF, sua detecção não requer o uso de laser.

Durante o experimento LIF, radicais OH são excitados com a radiação laser ade-

Tabela 2.2 - Energia em cm^{-1} para os estados eletrônicos ${}^2\Pi(\nu = 0)$ e ${}^2\Sigma(\nu = 0; 1)$ com nomenclatura em N para os níveis rotacionais N=0 até N=15 do radical OH.

N	Estado eletrônico ${}^2\Pi$				Estado eletrônico ${}^2\Sigma$			
	$\nu = 0$				$\nu = 0$		$\nu = 1$	
	f_1	f'_1	f_2	f'_2	F_1	F_2	F_1	F_2
0					32440,61	32440,50	35429,16	35429,06
1	0,00	0,03	126,43	126,12	32474,62	32474,30	35461,50	35461,18
2	83,70	83,90	187,71	187,47	32542,56	32541,98	35526,06	35525,52
3	201,90	202,37	289,01	288,83	32644,22	32643,45	35622,71	35621,95
4	355,90	355,87	429,45	429,23	32779,49	32778,49	35751,30	35750,32
5	543,54	544,82	608,15	608,16	32948,31	32947,05	35911,70	35910,50
6	765,45	769,17	824,49	824,76	33150,14	33148,73	36103,59	36102,19
7	1026,69	1029,10	1077,80	1078,47	33384,97	33383,26	36326,71	36325,11
8	1321,25	1324,24	1367,56	1368,66	33652,29	33650,38	36580,68	36578,88
9	1650,74	1654,50	1693,15	1694,85	33951,80	33949,67	36865,21	36863,21
10	2014,98	2019,53	2054,26	2056,46	34282,99	34280,64	37179,72	37177,52
11	2413,51	2419,05	2450,15	2453,05	34645,53	34642,92	37523,85	37521,45
12	2846,01	2852,36	2880,46	2880,46	35038,61	35035,86	37897,08	37894,49
13	3311,83	3319,31	3344,39	3348,75	35462,01	35459,02	38298,85	38296,05
14	3810,60	3819,01	3841,51	3846,64	35914,82	35911,56	38728,43	38725,43
15	4341,70	4251,19	4371,18	4377,25	36396,66	36393,24	39185,24	39182,09
16	4904,53	4915,04	4932,80	4939,65	36906,50	36902,90	39668,56	39665,20
17	5498,27	5510,05	5525,50	5533,47	37443,91	37440,15	40177,74	40174,24
18	6122,51	6135,33	6148,33	6157,63	38007,90	38003,93	40711,81	40708,09
19	6776,29	6790,32	6801,74	6811,63	38597,79	38593,62	41270,16	41266,28
20	7458,98	7474,26	7483,72	7494,57	39212,69	39208,99	41851,78	41847,68

Fonte: Adaptada de Sbampato et al. (2010).

quada e podem retornar ao nível fundamental a partir de diversos canais de decaimento, como ilustrado na figura 2.9, permitindo que a fluorescência possa seja detectada em diversos comprimentos de onda.

Devido à proximidade entre as transições de decaimento $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi(0, 0)$ e $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi(1, 1)$, representados por e e f na figura 2.9, uma configuração comum para a detecção da fluorescência do radical OH é a que detecta os dois decaimentos simultaneamente, configurando o aparelho detector para detecção da região entre 300 nm e 320 nm.

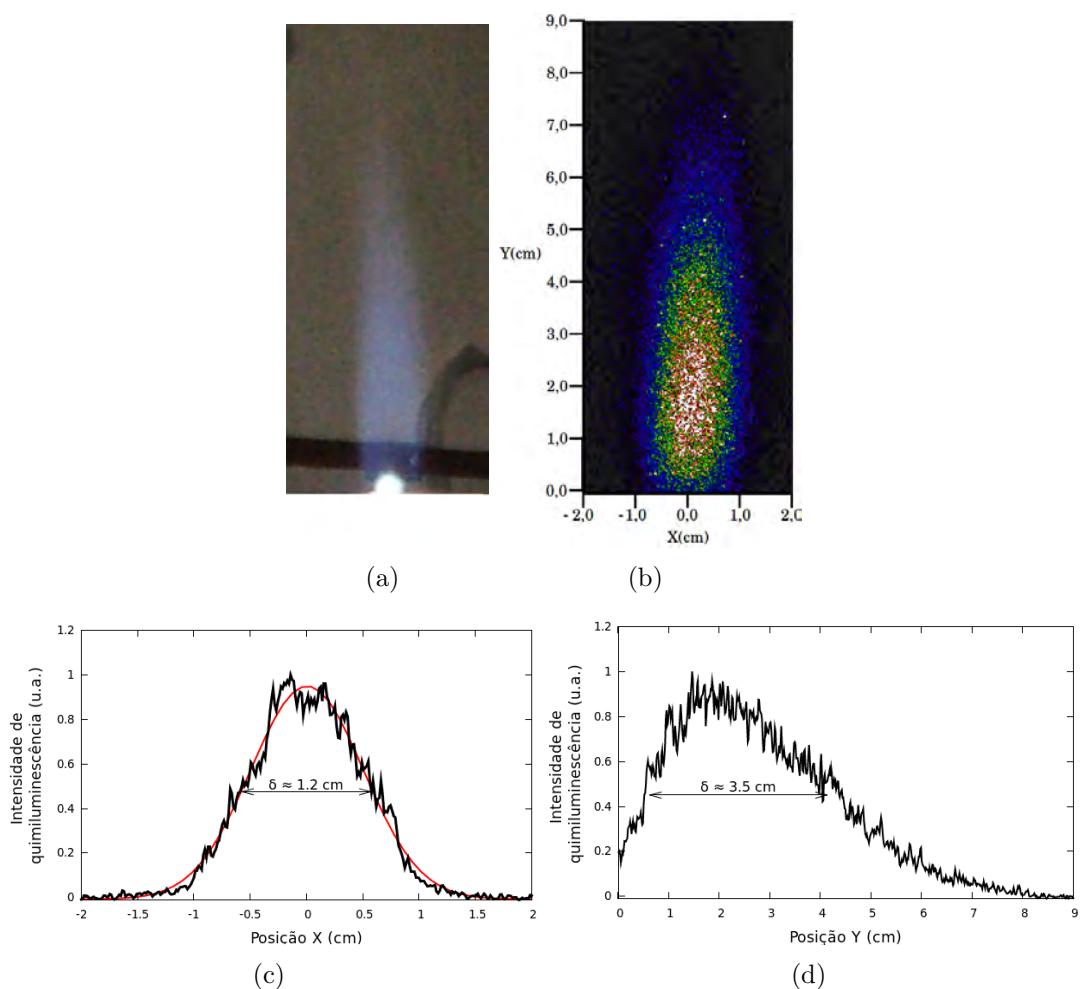


Figura 2.8 - a) Imagem da chama pré-misturada e estequiométrica de GLP/ar usada. b) Intensidade relativa de emissão da quimiluminescência do radical OH emitida pela chama a). A emissão mais intensa corresponde a cor branca. A origem dos eixos coincide com o centro do queimador. c) Perfil ao longo do eixo X a 10 mm de altura em relação à superfície do queimador e um perfil gaussiano, em vermelho, com largura a meia altura de 1.2 cm; d) Perfil ao longo da posição Y no centro do queimador.

2.6 Sistema de dois níveis

Para descrever o comportamento de uma molécula durante a excitação laser, vários estados quânticos e suas constantes de velocidade devem ser considerados. Embora simples, o sistema de dois níveis pode fornecer importantes resultados para uma melhor interpretação qualitativa do experimento LIF.

Os dois níveis envolvidos, o fundamental e o eletronicamente excitado, po-

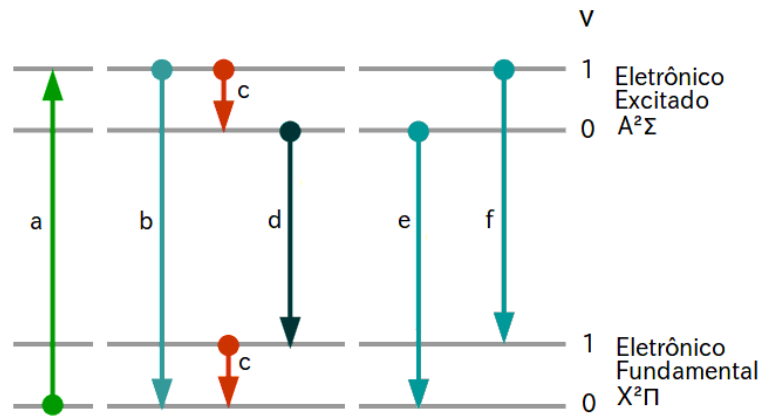


Figura 2.9 - Esquema com algumas transições para o radical OH. A transição a representa absorção $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$ de comprimento de onda de aproximadamente $286nm$. Já as emissões são: $b(\approx 286nm)$, $c(\approx 3000nm)$, $d(\approx 343nm)$, $e(\approx 312nm)$ e $f(\approx 306nm)$.

dem ser ocupados através de diferentes meios de desativação ou ativação como é possível ver na figura 2.10. Os processos de desativação ocorrem por emissão espontânea(A_{21}), emissão induzida(b_{21}), supressão colisional do estado excitado(Q_{21}), pré-dissociação(W_{2i}) ou fotoionização(P), enquanto a ativação pode ocorrer por absorção(b_{12}), ou supressão colisional(Q_{12}).

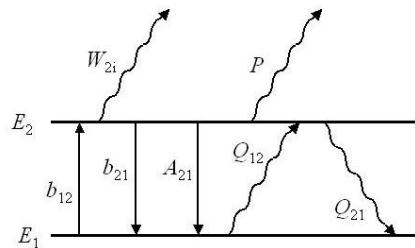


Figura 2.10 - Diagrama de um sistema de dois níveis durante o intervalo de atuação do laser. As diferentes setas representam a mudança de estado pelos diferentes processos de ativação ou desativação.

Fonte: Adaptada de [Sbampato et al. \(2010\)](#).

Se N_1 e N_2 representam a densidade numérica de moléculas nos níveis de energia E_1

e E_2 , podemos assumir que:

$$\frac{dN_1}{dt} = (b_{21} + A_{21} + Q_{21})N_2 - (Q_{12} + b_{12})N_1, \quad (2.29)$$

A população N_1 aumenta a medida que partículas do estado 2 decaem ao nível fundamental com a constante de velocidade total de $b_{21} + A_{21} + Q_{21}$, com unidade de s^{-1} , e diminui com constante de velocidade $Q_{12} + b_{12}$. A variação da população do estado excitado é dada por:

$$\frac{dN_2}{dt} = (Q_{12} + b_{12})N_1 - (b_{21} + A_{21} + Q_{21})N_2 - (W_{2i} + P)N_2. \quad (2.30)$$

Para intensidades baixas do laser e com frequência abaixo do limite de dissociação, efeitos de fotoionização e pré-dissociação se tornam desprezíveis se comparados com os outros processos de transição. É razoável considerar também que a ocorrência de transições do nível 1 para o nível 2, através de colisões, é muito rara se levarmos em conta que a energia média por grau de liberdade de uma partícula a uma temperatura de 2500 K é, aproximadamente, 35^5 vezes menor que a energia necessária para excitar eletronicamente um radical OH. Essas considerações reduzem as equações 2.29 e 2.30 para:

$$\frac{dN_1}{dt} = (b_{21} + A_{21} + Q_{21})N_2 - (b_{12})N_1, \quad (2.31)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = (b_{12})N_1 - (b_{21} + A_{21} + Q_{21})N_2. \quad (2.32)$$

No instante inicial do processo de excitação por luz laser, $t = 0$, supondo equilíbrio térmico, a proporção $N_2(0)/N_1(0)$ de moléculas é da ordem de 10^{-86} para o radical OH.

Esse resultado nos permite assumir que praticamente todas as moléculas encontram-se no nível fundamental no instante inicial. Logo, podemos dizer que:

$$N_T = N_1(t) + N_2(t) = N_1(0) + N_2(0) \approx N_1(0). \quad (2.33)$$

⁵Considerando uma diferença de energia ΔE de 30000 cm^{-1} entre dois níveis eletrônicos e uma temperatura de 2500 K, tem-se que $\frac{\Delta E(hc)}{(1/2)kT} = \frac{1,4388\Delta E}{(1/2)T} \approx 35$, onde $(1/2)kT$ é a energia média por grau de liberdade.

⁶Novamente considerando uma diferença de energia de 30000 cm^{-1} entre os níveis eletrônicos E_1 e E_2 , $N_2(0)/N_1(0) = e^{-\frac{E_2-E_1}{kT}} = 3.10^{-8}$

As constantes de velocidade associadas à emissão e absorção induzida, b_{ij} , estão relacionadas com os coeficientes de absorção de Einstein, B_{ij} , pela seguinte relação:

$$b_{ij} = \frac{B_{ij}}{c} I_\nu, \quad (2.34)$$

em que c é a velocidade da luz e $I_\nu = dI/d\nu$ a irradiância espectral por unidade de frequência.

O perfil temporal de um pulso laser durante o intervalo de excitação pode ser aproximado a um perfil gaussiano, e isso indicaria que a constante de velocidade b_{ij} dependeria do tempo, dificultando a resolução da equação diferencial 2.32. Para a simplificação do problema, admite-se que o pulso laser comporta-se como uma função de topo reto, permitindo que a irradiância espectral por unidade de frequência só dependa da frequência ν .

Usando 2.33, a solução da equação 2.32 é:

$$N_2(t) = \frac{b_{12}}{r} N_1(0) [1 - e^{-rt}], \quad (2.35)$$

$$r \equiv b_{12} + b_{21} + A_{21} + Q_{21}.$$

Este resultado indica que, após um certo intervalo de tempo, a densidade numérica de partículas no estado excitado alcança seu máximo, não dependendo mais da incidência do feixe laser. No instante em que o laser é desligado, no tempo $t = t_{las}$, a densidade de partículas excitadas é dada por:

$$N_2(t_{las}) = \frac{b_{12}}{r} N_1(0) [1 - e^{-rt_{las}}]. \quad (2.36)$$

Os tempos típicos para duração de pulso laser nos permite considerá-los suficientemente grandes para que a exponencial $exp(-rt_{las})$ seja muito menor que a unidade⁷ e N_2 se iguale a:

$$N_2(t_{las}) = \frac{b_{12}}{r} N_1(0). \quad (2.37)$$

Essa solução é equivalente à solução da equação 2.32 para o estado estacionário

⁷Dentre os parâmetro que formam r , equação 2.36, a supressão colisional Q é a que apresenta maior valor, com valores típicos de aproximadamente $5.10^8 s^{-1}$ para o radical OH. Considerando um pulso de laser com duração de 10 ns, a exponencial fica: $exp(-5.10^8 \cdot 10 \cdot 10^{-9}) = exp(-5) \approx 7.10^{-3} \ll 1$

($dN_2/dt = 0$) e é chamada de solução estacionária.

Terminado o período de excitação pelo feixe laser, $t > t_{las}$, o nível 2 tenderá a ser depopulado para que a configuração inicial seja restaurada. Os únicos processos de transferência que ocorrem nesse intervalo de tempo são a emissão espontânea e a supressão colisional, ou melhor:

$$\frac{dN_2}{dt} = -(A_{21} + Q_{21})N_2, t_{las} < t < \infty, \quad (2.38)$$

e sua solução:

$$N_2(t) = N_1(0) \frac{b_{12}}{r} e^{-(A_{21} + Q_{21})t}. \quad (2.39)$$

Essa função indica que a população do estado excitado decai exponencialmente com constante de tempo $\tau_{21} = (A_{21} + Q_{21})^{-1}$. A figura 2.11 mostra a população do estado excitado N_2 em função do tempo.

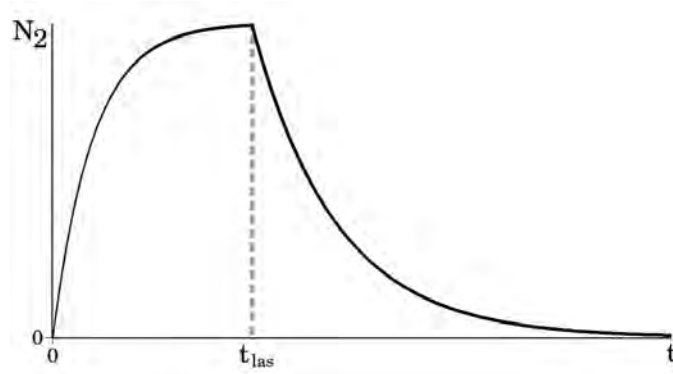


Figura 2.11 - População do nível excitado para um sistema de dois níveis. Os diferentes comportamentos correspondem ao intervalo de ação do laser e ao período de decaimento.

Depois de excitadas, moléculas presentes na chama irão fluorescer com emissão espontânea de fótons sem que haja nenhuma direção preferencial de emissão. O sistema de detecção poderá identificar apenas a porção de fótons emitidos na direção do ângulo sólido Ω , definido pelo sistema coletor. Além disso, outros parâmetros como a eficiência do sistema de detecção, η , energia do fóton, $h\nu$, e o volume da chama sob estudo, $v = \ell a$, irão definir o fluorescência detectada. O sinal total LIF

é então definido por:

$$S_{LIF} = h\nu \frac{\Omega_s}{4\pi} \eta F_{LIF} \ell \mathbf{a}, \quad (2.40)$$

em que F_{LIF} representa a densidade total de fótons emitidos, por unidade de volume, após o intervalo de excitação e é dado por:

$$F_{LIF} = \int_{t_{i.a.s}}^{\infty} A_{21} N_2(t) dt. \quad (2.41)$$

Usando as equações 2.39, 2.40 e 2.41, o sinal total LIF pode ser reescrito como:

$$S_{LIF} = A_{21} \frac{b_{12} N_1(0)}{r} h\nu \frac{\Omega_s}{4\pi} \eta \ell \mathbf{a}. \quad (2.42)$$

2.6.1 Regimes linear e saturado

Considerando que as constantes b_{12} e b_{21} dependem linearmente da irradiância espectral I_ν , como visto na equação 2.34, é possível supor que haja uma intensidade espectral I_ν^{sat} que permita que a soma das taxas dependentes da intensidade do laser se igualem às independentes, ou melhor, que satisfaça:

$$b_{12}^{sat} + b_{21}^{sat} = A_{21} + Q_{21}. \quad (2.43)$$

O valor da irradiância espectral I_ν^{sat} que satisfaz a essa condição é:

$$I_\nu^{sat} = \frac{A_{21} + Q_{21}}{B_{12} + B_{21}} c. \quad (2.44)$$

Sendo assim, a constante de velocidade r pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} r &= b_{12} + b_{21} + A_{21} + Q_{21} = (A_{21} + Q_{21}) \left(1 + \frac{b_{12} + b_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \right) \\ &= (A_{21} + Q_{21}) \left(1 + \frac{I_\nu}{c} \frac{B_{12} + B_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \right) = (A_{21} + Q_{21}) \left(1 + \frac{I_\nu}{I_\nu^{sat}} \right). \end{aligned} \quad (2.45)$$

Das relações 2.45, 2.40 e 2.34 obtém-se:

$$\begin{aligned} S_{LIF} &= A_{21} \frac{b_{12} N_1(0)}{A_{21} + Q_{21}} \left(1 + \frac{I_\nu}{I_\nu^{sat}} \right)^{-1} h\nu \frac{\Omega_s}{4\pi} \eta \ell \mathbf{a} \\ &= \phi N_1(0) \frac{B_{12}}{c} I_\nu \left(1 + \frac{I_\nu}{I_\nu^{sat}} \right)^{-1} h\nu \frac{\Omega_s}{4\pi} \eta \ell \mathbf{a}. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Aqui define-se a eficiência quântica $\phi = A_{21}/(A_{21} + Q_{21})$, que representa a fração de moléculas que decaem por emissão espontânea de fótons, e pode-se verificar a relação entre o sinal LIF e a intensidade espectral da radiação de laser.

Na condição de baixa intensidade espectral para a radiação da luz laser, $I_\nu \ll I_\nu^{sat}$, a equação 2.46 torna-se:

$$S_{LIF}^{lin} = \phi \frac{B_{12}}{c} I_\nu N_1(0) h\nu \frac{\Omega_s}{4\pi} \eta \ell \mathbf{a}. \quad (2.47)$$

Verifica-se por esse resultado que, para intensidades suficientemente baixas do laser, o sinal LIF detectado é linearmente proporcional à intensidade espectral I_ν , no chamado *regime linear*.

Na condição oposta, com intensidade espectral alta, $I_\nu \gg I_\nu^{sat}$, a equação 2.46 reduz-se a:

$$\begin{aligned} S_{LIF}^{sat} &= \phi \frac{B_{12}}{c} I_\nu^{sat} N_1(0) h\nu \frac{\Omega_s}{4\pi} \eta \ell \mathbf{a} \\ &= \frac{A_{21} B_{12}}{B_{12} + B_{21}} N_1(0) h\nu \frac{\Omega_s}{4\pi} \eta \ell \mathbf{a}. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Contrário ao regime linear, intensidades altas para o laser levam o sinal LIF ao seu valor máximo, e flutuações na intensidade do laser não irão influenciar o sinal, no denominado *regime saturado* e, portanto, é usado largamente no estudo de concentrações de espécies de interesse (LUCHT et al., 1980; LUCHT et al., 1984). Neste trabalho usa-se o regime linear para a obtenção de espectros de excitação LIF e considerações experimentais são feitas para se evitar variações na energia do laser durante o processo de excitação.

2.7 Sinal LIF

E enquanto a equação 2.42 é capaz de fornecer o sinal da fluorescência total detectada após o pulso de laser, é possível também definir o sinal LIF em função do tempo para um sistema de dois níveis:

$$S_{LIF}(t) = h\nu \frac{\Omega_s}{4\pi} \eta \ell \mathbf{a} A_{21} N_2(t). \quad (2.49)$$

Sabendo que $N_2(t)$ se comporta como uma exponencial de decaimento, como visto na equação 2.39, adotando o regime linear e omitindo algumas contantes, podemos reescrever a equação 2.49 como:

$$S_{LIF}(t) = C_1 I_\nu B_{12} N_1(0) \phi e^{-\frac{t}{\tau_{21}}} \quad (2.50)$$

Como é possível visualizar no diagrama 2.9 de níveis para emissão do radical OH, apenas dois estados não são suficientes para descrever por completo a emissão de fluorescência. Os diferentes processos de transferência de energia permitirão que outros níveis sejam ocupados, diferentes do inicialmente excitado no processo de excitação LIF. Logo, o sinal LIF detectado é composto pela fluorescência emitida por diversos decaimentos. Generalizando, então, a equação 2.50 para um sistema de múltiplos estados, temos:

$$S_{LIF}^i(t) = C_1 I_\nu B_{ij} N_i(0) \sum_{k=1}^n \alpha_k \phi_k e^{-\frac{t}{t_k}}, \quad (2.51)$$

em que i representa o estado inicial, j o estado inicialmente excitado, k os estados quânticos ocupados após transferência de energia, α_k a fração de moléculas que ocupam o nível k e t_k representa a sua constante de tempo de decaimento.

Para um determinado intervalo de tempo t_0 e $t_0 + \Delta t$, em que t_0 representa o atraso inicial para a detecção da fluorescência e Δt o tempo de exposição, ou janela temporal, para detecção de fluorescência, o sinal LIF detectado após excitação do nível i , é dado por:

$$S_{LIF}^i = \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} S_{LIF}^i(t) dt = C_1 I_\nu B_{ij} N_i(0) \underbrace{\sum_{k=1}^n \alpha_k \phi_k \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} e^{-\frac{t}{t_k}} dt}_{\approx C_2}. \quad (2.52)$$

Ou melhor:

$$S_{LIF}^i = C I_\nu B_{ij} N_i(0), \quad (2.53)$$

em que $C = C_1 \cdot C_2$, tal que C_1 e C_2 são constantes.

Como é possível verificar pela equação 2.53, o sinal LIF detectado num intervalo de tempo qualquer é diretamente proporcional ao número de moléculas N_i no nível inferior i antes do experimento LIF. Considerando que cada comprimento de onda excita uma determinada molécula de um nível inicial específico para um determinado nível

excitado, a relação 2.53 é de grande importância para que seja possível definir uma distribuição populacional relativa para diferentes níveis de energia e a temperatura local possa ser calculada pelo chamado método de Boltzmann. Contudo, essa relação deixa explícita também uma de suas fontes de erro. Transições diferentes tendem a ter tempos de decaimento diferentes, logo, um determinado tempo de atraso para detecção da fluorescência irá favorecer certos decaimentos, podendo influenciar a temperatura calculada.

2.8 Método de Boltzmann

Desprezando-se os efeitos quânticos para os gases de um sistema em equilíbrio térmico, condição satisfeita nas temperaturas típicas de chama, a distribuição de Maxwell-Boltzmann é usada para descrever a fração da populacional N_i/N de partículas no estado i segundo a seguinte relação:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\frac{E_i \cdot hc}{kT}}}{Z}, \quad (2.54)$$

que pode ser reescrita como:

$$\ln \left(\frac{N_i}{g_i} \right) = -\frac{E_i \cdot hc}{kT} + \ln \left(\frac{N}{Z} \right), \quad (2.55)$$

em que g_i representa a degenerescência do nível i e E_i sua energia em unidades de cm^{-1} . A temperatura do sistema é T e Z é a função partição definida por:

$$Z = \sum_j g_j e^{-\frac{E_j \cdot hc}{kT}}. \quad (2.56)$$

Conhecendo-se os estados envolvidos na transição de excitação, podemos identificar a população relativa dos níveis do estado fundamental, que é proporcional ao sinal LIF, como é possível verificar na equação 2.53. Sendo assim, a equação de distribuição de Maxwell-Boltzmann pode ser reescrita como:

$$\underbrace{\ln \left(\frac{S_{LIF}^i}{B_{ij} g_i} \right)}_{Y_i =} = \underbrace{- \left(\frac{1.4388}{T} \right) E_i}_{-\alpha E_i} + \underbrace{\ln \left(\frac{CN}{Z} \right)}_{+\beta}, \quad (2.57)$$

tal que $hc/k=1,4388 \text{ cm.K}$.

A sintonia do laser em diversos comprimentos de onda nos permite excitar níveis

rotacionais conhecidos. O método de Boltzmann consiste em identificar o coeficiente angular da reta $\ln\left(\frac{S_{LIF}^i}{B_{ij}g_i}\right) \times E_i$, e relacioná-lo com a temperatura associada à distribuição rotacional, considerando que o sinal LIF, S_{LIF} , a degenerescência, g_i , e o coeficiente de absorção de Einstein, B_{ij} , de cada nível inicialmente excitado são conhecidos. No gráfico da figura 2.12 é possível visualizar um exemplo de aplicação do método do gráfico de Boltzmann para determinação da temperatura de uma chama de GLP a partir da excitação LIF do radical OH, cujo espectro de excitação é visto na figura 2.13. O método de Boltzmann para determinação da tempera-

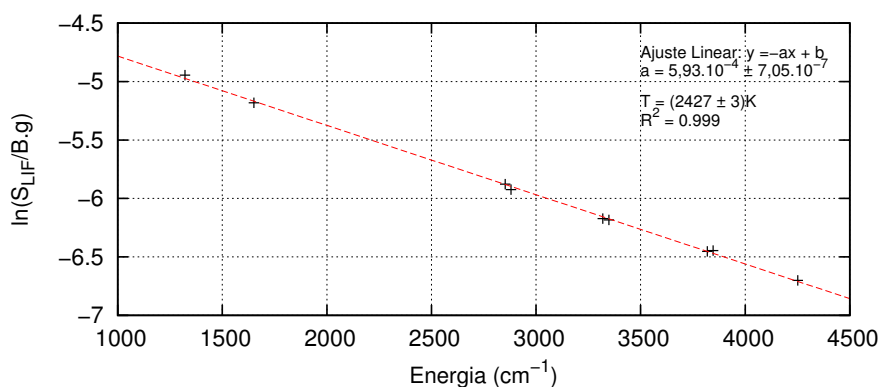


Figura 2.12 - Gráfico de Boltzmann do radical OH para a excitação $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$ dos ramos $Q_1(12)$ a $Q_1(15)$, $Q_2(12)$ a $Q_2(14)$ e $P_1(8)$ a $P_1(9)$ para uma chama estequiométrica de GLP. A inclinação corresponde a uma temperatura de $2417 \text{ K} \pm 3 \text{ K}$.

tura rotacional da chama reside na suposição de que os níveis rotacionais do estado fundamental vibracional e eletrônico encontram-se em equilíbrio térmico mútuo. A razoabilidade dessa suposição é visualizada no gráfico 2.12 em que a suposta relação linear entre $\ln\left(\frac{S_{LIF}^i}{B_{ij}g_i}\right)$ e E_i é concretizada.

As moléculas, diferentemente dos átomos, possuem graus de liberdade mais complexos, relacionados aos movimentos de vibração e rotação, além da translação. Estabelecido o equilíbrio térmico, esses movimentos estarão associados às temperaturas vibracional, rotacional e cinética, uma vez que a temperatura define-se como uma grandeza física associada à energia média por grau de liberdade de uma partícula. Devido à proximidade energética dos níveis rotacionais, de um mesmo estado eletrônico e vibracional, colisões sucessivas entre moléculas presentes na chama permitirão que diversos níveis rotacionais sejam ocupados por transferência de energia. Embora a

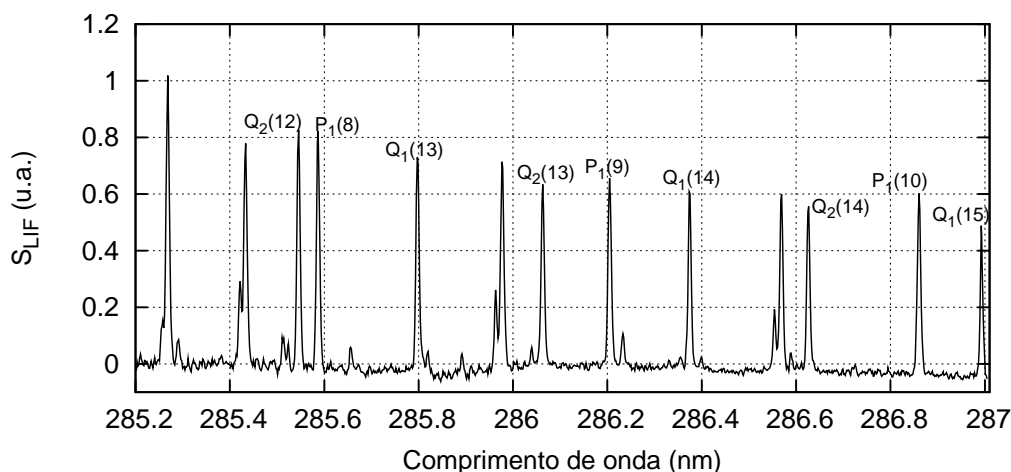


Figura 2.13 - Espectro de excitação LIF do radical OH para a excitação $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$ com seus diversos ramos de uma chama estequiométrica de GLP. É possível visualizar a intensidade de emissão de fluorescência, o sinal LIF, para cada transição.

chama não satisfaça às condições necessárias para o equilíbrio térmico, considera-se que os níveis rotacionais do estado eletrônico e vibracional fundamental satisfazem o equilíbrio de Boltzmann e sua temperatura seja muito próxima da temperatura cinética local, uma vez que a distribuição rotacional do nível fundamental é influenciada pelas colisões entre moléculas.

2.9 Fontes de erros sistemáticos

2.9.1 Absorção de fundo

Na porção da chama que não pertence ao volume coberto pela região excitada pelo laser, moléculas frias com níveis rotacionais mais baixos tenderão a absorver parte da radiação laser antes mesmo de alcançar o volume da chama sob estudo. Esse feito é potencializado se levarmos em conta que o mesmo efeito de absorção ocorrerá com a fluorescência emitida pela região excitada ao deixar a chama, a denominada auto-absorção. Juntos, esses efeitos definem o problema de absorção de fundo.

Se a auto-absorção ocorresse igualmente para todas as transições, teríamos que uma fração fixa do sinal LIF de cada transição seria absorvida pela própria chama e a temperatura calculada pelo método de Boltzmann não sofreria influência do fenômeno de absorção de fundo. Teríamos, por exemplo, sinais LIF 10% menores, se a

chama absorvesse 10% da fluorescência de cada transição.

Ao excitar a chama com diferentes comprimentos de onda, fornecemos à chama diferentes configurações energéticas. Parte do problema está no fato que diferentes configurações, para um radical eletronicamente excitado, emitem diferentes espectros e a fluorescência das transições estudadas serão absorvidas distintamente pela própria chama. Moléculas mais externas à chama, por configurar níveis de energia mais baixos, irá tender a absorver fótons correspondentes às energias mais baixas, e a fluorescência detectada experimentalmente sofrerá maior influência dos níveis rotacionais mais altos, aumentando a temperatura aparente.

Se, no intervalo antes de retornar ao estado fundamental, o radical OH eletronicamente excitado entrasse em equilíbrio termico entre os modos vibracionais e rotacionais, como é satisfatoriamente considerado no nível fundamental, o fenômeno de auto-absorção poderia ser desprezado. Todas as diferentes configurações de excitações iriam fluorescer igualmente após entrarem em equilíbrio. Contudo, isso não é observado. No estado excitado o radical OH não é termalizado (BARRETA *et al.*, 2008) e erros no cálculo da temperatura da chama pelo método de Boltzmann ficam evidentes (RENSBERGER *et al.*, 1989).

2.9.2 Favorecimento espectral

O processo para detecção da fluorescência começa com a excitação de um radical para um nível eletrônico excitado conhecendo-se de antemão os níveis rotacional e vibracional inicial e final. Durante o intervalo de tempo em que permanecem excitados, esses radicais irão colidir com moléculas do meio, acabando por ocupar níveis rotacionais diferentes do inicialmente previsto com a excitação, configurando uma distribuição rotacional. Logo em seguida, com tempos da ordem de nanossegundos, esses radicais retornarão ao nível eletrônico fundamental com emissão de fluorescência numa faixa de comprimento de onda finito dependente dos estados de origem e final, formando, assim, o espectro de emissão LIF.

Na figura 2.14 é mostrado um espectro de emissão LIF do radical OH nos comprimentos de onda entre 309 nm e 321 nm, correspondente às transições $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi(1, 1)$ e $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi(0, 0)$.

O favorecimento espectral ocorre quando a detecção da fluorescência prioriza uma faixa do espectro de emissão da molécula excitada, induzindo ao cálculo errado

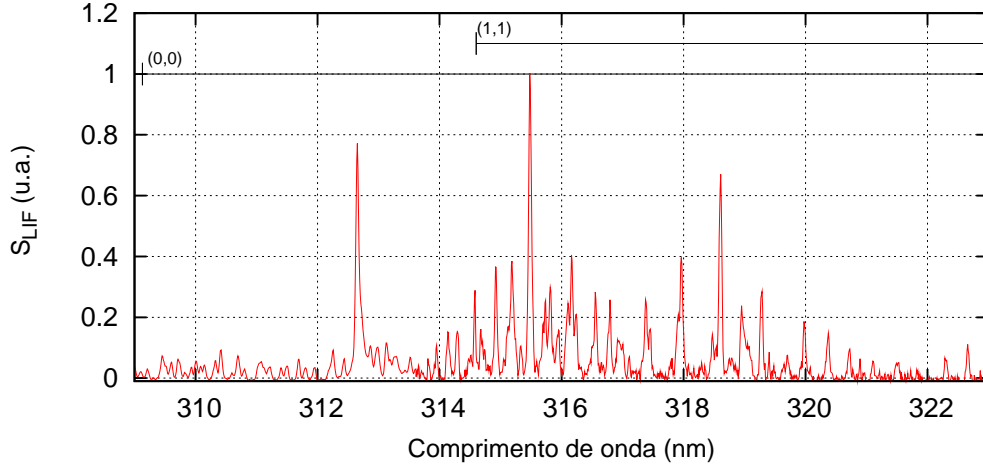


Figura 2.14 - Espectro de emissão LIF detectado após excitação da linha $Q_1(8)$.

da temperatura. Ao priorizar fluorescência emitida de níveis rotacionais mais altos (comprimentos de onda menores), seus sinais detectados serão mais altos que o esperado, influenciando no perfil linear entre esperado entre a energia E e $\ln(S_{LIF}/Bg)$. Deste modo, a temperatura calculada pelo método de Boltzmann será maior que o esperado. Por outro lado, o favorecimento do sinal LIF proveniente de níveis rotacionais mais baixos acabará por fornecer temperaturas mais baixas que o esperado.

2.9.3 Atraso temporal

Sendo a fluorescência um fenômeno que ocorre com tempos típicos da ordem de nanosegundos, seu sinal deve ser detectado em intervalos de tempo igualmente precisos. Supondo a detecção entre os intervalos de tempo t_0 e $t_0 + \Delta t$, em que t_0 é o atraso temporal e Δt a janela temporal, e baseando-se na equação 2.51, podemos determinar o sinal LIF detectado no intervalo de tempo entre t_0 e $t_0 + \Delta t$ como:

$$S_{LIF}(t_0, \Delta t) = \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} S_{LIF}(t) dt = C_1 I_\nu B_{ij} N_i(0) \sum_{k=1}^n \alpha_k \phi_k \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} e^{-\frac{t}{t_k}}.$$

Como é possível verificar, a fluorescência detectada é originada de diversos estados distintos que contribuem diferentemente para o sinal. A constante de tempo t_k depende dos níveis rotacionais envolvidos e tende a ser maior para níveis rotacionais mais altos (SMITH et al., 1981). Na figura 2.15 são mostrados decaimentos exponenciais $e^{-\frac{t}{t_k}}$ para diferentes níveis rotacional.

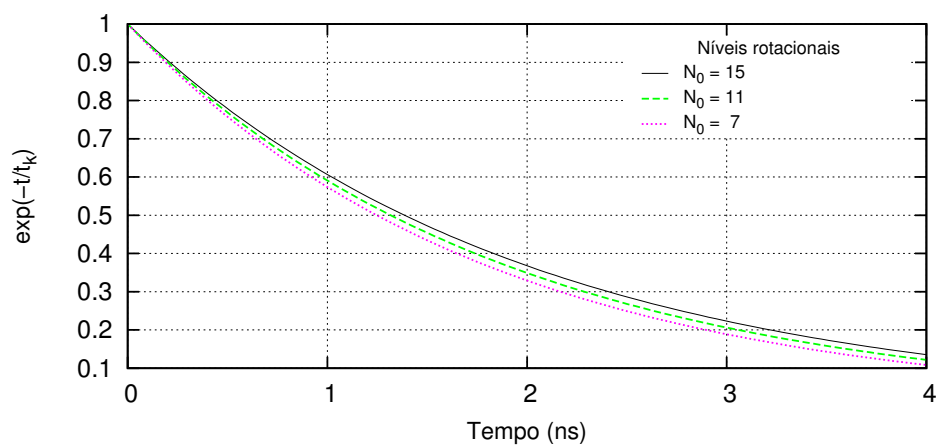


Figura 2.15 - Decaimentos exponenciais para os níveis rotacionais excitados $N_0 = 7, 11$ e 15 .

A detecção com atrasos maiores irá favorecer a porção da fluorescência emitida por níveis rotacionais mais altos que por sua vez estão associados a temperaturas mais altas (RENSBERGER et al., 1989). Contudo, o contrário não é observado. Ao escolher intervalos de detecção com atrasos menores, a fluorescência detectada não priorizará níveis rotacionais mais altos ou mais baixos.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O arranjo experimental LIF está esquematicamente ilustrado na figura 3.1.

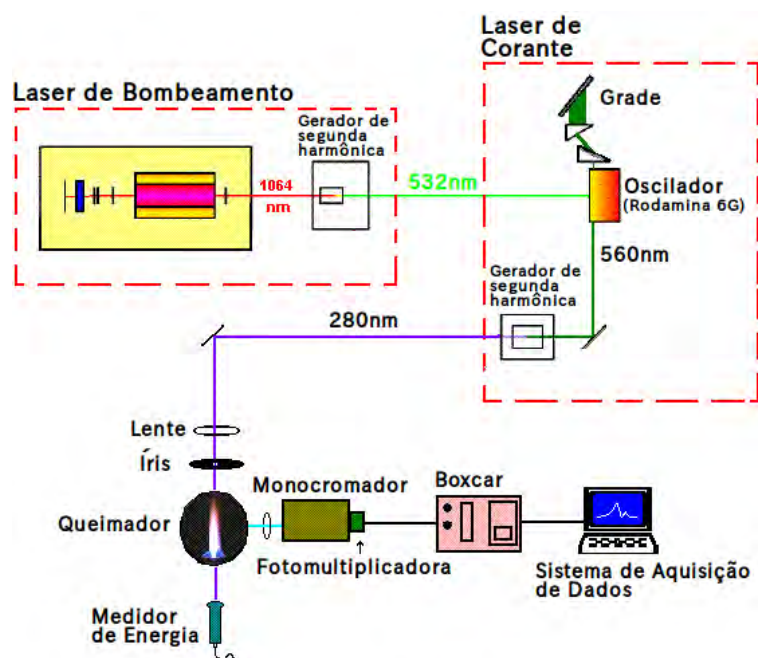


Figura 3.1 - Sistema experimental usado para obtenção de medidas em excitação LIF.

3.1 Sistema de excitação

Durante o experimento LIF os radicais OH presentes na chama foram excitados com comprimentos de onda correspondentes à transição $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$, e se encontram aproximadamente na faixa entre 280 nm e 295 nm. O sistema de excitação é configurado de modo a permitir a sintonia do laser de corante nessa faixa, que é bombeado por uma laser de Nd:YAG dobrado em frequência para 532 nm.

- Laser de bombeamento:

composto pelo laser de Nd:YAG (Quanta-Ray INDI) com comprimento de onda de 1064 nm dobrado pelo gerador de segunda harmônica para 532 nm, taxa de repetição de 10 Hz, energia de 20 mJ e largura de pulso de aproximadamente 10 ns.

- Laser de corante:

para que seja possível sintonizar o laser de corante (Sirah) nos comprimentos de onda desejado, deve-se fazer uso de corantes apropriados. Foi empregado o corante

Rodamina 6G em solução de etanol na concentração molar de, aproximadamente, 10^{-1} g/l $\approx 2.10^{-4}$ M¹.

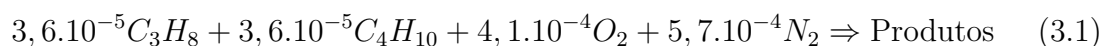
Uma cela contendo a solução com o corante, chamada de oscilador, é irradiada pelo laser de bombeamento com o comprimento de onda de 532 nm, para que então a solução emita continuamente continuamente na região entre 560 nm a 575 nm, como mostrado na figura 3.2 de eficiência quântica. O comprimento de onda desejado é selecionado através de uma grade de difração e, finalmente, o feixe laser é convertido por um cristal dobrador de frequência, ou gerador de segunda harmônica, e a emissão passa a ser de 280 nm a 290 nm.

O programa Sirah Control, que acompanha o laser de corante, permite a sintonia automática e até mesmo a varredura entre comprimentos de ondas especificados pelo usuário com a velocidade de passo desejada. Como meio de evitar a variação da energia da radiação laser durante a excitação, o programa ainda conta a ferramenta *look-up table*² que auxilia no controle da energia.

Lente cilíndrica de quartzo com distância focal de 50 cm e uma íris deram ao feixe laser a dimensão de 2 mm (altura) por 0,3 mm em seu foco além de direcioná-lo a uma altura de 10 mm em relação ao centro do queimador.

3.2 Queimador

Neste trabalho foi empregada a técnica LIF na medição de temperatura de uma chama pré-misturada de GLP/ar. A chama foi produzida por um queimador do tipo Y, figura 3.3, e vazões monitoradas por rotâmetros (GLP: Cole-Parmer FM012-10; O₂: Cole-Parmer FM 032-15) calibrados por um fluxômetro de bolhas. O GLP usado foi considerado uma mistura equimolar de propano e butano. As vazões usadas produziram a seguinte reação de combustão:



correspondendo a uma chama estequiométrica. Segundo Santos (2005), a temperatura calculada pela técnica LIF para uma chama estequiométrica de GLP/ar é de

¹Essa concentração foi escolhida baseando-se na tabela de corantes da Exciton (EXCITON,). Um exemplo de curva de eficiência da rodamina 6G é mostrada na figura 3.2 nas mesmas condições aqui usadas porém com concentração de 0,09 g/l.

²Ferramenta que pré-configura o laser de corante para emitir radiação com energia limitada pelo usuário.

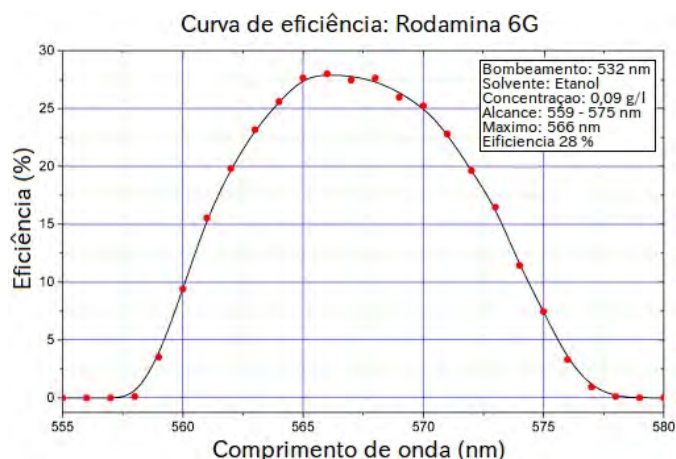


Figura 3.2 - Curva de eficiência quântica da fluorescência da rodamina 6G diluída em etanol em concentração de 0,09 g/l.
 Fonte: Adaptado de [6G].

2474 ± 81 K.

Os produtos³ da reação 3.1 são vistos na tabela a seguir:

Tabela 3.1 - Produtos formados pela reação de queima do GLP na chama estudada.

Produto	Número de moles	Produto	Número de moles
N ₂	5,67.10 ⁻⁴	H ₂ O	3,04.10 ⁻⁴
CO ₂	2,03.10 ⁻⁴	CO	4,92.10 ⁻⁵
O ₂	2,00.10 ⁻⁵	OH	1,37.10 ⁻⁵
H	2,67.10 ⁻⁶	O	1,94.10 ⁻⁶
H ₂	1,22.10 ⁻⁵	NO	6,03.10 ⁻⁶

Conhecendo-se as vazões, pode-se calcular o número de Reynolds por

$$Re = \frac{\rho D v}{\mu}, \quad (3.2)$$

tal que ρ é a densidade local, D o comprimento característico, v a velocidade e μ a viscosidade. Baseando-se no diâmetro do queimador, $D = 1,5$ mm, e usando a

³Obtidos a partir do uso do programa de equilíbrio químico Gaseq, (GASEQ), para uma temperatura de chama de 2474 K

viscosidade da mistura⁴, $\mu \approx 2.10^{-5} \text{ kg.m}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 20° C , encontramos o número de Reynolds de aproximadamente $1,4.10^3$, justificando o caráter laminar da chama.

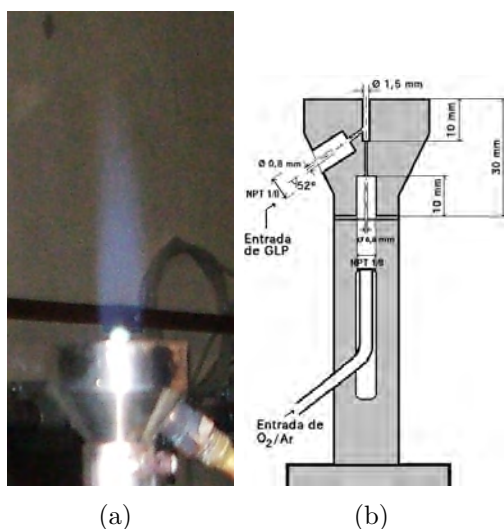


Figura 3.3 - Queimador do tipo Y utilizado durante o experimento e a chama de GLP/ar produzida.

Fonte: Figura b) adaptada de Santos (2005).

3.3 Detecção

- Medidor de energia:

após a chama, um medidor de energia e um mostrador da marca OPHIR informa os valores de energia do feixe laser, simultaneamente à excitação da chama, para o sistema de aquisição de dados. Tais medidas são importantes para a normalização do sinal LIF e apresentaram valores de, aproximadamente, $10 \mu\text{J}$, energia baixa o suficiente para que o regime seja dito linear.

O monitoramento da energia do laser se faz necessária para normalização do espectro de excitação LIF, uma vez que flutuações na energia do laser influenciariam diretamente o espectro obtido e, por fim, indiretamente no cálculo da temperatura pelo método de Boltzmann. A dependência do sinal LIF com relação à intensidade do laser pode ser vista na equação 2.47.

- Monocromador:

⁴Valor obtido com auxílio do programa de equilíbrio químico Gaseq.

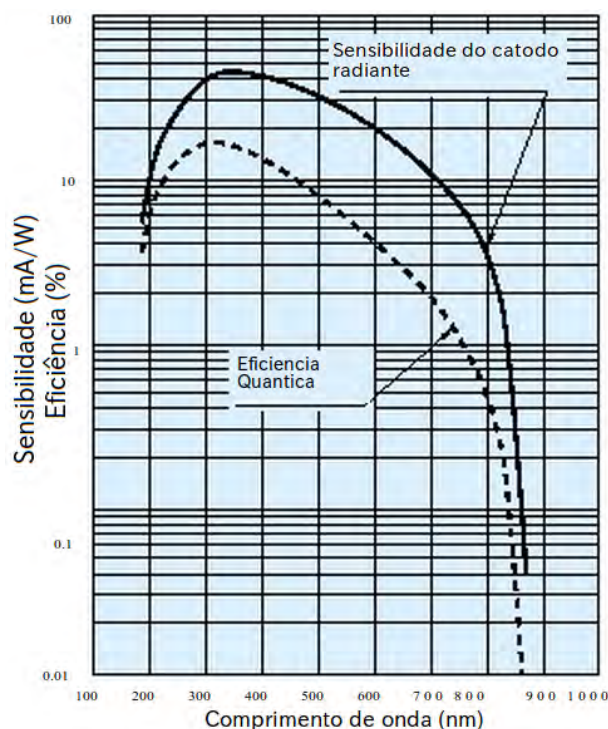


Figura 3.4 - Resposta espectral da fotomultiplicadora Hamamatsu R446.
 Fonte: Adaptado de Hamamatsu ().

para limitar a detecção da fluorescência emitida pelo radical OH, fez-se uso de um monocromador da marca Jarrell-Ash, posicionado transversalmente à luz laser. Com o objetivo de detectar simultaneamente os decaimentos $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi(1, 1)$ e $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi(0, 0)$ do radical OH, ver figura 2.5, fizemos uso de um par de fendas de 4 mm que conferiram ao monocromador largura de 14 nm. Centrando em 312 nm, pôde-se detectar a fluorescência emitida entre comprimentos de onda de 305 nm a 319 nm.

•Fotomultiplicadora:

a detecção da fluorescência foi feita com o uso de uma fotomultiplicadora, aparelho que apoia-se no efeito fotoelétrico para converter sinal luminoso em corrente elétrica. O modelo de fotomultiplicadora empregado foi um Hamamatsu R446, que possui resposta nos comprimentos de onda entre 185 nm e 870 nm, com máximo em 330 nm. Sua resposta espectral pode ser vista na figura 3.4.

•Fotodiodo:

para que seja possível a detecção da fluorescência para diferentes atrasos temporais,

precisamos de um sinal de referência sobre o qual seja possível atrasar a detecção ou até mesmo definir um intervalo de exposição. O responsável pela detecção do sinal de referência, também chamado de sinal de gatilho, foi um fotodiodo da marca Newport e modelo 818-BB-21. Posicionado à frente de uma das saídas do laser, detecta o pulso de luz laser como sinal de gatilho.

Embora o fotodiodo detecte o sinal de referência, é na etapa de processamento de dados que atrasos e janelas temporais são especificados.

3.4 Processamento e aquisição de dados

- Boxcar:

nessa etapa, o sinal fornecido pela fotomultiplicadora é processado. Como o laser usado no experimento LIF é pulsante, o uso de um boxcar é fundamental. O boxcar é capaz de tirar médias e somar um conjunto de pulsos com atrasos temporais desejados, em relação um sinal de gatilho, num intervalo de tempo da ordem de até 0,1 ns, além, ainda, de permitir que o sinal processado seja armazenado. O boxcar conta com os seguintes módulos:

Módulo principal (modelo SR280): o módulo principal é o responsável pelo suprimento de energia para os outros módulos acoplados em sua estrutura através de 9 *slots*. Possui também mostradores nos quais é possível acompanhar os sinais processados pelo integrador.

Integrador (modelo SR250): nesse módulo o sinal LIF é processado tendo como referência o sinal de gatilho. Nele é possível determinar atraso, tempo de exposição, sensibilidade do sinal e médias sobre o sinal de entrada. Sua saída fornece valores de voltagem proporcional ao valor do sinal pós processamento.

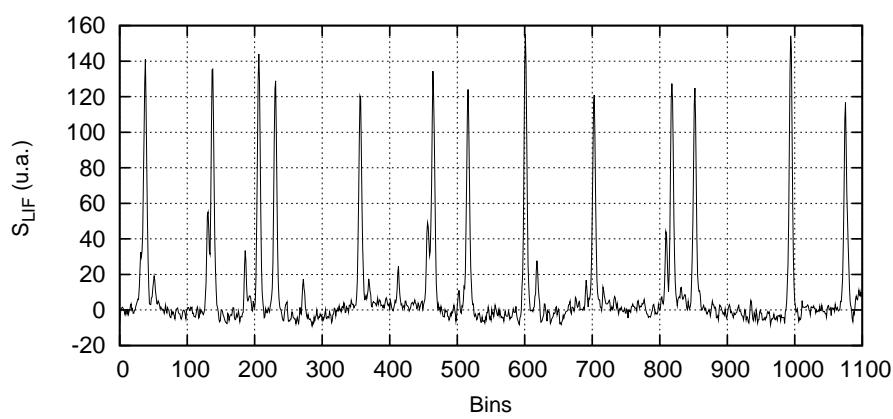
Interface Computacional(modelo SR245): muito útil para a etapa de aquisição de dados, esse módulo permite a interface entre o experimento LIF e um computador dotado de entradas apropriadas.

Para observação da dependência da temperatura calculada em relação ao atraso na detecção da fluorescência correspondente à emissão da fluorescência na região de $312 \text{ nm} \pm 7 \text{ nm}$, adotamos no boxcar saídas com médias de 10 sinais com diversas configurações de atraso e tempo de exposição. As configurações foram: para a janela fixa de 10 ns, configuramos atrasos de 0, 20, 50, 100 ns; para o atraso fixo de 0 ns,

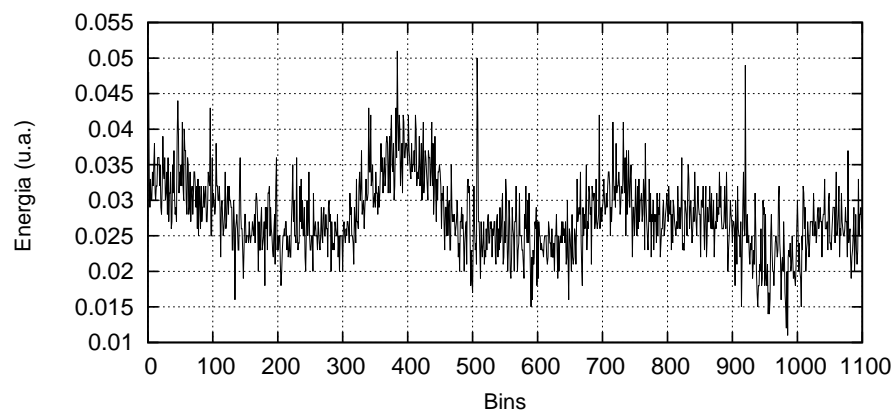
janelas de 10, 30, 50, 100 ns foram usadas.

- Aquisição de dados:

o programa *Boxcar data acquisition*, modelo SR272, armazena os espectros de excitação LIF do radical OH assim como a energia do laser fornecido pelo medidor de energia. Na figura 3.5 é possível visualizar um exemplo de espectro de excitação LIF do radical OH normalizado, bem como a energia do laser, apresentados, tal como no programa de aquisição, sem correção do comprimento de onda.



(a)



(b)

Figura 3.5 - Na figura a) tem-se um exemplo de espectro de excitação LIF na região entre 285,2 nm e 287,1 nm. A coordenada X é representada em 1100 pontos e cada um deles representa uma média de 10 pulsos. Na figura b) é possível ver a variação da energia em unidades arbitrárias.

4 RESULTADOS

4.1 Configurações preliminares: excitação da região 279,3 nm - 280,8 nm.

Tabela 4.1 - Dados utilizados para o cálculo da temperatura pelo método de Boltzmann para os ramos de transição de $S_{21}(1)$ a $S_{21}(5)$.

Posição (nm)	Ramo	B ($10^7 \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{J}^{-1}$)	E (cm^{-1})	g
2806,43	$S_{21}(1)$	5,031	0,03	4
2802,93	$S_{21}(2)$	5,387	83,90	6
2799,66	$S_{21}(3)$	4,746	202,37	8
2796,67	$S_{21}(4)$	3,974	355,87	10
2794,01	$S_{21}(5)$	3,292	544,82	12

Inicialmente, quando se buscou determinar condições ótimas para o experimento LIF, a região do espectro de excitação LIF correspondente aos ramos de transição entre $S_{21}(1)$ e $S_{21}(13)$ da excitação $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$ (278,7 nm a 280,7 nm) foi escolhida por ter sido usada com sucesso para a determinação da temperatura de uma chama estequiométrica de GLP, obtendo valores de aproximadamente 2474 ± 81 K (SANTOS, 2005). Essa região fornece transições isoladas com baixos coeficientes de absorção, minimizando efeitos de absorção de fundo, tornando-se apropriada para a determinação da temperatura.

Devido à baixa eficiência enfrentada pelo corante Rodamina 6G para a região de 280 nm (560 nm antes do cristal dobrador de frequência), figura 3.2, a região de excitação limitou-se à faixa entre 279,3 nm e 280,8 nm, correspondendo aos ramos de $S_{21}(1)$ a $S_{21}(5)$ de transição. O espectro de excitação simulado pelo LIFBASE (LIFBASE,) pode ser visto na figura 4.1. Para que o laser de corante pudesse irradiar nesse comprimento de onda, foi usada a Rodamina 6G com concentração de 0,09 g/l, ou $1,9 \cdot 10^{-4} \text{M}$, em solução de etanol como corante.

Para a detecção, o monocromador foi centrado em $312 \text{ nm} \pm 7 \text{ nm}$ para que detectasse os decaimentos $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi(0,0)$ e $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi(1,1)$. O boxcar, por sua vez, esteve com tempo de exposição fixado em 10 ns e atraso de 0 ns, detectando a fluorescência emitida entre 0 e 10 ns. Essa configuração permitiu que o sinal da fluorescência fosse maximizado.

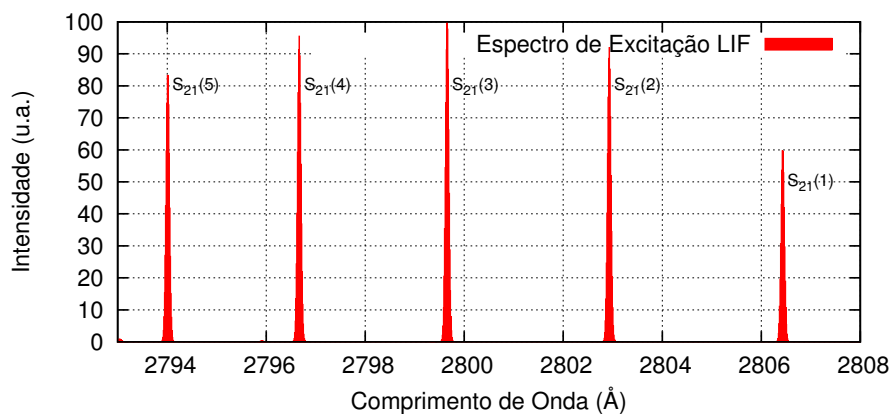


Figura 4.1 - Espectro de excitação simulado, pelo programa LIFBASE, do radical OH na transição $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$ com as linhas $S_{21}(1)$ a $S_{21}(5)$ para a temperatura de 2400 K e resolução de 0,008 nm

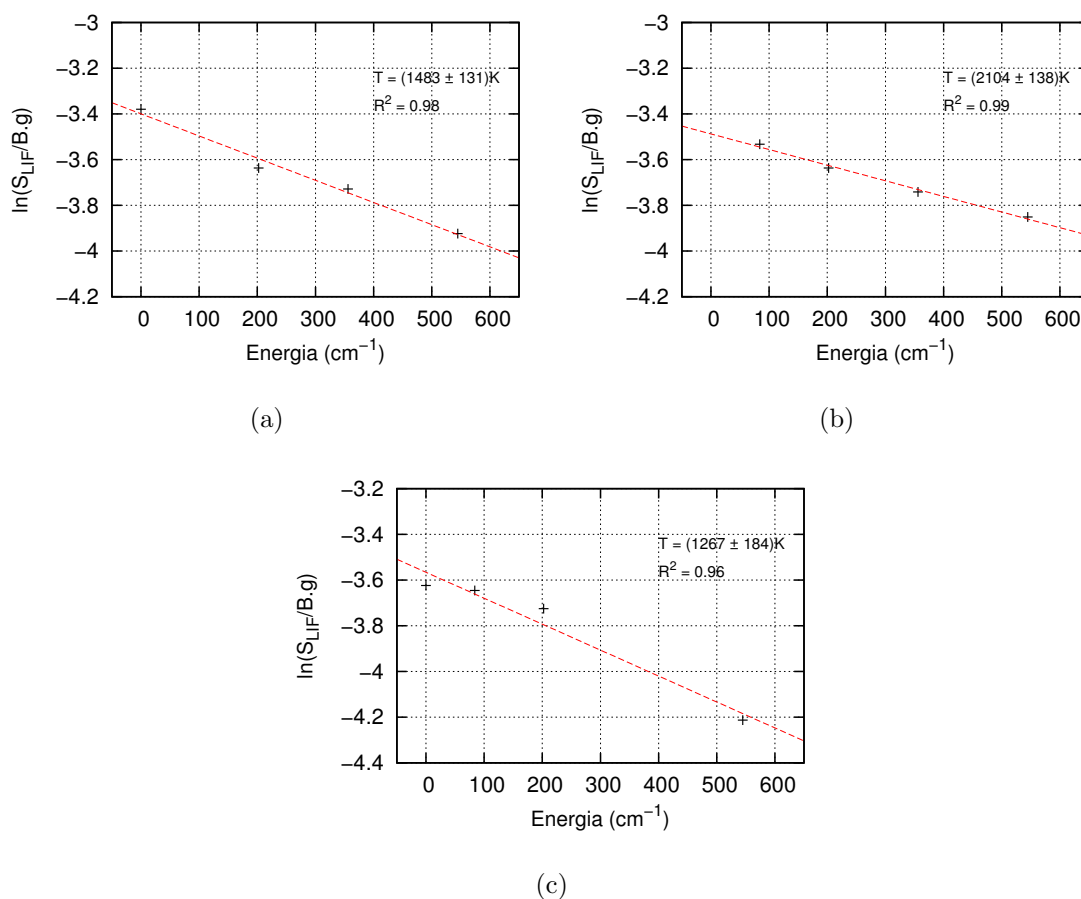


Figura 4.2 - Gráficos de Boltzmann do radical OH para a excitação $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$ dos ramos de transição de $S_{21}(1)$ a $S_{21}(5)$. Para a detecção foram usados janela temporal de 10 ns e atraso temporal de 0 ns. A temperatura média obtida é de 1618 K com desvio padrão de 435 K.

É importante ressaltar que nessa etapa houve a tentativa de normalizar a energia do sinal LIF com o uso da ferramenta *look-up table* para estabilização da energia do laser.

A partir de três espectros obtidos, os gráficos de Boltzmann da figura 4.2 foram construídos e as temperaturas, calculadas fazendo-se uso dos dados da tabela 4.1, estiveram entre 1267 K e 2104 K com desvio padrão de 435 K.

Como é possível observar na figura 3.2, a eficiência quântica da rodamina a 560 nm (280 nm após o dobrador) apresenta grande sensibilidade com relação ao comprimento de onda emitido, sendo maior para comprimentos de onda maiores. Numa breve análise do espectro simulado de excitação LIF da região de 279,3 nm a 280,8 nm, figura 4.1, observa-se que o aumento da energia do laser de corante irá aumentar o sinal LIF associado aos níveis rotacionais mais baixos, tornando-os maior que o esperado, uma vez que o sinal LIF é proporcional à energia do laser irradiante.

No gráfico de Boltzmann para determinação da temperatura, figura 4.2, o aumento do sinal LIF associado a estes níveis irá aumentar o coeficiente angular da reta que relaciona $\ln(S_{LIF}/B_g)$ com E_i . Segundo a equação 2.57, o aumento da inclinação iria diminuir a temperatura calculada, justificando os valores abaixo do esperado.

Apesar da tentativa de se estabilizar a energia do laser com o uso do aplicativo *look-up table*, este não foi suficiente e a instabilidade do corante foi predominante nesta etapa, acabando por influenciar negativamente o cálculo da temperatura da chama.

Como meio de evitar problemas desse gênero, escolher regiões de excitação cujos comprimentos de onda correspondem à porção mais estável, em termos de eficiência do corante, minimiza a variação da energia do laser de corante. Contudo, essa solução não evita a influência da flutuação da energia sobre a temperatura calculada da chama. A alternativa mais eficiente é o acompanhamento simultâneo da energia do laser e do sinal LIF, tornando possível a normalização do sinal LIF em relação à sua energia e acabando por fornecer temperaturas calculadas mais confiáveis.

Devido aos maus resultados influenciados principalmente pela instabilidade do corante e pela impossibilidade de excitação de níveis rotacionais acima de $N = 5$ do ramo de transição S_{21} , uma nova região para o experimento LIF é desejada. Para uma região de excitação apropriada é interessante que os níveis rotacionais envolvidos sejam aqueles cuja emissão LIF seja sensível à variação de temperatura nas tem-

peraturas típicas da chama. Fazendo-se uso da distribuição de Maxwell-Boltzmann, equação 2.54, verifica-se que as populações de diferentes estados rotacionais no equilíbrio térmico variam diferentemente para uma mesma faixa de temperatura como é visto na figura 4.3. Estes gráficos foram construídos a partir dos dados fornecidos na tabela 2.2 para o estado $f_1(N)$, que corresponde ao estado fundamental.

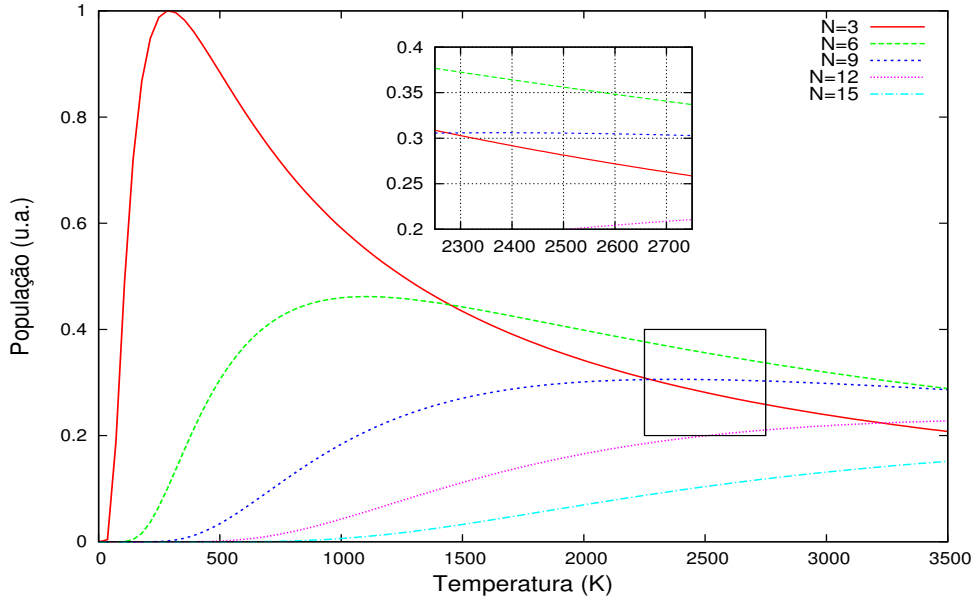


Figura 4.3 - População relativa para diferentes níveis rotacionais N em função da temperatura.

Na configuração mais simples para o experimento LIF, a temperatura da chama é calculada a partir da excitação de apenas dois estados segundo a seguinte equação:

$$T = -\frac{\ln\left(\frac{S_2}{S_1}\right) + \ln\left(\frac{B_1 \cdot g_1}{B_2 \cdot g_2}\right)}{1,4388(E_2 - E_1)}; E_2 > E_1, \quad (4.1)$$

onde B , g e E são constantes que dependem dos estados envolvidos no processo de excitação LIF.

De acordo com a equação 4.1, diferentes temperaturas são calculadas a partir de uma mesma configuração experimental apenas se tais temperaturas forem capazes de alterar a razão S_2/S_1 de sinais LIF. Sendo assim, diz-se que uma faixa de temperatura é distinguível experimentalmente quando os sinais LIF detectados são igualmente distinguíveis para esta faixa de temperatura. Na prática a distinção entre duas tem-

peraturas apresenta limites que são influenciados basicamente por alterações no sinal LIF causados pelas diversas fontes de erros incluindo ruídos.

Considerando a temperatura esperada de 2474 ± 81 K para a queima estequiométrica de GLP/ar e com auxílio da distribuição populacional da figura 4.3, o gráfico 4.4 foi construído e fornece a variação populacional no nível rotacional N'' com relação à variação da temperatura entre 2450 K e 2550 K¹.

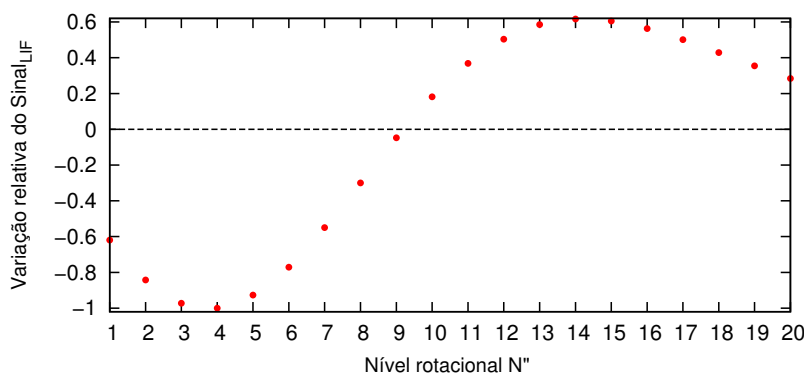


Figura 4.4 - Variação relativa do Sinal LIF em função do nível rotacional para a faixa de temperatura entre 2400 K e 2550 K.

Optando por excitações que partam de níveis rotacionais que variem razoavelmente dentro da faixa de temperatura esperada para a chama, a região de 285,2 nm a 287,1 nm foi escolhida para excitação de radicais OH. A região contém transições cujos sinais LIF estão associados aos níveis rotacionais de $N'' = 8$ a $N'' = 15$.

4.2 Configurações finais: excitação da região 285,2 nm - 287,1 nm.

Com auxílio do programa LIFBASE para simulação de espectro de excitação, a região de 285,2 nm a 287,1 nm foi identificada como favorável para o experimento LIF. A região apresenta 10 linhas de transição isoladas, sem superposição de sinais, quantidade que pode influenciar a temperatura calculada pelo método de Boltzmann, fornecendo valores mais precisos. Consultando a carta de corantes, verifica-se que a rodamina 6G apresenta significativa eficiência quântica para a região em destaque. Sua concentração foi de 0,12 g/l, ou $2,5 \cdot 10^{-4}$ M, em solução de etanol. O espectro

¹A variação populacional do nível rotacional $N''=5$, por exemplo, é calculada pela diferença de sua população à 2400 K e 2550 K. Todos os valores foram normalizados pela variação do nível rotacional $N''=4$, que corresponde à variação máxima.

simulado da região pode ser visto na figura 4.5, onde estão destacadas as transições usadas.

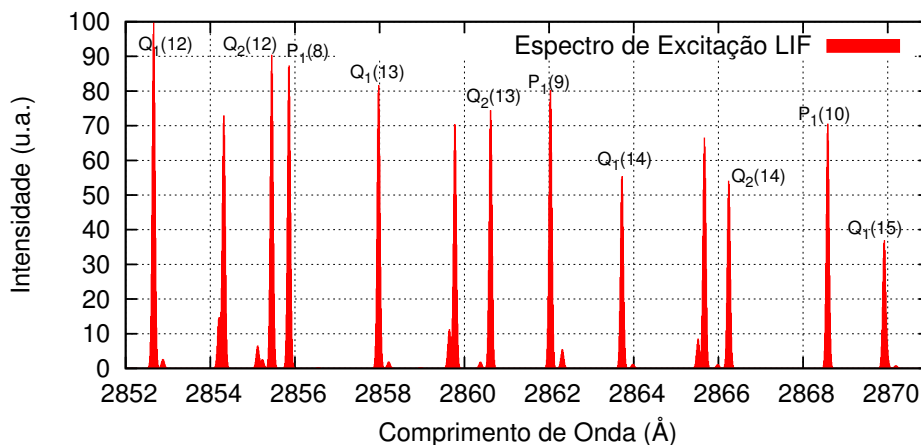


Figura 4.5 - Espectro simulado, pelo programa LIFBASE, de excitação do radical OH na transição $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$ para a temperatura de 2400 K e resolução de 0,008 nm. As linhas em destaque representam as transições de interesse.

Configurado, o laser de corante permitiu a excitação do radical OH nos comprimentos de onda entre 285,2 nm e 287,1 nm com velocidade de 0,1 nm por minuto. O feixe laser tinha energia de aproximadamente 10 μJ e largura de linha de 0,1 cm^{-1} . É possível visualizar na figura 4.6 que para esse faixa de energia, 10 μJ , a relação entre o sinal LIF e a energia do laser de corante é linear, como previsto na equação 2.47 para o regime linear. Agora, fazendo-se uso do medidor de energia, é possível o monitoramento da energia do laser paralelamente à detecção da fluorescência e, deste modo, torna-se possível a normalização do espectro de excitação LIF.

Inicialmente observou-se o comportamento do sinal LIF quando detectado sob diferentes atrasos. Para isso radicais OH presentes na chama foram excitados unicamente pelo comprimento de onda de 285,26 nm, correspondente à linha Q₁(12). A detecção da fluorescência emitida ocorreu com o uso do boxcar configurado para detectar o sinal com janela fixa de 10 ns, variando-se apenas o atraso. A dependência observada entre sinal LIF e atraso na sua detecção é vista na figura 4.7 e auxiliou na escolha dos atrasos para observação da influência do atraso sobre a temperatura calculada pelo método de Boltzmann.

A influência do atraso na detecção, bem como da largura da janela de tempo, sobre

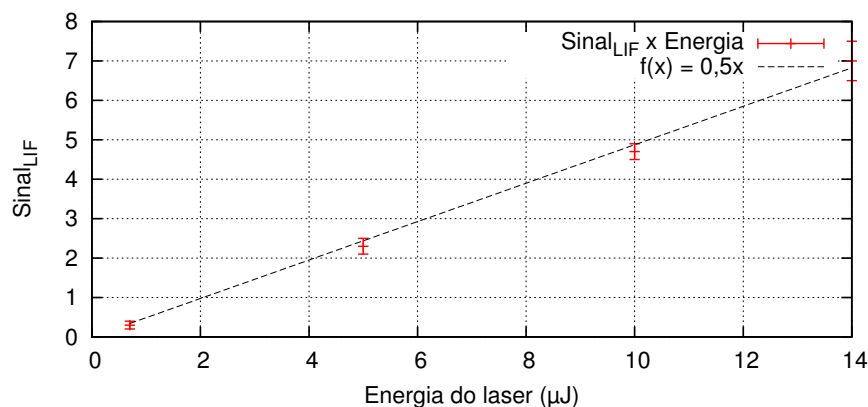


Figura 4.6 - Gráfico mostrando a relação linear entre o sinal LIF, emitido após excitação do ramo $Q_1(12)$, e a energia do laser incidente sobre a chama. Cada dado corresponde à média de um conjunto de 3 amostras.

Tabela 4.2 - Dados utilizados para o cálculo da temperatura pelo método de Boltzmann para os ramos de transição $Q_1(12)$ a $Q_1(15)$, $Q_2(12)$ a $Q_2(14)$ e $P_1(8)$ a $P_1(10)$.

Posição (nm)	Ramo	B ($10^8 \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{J}^{-1}$)	E (cm^{-1})	g
285,266	$Q_1(12)$	10,17	2852,36	26
285,545	$Q_2(12)$	10,12	2880,46	24
285,586	$P_1(8)$	5,18	1321,25	18
285,798	$Q_1(13)$	10,20	3319,31	28
286,064	$Q_2(13)$	10,17	3348,75	26
286,203	$P_1(9)$	5,16	1650,74	20
286,373	$Q_1(14)$	10,23	3819,01	30
286,624	$Q_2(14)$	10,20	3846,64	28
286,858	$P_1(10)$	5,14	2014,98	22
286,992	$Q_1(15)$	10,25	4251,19	32

a temperatura calculada pela técnica LIF foi observada a partir da detecção de espectros de excitação sob diferentes condições de atraso e janela, com excitação nos comprimentos de onda entre 285,2 nm a 287,2 nm. As configurações distintas de tempos de exposição e atraso podem ser vistas na tabela 4.3 de forma resumida, bem como as temperaturas médias obtidas e erros estimados pela equação C.16 do Apêndice C. Os dados necessários para o cálculo da temperatura foram obtidos com auxílio do programa de simulação de espectro LIFBASE e podem ser vistos na tabela 4.2.

Tabela 4.3 - Tabela com as temperaturas calculadas pelo método de Boltzmann para uma chama estequiométrica de GLP/ar com suas respectivas condições temporais de atraso e tempo de exposição.

Janela	Atraso			
	0 ns	20 ns	50 ns	100 ns
10 ns	(2272 ± 88)K	(2364 ± 95)K	(2469 ± 103)K	(2480 ± 104)K
30 ns	(2301 ± 90)K			
50 ns	(2430 ± 100)K			
100 ns	(2531 ± 109)K			

Os gráficos de Boltzmann construídos para a determinação da temperatura são vistos nas figuras 4.8 a 4.14 e a melhor reta foi obtida usando-se o método dos mínimos quadrados (ver Apêndice A). Os gráficos incluem as respectivas temperaturas e desvios calculados de acordo com o Apêndice C.

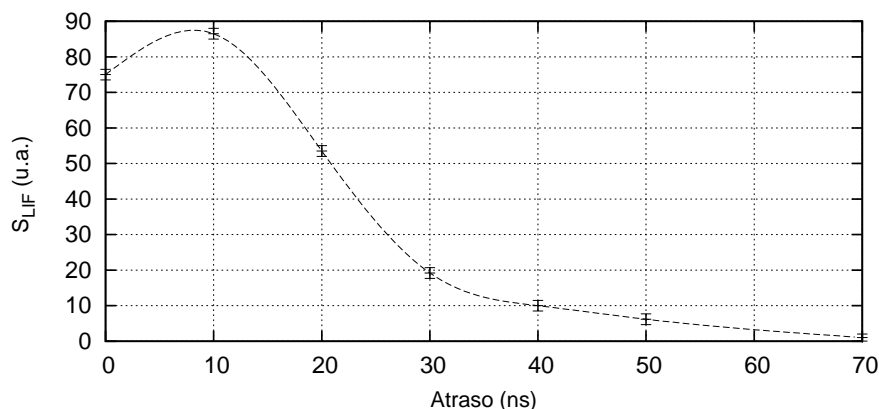


Figura 4.7 - Perfil de decaimento do sinal LIF em relação ao atraso da detecção da fluorescência. Para a obtenção do gráfico fizemos uso de uma janela de 10 ns.

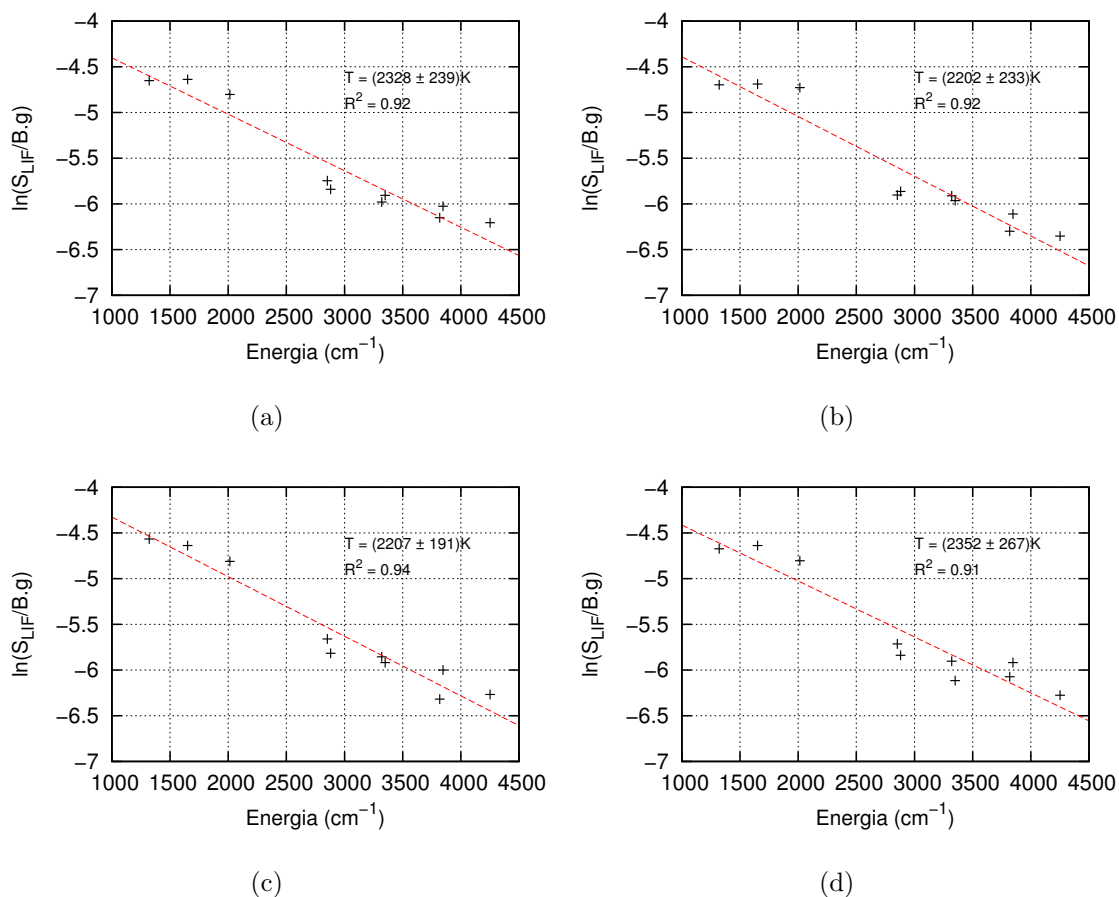


Figura 4.8 - Gráficos de Boltzmann do radical OH para a excitação $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$ dos ramos $Q_1(12)$ a $Q_1(15)$, $Q_2(12)$ a $Q_2(14)$ e $P_1(8)$ a $P_1(10)$ de uma chama estequiométrica de GLP. Para a detecção foram usados janela temporal de 10 ns e atraso temporal de 0 ns. A temperatura média é de $2272 K \pm 88 K$.

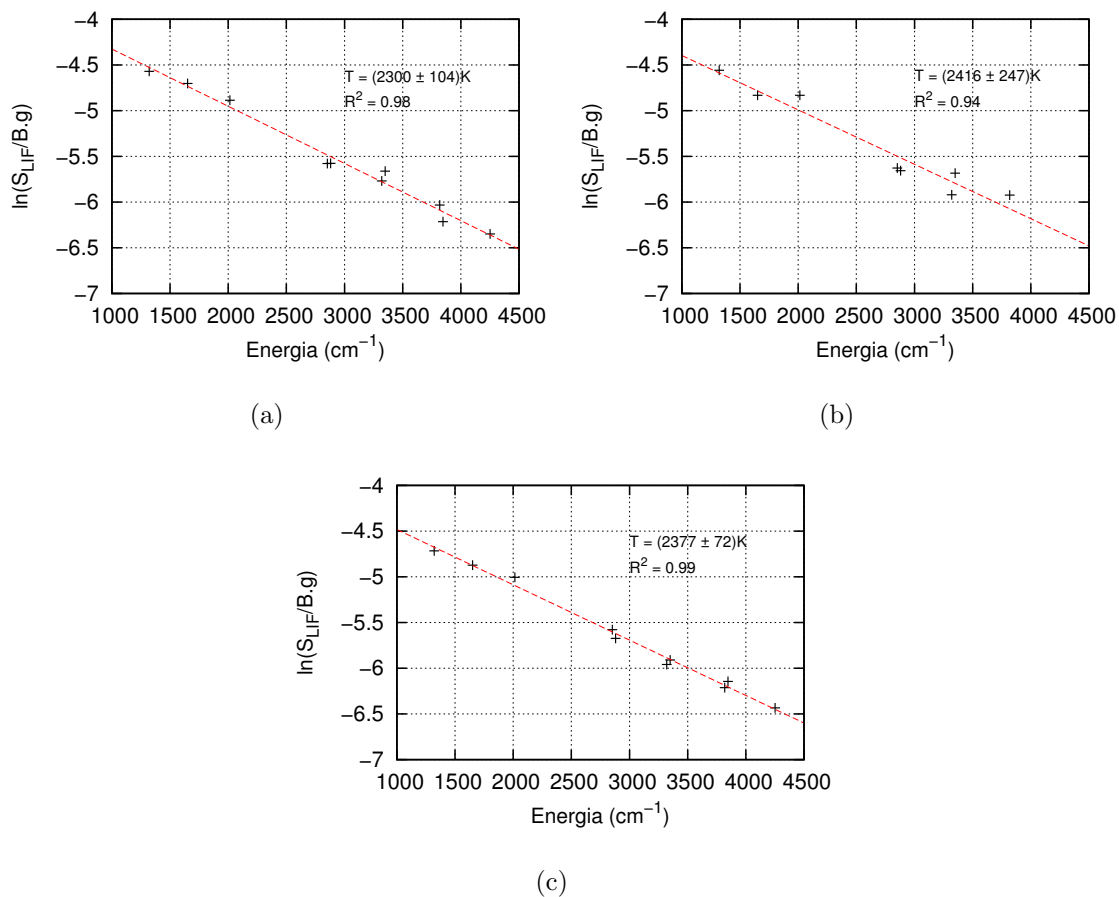


Figura 4.9 - Gráficos de Boltzmann do radical OH para a excitação $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$ dos ramos $Q_1(12)$ a $Q_1(15)$, $Q_2(12)$ a $Q_2(14)$ e $P_1(8)$ a $P_1(10)$ de uma chama estequiométrica de GLP. Para a detecção foram usados janela temporal de 10 ns e atraso temporal de 20 ns. A temperatura média é de $2364 \text{ K} \pm 95 \text{ K}$.

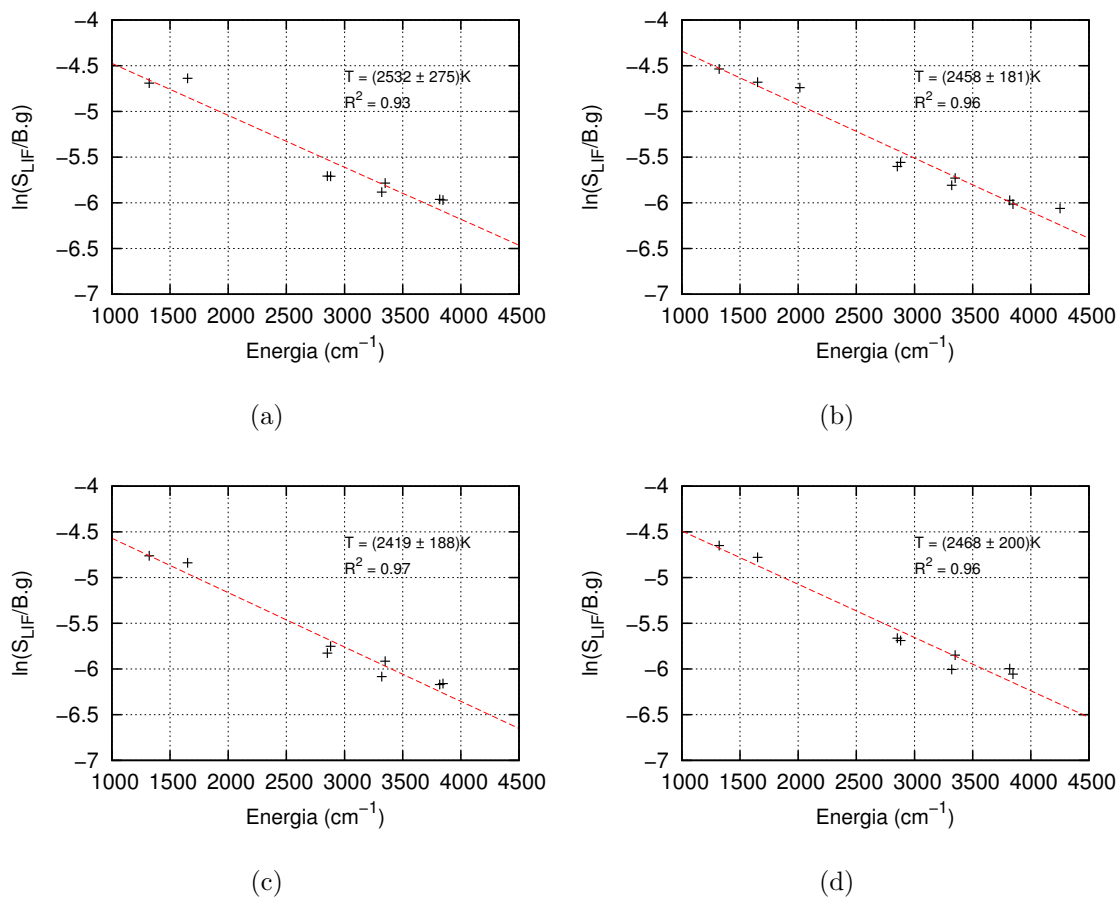


Figura 4.10 - Gráficos de Boltzmann do radical OH para a excitação $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$ dos ramos $Q_1(12)$ a $Q_1(15)$, $Q_2(12)$ a $Q_2(14)$ e $P_1(8)$ a $P_1(10)$ de uma chama estequiométrica de GLP. Para a detecção foram usados janela temporal de 10 ns e atraso temporal de 50 ns. A temperatura média é de $2469 \text{ K} \pm 103 \text{ K}$.

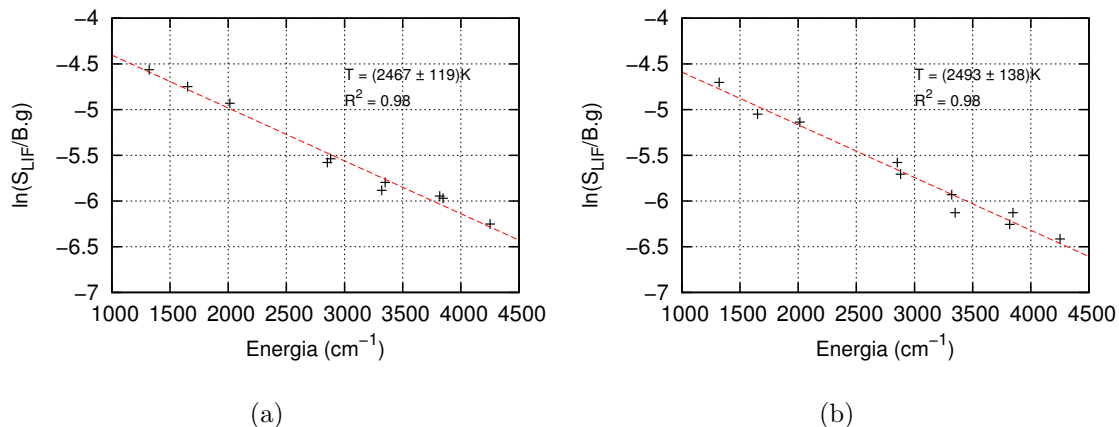


Figura 4.11 - Gráficos de Boltzmann do radical OH para a excitação $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$ dos ramos $Q_1(12)$ a $Q_1(15)$, $Q_2(12)$ a $Q_2(14)$ e $P_1(8)$ a $P_1(10)$ de uma chama estequiométrica de GLP. Para a detecção foram usados janela temporal de 10 ns e atraso temporal de 100 ns. A temperatura média é de $2480\text{ K} \pm 104\text{ K}$.

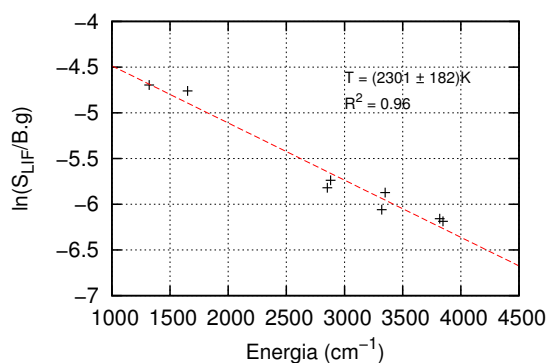


Figura 4.12 - Gráficos de Boltzmann do radical OH para a excitação $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$ dos ramos $Q_1(12)$ a $Q_1(15)$, $Q_2(12)$ a $Q_2(14)$ e $P_1(8)$ a $P_1(10)$ de uma chama estequiométrica de GLP. Para a detecção foram usados janela temporal de 30 ns e atraso temporal de 0 ns. A temperatura calculada é de $2301\text{ K} \pm 90\text{ K}$.

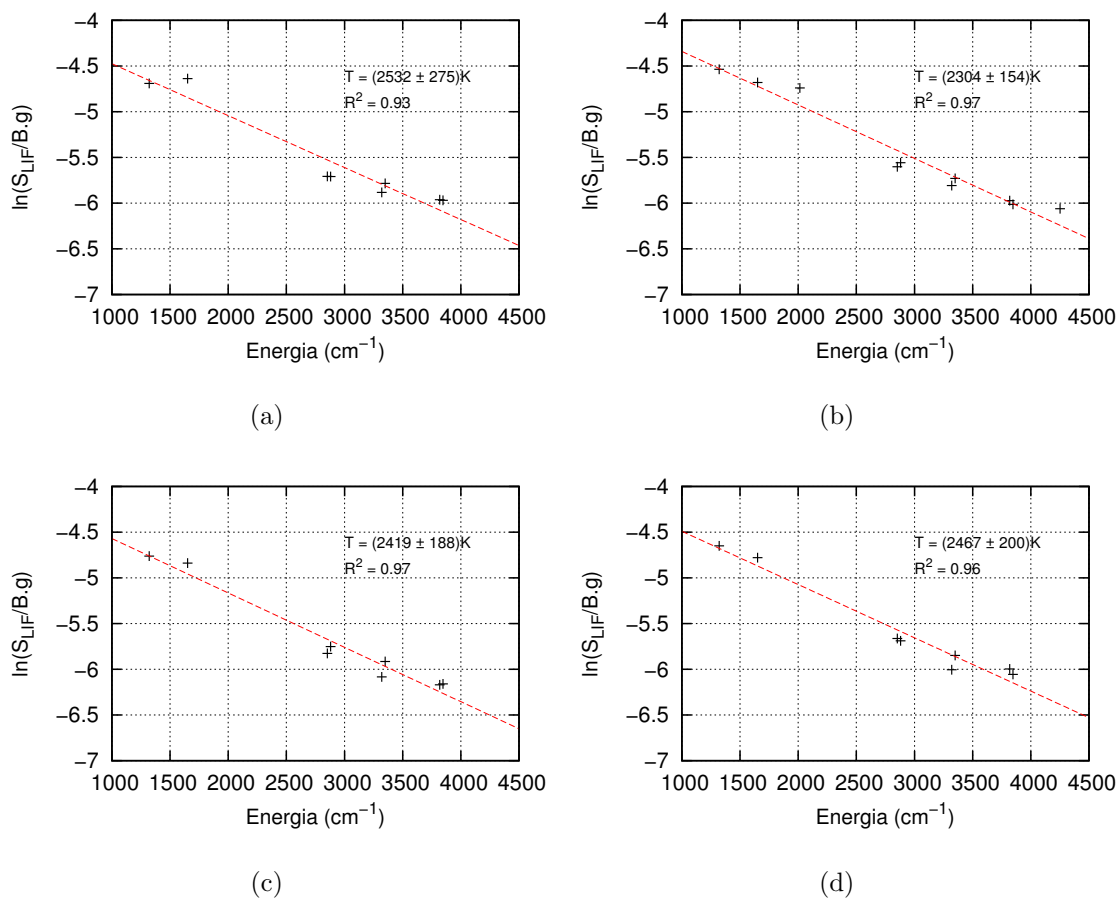


Figura 4.13 - Gráficos de Boltzmann do radical OH para a excitação $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$ dos ramos $Q_1(12)$ a $Q_1(15)$, $Q_2(12)$ a $Q_2(14)$ e $P_1(8)$ a $P_1(10)$ de uma chama estequiométrica de GLP. Para a detecção foram usados janela temporal de 50 ns e atraso temporal de 0 ns. A temperatura média é de $2430 \text{ K} \pm 100 \text{ K}$.

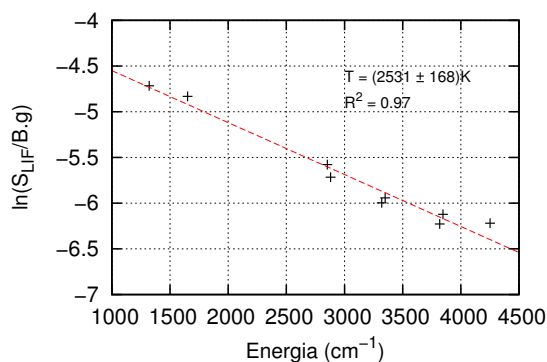


Figura 4.14 - Gráficos de Boltzmann do radical OH para a excitação $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$ dos ramos $Q_1(12)$ a $Q_1(15)$, $Q_2(12)$ a $Q_2(14)$ e $P_1(8)$ a $P_1(10)$ de uma chama estequiométrica de GLP. Para a detecção foram usados janela temporal de 100 ns e atraso temporal de 0 ns. A temperatura calculada é de $2531 \text{ K} \pm 109 \text{ K}$.

5 DISCUSSÃO

Os gráficos de Boltzmann, figuras 4.8 a 4.14, forneceram temperaturas entre 2270 K e 2530 K, aumentando à medida que atrasos ou janelas maiores foram usados para a detecção. Esses valores estão de acordo com a temperatura obtida por Santos (2005), que é de 2474 ± 81 K. O aumento da temperatura observada quando tempos de exposição ou de atrasos aumentam indica uma das fontes de erro do cálculo da temperatura da chama pela técnica LIF, e justifica-se no fato de que níveis rotacionais mais altos tendem a decair mais tardiamente que os níveis rotacionais mais baixos (RENSBERGER et al., 1989), deste modo atrasos maiores irão detectar sinais LIF formados predominantemente pela emissão espontânea dos níveis mais altos.

Durante o intervalo de tempo em que a luz laser incide sobre a chama, tempo da ordem de 10 ns, radicais OH presentes na chama serão excitados, ocupando níveis rotacionais especificados pela transição. O estado final é $A^2\Sigma(v'=1)$ e neste instante um único nível rotacional do nível eletrônico excitado é ocupado pelos radicais excitados.

Sendo a transferência de energia rotacional mais rápida que os outros processos de depopulação de um estado (BEAUD et al., 1998), este permitirá que a distribuição rotacional eventualmente entre em equilíbrio após a excitação (KLINER; FARROW, 1999), embora a temperatura de sua distribuição não seja a temperatura da chama (BEAUD et al., 1998). No passo seguinte o processo de transferência vibracional permitirá a troca entre os estados $A^2\Sigma(v'=1)$ e $A^2\Sigma(v'=0)$ e, simultaneamente à VET, a supressão colisional decresce a população do estado excitado. Por fim a emissão espontânea de fótons ocorre, e fluorescência emitida dos níveis vibracionais $v' = 0$ e $v' = 1$ é observada.

Estando todos esses processos competindo para a depopulação do estado excitado, o sistema de equações de taxas pode ser dado por (DAILY, 1977; CHAN; DAILY, 1980):

$$\begin{aligned}
\frac{dN_1(i)}{dt} &= - \underbrace{\left(A_1(i) + Q_1(i) + V_{10}(i, k) + \sum_{j \neq i} R_1(i, j) \right)}_I N_1(i) + \underbrace{\sum_{j \neq i} (R_1(j, i) N_1(j))}_{II} \\
&\quad + \underbrace{\sum_k (V_{01}(k, i) N_0(k))}_{II} \\
\frac{dN_0(k)}{dt} &= - \left(A_0(k) + Q_0(k) + V_{01}(k, i) + \sum_{j \neq k} R_0(k, j) \right) N_0(k) + \sum_{j \neq k} (R_0(j, k) N_0(j)) \\
&\quad + \sum_i (V_{10}(i, k) N_1(i)),
\end{aligned} \tag{5.1}$$

em que $N_i(j)$ é a população do estado vibracional $v' = i$ e nível rotacional $N = j$ do estado eletrônico excitado $A^2\Pi$. O termo I representa a velocidade com que radicais OH abandonam o estado $N_i(j)$, enquanto que os termo II fornece a porção que retorna seja por VET ou RET. Essa equação é válida na ausência de luz laser.

O termo $A_i(j)$ corresponde à constante de velocidade de emissão total de fluorescência do estado $A^2\Sigma(v' = i, N' = j)$. Seu valor é da ordem de $10^5/s \sim 10^6/s$ e pode ser obtido pelo programa LIFBASE desde que sejam especificados os estados inicial e final.

A supressão colisional $Q_i(j)$, por sua vez, representa a supressão sofrida pelo nível rotacional j do nível vibracional i . Sua dependência em relação ao nível rotacional indica que níveis rotacionais diferentes retornam ao estado fundamental diferentemente. Seu valor é da ordem de $10^8/s \sim 10^9/s$ (NIELSEN et al., 1997).

A transferência de energia vibracional $V_{ij}(k)$ representa a taxa com que moléculas são transferidas do nível vibracional $v' = i$ para o nível $v' = j$ partindo do nível rotacional $N' = k$. A mudança de estado ocorre principalmente para um nível vibracional mais baixo e o nível rotacional final não é especificado por não haver prioridade na transição (BEAUD et al., 1998). Novamente há dependência da constante com o nível rotacional de origem. Assim como a supressão colisional, seu valor é da ordem de $10^8/s \sim 10^9/s$.

A transferência de energia rotacional é dada por $R_i(j, k)$ e fornece a taxa com que

radicais OH são transferidos do nível rotacional $N'=j$ para o nível $N'=k$ sendo estes pertencentes ao mesmo nível vibracional $v'=i$. Seu valor é da ordem de $10^{10}/\text{s}$ (CROSLY et al., 1982).

Algumas observações acerca do processo de transferência rotacional importantes são:

- Sendo N_0 o nível excitado inicial do radical OH, uma única transferência por RET levará a molécula a níveis rotacionais próximos ao inicial, com diferença máxima de 5, ou melhor, $|N'_f - N'_0| \leq 5$ (POLANYI; AND, 1977). De forma semelhante observou-se que após sucessivas colisões, a emissão da fluorescência é detectada como proveniente principalmente dos níveis rotacionais próximos ao inicial, com $|\Delta N'| \lesssim 4$ (CROSLY et al., 1982).
- As transferências rotacionais ocorrem preferencialmente entre estados de mesmo spin (SMITH et al., 1981). Deste modo, transições $F_1 \leftrightarrow F_1$ e $F_2 \leftrightarrow F_2$ são mais prováveis que transições $F_1 \leftrightarrow F_2$. Por exemplo, o estado final da transição $Q_1(12)$ é um estado $F_1(12)$, de acordo com a tabela 2.1, o que implica que a fluorescência detectada é formada em grande parte por radicais OH ocupando os estados entre $F_1(8)$ e $F_1(16)$.

Depois que a distribuição rotacional é estabelecida, o decaimento destes níveis irão formar o sinal LIF. Deste modo, podemos dizer que o sinal da fluorescência emitida pela transição $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi(1,1)$, por exemplo, depende dos estados rotacionais excitados da seguinte maneira:

$$S_{LIF}^{(1,1)}(t) = CI_\nu B_{N''_0, N'_0} \sum_{N'_0-4}^{N'_0+4} \phi_{N'} N_{N'} e^{-\frac{t}{\tau_{N'}}}, \quad (5.2)$$

em que C é uma constante de proporcionalidade, I_ν é a radiância espectral em unidade de frequência, $B_{N''_0, N'_0}$ o coeficiente de absorção de Einstein do nível rotacional inferior N''_0 para o nível rotacional inicialmente excitado N'_0 . Os diversos níveis rotacionais N' possuem a população $N_{N'}$, constante de tempo de decaimento exponencial $\tau_{N'}$ e sua eficiência quântica $\phi_{N'}$.

Embora diferentes processos influenciem a depopulação de um determinado estado, a detecção simultânea dos decaimentos (0,0) e (1,1) permite que a fluorescência dependa apenas da supressão colisional total e da emissão espontânea total, uma vez

que mesmo em outro estado vibracional ou rotacional, estes irão decair formando os sinais (0,0) ou (1,1) e, analogamente ao sistema de dois níveis, como visto na equação 2.39, o tempo de decaimento do sinal LIF para um dado nível rotacional N' é dado por (MONKHOUSE; SELLE, 1998; JEFFRIES et al., 1988):

$$\tau_{N'} = \frac{1}{A(N') + Q(N')}. \quad (5.3)$$

Ao considerar os efeitos de supressão muito maior que a fluorescência (REICHARDT et al., 1996), a equação 5.3 pode ser simplificada para (SCHAFER et al., 1991):

$$\tau(N') = (Q(N'))^{-1}. \quad (5.4)$$

A partir da excitação de diferentes linhas, foi observado que a taxa de supressão colisional total sofrida por radicais OH no estado $A^2\Sigma(v'=1)$ depende de seu nível rotacional N' da seguinte maneira (BEAUD et al., 1998):

$$Q_1(N') = 9,6 \exp[-0,0033N'(N'+1)] \times 10^8/\text{s}, \quad (5.5)$$

essa equação, porém, foi observada válida somente para níveis rotacionais entre $N'=4$ e $N'=12$. Acima desse nível a supressão é subestimada, fornecendo valores abaixo do esperado.

Foi observado por Cattolica e Mataga (1991) que a seção de choque de supressão colisional causada por moléculas de água sobre o radical OH decresce em 20% quando seu nível rotacional é alterado de $N'=4$ para $N'=11$ (ver equação 2.28). Essa informação é de grande relevância ao considerar que moléculas de água são os principais supressores em chama, representando cerca de 80% de toda a supressão observada (BEAUD et al., 1998). Numa conclusão ainda mais minuciosa, Dreizler et al. (1993) relatou que o tempo de decaimento da população $N'=5$ era de 1,78 ns, enquanto que para o nível $N'=15$ alcançava o valor de 2 ns, num aumento de cerca de 10%.

No intuito de determinar a constante de tempo $\tau_{N'}$ para os níveis rotacionais de $N'=7$ a $N'=15$, pode-se supor que a equação que relacione a supressão com o nível rotacional seja a mesma da equação 5.5, porém satisfaça a variação de 1,78 ns para 2 ns quando N' varia de 5 para 15. Esses valores foram escolhidos por mostrarem

uma dependência menos pessimista¹ entre a supressão colisional e o nível rotacional do radical e por abranger os níveis rotacionais de interesse. A supressão colisional pode ser calculada da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} Q(5) &= \tau(5)^{-1} = A \exp[-\beta 5(5 + 1)], \\ Q(15) &= \tau(15)^{-1} = A \exp[-\beta 15(15 + 1)]. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Resolvendo o sistema encontra-se que:

$$Q(N') = 5,71 \exp[-5,55 \cdot 10^{-4} N'(N' + 1)] \times 10^8 / \text{s}. \quad (5.7)$$

Com auxílio da equação 5.7, os gráficos em 5.1 simulam a fluorescência emitida por diferentes níveis rotacionais.

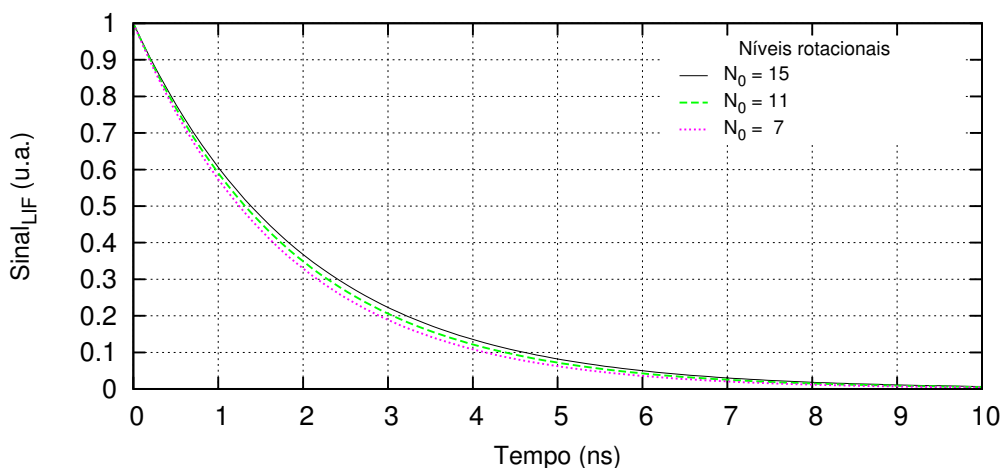


Figura 5.1 - Sinal LIF normalizado emitido pelos níveis rotacionais $N' = 7, 11$ e 15 em função do tempo.

Fica evidente nos gráficos da figura 5.1 que à medida que atrasos maiores são escolhidos para a detecção de espectros, sinais LIF emitidos por níveis rotacionais mais altos passam a ter maior representatividade no espectro detectado e, dessa forma, a temperatura calculada pelo método do gráfico de Boltzmann passa a ser maior que a esperada.

¹No sentido de minimizar a dependência entre a supressão colisional sofrida por um radical OH e seu nível rotacional

A dependência do sinal LIF com relação ao tempo de decaimento foi inicialmente previsto quando o sinal LIF calculado para um sistema de dois níveis mostrou-se da forma da equação 2.47:

$$S_{LIF}^{lin} = \phi \frac{B_{12}}{c} I_\nu N_1(0) h\nu \frac{\Omega_s}{4\pi} \eta \ell \mathbf{a}, \quad \phi = \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} = \tau_{21} A_{21},$$

logo,

$$S_{LIF}^{lin} = \tau_{21} A_{21} \frac{B_{12}}{c} I_\nu N_1(0) h\nu \frac{\Omega_s}{4\pi} \eta \ell \mathbf{a}. \quad (5.8)$$

Contudo, a dependência do sinal LIF com relação à constante de tempo de decaimento τ foi negligenciada ao considerar a eficiência quântica ϕ a mesma para os diferentes níveis rotacionais do estado eletrônico excitado durante o cálculo da temperatura pelo método de Boltzmann, como mostra a equação 2.53:

$$S_{LIF}^i = C I_\nu B_{ij} N_i(0).$$

Essa aproximação, apesar de apresentar limitações, ainda é indicada por fornecer com precisão a temperatura de chamas e por não necessitar da explicitação das constantes de tempo de decaimento para as diversas transições que ocorrem durante a detecção dos espectros de excitação LIF. Um meio eficaz de minimizar a influência da supressão colisional sobre o cálculo da temperatura é detectar espectros com atrasos menores por corresponder a intervalos de tempo onde a discrepância entre os sinais LIF são mínimos, como é possível ver na figura 5.1, e a eficiência quântica pode ser considerada constante sem maiores consequências (RENSBERGER et al., 1989).

6 CONCLUSÕES

Inicialmente, na tentativa de se estabelecer uma condição ótima para a técnica LIF, o experimento ocorreu com excitação nos comprimentos de onda entre 279,3 nm e 280,8 nm, correspondendo à transição $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$ do radical OH cujos ramos de transição são de $S_{21}(1)$ a $S_{21}(5)$. As temperaturas calculadas a partir dos diferentes espectros coletados forneceram valor médio de $1618 \text{ K} \pm 435 \text{ K}$, cerca de 800 K abaixo dos 2474 K esperados para a chama estequiométrica de GLP/Ar. Crucial para o experimento LIF, a estabilização da energia do laser de corante foi auxiliada pelo aplicativo *look-up table* porém este não foi suficiente e a instabilidade do corante para a região de 580 nm foi predominante. Sendo assim, variações indesejadas na energia do laser durante o processo experimental influenciaram negativamente a determinação da temperatura.

Para o estabelecimento de uma região ótima para o experimento LIF é conveniente escolher transições cujos níveis rotacionais envolvidos possuam populações que variem consideravelmente entre si dentro de uma faixa de temperatura próxima à esperada. Deste modo, o espectro de excitação LIF obtido mostra-se sensível a mudanças na temperatura, tornando-as distinguíveis. Sob esse critério, a região entre os comprimentos de onda 285,2 nm e 287,1 nm foi escolhida como alternativa, contando com os ramos $Q_1(12)$ a $Q_1(15)$, $Q_2(12)$ a $Q_2(14)$ e $P_1(8)$ a $P_1(10)$ da transição $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(0,1)$ do radical OH.

Os espectros obtidos com a excitação da região entre 285,2 nm e 287,1 nm indicaram que a temperatura para a chama estequiométrica e pré-misturada de GLP/Ar a, pressão atmosférica, está entre 2272 K e 2531 K, com erro de aproximadamente 4%, estando de acordo com a temperatura calculada por Santos (2005) para uma chama em condições semelhantes. A partir dos espectros detectados sob diferentes condições temporais, observa-se, ainda, que a temperatura calculada aumenta à medida que atrasos ou janelas temporais maiores são usados para a detecção dos sinais LIF. Configurado o boxcar para detectar a fluorescência emitida durante a janela temporal de 10 ns, a temperatura calculada aumentou de $2272 \text{ K} \pm 88 \text{ K}$ para $2480 \text{ K} \pm 104 \text{ K}$ quando o atraso temporal para a detecção do sinal LIF aumentou de 0 ns para 100 ns. Semelhantemente, fixado o atraso em 0 ns, a temperatura aumentou de $2272 \text{ K} \pm 88 \text{ K}$ para $2531 \text{ K} \pm 109 \text{ K}$ quando a janela temporal de detecção aumentou de 10 ns para 100 ns.

O aumento observado para temperatura calculada representa uma das fontes de erros sistemáticos da técnica LIF. Tal erro é cometido quando as eficiências quânticas das transições de decaimento envolvidas na formação do espectro de excitação LIF são consideradas constantes e independentes dos níveis rotacionais ocupados pelos radicais, contrariando resultados experimentais, e a dependência do sinal LIF com relação ao tempo de decaimento não é corrigida. Contudo, esse erro pode ser minimizado quando espectros são detectados com atrasos inferiores, em intervalos de tempo cuja discrepância entre os sinais LIF emitidos por diferentes níveis rotacionais é reduzida. Para uma janela temporal de 10 ns e atraso nulo, configuração com atraso e janela mínima usada, espectros obtidos forneceram temperatura média de 2272 K, com desvio estimado de 88 K, para a chama estequiométrica de GLP/Ar estudada.

O erro sistemático associado aos atrasos e tempo de exposição para a detecção de espectros de excitação LIF corresponde à um erro significativo e foi responsável pelo aumento de até 11% na temperatura calculada para a chama, sobrepondo o desvio estimado de 4% para as temperaturas medidas. Contudo, devido à natureza do problema, este pode ser minimizado calculando a temperatura desejada a partir de espectros de excitação LIF detectados no início da emissão da fluorescência, intervalo temporal em que os efeitos da discrepância entre os sinais LIF emitido por diferentes níveis rotacionais é reduzida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6G, R. *Curva de eficiência em solução de etanol a uma concentração de 0,09 g/l.*

Disponível em:

<<http://www.sirah.com/dyes-accessories/laser-dyes-532-nm/rhodamine-6g>>.

Acesso em: 21 mar. 2012. 39

BARRETA, L.; SBAMPATO, M. E.; SANTOS, L. R.; MONTEIRO, A.; DESTRO, M. Hydroxyl investigation in atmospheric liquefied petroleum gas (LPG) flame using emission laser induced fluorescence (LIF). In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE FÍSICA, 2008, Águas de Lindoia, SP. **Proceedings...** São Paulo, SP: Sociedade brasileira de física, 2008. v. 31. 33

BEAUD, P.; RADI, P. P.; FRANZKE, D.; FREY, H.; MISCHLER, B.; TZANNIS, A.; GERBER, T. Picosecond investigation of collisional deactivation of OH $A^2\Sigma^+(v'=1, N'=4, 12)$ in an atmospheric-pressure flame. **Applied optics**, v. 37, n. 15, maio 1998. 59, 60, 62

BERNATH, P. F. et al. Electronic spectroscopy of diatomic molecules. In: WILSON, S. (Ed.). **Handbook of molecular physics and quantum chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 2002. v. 3, cap. 16. ISBN 978-0-471-62374-8. 5

CARUSO, F.; OGURI, V. **Física moderna**: origens clássicas e fundamentos quânticos. Rio de Janeiro, RJ: Elsevier, 2006. ISSN 85-352-1878-5. 7

CATTOLICA, R. J.; MATAGA, T. G. Rotational-level-dependent quenching of OH $A^2\Sigma^+(v'=1)$ by collisions with H_2O in a low pressure flame. **Chemical physics letters**, n. 182, p. 623–631, 1991. 62

CHAN, C.; DAILY, J. W. Laser excitation dynamics of OH in flames. **Applied optics**, v. 19, p. 1357–1367, 1980. 59

CHOU, M.-S.; DEAN, A. M.; STERN, D. Laser induced fluorescence and absorption measurements of NO in NH_3/O_2 and CH_4/Air flames. **Journal of chemical physics**, v. 78, p. 5962–5970, 1983. 1

CROSLEY, D. R.; SMITH, G. P. et al. Rotational energy transfer and LIF temperature measurements. **Combustion and flame**, v. 44, p. 27–34, 1982. 61

DAILY, J. W. Use of rate equations to describe laser excitation in flames.

Applied optics, v. 16, p. 2322–2327, 1977. 59

_____. Laser-induced fluorescence spectroscopy in flames. In: CROSLEY, D. R. (Ed.). **Laser probes for combustion chemistry**. American Chemical Society, 1980. cap. 4, p. 61–83. Disponível em:

<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-1980-0134.ch003>>. 1, 15

_____. Laser induced fluorescence spectroscopy in flames. **Progress in energy and combustion science**, v. 23, n. 2, p. 33–199, 1997. 1, 2, 7

DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. M. et al. The ultraviolet bands of oh, fundamental data. **Journal of quantitative spectroscopy and radiative transfer**, v. 2, p. 97–199, 1962. 2, 9, 16

DREIZLER, A.; TADDAY, R.; MONKHOUSE, P.; WOLFRUM, J. Time and spatially resolved LIF of OH $A^2\Sigma^+(v'=1)$ in atmospheric pressure flame by picosecond excitation. **Applied physics B**, n. 57, p. 85–87, 1993. 62

ERROS, T. de. **Textos de Laboratório**. Disponível em:

<http://www.fis.ufba.br/dftma/Teoria_de_Erros.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2011. 73, 74

EXCITON. **Tabela de comprimentos de onda e corantes**. Disponível em:

<http://www.exciton.com/wavelength_chart.html>. Acesso em: 19 mar. 2012. 38

GASEQ. **A chemical equilibrium program**. Disponível em:

<<http://www.c.morley.dsl.pipex.com/>>. Acesso em: 12 dez. 2011. 39

GRIFFITHS, D. J. **Introduction to quantum mechanics**. Upper Saddle River, NJ: Pearson education international, 2005. ISBN 0131911759. 5, 9

HAMAMATSU, R. **Folha de dados**. Disponível em: <[http:](http://jp.hamamatsu.com/resources/products/etd/pdf/R446_TPMS1027E02.pdf)

[//jp.hamamatsu.com/resources/products/etd/pdf/R446_TPMS1027E02.pdf](http://jp.hamamatsu.com/resources/products/etd/pdf/R446_TPMS1027E02.pdf)>.

Acesso em: 15 nov. 2011. 41

HUBSCHMID, W.; BOMBACH, R. Laser spectroscopy in combustion research. In:

ERCOFTAC summerschool, Introduction to numerical and

experimental methods in combustion research. Zurich, Switzerland: Swiss federal institute of technology, 2002. cap. 2. 20

JEFFRIES, J. B.; KOHSE-HÖINGHAUS, K.; SMITH, G. P.; COPELAND, R. A.; CROSLY, D. R. Rotational-level-dependent quenching of OH($A^2\Sigma^+$) at flame temperatures. **Chemical physics letters**, v. 152, n. 2,3, nov. 1988. 1, 15, 62

KLASSEN, M. S.; THOMPSON, B. D.; REICHARDT, T. A.; KING, G. B.; LAURENDEAU, N. M. Flame concentration measurements using picosecond time-resolved laser-induced fluorescence. **Combust. Sci. and Tech.**, v. 97, n. 4-6, p. 391–403, 1994. 1

KLINER, D. A. V.; FARROW, R. L. Measurements of ground-state OH rotational energy-transfer rates. **Journal of chemical physics**, v. 110, n. 1, p. 412–422, jan. 1999. 59

KOHSE-HÖINGHAUS, K. Laser techniques for the quantitative detection of reactive intermediates in combustion systems. **Progress in energy and combustion science**, v. 20, n. 3, p. 203–279, 1994. ISSN 0360-1285. 20

LIFBASE. **Database and Spectral simulation for diatomic molecules**. Disponível em: <www.sri.com/psd/lifbase>. Acesso em: 27 maio 2012. 45

LUCHT, R. P.; SWEENEY, D. W.; LAURENDEAU, N. M. Balanced cross-rate model for saturated molecular fluorescence in flames using nanosecond pulse length laser. **Applied optics**, v. 19, n. 19, 1980. 28

_____. Single-pulse, laser-saturated fluorescence measurements of OH in turbulent nonpremixed flames. **Optics letters**, v. 9, n. 3, 1984. 1, 28

LUQUE, J.; CROSLY, D. R. Transition probabilities in the $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$. **Journal of chemical physics**, v. 109, n. 2, jul. 1998. 2, 8

MCDONALD, J. R. Laser probes for combustion applications. In: CROSLY, D. R. (Ed.). **Laser probes for combustion chemistry**. [S.l.]: American Chemical Society, 1980. cap. 3, p. 19–58. 1

MONKHOUSE, P.; SELLE, S. Energy transfer in the $A^2\Sigma^+$ state of OH following $v'=1$ excitation in a low pressure CH_4/O_2 flame. **Applied physics B**, v. 66, p. 645–651, 1998. 62

NATRAJAN, V. K.; CHRISTENSEN, T. Two-color laser-induced fluorescence thermometry for microfluid systems. **Measurement science and technology**, v. 20, 2009. 1

- NIELSEN, T.; BORMANN, F.; BURROWS, M.; ANDRESEN, P. et al. Picosecond laser-induced fluorescence measurements of rotational energy transfer of OH A²Σ(v'=2) in atmospheric pressure flames. **Applied optics**, v. 36, n. 30, out. 1997. 1, 60
- PALMA, P. C. **Laser-induced fluorescence imaging in free-piston shock tunnels**. Tese (Doutorado) — Australian national university, 1999. 2, 81
- PALMA, P. C.; DANEHYT, P. M.; HOUWING, A. F. P. Fluorescence imaging of rotational and vibrational temperature in a shock tunnel nozzle flow. **American institute of aeronautics and astronautics journal**, v. 41, n. 9, p. 1722–1732, 2003. 2
- POLANYI, J. C.; AND, K. B. W. Mechanism of rotational relaxation. **Journal of chemical physics**, v. 56, n. 1563, 1977. 61
- REICHARDT, T. A.; KLASSEN, M. S.; KING, G. B.; LAURENDEAU, N. M. Measurements of hydroxyl concentrations and lifetimes in laminar flames using picosecond time-resolved laser-induced fluorescence. **Applied optics**, v. 35, n. 12, abr. 1996. 62
- RENSBERGER, K. J.; JEFFRIES, J. B.; COPELAND, R. A.; KOHSE-HÖINGHAUS, K.; WISE, M. L.; CROSLEY, D. R. Laser-induced fluorescence determination of temperatures in low pressure flame. **Applied optics**, v. 28, n. 17, set. 1989. 2, 33, 35, 59, 64
- SANTOS, L. R. dos. **Medições de temperaturas de chamas de etanol utilizando fluorescência induzida por laser**. Tese (Doutorado) — Instituto de Química, USP., 2005. 1, 2, 38, 40, 45, 59, 65
- SBAMPATO, M. E.; SANTOS, L. R. dos; BARRETA, L. G. Fluorescência induzida por laser (LIF) e fluorescência induzida por laser planar (PLIF). In: MARTINS, C. A.; LACAVALA, P. T. (Ed.). **Métodos experimentais de análise aplicados à combustão**. Taubaté, SP: Papel Brasil, 2010. cap. 6. ISBN 9788588138094. 1, 14, 19, 21, 23
- SCHAFFER, M.; KETTERLE, W.; WOLFRUM, J. Saturated 2D-LIF OH and 2D determination of effective collisional lifetimes in atmospheric pressure flames. **Applied physics B**, v. 52, p. 341–346, 1991. 62

SMITH, G. P.; CROSLEY, D. R. et al. Quantitative laser-induced fluorescence in OH: Transition probabilities and the influence of energy transfer. In: COMBUSTION INSTITUT, 1980, University of Waterloo, Canada.

Proceedings... Pittsburgh, PA: Combustion Institute, 1981. 2, 34, 61

TAYLOR, J. R. **An introduction to error analysis**. Sausalito, Ca: University Science Books, 1997. 73

VERSLUIS, M.; GEORGIEV, N.; MARTINSSON, L.; ALDÉN, M.; KRÖLL, S. 2-d absolute oh concentration profiles in atmospheric flames using planar lif in a bi-directional laser beam configuration. **Applied Physics B**, v. 65, p. 637–651, set. 1997. 2

WEBSTER, D. R.; RAHMAN, S.; DAS, L. P. Laser-induced fluorescence measurements of a turbulent plume. **Journal of engineering mechanics**, v. 129, n. 10, p. 1130–1137, 2003. 1

APÊNDICE A - MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS

O método dos mínimos quadrados é uma ferramenta matemática usada na determinação do melhor ajuste para um conjunto de dados. A técnica baseia-se na minimização da soma dos quadrados das diferenças entre o dado observado e o valor estimado (ERROS,).

Seja $Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_n$ um conjunto de observáveis dependentes do conjunto de variáveis conhecidas $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$, de modo que Y_i seja uma função de X_i . Frequentemente, no tratamento de resultados experimentais, deseja-se encontrar a função que melhor estime a dependência entre Y_i e X_i . Supondo que a relação entre Y_i e X_i é linear, a função estimadora $f(X_i)$ deve respeitar essa dependência. Logo, dizemos que a função estimadora é dada por:

$$f(X_i, a, b) = aX_i + b. \quad (\text{A.1})$$

Definindo ΔY^2 como a soma dos quadrados da diferença entre $f(X_i, a, b)$ e Y_i , os parâmetros a e b devem ser aqueles que minimizem ΔY^2 (TAYLOR, 1997), deste modo, se

$$(\Delta Y)^2 = \sum_i [Y_i - f(X_i, a, b)]^2, \quad (\text{A.2})$$

então,

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\Delta Y^2)}{\partial a} &= \sum_i \left[Y_i - \frac{\partial f(X_i, a, b)}{\partial a} \right]^2 = 0, \\ \frac{\partial(\Delta Y^2)}{\partial b} &= \sum_i \left[Y_i - \frac{\partial f(X_i, a, b)}{\partial b} \right]^2 = 0. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Fazendo-se uso da equação A.1, a resolução do sistema A.4 fornece:

$$\begin{aligned} a &= \frac{\sum_i (X_i - \langle X \rangle)(Y_i - \langle Y \rangle)}{\sum_i (X_i - \langle X \rangle)^2} \\ b &= \langle Y \rangle - a\langle X \rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

em que $\langle X \rangle$ e $\langle Y \rangle$ representam, respectivamente, os valores médios de X e Y .

Os desvios padrões s_b e s_a associados aos parâmetros b e a são calculados por (ERROS,

):

$$\begin{aligned} s_b &= \sqrt{\frac{\sum_i Y_i^2 - \sum_i Y_i(aX_i + b)}{n - 2}} \\ s_a &= s_b \sqrt{\frac{n}{n \sum_i X_i^2 - (\sum_i X_i)^2}} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Um parâmetro que determina a eficiência da reta obtida pelo método dos mínimos quadrados é o coeficiente de determinação R^2 , definido por:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (f(X_i) - Y_i)^2}{\sum_i (f(X_i) - \langle Y \rangle)^2}. \quad (\text{A.6})$$

Quanto mais R^2 aproxima-se de 1, diz-se que melhor explica-se Y_i através de $f(X_i)$. No outro extremo, quando $R^2 = 0$, não há correlação entre as variáveis Y_i e X_i .

APÊNDICE B - PROPAGAÇÃO DE ERROS

Seja $f(x, y)$ uma grandeza calculada como função das grandezas observáveis x e y . Se x é medido n vezes, obtém-se o seguinte conjunto de medidas M_x :

$$M_x = \{x_1, x_2, x_3, \dots, x_n\}. \quad (\text{B.1})$$

Semelhantemente, obtém-se o conjunto de m medidas de y :

$$M_y = \{y_1, y_2, y_3, \dots, y_m\}. \quad (\text{B.2})$$

A partir do conjunto M_x de n medidas de x , o desvio padrão de x é calculado por:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu_x)^2}, \quad (\text{B.3})$$

onde μ_x é o valor médio verdadeiro do observável x . Analogamente, o desvio padrão de y pode ser obtido, e seu valor médio verdadeiro é denotado por μ_y .

Sendo f uma grandeza dependente de x e y , o conjunto de seus valores possíveis é:

$$\begin{aligned} M_f &= \{f(x_1, y_1), f(x_2, y_1), f(x_3, y_1), \dots, f(x_n, y_1), \dots, f(x_n, y_m)\} \\ &= \{f_{1,1}, f_{2,1}, f_{3,1}, \dots, f_{n,1}, \dots, f_{n,m}\}. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Cada resultado $f_{i,j}$ pode ser expandido em torno dos valores verdadeiros μ_x e μ_y pelo cálculo diferencial como:

$$f_{i,j} = \underbrace{f(\mu_x, \mu_y)}_{\mu_f} + \left. \frac{df}{dx} \right|_{x=\mu_x} \cdot (x_i - \mu_x) + \left. \frac{df}{dy} \right|_{y=\mu_y} \cdot (y_j - \mu_y) \dots \quad (\text{B.5})$$

Para $x_i - \mu_x \ll 1$ e $y_j - \mu_y \ll 1$, a equação B.5 pode ser reescrita como:

$$f_{i,j} - \mu_f \approx \left. \frac{df}{dx} \right|_{x=\mu_x} \cdot (x_i - \mu_x) + \left. \frac{df}{dy} \right|_{y=\mu_y} \cdot (y_j - \mu_y) \quad (\text{B.6})$$

Sendo o desvio padrão da grandeza f dado por

$$\sigma_f = \sqrt{\sum_i^n \sum_j^m \frac{(f_{i,j} - \mu_f)^2}{nm}}, \quad (\text{B.7})$$

a equação B.6 pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (f_{i,j} - \mu_f)^2 &= \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{df}{dx}\right)^2 (x_i - \mu_x)^2}_I + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{df}{dy}\right)^2 (y_j - \mu_y)^2 \quad (\text{B.8}) \\ &\quad + 2 \left(\frac{df}{dx}\right) \left(\frac{df}{dy}\right) \underbrace{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu_x) \sum_{j=1}^m (y_j - \mu_y)}_{II} \end{aligned}$$

O termo I pode ser escrito como:

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{df}{dx}\right)^2 (x_i - \mu_x)^2 = m \sum_{i=1}^n \left(\frac{df}{dx}\right)^2 (x_i - \mu_x)^2. \quad (\text{B.9})$$

O valor médio verdadeiro μ_x pode ser aproximado por:

$$\mu_x = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (\text{B.10})$$

logo, pode-se dizer sobre o termo II que:

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \mu_x) = \sum_{i=1}^n x_i - n\mu_x = 0. \quad (\text{B.11})$$

Analogamente às equações B.10 e B.11, pode-se reduzir termos da equação B.12 que dependam de y_j . Sendo assim, a equação B.12 pode ser reescrita como:

$$\underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{(f_{i,j} - \mu_f)^2}{nm}}_{\sigma_f} = \left(\frac{df}{dx}\right)^2 \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \mu_x)^2}{n}}_{\sigma_x} + \left(\frac{df}{dy}\right)^2 \underbrace{\sum_{j=1}^m \frac{(y_j - \mu_y)^2}{m}}_{\sigma_y} \quad (\text{B.12})$$

Logo, se $f(x, y)$ é uma grandeza calculada como função das grandezas observáveis x

e y , seu desvio pode ser calculado a partir dos desvios σ_x e σ_y da seguinte maneira:

$$\sigma_f = \sqrt{\left(\frac{df}{dx}\right)^2 \sigma_x + \left(\frac{df}{dy}\right)^2 \sigma_y}. \quad (\text{B.13})$$

Para o caso mais simples, quando a grandeza f depende apenas do observável x , a equação B.13 reduz-se a:

$$\sigma_f = \left| \frac{df}{dx} \right| \sigma_x \quad (\text{B.14})$$

APÊNDICE C - ERRO NO CÁLCULO DA TEMPERATURA

No cálculo para a determinação da temperatura, estimou-se a melhor reta que relacionasse $\ln(S_{LIF}/Bg)$ com E . A temperatura foi então calculada por:

$$T = \frac{-1,4388}{a}, \quad (\text{C.1})$$

em que a é o coeficiente angular da reta supracitada. Devido à incerteza associada à determinação do coeficiente a pelo método dos mínimos quadrados, a temperatura calculada por C.1 deverá apresentar, por sua vez, erro.

Fazendo-se uso das equações C.1 e B.14, o desvio para a temperatura calculado pelo método dos mínimos quadrado pode ser calculado por:

$$\delta T = \left| \frac{dT}{da} \right| \delta a = \left| \frac{-1,4388}{a^2} \right| \delta a, \quad (\text{C.2})$$

ou melhor,

$$\frac{\delta T}{T} = \frac{\delta a}{|a|}. \quad (\text{C.3})$$

O desvio para a temperatura calculado pela equação C.3 reflete o erro associado à determinação da temperatura pelo método dos mínimos quadrados quando considera-se uma relação linear entre E_i e $\ln\left(\frac{S_i}{B_i \cdot g_i}\right)$, contudo, tal desvio não considera os erros inerentes à determinação do sinal LIF S_i e do coeficiente de absorção B_i . Os desvios para a temperatura calculados pela equação C.3 são apresentados nos gráficos de Boltzmann das figuras 4.2 e 4.8 a 4.14.

Uma forma mais confiável de determinar o erro no cálculo da temperatura baseia-se em encontrar uma equação que estime o erro no cálculo da temperatura tendo como parâmetros a incerteza na obtenção do sinal LIF ou até mesmo do coeficiente de absorção de Einstein.

O coeficiente angular necessário para determinação da temperatura é dado, segundo

a equação A.5, por:

$$a = \frac{\sum_i (X_i - \langle X \rangle)(Y_i - \langle Y \rangle)}{\sum_i (X_i - \langle X \rangle)^2}.$$

Após manipulações, e fazendo-se uso da propriedade de média, obtém-se que:

$$a = \frac{\sum_i Y_i (X_i - \langle X \rangle)}{\sum_i X_i^2 - \frac{1}{n} (\sum_i X_i)^2}. \quad (\text{C.4})$$

Sendo $X_i = E_i$ e $Y_i = \ln \left(\frac{S_i}{B_i g_i} \right)$, e usando de propriedades algébricas dos logaritmos, chega-se a:

$$a = \frac{\ln \left(\frac{S}{B.g} \right)}{\Delta E}, \quad \begin{cases} \Delta E = \sum_i E_i^2 - \frac{1}{n} (\sum_i E_i)^2 \\ S = \prod_i S_i^{E_i - \langle E \rangle} \\ B = \prod_i B_i^{E_i - \langle E \rangle} \\ g = \prod_i g_i^{E_i - \langle E \rangle} \end{cases} \quad (\text{C.5})$$

Deste modo:

$$T = \frac{-1,4388}{a} = -\frac{1,4388 \Delta E}{\ln \left(\frac{S}{B.g} \right)}, \quad (\text{C.6})$$

Sendo os erros na determinação dos sinais LIF S_1, S_2, \dots, S_n os principais responsáveis pelo erro no cálculo da temperatura, estima-se que:

$$\delta T = \left| \frac{dT}{dS} \right| \delta S = \frac{1,4388 \Delta E}{\left[\ln \left(\frac{S}{B.g} \right) \right]^2} \frac{d[\ln(S)]}{dS} \delta S = \frac{T^2}{1,4388 \Delta E} \frac{\delta S}{S}. \quad (\text{C.7})$$

O desvio relativo $\delta S/S$, analogamente à equação B.13, é estimado como:

$$\frac{\delta S}{S} = \frac{1}{S} \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial S}{\partial S_i} \right)^2 \delta S_i^2}. \quad (\text{C.8})$$

Sendo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial S_i}\right) \delta S_i = \underbrace{\left(S_1^{E_1 - \langle E \rangle} \dots [E_i - \langle E \rangle] S_i^{E_i - \langle E \rangle - 1} \dots S_n^{E_n - \langle E \rangle}\right)}_{=[E_i - \langle E \rangle] S / S_i} \delta S_i \quad (\text{C.9})$$

a equação C.8 fica:

$$\frac{\delta S}{S} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\delta S_i}{S_i} [E_i - \langle E \rangle]\right)^2}. \quad (\text{C.10})$$

De C.7 e C.10 tem-se que:

$$\frac{\delta T}{T} = \frac{1}{1,4388} \frac{T}{\sum_i E_i^2 - \frac{1}{n} (\sum_i E_i)^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\delta S_i}{S_i} [E_i - \langle E \rangle]\right)^2}. \quad (\text{C.11})$$

Para o caso mais simples, situação em que $n = 2$, tem-se que:

$$\begin{aligned} \frac{\delta T}{T} &= \frac{1}{1,4388} \frac{T}{\left[\sum_i E_i^2 - \frac{1}{2} (\sum_i E_i)^2\right]} \\ &\times \sqrt{\underbrace{\left[E_1 - \frac{(E_2 + E_1)}{2}\right]^2}_{=(E_2 - E_1)^2/4} \left(\frac{\delta S_1}{S_1}\right)^2 + \underbrace{\left[E_2 - \frac{(E_2 + E_1)}{2}\right]^2}_{=(E_2 - E_1)^2/4} \left(\frac{\delta S_2}{S_2}\right)^2} \end{aligned}$$

E assim, encontra-se que o erro na determinação da temperatura para dois pontos é (PALMA, 1999):

$$\frac{\delta T}{T} = \frac{1}{1,4388} \frac{T}{E_2 - E_1} \sqrt{\left(\frac{\delta S_1}{S_1}\right)^2 + \left(\frac{\delta S_2}{S_2}\right)^2}. \quad (\text{C.12})$$

Um meio de simplificar a equação C.13 é considerar as razões $\delta S_i/S_i$ próximas e constantes, deste modo a equação fica:

$$\frac{\delta T}{T} = \frac{1}{1,4388} \frac{T}{\sum_i E_i^2 - \frac{1}{n} (\sum_i E_i)^2} \left\langle \frac{\delta S_i}{S_i} \right\rangle \underbrace{\sqrt{\sum_{i=1}^n [E_i - \langle E \rangle]^2}}_{=\left[\sum_i E_i^2 - \frac{1}{n} (\sum_i E_i)^2\right]^{\frac{1}{2}}}, \quad (\text{C.13})$$

ou melhor:

$$\frac{\delta T}{T} = \frac{1}{1,4388} \frac{T}{\left[\sum_i E_i^2 - \frac{1}{n} (\sum_i E_i)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \left\langle \frac{\delta S_i}{S_i} \right\rangle. \quad (\text{C.14})$$

Neste trabalho estimou-se os desvios relativos $\delta S_i/S_i$ em 7% e, usando a tabela de dados 4.2, a equação C.13 toma a seguinte forma:

$$\frac{\delta T}{T} = \frac{T}{1,4388} \frac{1}{\underbrace{\left[\sum_i E_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_i E_i \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}_{\approx 2962 \text{ cm}^{-2}}} \underbrace{\left\langle \frac{\delta S_i}{S_i} \right\rangle}_{\approx 0,07}. \quad (\text{C.15})$$

Ou melhor:

$$\frac{\delta T}{T} = 1,7 \cdot 10^{-5} T \quad (\text{C.16})$$

Os erros calculados para a temperatura da chama pela equação C.16 é de aproximadamente 4% e são apresentados na tabela 4.3.

ANEXO A - LIFBASE

O LIFBASE é um banco de dados e um programa de simulação de espectros para moléculas diatômicas desenvolvido por Jorge Luque e pode ser adquirido no endereço <http://www.sri.com/psd/lifbase/> . O programa apresenta uma interface de fácil interação, como visto na figura A.2, e as transições incluídas para a simulação são:

- OH(A-X),
- NO(A-X, B-X, C-X, D-X),
- CH(A-X, B-X, C-X),
- CN(B-X),
- SiH(A-X),
- CF(A-X, B-X, C-X, D-X) e
- N₂⁺(B-X) .

Para essas transições, seu banco de dados fornece, a nível rovibracional, os coeficientes de absorção e emissão de Einstein, tempo de vida radiativo, probabilidades de transição, frequências e fatores de Hönl-London. A simulação do espectro ocorre após a definição de alguns parâmetros:

- a molécula e a banda a ter o espectro simulado;
- o intervalo de comprimento de onda;
- o tipo de espectro, seja ele de emissão LIF, de absorção ou DFWM (De-generate Four Wave Mixing);
- a pressão e a temperatura para que o espectro seja construído tendo por base a distribuição de Boltzmann, embora distribuições fora do equilíbrio sejam também aceitas e
- resolução espectral das linhas, podendo definir seu perfil, se gaussiano, lorentziano ou voigtiano.

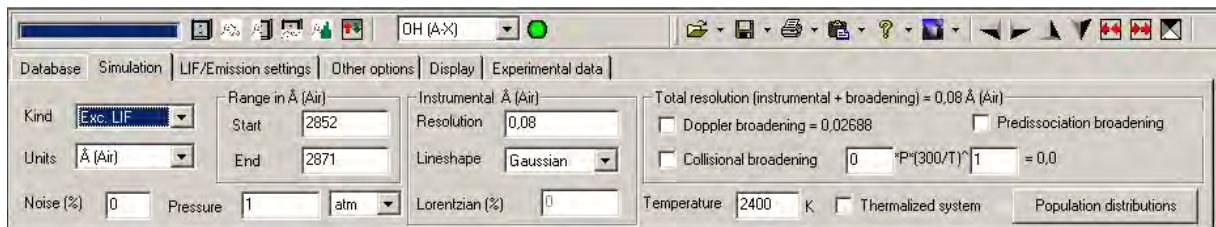


Figura A.1 - Interface do programa LIFBASE.

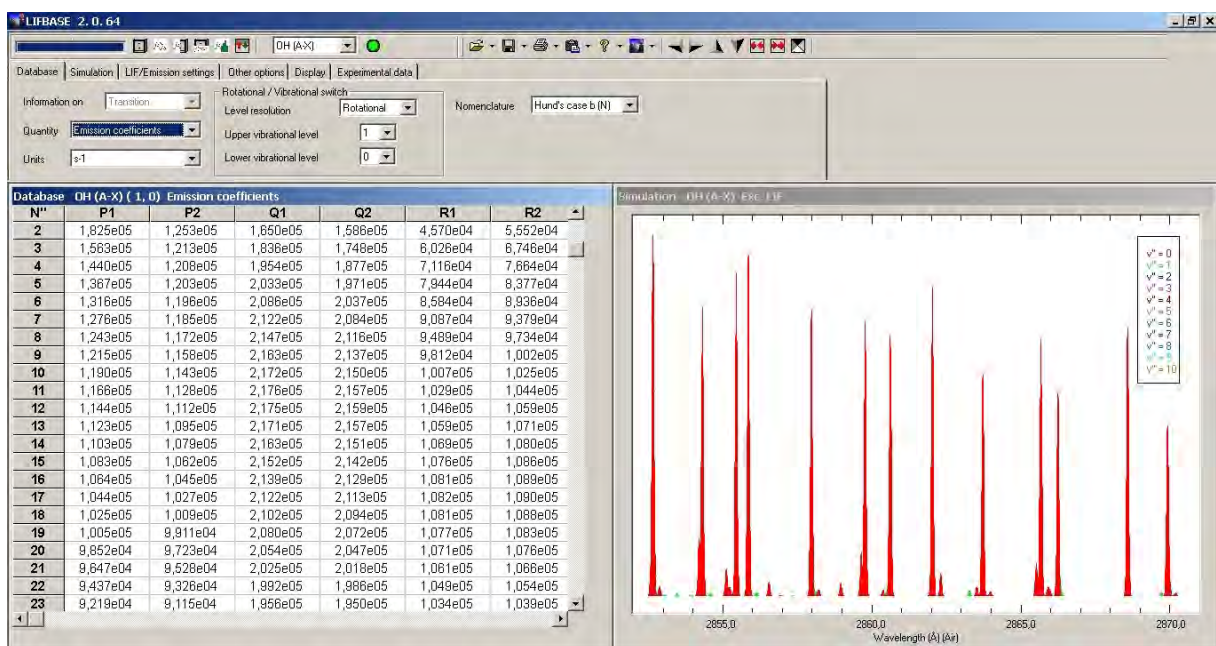


Figura A.2 - Interface do programa LIFBASE com banco de dados e espectro simulado.