



Universidade Estadual de Maringá  
Centro de Ciências Exatas  
Departamento de Física

# **Técnica de Lente Térmica para Estudo de Soluções Fotossensíveis**

Acadêmico: Eduardo Victor Bergmann

Orientador: Prof. Dr. Luis Carlos Malacarne

Maringá, 27 de novembro de 2018



Universidade Estadual de Maringá  
Centro de Ciências Exatas  
Departamento de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

## **Técnica de Lente Térmica para Estudo de Soluções Fotossensíveis**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, sob orientação do professor Dr. Luis Carlos Malacarne.

Acadêmico: Eduardo Victor Bergmann

Orientador: Prof. Dr. Luis Carlos Malacarne

Maringá, 27 de novembro de 2018

# Sumário

Agradecimentos	III
Resumo	VI
Abstract	VII
Introdução	1
<b>1 Perfil de Temperatura</b>	<b>6</b>
1.1 Transformada de Laplace . . . . .	7
1.2 Transformada de Hankel . . . . .	7
1.3 Transformada de Fourier Cosseno . . . . .	8
1.4 Inversa de Laplace . . . . .	8
1.5 Transformada Inversa de Hankel . . . . .	8
1.6 Inversa de Fourier Cosseno . . . . .	9
<b>2 Modelo Teórico para Lente Térmica</b>	<b>11</b>
2.1 Lente Térmica . . . . .	11
2.1.1 Caminho Óptico e a Fase . . . . .	11
2.1.2 Propagação do Feixe de Prova e a Intensidade . . . . .	12
<b>3 Modelo de Lente Térmica para Amostras Fotossensíveis</b>	<b>15</b>
3.1 Modelo Teórico . . . . .	15
3.1.1 Temperatura no Espaço Hankel-Fourier-Laplace . . . . .	16
3.1.2 Perfil de Temperatura . . . . .	17
3.1.3 Fase e Intensidade . . . . .	17
<b>4 Resultados</b>	<b>18</b>
4.1 Simulações . . . . .	18
4.2 Resultados Experimentais . . . . .	25
<b>Conclusões</b>	<b>30</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>31</b>

Ao Cristo crucificado

Não me move, Senhor, para querer-te,  
o céu que me há um dia prometido;  
nem me move o inferno tão temido,  
para deixar por isso de ofender-te.

Move-me tu, Senhor, move-me o ver-te  
cravado nessa cruz e escarnecido;  
move-me no teu corpo tão ferido  
ver o suor de agonia que ele verte.

Move-me ao teu amor de tal maneira,  
que a não haver o céu eu te amara  
e a não haver o inferno te temera.

Nada tens a me dar porque te queira  
pois se o que ousou esperar não esperara,  
o mesmo que quero te quisera.

(Tradução de Manuel Bandeira,  
1886-1968)

---

Soneto anônimo / atribuído a Teresa  
de Ávila, 1515-1582

# Agradecimentos

Gostaria de dedicar este espaço de meu trabalho para agradecer a todos que tornaram possível a realização do mesmo e são relevantes para minha formação tanto profissional quanto pessoal, me ensinando a ser melhor a cada dia.

À Capes, ao CNPq e à Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

Meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. e amigo Luis Carlos Malacarne, pela orientação que me ajuda a ser sempre melhor, além da paciência com minhas dificuldades.

A todos os professores, que hoje tenho orgulho de chamar de amigos, que me ajudaram nesses anos de graduação.

A todos os companheiros do GEFF, que me ajudaram pacientemente, em especial ao Vinicius Granatto Camargo que me ajudou no laboratório e teve paciência de perder seu tempo para me ensinar.

À minha família, que sempre trabalhou para meu estudo, me apoiou mesmo nas dificuldades e se sacrificou por mim.

Ao meu pai, Leonir, que sempre me ensinou a ciência e o valor do conhecimento. À minha mãe, Marlise, que sempre abriu meus olhos para os valores do bem, mesmo sem recompensa, e os caminhos de Deus. E à minha irmã, Ana, que sempre me ensinou a ter paciência.

Aos meus amigos Amauri Junior, Andreia e Maylon Ribeiro que fizeram parte dos momentos mais felizes de minha vida, em especial à Maria Eduarda Facci, minha melhor amiga, pelos sábios conselhos, que me guiam e curam meus olhos da cegueira do orgulho, na certeza de sempre querer o melhor para mim, mesmo na minha teimosia.

Aos amigos que adquiri durante a graduação, Gustavo Meneghetti, Vinicius Tonsic e Mariana Gibin, pelo companheirismo e ajuda. Sem eles não estaria aqui, pois neles encontrei a alegria mesmo nas dificuldades.

Ao meu amigo Giovani Fatobeni, por ajudar a tornar o trabalho legível e me ensinar uma gota de seu oceano de conhecimento.

Se alguém me pergunta por que amo tanto essas pessoas, não posso disser outra coisa mais lógica e certa do que, parafraseando Michel Eyquem de Montaigne, “parce que c’était lui, parce que c’était moi”.

E por último a Deus por colocar estas pessoas em meu caminho.

Não ser amado é falta de sorte, mas  
não amar é a própria infelicidade.

---

Albert Camus

# Resumo

A técnica de Lente Térmica consiste na geração e detecção da variação do caminho óptico induzido por uma luz laser. Em particular, no modo descasado são usados dois feixes de laser, um para a geração e outro na detecção do efeito. Pela descrição teórica do efeito, podemos utilizar a técnica para a determinação de propriedades físicas de materiais, tanto sólidos quanto líquidos. Neste trabalho, estudamos modelos teóricos para técnica de lente térmica (LT) no modo de feixes descasados. Foram estudados modelos para materiais cuja absorção óptica obedece à lei de Beer (Beer's Law Model - BLM), assim como o limite de baixa absorção óptica (Low Absorption Model - LAM). Em adição, foram efetuados estudos experimentais para uma amostra apresentando efeitos de fotodegradação, como demonstração das potencialidades da técnica.

**Palavras-chave:** Efeitos Fototérmicos, Equações Diferenciais, Fotorreação.

# Abstract

The Thermal Lens technique consists on the generation and detection of the optical path variation induced by a laser light. In particular, in the mismatched mode, two laser beams are used, one for generation and another one for detection of the effect. By the theoretical description of the effect, we can use the technique for the determination of physical properties of solid and liquid materials. In this work, we study theoretical models for thermal lens technique (TL) in the mismatched mode. There were studied models for materials whose optical absorption obeys to Beer's Law Model (BLM), as well as the limit of low absorption (Low Absorption Model) (LAM). In addition, experimental studies were carried out for a sample presenting photodegradation effects, as a demonstration of the potentialities of the TL technique.

**Keywords:** Photothermal Effects, Differential Equations, Photoreaction.

# Introdução

Fenômenos relacionados com transformação de energia fazem parte do dia a dia do homem. Um exemplo prático são os efeitos fototérmicos, que consistem em uma onda eletro-magnética, como a luz, transportando energia e que ao interagir com matéria, converte-a em calor. A descrição de modelos para a descrição destes efeitos, especialmente a partir do advento do laser na década de 60, tornou possível o desenvolvimento de técnicas que detectam os efeitos gerados pela interação luz-matéria, as quais tem interesse na caracterização de propriedades físicas e químicas de materiais.

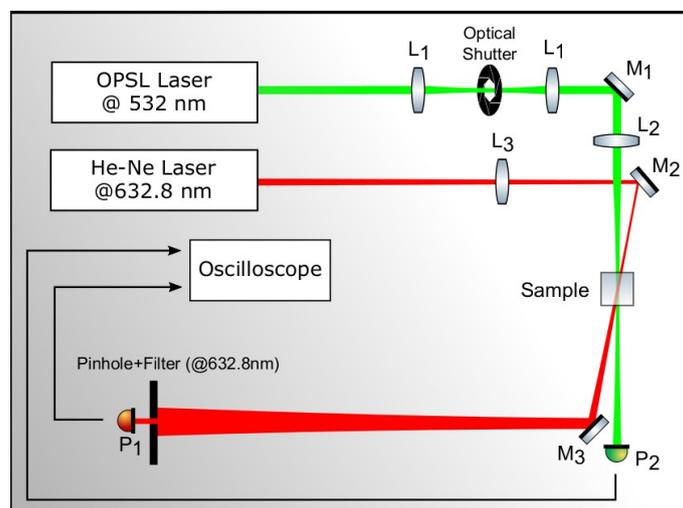


Figura 1: Esquema de um experimento de Lente Térmica em modo descasado.

Uma das principais técnicas é a de lente térmica, na qual utiliza-se a diferença de fase devido à variação do caminho óptico do laser de prova para obter propriedades físicas de materiais. A lente térmica é formada pela absorção da energia do laser de excitação, a qual é transformada em calor, induzindo uma variação do índice de refração, modificando assim o caminho óptico. Dessa forma, a amostra atua como uma lente para o feixe de prova. Medindo a variação da intensidade do laser por meio de um fotodetector, e o correspondente ajuste com o modelo associado, aferimos propriedades físicas como condutividade térmica, difusividade térmica, coeficiente de absorção óptica, eficiência quântica de fluorescência, etc.

A partir da primeira observação do efeito feita por S. P. S. Porto [1] em 1964, várias montagens experimentais foram propostas. A aparelhagem de Gordom et al. [2] montada inicialmente para espectroscopia Raman para laser de alta potência transformou-se no primeiro espectrômetro de LT. Em 1972 Grabiner et al. [3] utilizaram um aparelho de LT com dois feixes. Um dos feixes servia para excitação e o outro para prova da LT. Em 1973 Hu e Whinnery [4] melhoraram a montagem experimental para medidas mais

sensíveis. Em 1982, Sheldon et al. [5] apresentaram o modelo teórico conhecido como modo casado, e em 1992 Shen et al. [6] propuseram a modelagem teórica do processo descasado, largamente utilizado nos dias de hoje (figura 1). Na configuração de modo descasado utilizam-se dois feixes colineares com diâmetros diferentes. A amostra é colocada na cintura do feixe de excitação. A intensidade do feixe de prova é pequena comparada ao laser de excitação de modo a não induzir efeitos significativos na amostra. Na figura 2 é mostrado o esquema experimental dos feixes na configuração de feixes descasados.

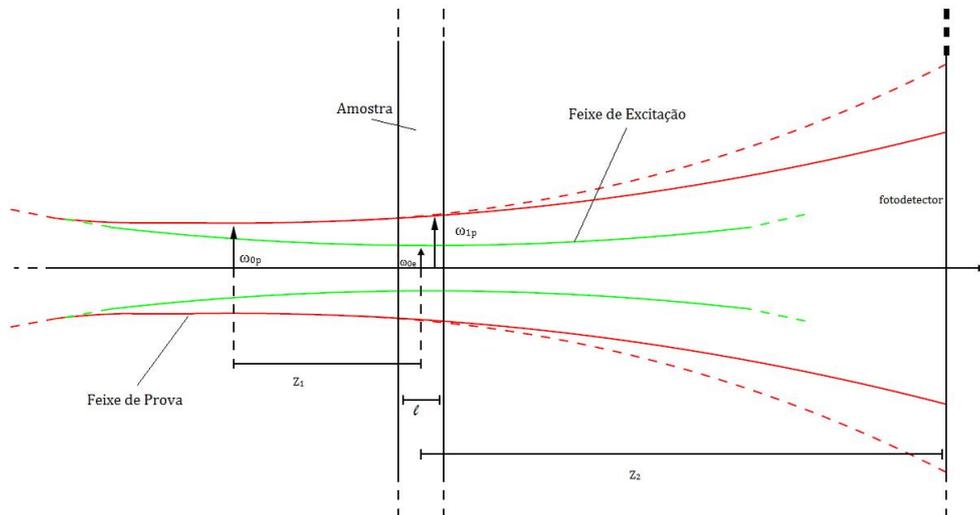


Figura 2: Esquema da posição geométrica dos feixes em um experimento de LT em modo descasado.

Este trabalho tem como objetivo estudar o modelo de lente térmica em situações na qual o feixe de excitação em adição aos efeitos térmicos também induz fotorreação na amostra. Nesta situação, a aplicação de LT é ampliada, sendo de interesse para o estudo e da caracterização de corantes com fotorreação. Estes corantes têm atraído a atenção devido à sua capacidade de geração de oxigênio singleto, uma espécie muito reativa, a qual é o fundamento básico da terapia fotodinâmica (TFD). A Terapia Fotodinâmica (TFD) baseia-se na administração tópica ou sistêmica de um corante não tóxico sensível à luz seguida da irradiação em baixas doses com luz visível de comprimento de onda adequado. Na presença de oxigênio encontrado nas células ou no meio, o corante pode reagir com moléculas na sua vizinhança por transferência de elétrons ou hidrogênio, levando à produção de radicais livres (reação do tipo I) ou por transferência de energia ao oxigênio (reação do tipo II), levando à produção de oxigênio singleto. O corante utilizado neste trabalho (Eosina Y) possui uma reação do tipo II. Ambos os caminhos podem levar à morte celular e à destruição do tecido doente.

O oxigênio singleto reage com quase todos os componentes celulares uma vez que os compostos orgânicos insaturados são, de forma geral, suscetíveis à ação do oxigênio singleto. Como a primeira barreira para o oxigênio singleto é a membrana celular e esta contém lipídeos insaturados que podem ser danificados, ocorre a inviabilidade celular. Os hidroperóxidos resultantes podem levar à formação de espécies reativas de oxigênio (ROS) através de reações catalíticas. Uma vez que a reatividade das ROS com moléculas orgânicas não é específica, qualquer macromolécula dentro da célula pode ser um alvo em potencial para TFD. Assim, a multiplicidade de alvos torna mais difícil para as células desenvolverem resistência celular, sendo essa uma das vantagens da fotossensibilização, além da morte celular. Inovações no ramo da medicina e desenvolvimento de

novos medicamentos vêm mostrando que o mundo está preocupado com a saúde. Apesar das evoluções médicas, um problema ainda persiste: o aumento das infecções bacterianas patogênicas. [7]

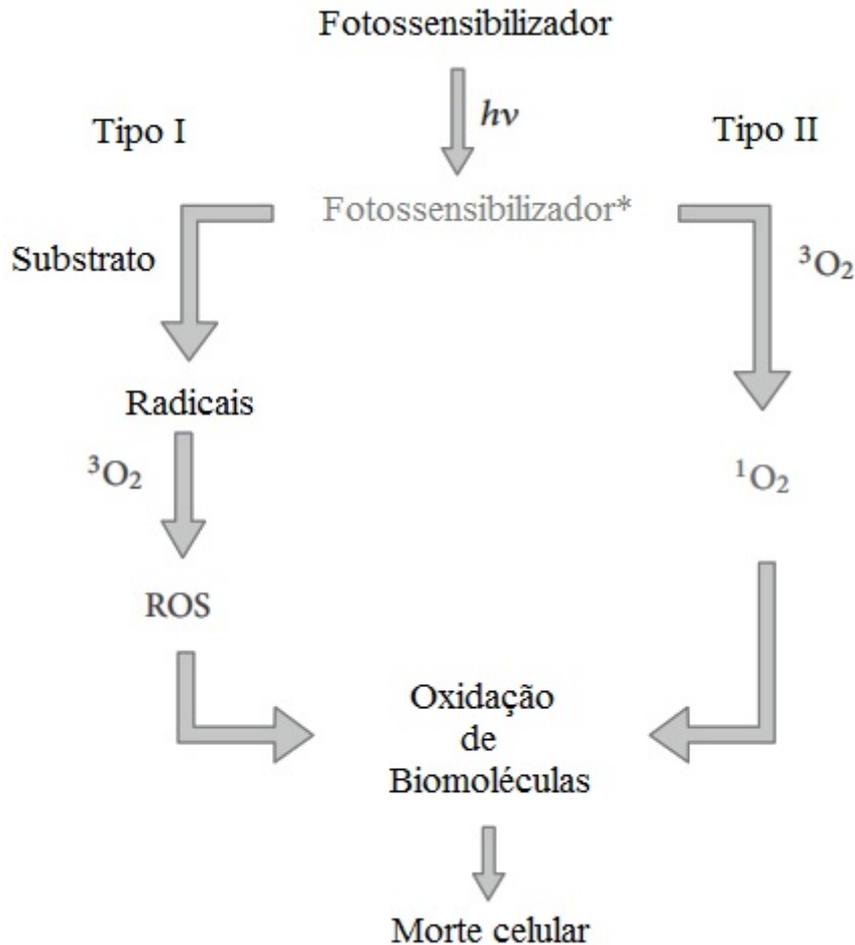


Figura 3: Reação dos fotossensibilizador

Por muito tempo os antimicrobianos foram as únicas formas de combate às infecções, porém algumas bactérias foram se tornando resistentes pelo uso indiscriminado dessa classe de medicamentos. Assim, a busca por uma alternativa inovadora e eficaz como medida defensiva para tais doenças foi se tornando necessária. A preocupação agora é sobre como compreender, prevenir e eliminar se possível, a resistência à multidrogas em conjunto com a exploração de novas formas para matar bactérias patogênicas. sendo a TDF uma ótima alternativa. a tecnica de LT se mostra util por conseguir aferir a eficiencia desses corentes na produção ou taxa media de fotorreação destas especies reativas de oxigênio para a eficiencia na terapia fotodinamica. [8]

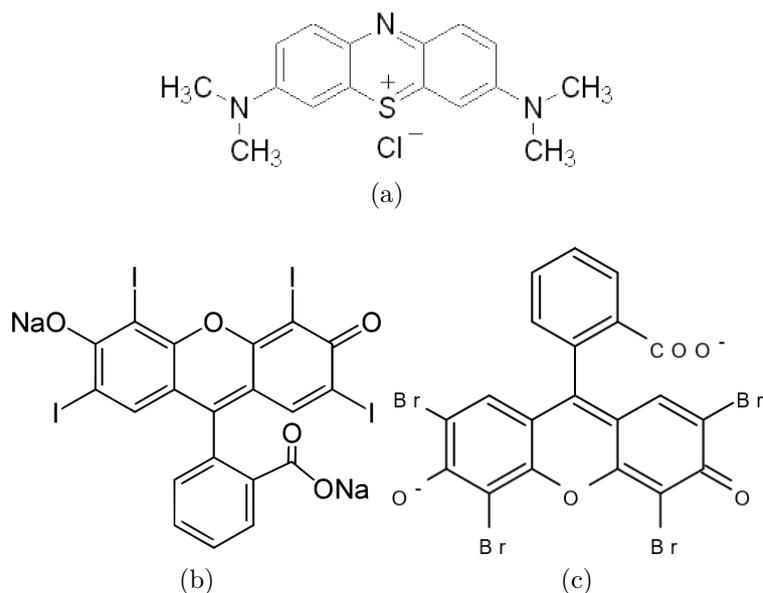


Figura 4: (a)Azul de Metileno, (b)Eritrozina, (c)Eosina Y.

Corantes como Azul de metileno (figura 4a), Eritrozina (figura 4b) e Eosina Y (figura 4c) ao interagirem com a luz sofrem uma transição de um estado singlete de baixa energia para um estado singlete excitado. O corante no estado singlete excitado pode decair para o estado fundamental emitindo fluorescência ou sofrer uma transição para o estado tripleto, figura 5. A partir do estado tripleto, pode ocorrer o relaxamento ao estado fundamental pela emissão ou pela transferência de energia a outras moléculas. No caso da tranferência para o oxigênio, é induzida a geração do oxigênio singlete ou outros radicais oxidativos, os quais são altamente reativos, podendo promover danos irreparáveis às biomoléculas. Corantes apropriados para aplicação na TFD precisam apresentar algumas características especiais, como largo tempo de vida do estado tripleto, alta taxa de geração de oxigênio singlete, taxa relativamente baixa de fotodegradação. Neste sentido, a técnica de LT demonstra um potencial grande na caracterização destes corantes, especialmente pela alta sensibilidade da técnica, a qual permite a análise de soluções em baixas concentrações [7–10].

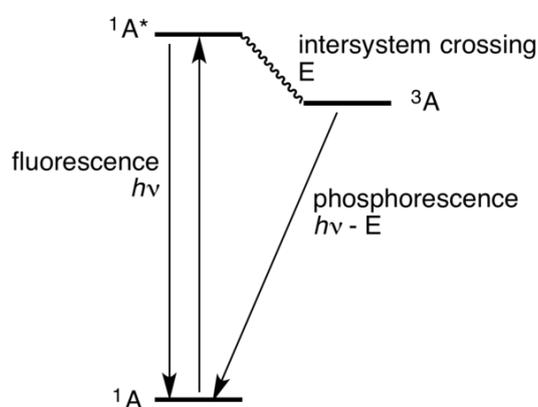


Figura 5: Diagrama de um esquema de energia usado para explicar a diferença entre fluorescência e fosforescência. A excitação da molécula A para o seu estado excitado singlete ( $1A^*$ ) é seguida pela transição ao estado tripleto ( $3A$ ) que relaxa para o estado fundamental por fosforescência.

No capítulo 1 abordaremos as soluções para os perfis de temperatura e suas condições iniciais e de contorno. No capítulo 2 será tratado o modelo teórico para lente térmica. No capítulo 3 será abordado o mesmo modelo, porém levando em consideração o efeito de fotorreação na amostra, e no capítulo 4 haverá uma análise dos parâmetros teóricos e alguns dados experimentais como comparação ao modelo. Por fim, serão apresentadas algumas conclusões, discussões e perspectivas futuras.

# Capítulo 1

## Perfil de Temperatura

O primeiro passo para a solução do modelo de LT é a resolução do perfil de temperatura induzido pela absorção do feixe de excitação, o qual é descrito pela equação de difusão térmica

$$\frac{\partial T(r, z, t)}{\partial t} - D_{th} \nabla^2 T(r, z, t) = Q(r, z, t). \quad (1.1)$$

Na expressão acima  $T$  é a variação de temperatura induzida,  $Q$  é o termo de fonte caracterizado pelas propriedades do feixe do laser e pelo coeficiente da absorção óptica,  $D_{th} = \frac{k}{\rho c}$  é a difusividade térmica, sendo  $k$  a condutividade térmica,  $\rho$  a densidade de massa e  $c$  o calor específico. Para o caso de laser com perfil de intensidade gaussiano, o termo de fonte é dado pela relação

$$Q(r, z, t) = Q_0 e^{-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}} Q(z), \quad (1.2)$$

com

$$Q_0 = \frac{2P_e \phi \beta}{\pi \omega_{0e}^2 \rho c}, \quad (1.3)$$

na qual  $\phi$  é a porcentagem de energia absorvida que gera calor na amostra,  $\beta$  é o coeficiente de absorção térmica,  $\omega_{0e}$  é o raio do feixe de excitação e  $P_e$  a potência do laser de excitação. O termo  $Q(z)$  descreve a atenuação do feixe ao longo da amostra.

A solução analítica da (1.1) para condições inicial e de contorno reais é muito difícil de ser obtida. Desta forma, usaremos algumas aproximações que nos permitam obter uma solução analítica, e que podem ser razoavelmente respeitadas do ponto de vista experimental. Por exemplo, vamos assumir que o fluxo de calor com o meio externo pode ser negligenciado, que o raio da amostra é muito maior que o raio do laser de excitação, e que a amostra inicialmente está com uma temperatura uniforme, isto é:

$$\left. \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial t} \right|_{z=0} = 0, \quad (1.4)$$

$$T(\infty, z, t) = 0, \quad (1.5)$$

$$T(r, z, 0) = 0. \quad (1.6)$$

Devido à simetria axial do feixe de excitação, o sistema de coordenadas cilíndricas é apropriado. Neste caso, o operador Laplaciano é descrito pela expressão

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (1.7)$$

Na busca da solução para a equação de difusão térmica, utilizaremos o método das transformadas integrais de Laplace, Fourier e Hankel, as quais são apropriadas pelas condições de contorno e simetria do sistema.

## 1.1 Transformada de Laplace

A transformada de Laplace será aplicada na coordenada  $t$  devido à condição inicial  $T(r, z, 0) = 0$ . Uma vez que

$$\mathcal{L}[T(r, z, t)] = T(r, z, s) = \int_0^\infty T(r, z, t)e^{-st} dt, \quad (1.8)$$

tem-se como propriedades

$$\mathcal{L}\left[\frac{\partial T(r, z, t)}{\partial t}\right] = sT(r, z, s) - T(r, z, 0), \quad (1.9)$$

e

$$\mathcal{L}[1] = \frac{1}{s}, \quad (1.10)$$

Aplicando a transformada de Laplace na equação (1.1)

$$\mathcal{L}\left[\frac{\partial T(r, z, t)}{\partial t} - D_{th}\nabla^2 T(r, z, t)\right] = \mathcal{L}[Q(r, z)], \quad (1.11)$$

e usando a condição inicial, temos

$$sT(r, z, s) - D_{th}\nabla^2 T(r, z, s) = \frac{1}{s}Q(r, z). \quad (1.12)$$

## 1.2 Transformada de Hankel

A transformada de Hankel será aplicada na variável  $r$  devido à consideração de raio infinito (raio da amostra muito maior que do feixe de excitação). Ela é definida como

$$\mathcal{H}[T(r, z, s)] = T(\alpha, z, s) = \int_0^\infty T(r, z, s)J_0(\alpha r)r dr, \quad (1.13)$$

com  $J_0$  sendo a função de Bessel de ordem 0. Assim, temos que

$$\mathcal{H}\left[\frac{\partial^2 T(r, z, s)}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T(r, z, s)}{\partial r}\right] = -\alpha^2 T(\alpha, z, s), \quad (1.14)$$

e

$$Q(\alpha) = \mathcal{H}\left[e^{-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}}\right] = \frac{1}{4}e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2\alpha^2}\omega_{0e}^2. \quad (1.15)$$

A aplicação da transformada de Hankel na equação (1.12) nos conduz à equação para temperatura no espaço de Hankel-Laplace

$$sT(\alpha, z, s) + D_{th}\alpha^2 T(\alpha, z, s) - D_{th}\frac{\partial^2 T(\alpha, z, s)}{\partial z^2} = \frac{1}{s}Q_0 Q(\alpha) Q(z). \quad (1.16)$$

### 1.3 Transformada de Fourier Cosseno

Em relação à coordenada  $z$ , vamos assumir as condições de fluxo nulo em  $z = 0$  e que o feixe é atenuado ao longo da amostra seguindo a lei de Beer-Lambert,  $Q(z) = e^{-\beta z}$ . Negligenciando a condição de contorno na outra interface (amostra semi-infinita), usamos a transformada de Fourier definida como

$$\mathcal{F}_c [T(\alpha, z, s)] = T(\alpha, \lambda, s) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} T(\alpha, z, s) \cos(\lambda z) dz. \quad (1.17)$$

Assim, tem-se a seguinte propriedade:

$$\mathcal{F}_c \left[ \frac{\partial^2 T(\alpha, z, s)}{\partial z^2} \right] = -\lambda^2 T(\alpha, \lambda, s) - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\partial T(\alpha, z, s)}{\partial z} \Big|_{z=0}. \quad (1.18)$$

Isso nos conduz à temperatura no espaço Hankel-Fourier-Laplace  $(\alpha, \lambda, s)$

$$sT(\alpha, \lambda, s) + D_{th}\alpha^2 T(\alpha, \lambda, s) + D_{th}\lambda^2 T(\alpha, \lambda, s) = \frac{Q_0 Q(\alpha) Q(\lambda)}{s}, \quad (1.19)$$

sendo

$$Q(\lambda) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\beta}{\beta^2 + \lambda^2}. \quad (1.20)$$

Resolvendo, temos a temperatura no espaço Hankel-Fourier-Laplace

$$T(\alpha, \lambda, s) = \frac{Q_0 Q(\alpha) Q(\lambda)}{s[s + D_{th}(\alpha^2 + \lambda^2)]}. \quad (1.21)$$

Para a solução no espaço das coordenadas  $r, z$  e  $t$ , basta aplicarmos as transformadas inversas.

### 1.4 Inversa de Laplace

Aplicando a transformada inversa de Laplace, temos que

$$\mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{1}{s[s + D_{th}(\alpha^2 + \lambda^2)]} \right] = \frac{1 - e^{-D_{th}t(\alpha^2 + \lambda^2)}}{D_{th}(\alpha^2 + \lambda^2)} = \int_0^t e^{-D_{th}(\alpha^2 + \lambda^2)\tau} d\tau. \quad (1.22)$$

Então,

$$T(\alpha, \lambda, t) = \int_0^t Q_0 Q(\alpha) Q(\lambda) e^{-D_{th}(\alpha^2 + \lambda^2)\tau} d\tau. \quad (1.23)$$

### 1.5 Transformada Inversa de Hankel

Para a transformada inversa de Hankel temos

$$\mathcal{H}^{-1}[T(\alpha, \lambda, t)] = T(r, \lambda, t) = \int_0^{\infty} T(\alpha, \lambda, t) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha. \quad (1.24)$$

Utilizando-se isto em (1.23), encontramos

$$T(r, \lambda, t) = \int_0^{\infty} \int_0^t Q_0 \frac{1}{4} e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2 \alpha^2} \omega_{0e}^2 Q(\lambda) e^{-D_{th}(\alpha^2 + \lambda^2)\tau} J_0(\alpha r) \alpha d\tau d\alpha. \quad (1.25)$$

Como

$$\int_0^\infty e^{-\frac{1}{8}\omega_{0e}^2\alpha^2} e^{-D_{th}(\alpha^2+\lambda^2)\tau} J_0(\alpha r)\alpha d\alpha = \frac{4e^{-\left(\frac{2r^2}{8D_{th}t+\omega_{0e}^2}\right)}}{8D_{th}t+\omega_{0e}^2} e^{(-D_{th}\lambda^2\tau)}, \quad (1.26)$$

e introduzindo a variável  $t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D_{th}}$ , em que  $t_c$  é o tempo característico de formação da lente térmica, a expressão da temperatura se torna

$$T(r, \lambda, t) = Q_0 \int_0^t Q(\lambda) e^{-\frac{\omega_{0e}^2\lambda^2}{8} \frac{2\tau}{t_c}} \left( \frac{e^{-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{(1+2\tau/t_c)}}}{(1+\tau/t_c)} \right) d\tau. \quad (1.27)$$

## 1.6 Inversa de Fourier Cosseno

Para efetuar a transformada inversa de Fourier, considerando  $Q_{BLM}(z) = e^{-\beta z}$ , ou seja,  $Q_{BLM}(\lambda) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\beta}{\beta^2 + \lambda^2}$ , vamos utilizar o teorema da convolução

$$\mathcal{F}_C^{-1} [\mathcal{F}[f]\mathcal{F}[g]] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(s) [f(|z-s|) + f(z+s)] ds; \quad (1.28)$$

sendo que

$$g = \mathcal{F}_C^{-1} \left[ \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\beta}{\beta^2 + \lambda^2} \right] = e^{-\beta z} \quad (1.29)$$

e

$$f = \mathcal{F}_C^{-1} \left[ e^{-\frac{\omega_{0e}^2\lambda^2}{8} \frac{2\tau}{t_c}} \right] = \frac{\sqrt{2t_c} e^{-\frac{t_c z^2}{\tau\omega_{0e}^2}}}{\omega_{0e}^2 \sqrt{\tau}}. \quad (1.30)$$

Portanto, a convolução fica

$$\mathcal{F}_C^{-1} [\mathcal{F}[f]\mathcal{F}[g]] = \frac{1}{2} e^{\frac{1}{4}\beta \left( \frac{\beta\tau\omega_{0e}^2}{t_c} - 4z \right)} \left( \text{Erfc} \left[ \frac{\beta\tau\omega_{0e}^2 - 2zt_c}{2\sqrt{\tau}\omega_{0e}\sqrt{t_c}} \right] + e^{2z\beta} \text{Erfc} \left[ \frac{\beta\tau\omega_{0e}^2 + 2zt_c}{2\sqrt{\tau}\omega_{0e}\sqrt{t_c}} \right] \right). \quad (1.31)$$

Assim, temos finalmente a expressão da temperatura

$$T_{BLM}(r, z, t) = Q_0 \int_0^t \frac{1}{2} e^{\frac{1}{4}\beta \left( \frac{\beta\tau\omega_{0e}^2}{t_c} - 4z \right)} \left( \text{Erfc} \left[ \frac{\beta\tau\omega_{0e}^2 - 2zt_c}{2\sqrt{\tau}\omega_{0e}\sqrt{t_c}} \right] + e^{2z\beta} \text{Erfc} \left[ \frac{\beta\tau\omega_{0e}^2 + 2zt_c}{2\sqrt{\tau}\omega_{0e}\sqrt{t_c}} \right] \right) \times \left( \frac{e^{-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{(1+2\tau/t_c)}}}{(1+2\tau/t_c)} \right) d\tau. \quad (1.32)$$

Para o caso em que o coeficiente de absorção óptica é muito pequeno podemos fazer a aproximação de baixa absorção óptica (LAM)  $e^{-\beta z} \approx 1$ ,  $Q_{LAM}(\lambda) = \sqrt{2\pi}\delta(\lambda)$ . Desta forma,

$$\mathcal{F}_C^{-1} \left[ \sqrt{2\pi}\delta(\lambda) e^{-\frac{\omega_{0e}^2\lambda^2}{8} \frac{2\tau}{t_c}} \right] = 1. \quad (1.33)$$

Para esta aproximação, o perfil de temperatura fica independente da variável axial,

$$T_{LAM}(r, t) = Q_0 \int_0^t \left( \frac{e^{-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{(1+2\tau/t_c)}}}{(1+2\tau/t_c)} \right) d\tau. \quad (1.34)$$

Esta expressão se torna matematicamente muito simples e é útil para a maioria das situações de interesse. Em adição, temos uma aproximação muito útil, que consiste em escrever

$$T_{BLMAP}(r, z, t) = T_{LAM}(r, t)e^{-\beta z}, \quad (1.35)$$

a qual também é matematicamente simples e descreve de maneira satisfatória o perfil de temperatura para o caso de absorção óptica moderada, tanto na superfície da amostra quanto o perfil de temperatura ao longo da amostra, pois, devido a não dependência da coordenada  $z$  no caso de LAM a temperatura se torna diferente ao longo da amostra.

No próximo capítulo iremos descrever o sinal de lente térmica utilizando os perfis de temperatura descritos acima na definição da variação do caminho óptico.

# Capítulo 2

## Modelo Teórico para Lente Térmica

O modelo de LT descreve matematicamente a variação da intensidade do laser de prova a partir da deformação da amostra causada pelo laser de excitação. A partir do modelo teórico para o sinal de LT, podemos obter propriedades físicas das amostras fazendo o ajuste dos dados experimentais.

### 2.1 Lente Térmica

#### 2.1.1 Caminho Óptico e a Fase

O primeiro passo é encontrarmos a expressão da diferença de fase na amostra. Podemos obtê-la a partir do caminho óptico para um feixe axial se propagando através da amostra (utilizaremos a coordenada  $z$  para o eixo de propagação do feixe), o qual é definido como

$$S(r, t) = \int_{\text{caminho}} n(r, t, z) dz. \quad (2.1)$$

A variação do índice de refração ou da espessura da amostra induz uma variação do caminho óptico. Como o índice de refração depende da temperatura, além de outros fatores, o gradiente de temperatura induzido pelo absorção de energia do laser de excitação torna-se a contribuição dominante na formação da fase de LT. Desta forma, podemos escrever o caminho óptico para materiais semitransparentes como

$$S(r, t) = S_0 + \frac{dS}{dT} T(r, t). \quad (2.2)$$

O termo  $ds/dT$  é conhecido como coeficiente de variação do caminho óptico com a temperatura. No caso de líquidos  $dS/dT = dn/dT$ , sendo  $dn/dT$  o coeficiente de variação do índice de refração com a temperatura. Esta aproximação é válida no caso de amostras sólidas onde as aproximações “plane-stress” ou “plane-strain” são válidas. O modelo mais completo foi analisado por Malacarne et al. [11]. A diferença de fase para lente térmica pode ser escrita como

$$\Phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \int_0^l [S(r, t) - S(0, t)] dz, \quad (2.3)$$

sendo  $l$  a espessura da amostra. Portanto, temos que

$$\Phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \frac{dS}{dT} \int_0^l [T(r, t) - T(0, t)] dz. \quad (2.4)$$

Logo, a variação da fase pode ser escrita como

$$\Phi_{BLM}(g, t) = \frac{\theta_{LT}}{t_c} \left[ \int_0^t \frac{1}{2} e^{\frac{1}{4}\beta \left( \frac{\beta\tau\omega_{0e}^2}{t_c} - 4z \right)} \left( \operatorname{Erfc} \left[ \frac{\beta\tau\omega_{0e}^2 - 2zt_c}{2\sqrt{\tau}\omega_{0e}\sqrt{t_c}} \right] + e^{2z\beta} \operatorname{Erfc} \left[ \frac{\beta\tau\omega_{0e}^2 + 2zt_c}{2\sqrt{\tau}\omega_{0e}\sqrt{t_c}} \right] \right) \times \left( \frac{1 - e^{\left( \frac{2mg}{1+2\tau/t_c} \right)}}{1 + 2\tau/t_c} \right) \right] d\tau, \quad (2.5)$$

em que

$$\theta_{LT} = -\frac{P\beta l\phi}{k\lambda_p} \frac{dS}{dT}, \quad (2.6)$$

$m = (\omega_{1p}/\omega_{0e})^2$  e  $g = r^2/\omega_{1p}^2$ .

No caso de baixa absorção óptica, a expressão se simplifica em

$$\Phi_{LAM}(g, t) = \frac{\theta_{LT}}{t_c} \left[ \int_0^t \frac{1 - e^{\left( \frac{2mg}{1+2\tau/t_c} \right)}}{1 + 2\tau/t_c} \right] d\tau. \quad (2.7)$$

Para o caso de absorções moderadas, podemos utilizar a aproximação (1.35), o que nos fornece a diferença fase

$$\Phi_{ef}(g, t) = \frac{\theta_{LT}^{ef}}{t_c} \left[ \int_0^t \frac{1 - e^{\left( \frac{2mg}{1+2\tau/t_c} \right)}}{1 + 2\tau/t_c} \right] d\tau. \quad (2.8)$$

Neste caso,

$$\theta_{LT}^{ef} = -\frac{P\beta l_{ef}\phi}{k\lambda_p} \frac{dS}{dT}, \quad (2.9)$$

no qual introduzimos a definição de  $l$  efetivo

$$l_{ef} = \frac{1 - e^{-\beta l}}{\beta}. \quad (2.10)$$

## 2.1.2 Propagação do Feixe de Prova e a Intensidade

O feixe de prova, ao passar pela amostra, age como se passasse por um meio difrator, e assim podemos usar a teoria de difração de Fresnel e o princípio de Huygens para escrever a amplitude da onda do feixe de prova no centro do plano de saída como

$$U_{PS}(t) = \frac{i}{\lambda_p} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} U_{PE}(r, t) \left( \frac{1 + \operatorname{Cos}(2\alpha)}{2} \right) \frac{1}{|z_2 - r|} e^{-i\frac{2\pi}{\lambda_p}|z_2 - r|} r dr d\theta, \quad (2.11)$$

com  $U_{PE}$  sendo a amplitude do feixe de prova no plano de entrada.

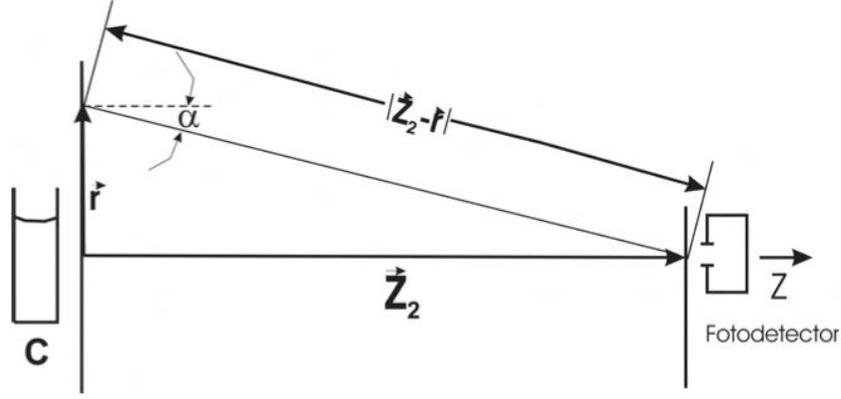


Figura 2.1: Esquema para o cálculo da amplitude complexa do campo elétrico no fotodetector. [12]

Podemos simplificar a expressão com as aproximações supondo  $z_2 \gg r$  ( figura 2.1)

$$\frac{1 + \text{Cos}(2\alpha)}{2} \approx 1, \quad (2.12)$$

$$|z_2 - r| \approx z_2, \quad (2.13)$$

$$\frac{2\pi}{\lambda_p} |z_2 - r| = \frac{2\pi}{\lambda_p} (z_2^2 + r^2)^{1/2} \approx \frac{2\pi}{\lambda_p} \left( z_2 + \frac{r^2}{2r} \right). \quad (2.14)$$

Assim, temos que

$$U_{PS}(t) = A \int_0^\infty \int_0^{2\pi} U_{PE}(r, t) e^{-i \frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{z_2}} r dr d\theta, \quad (2.15)$$

sendo

$$U_{PE}(r, t) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \left( e^{-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}} \right) e^{-\frac{i}{\lambda_p} \left( 2z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}} \right)}, \quad (2.16)$$

com  $P_p$  sendo a potência do feixe de prova e  $R_{1p}$  o raio de curvatura do feixe em  $z_1$ . Portanto, ao atingir a amostra, o feixe adquire uma fase, sendo assim:

$$U_{PE}(r, t) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \left( e^{-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}} \right) e^{-\frac{i}{\lambda_p} \left( 2z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi(r, t) \right)}. \quad (2.17)$$

Dessa forma, definindo

$$C = \frac{1}{\omega_{1p}} \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} e^{-i \frac{2\pi z_1}{\lambda_p}} \frac{i\pi \omega_{1p}^2}{\lambda_p z_2} e^{-i \frac{2\pi z_2}{\lambda_p}} \quad (2.18)$$

e substituindo na equação (2.15), temos a amplitude do campo ao se chegar no fotodetector

$$U_{PS}(z_1 + z_2, t) = C \int_0^\infty e^{-g - i \left[ \frac{\pi}{\lambda_p} \left( \frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{z_2} \right) g + \Phi(g, t) \right]}. \quad (2.19)$$

Utilizando as relações características de feixe gaussiano

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 \left( 1 + \frac{z_1^2}{z_{cp}^2} \right), \quad (2.20)$$

$$R_{1p} = \frac{z_1^2 + z_{cp}^2}{z_1} \quad (2.21)$$

e

$$z_{cp} = \frac{\pi\omega_{0p}^2}{\lambda_p}, \quad (2.22)$$

com  $z_{cp}$  sendo a distância confocal do laser de prova, podemos finalmente escrever

$$U(z_1 + z_2, t) = C \int_0^\infty e^{[-i\Phi(g,t) - g(1+iV)]} dg. \quad (2.23)$$

Na relação acima,

$$V = \frac{z_1}{z_c} + \frac{z_c}{z_2} \left[ 1 + \frac{z_1^2}{z_c^2} \right], \quad (2.24)$$

sendo  $V$  um parâmetro geométrico da montagem [5]. Para a intensidade, basta calcularmos

$$I(t) = |U(z_1 + z_2, t)|^2; \quad (2.25)$$

então, a intensidade normalizada é

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \frac{\left| \int_0^\infty e^{-(1+iV)g - i\Phi(g,t)} dg \right|^2}{\left| \int_0^\infty e^{-(1+iV)g} dg \right|^2}. \quad (2.26)$$

Apesar da expressão acima somente ter solução analítica para a aproximação  $e^{-i\Phi(g,t)} \approx 1 - i\Phi(g,t)$ , podemos de maneira muito simples efetuar o cálculo da intensidade através de integração numérica, utilizando por exemplo o software Wolfram Mathematica.

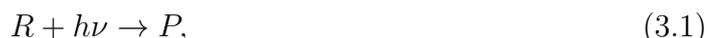
No capítulo seguinte vamos mostrar como podemos incorporar efeitos de fotorreação no modelo de LT e estudar os processos de fotodegradação induzido pelo feixe de excitação.

# Capítulo 3

## Modelo de Lente Térmica para Amostras Fotossensíveis

### 3.1 Modelo Teórico

Neste capítulo será desenvolvido o modelo teórico bem como análise de dados experimentais de LT para amostras que apresentam fotorreação química, as quais modificam o coeficiente de absorção óptica da amostra. Para o caso de reação de primeira ordem,



a variação da concentração da amostra  $C_R$  (reagente) é descrita pela equação de difusão

$$\frac{\partial C_R(r, t)}{\partial t} - D_m \nabla_r^2 C_R(r, t) = \frac{2P_e \sigma}{\pi \omega_{0e}^2 h\nu} e^{-r^2/\omega_{0e}^2} C_R(r, t) f(t), \quad (3.2)$$

no qual  $\sigma$  é a seção reta de fotorreação,  $\nu$  é a frequência óptica e  $f(t) = [1 - H(t - \xi)]$ , na qual  $H(t - \xi)$  é a função Heaviside<sup>1</sup>, a qual é usada se forem considerados os tempos em que o feixe de excitação está ligado e desligado [13]. Na solução da equação acima, consideramos a conservação entre produto e reagente,

$$C_R(t) + C_P(t) = C_0, \quad (3.3)$$

sendo  $C_R$  e  $C_P$  a concentração de reagentes e de produtos, respectivamente e  $C_0$  é a concentração inicial. O coeficiente de absorção óptica  $\beta(r, t)$  é escrito como

$$\beta(r, t) = \epsilon_R C_R(r, t) + \epsilon_P C_P(r, t), \quad (3.4)$$

ou ainda

$$\beta(r, t) = \beta_0 \left[ (1 - \epsilon) \frac{C_R(r, t)}{C_0} + \epsilon \right], \quad (3.5)$$

com  $\beta_0$  sendo o coeficiente de absorção óptica inicial do reagente e  $\epsilon$  a razão entre a absorbância molar do produto ( $\epsilon_P$ ) e do reagente ( $\epsilon_R$ ),  $\epsilon = \epsilon_P/\epsilon_R$ .

Neste caso, o perfil de temperatura é obtido pela equação de difusão levando em consideração a variação na absorção

$$\frac{\partial T(r, t)}{\partial t} - D_{th} \nabla^2 T(r, t) = \frac{2P_e \phi}{\pi \omega_{0e}^2 \rho c_p} \beta(r, t) e^{-r^2/\omega_{0e}^2} f(t). \quad (3.6)$$

---

<sup>1</sup> $H(t - \xi) = \begin{cases} 1 & \text{se } t \geq \xi \\ 0 & \text{se } t < \xi \end{cases}$

O conjunto de equações diferenciais acopladas acima não apresenta solução analítica. Um aproximação usualmente utilizada é assumir uma média espacial para a concentração, ou seja,  $C_R(t) = \langle C_R(r, t) \rangle_r$ , de forma que a equação (3.2) assume uma forma simplificada

$$\frac{dC_R(t)}{dt} = -K_T C_R(t), \quad (3.7)$$

cuja solução é

$$C_R(t) = C_0 e^{-K_T t}, \quad (3.8)$$

em que  $K_T$  é uma taxa efetiva de fotorreação e movimento devido à difusão molecular [14]. Neste caso, obtemos

$$\beta(r, t) = \beta_0 [(1 - \epsilon) e^{-K_T t} + \epsilon]. \quad (3.9)$$

Agora, basta resolvermos a equação de difusão térmica para o perfil de temperatura. Utilizaremos o mesmo método das transformadas integrais e condições iniciais e de contorno do capítulo 1.

### 3.1.1 Temperatura no Espaço Hankel-Fourier-Laplace

Para a equação de difusão térmica, devido à variação temporal do coeficiente de absorção, fica descrita por

$$\frac{\partial T(r, t)}{\partial t} - D_{th} \nabla^2 T(r, t) = Q(r, z, t) \quad (3.10)$$

sendo o termo de fonte

$$Q(r, z, t) = Q_0 e^{-r^2/\omega_{0e}^2} Q(z) Q(t), \quad (3.11)$$

no qual a dependência temporal é dada por

$$Q(t) = \beta_0 [(1 - \epsilon) e^{-K_T t} + \epsilon] [1 - H(t - \xi)], \quad (3.12)$$

e

$$Q_0 = \frac{2P_e \phi}{\pi \omega_{0e}^2 \rho c_p}. \quad (3.13)$$

Utilizando as propriedades da transformada de Laplace

$$\mathcal{L} [C e^{-K_T t}] = \frac{C}{K_T + s}, \quad (3.14)$$

$$\mathcal{L} [C H(t - \xi)] = \frac{C e^{-s\xi}}{s}, \quad (3.15)$$

e

$$\mathcal{L} [C e^{-K t} H(t - \xi)] = \frac{C e^{-(K+s)\xi}}{K + s}, \quad (3.16)$$

a equação de difusão no espaço de Laplace fica dada por

$$sT(r, z, s) - D_{th} \nabla^2 T(r, z, s) = \beta_0 \left[ \frac{(1 - \epsilon)}{K_T + s} + \frac{\epsilon}{s} - \frac{(1 - \epsilon) e^{-(K+s)\xi}}{K + s} + \frac{\epsilon e^{-s\xi}}{s} \right] Q(r, z). \quad (3.17)$$

Aplicando as transformadas de Fourier-Cosseno e Hankel, como efetuado no capítulo 1, temos a temperatura no espaço  $(\alpha, \lambda, s)$

$$T(\alpha, \lambda, s) = \beta_0 \left[ \frac{(1 - \epsilon)}{K_T + s} + \frac{\epsilon}{s} - \frac{(1 - \epsilon) e^{-(K+s)\xi}}{K + s} + \frac{\epsilon e^{-s\xi}}{s} \right] \frac{Q(\alpha, \lambda)}{[s + D_{th}(\alpha^2 + \lambda^2)]}. \quad (3.18)$$

### 3.1.2 Perfil de Temperatura

Para obter a expressão da temperatura no espaço  $(r, z, t)$  vamos fazer as transformadas inversas. A transformada inversa de Fourier cosseno leva a uma equação final não muito simples. Como estamos interessados no estudo de soluções apresentando baixa absorção óptica, vamos utilizar a aproximação  $Q(z) \approx 1$ , o que leva a uma expressão da temperatura que independe da coordenada axial [15]. Assim, aplicando as transformadas inversas de Laplace e Hankel, como efetuado no capítulo 1, temos

$$T(r, t) = Q_0 \beta_0 \left[ (1 - \epsilon) e^{-k_T t} \int_{t_0}^t e^{-k_T \tau} \frac{e^{-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1+2\tau/t_c}}}{1 + 2\tau/t_c} d\tau + \epsilon \int_{t_0}^t \frac{e^{-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1+2\tau/t_c}}}{1 + 2\tau/t_c} d\tau \right], \quad (3.19)$$

com  $t_0 = (t - \xi)H(t - \xi)$  e  $t_c = \omega_{0e}^2/4D_{th}$ . Portanto, podemos perceber que no limite de  $\epsilon \rightarrow 1$  ou  $K_T = 0$  obtemos a solução encontrada no capítulo 1, relacionada à temperatura para soluções que não apresentam fotorreação. Para o caso de coeficientes de absorção moderados, a aproximação de  $l_{ef}$  nos fornece bons resultados.

### 3.1.3 Fase e Intensidade

Em situações onde o feixe de excitação pode induzir foto-modificações na amostra, o gradiente de concentração gerado devido à fotodegradação pode levar a uma variação do índice de refração com a concentração. Neste caso, a fase pode ter contribuição tanto do gradiente de temperatura quanto do gradiente de concentração. Portanto, a fase induzida é agora descrita como

$$\Phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \int_0^l \left[ \frac{dn}{dT} T(r, t) + \frac{dn}{dC_R} C_R(r, t) \right] dz. \quad (3.20)$$

Porém, para grande parte das soluções de interesse, o termo  $\frac{dn}{dC_R} \ll \frac{dn}{dT}$ , de forma que a contribuição do termo de lente de concentração pode ser desprezado. Fazendo a substituição de  $m = (\omega_{1p}/\omega_{0e})^2$  e  $g = (r^2/\omega_{0e})^2$ , obtemos [16]

$$\Phi(g, t) = \frac{\theta}{t_c} \left[ (1 - \epsilon) e^{-k_T t} \int_{t_0}^t e^{-k_T \tau} \frac{e^{-\frac{2mg}{1+2\tau/t_c}}}{1 + 2\tau/t_c} d\tau + \epsilon \int_{t_0}^t \frac{e^{-\frac{2mg}{1+2\tau/t_c}}}{1 + 2\tau/t_c} d\tau \right], \quad (3.21)$$

com

$$\theta = -\frac{P_e \beta_0 l}{k \lambda_p} \frac{dn}{dT} \phi. \quad (3.22)$$

Note que no limite de  $\epsilon \rightarrow 1$  obtemos o modelo sem fotorreação independentemente do valor de  $K_T$ , indicando que o produto gerado na fotorreação tem o mesmo valor de absorção óptica, e que neste caso não seria detectado pelo transiente de LT, a não ser que  $dn/dC_R$  apresente contribuição significativa. Para a intensidade, basta usarmos a equação (2.26), ou seja,

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \frac{\left| \int_0^\infty e^{-(1+iV)g - i\Phi(g,t)} dg \right|^2}{\left| \int_0^\infty e^{-(1+iV)g} dg \right|^2}. \quad (3.23)$$

# Capítulo 4

## Resultados

Neste capítulo vamos fazer algumas simulações para mostrar a influência dos parâmetros no perfil de LT, especialmente os parâmetros relacionados à fotorreação, os quais apresentam um variação bem característica nos transientes. Em adição, vamos apresentar algumas medidas experimentais para amostra de Eosina Y em solução aquosa. Este corante tem interesse na TFD devido à capacidade de geração de oxigênio singleto. Mais explicitamente, vamos obter pelo ajuste experimental o valor da constante de fotorreação  $K_T$ .

### 4.1 Simulações

Neste momento, vamos analisar o comportamento do perfil de temperatura gerado na amostra. No caso da LT, a maioria das amostras estudadas são amostras que possuem uma baixa absorção óptica. Logo, observemos para quais valores esta aproximação é válida. Podemos observar no gráfico 4.1 que o modelo LAM descreve muito bem o perfil de temperatura para amostras com absorção óptica abaixo de  $500m^{-1}$ . No entanto, mesmo para a amostra com maior valor de  $\beta$  a diferença não é tão significativa.

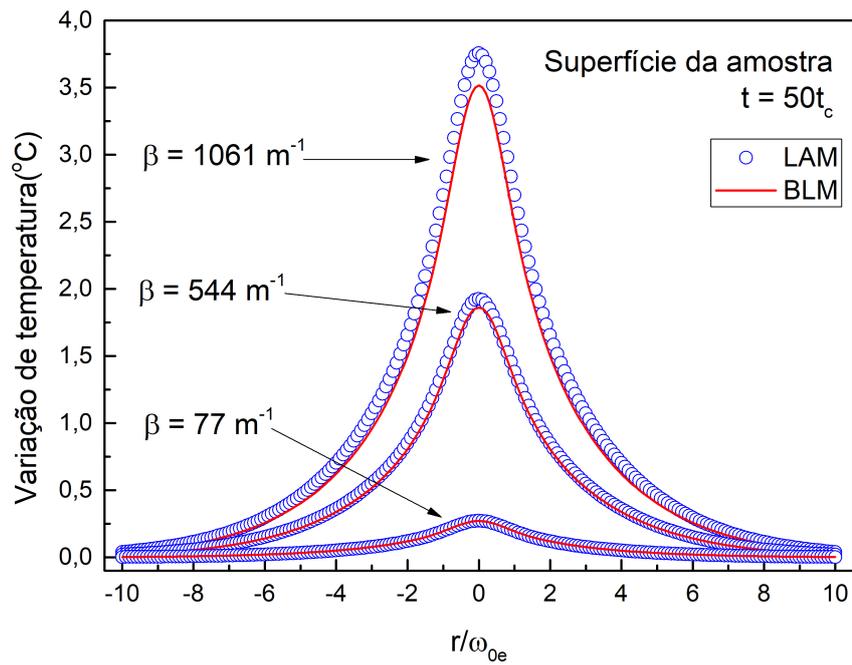


Figura 4.1: Perfil de temperatura na superfície da amostra ( $z = 0$ ) para as três concentrações de vidro LSCAS –  $\text{TiO}_2$ .

Podemos observar ainda a evolução temporal do perfil de temperatura na superfície da amostra no gráfico 4.2. Verificamos nele explicitamente o processo de difusão térmica descrito pelo alargamento do gráfico em função do tempo.

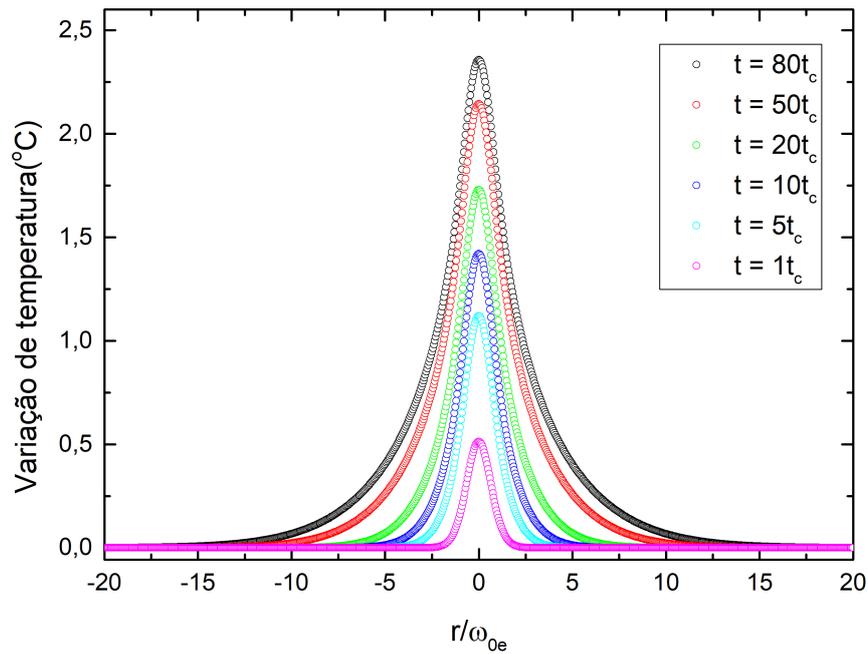


Figura 4.2: Comparação entre o perfil de temperatura com diferentes tempos de excitação.

A utilização do modelo de LAM não descreve muito bem a temperatura ao longo da amostra. Porém o modelo de BLM aproximado com o LAM decaindo exponencialmente em  $z$ , descreve muito bem a temperatura tanto na superfície quanto ao longo da amostra. Tornando a expressão muito simples e eficiente como mostra a figura 4.3

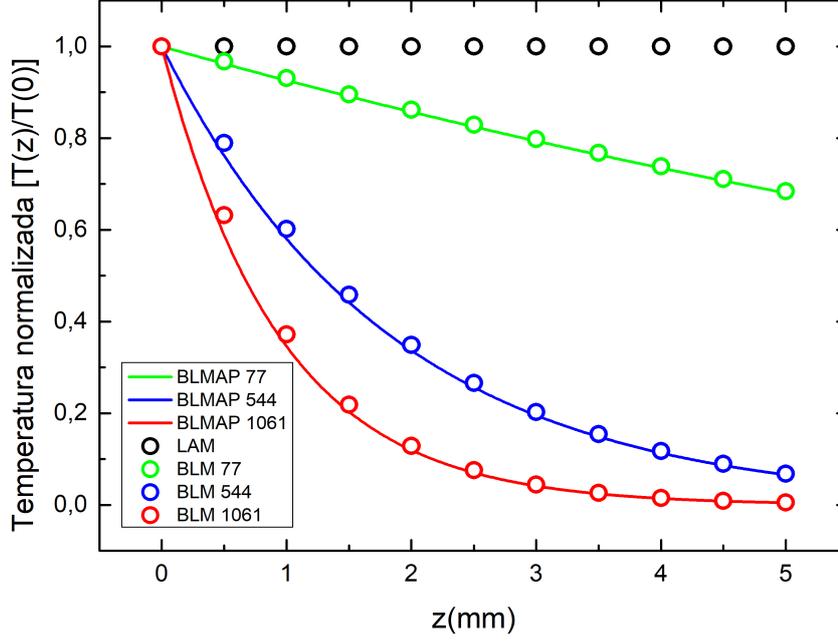


Figura 4.3: Comparação entre o perfil de temperatura entre os modelos LAM, BLM e BLMAP para diferentes coeficientes de absorção ao longo da amostra.

As simulações foram feitas com parâmetros de amostras de vidros LSCAS dopados com titânio. Estes parâmetros estão na tabela 4.1. Apesar dos resultados apresentados serem para  $z = 0$ , a atenuação axial é pequena para espessuras características das amostras (cubetas) utilizadas em LT.

% de massa de $TiO_2$	0,5	2,5	3,5
$P_e (mW)$	20	20	20
$\beta (m^{-1})$	77	544	1061
$D (10^{-3} cm^2/s)$	6	6	6
$k (W/mK)$	1,5	1,5	1,5
$\omega_{0e} (\mu m)$	44	44	44
$t_c (ms)$	0,81	0,81	0,81

Tabela 4.1: Parâmetros do vidro LSCAS dopado com  $TiO_2$  utilizados para as simulações, sendo  $P_e$  a potência incidente na amostra,  $\beta$  o coeficiente de absorção óptica,  $D$  a difusividade térmica,  $k$  a condutividade térmica,  $\omega_{0e}$  o raio do feixe de excitação na amostra e  $t_c$  o tempo característico.

A partir do sinal de LT sem fotoreação, podemos obter propriedades térmicas do material como a difusividade, relacionada ao parâmetro  $t_c$ , a eficiência quântica e  $dn/dT$ , relacionados ao parâmetro  $\theta$ . Podemos ver nas figuras 4.4 e 4.5 que o parâmetro  $\theta$  está relacionado à amplitude do sinal, por ter uma dependência com a potência de excitação e o parâmetro  $t_c$  com o tempo de queda do sinal, ou seja, a dinâmica de propagação do calor gerado.

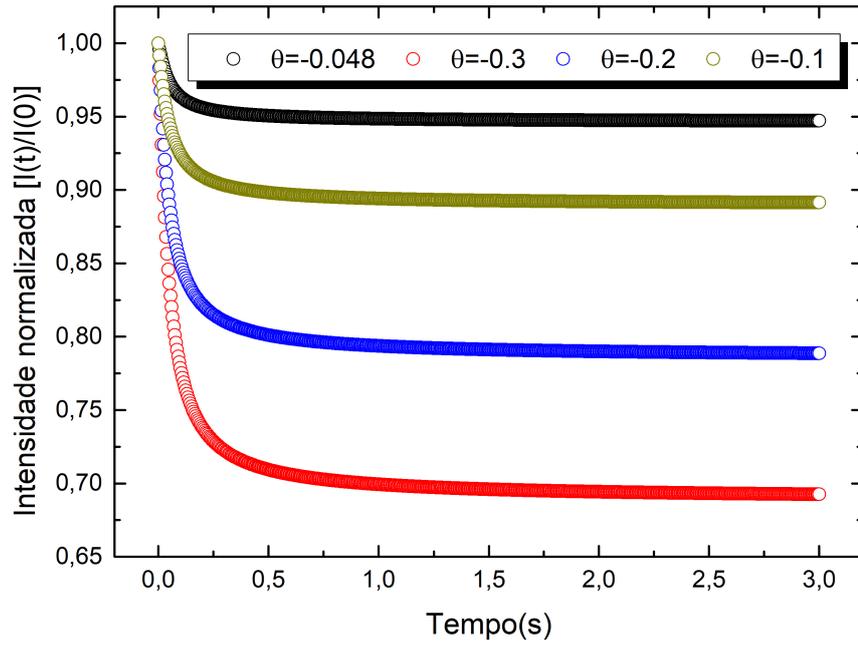


Figura 4.4: Comparação entre as intensidades teóricas no fotodetector para diferentes valores de  $\theta$ .

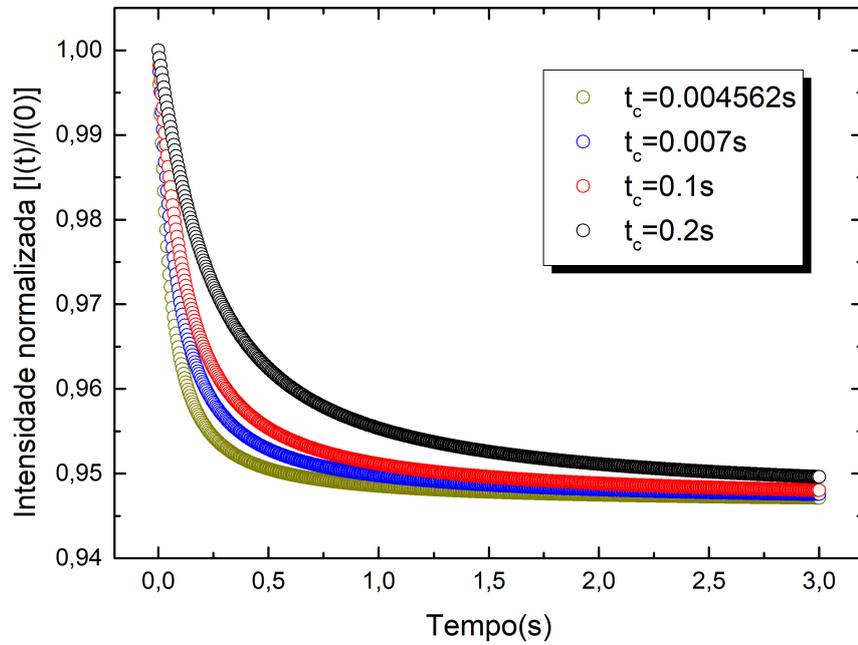


Figura 4.5: Comparação entre as intensidades teóricas no fotodetector para diferentes valores de  $t_c$ .

Para visualizar o comportamento do sinal de LT referente ao modelo com fotorreação, foram feitas simulações com os parâmetros  $K_T$  e  $\epsilon$  variáveis. Podemos observar nos gráficos 4.6 e 4.7 que após o decaimento característico do transiente térmico, há uma diminuição na amplitude do transiente. Esta diminuição na amplitude está relacionada à diminuição da absorção óptica das moléculas fotodegradadas, de forma que o calor gerado diminui, conseqüentemente induzindo uma diminuição na amplitude do transiente.

Tanto os valores de  $\epsilon$  quanto  $K_T$  induzem variações características no sinais de LT. Na figura 4.6 observamos o comportamento do transiente de LT em função dos valores de  $\epsilon$ . Quanto menor for  $\epsilon$ , maior será a variação na absorção óptica, induzindo uma diminuição na amplitude do transiente crescente com a diminuição de  $\epsilon$ .

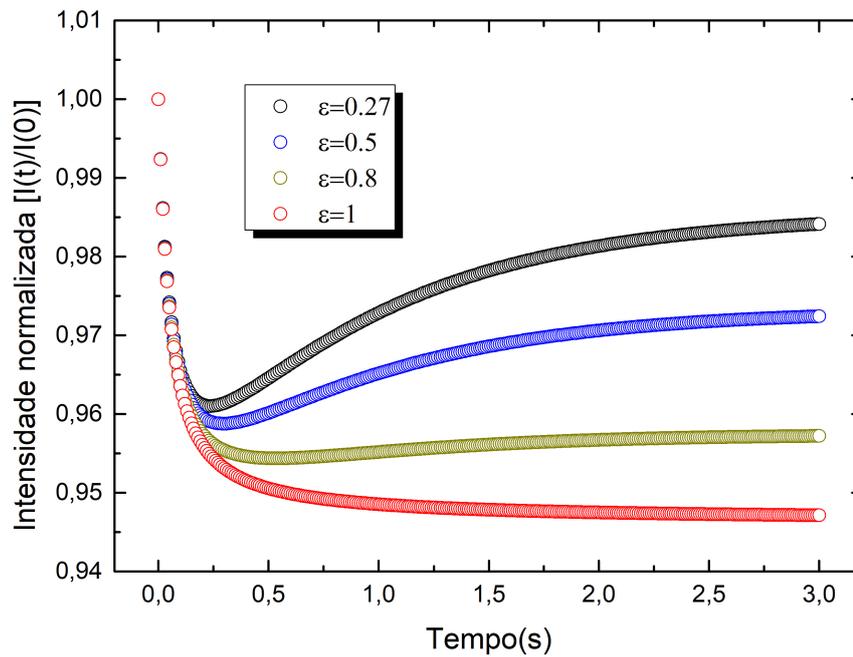


Figura 4.6: Comparação entre os sinais de LT com e sem fotorreação para diferentes valores de  $\epsilon$ .

Um comportamento muito similar é apresentado nos transientes de LT em função dos valores de  $K_T$ , visto que, igualmente, quanto maior  $K_T$  maior e mais rápida será a variação na absorção óptica, com a correspondente diminuição na amplitude do sinal de LT (veja figura 4.7).

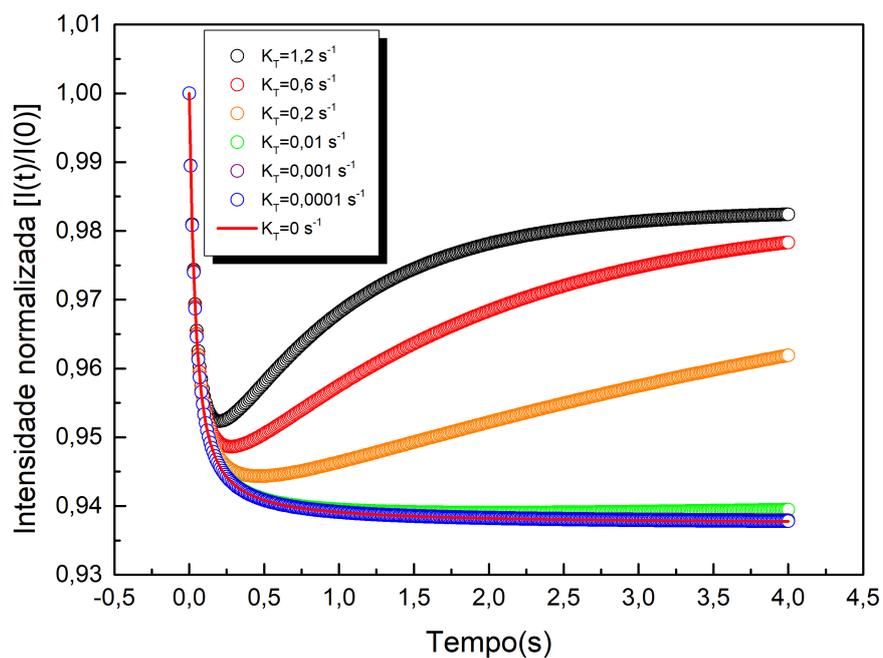


Figura 4.7: Comparação entre os sinais de LT com e sem fotorreação para diferentes valores de  $K_T$ .

O tempo característico do processo de fotodegradação é proporcional a  $1/K_T$ . Desta forma, para  $K_T$  muito pequeno o efeito fica praticamente insignificante em tempos não muito grandes, conforme vemos na figura 4.7 para  $K_T < 0,01 \text{ s}^{-1}$ . Para podermos detectar esses efeitos, precisamos aumentar o tempo de excitação como mostra a figura 4.8.

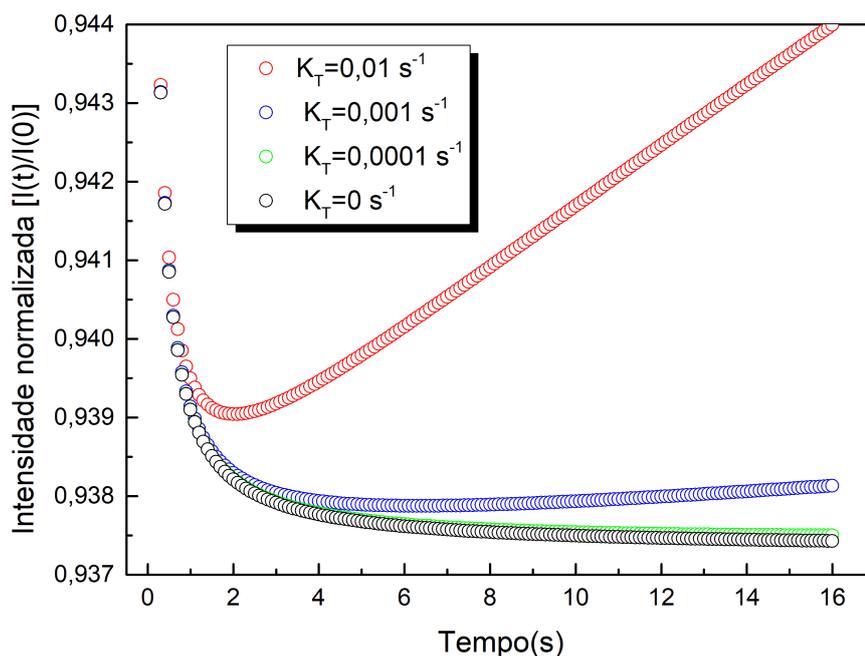


Figura 4.8: Comparação entre os sinais de LT com e sem fotoreação para tempo de excitação de 16 segundos.

Note que os efeitos de  $K_T$  e  $\epsilon$  são muito similares nos transientes de LT. De forma que a determinação dos dois parâmetros de forma simultânea no ajuste dos dados experimentais pode levar a resultados equivocados. Desta maneira, a determinação de um dos parâmetros por outras técnicas é necessária para levarmos os parâmetros a um resultado mais consistente. Uma das maneiras é determinarmos o valor do parâmetro  $\epsilon$  pelos espectros de absorção de amostras degradadas e não degradadas. Uma outra alternativa é efetuar transientes em diferentes potências, visto que o parâmetro  $\epsilon$  deve ser constante com a potência e o parâmetro  $K_T$  deve crescer linearmente com a potência. De forma que um ajuste multi-curvas simultâneo leva a um valor mais consistente para os dois parâmetros.

## 4.2 Resultados Experimentais

A seguir, vamos fazer um análise de transientes obtidos para solução aquosa de Eosina Y. Na montagem experimental foi utilizado laser de Argônio para excitar a amostra, com um comprimento de onda  $\lambda_e = 514 \text{ nm}$ . Um laser de He-Ne foi utilizado como feixe de prova, com comprimento de onda  $\lambda_p = 632,8 \text{ nm}$ . Os parâmetros geométricos do experimento realizado são:  $m = 29,9$ ,  $\omega_{0e} = 50,5 \times 10^{-6} \text{ m}$ ,  $\omega_{1p} = 276,14 \times 10^{-6} \text{ m}$  e  $V = 2,35$ .

O corante utilizado no experimento foi a Eosina Y, por ser uma amostra já conhecida na literatura e bastante utilizada por fazer parte da família dos xantenos, compostos característicos utilizados na TFD. Xantenos são compostos cíclicos com três anéis aromáticos em arranjo linear com um átomo de oxigênio no centro do anel, os quais absorvem luz na região do visível. [9]

Para as medidas, a amostra foi diluída em uma solução tampão com o objetivo de manter o PH constante próximo a 7,4. A temperatura foi mantida constante em  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . A

solução tampão utilizada foi o PBS. Para sua confecção, foram usados 8g de  $NaCl$ , 0.2g de  $KCl$ , 1.44g de  $Na_2HPO_4$ , 0.24g de  $KH_2PO_4$  e 1L de água milli-Q. Foram preparadas amostras em quatro concentrações diferentes, 100nM, 200nM, 300nM e 400nM, como mostra o gráfico 4.9.

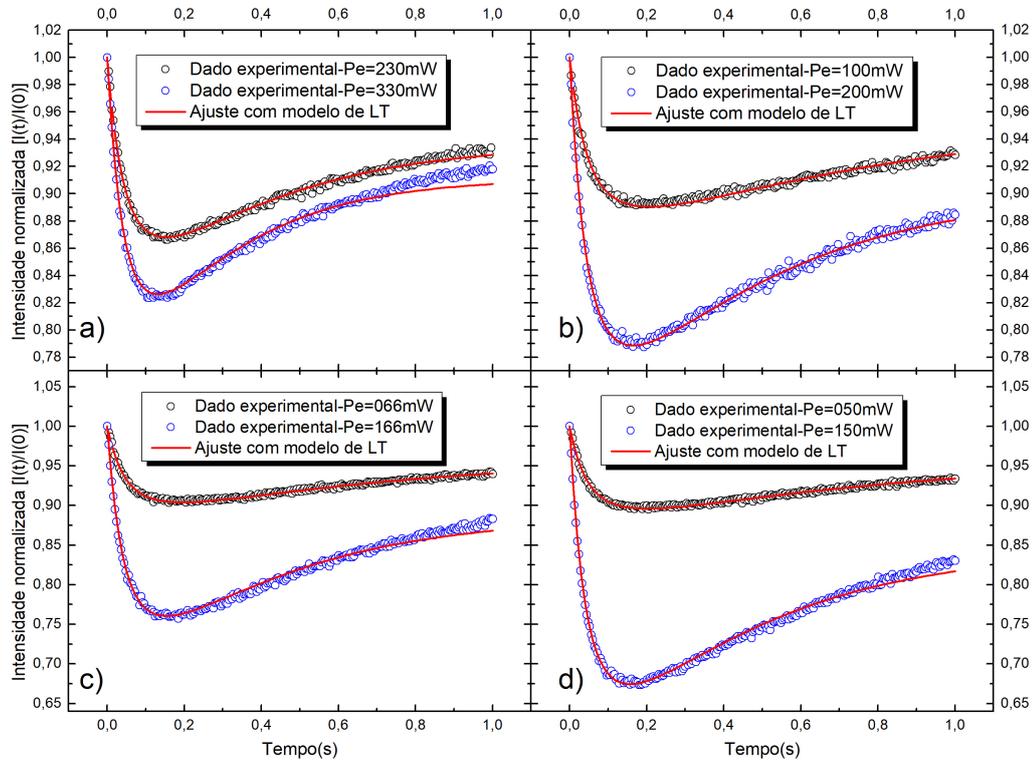


Figura 4.9: Sinal de LT para quatro concentrações diferentes: a) 100nM, b) 200nM, c) 300nM e d) 400nM.

Observamos que para a potência maior temos um desvio na parte final do ajuste. Este problema pode ser explicado pela possível convexão induzida no processo, a qual é mais significativa para gradientes térmicos maiores, além de possíveis efeitos de saturação da fotodegradação. Como os efeitos de convexão e saturação não são levados em conta, devemos sempre trabalhar com potências não muito altas para minimizar esses efeitos.

Para os ajustes, inicialmente foram deixados livres os parâmetros  $\theta$ ,  $K_T$  e  $\epsilon$ . Porém, sabemos que estes parâmetros devem ter determinados comportamentos.  $\theta$  e  $K_T$  devem ser lineares com a potência, pois há uma dependência direta entre  $\theta$  e  $P_e$  e como  $K_T$  é a média das taxas de fotoreação e movimento devido à difusão molecular, também deve crescer com a potência. Já  $\epsilon$  deve se manter constante, pois se trata da mesma substância. Portanto, a razão entre a absorvância dos produtos e dos reagentes deve ser a mesma. Assim, inicialmente foram efetuados ajustes com os três parâmetros livres e obtido um valor médio para o parâmetro  $\epsilon$ . O parâmetro  $tc$  pode ser obtido do ajuste do transiente de LT para a solução tampão. Visto que a concentração do corante é muito pequena, não é esperado que afete o valor da difusividade térmica. Utilizando os valores

para  $t_c = 0.00437s$  e  $\epsilon = 0.29324$ , foram reajustados os transientes e obtidos os valores de  $\theta$  e  $K_T$ .

A seguir, mostramos os valores dos parâmetros  $\theta$  e  $K_T$  para os transientes mostrados na figura 4.9.

C(nM)	$P_e(mW)$	$K_T(s^{-1})$
100	230	2,5422585631774
	330	3,50066940372621
200	100	1,59855999900874
	200	2,57097823220347
300	66	1,51541907844789
	166	2,33609045284944
400	50	1,50952467448136
	150	2,3710723712608

Tabela 4.2: Valores de  $K_T$  obtidos para cada medida.

A partir desse valores podemos analisar o comportamento do parametro  $K_T$  em função da concentração. sabemos que deve ter um comportamento linear constante devida a utilização do mesmo corante, ou seja, não deve ter alteração da taxa de fotoreação.

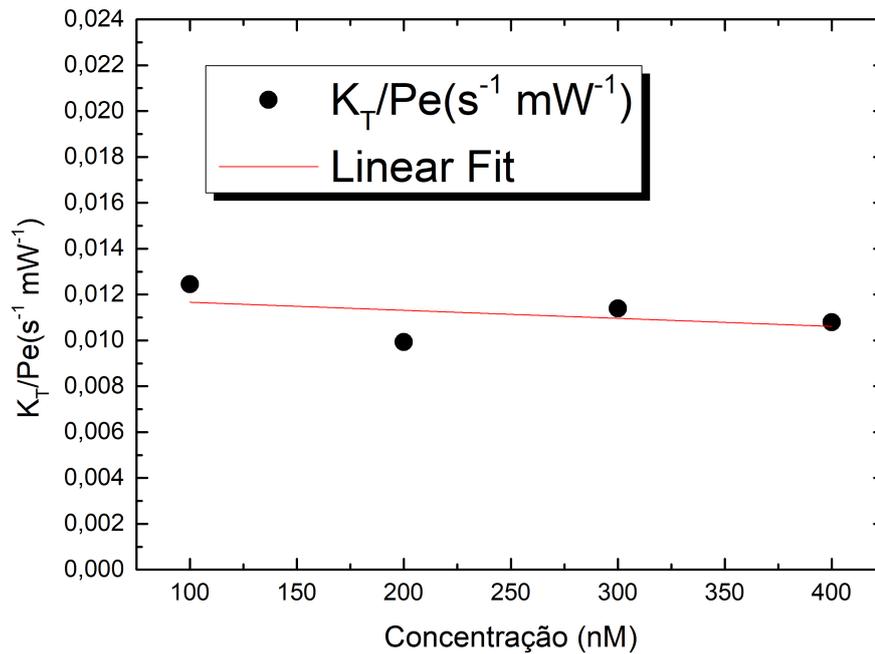


Figura 4.10: Comportamento do parâmetro  $K_T$  em função da concentração inicial de Eosina Y.

C(nM)	Pe(mW)	$\theta$
100	230	-44,4173436677532
	330	-63,491484318355
200	100	-32,5630380205915
	200	-69,7814710921515
300	66	-29,0603249135398
	166	-81,6879795976076
400	50	-31,1689397039366
	150	-112,262639743084

Tabela 4.3: Valores de  $\theta$  obtidos para cada medida.

E a partir desse valores também podemos analisar o comportamento do parâmetro  $\theta$  em função da concentração.

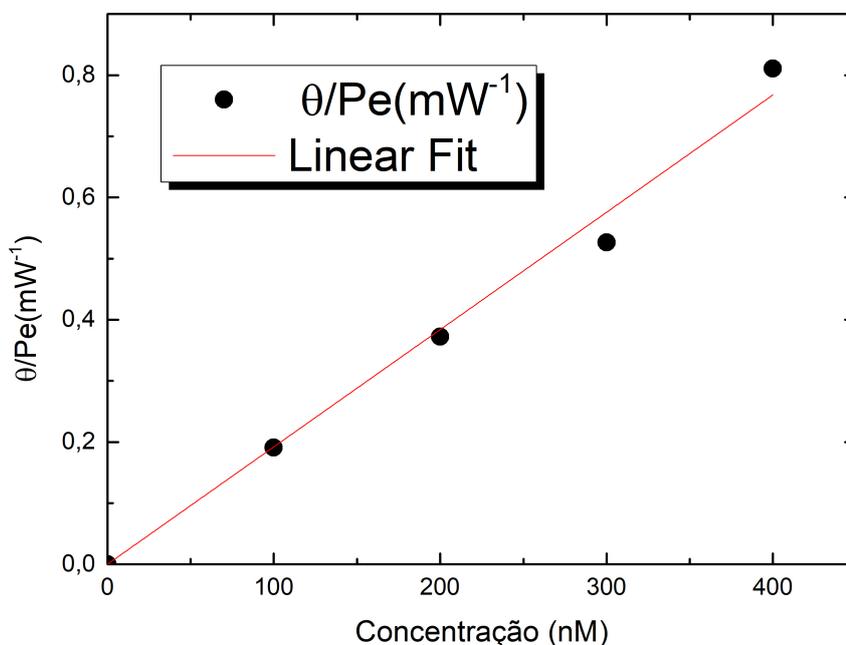


Figura 4.11: Comportamento do parâmetro  $\theta$  em função da concentração inicial de Eosina Y.

Percebemos que  $K_T$  se mantém praticamente constante com a concentração; o que nos diz que o processo de fotodegradação não é afetado pelas interações molécula-molécula para essas concentrações utilizadas. Essa possível contribuição para concentrações maiores pode aparecer. Assim como  $K_T$ , o parâmetro  $\theta$  também teve resultados condizentes. Houve um aumento crescente com a potência por este ter uma dependência dela, e um aumento linear com a concentração, pois o mesmo tem uma dependência com o coeficiente de absorção óptica.

A análise dos dados experimentais aqui mostrada tem um aspecto puramente didático. Para um estudo mais aprofundado deveríamos analisar transientes com diferentes potências, e os ajustes feitos de modo um pouco mais sistemático, especialmente o processo de

fixação do valor de  $\epsilon$ . No entanto, a demonstração da potencialidade da técnica de LT para o estudo de substâncias fotossensíveis fica evidente.

# Conclusões

Neste trabalho foi detalhado o procedimento teórico para a obtenção do modelo de LT. Descrevemos o procedimento para a obtenção do perfil de temperatura gerado pelo feixe de excitação com perfil gaussiano de intensidade e a diferença de fase induzida no feixe de prova, com a correspondente amplitude do sinal de LT. Foram também apresentadas as modificações necessárias para levarmos em conta os efeitos de fotodegradação no sinal de LT em soluções fotossensíveis.

Em adição, foi efetuada análise numérica dos efeitos das constantes características que aparecem no modelo de LT, e como cada um destes afeta os transientes. Verificamos que os efeitos de fotodegradação modificam de forma bem característica os transientes, e a correspondente dinâmica desta modificação nos permite obter a taxa de fotodegradação, em adição aos parâmetros térmicos. Finalmente, o ajuste de transientes experimentais para a solução aquosa de Eosina Y foi executado, demonstrando a potencialidade da técnica de LT na análise de soluções fotossensíveis.

Entre as perspectivas futuras, está a caracterização de outros materiais fotorreativos além da Eosina Y, que se revela como uma área de grande interesse interdisciplinar, especialmente voltada para a TFD.

# Referências Bibliográficas

- [1] J. Gordon, R. Leite, R. Moore, and S. Porto, “S.; whinnery, jr,” *Bull. Am. Phys. Soc*, vol. 9, p. 501, 1964.
- [2] J. Gordon, “Jp gordon, rcc leite, rs moore, sps porto, and jr whinnery, j. appl. phys. 36, 3 (1965).,” *J. Appl. Phys.*, vol. 36, p. 3, 1965.
- [3] F. R. Grabiner, D. R. Siebert, and G. W. Flynn, “Laser induced time-dependent thermal lensing studies of vibrational relaxation: translational cooling in  $\text{CH}_3\text{F}$ ,” *Chemical Physics Letters*, vol. 17, no. 2, pp. 189–194, 1972.
- [4] C. Hu and J. Whinnery, “New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods,” *Applied Optics*, vol. 12, no. 1, pp. 72–79, 1973.
- [5] S. Sheldon, L. Knight, and J. Thorne, “Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model,” *Applied Optics*, vol. 21, no. 9, pp. 1663–1669, 1982.
- [6] J. Shen, R. D. Lowe, and R. D. Snook, “A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry,” *Chemical Physics*, vol. 165, no. 2-3, pp. 385–396, 1992.
- [7] C. P. C. Nascimento *et al.*, “Redução bacteriana via terapia fotodinâmica,” 2013.
- [8] L. Song, C. Varma, J. Verhoeven, and H. J. Tanke, “Influence of the triplet excited state on the photobleaching kinetics of fluorescein in microscopy,” *Biophysical Journal*, vol. 70, no. 6, pp. 2959–2968, 1996.
- [9] J. R. Perussi, “Inativação fotodinâmica de microrganismos,” *Química Nova*, vol. 30, no. 4, p. 988, 2007.
- [10] M. Price, “A role for reactive oxygen species in photodynamic therapy,” 2012.
- [11] L. Malacarne, N. Astrath, and L. Herculano, “Laser-induced wavefront distortion in optical materials: a general model,” *JOSA B*, vol. 29, no. 12, pp. 3355–3359, 2012.
- [12] P. R. B. Pedreira, “Desenvolvimento de um protótipo para lente térmica resolvida no tempo,” *Tese Doutorado - Pós-Graduação em Física - UEM*, 2005.
- [13] L. Herculano, L. Malacarne, V. Zanuto, G. Lukasiwicz, O. Capeloto, and N. Astrath, “Investigation of the photobleaching process of eosin y in aqueous solution by thermal lens spectroscopy,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, no. 6, pp. 1932–1937, 2013.

- [14] N. G. Astrath, F. B. Astrath, J. Shen, J. Zhou, K. H. Michaelian, C. Fairbridge, L. C. Malacarne, P. R. Pedreira, A. Medina, and M. L. Baesso, “Thermal-lens study of photochemical reaction kinetics,” *Optics letters*, vol. 34, no. 22, pp. 3460–3462, 2009.
- [15] L. S. Herculano, G. V. B. Lukasiewicz, E. Sehn, W. Caetano, D. S. Pellosi, N. Hioka, N. G. C. Astrath, and L. C. Malacarne, “Photodegradation in micellar aqueous solutions of erythrosin esters derivatives,” *Applied spectroscopy*, vol. 69, no. 7, pp. 883–888, 2015.
- [16] L. Herculano, N. Astrath, L. Malacarne, J. Rohling, S. Tanimoto, and M. Baesso, “Laser-induced chemical reaction characterization in photosensitive aqueous solutions,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, no. 30, pp. 9417–9420, 2011.