



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

LEANDRO HERCULANO DA SILVA

**ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA PARA A
INVESTIGAÇÃO DA REAÇÃO FOTOQUÍMICA DO
COMPOSTO FERROSOTRIPIRIDINA EM MEIO AQUOSO**

Junho - 2011

LEANDRO HERCULANO DA SILVA

**ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA PARA A
INVESTIGAÇÃO DA REAÇÃO FOTOQUÍMICA DO
COMPOSTO FERROSOTRIPIRIDINA EM MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada á
Universidade Estadual de
Maringá para obtenção do título
de mestre em física.

Orientador: Prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling

Co-orientador: Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath

Maringá

2011

Dedicatória

Dedicado a Francisco Herculano da Silva

Agradecimentos

Gostaria de agradecer às pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho. Entre elas destacam-se:

Minha esposa Flávia Letícia pelo imenso apoio e compreensão devido às horas de ausência.

Minha mãe Maria, e meu pai Francisco, obrigado pelas valiosas lições que me guiam e que levarei por toda a minha vida.

Aos professores Dr. Jurandir Hillmann Rohling e Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath pela orientação neste trabalho.

Meu irmão Cristiano e minha irmã Shirlei, pelo companheirismo e pelos exemplos de determinação.

Aos professores: Dr. Luis Carlos Malacarne, Dr. Antonio Medina Neto, Dr. Mauro Luciano Baesso, Dr. Antonio Carlos Bento, pelas valiosas lições de física e de vida.

À professora Dr. Sonia Tomie Tanimoto da Universidade Paranaense (UNIPAR), pelos valiosos esclarecimentos sobre questões de natureza química do composto estudado.

Ao amigo Marcos Alessandro dos Santos Ribeiro, bacharel em química, pelo empréstimo de materiais e reagente e pelas dicas de preparo das amostras.

Ao amigo Willian André, pela revisão do texto deste trabalho e também pelas acirradas discussões de natureza filosófica.

Aos amigos (as): Ana Claudia, Franciele Sato, Francine Astrath, Gisele, Gustavo, Hilton, Marcelo, Marcos Paulo, Miguel, Patrick, Rogério, Vitor, Junior, José Renato, Nilson e a todos os integrantes do Grupo de Estudos de Fenômenos Fm,olototérmicos e fotoacústicos.

Aos funcionários do departamento de física: Akiko, Marcio, Jurandir, Sérgio e Marcos.

Às agências de fomento CNPQ, CAPES e Fundação Araucária.

*É como se uma pessoa pudesse tomar ou uma garrafa de cerveja ou
cerveja nenhuma, mas fosse impedida por uma lei da natureza de tomar
qualquer quantidade de cerveja entre zero e uma garrafa.*

Geoge Gamov sobre mecânica quântica

Resumo

Neste trabalho apresentamos uma extensão do modelo de Shen-Pedreira para a técnica de espectroscopia de lente térmica aplicada no estudo da dinâmica de processos reação fotoquímica. O objetivo deste trabalho é mostrar que a espectroscopia de lente térmica pode ser usado para a análise qualitativa das reações fotoquímicas. Além disso, mostramos que a utilização de dois diferentes comprimentos de onda para o laser de excitação é uma possível ferramenta adicional para determinar a presença da reação fotoquímica. Nós aplicamos esta abordagem usando transientes "on-off" com dois comprimento de onda para identificar e quantificar o comportamento fotoquímico da solução de $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ em função do pH. Verificamos que a adição de ácido clorídrico (HCl) na solução reduziu a barreira de ativação seguindo a correlação de Arrhenius. Nossos resultados sugerem que o espectroscopia de lente térmica utilizando diferentes comprimentos de ondas para excitação pode contribuir para a compreensão da dinâmica foto-induzidas em reações complexas.

Abstract

In this work we presented an extension to Shen-Pedreira's model for thermal lens spectroscopy technique to study the dynamical processes of photochemical reaction. The aim of this work is show that the thermal lens spectroscopy could be used for the qualitative analysis of the photochemical reactions. In addition, we showed that the use of two different wavelengths for the excitation laser is a possible additional tool for determinate the presence of the photochemical reaction. We applied this dual-wavelength on/off excitation thermal lens approach to identify and quantify the photochemical behavior of the $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ solution as a function the pH. We verify that the addition of chloride acid (HCl) in the solution reduced the activation barrier followed the Arrhenius correlation. Our results suggest that the dual-wavelength on-off Thermal lens technique may be contributed to the understanding of dynamics photo induced processes in complexes reaction.

Índice

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. FOTOQUÍMICA - HISTÓRICO E IMPORTÂNCIA	1
1.2. O COMPOSTO $[Fe(TPTZ)_2]^{+2}$	3
2. ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA.....	8
2.1. ASPECTOS HISTÓRICOS.....	8
2.2. EFEITO DE LENTE TÉRMICA	10
3. MODELO TEÓRICO PARA ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA.....	12
3.1. MODELO DE SHEN PARA O MODO DESCASADO EM LENTE TÉRMICA	14
3.2. MODELO PARA LENTE TÉRMICA CONSIDERANDO EFEITO FOTOQUÍMICO	18
4. OBJETIVOS.....	26
4.1. OBJETIVO GERAL	26
4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
5. DETALHES EXPERIMENTAIS.....	27
5.1. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	27
5.2. CONFIGURAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO DE LENTE TÉRMICA	29
6. RESULTADOS.....	33
6.1. MEDIDAS DE ESPECTROFOTOMETRIA	33
6.2. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA	34

7. CONCLUSÃO	45
8. APÊNDICES.....	46
8.1. FEIXES GAUSSIANOS	46
8.2. PROPAGAÇÃO DE FEIXES: INTEGRAL DE DIFRAÇÃO.....	52
8.3. EQUAÇÃO DIFERENCIAL DE DIFUSÃO DE CALOR.....	54
8.4. TERMO DE FONTE NA EQUAÇÃO DIFERENCIAL DE DIFUSÃO DE CALOR	56
8.5. SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DIFERENCIAL DE DIFUSÃO DE CALOR.....	58
8.6. OBTENÇÃO DA EXPRESSÃO PARA O ATRASO DE FASE.....	61
8.7. PROPAGAÇÃO DO FEIXE DE PROVA ATÉ O FOTODETECTOR	65
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	70

1. Introdução

1.1. Fotoquímica - Histórico e importância

A fotoquímica é parte integrante de muitas áreas da ciência como: química, biologia, medicina, ciência dos materiais, biofísica, transmissão de sinais e telecomunicações. Em nosso cotidiano estamos rodeados de produtos confeccionados através da fotoquímica, ou que exploram processos fotoquímicos e fotofísicos para sua fabricação. Dentre os exemplos, incluem-se a tecnologia de informação (chips de computadores, transmissão de dados, displays e circuitos), nanotecnologia, tecnologias sustentáveis (geração e armazenamento de energia, tratamentos de resíduos industriais), cosmética e farmacologia (produtos para pele e terapia fotodinâmica) e geração de luz (LEDs e OLEDs) [1].

Os primeiros estudos sobre fotoquímica foram realizados por Luigi Ciamician (1857-1922), que tentava relacionar a reação fotoquímica de um composto com sua estrutura molecular. Em 1876, Witt introduziu o termo cromóforo (grupo molecular que apresentam coloração característica). Dilthey e Witzinger propuseram a primeira teoria semi-empírica para descrever a formação de cores destes compostos [2].

Teorias que explicassem a formação das cores pelos compostos com satisfação surgiram somente vinte anos depois da teoria quântica, explicando com satisfação os processos dos estados excitados, estrutura e correlação com processos fotoquímicos. Técnicas espectroscópicas juntamente com métodos computacionais começaram a apresentar características adequadas da formação dos estados excitados e da estrutura eletrônica. O rápido desenvolvimento de lasers e equipamentos eletrônicos possibilitou o estudo resolvido no tempo e a identificação de produtos intermediários nas reações [1][2].

A pesquisa em fotoquímica moderna para fins de obtenção de energia em larga escala tem sua origem no final dos anos oitenta, quando as guerras entre os países produtores de petróleo e também a guerra fria deram margem para preocupações mundiais quanto à possibilidade de escassez do petróleo, que é nossa principal fonte de combustível. Tais fatos resultaram em incentivos dos governos e de grandes empresas, com a finalidade de se estabelecer novas fontes para obtenção de energia elétrica e de combustíveis. Dentre as saídas encontradas, a energia solar é uma das possíveis fontes de energia, que pode ser convertida em energia química, elétrica ou calor.

Uma das considerações a serem feitas quando se trata de energia solar, não é apenas a geração de energia, mas também seu armazenamento. Uma alternativa é produzir energia elétrica e armazenar em forma de mistura de H_2 (gasoso) e O_2 (gasoso), que pode ser obtida fotoquimicamente com água ou também por eletrólise. Como a água é transparente na região do visível, esta reação é induzida utilizando um sensibilizador fotoquímico, como, por exemplo, o complexo de rutênio (II)-tri-pibiridil, $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. A absorção de luz pelo fotossensibilizador leva-o a um estado excitado que reduz a água em hidrogênio molecular. O sensibilizador é regenerado pela água produzindo oxigênio molecular [1] [2].

O exemplo anterior ilustra a importância econômica e ambiental que a pesquisa em fotossensibilizadores detém. Dentre eles destaca-se o estudo de compostos de coordenação que são utilizados como fotossensibilizadores devido ao fato de apresentarem absorção na região visível do espectro eletromagnético.

1.2. O composto $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$

Em 1959, Colins e colaboradores [4] propuseram um método colorimétrico para determinação de ferro utilizando como reagente o 2, 4, 6-tripiridil-s-triazina (TPTZ). Duas moléculas de TPTZ reagem com um íon Fe^{+2} formando o complexo $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ ou também o composto $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+3}$ quando as moléculas de TPTZ reagem com um íon de Fe^{+3} . O primeiro é também chamado de ferrosotripiridina, e apresenta uma intensa coloração violeta com uma larga banda de absorção na região do visível e um pico de absorção em torno de 596 nm [3][4]. Desde então este método vem sendo empregado para determinar e quantificar íons de ferro em calcário, silicatos, águas naturais, minérios de ferro e produtos relacionados com estes minérios, vinhos entre outros [3]-[6].

O composto $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ é também um produto gerado pela redução do Fe^{+3} para Fe^{+2} por fenóis no composto $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+3}$ [7]. Este processo é a base de uma técnica chamada FRAP, que é uma sigla em ingles para Poder Antioxidante de Redução de Ferro (Ferric Reducing Antioxidant Power) [8]. Esta técnica é usada para medir indiretamente a capacidade antioxidante de substâncias presentes em sucos de fruta, chás e plasma sanguíneo [8]-[10].

Do ponto de vista estrutural, o $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ é definido como um composto de coordenação que apresenta dois ligantes tridentados e seis átomos doadores, sendo o átomo central um íon de Fe^{+2} .

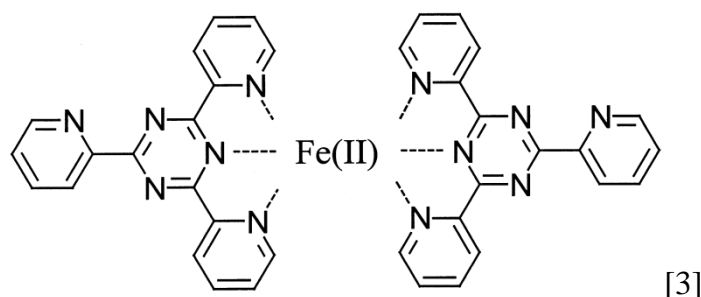
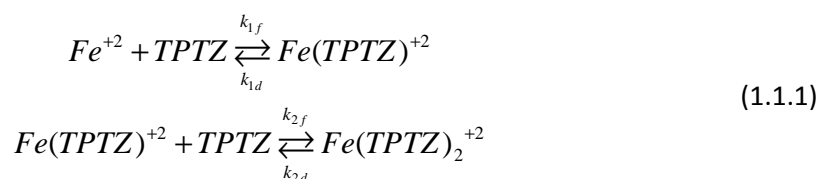


Figura 1 – Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$.

Seu processo de formação pode ser descrito pela equação (1.1.1).



Na equação (1.1.1) acima, k_{1f} e k_{2f} são as taxas de formação da etapa 1 e da etapa 2, k_{1d} , e k_{2d} são as taxas de dissociação na etapa 1 e 2 respectivamente. A taxa k_{2f} é cerca de cem vezes maior do que k_{1f} , e k_{2d} pode apresentar uma dependência com o pH do meio [11].

Segundo Gordon et al [11], a formação e dissociação do complexo $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ pode ser representado esquematicamente de acordo com a Figura 2.

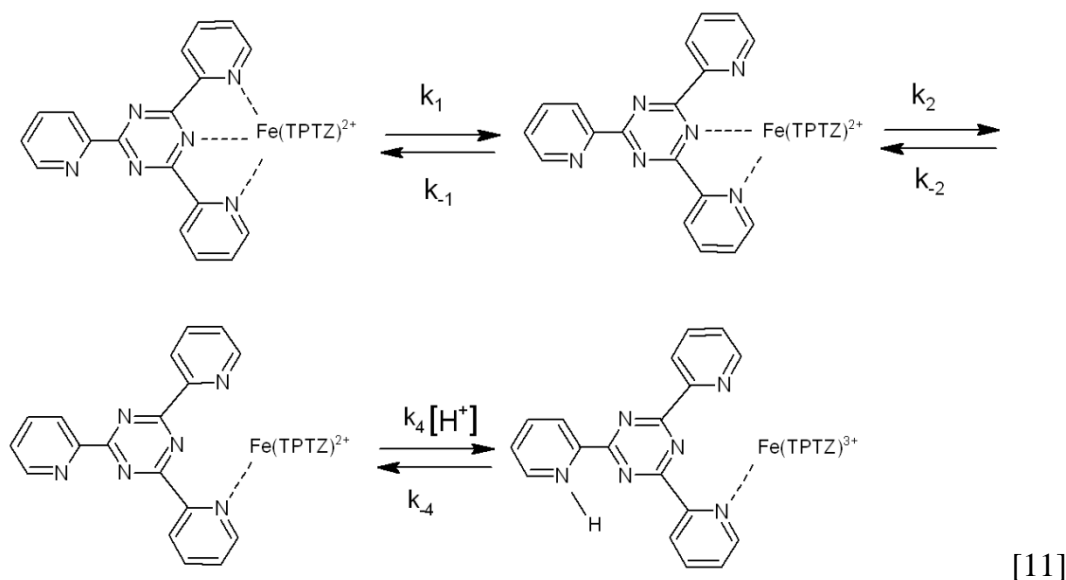


Figura 2 – Representação da formação e dissociação do complexo $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$.

Nosso interesse pelo composto $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ surgiu após a análise dos resultados obtidos em um experimento no qual se utilizar a técnica de lente térmica (LT) para detecção de íons de ferro em água. Neste trabalho o objetivo específico foi comparar a sensibilidade da LT na detecção de ferro dissolvido em água e comparando-a com a técnica de espectrofotometria, que é a técnica comercialmente utilizada para esta análise.

O método espectrofotométrico para detecção de metais em água caracteriza-se pelo uso de um reagente colorimétrico que, ao se ligar com o metal, neste caso o ferro, forma um cromóforo, ou seja, um composto que apresenta de absorção óptica na região visível do espectro eletromagnético. O próximo passo é medir o valor da absorbância do cromóforo com auxílio de um espectrofotômetro e comparar este valor com os valores de uma curva de calibração, que fornece a relação entre absorbância e concentração do metal que se queira analisar. Esta relação é obtida confeccionando-se amostras com diferentes concentrações do metal que se queira analisar e com quantidades fixas do reagente colorimétrico. Feito isso, mede-se o valor da absorbância de cada uma das amostras, criando a relação entre os valores da absorbância e a concentração do metal.

Medidas de espectroscopia de lente térmica (LT) em amostras de ferro dissolvido em água ultrapura utilizando um reagente comercial para detecção de ferro, cujo agente complexante é o TPTZ, revelaram que a técnica poderia ser utilizada como uma ferramenta para detecção de ferro em baixas concentrações. Conforme pode ser visto na Figura 3.

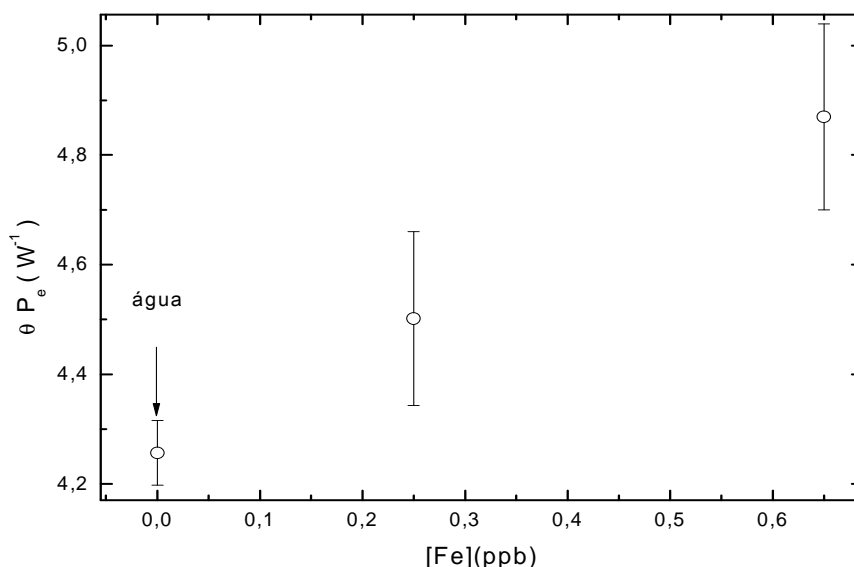


Figura 3 - Gráfico da razão entre o parâmetro θ e o valor da potência do laser de excitação na amostra. Primeiro ponto refere-se ao valor obtido para uma medida utilizando água ultrapura.

Ao se comparar os valores para a menor concentração de ferro que as técnicas de LT e a espectrofotometria conseguiram diferenciar de uma amostra contendo apenas água ultrapura, foi possível concluir que a LT se mostrou cinco vezes mais sensível que a técnica de espectrofotometria.

Ajustando os dados experimentais das medidas de LT para tempo curto (< 200 ms), com o modelo comumente utilizado [16], foi possível obter os valores para difusividade térmica para cada diferente concentração de ferro nas amostras. A análise da relação entre os valores obtidos para a difusividade térmica em função da concentração de ferro nas amostras mostraram um comportamento que divergiu do esperado. Uma vez que as concentrações de ferro e TPTZ eram muito pequenas (ppb) a difusividade térmica das amostras não deveria depender da concentração destes compostos, o que não foi observado e pode ser visto na Figura 4.

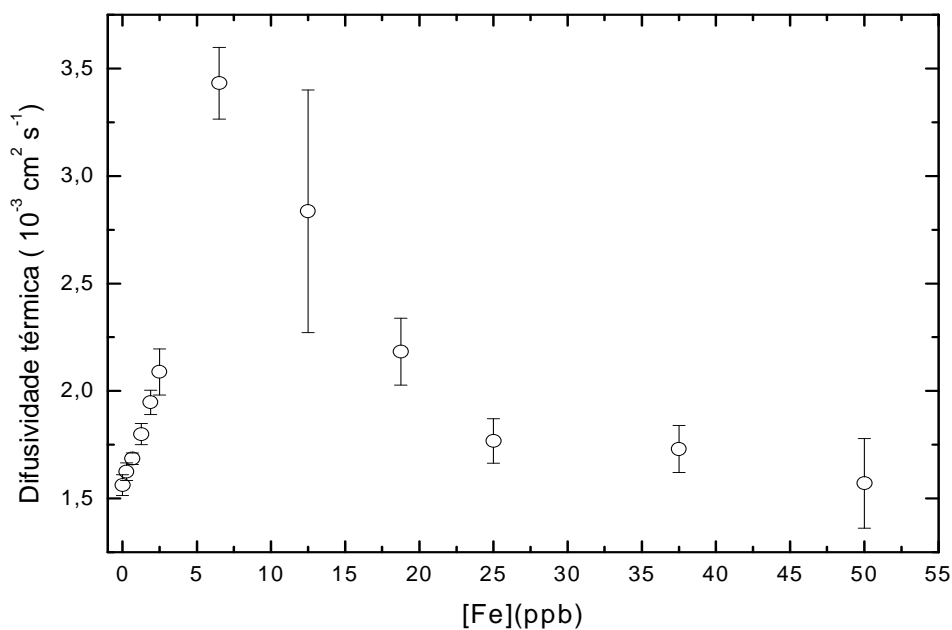


Figura 4 - Difusividade térmica para diferentes concentrações de ferro com TPTZ em água ultrapura. Valores obtidos com ajuste dos dados de LT par tempo curto utilizando modelo de Shen.

Com o intuito de verificar se outros efeitos poderiam estar ocorrendo, foi observado o sinal de LT para um intervalo de tempo de até cinco segundos, ou seja, um transiente de LT para tempo longo, conforme pode ser visto na Figura 5.

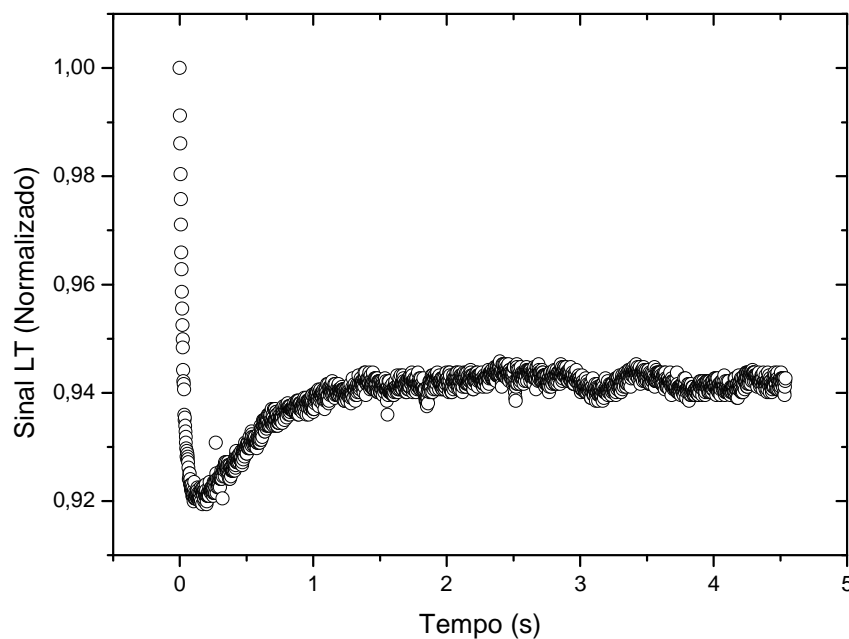


Figura 5 - Sinal de LT Normalizado em função do tempo para uma amostra com 14 ppb de ferro em água ultrapura.

A forma deste transiente difere de um transiente de LT convencional que apresenta apenas efeito térmico. Uma análise comparando os resultados obtidos com resultados de trabalhos anteriores [12], indicava que o cromóforo formado pela ligação do agente complexante do reagente colorimétrico, o TPTZ, com o íon de ferro poderiam reagir fotoquimicamente devido à incidência do laser utilizado na técnica de lente térmica.

Desse modo, um dos objetivos deste trabalho é investigar se o efeito adicional que surge durante as medidas de LT para amostras de $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ é devido a uma reação fotoquímica do mesmo devido a interação com o laser de excitação.

2. Espectroscopia de lente térmica

2.1. Aspectos históricos

A lente térmica (LT) foi observada pela primeira vez em 1964 por S. P. S. Porto e colaboradores durante um experimento de espectroscopia Raman [13], no qual se pretendia submeter amostras a potências mais altas, inserindo-as dentro de uma cavidade de um laser de He-Ne. Notou-se o surgimento de um transiente com uma constante de tempo da ordem de milissegundos na intensidade do laser e uma divergência no raio do feixe após a inserção da amostra. O mesmo efeito foi notado para inserção de amostras de líquidos orgânicos puros e de sólidos. A teoria proposta foi de que um feixe de laser, ao atravessar uma amostra com absorção óptica finita, gera calor na mesma aumentando a temperatura, e ocasionando, assim, uma mudança no índice de refração, que por sua vez altera a propagação do feixe.

Na Figura 6, vê-se a representação esquemática do primeiro espectrômetro de lente térmica que originalmente foi desenvolvido para medidas de espectroscopia Raman.

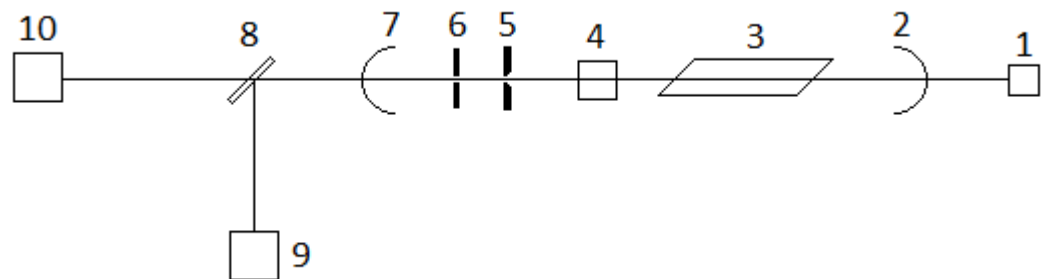


Figura 6 – Representação esquemática do primeiro espectrômetro de lente térmica. 1 - Medidor de potência. 2 – Espelhos da cavidade. 3 – Tubo do laser. 4 – Amostra. 5 – Íris. 6 – Shutter. 7 – Espelho da cavidade do laser. 8 – Espelho parcialmente refletor. 9, 10 – Fotomultiplicadora.

Várias configurações foram utilizadas ao longo dos anos. Em 1972, um espectrômetro de lente térmica com dois feixes foi utilizado por Grabiner e colaboradores [14] para medir propriedades dos gases cloreto e fluoreto de metila. Em 1973, a configuração experimental com um único feixe, mas com a amostra fora da cavidade, apresentou maior flexibilidade resultando em medidas de coeficientes de absorção mais

sensíveis. A utilização de dois feixes e com a amostra fora da cavidade do laser, possibilitou o aumento da sensibilidade e da flexibilidade da técnica. Para a configuração com dois feixes foram desenvolvidos dois processos com os respectivos modelos teóricos.

A configuração ou modo chamado casado e seu respectivo modelo teórico apresentado por Sheldon e colaboradores [15], é caracterizada por possuir dois feixes colineares e com diâmetros iguais na amostra que por sua vez é colocada na posição confocal do laser. O modo descasado com modelo teórico apresentado por Shen e colaboradores [16] é caracterizado por possuir dois feixes colineares mas com diâmetros diferentes na amostra, que por sua vez é colocada na posição onde o feixe de excitação possui a menor seção transversal (cintura do feixe). Experimentalmente os feixes podem estar levemente inclinados entre si na amostra (< 2 graus). Isto facilita o alinhamento do espectrômetro, reduzindo significativamente a quantidade de elementos ópticos. Esta configuração é atualmente a mais usada para espectroscopia de lente térmica, e é também a configuração que foi utilizada neste trabalho.

2.2. Efeito de lente térmica

O efeito de lente térmica pode ser descrito como o processo no qual um feixe de laser atravessa uma amostra absorvedora gerando uma variação local de temperatura com dependência espacial similar á distribuição de energia do feixe de laser. Esta variação local de temperatura gera um gradiente de índice de refração na região iluminada com dependência espacial similar á distribuição de calor na amostra. Um segundo feixe que não é absorvido ou fracamente absorvido pela amostra passa pela região iluminada pelo primeiro feixe e interage com o gradiente de índice de refração gerado, podendo então, ocorrer a divergência ou a convergência deste feixe, de acordo com as propriedades térmicas e ópticas da amostra em estudo. O gradiente de índice de refração atua no segundo feixe como uma lente. Uma vez que esta “lente” surge devido á geração de calor na amostra ela é dita uma lente térmica.

O primeiro feixe de laser descrito no parágrafo anterior e que gera a variação de temperatura é chamado de laser de excitação. O segundo, por sua vez, que passa pela região iluminada pelo primeiro e sente a lente gerada, é chamado laser de prova. Idealmente, o laser de prova não deve ser absorvido pela amostra, caso contrário este feixe produziria uma segunda lente térmica devido á sua absorção pela amostra. Experimentalmente seleciona-se o comprimento de onda dos feixes de excitação e de prova, de modo que a potência absorvida pela amostra devido ao feixe de excitação seja muito maior do que a potência absorvida pela amostra devido ao feixe de prova.

A técnica de lente térmica caracteriza-se principalmente por ser uma técnica remota e de alta sensibilidade, permitindo que amostras com coeficiente de absorção tão baixo quanto 10^{-8} cm^{-1} possam ser estudadas [14]. Além destas duas principais características, destaca-se o fato de que a variação de temperatura na amostra suficiente para gerar a lente térmica é muito pequena, habilitando esta técnica para que medidas em função da temperatura em pequenos intervalos de temperatura possam ser empreendidas [14].

O Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos (GEFF/UEM), pertencente ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, (DFI/UEM), tem empregado a técnica de lente térmica para estudo de diversos materiais, como, por exemplo, biopolímeros e PVA em função da temperatura, na qual esta técnica forneceu a temperatura de transição de fase dos mesmos [17]. Outra aplicação desta técnica neste grupo foi o estudo de desnaturação de proteínas no sangue, onde a técnica de lente térmica

mostrou a ocorrência de transições que são consideradas difíceis de serem detectadas por métodos calorimétricos convencionais [18]. Aplicações da técnica em estudos de biodiesel em função da temperatura foram capazes de avaliar a estabilidade oxidativa deste material [19].

Devido ao fato desta técnica possibilitar uma medida remota e possuir uma alta sensibilidade, a técnica de lente térmica pode ser utilizada principalmente para análises qualitativas de amostras, variando-se parâmetros externos ou internos á amostra, como, por exemplo, temperatura, pressão, dopagem, pH, tamanho de partícula entre outros.

3. Modelo teórico para espectroscopia de lente térmica

Na seção anterior introduziu-se uma discussão acerca da fenomenologia do efeito de lente térmica. Para que resultados quantitativos possam ser obtidos a partir desta técnica, um modelo matemático deve ser utilizado para descrever o efeito e fornecer parâmetros, que através do ajuste dos dados experimentais, forneça propriedades do material estudado, inclusive em função das variações físicas e/ou químicas a que este material pode ser submetido.

O modelo teórico abordado neste trabalho, assim como o modelo de Shen [16] é obtido através das seguintes etapas:

1. Determinar a variação local de temperatura na amostra.

A geração de calor na amostra se dá pela absorção parcial do feixe de excitação pela amostra, ou seja, a equação diferencial de difusão de calor deve ser resolvida para as condições de contorno do sistema com a finalidade de obter a distribuição de temperatura na amostra.

2. Determinar a variação do índice de refração.

A variação local de temperatura deve ser reescrita em uma distribuição do índice de refração e que dependa explicitamente do tempo.

3. Determinar a intensidade do feixe de prova no fotodetector.

A alteração da propagação do feixe de prova, devido a sua interação com o gradiente de índice de refração, deve ser utilizada para predizer a distribuição de intensidade no feixe após o mesmo atravessar a amostra.

Além das etapas acima, o modelo teórico exige ainda as seguintes condições:

1. A espessura da amostra deve ser tal que ao longo do eixo óptico do sistema e dentro da amostra pode-se, por aproximação, considerar que a seção transversal dos feixes seja constante.
2. A dimensão radial da amostra deve ser muito maior que o raio dos feixes.
3. A variação do índice de refração da amostra com a temperatura deve ser constante ao longo da amostra (amostra homogênea).
4. A potência absorvida pela amostra devido ao feixe de excitação deve ser muito maior do que a potência absorvida pela amostra devido ao feixe de prova.
5. Assumir-se-á que a amostra não troca calor com o meio circundante.

6. Do ponto de vista óptico, a amostra deve ser respeitar a lei de Beer.

Com a finalidade de comparar as diferenças entre o modelo de Shen para lente térmica em relação ao que foi utilizado neste trabalho, descrever-se-á sucintamente o modelo de Shen. Em seguida o modelo para lente térmica chamado PCR-LT, e uma aproximação a este modelo, chamado modelo Shen-Pedreira.

3.1. Modelo de Shen para o modo descasado em lente térmica

A equação diferencial de difusão de calor cuja solução descreve a variação local de temperatura devido à absorção parcial do feixe de excitação pode ser escrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t}T(r, z, t) - D\nabla^2T(r, z, t) = Q(r, z, t) \quad (3.1.1)$$

No qual $D = k/\rho c$ é o coeficiente de difusão térmica da amostra, na qual k é a condutividade térmica do material, ρ é a densidade e c é o calor específico. $Q(r, z, t)$ é o termo que representa a fonte de calor na amostra, e é dado por:

$$Q(r, z, t) = Q_0 e^{-2r^2/\omega_0^2} Q(z) \quad (3.1.2)$$

$$Q_0 = \frac{2P_e A_e}{\pi c \rho \omega_0^2} \varphi \quad (3.1.3)$$

P_e é a potência do feixe de excitação na amostra. A_e é o coeficiente de absorção óptica da amostra para o comprimento de onda do feixe de excitação, ω_0 é o raio do feixe de excitação na amostra e φ é um parâmetro que mede a fração de energia absorvida que é convertida em calor.

Considerando que a amostra seja fracamente absorvedora, pode-se assumir $Q(z) = 1$

Dessa forma, a equação de difusão pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t}T(r, t) - D\nabla^2T(r, t) = Q_0 e^{-2r^2/\omega_0^2} \quad (3.1.4)$$

As condições de contorno podem ser dadas assumindo que:

Antes da incidência do laser de excitação, nenhuma variação de temperatura é induzida na amostra, ou seja:

$$T(r, 0) = 0 \quad (3.1.5)$$

A dimensão radial da amostra é muito maior que a região iluminada pelo feixe de excitação, de tal modo que assumir-se-á que a variação de temperatura é nula num ponto r “distante” da região iluminada pelo feixe de excitação.

$$T(r \rightarrow \infty, t) = 0$$

Resolvendo a equação diferencial¹ (3.1.4), obtém-se:

$$T(r, z) = Q_0 \int_0^t \frac{1}{1 + 2t/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + 2t/t_c}\right) dt \quad (3.1.6)$$

Em que $t_c = \omega_{0e}^2 / 4D$, com ω_{0e} sendo o raio do feixe de excitação na amostra.

O efeito de lente térmica induz um atraso de fase adicional no feixe de prova. Este atraso de fase é dado pelo produto entre a diferença dos caminhos ópticos percorridos e o número de onda, ou seja:

$$\Phi(r, z, t) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^L (n(r, z, t) - n(0, z, t)) dz \quad (3.1.7)$$

Como se assumiu que não há variação longitudinal de temperatura, pode-se escrever:

$$\Phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda} L [n(r, t) - n(0, t)] \quad (3.1.8)$$

Na qual L é a espessura da amostra ao longo do eixo óptico e $n(r, t)$ é uma expressão para o índice de refração que depende explicitamente da variação de temperatura devido à absorção parcial do laser de excitação e pode ser aproximada por:

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} T(r, t) \quad (3.1.9)$$

Substituindo a expressão (3.1.6) em (3.1.9), e esta, por sua vez, na expressão (3.1.8), obtém-se:

$$\phi(r, t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t/t_c} \left[1 - \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + 2t/t_c}\right) \right] dt \quad (3.1.10)$$

¹ A equação diferencial de difusão de calor pode ser resolvida pelos métodos das transformadas integrais de Fourier, Laplace e Hankel, ou pelo método das funções de Green.

$$\theta = -\frac{P_e A_e L}{k \lambda_p} \varphi \left(\frac{dn}{dT} \right)_p \quad (3.1.11)$$

O módulo do campo elétrico de um feixe de laser gaussiano² pode ser escrito como [14]:

$$E(r, t) = \sqrt{\frac{2P}{\pi}} \frac{1}{\omega} \exp\left(-\frac{r^2}{\omega^2}\right) \exp\left(-i \frac{\pi}{\lambda} \left(2z + \frac{r^2}{R}\right)\right) \quad (3.1.12)$$

No qual R é o raio de curvatura do feixe na posição z . Assim sendo, o módulo do campo elétrico do feixe de prova que emerge da amostra pode ser escrito como:

$$E_p(r, z_1, t) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left(-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right) \exp\left(-i \frac{\pi}{\lambda_p} \left(2z_1 + \frac{r^2}{R_1} + \phi(r, t)\right)\right) \quad (3.1.13)$$

No qual R_1 é o raio de curvatura do feixe na posição z_1 (posição da amostra).

O módulo do campo elétrico do feixe de prova a uma dada distância $z_1 + z_2$ da origem das coordenadas em um tempo t pode ser determinado utilizando a teoria de difração de Fresnel-Kirchhoff.

$$E_p(r, z_1 + z_2, t) = \frac{i}{\lambda_p z_2} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_2\right) \int_0^\infty E_p(r, z_1, t) \exp\left(-i \frac{\pi r^2}{\lambda_p z_2}\right) 2\pi r dr \quad (3.1.14)$$

Fazendo a seguinte mudança de variável:

$$g = \frac{r^2}{\omega_{1p}^2}$$

Obtêm-se:

$$E_p(r, z_1 + z_2, t) = C \int_0^\infty \exp\left\{-g - i \left[\frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{\omega_{1p}^2}{R_1} + \frac{\omega_{1p}^2}{z_2} \right) g + \phi(r, t) \right]\right\} dg \quad (3.1.15)$$

Na qual:

² Ver apêndice secção 8.1 feixes gaussianos.

$$\begin{aligned}\omega_{1p}^2 &= \omega_{0p}^2 \left(1 + \left(\frac{z_1}{z_c} \right)^2 \right) \\ R_{1p} &= \frac{z_1^2 + z_c^2}{z_2} \\ z_c &= \frac{\pi \omega_{0p}^2}{\lambda_p}\end{aligned}\tag{3.1.16}$$

Vale destacar aqui que ω_{1p} é o raio do feixe de prova na posição z_1 , ou seja, na amostra, z_c é a distância confocal para o laser de prova, ω_{0p} é o raio da menor seção transversal do feixe de prova, ou seja, sua cintura.

A expressão para o campo elétrico pode ser reescrita da seguinte forma:

$$E_p(r, z_1 + z_2, t) = C \int_0^{\infty} \left\{ \exp[-(1+iV)g] \exp(-i\phi(r, t)) \right\} dg \tag{3.1.17}$$

$$V = \frac{z_1}{z_c} + \frac{z_c}{z_2} \left(1 + \left(\frac{z_1}{z_c} \right)^2 \right) \tag{3.1.18}$$

Assumindo que $\exp(-i\phi) \approx 1 - i\phi$, a integração (3.1.17) pode ser realizada obtendo uma expressão analítica para o módulo do campo elétrico na posição $z_1 + z_2$. A intensidade óptica nesta posição medida apenas no centro do feixe é dada por

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \arctan \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \tag{3.1.19}$$

Na qual:

$$m = \frac{\omega_{1p}^2}{\omega_{0e}^2} \tag{3.1.20}$$

Lembrando que os parâmetros θ e t_c dependem de propriedades térmicas e ópticas do material em estudo.

$$\begin{aligned}\theta &= -\frac{P_e A_e L}{k \lambda_p} \varphi \left(\frac{dn}{dT} \right)_p \\ t_c &= \frac{\omega_{0e}^2}{4D}\end{aligned}\tag{3.1.21}$$

3.2. Modelo para lente térmica considerando efeito fotoquímico

A condição necessária para que o efeito de lente térmica seja estabelecido é que a amostra absorva parte da energia do feixe de excitação. Neste processo, os elétrons nas moléculas ou átomos que constituem a amostra absorvem energia dos fótons realizando uma transição para um nível orbital mais energético. Estes elétrons podem retornar ao nível orbital que estavam emitindo fótons, processo este que é chamado radiativo, ou também retornarem ao nível em que estavam transferindo energia para o meio através de processos não radiativos. A absorção de energia pela amostra devido à incidência de radiação visível pode também induzir reações químicas. Tais reações são chamadas reações fotoquímicas ou fotorreações.

Uma reação fotoquímica pode formar produtos que possuem propriedades ópticas diferentes das propriedades dos reagentes, ocasionando, por exemplo, mudanças na absorção óptica e no índice de refração da amostra estudada. Na técnica de lente térmica, uma reação fotoquímica pode gerar uma diminuição na absorção de energia do feixe de excitação pela amostra, conseqüentemente diminuindo o gradiente de índice de refração e alterando a propagação do feixe de prova, diminuindo a amplitude do sinal de lente térmica.

Como foi visto, o modelo de Shen para lente térmica não contempla efeitos dessa natureza. Pedreira e colaboradores [12] desenvolveram uma aproximação para o modelo de Shen de modo a incluir um coeficiente de absorção que depende explicitamente do tempo ($A_e(t)$), para estudar amostras de cromo hexavalente em meio aquoso e sua reação fotoquímica. Astrath e colaboradores [20] mostraram que o modelo de Shen-Pedreira só poderia ser aplicado para o estudo de fotorreações cuja taxa de reação fosse maior que cinquenta vezes o tempo característico de difusão térmica, desenvolvendo então um modelo mais completo, que contornava esta dificuldade.

As correções propostas por Astrath e colaboradores no modelo de Shen-Pedreira constituem-se de não utilizar as aproximações deste modelo, resultando em uma expressão para o transiente de lente térmica não analítica. Descrever-se-á neste trabalho o modelo de Shen-Pedreira e as considerações propostas por Astrath e colaboradores quando se fizer necessário.

O modelo de lente térmica para efeito fotoquímico denominado aqui de PCR-LT utiliza as mesmas etapas do modelo de Shen. A diferença deste, como o modelo de Shen,

é assumir que a reação fotoquímica resulta em uma variação temporal do coeficiente de absorção da amostra na região iluminada pelo feixe de laser.

Assumindo que a amostra seja fracamente absorvedora, a equação diferencial de difusão de calor na amostra pode ser escrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t} T(r,t) - D\nabla^2 T(r,t) = Q(r,t) \quad (3.2.1)$$

Assumindo uma absorção média uniforme ao longo da seção transversal da amostra, podemos reescrever o termo de fonte da seguinte forma:

$$Q(r) = Q_0 A(t) e^{-2r^2/\omega_0^2} \quad (3.2.2)$$

O coeficiente de absorção por sua vez pode ser escrito como:

$$A(t) = \varepsilon C(t) \quad (3.2.3)$$

Na qual ε é chamada absorvidade molar em unidade de $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ e $C(t)$ é a concentração em unidades de $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Substituindo (3.2.3) em (3.2.2), e esta em (3.2.1), obtém-se a equação diferencial de difusão de calor com a concentração do meio absorvedor dependendo do tempo.

$$\frac{\partial}{\partial t} T(r,t) - D\nabla^2 T(r,t) = Q_0 C(t) e^{-2r^2/\omega_0^2} \quad (3.2.4)$$

$$Q_0 = \frac{2P_e \varepsilon}{\pi c \rho \omega_0^2} \varphi \quad (3.2.5)$$

Para que a equação (3.2.4) possa ser resolvida, $C(t)$ deve ser conhecida, ou seja, a cinética da reação fotoquímica deve ser conhecida. Supondo que uma espécie A, ou um conjunto de espécies absorvedoras, ao absorver energia do feixe de laser sofra uma reação fotoquímica formando uma segunda espécie B no volume estudado, ou seja:



Supondo também que a reação fotoquímica seja de primeira ordem, pode-se determinar a cinética de reação através da seguinte equação:

$$\frac{d}{dt}[A] = -[B][A] \quad (3.2.7)$$

Na qual os símbolos $[A]$ e $[B]$ representam a concentração da espécie A (regentes) e da espécie B (produtos). Da equação acima se determina a dependência temporal da concentração dos regentes que são responsáveis pela absorção de energia do feixe de excitação, ou seja, a dependência temporal da concentração da espécie A.

$$[A] = [A_0]e^{-Kt} \quad (3.2.8)$$

A constante K tem unidades de s^{-1} e representa a taxa de reação.

Em resumo, na medida em que os produtos que possuem coeficiente de absorção menor do que dos reagentes são formados a absorção total (dos reagentes e produtos) diminui, e conseqüentemente induz um decréscimo na variação de temperatura na amostra em função do tempo.

Em meio líquido, as espécies estão livres para se deslocar no volume. Uma das condições de contorno assumidas no modelo de Shen, e neste, é o fato de que o volume total da amostra é muito maior do que o volume definido pela trajetória do feixe de excitação na amostra. Devido ao processo de difusão browniana, os produtos formados pela fotorreação podem ser deslocados do volume iluminado, dando lugar a regentes. Estes, por sua vez, sofrem fotorreação, e o ciclo de reposição é novamente iniciado. Caso esta difusão de produtos e reagentes não ocorresse, o sinal de lente térmica seria nulo no estado estacionário ($t \gg t_c$).

Para incluir a condição acima, assumir-se-á que no instante inicial ($t = 0$) a concentração dos reagentes seja C_0 . Depois de decorrido tempo suficientemente tal que a difusão dos produtos e reagentes atinja o estado estacionário, na região iluminada pelo feixe de excitação, tem-se uma concentração de equilíbrio entre reagentes e produtos, C_e . Matematicamente isto pode ser representado por:

$$C(t) = (C_0 - C_e)e^{-k_T t} + C_e \quad (3.2.9)$$

Na expressão acima, k_T representa a soma da taxa de formação dos produtos, da taxa de difusão dos produtos e reagentes e da taxa de dissociação. Esta última pode ser interpretada como a taxa da reação de $B \rightarrow A$ caso a reação $A \rightarrow B$ seja reversível.

Substituindo a equação (3.2.9) em (3.2.4), obtém-se a equação diferencial de condução de calor dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t}T(r,t) - D\nabla^2T(r,t) = Q_0[(C_0 - C_e)e^{-k_T t} + C_e]e^{-2r^2/a_{0e}^2} \quad (3.2.10)$$

Considerando o processo de variação da temperatura na amostra durante a incidência do feixe e o processo de relaxação térmica após a interrupção da incidência do feixe de excitação, a equação de difusão de calor pode ser reescrita inserindo uma função que matematicamente separe o processo em duas etapas. Na primeira etapa o laser de excitação está incidindo na amostra. Matematicamente, temos a equação (3.2.10). Na segunda etapa, a incidência do laser de excitação é interrompida e ao calor gerado na etapa anterior continua difundindo-se na amostra, ou seja, tem-se uma equação homogênea. A equação diferencial que separa o processo em duas etapas pode ser escrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t}T(r,t) - D\nabla^2T(r,t) = Q_0e^{-2r^2/a_{0e}^2}[(C_0 - C_e)e^{-k_T t} + C_e][1 - \theta(t - \xi)] \quad (3.2.11)$$

Em que a função $\theta(t - \xi)$ é chamada função de Heaviside, que é caracterizada por apresentar valor nulo quando seu argumento é negativo, e é 1 quando seu argumento é positivo. Neste caso, para $t < \xi$ a função de Heaviside retorna valor nulo e o termo de fonte será mantido, e quando $t > \xi$ a função de Heaviside retorna valor um, retirando da equação o termo de fonte.

Nelson et al [20], aplicando o método das transformadas integrais de Laplace e Hankel, resolveram a equação (3.2.11) obtendo o seguinte resultado:

$$T(r,t) = Q_0 C_e \int_{t_0}^t \left[\frac{1}{\left(1 + 2\tau/t_c\right)} \exp\left(\frac{-2r^2/a_{0e}^2}{1 + 2\tau/t_c}\right) \right] d\tau + \\ + Q_0 (C_0 - C_e) e^{-k_T t} \int_{t_0}^t \left[\frac{1}{\left(1 + 2\tau/t_c\right)} \exp\left(\frac{-2r^2/a_{0e}^2}{1 + 2\tau/t_c}\right) e^{-k_T \tau} \right] d\tau \quad (3.2.12)$$

Na qual:

$$\begin{aligned}
t > \xi &\Rightarrow t_0 = 0 \\
t < \xi &\Rightarrow t_0 = t - \xi
\end{aligned}
\tag{3.2.13}$$

Uma vez obtida a expressão para a variação de temperatura, a interação do feixe de prova com este perfil de temperatura pode ser tratada como um atraso de fase adicional. Neste ponto o modelo PCR-LT não difere do modelo de Shen, podendo ser usada a expressão para o atraso de fase dada por (3.1.9) e (3.1.8):

$$\phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda} L [n(r, t) - n(0, t)]
\tag{3.2.14}$$

A fase então pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
\phi(r, t) = \frac{\theta}{t_c} &\left\{ C_r \int_{t_0}^t \left[\frac{1}{1 + 2\tau/t_c} - \frac{1}{1 + 2\tau/t_c} \exp\left(\frac{-2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + 2\tau/t_c} \right) \right] d\tau \right\} + \\
&+ (1 - C_r) e^{k_r t} \int_{t_0}^t \left[\frac{1}{1 + 2\tau/t_c} - \frac{1}{1 + 2\tau/t_c} \exp\left(\frac{-2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + 2\tau/t_c} \right) \right] e^{k_r \tau} d\tau
\end{aligned}
\tag{3.2.15}$$

Na qual:

$$\theta = -\frac{P_e L A_e}{k \lambda_p} \phi \left(\frac{dn}{dT} \right)_p
\tag{3.2.16}$$

$$C_r = \frac{C_e}{C_0}
\tag{3.2.17}$$

Introduzindo os parâmetros:

$$g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}} \right)^2
\tag{3.2.18}$$

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{0e}} \right)^2
\tag{3.2.19}$$

A fase pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \phi(r,t) = & \frac{\theta}{t_c} \left\{ C_r \int_{t_0}^t \left[\frac{1}{1+2\tau/t_c} - \frac{1}{1+2\tau/t_c} \exp\left(\frac{-2mg}{1+2\tau/t_c}\right) \right] d\tau \right\} + \\ & + \frac{\theta}{t_c} \left\{ (1-C_r) e^{k_r t} \int_{t_0}^t \left[\frac{1}{1+2\tau/t_c} - \frac{1}{1+2\tau/t_c} \exp\left(\frac{-2mg}{1+2\tau/t_c}\right) e^{k_r \tau} \right] d\tau \right\} \end{aligned} \quad (3.2.20)$$

Tomando $k_r = 0$ na expressão (3.2.15) e $t_0 = 0$, obtém-se a expressão para o atraso de fase obtida pelo modelo de Shen.

$$\phi(r,t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1+2t/t_c} \left[1 - \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1+2t/t_c}\right) \right] dt \quad (3.2.21)$$

A segunda integral na expressão para fase em (3.2.20) não pode ser resolvida analiticamente. Eis a primeira diferença entre os modelos PCR-LT e o chamado modelo de Shen-Pedreira. Neste último, uma aproximação é feita para que a integral acima possa ser resolvida analiticamente. Esta aproximação consiste em tomar k_r muito pequeno, de modo que:

$$e^{-k_r \tau} \approx 1 \quad (3.2.22)$$

Desse modo a fase pode ser escrita como:

$$\phi(r,t) = \frac{\theta}{t_c} (C_r + (1-C_r) e^{k_r t}) \int_{t_0}^t \left[\frac{1}{1+2\tau/t_c} - \frac{1}{1+2\tau/t_c} \exp\left(\frac{-2mg}{1+2\tau/t_c}\right) \right] d\tau \quad (3.2.23)$$

Analogamente ao modelo de Shen, utilizar-se-á a teoria de difração de Fresnel-Kirchhoff, para obter uma expressão para o campo elétrico do feixe de prova em uma dada posição após atravessar a amostra. Em resumo, a expressão para o campo elétrico é dada pela solução da integral abaixo:

$$E_p(r, z_1 + z_2, t) = \frac{i}{\lambda_p z_2} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_2\right) \int_0^\infty E_p(r, z_1, t) \exp\left(-i \frac{\pi r^2}{\lambda_p z_2}\right) 2\pi r dr \quad (3.2.24)$$

Novamente aqui, z_1 é a distância entre as cinturas dos feixes de excitação e de prova, z_2 é a distância entre a amostra (ou cintura do feixe de excitação) até o fotodetector que medirá a intensidade do feixe de prova em função do tempo.

O campo elétrico do feixe imediatamente ao atravessar a amostra é dado por:

$$E_p(r, z_1, t) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left(-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right) \exp\left(-i\frac{\pi}{\lambda_p}\left(2z_1 + \frac{r^2}{R_1} + \phi(r, t)\right)\right) \quad (3.2.25)$$

Na qual P_p é a potência do laser de prova na amostra, ω_{1p} é o raio do feixe de prova na amostra, $\phi(r, t)$ é dada pela expressão (3.2.23). Substituindo (3.2.25) em (3.2.24), obtém-se:

$$E_p(r, z_1 + z_2, t) = G \int_0^\infty \exp[-(1+iV)g] \exp[-i\phi(r, t)] dg \quad (3.2.26)$$

Na expressão acima o parâmetro V e a variável de integração g são dados por (3.1.18) e (3.2.18). Substituindo a expressão para a fase dada por (3.2.23), assumindo $t_0 = 0$ tomando seu módulo ao quadrado, obtém-se a expressão para a intensidade do campo elétrico no fotodetector.

$$I = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} (C_r + (1 - C_r)e^{krt}) \text{Arc tan} \left[\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2](tc/2t) + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (3.2.27)$$

Por outro lado, a expressão para a intensidade do feixe de prova no fotodetector em função do tempo para o modelo PCR-LT é dada pela seguinte expressão:

$$I(t) = |G|^2 \left| \int_0^\infty \exp[-(1+iV)g] \exp[-i\phi(r, t)] dg \right|^2 \quad (3.2.28)$$

Na qual $\phi(r, t)$ é dada pela expressão (3.2.20). Uma vez que as integrais na expressão anterior devem ser resolvidas numericamente, o modelo PCR-LT não fornece uma expressão analítica para a intensidade do feixe de prova medido pelo fotodetector.

Nas expressões para a intensidade obtidas pelo modelo de Shen-Pedreira ou pelo modelo PCR-LT tem-se que:

$$\theta = -\frac{P_e L A_e}{k \lambda_p} \phi \left(\frac{dn}{dT} \right)_p \quad (3.2.29)$$

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{0e}} \right)^2 \quad (3.2.30)$$

$$V = \frac{z_1}{z_c} + \frac{z_e}{z_2} \left(1 + \left(\frac{z_1}{z_c} \right)^2 \right) \quad (3.2.31)$$

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D} \quad (3.2.32)$$

Nas quais P_e é a potência do feixe de excitação na amostra. L , A_e , k são a espessura, o coeficiente de absorção para o comprimento de onda do feixe de excitação e a condutividade térmica da amostra. ω_{1p} e ω_{0e} são os raios dos feixes de prova e excitação na posição onde se encontra a amostra. Os parâmetros z_1 , z_2 e z_c representam a distância entre as cinturas dos feixes de excitação e do feixe de prova, a distância entre a amostra e o fotodiodo que mede a intensidade do feixe de prova e a distância confocal do feixe de prova respectivamente. D é a difusividade térmica da amostra.

A rotina passo-a-passo para a obtenção da expressão para variação de temperatura na amostra, a fase, o campo elétrico de um feixe gaussiano, a integral de difração de Fresnel-Kirchhoff e a intensidade do feixe de prova estão descritas no apêndice deste trabalho.

4. Objetivos

4.1. Objetivo geral

- Demonstrar que a espectroscopia de lente térmica pode ser empregada para o estudo quantitativo de algumas reações fotoquímicas, ajustando os dados experimentais com o modelo teórico PCR-LT.

4.2. Objetivos específicos

- Investigar o comportamento da amostra de $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ com a técnica de LT, excitando a amostra no visível e no infravermelho.
- Estudar o comportamento fotoquímico do composto $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ em meio aquoso com diferentes concentrações de ácido clorídrico, ou seja, diferentes valores de pH.

5. Detalhes experimentais

5.1. Preparação de amostras

Os principais compostos ou reagentes utilizados para a preparação de amostras foram:

Ácido clorídrico (HCl) em grau de pureza analítico, fornecido pelo Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá.

Sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) com massa molar de 278,05 g/mol em grau de pureza analítico fornecido pelo Departamento de Química.

Reagente 2, 4, 6 – Tripiridil-s-triazina (TPTZ) com massa molar de 312,33 g/mol e com 98.0% de pureza, adquirido através da empresa Sigma-Aldrich.

Água ultrapura com resistividade de 18M $\Omega \cdot \text{cm}$ e concentração de carbono orgânico total menor que cinco partes por bilhão³, obtida pelo sistema Millipore, fornecida pela central de biologia molecular, estrutural e funcional da COMCAP – UEM (complexo de centrais de apoio à pesquisa da Universidade Estadual de Maringá.). Os procedimentos de preparo de amostras e limpezas de vidraria se utilizaram de água com este mesmo padrão de qualidade.

Utilizou-se, ainda, micropipetas nonocanal de volume variável, modelo Finnpiquette da empresa Thermo-Scientific, com as seguintes faixas de trabalho: 1-10 μl ($\pm 2,5\%$), 10-100 μl ($\pm 3,0\%$) e 100-1000 μl ($\pm 1,0\%$).

Após serem preparadas, as amostras foram acondicionadas em frascos de vidro âmbar com batoque e tampa, com um volume de 50 ml.

Para pesar amostras de sulfato de ferro heptahidratado e as amostras de TPTZ utilizou-se uma balança analítica modelo GH-202 da marca AND.

Para a obtenção das amostras foram preparadas as seguintes soluções:

Solução padrão de ferro II: dissolveu-se 20,8 gramas de sulfato de ferro heptahidratado em 25 ml de água ultrapura, acondicionando em um frasco de vidro âmbar com batoque e tampa.

³ Dados fornecidos pelo fabricante do sistema de purificação (Millipore – Milli-Q Corporation)

Solução padrão trabalho de ferro II: Diluiu-se 0,299 ml da solução padrão de ferro II em 50 ml de água ultrapura, obtendo uma solução com 1 grama de ferro II por litro de água (1 g/l). Esta solução foi acondicionada em um frasco de vidro âmbar com batoque e tampa.

Solução padrão de HCl: Diluiu-se 0,074 ml de HCl 37% em 25 ml de água ultrapura, obtendo-se uma solução cuja concentração de HCl foi de aproximadamente 35 mg/ml.

Solução padrão de TPTZ: Diluiu-se 30,5 mg de TPTZ em 2 ml da solução padrão de HCl. Após a diluição total do TPTZ, o volume desta mistura foi completado a 50 ml com água ultrapura, fornecendo uma solução cuja concentração obtida foi de 610 mg/l.

Para limpeza das vidrarias utilizou-se uma solução de HCl 1:1, água destilada e água ultrapura, secando em estufa com temperatura controlada de 100 °C.

As amostras utilizadas nas medidas de espectroscopia de lente térmica foram preparadas misturando-se em um balão volumétrico 10,0 µl da solução padrão de TPTZ, 2 ml da solução trabalho de ferro, completando o volume com água ultrapura para 10,0 ml. Em seguida foram colocados 2,0 ml desta mistura em uma cubeta. As medidas se constituíram de sucessivas adições de determinadas quantidades da solução padrão de HCl dentro da cubeta.

Segue na Tabela 1 as concentrações nominais dos compostos nas amostras utilizadas nas medidas de ELT.

Tabela 1 – Concentração dos componentes nas amostras de $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$

TPTZ	Fe (II)	HCl
µg/l	µg/l	µg/l(ppb)
6,0	200	1
5,0	190	168
4,0	185	260
3,0	180	347
2,0	175	430
1,5	170	509

5.2. Configuração do espectrômetro de lente térmica

A Figura 7 representa esquematicamente o espectrômetro de lente térmica utilizado neste trabalho.

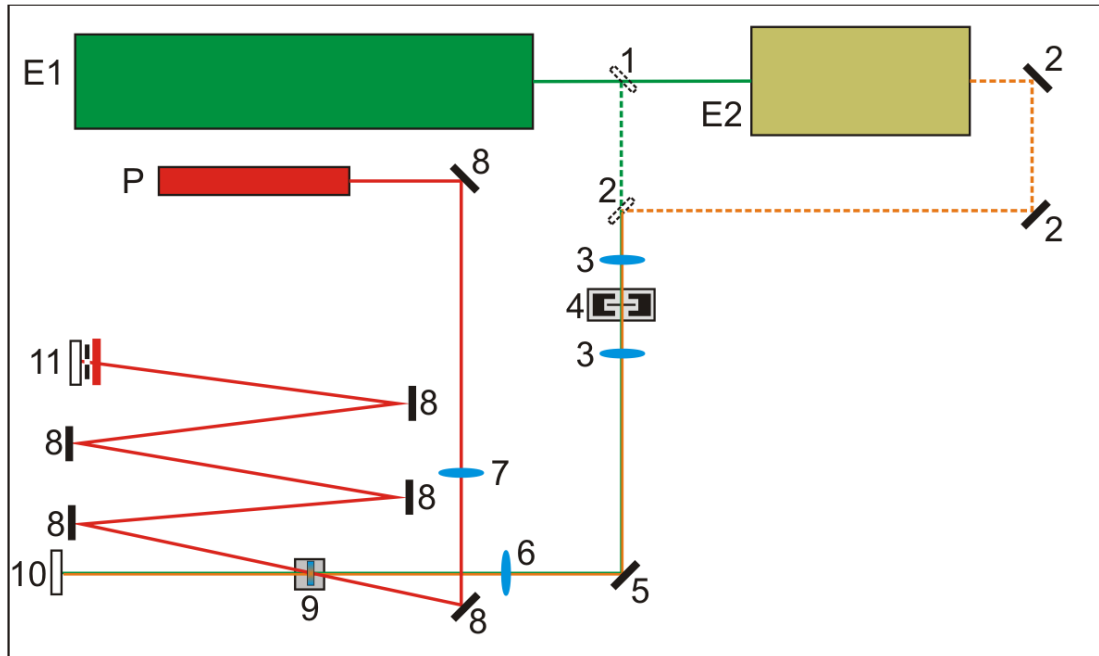


Figura 7 – Representação gráfica do espectrômetro de lente térmica utilizada neste trabalho. A linha tracejada em cor alaranjada representa a montagem do ELT quando o laser de Ti:safira era usado como laser de excitação.

Na Figura 4, E1 representa um laser de íon argônio (modelo INNOVA 90C da Coherent) utilizado como laser de excitação em 514,5 nm. Este laser também foi utilizado como laser de bombeio no modo multilinhas para um laser de Ti:safira (modelo 3900S da Spectra-Physics) (E2), o qual foi utilizado como laser de excitação com comprimento de onda em 875,0 nm. Como laser de prova (P) foi utilizado um laser de He-Ne com comprimento de onda de 632,8 nm (Melles Griot modelo 25-LHR-151-249) com potência nominal de 15 mW e potência utilizada de 0,5 mW. Foram utilizados também espelhos dielétricos (1 e 5) altamente refletivos para as faixas de emissão do laser de argônio e espelhos dielétricos refletivos para o infravermelho próximo (2 e 5). Para interromper o feixe de excitação foi utilizado um obturador tipo íris (4) da marca Melles Griot. A fim de focalizar o feixe na posição em que o feixe de excitação era interrompido, utilizou-se duas lentes de quartzo (3) com distância focal de 10 cm. Para medida das intensidades dos feixes de prova e de excitação, foram usados fotodiodos (10) (11) (Thorlabs modelos: DET 100A e DET 10A), este último com pinhole e filtro interferométrico para 623,8 nm.

Para focalizar os feixes de excitação e de prova foi usada uma lente de quartzo com distância focal de 35,0 cm (6) e uma lente de BK7 (7) com distância focal de 20,0 cm respectivamente. Ainda foram utilizados espelhos de superfície metálica (8) para propagar o feixe de prova. Como dispositivo de aquisição de dados utilizou-se um osciloscópio (Tektronix modelo TDS 1001B). Os dados foram capturados deste osciloscópio por um software especialmente desenvolvido para a ELT no GEFF/UEM.

Um dos problemas encontrados nos experimentos de espectroscopia de lente térmica em líquidos reside na necessidade de utilizar cubetas para acondicionar a amostra, de modo que a mesma não pode absorver energia dos feixes de laser utilizados. Esta dificuldade é contornada utilizando cubetas de quartzo. Surge então um segundo problema a ser resolvido: cubetas de quartzo utilizadas em ELT possuem um alto grau de paralelismo, podendo promover padrões de interferência, induzindo mudanças na intensidade do sinal de lente térmica durante o experimento. Para evitar esse efeito, uma cubeta foi confeccionada com menor grau de paralelismo e um suporte mais rígido, para que a mesma pudesse ser fixada na mesa óptica, diminuindo ruídos advindos de vibrações e mantendo o alinhamento constante mesmo quando a amostra era trocada.

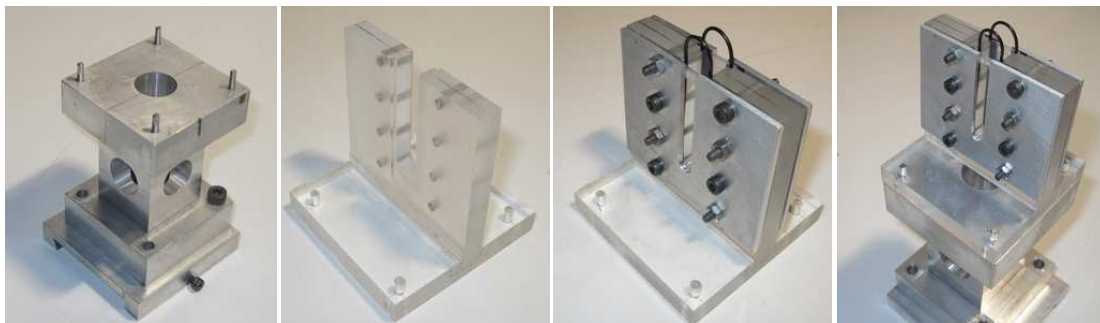


Figura 8 – Fotografia da cubeta e suportes confeccionados para medida de lente térmica. Dimensões úteis da cubeta foram de (16,5 x 7,5 x 7,6) mm.

A cubeta mostrada na Figura 8 é constituída por um corpo de acrílico e faces de quartzo, dois anéis de vedação (O-rings) de um milímetro de espessura utilizados para vedar a mesma. O motivo pelo qual esta cubeta foi construída de acrílico se deve ao fato de que a amostra em estudo poderia reagir quimicamente com metais.

Além de diminuir os efeitos de interferência no fotodetector, esta cubeta foi essencial para manter o alinhamento do sistema após a troca de amostras. O alinhamento do sistema após inserção de uma amostra no ELT requer um intervalo considerável de

tempo, durante o qual o laser de excitação permanece incidindo na amostra. Para o estudo de materiais fotossensíveis, este intervalo de tempo deve ser minimizado.

As medidas em ELT foram realizadas em duas etapas. Na primeira utilizou-se como feixe de excitação um laser de íon argônio com comprimento de onda em 514,5 nm. Na segunda outra onde foi utilizado um laser de cristal de titânio-safira com comprimento de onda sintonizado em 875 nm.

Um dos passos mais importantes que precedem a medida em lente térmica é a obtenção dos parâmetros geométricos da ELT. Esses parâmetros são necessários para a comparação entre o modelo teórico adotado e os dados experimentais. Na Figura 9 tem-se uma representação dos principais parâmetros a se determinar. A linha vermelha representa a propagação do feixe de prova ao passar pela lente localizada em L_p , e a linha em verde representa a propagação do feixe de excitação ao passar pela lente localizada em L_e .

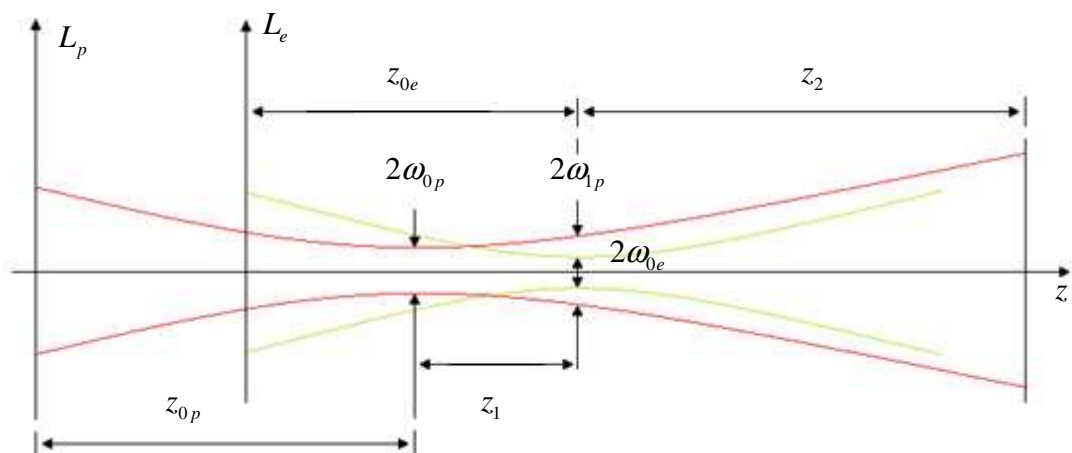


Figura 9 – Representação gráfica da propagação e das posições das cinturas e dos raios dos feixes de prova e excitação e alguns parâmetros geométricos para o ELT.

Ainda na Figura 9, z_{0e} é a distância entre a posição da lente do feixe de excitação e a posição da cintura deste feixe, z_{0p} é a distância entre a lente do feixe de prova e posição de sua cintura, z_1 é a distância entre as posições das cinturas dos feixes de excitação e prova, z_2 é a distância entre a posição da amostra e o fotodiodo que medirá a intensidade do feixe de prova, ω_{0p} é o raio do feixe de prova em sua cintura ⁴, ω_{0e} é o raio do feixe

⁴ Neste caso, assumiu-se que a expressão "cintura do feixe", representa a região em que o feixe possui a menor área da seção transversal.

de excitação em sua cintura, ω_{1p} é o raio do feixe de prova na posição da cintura do feixe de excitação, ou seja, na posição onde está a amostra.

Para obter os valores para os raios dos feixes, utilizou-se um analisador de feixe (Thorlabs modelo 109 VIS). Este equipamento fornece a medida dos diâmetros nos eixos horizontal e vertical e a razão entre estes valores, chamado elipticidade do feixe. A determinação do raio do feixe em função da posição em seu eixo de propagação, definida como eixo z, é realizada posicionando a face que contém a abertura para medida do diâmetro do feixe do analisador de perfil perpendicularmente ao eixo z. Feito isto, é medido o raio/diâmetro do feixe e a posição em que a face se encontra em relação à lente que focaliza o feixe em estudo. Ajustando o conjunto de dados obtidos (raio em função da posição) com auxílio da equação (3.2.33), que descreve o raio de um feixe gaussiano em função da posição, pode-se obter o valor do raio da cintura do feixe e sua respectiva posição.

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{m_{00} \left[1 + \left(\frac{(z - z_0)\lambda}{\pi\omega_0^2} \right)^2 \right]} \quad (3.2.33)$$

Na equação acima, m_{00} é um fator que quanto mais próximo da unidade, mais gaussiana é a distribuição de energia do feixe de laser, z_0 e ω_0 são respectivamente a posição da cintura e o raio do feixe na cintura, λ é o comprimento de onda do feixe.

Os principais parâmetros do ELT usados neste trabalho, assim como os valores de m e V, calculados por meio das equações (3.2.30) e (3.2.31), foram:

Parâmetros	514,5 nm	875 nm
ω_{0e}	(80±1)µm	(151±1) µm
z_{0e}	(39,1±0,1) cm	(54,4±0,1) cm
ω_{0p}	(83±1) µm	(83±1) µm
z_{0p}	(22,4±0,1) cm	(22,4±0,1) cm
z_{cp}	(3,2±0,1) cm	(3,2±0,1) cm
ω_{1p}	(534±1) µm	(906±1) µm
z_1	(22,2±0,1) cm	(30,6±0,1) cm
z_2	(400±1) cm	(400±1) cm
m	45±1	36±1
v	6,7±0,2	11,9±0,3

6. Resultados

6.1. Medidas de espectrofotometria

O espectro de absorção do composto $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ foi obtido por um espectrofotômetro (PG Instruments T90+), entre 190 e 900 nm (Figura 10). Nesta medida o coeficiente de absorção é determinado por comparação entre a solução em estudo e uma amostra base, neste caso, água ultra pura. Ambas acondicionadas em cubetas de quartzo com 10 mm de espessura. É importante lembrar que a concentração do composto $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ na amostra utilizada para a realização desta medida (espectrofotometria) foi muito maior que a concentração deste mesmo composto nas amostras utilizadas para medidas de LT.

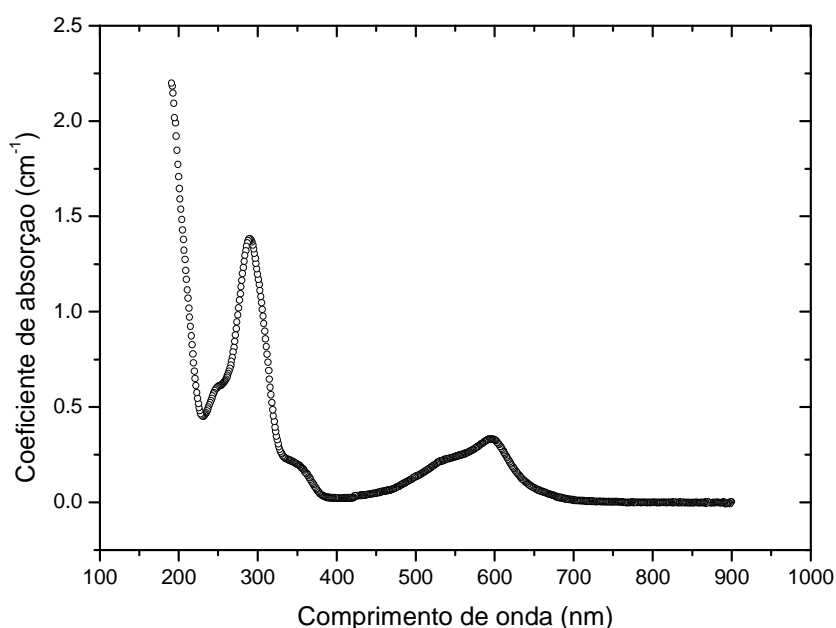


Figura 10 – Gráfico do coeficiente de absorção em função do comprimento de onda para o composto $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ em meio aquoso. Concentração de $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ muito maior do que as concentrações presentes nas amostras utilizadas para medidas de LT.

A análise do espectro de absorção mostra dois principais picos característicos em torno de 596 nm e em 290 nm. Estes picos de absorção são reportados na literatura como sendo referentes a o composto $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ [6].

6.2. Medidas de espectroscopia de lente térmica

As medidas de lente térmica foram realizadas excitando em dois comprimentos de onda diferentes (514,5 nm e 875 nm). A Figura 8 mostra os transientes de LT para ambas excitações. Excitando em 514,5 nm - na região do espectro que o composto $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ apresenta uma banda de absorção, o transiente apresenta um comportamento com o tempo bastante diferente que quando excitando em 875 nm - região do espectro onde apenas moléculas de água absorvem a luz.

A Figura 08 claramente mostra o efeito da reação fotoquímica sobre o transiente de LT com excitação em 514,5 nm em uma amostra com 260 ppb de HCl . Quando exposta a radiação contínua (cw). A partir de 0,25s o transiente de LT muda de forma, diferenciando-se de uma transiente típico de lente térmica que apresenta apenas efeito térmico. Este comportamento pode ser devido a redução na absorção das espécies que interagem com o laser de excitação na amostra. Desse modo, o efeito fotoquímico (PCR) suprime a LT gerada, reduzindo a intensidade do feixe de prova no detector.

Na Figura 8, os pontos representam os dados experimentais e a curva sólida representa o ajuste do transiente em 875 nm, utilizando a equação (3.1.19). Os parâmetros θ e t_c obtidos pelo ajuste foram de $(0,12 \pm 0,05)$ e $(40,7 \pm 0,9)$ ms, respectivamente. Utilizando este valor de t_c e usando a equação $D = \frac{\omega_{0e}^2}{4t_c}$, obteve-se uma difusividade térmica para a amostra em estudo de $D = (1,40 \pm 0,03) \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Esse valor apresenta excelente concordância com o valor obtido na literatura, $1,44 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [14].

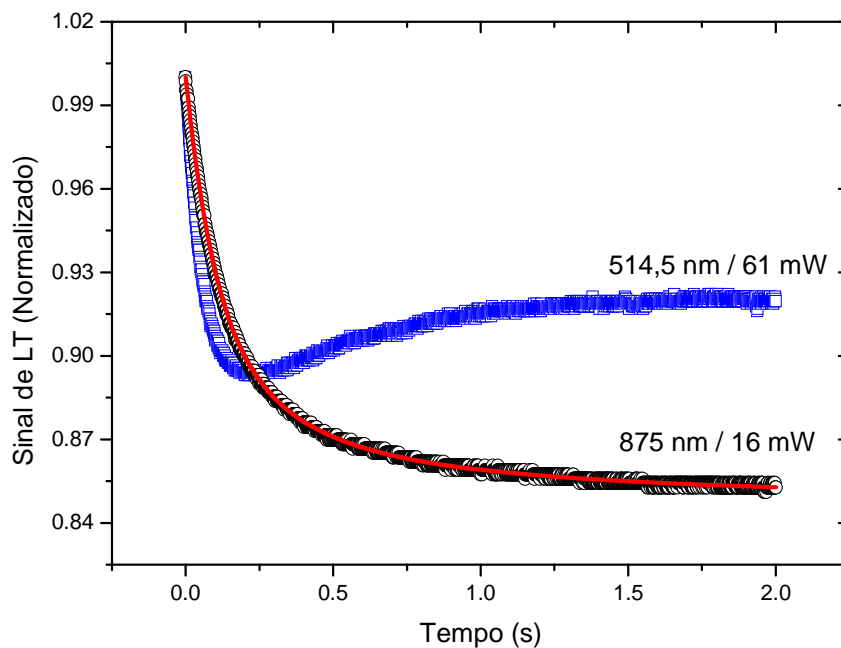


Figura 11 – Transientes típicos de lente térmica para mesma amostra ($[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ com 260 ppb de HCl), excitando em 514,5 nm (azul) e 875 (preto). Linha em vermelho representa o ajuste dos dados com a equação (3.1.19).

Usando a equação (3.1.21), o valor do raio do feixe de excitação na amostra de $(80 \pm 1) \mu\text{m}$ com comprimento de onda em 514,5 nm e o valor para a difusividade térmica obtido pelas medidas com laser de excitação com comprimento de onda de 875 nm, obtêm-se o valor para t_c de $(11,4 \pm 0,4) \text{ ms}$. Uma vez que medidas de ELT em 875 nm, para todas as amostras revelaram um mesmo valor para a difusividade térmica (valores muito próximos ao relatado no parágrafo anterior), utilizou-se então o valor de t_c de $(11,4 \pm 0,4) \text{ ms}$ como parâmetro fixo nos ajustes dos dados experimentais quando se utilizou o laser de excitação com comprimento de onda de 514,5 nm.

Seguindo o método proposto por Astrath e colaboradores [21], foram obtidos transientes para os intervalos de tempos com o laser de excitação incidindo (laser-On) e não incidindo (laser-Off) na amostra. Este método pode fornecer informações sobre os processos que ocorrem durante um experimento de lente térmica. A análise do comportamento do transiente de lente térmica com laser-Off pode demonstrar a presença

de efeitos adicionais ao térmico, como, por exemplo, efeito fotoquímico (PCR) e efeito Soret⁵.

O efeito do laser-On/Off nos transientes de LT pode ser demonstrado na Figura 12, Ref. [21]. Neste trabalho, Ref. [21], os efeitos Soret e PCR em soluções aquosas e micelares foram investigados com a técnica de LT. Nas Figs. 9 (a) e (b) o comportamento do laser-off para as amostras que apresentam efeito Soret são bastante diferentes da tendência apresentada por amostras com apenas o PCR. Quando o laser é desligado, o sinal retorna suavemente para o valor inicial ($I(0)$) quando o efeito dominante é o PCR (linha pontilhada). Por outro lado, quando o efeito Soret domina, o sinal apresenta uma variação maior antes de atingir o valor inicial (linhas tracejada). Entretanto, ambos os efeitos podem contribuir para o comportamento do transiente com laser-off, como mostrado na Fig. (b) (linha contínua).

A Figura 10, mostra um transiente de LT com laser-On/Off em 514,5 nm para a amostra em estudo. O comportamento do laser off é característico do observado em amostras com PCR, como mostrado na Fig. 9 (a). Além disso, ficará demonstrado que o ajuste teórico (mostrado na discussão dos resultados) considerando apenas PCR representa satisfatoriamente os dados experimentais. É importante salientar que todas as amostras que apresentaram PCR mostram transientes on/off similares ao apresentado na Fig. 10. Assim, podemos concluir que o efeito observado é uma reação fotoquímica do composto $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$.

⁵ O efeito de termodifusão ou efeito Soret é o fenômeno que ocorre quando a presença de um gradiente de temperatura induz um gradiente de concentração em uma amostra em meio aquoso, com no mínimo duas espécies diferentes. Os primeiros estudos foram feitos por C. Ludwig em 1856 e posteriormente por Charles Soret. A primeira teoria que explicava o efeito surgiu em 1887 com Van't Hoff [22]. Um aspecto interessante do efeito Soret é o fato de que o gradiente de temperatura pode gerar tanto um gradiente de concentração positivo quanto negativo.

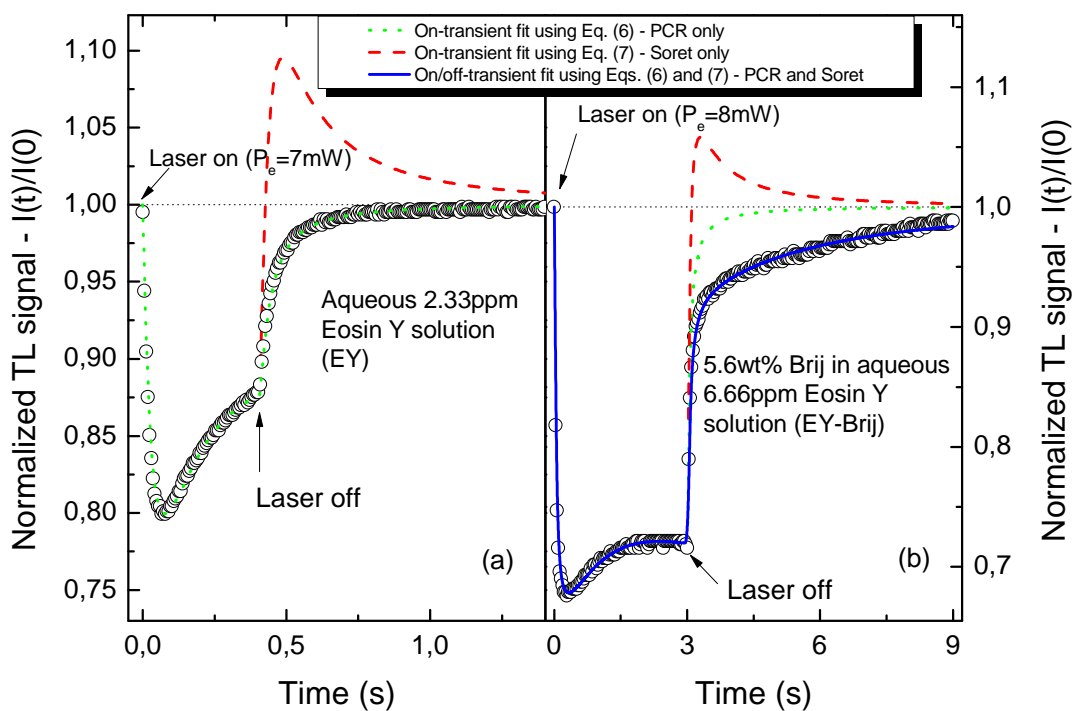


Figura 12 – Transientes de lente térmica evidenciando os efeitos que podem estar presentes durante a formação da lente térmica e que podem ser determinados após interromper a incidência do laser de excitação na amostra. Gráfico obtido na referência [21].

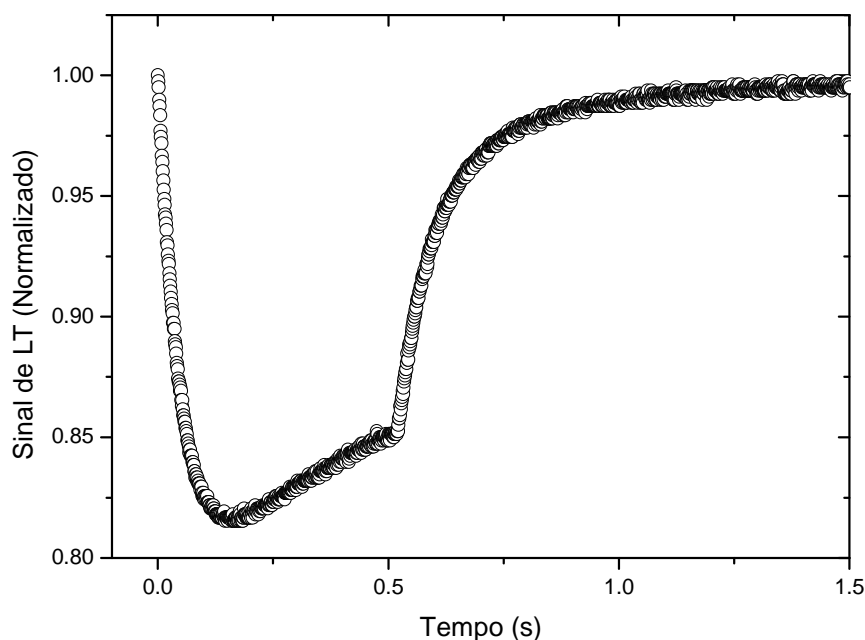


Figura 13 – Gráfico do sinal de lente térmica para uma amostra de $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$.

Com o intuito de verificar a dependência da possível reação fotoquímica da amostra em relação à quantidade de HCl do meio foram realizados experimentos com a

técnica de lente térmica, variando-se a quantidade de HCl nas amostras e com o comprimento de onda laser de excitação em 514,5 nm.

As figuras 11, 12 e 13 apresentam transientes de lente térmica em relação para diferentes quantidades de HCl adicionado, conforme mostrado na Tabela 1 da seção 5.1.

Comparando estas figuras pode-se observar que, com o aumento da concentração de HCl, a forma do transiente varia de um transiente de um convencional como visto na

Figura 14a, até um transiente que claramente apresenta efeito fotoquímico, como pode ser visto na Figura 16b. Pode-se observar ainda que após a interrupção da incidência do feixe de excitação na amostra (aproximadamente após 500 ms), o formato do transiente é similar ao mostrado na Figura 12a.

Para cada amostra foram realizadas medidas em três potências diferentes para o feixe de excitação e adquiridos três transientes de lente térmica para cada potência. Os transientes obtidos foram ajustados com a equação (3.2.28), que contempla a presença de reação fotoquímica, podendo, então, observar a variação dos parâmetros deste modelo (θ , k_T e C_r) em relação à adição de HCl.

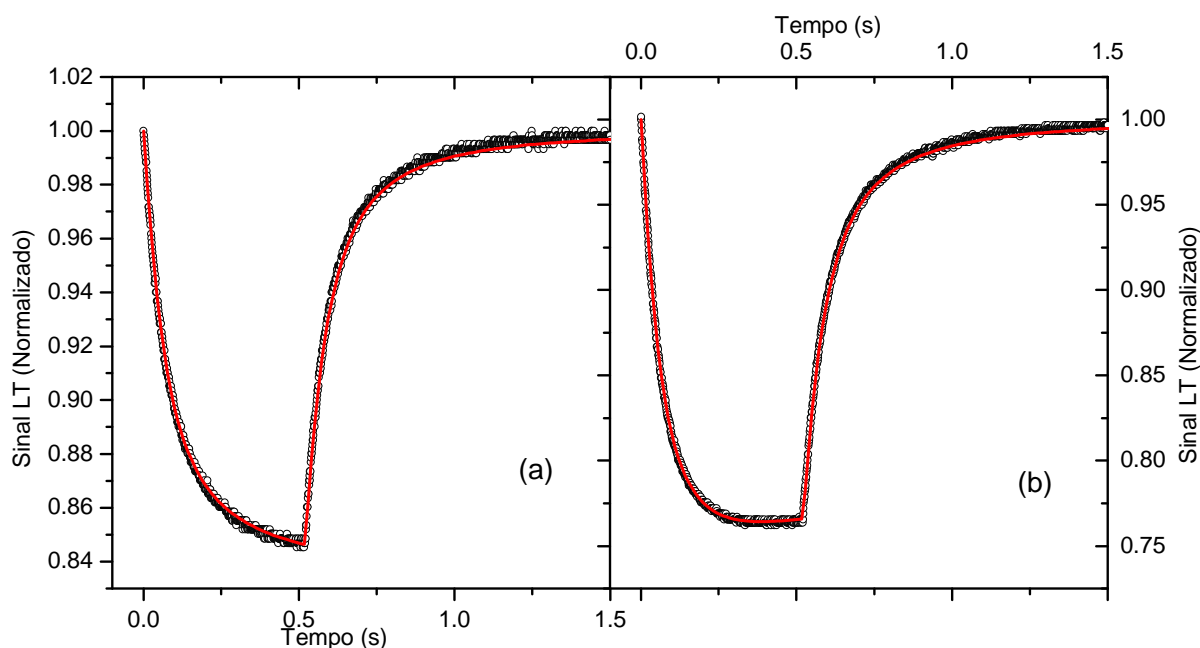


Figura 14 – Gráfico para o transiente de lente térmica normalizado. (a) Amostra de $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ com 1 ppb de HCl e potência do laser de excitação na amostra de 13,3 mW. (b) Amostra de $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ com 168 ppb de HCl e potência do laser de excitação na amostra de 43,3 mW.

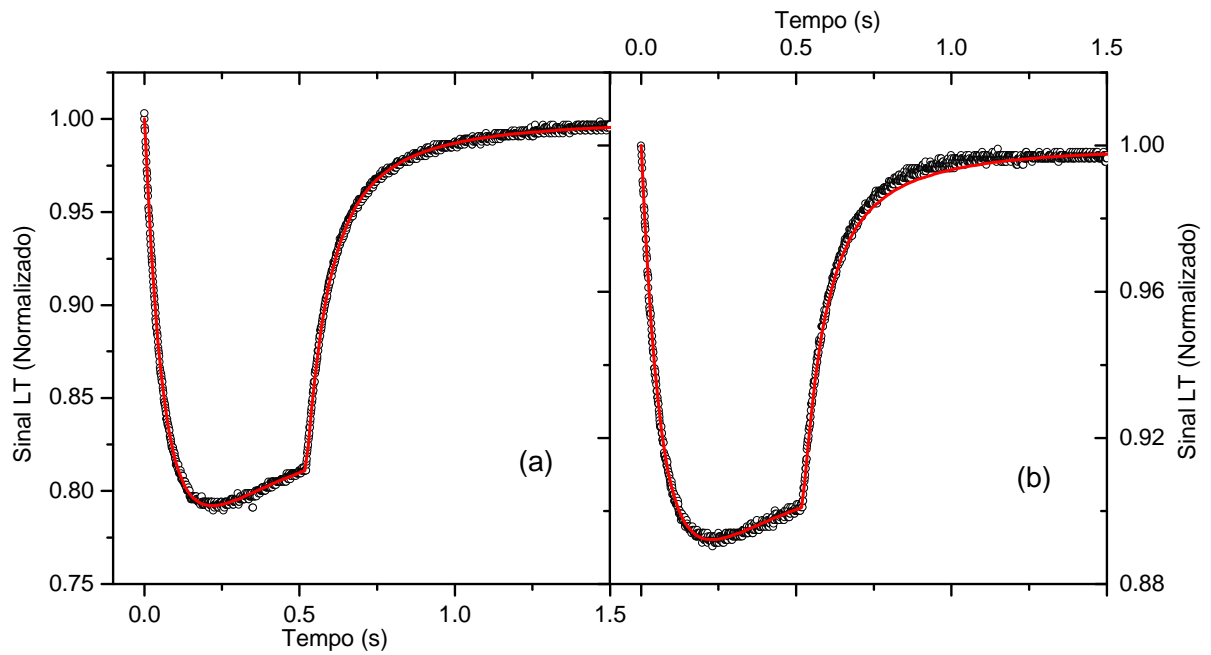


Figura 15 – Gráfico para o transiente de lente térmica normalizado. (a) Amostra de $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ com 260 ppb de HCl e potência do laser de excitação na amostra de 26,3 mW. (b) Amostra de $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ com 347 ppb de HCl e potência do laser de excitação na amostra de 61,0 mW.

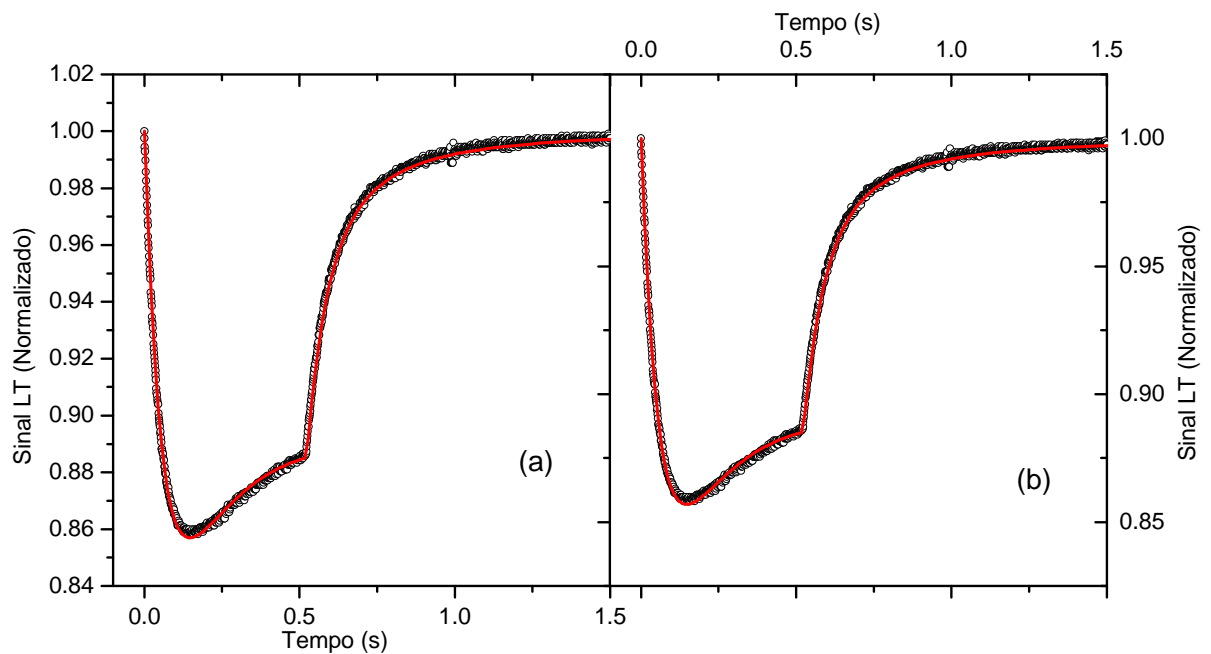


Figura 16 – Gráfico para o transiente de lente térmica normalizado. (a) Amostra de $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ com 430 ppb de HCl e potência do laser de excitação na amostra de 170,4 mW. (b) Amostra de $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ com 509 ppb de HCl e potência do laser de excitação na amostra de 324,6 mW.

Para cada amostra com mesma concentração de HCl foram realizadas três medidas variando-se a potência do laser de excitação, desse modo foi confeccionado um gráfico do parâmetro θ em função desta potência, revelando uma dependência linear entre os mesmos. O coeficiente angular da reta que melhor se ajustou a esta relação é mostrado no gráfico da Figura 17 (círculos), em função da concentração de HCl na amostra.

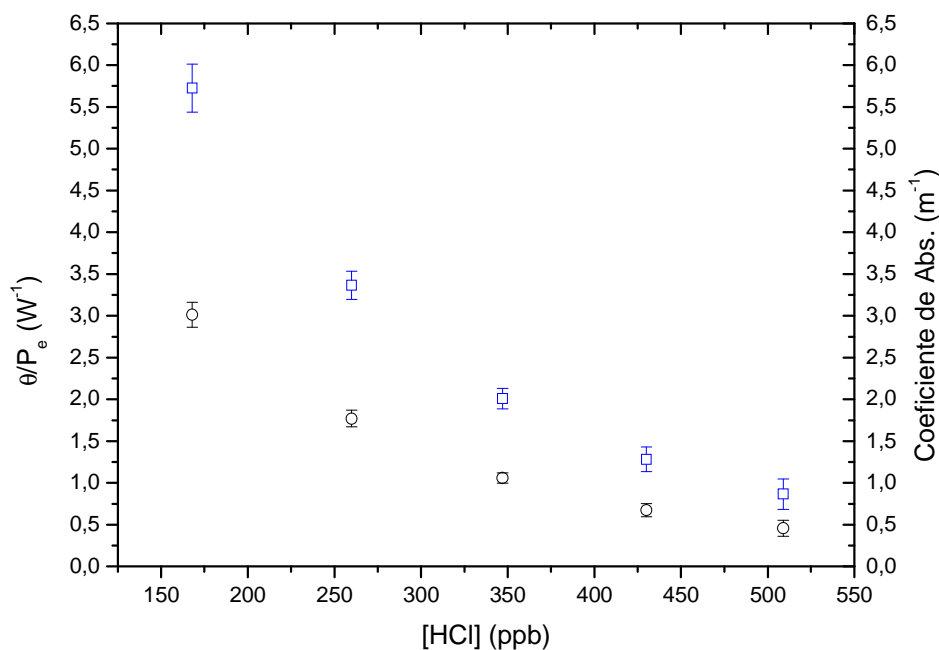


Figura 17 – Gráfico da razão do parâmetro θ pela respectiva potência do laser de excitação na amostra em função da concentração de HCl ([HCl]) e coeficiente de absorção para 514,5 nm.

Lembrando que o parâmetro θ é dado pela equação (3.2.16), assumindo $\varphi = 1$ ⁶, pode-se supor que a adição de HCl diminui do coeficiente de absorção da amostra em estudo, uma vez que segundo a diminuição do pH pode ocasionar uma dissociação de uma das moléculas de TPTZ que se ligam ao íon Fe(II) [11].

Os valores para o coeficiente de absorção mostrados na Figura 17 (quadrados) foram obtidos isolando coeficiente de absorção na equação (3.2.29). Conforme a equação abaixo:

⁶ Uma vez que nenhuma luminescência visível foi observada e também devido ao fato de que a literatura sobre o composto em estudo não relata a presença de luminescência quando incidi-se radiação visível com o comprimento de onda em 514,5 nm [11].

$$A_e = \frac{\theta}{P_e} \frac{k \lambda_p}{L} \left(\frac{dn}{dT} \right)_p^{-1}$$

Os valores para a difusividade térmica das amostras obtidas nas medidas de lente térmica utilizando o laser de excitação com o comprimento de onda em 875 nm, mostram que os valores das propriedades térmicas como condutividade térmica (k) e dn/dT podem ser aproximadas aos valores para a água pura. Neste caso então, utilizou-se para determinar o coeficiente de absorção mostrado na Figura 17 os valores de: $k = 0,605$ W/mK e $dn/dT = -0,95 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

O parâmetro k_T está ligado diretamente à constante de reação e à constante de difusão de massa, uma vez que a constante de difusão não varia com a adição de HCl no meio, pois a quantidade é muito pequena, a variação da constante k_T deve estar ligada à variação da constante de reação com a adição de HCl.

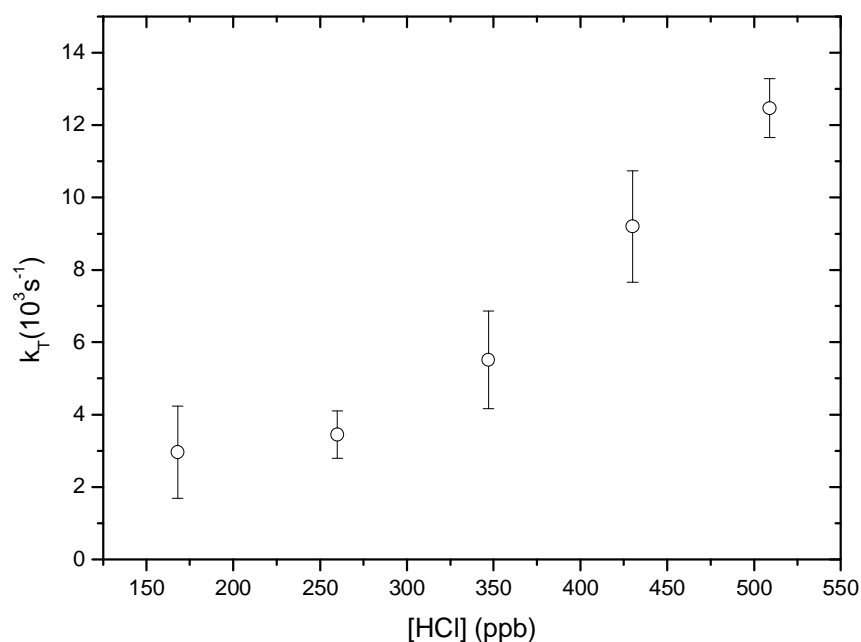


Figura 18 – Gráfico do parâmetro k_T em função da concentração de HCl.

Em outras palavras, o aumento de k_T na Figura 18 sugere que um aumento na ocorrência de uma reação fotoquímica. Por analogia com a teoria de energia de ativação

de Svante August Arrhenius (1859-1927), pode-se relacionar esta energia com a concentração de HCl.

Segundo a teoria da energia de ativação, a relação entre a taxa de reação e a energia necessária para que esta reação ocorra é dada pela seguinte expressão:

$$K = K_0 e^{-E_a/RT} \quad (6.2.1)$$

Na qual E_a é a energia necessária para que a reação química ocorra, k_0 é a taxa de reação no limite da temperatura tendendo a zero e R é a constante de Boltzmann. Fazendo uma analogia com essa teoria, pode-se escrever a seguinte equação.

$$k_T = k_{0T} e^{-b/[HCl]RT} \quad (6.2.2)$$

Em que, neste caso:

$$\frac{b}{[HCl]} = E_a$$

E_a é a energia de ativação e k_{0T} é a constante de reação tal que a quantidade de HCl seria suficiente para quebrar a barreira de potencial que impede a reação de ocorrer espontaneamente e b é uma constante e proporcionalidade. Considerando os valores obtidos para o parâmetro k_T em função do inverso da concentração de HCl, pode-se obter a curva apresentada na Figura 19, na qual a linha sólida representa o ajuste dos valores de k_T , utilizando a equação (6.2.2). O valor determinado para a constante k_{0T} pelo ajuste foi de $(13 \pm 3) 10^1 \text{ s}^{-1}$. Assim pode-se calcular o valor para a constante de proporcionalidade b, obtendo-se o comportamento da energia de ativação em função da concentração de HCl, conforme mostrado na Figura 20.

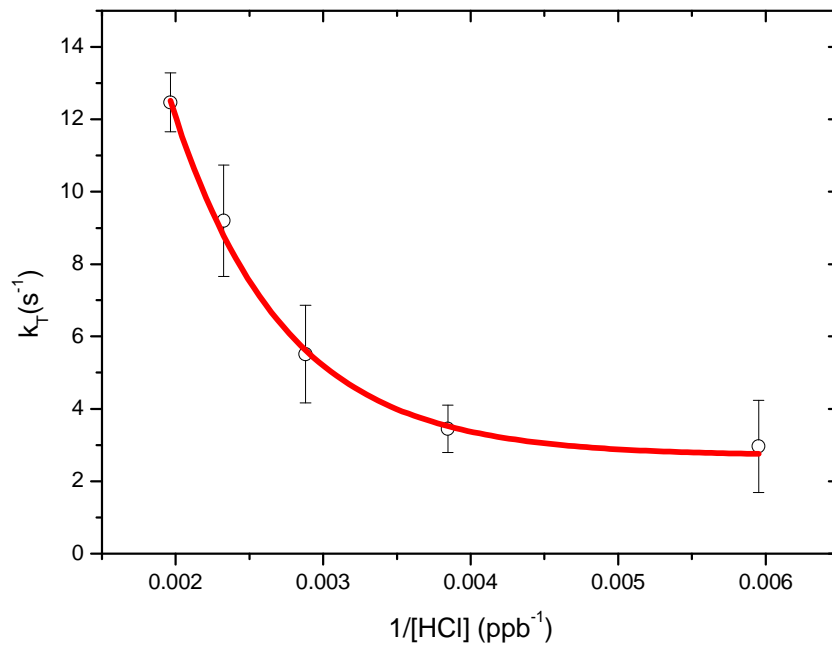


Figura 19 – Gráfico dos valores obtidos para o parâmetro k_T em função do inverso do valor da concentração de HCl com respectiva barra de erro.

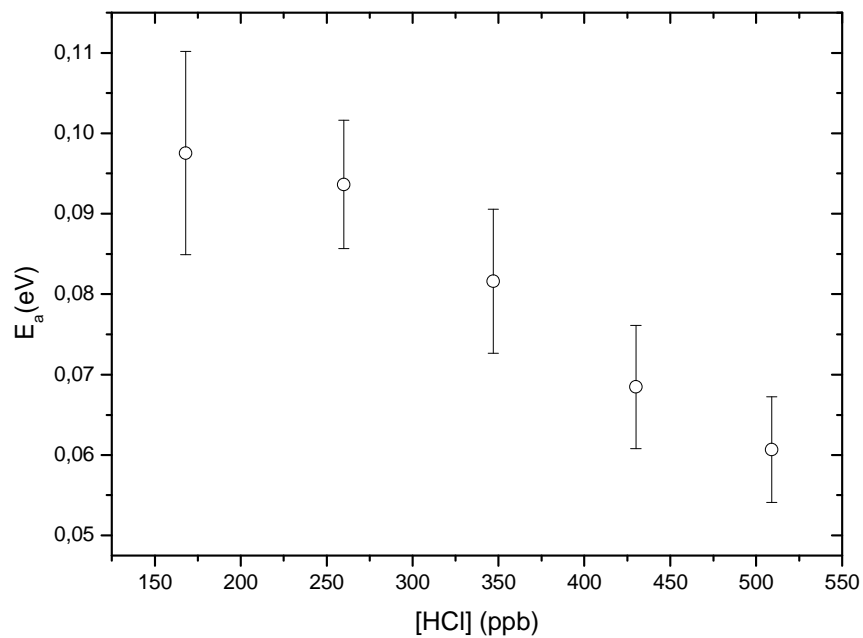


Figura 20 – Gráfico da energia de ativação em função da concentração de HCl nas amostras.

Conforme mostrado na Figura 20, a diminuição na energia de ativação faz com que a reação fotoquímica seja favorecida. Pode-se então supor que a reação fotoquímica induzida pelo laser de excitação nas amostras do composto $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ em meio aquoso apresenta uma dependência com a adição de HCl, ou seja, o pH do meio em que este composto se encontra influencia a reação fotoquímica.

Essa suposição é reforçada quando se observa os valores obtidos para o parâmetro C_r (uma vez que o mesmo indica a razão entre a concentração de produtos e reagentes envolvidos na reação fotoquímica após o transiente de lente térmica atingir o estado estacionário) em função da quantidade de HCl, conforme observado na Figura 21.

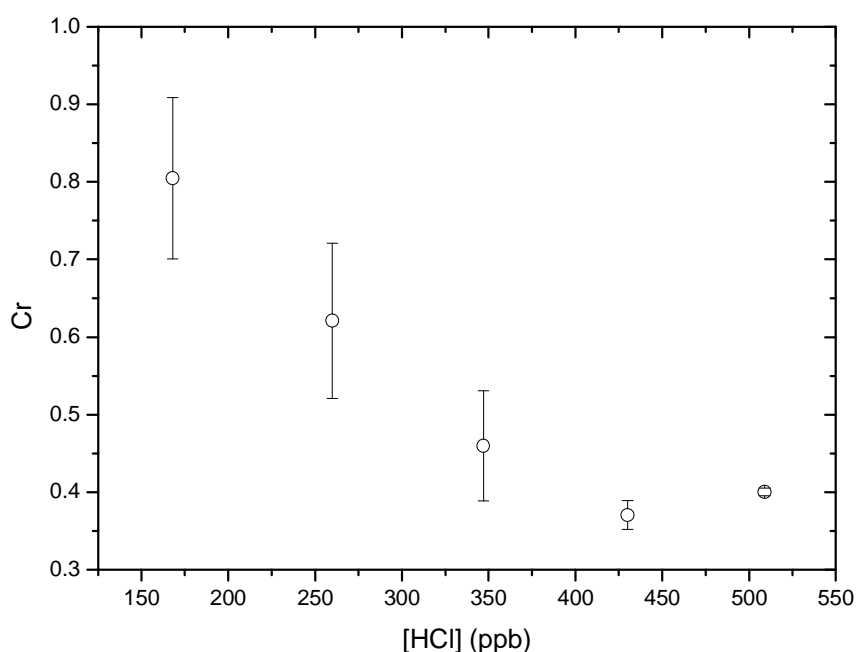


Figura 21 – Gráfico do parâmetro C_r em função da concentração de HCl.

Uma possível explicação para esta dependência é supor, baseado nas informações obtidas na referência [11], de que a protonação (ligação de íons H^+) das moléculas de TPTZ que se ligam ao íon Fe^{2+} favorecem uma transferência eletrônica do metal para o ligante, ou do metal para o meio.

Considerando que a protonação altere a distribuição eletrônica do composto e que o íon Fe^{2+} é facilmente oxidado, pode-se supor uma possível reação de transferência de carga do metal para o ligante, conhecida como MLCT, que é também encontrada em compostos de coordenação utilizados como fotossensibilizadores [1][2].

7. Conclusão

Neste trabalho foi possível mostrar que a técnica pode ser aplicada ao estudo de fotorreações. Neste caso, detectar a fotossensibilidade do composto $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{+2}$ em relação ao comprimento de onda do feixe de excitação. Uma vez que a sensibilidade fotoquímica de um composto depende do comprimento de onda da radiação ao qual o mesmo é submetido, medidas com dois diferentes comprimentos de onda, em 875 nm e depois em 514,4 nm, para o feixe de excitação, reforçam a tese de que o efeito observado durante as medidas pode ser de origem fotoquímica.

Outro fator que reforça a suposição de que o composto em estudo apresenta reação fotoquímica é de que o modelo teórico utilizado neste trabalho para ajuste dos dados experimentais, que considera o surgimento de reações fotoquímicas, permitiu que uma análise do formato do transiente de lente térmica após a interrupção da incidência do feixe de excitação na amostra mostrasse que apenas efeitos de natureza térmica estivessem presentes durante este período, indicando que o efeito observado durante a incidência do feixe de excitação na amostra era de origem térmica e fotoquímica.

Além disso, a técnica de lente térmica, através da análise dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais com o referido modelo teórico, para o laser de excitação com comprimento de onda em 514,5 nm e variando-se a concentração de ácido clorídrico na amostra, mostrou que a o rendimento na reação fotoquímica do composto era aumentada. Desse modo, pode se concluir que a adição de ácido clorídrico diminuiu a energia necessária para que a reação química ocorra, ou seja, a reação fotoquímica apresenta uma dependência com o pH do meio em que o composto se encontra.

Devido ao tipo e estrutura química do composto estudado, uma possível explicação para o aumento no rendimento da reação fotoquímica com o aumento na concentração de HCl é de que a protonação das moléculas de TPTZ, ou seja, a ligação entre íons H^+ e as moléculas de TPTZ, causariam um deslocamento da nuvem eletrônica para fora da região em que o íon centrado (Fe^{+2}) se encontra. Desse modo, uma transferência de carga poderia surgir entre o íon centrado e a molécula/átomo ligante, devido à incidência do laser de excitação, assim como uma transferência de carga entre o íon centrado e os íons de H^+ presentes no meio. Sendo a transferência de carga entre o Fe^{+2} e o ligante, conhecida como transição MLCT, comum em compostos de coordenação cujo íon centrado é facilmente oxidado, e o ligante, facilmente reduzido.

8. Apêndices

8.1. Feixes gaussianos

O objetivo deste apêndice é apresentar os principais passos para a obtenção de uma expressão para o feixe gaussiano e sua intensidade. Para isso considere um meio não condutor, a equação de propagação e onda é dada por:

$$\nabla^2 \vec{E}(r,t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}(r,t) = 0 \quad (8.1.1)$$

Na qual c é a velocidade de propagação da onda. Neste caso, a velocidade da luz. Considere que o campo elétrico possa ser escrito como $\vec{E}(r,t) = E(r)E(t)\hat{r}$. Tomando apenas a componente escalar deste campo e substituindo na expressão anterior.

$$E(t)\nabla^2 E(r) + \frac{1}{c^2} E(r) \frac{d^2}{dt^2} E(t) = 0 \quad (8.1.2)$$

$$\frac{1}{E(r)} \nabla^2 E(r) = -\frac{1}{c^2 E(t)} \frac{d^2}{dt^2} E(t) \quad (8.1.3)$$

A equação anterior pode ser separada em duas:

$$\begin{aligned} \nabla^2 E(r) &= -k^2 E(r) \\ \frac{d}{dt} E(t) &= k^2 E(t) \end{aligned} \quad (8.1.4)$$

Para a primeira das duas equações acima pode-se escrever:

$$(\nabla^2 + k^2)E(r) = 0 \quad (8.1.5)$$

Que é conhecida como equação de Helmholtz. Sua solução mais conhecida é a onda plana e a onda esférica, mas aqui apresentar-se-á a solução tipo onda parabólica.

$$E(r) = \beta A(r) e^{-ikz} \quad (8.1.6)$$

Na qual β é uma constante de normalização e $A(r)$ varia lentamente com z . Desse modo, a expressão anterior conduzirá a onda paraboloidal no regime de Fresnel. Substituindo então esta expressão na equação (8.1.5), obtém-se:

$$\nabla_r^2 A(r) - 2ik \frac{\partial}{\partial z} A(r) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} A(r) = 0 \quad (8.1.7)$$

Na qual ∇_r^2 é a componente transversal do laplaciano. Supondo então que $A(r)$ varie muito lentamente com z em uma distância da ordem de comprimento de onda, pode-se assumir que:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} A(r) \ll \frac{\partial}{\partial z} A(r) \quad (8.1.8)$$

Desse modo a equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\nabla_r^2 A(r) - 2ik \frac{\partial}{\partial z} A(r) = 0 \quad (8.1.9)$$

Que em coordenadas cilíndricas fica da seguinte forma:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) A(r) - 2i \frac{\partial}{\partial z} A(r) = 0 \quad (8.1.10)$$

Sabe-se que o módulo ao quadrado da expressão que representará o campo elétrico deve representar uma gaussiana. Para isso, assumir-se-á que a solução da equação acima é dada por:

$$A(r) = \exp[-iP(z)] \exp \left[-i \frac{k}{2} \frac{r^2}{q(z)} \right] \quad (8.1.11)$$

Na qual $q(z)$ e $P(z)$ são determinadas por substituição de (8.1.11) em (8.1.10). Assim obtém-se:

$$q(z) = z + z_0 \quad (8.1.12)$$

$$P(z) = -\frac{i}{z + z_0} \quad (8.1.13)$$

A princípio não se tem nenhuma restrição sobre o domínio de z_0 , mas uma análise de $q(z)$ revela que o mesmo deve ser reescrito como $z_0 = iz_c$, pois, caso contrário, a expressão final não resultaria em uma gaussiana, na qual z_c é uma constante a ser determinada. Assim sendo:

$$q(z) = z + iz_c \quad (8.1.14)$$

$$P(z) = -\frac{i}{z + iz_c} \quad (8.1.15)$$

Substituindo (8.1.14) em (8.1.11):

$$A(r) = \exp[-iP(z)] \exp\left[-i\frac{k}{2}\left(\frac{r^2}{z + iz_c}\right)\right] \quad (8.1.16)$$

A expressão acima pode ser reescrita da seguinte forma:

$$A(r) = \exp[-iP(z)] \exp\left[-i\frac{k}{2}r^2\left(\frac{z}{z^2 + z_c^2} - \frac{iz_c}{z^2 + z_c^2}\right)\right] \quad (8.1.17)$$

Que em $z = 0$ fornece.

$$A(r) = \exp[-iP(0)] \exp\left[-i\frac{k}{2}\frac{r^2}{z_c}\right] \quad (8.1.18)$$

Claramente tem-se o produto de uma gaussiana de largura $\sqrt{2z_c/k}$ por uma fase $P(0)$. Esta largura sugere um fator de escala para o raio do feixe. Desse modo, o menor raio do feixe ou o raio da cintura do feixe é definido como.

$$\omega_0^2 = 2\frac{z_c}{k} \quad (8.1.19)$$

Sabe-se que k é o número de onda definido matematicamente por $k = 2\pi/\lambda$, na qual λ é o comprimento de onda do feixe. Substituindo em (8.1.19):

$$\omega_0^2 = \frac{z_c \lambda}{\pi} \quad (8.1.20)$$

Isolando z_c na expressão acima se obtém:

$$z_c = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad (8.1.21)$$

Que é chamado distância confocal do feixe.

Voltando à expressão (8.1.17), tem-se:

$$A(r) = \exp[-iP(z)] \exp\left[-i \frac{k}{2} r^2 \left(\frac{z}{z^2 + z_c^2}\right)\right] \exp\left[-\frac{k}{2} r^2 \left(\frac{z_c}{z^2 + z_c^2}\right)\right] \quad (8.1.22)$$

O termo que multiplica r^2 pode ser visto como um fator de escala para z , de modo que define-se o raio do feixe em relação a z da seguinte forma:

$$\omega^2(z) = 2 \frac{(z^2 + z_c^2)}{kz_c} \quad (8.1.23)$$

Utilizando expressões anteriormente demonstradas (8.1.20), (8.1.21), o raio do feixe em função da variável z pode ser escrito como:

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_c^2}\right) \quad (8.1.24)$$

Define-se também o fator de comprimento na fase como:

$$R(z) = \frac{z^2 + z_c^2}{z} \quad (8.1.25)$$

A expressão para $P(z)$ se relaciona com $q(z)$ através da expressão (8.1.15). Substituindo $q(z)$ e resolvendo, obtém-se para $P(z)$ a seguinte expressão:

$$P(z) = -i \left[-i \arctan\left(\frac{z}{z_c}\right) - \frac{1}{2} \ln(z_c^2) + \frac{1}{2} \ln(z^2 + z_c^2) \right] \quad (8.1.26)$$

Substituindo esta expressão em (8.1.22):

$$A(r) = \left(\frac{z_c^2}{z^2 + z_c^2} \right)^{1/2} \exp \left[\arctan \left(\frac{z}{z_c} \right) \right] \cdot \exp \left[-i \frac{k}{2} r^2 \left(\frac{z}{z^2 + z_c^2} \right) \right] \exp \left[-\frac{k}{2} r^2 \left(\frac{z_c}{z^2 + z_c^2} \right) \right] \quad (8.1.27)$$

Que ao se substituir os fatores de escala anteriormente definidos fica dado por:

$$A(r, z) = \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left[i \arctan \left(\frac{z}{z_c} \right) \right] \exp \left[-i \frac{k}{2} \frac{r^2}{R(z)} \right] \exp \left[-\frac{r^2}{\omega^2(z)} \right] \quad (8.1.28)$$

Substituindo a expressão acima em (8.1.6):

$$E(r, z) = \beta \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left[-i \left(kz - \arctan \left(\frac{z}{z_c} \right) \right) \right] \exp \left[-i \frac{k}{2} \frac{r^2}{R(z)} \right] \exp \left[-\frac{r^2}{\omega^2(z)} \right] \quad (8.1.29)$$

Na qual:

$$\beta \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left[-\frac{r^2}{\omega^2(z)} \right]; \text{ fator de amplitude.}$$

$$\exp \left[-i \left(kz - \arctan \left(\frac{z}{z_c} \right) \right) \right]; \text{ fase longitudinal.}$$

$$\exp \left[-i \frac{k}{2} \frac{r^2}{R(z)} \right]; \text{ fase radial.}$$

E também

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_c^2}} \quad (8.1.30)$$

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi \omega_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right] \quad (8.1.31)$$

$$z_c = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad (8.1.32)$$

A intensidade do feixe gaussiano é dada por:

$$I(r, z) = |E(r, z)|^2 \quad (8.1.33)$$

Substituindo na equação acima a expressão (8.1.29):

$$I(r, z) = \beta^2 \left(\frac{\omega_0^2}{\omega^2(z)} \right) \exp \left[-2 \frac{r^2}{\omega^2(z)} \right] \quad (8.1.34)$$

Que após normalização fornece:

$$I(r, z) = \frac{2P}{\pi \omega^2(z)} \exp \left[-2 \frac{r^2}{\omega^2(z)} \right] \quad (8.1.35)$$

Com β dado por:

$$\beta = \frac{1}{\omega_0} \sqrt{\frac{2P}{\pi}} \quad (8.1.36)$$

8.2. Propagação de feixes: Integral de difração

O objetivo deste apêndice é obter a integral de difração de Fresnel-Kirchoff utilizada neste trabalho para descrever o campo elétrico do feixe de prova no fotodetector.

Considere a componente escalar de um campo elétrico $E(r,t)$ conhecido em um volume V_1 do espaço com uma superfície S_1 que delimita este volume. O objetivo é determinar qual a expressão para o campo elétrico em uma superfície S_2 que contém um volume V_2 , tal que $V_2 \gg V_1$. Supondo que a componente escalar do campo elétrico possua uma dependência harmônica do tipo $e^{i\omega t}$, a equação diferencial de propagação de onda para este campo elétrico fornece a equação diferencial de Helmholtz dada por:

$$(\nabla^2 + k^2)E(r) = 0 \quad (8.2.1)$$

Introduzindo a função de Green para o problema em questão:

$$(\nabla^2 + k^2)G(r_1, r_2) = -\delta(r_1 - r_2) \quad (8.2.2)$$

Utilizando o teorema de Green:

$$\begin{aligned} \int_V [E(r)\nabla^2 G(r, r') - G(r, r')\nabla^2 E(r)] dV = \\ \int_S [E(r)\nabla G(r, r') - G(r, r')\nabla E(r)] \cdot \hat{n} dA \end{aligned} \quad (8.2.3)$$

Substituindo (8.2.1) e (8.2.2) em (8.2.3):

$$\begin{aligned} \int_V [E(r)(-\delta(r - r') - G(r, r')k^2) - G(r, r')k^2 E(r)] dV = \\ \int_S [E(r)\nabla G(r, r') - G(r, r')\nabla E(r)] \cdot \hat{n} dA \end{aligned} \quad (8.2.4)$$

$$\begin{aligned} E(r') = \\ - \int_S [E(r)\nabla G(r, r') - G(r, r')\nabla E(r)] \cdot \hat{n} dA \end{aligned} \quad (8.2.5)$$

A solução de (8.2.2) é dada por:

$$G(r, r') = \frac{1}{4\pi} \frac{e^{-ik|r-r'|}}{|r-r'|} \quad (8.2.6)$$

Que substituindo em (8.2.5) fornece:

$$E(r') = \int_s \left[ikE(r) \nabla \left(\frac{1}{4\pi} \frac{e^{-ik|r-r'|}}{|r-r'|} \right) - \left(\frac{1}{4\pi} \frac{e^{-ik|r-r'|}}{|r-r'|} \right) \nabla E(r) \right] \cdot \hat{n} dA \quad (8.2.7)$$

Lembrando que o operador ∇ atua na coordenada r' , tem-se que:

$$E(r') = -\frac{ik}{4\pi} \int_s E(r) \frac{e^{-ik|r-r'|}}{|r-r'|} \left[\left(1 - \frac{i}{k|r-r'|} \right) \frac{(r-r')}{|r-r'|} + \frac{i}{k} \nabla E(r) \right] \cdot \hat{n} dA \quad (8.2.8)$$

Impondo a condição de Neumann na expressão acima, ou seja:

$$\nabla E(r) \cdot \hat{n} = 0 \quad (8.2.9)$$

Obtém-se:

$$E(r') = -\frac{1}{4\pi} \int_s \left[ikE(r) \frac{e^{-ik|r-r'|}}{|r-r'|^2} (r-r') \right] \cdot \hat{n} dA - \frac{1}{4\pi} \int_s \left[E(r) \frac{e^{-ik|r-r'|}}{|r-r'|^3} (r-r') \right] \cdot \hat{n} dA \quad (8.2.10)$$

Sabe-se que dA cresce com r^2 . Desse modo, a integral cujo denominador varia com r^3 deve ser desprezível em relação à primeira integral para o caso em que $r' \gg r$. Desse modo, a expressão pode ser escrita como:

$$E(r') = -\frac{1}{4\pi} \int_s \left[ikE(r) \frac{e^{-ik|r-r'|}}{|r-r'|^2} (r-r') \right] \cdot \hat{n} dA \quad (8.2.11)$$

Lembrando que $k = 2\pi/\lambda$:

$$E(r') = \frac{i}{2\lambda} \int_s \left[E(r) \frac{e^{-ik|r-r'|}}{|r-r'|^2} (r-r') \cdot \hat{n} \right] dA \quad (8.2.12)$$

Na qual o valor positivo foi obtido tomando-se o vetor normal a superfície que aponta para dentro do volume.

8.3. Equação diferencial de difusão de calor

A lei de Fourier diz que a razão do fluxo de calor por unidade de área em um corpo isotrópico é proporcional ao gradiente de temperatura:

$$\vec{F} \propto \nabla T \quad (8.3.1)$$

$$\vec{F} = -k\nabla T \quad (8.3.2)$$

O sinal negativo informa que o fluxo de calor se dá da região de maior para a de menor temperatura. Seja S uma superfície que envolve um volume V do corpo e \hat{n} um vetor unitário e normal à superfície S , que aponta para fora do volume V . A razão de fluxo por área unitária de S é dada por:

$$\hat{n} \cdot \vec{F} = -\hat{n} \cdot (k\nabla T) \quad (8.3.3)$$

O fluxo através de toda a superfície S será:

$$-\oint_S \hat{n} \cdot (k\nabla T) dS \quad (8.3.4)$$

Que através do teorema da divergência fornece:

$$-\oint_S \hat{n} \cdot (k\nabla T) dS = -\int_V \nabla \cdot (k\nabla T) dV \quad (8.3.5)$$

Supondo que haja geração de calor dentro do volume, o termo do lado direito da expressão acima pode ser reescrito como:

$$-\int_V [Q + \nabla \cdot (k\nabla T)] dV \quad (8.3.6)$$

Sabendo que ρ é a densidade e c é o calor específico do elemento de volume dV , a razão de ganho de calor no volume V é dada por:

$$\int_V \left(\rho c \frac{\partial T}{\partial t} \right) dV \quad (8.3.7)$$

Que igual à expressão (8.3.6), ou seja:

$$-\int_V [Q + \nabla(k\nabla T)] dV = \int_V \left(\rho c \frac{\partial T}{\partial t} \right) dV \quad (8.3.8)$$

Reescrevendo como:

$$\int_V \left[Q + \nabla(k\nabla T) - \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \right] dV = 0 \quad (8.3.9)$$

Como o volume V pode ser qualquer, a igualdade acima é satisfeita quando:

$$Q + \nabla(k\nabla T) - \rho c \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (8.3.10)$$

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla(k\nabla T) = Q \quad (8.3.11)$$

Se k for constante, a equação acima pode ser escrita como:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} - k\nabla^2 T = Q \quad (8.3.12)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{k}{\rho c} \nabla^2 T = \frac{1}{\rho c} Q \quad (8.3.13)$$

Definindo o coeficiente de difusão térmico como:

$$D = \frac{k}{\rho c} \quad (8.3.14)$$

A equação diferencial para difusão de calor fica dada por:

$$\frac{\partial T}{\partial t} - D\nabla^2 T = \frac{1}{\rho c} Q \quad (8.3.15)$$

8.4. Termo de fonte na equação diferencial de difusão de calor

A absorção de energia do feixe de excitação pela amostra é responsável pela geração de calor na amostra. A variação local de temperatura na amostra é obtida resolvendo uma equação diferencial de difusão de calor com o termo de fonte é descrito da seguinte forma:

Considere uma camada de espessura l muito fina, atingida por um feixe de luz de forma que a absorção de calor nesta camada seja constante. A variação de intensidade do feixe após atravessar esta camada é dada por:

$$\Delta I_0 = I_0 - I_1 = I_0(1 - e^{-Al}) \quad (8.4.1)$$

Na qual A é o coeficiente de absorção para o comprimento de onda do feixe dado em cm^{-1} .

A quantidade de calor gerada nesta camada é dada por:

$$Q_0 = \frac{\Delta I_0}{l} = \frac{I_0(1 - e^{-Al})}{l} \quad (8.4.2)$$

Como l é muito pequena, a expressão pode ser reescrita como:

$$Q_0 \approx I_0 A \quad (8.4.3)$$

Para uma camada posterior:

$$Q_1 \approx I_0 A(1 - Al) \quad (8.4.4)$$

Generalizando para n camadas:

$$Q_n = I_0 A(1 - Al)^n = I_0 A \left(1 - A \frac{z}{n}\right)^n \quad (8.4.5)$$

Na qual z/n é o comprimento l de cada camada no limite de $n \rightarrow \infty$. Neste limite, a expressão acima pode ser escrita como:

$$Q = I_0 A e^{-Az} \quad (8.4.6)$$

O termo I_0 é a intensidade óptica de um feixe gaussiana obtida anteriormente no apêndice A (8.1.35).

$$Q(r) = \frac{2PA}{\pi\omega^2} \exp\left[-2\frac{r^2}{\omega^2}\right] e^{-Az} \quad (8.4.7)$$

Na expressão acima, ω é o raio do feixe que atravessa a amostra. A expressão acima constitui o termo de fonte da equação diferencial de difusão de calor cuja solução fornece a variação local de temperatura. Para amostras que sejam fracamente absorvedoras, ou seja, $Az \ll 1$, o termo de fonte é dado por:

$$Q(r) = \frac{2PA}{\pi\omega^2} \exp\left[-2\frac{r^2}{\omega^2}\right] \quad (8.4.8)$$

Pode-se ainda reescrever a expressão acima substituindo o coeficiente de absorção pelo produto da concentração pela absorvidade molar e incluindo um fator proporcional à energia que foi absorvida pela amostra e não foi transformada em calor.

$$Q(r) = \frac{2P\phi}{\pi\omega^2} C\epsilon \exp\left[-2\frac{r^2}{\omega^2}\right] \quad (8.4.9)$$

8.5. Solução da equação diferencial de difusão de calor

A variação local de temperatura pode ser obtida resolvendo a equação diferencial de difusão de calor abaixo com as seguintes condições de contorno.

$$\frac{\partial}{\partial t}T(r,t) - D\nabla^2T(r,t) = \frac{2P\varphi}{\rho c\pi\omega^2}C\varepsilon \exp\left[-2\frac{r^2}{\omega^2}\right] \quad (8.5.1)$$

$$T(r,0) = 0 \quad (8.5.2)$$

$$T(r \rightarrow \infty, t) = 0 \quad (8.5.3)$$

Assumindo que a concentração da espécie absorvedora varie no tempo a equação diferencial acima pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial}{\partial t}T(r,t) - D\nabla^2T(r,t) = \frac{2P\varepsilon\varphi}{\rho c\pi\omega^2}C(t) \exp\left[-2\frac{r^2}{\omega^2}\right] \quad (8.5.4)$$

Uma amostra que possua sensibilidade fotoquímica pode gerar uma variação de concentração no local onde o feixe a ilumina. Devido ao fato da dimensão radial ser muito maior que o volume dessa região iluminada, ocorre uma reposição das espécies que ainda não reagiram fotoquimicamente. Caso isto não ocorresse, o sinal de lente térmica retornaria ao valor inicial para um tempo suficientemente grande, o que a experiência não demonstra. Ao contrário, ao realizar um experimento de lente térmica em uma amostra fotoquimicamente sensível, o sinal atinge um valor estacionário menor que o valor inicial, o que pode ser explicado assumindo que o sistema atinge uma concentração de equilíbrio entre as espécies iniciais e as que reagiram fotoquimicamente devido à difusão browniana. Matematicamente, a variação temporal da absorção pode ser escrita como:

$$C(t) = C_e + (C_0 - C_e)e^{-k_f t} \quad (8.5.5)$$

Note que:

$$C(0) = C_0 \quad (8.5.6)$$

$$C(t \rightarrow \infty) = C_e \quad (8.5.7)$$

Substituindo a expressão anterior em (8.5.4):

$$\frac{\partial}{\partial t}T(r,t) - D\nabla^2T(r,t) = \frac{2P\varepsilon\varphi}{\rho c\pi\omega^2} (C_e + (C_0 - C_e)e^{-k_r t}) \exp\left[-2\frac{r^2}{\omega^2}\right] \quad (8.5.8)$$

A equação de difusão acima pode ser escrita para o intervalo de tempo em que o laser está atravessando a amostra e para o intervalo em que o laser estará desligado. Ou seja:

$$\frac{\partial}{\partial t}T(r,t) - D\nabla^2T(r,t) = \frac{2P\varepsilon\varphi}{\rho c\pi\omega^2} (C_e + (C_0 - C_e)e^{-k_r t}) \exp\left[-2\frac{r^2}{\omega^2}\right] - \text{Laser ligado.}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}T(r,t) - D\nabla^2T(r,t) = 0 - \text{Laser desligado.}$$

Estas duas equações podem ser agrupadas adicionando uma função de Heaviside, que possui a seguinte propriedade:

$$\theta(t - \xi) = \begin{cases} 0 \rightarrow t < \xi \\ 1 \rightarrow t > \xi \end{cases} \quad (8.5.9)$$

Fornecendo:

$$\frac{\partial}{\partial t}T(r,t) - D\nabla^2T(r,t) = \frac{2P\varepsilon\varphi}{\rho c\pi\omega^2} (C_e + (C_0 - C_e)e^{-k_r t}) \exp\left[-2\frac{r^2}{\omega^2}\right] (1 - \theta(t - \xi)) \quad (8.5.10)$$

Uma vez estabelecida a equação diferencial de calor, a mesma pode ser resolvida utilizando o método das transformadas integrais de Laplace para a coordenada temporal e Hankel para a coordenada radial, fornecendo a seguinte solução:

$$T(r,t) = Q_0 C_e \int_{t_0}^t \left[\frac{1}{\left(1 + 2\tau/t_c\right)} \exp\left(\frac{-2r^2/\omega_0^2}{1 + 2\tau/t_c}\right) \right] d\tau + Q_0 (C_0 - C_e) e^{-k_r t} \int_{t_0}^t \left[\frac{1}{\left(1 + 2\tau/t_c\right)} \exp\left(\frac{-2r^2/\omega_0^2}{1 + 2\tau/t_c}\right) e^{-k_r \tau} \right] d\tau \quad (8.5.11)$$

Na qual:

$$t_0 = 0; \text{ se } t < \xi$$

$$t_0 = t - \xi; \text{ se } t > \xi$$

$$Q_0 = \frac{2P\varepsilon\phi}{\rho c \pi \omega^2} \quad (8.5.12)$$

$$t_c = \frac{\omega_0^2}{4D} \quad (8.5.13)$$

$$D = \frac{k}{\rho c} \quad (8.5.14)$$

Na expressão (8.5.14) D é chamado coeficiente de difusão térmica ou difusividade térmica, k é a condutividade térmica expressa em unidades de $W.(m.K)^{-1}$, ρ é densidade específica em unidades de $Kg.m^{-3}$ e c é o calor específico em unidades de $J.(Kg.K)$ outra unidade mais usual é $cal.(g.^{\circ}C)^{-1}$. Desse modo o coeficiente de difusão térmica é dado em unidades de $m^2.s^{-1}$.

A segunda integral na expressão (8.5.11) não possui solução analítica. No modelo de Shen-Pedreira é assumido é obtido quando a constante k_T é tal que a seguinte aproximação pode ser tomada.

$$e^{-k_T \tau} \approx 1 \quad (8.5.15)$$

O que reduz a expressão (8.5.11) para:

$$T(r, t) = Q_0 (C_e + (C_0 - C_e) e^{-k_T t}) \int_{t_0}^t \left[\frac{1}{\left(1 + \frac{2\tau}{t_c}\right)} \exp\left(\frac{-2r^2/\omega_0^2}{1 + \frac{2\tau}{t_c}}\right) \right] d\tau \quad (8.5.16)$$

8.6. Obtenção da expressão para o atraso de fase

A variação de temperatura causada pelo feixe de excitação na amostra provoca uma distribuição do índice de refração, que pode ser escrito como:

$$n(r,t) \approx n_0 + \frac{dn}{dT} T(r,t) \quad (8.6.1)$$

Na qual n_0 é o índice de refração inicial. Desse modo o local iluminado, funcionando como um elemento óptico tanto para o feixe de excitação quanto para o feixe de prova. A interação do feixe de prova com o elemento óptico, lente térmica, é tratado como uma pequena perturbação na forma de um atraso adicional de fase ds ondas que emergem logo após atravessarem este elemento. Este deslocamento de fase é dado pela diferença de caminho óptico percorrido pelo feixe multiplicado pelo número de onda, ou seja:

$$\phi(r, z, t) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^L \Delta n(r, z, t) - \Delta n(0, z, t) dz \quad (8.6.2)$$

Uma vez que o sistema apresenta simetria longitudinal e utilizando a expressão (8.6.1), a expressão para fase pode ser escrita como:

$$\phi(r,t) = \frac{2\pi L}{\lambda} \frac{dn}{dT} (T(r,t) - T(0,t)) \quad (8.6.3)$$

Nesta etapa da construção do modelo teórico tem-se a segunda distinção entre o modelo de Shen-Pedreira e o modelo PCR-LT. Para obtenção do modelo PCR-LT utilizar-se-á a equação (8.5.11), enquanto que para obtenção do modelo de Shen-Pedreira usa-se a equação (8.5.16). Vale ressaltar que ao inserir a equação (8.5.11) na expressão para fase, fica impossível obter uma expressão analítica, uma vez que a integral não possui este tipo de solução. Desse modo a fase seria dada por:

$$\begin{aligned}
\phi(r,t) = & \frac{2\pi L}{\lambda} \frac{dn}{dT} Q_0 C_e \int_{t_0}^t \left(\frac{1}{1+2\tau/t_c} \left(-1 + \exp \left(-\frac{2r^2/\omega_0^2}{1+2\tau/t_c} \right) \right) \right) d\tau + \\
& + \frac{2\pi L}{\lambda} \frac{dn}{dT} Q_0 (C_0 - C_e) e^{-k_r t} \int_{t_0}^t \left(\frac{1}{1+2\tau/t_c} \left(-1 + \exp \left(-\frac{2r^2/\omega_0^2}{1+2\tau/t_c} \right) \right) \right) e^{-k_r \tau} d\tau
\end{aligned} \tag{8.6.4}$$

Utilizando a expressão (8.5.12) a expressão para a fase no modelo PCR-LT pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned}
\phi(r,t) = & \frac{4L}{\lambda} \frac{dn}{dT} \frac{P\varepsilon\varphi}{\rho c \omega^2} C_e \int_{t_0}^t \left(\frac{1}{1+2\tau/t_c} \left(-1 + \exp \left(-\frac{2r^2/\omega_0^2}{1+2\tau/t_c} \right) \right) \right) d\tau + \\
& + \frac{4L}{\lambda} \frac{dn}{dT} \frac{P\varepsilon\varphi}{\rho c \omega^2} (C_0 - C_e) e^{-k_r t} \int_{t_0}^t \left(\frac{1}{1+2\tau/t_c} \left(-1 + \exp \left(-\frac{2r^2/\omega_0^2}{1+2\tau/t_c} \right) \right) \right) e^{-k_r \tau} d\tau
\end{aligned} \tag{8.6.5}$$

Das expressões (8.5.13), (8.5.14) sabe-se que:

$$\omega_0^2 = 4Dt_c \tag{8.6.6}$$

$$\omega_0^2 = \frac{4kt_c}{\rho c} \tag{8.6.7}$$

$$\frac{1}{\omega_0^2} = \frac{\rho c}{4kt_c} \tag{8.6.8}$$

Que ao substituir em (8.6.5) fornece:

$$\begin{aligned} \phi(r,t) = & -\frac{PL\varepsilon\varphi}{k\lambda} \frac{dn}{dT} \frac{1}{t_c} C_e \int_{i_0}^t \left(\frac{1}{1+2\tau/t_c} \left(1 - \exp \left(-\frac{2r^2/\omega_0^2}{1+2\tau/t_c} \right) \right) \right) d\tau \\ & -\frac{PL\varepsilon\varphi}{k\lambda} \frac{dn}{dT} \frac{1}{t_c} (C_0 - C_e) e^{-k_r t} \int_{i_0}^t \left(\frac{1}{1+2\tau/t_c} \left(1 - \exp \left(-\frac{2r^2/\omega_0^2}{1+2\tau/t_c} \right) \right) e^{-k_r \tau} \right) d\tau \end{aligned} \quad (8.6.9)$$

E equação acima ainda pode ser reescrita dividindo e multiplicando os termos do lado direito da igualdade pela constante C_0 .

$$\begin{aligned} \phi(r,t) = & -\frac{PLC_0\varepsilon\varphi}{k\lambda} \frac{dn}{dT} \frac{1}{t_c} C_r \int_{i_0}^t \left(\frac{1}{1+2\tau/t_c} \left(1 - \exp \left(-\frac{2r^2/\omega_0^2}{1+2\tau/t_c} \right) \right) \right) d\tau \\ & -\frac{PLC_0\varepsilon\varphi}{k\lambda} \frac{dn}{dT} \frac{1}{t_c} (1-C_r) e^{-k_r t} \int_{i_0}^t \left(\frac{1}{1+2\tau/t_c} \left(1 - \exp \left(-\frac{2r^2/\omega_0^2}{1+2\tau/t_c} \right) \right) e^{-k_r \tau} \right) d\tau \end{aligned} \quad (8.6.10)$$

Na qual.

$$C_r = \frac{C_e}{C_0} \quad (8.6.11)$$

Definindo o parâmetro θ como sendo:

$$\theta = -\frac{PLC_0\varepsilon\varphi}{k\lambda} \frac{dn}{dT} \quad (8.6.12)$$

E reescrevendo a expressão para fase contendo este parâmetro:

$$\begin{aligned} \phi(r,t) = & \frac{\theta}{t_c} C_r \int_{i_0}^t \left(\frac{1}{1+2\tau/t_c} \left(1 - \exp \left(-\frac{2r^2/\omega_0^2}{1+2\tau/t_c} \right) \right) \right) d\tau \\ & + \frac{\theta}{t_c} (1-C_r) e^{-k_r t} \int_{i_0}^t \left(\frac{1}{1+2\tau/t_c} \left(1 - \exp \left(-\frac{2r^2/\omega_0^2}{1+2\tau/t_c} \right) \right) e^{-k_r \tau} \right) d\tau \end{aligned} \quad (8.6.13)$$

Note que assumindo (8.5.15) e considerando $t_0=0$, a expressão para fase se resume em:

$$\phi(r,t) = \frac{\theta}{t_c} (C_r + (1-C_r)e^{-k_r t}) \int_0^t \left(\frac{1}{1+2\tau/t_c} \left(1 - \exp \left(-\frac{2r^2/\omega_0^2}{1+2\tau/t_c} \right) \right) \right) d\tau \quad (8.6.14)$$

Que é a expressão para a fase no modelo de Shen-Pedreira.

Introduzindo as seguintes mudanças de variáveis:

$$g = \frac{r^2}{\omega_0^2} \quad (8.6.15)$$

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_0} \right)^2 \quad (8.6.16)$$

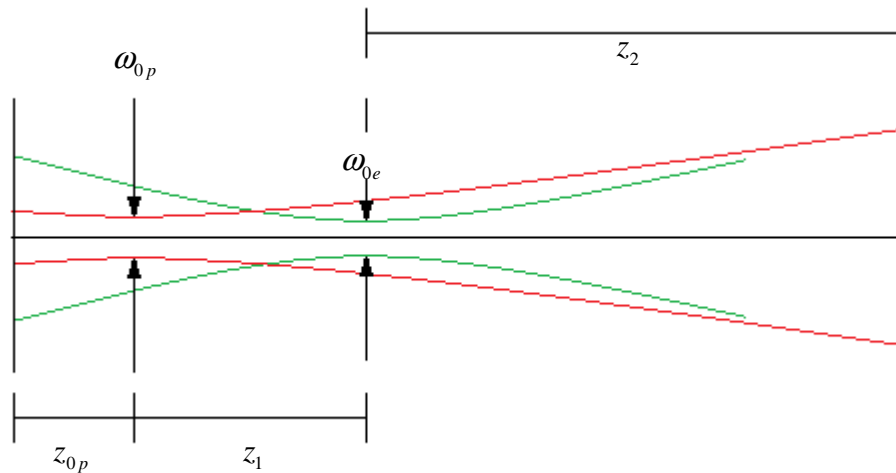
E substituindo na expressão (8.6.13):

$$\begin{aligned} \phi(r,t) = & \frac{\theta}{t_c} C_r \int_{t_0}^t \left(\frac{1}{1+2\tau/t_c} \left(1 - \exp \left(-\frac{2mg}{1+2\tau/t_c} \right) \right) \right) d\tau \\ & + \frac{\theta}{t_c} (1-C_r) e^{-k_r t} \int_{t_0}^t \left(\frac{1}{1+2t/t_c} \left(1 - \exp \left(-\frac{2mg}{1+2\tau/t_c} \right) \right) e^{-k_r \tau} \right) d\tau \end{aligned} \quad (8.6.17)$$

8.7. Propagação do feixe de prova até o fotodetector

Anteriormente obteve-se a integral abaixo, que relaciona expressões para campos elétricos em diferentes regiões do espaço.

$$E(r') = \frac{i}{2\lambda} \int_S \left[E(r) \frac{e^{-ik|r-r'|}}{|r-r'|^2} (r-r') \cdot \hat{n} \right] dA \quad (8.7.1)$$



O esquema acima representa a posição das cinturas dos feixes de excitação e prova, assim como a posição do fotodetector em z_2 . A origem do sistema de coordenadas é tomada em relação à cintura do feixe de prova onde a amostra é colocada na posição z_1 (cintura do feixe de excitação), ou ao tomar a origem do sistema na posição da lente do feixe de excitação com a amostra colocada na posição z_{0e} (cintura do feixe de excitação).

Uma informação importante acerca da medida de lente térmica é a de que a intensidade do feixe de prova é medida apenas no centro do feixe, facilitando assim a medida de pequenas variações na intensidade além de facilitar os cálculos teóricos. Considerando a isso e assumindo que a origem do sistema de coordenadas está localizada na cintura do feixe de prova, a expressão (8.7.1) pode ser reescrita como:

$$E_p(r', z_1 + z_2, t) = \frac{i}{2\lambda} \int_0^\infty \left[E_p(r, z_1, t) \frac{e^{-ik|r-z_2(-\hat{n})|}}{|r-z_2(-\hat{n})|^2} (r-z_2(-\hat{n})) \cdot \hat{n} \right] 2\pi r dr \quad (8.7.2)$$

Assumindo que a distância entre a amostra e o fotodetector seja muito maior que a dimensão radial da amostra, pode-se realizar a seguinte expansão:

$$\sqrt{r^2 + z_2^2} \approx z_2 \left(1 + \frac{r^2}{2z_2^2} \right) \quad (8.7.3)$$

$$\begin{aligned} r^2 + z_2^2 &= z_2 \left(1 + \frac{r^2}{z_2^2} \right) \\ &\approx z_2 \end{aligned} \quad (8.7.4)$$

Assim a equação (8.7.2) pode ser escrita como:

$$E_p(r', z_1 + z_2, t) = \frac{i}{\lambda_p} \int_0^\infty \left[E_p(r, z_1, t) \frac{1}{z_2} \exp \left[-ik \left(z_2 + \frac{r^2}{2z_2} \right) \right] \right] \pi r dr \quad (8.7.5)$$

Lembrando que k é o chamado número de onda e definido como:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda_p} \quad (8.7.6)$$

$$E_p(r', z_1 + z_2, t) = \frac{i}{2\lambda_p} \exp \left[-i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_2 \right] \int_0^\infty \left[E_p(r, z_1, t) \frac{1}{z_2} \exp \left[-i \frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{z_2} \right] \right] 2\pi r dr \quad (8.7.7)$$

A expressão $E_p(r, z_1, t)$ é dada pelo campo elétrico de um feixe gaussiano (8.1.29) após atravessar a amostra e provar o efeito de lente térmica, ou seja, com um atraso de fase adicional.

$$E(r, z_1, t) = \beta \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left[-i \left(\frac{2\pi}{\lambda_p} z_1 - \arctan \left(\frac{z_1}{z_c} \right) \right) \right] \exp \left[-i \left(\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R(z_1)} + \phi \right) \right] \exp \left[-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right] \quad (8.7.8)$$

Na qual:

$$\beta = \sqrt{\frac{2P}{\pi}} \quad (8.7.9)$$

Substituindo (8.7.8) em (8.7.7):

$$E_p(r', z_1 + z_2, t) = \frac{i}{2\lambda_p} \frac{1}{z_2} \exp\left[-i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_2\right] \beta \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left[-i \left(\frac{2\pi}{\lambda_p} z_1 - \arctan\left(\frac{z_1}{z_c}\right) \right)\right] \int_0^\infty \left[\exp\left[-i \left(\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R(z_1)} + \phi \right)\right] \exp\left[-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right] \exp\left[-i \frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{z_2}\right] \right] 2\pi r dr \quad (8.7.10)$$

Pode ser reescrita como:

$$E_p(r', z_1 + z_2, t) = \frac{\pi i}{2\lambda_p z_2} \sqrt{\frac{2P}{\pi}} \frac{\omega_0}{\omega_{1p}} \exp\left[-i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_2\right] \exp\left[-i \left(\frac{2\pi}{\lambda_p} z_1 - \arctan\left(\frac{z_1}{z_c}\right) \right)\right] \int_0^\infty \left[\exp\left[-i \left(\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R(z_1)} + \phi \right)\right] \exp\left[-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right] \exp\left[-i \frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{z_2}\right] \right] 2r dr \quad (8.7.11)$$

Introduzindo a mudança de variável abaixo:

$$g = \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \quad (8.7.12)$$

$$2r dr = \omega_{1p}^2 dg \quad (8.7.13)$$

$$E_p(r', z_1 + z_2, t) = \frac{\pi i}{2\lambda_p z_2} \sqrt{\frac{2P}{\pi}} \omega_{1p} \exp\left[-i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_2\right] \exp\left[-i \left(\frac{2\pi}{\lambda_p} z_1 - \arctan\left(\frac{z_1}{z_c}\right) \right)\right] \int_0^\infty \left[\exp\left[-g - i \frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{\omega_{1p}^2}{R(z_1)} + \frac{\omega_{1p}^2}{z_2} \right) g - i\phi \right] \right] dg \quad (8.7.14)$$

A expressão acima pode ser escrita como:

$$E_p(r', z_1 + z_2, t) = G \int_0^\infty \exp[-(1+iV)g] \exp[-i\phi(r, t)] dg \quad (8.7.15)$$

Na qual:

$$R(z_1) = \frac{z_1^2 + z_c^2}{z_1} \quad (8.7.16)$$

$$V = \frac{z_1}{z_c} + \frac{z_c}{z_2} \left(1 + \frac{z_1^2}{z_c^2} \right) \quad (8.7.17)$$

Assumindo que:

$$\exp[-i\phi(r, t)] \approx 1 - i\phi(r, t) \quad (8.7.18)$$

A expressão (8.7.15) fica dada por:

$$E_p(r', z_1 + z_2, t) = G \int_0^{\infty} \exp[-(1+iV)g](1-i\phi(r,t))dg \quad (8.7.19)$$

Na qual

$$G = \frac{\pi i}{2\lambda_p z_2} \sqrt{\frac{2P}{\pi}} \omega_p \exp\left[-i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_2\right] \exp\left[-i \left(\frac{2\pi}{\lambda_p} z_1 - \arctan\left(\frac{z_1}{z_c}\right) \right)\right] \quad (8.7.20)$$

Tomando $t_0 = 0$ e substituindo (8.6.17) na expressão acima se obtêm:

$$\begin{aligned} E_p(r', z_1 + z_2, t) = & G \int_0^{\infty} \exp[-(1+iV)g] dg - \\ & -iG \frac{\theta}{t_c} (C_r + (1-C_r)e^{-k\tau t}) \int_0^t \left[\frac{1}{\left(1 + \frac{2\tau}{t_c}\right)} \int_0^{\infty} (\exp[-(1+iV)g]) dg \right] d\tau + \\ & +iG \frac{\theta}{t_c} (C_r + (1-C_r)e^{-k\tau t}) \int_0^t \left[\frac{1}{\left(1 + \frac{2\tau}{t_c}\right)} \int_0^{\infty} \left(\exp\left[-\frac{2mg}{\left(1 + \frac{2\tau}{t_c}\right)}\right] \exp[-(1+iV)g] \right) dg \right] d\tau \end{aligned} \quad (8.7.21)$$

Integrando primeiramente em g e depois em τ , obtêm-se a expressão para o campo elétrico na posição z_2 .

$$\begin{aligned} E_p(r', z_1 + z_2, t) = & \frac{G}{1+V^2} \left[1 - \theta_f \frac{\arctan(w)}{2} - \theta_f V \frac{\log(n)}{4} \right] + \\ & i \frac{G}{1+V^2} \left[-V - \theta_f \frac{\arctan(w)}{2} - \theta_f \frac{\log(n)}{4} \right] \end{aligned} \quad (8.7.22)$$

Na qual:

$$w = \frac{2mV}{((1+2m)^2 + V^2) \left(\frac{t_c}{2t}\right) + (1+2m+V^2)} \quad (8.7.23)$$

$$n = \frac{(2t + t_c)^2 ((1 + 2m)^2 + V^2)}{(2t + t_c + 2mt_c)^2 + (2t + t_c)^2 V^2} \quad (8.7.24)$$

$$\theta_f = \theta(C_r + (1 - C_r)e^{-k_r t}) \quad (8.7.25)$$

A intensidade é dada por seu módulo ao quadrado, ou seja:

$$I(t) = \frac{G^2}{1 + V^2} \left[1 - \theta_f \frac{\arctan(w)}{2} \right]^2 + \frac{G^2}{1 + V^2} \left[\theta_f \frac{\log(n)}{4} \right]^2 \quad (8.7.26)$$

A expressão final para a intensidade do feixe de prova é dada por:

$$I(t) = I(0) \left(1 - \frac{\theta_f}{2} \arctan \left[\frac{2mV}{((1 + 2m)^2 + V^2) \left(\frac{t_c}{2t} \right) + (1 + 2m + V^2)} \right] \right)^2 \quad (8.7.27)$$

$$I(t) = I(0) \left(1 - \frac{\theta(C_r + (1 - C_r)e^{-k_r t})}{2} \arctan \left[\frac{2mV}{((1 + 2m)^2 + V^2) \left(\frac{t_c}{2t} \right) + (1 + 2m + V^2)} \right] \right)^2 \quad (8.7.28)$$

9. Referências Bibliográficas.

- [1] **Wardle, Brian.** *Principles and applications of photochemistry.* Manchester : Wiley Ltda, 2009. ISBN 978-0-470-01494-3.
- [2] **P. Klán, J. Wirz,** *Photochemistry of organic compound.* s.l. : Wiley, 2009. ISBN: 978-1-4051-6173-2.
- [3] **J. Flock, K. H. Koch,** *Spectrophotometric determination of Fe(II) and total iron with 2,4,6-tri(2'-pyridyl)-1,3,5-triazine in iron ores and related industrial products.* Fresenius Journal Analytical Chemistry. 1993, Vol. 346, pp. 667-670.
- [4] **P. F. Collins, H. Diehl, G. F. Smitth.** *2,4,6-Tripyridyl-s-triazine as a reagent for iron.* Analytical Chemistry. 11, November de 1959, Vol. 31.
- [5] **P. F. Collins, H. Diehl,** *Determination of iron in wine using 2,4,6-tripyridyl-s-triazine.* Analytica Chimica Acta. 1960, Vol. 22, pp. 125-127.
- [6] **J. Dahlén, S. Karksson,** *Determination of iron(II) in natural waters by capillary zone electrophoresis using on-capillary complexation with 2,4,6-tri(2'-pyridyl)-1,3,5-triazine.* Journal of Chromatography A. 1999, Vol. 848, pp. 491-502.
- [7] **I. F. F. Benzie, J.J. Strain,** *The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": The FRAP Assay.* Analytical Biochemistry. 1996, Vol. 239, pp. 70-76.
- [8] **I. F.F. Benzie, Y. T. Szeto,** *Total antioxidant capacity tears by the ferric reducing / Antioxidant power assay.* J. Agric. Food Chem. 1999, Vol. 47, pp. 633-636.
- [9] **R. R. Tomei, M. J. Salvador,** *Metodologias analíticas para avaliação da atividade antioxidante de produtos naturais.* VII Encontro Latino Americano de Universidade do Vale do Paraíba. Em:http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2007/trabalhos/saude.pdf, no dia 10/02/2010.
- [10] **M.S.B Rufino, et al.,** *Metodologia científica: Determinação da atividade antioxidante total em frutas pelo método de redução do ferro (FRAP).* Comunicado técnico EMBRAPA. Fortaleza, CE, Brasil : EMBRAPA, 2006. ISSN: 1679-6535.
- [11] **G. K. Pagenkopf, D. W. Margerum,** *Formation and dissociation of Bis(2,4,6-tripyridyl-s-triazine)iron(II).* Inorganic Chemistry. 12, 1968, Vol. 7.

- [12] **P. R. B. Pedreira, et al.** *Observation of laser induced photochemical reaction of Cr(VI) species in water during thermal lens measurements. Chemical physics letters.* 2004, Vol. 396, pp. 221-225.
- [13] **J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto and J. R. Winnery.** Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid samples. *Bull. Am. Phys. Soc.* 1964, Vol. 9, pp. 9, 501.
- [14] **P. R. B. Pedreira.** *Desenvolvimento de um protótipo de lente térmica resolvida no tempo para estudos de líquidos em condições transitórias em tempo real.* 2005. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Maringá.
- [15] **J.S. Sheldon, L.G. Knight, J.M. Thorne,** *Laser-induced thermal lens effect - a new theoretical-model. Applied optics.* 1982, Vol. 21, 9 , pp. 1663-1669.
- [16] **J. Shen,** *Theoretical modeling of photothermal lens spectrometry and its experimental applications.* University of Manchester - Institute os Science and technology. 1993.
- [17] **J. Mura,** *Espectroscopia de lente térmica e técnicas convencionais aplicadas no estudo de biopolímeros e do PVA em função da temperatura.* Tese de doutorado. 2005. Universidade Estadual de Maringá.
- [18] **E. Sehn,** *Dinâmica da desnaturação térmica das proteínas do sangue e fotoestabilidade de formulações de uso tópico: Estudo quantitativo com métodos fototérmicos.* Tese de doutorado. 2009. Universidade Estadual de Maringá.
- [19] **R. Constantino,** *Espectroscopia de lente térmica: um novo método para a avaliação da oxidação e da eficieência da reação de transesterificação durante a produção de biodiesel.* Tese de doutorado. 2009. Universidade Estadual de Maringá.
- [20] **N. G. C. Astrath, et al.** *Thermal-lens study of photochemical reaction kinetics.* *Optics letters.* 2009, Vol. 34, 22.
- [21] **N.G.C. Astrath, et al.** *Soret effect and photochemical reaction in liquids with laser-induced local heating.* *Optics Express.* 2011, Vol. 19, 5, pág. 4047-4058.
- [22] **Alves, Sarah Isbael P.M. do N.** *Termodifusão em colóides magnéticos.* *Instituto de Física.* Tese de doutorado. 2003. Universidade estadual de São Paulo.