



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física
Pós-Graduação em Física

JHONATAN WILLIAN BERRAR

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES
ÓPTICAS, TÉRMICAS E FOTOATIVAS DE
CORANTES DPP POR MEIO DA
ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA
RESOLVIDA NO TEMPO**

Maringá

2022

JHONATAN WILLIAN BERRAR

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES
ÓPTICAS, TÉRMICAS E FOTOATIVAS DE
CORANTES DPP POR MEIO DA
ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA
RESOLVIDA NO TEMPO**

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso
Coorientador: Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto

Maringá
2022

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

B533i

Berrar, Jhonatan Willian

Investigação das propriedades ópticas, térmicas e fotoativas de corantes DPP por meio da espectroscopia de lente térmica resolvida no tempo / Jhonatan Willian Berrar. -- Maringá, PR, 2022.

120 f.: il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso.

Coorientador: Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2022.

1. Lente térmica. 2. Espectroscopia de lente térmica. 3. Dicotopirrolopirrol (DPP). 4. Fotossensibilizadores. 5. Reação fotoquímica. I. Baesso, Mauro Luciano, orient. II. Zanuto, Vitor Santaella, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 23.ed. 535.842

JHONATAN WILLIAN BERRAR

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS,
TÉRMICAS E FOTOATIVAS DE CORANTES DPP POR
MEIO DA ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA
RESOLVIDA NO TEMPO**

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

Aprovado em: Maringá, 12 de setembro de 2022.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso (Presidente)
Universidade Estadual de Maringá (UEM)

Prof. Dr. Jesus Calvo-Castro
University of Hertfordshire - UK

Prof. Dr. Leandro Herculano da Silva
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR/Medianeira)

Dedicatória

Escrever é tal como pôr os pés na estrada e se aventurar por caminhos desconhecidos. O peregrino que assim se aventura anda a passos lentos e por diversas vezes confusos. Pedras podem ferir os pés, e tempestades atrasar a chegada ao destino. Aos incautos deixo aqui um aviso: se aqui cheguei, foi por não viajar só.

Dedico este trabalho à Aline Moretto, meu grande amor, e a Sônia Moretto, amada sogra, elas que me apoiaram desde o primeiro passo desta jornada; estendendo a mão sempre que necessário, e me abrigando das intempéries causadas pelo mal tempo.

Por fim, mas não menos importante, dedico este trabalho à minha amada mãe, Maria Aparecida de Lourdes Berrar (*in memoriam*), seus sacrifícios forjaram quem sou. Amo você.

Agradecimentos

Agradeço imensamente ao meu orientador, Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso. Todas as valiosas conversas deram forma a este trabalho. Obrigado pelos conselhos, dados sempre com imensa paciência e clareza. Ao senhor, mais uma vez dedico meu respeito e admiração.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto, agradeço pelas inúmeras conversas descontraídas, pelos conselhos, e também por ser este dedicado e apaixonado profissional. Sua orientação foi fundamental na aquisição dos transientes de LT. Muito obrigado.

Ao Prof. Dr. Luís Carlos Malacarne expresso toda minha gratidão, em especial pela sua presteza em sanar tantas dúvidas deste que vos escreve. Obrigado pela paciência e por toda ajuda com as dúvidas sobre o modelo teórico. A ti dedico admiração.

Pela orientação no preparo das soluções, agradeço ao Prof. Dr. Jesus Calvo Castro. Sempre muito prestativo e de paciência absoluta, obrigado pelos valiosos ensinamentos e instruções.

Agradeço de todo o meu coração aos(às) estimados(as) amigos(as) que a vida me proporcionou, e também a alguns colegas, por todos os momentos que me ajudaram a seguir com esta árdua tarefa. Impossível seria agradecer a contribuição de cada um sem que injustiças fossem cometidas, assim, de forma geral, obrigado: Alexandre Alabora (Alex André), Ana Bernabé, Brenno Greatti, Bruna Ribeiro, Danilo Silva, Douglas Barros, Gabriela Barbosa (Gaby), Ivone Dias, Jefferson (Pato), Lisberto Gambato, Marcos William, Matheus Santos (TH), Maurício Mazurek (MauMau), Seno Zimke, Sergio Humberto, Thiago Romam, Victoria Gonzaga (Gonzaguinha) e Vítor Hugo Ribeiro (Virto).

Agradeço ainda aos(às) excelentes professores(as) que compõem o grande grupo de fenômenos fototérmicos da UEM. Indiretamente ou diretamente os frutos de seus trabalhos chegaram até mim, auxiliando em meu desenvolvimento como cientista.

Por fim, pelo apoio financeiro, agradeço ao CNPq.

*Roads go ever ever on,
Over rock and under tree,
By caves where never sun has shone,
By streams that never find the sea;
Over snow by winter sown,
And through the merry flowers of June,
Over grass and over stone,
And under mountains in the moon.*

*Roads go ever ever on
Under cloud and under star,
Yet feet that wandering have gone
Turn at last to home afar.
Eyes that fire and sword have seen
And horror in the halls of stone
Look at last on meadows green
And trees and hills they long have known.*

J. R. R. Tolkien, *The Hobbit*.

Resumo

Compostos derivados a partir da molécula dicetopirrolpirrol (DPP) constituem uma classe de corantes orgânicos de alta performance, cujas excepcionais propriedades fotoativas, ópticas, térmicas, mecânicas e químicas, como alto coeficiente de absorvidade molar, alta eficiência quântica de fluorescência, elevada fotoestabilidade e estabilidade térmica, possibilitam inúmeras aplicações biológicas, e também tecnológicas. Caracterizar estas novas sínteses produzidas com base no DPP é essencial para otimizar e direcionar possíveis aplicações. Neste trabalho utilizou-se a Espectroscopia de Lente Térmica (ELT) resolvida no tempo para investigar compostos derivados do DPP, sendo eles denominados por DPP(CHO)₂, DPP(OAc)₂, DPP(OH)₂ e DPP(vinyl)₂. Medidas complementares foram realizadas por meio das técnicas de absorção, emissão e pela cinética de fotoativação. Em particular, a técnica de ELT resolvida no tempo se mostrou essencial para avaliar os parâmetros de fotoatividade das amostras, que foram comparados com as taxas de produção de oxigênio singleto obtidas via técnica de cinética de fotoativação. Os resultados do trabalho evidenciaram que fatores como a baixa produção de oxigênio singleto (¹O₂), associada à limitação imposta pela janela terapêutica dos órgãos e tecidos mais profundos, impõem dificuldades quanto ao uso destes corantes orgânicos tanto na terapia fotodinâmica/fototérmica (PDT/PTT), quanto como contraste na fotoacústica por imagem (PAI). Por outro lado, a eficiência quântica de fluorescência encontrada para estas amostras baseadas no DPP mostrou-se substancial, apresentando valores próximos a 70%, indicando que seu uso como marcadores, ou detectores de superfícies, utilizado na forma de filmes finos, é bastante promissor.

Palavras-chave: Lente térmica, Reação fotoquímica, DPP, Fotossensibilizadores, Eficiência quântica de fluorescência.

Abstract

Compounds derived from the diketopyrrolopyrrole (DPP) molecule constitute a class of high-performance organic dyes, whose exceptional photoactive, optical, thermal, mechanical and chemical properties, such as high molar absorptivity coefficient, high fluorescence quantum efficiency, high photostability and thermal stability, enable numerous biological and technological applications. Characterizing these new syntheses produced based on the DPP is essential to optimize and direct possible applications. In this work, time-resolved thermal lens spectroscopy (TLS) was used to investigate compounds derived from DPP, namely DPP(CHO)₂, DPP(OAc)₂, DPP(OH)₂ and DPP(vinyl)₂. Complementary measurements were performed using absorption, emission and photoactivation kinetics techniques. In particular, the time-resolved TLS technique proved to be essential to evaluate the photoactivity parameters of the samples, which were compared with the singlet oxygen production rates obtained via the photoactivation kinetics technique. The results of the study showed that factors such as the low production of singlet oxygen (¹O₂), associated with the limitation imposed by the therapeutic window of the deeper organs and tissues, impose difficulties regarding the use of these organic dyes both in photodynamic/photothermal therapy (PDT/PTT) and as a contrast in photoacoustics imaging (PAI). On the other hand, the fluorescence quantum efficiency found for these samples based on the DPP proved to be substantial, presenting values close to 70%, indicating that their use as fluorescent probes, or surface detectors, used in the form of thin films, is quite promising.

Keywords: Thermal lens, Photochemical reaction, DPP, Photosensitizers, Fluorescence quantum efficiency.

Lista de Figuras

I.2.1	Possíveis mecanismos para a produção de calor mediante absorção de luz. O mecanismo primário é a desexcitação térmica da amostra. Contribuições secundárias são atribuídas à (I) reação em cadeia, (II) recombinação de portadores, (III) reabsorção e (IV) colisões, de modo que as contribuições secundárias se somam à primária resultando no calor total gerado. Note que os números (1), (2) e (3) indicam o parâmetro termodinâmico, a propriedade medida e a técnica de detecção utilizada, respectivamente.	4
I.2.2	(a) Alexandre Graham Bell e seu invento chamado (a) fotofone, utilizado na detecção do efeito fotoacústico no ano de 1880.	5
I.2.3	Esquema típico para o método de deflexão fototérmica.	6
I.3.1	Núcleo DPP.	7
I.3.2	Abordagem simplificada para o diagrama de Jablonski. A energia ressonante de um fóton incidente (hf) pode levar o PS até um estado singlete excitado S_1 . Via desexcitação vibracional ou por processos de conversão internal (produção de calor), o PS pode popular níveis intermediários até ocupar um estado do qual a emissão radiativa seja mais provável, decaindo ao estado fundamental após fluorescer. Em outros casos, porém, existe ainda a probabilidade do PS sofrer um cruzamento intersistema, ocupando um estado tripleto excitado T_1 . Daqui existe a probabilidade do PS decair ao estado S_0 por processos radiativos (fosforescência), não radiativos (geração de calor), ou mesmo pela produção de ROS segundo os mecanismos já discutidos.	9
I.3.3	Representação dos orbitais moleculares da molécula de oxigênio em seu estado fundamental tripleto ${}^3\Sigma_g^-$, e também nos possíveis estados excitados singletos ${}^1\Delta_g$ e ${}^1\Sigma_g^+$	10
I.3.4	Imagens de ressonância magnética do cérebro de um paciente ao longo de um ano. As manchas brancas evidenciam a evolução da esclerose múltipla remitente-recorrente.	11
I.3.5	Representação ilustrativa da resposta típica de uma sonda à presença de um analito. Aqui A se trata do analito, F corresponde a unidade fluorófora e I a ionófora. (a) desvio para o azul pela interação entre F e A, e (b) desvio para o vermelho devido a interação entre I e A.	12
I.3.6	(a) Esquema simplificado para aquisição de imagens pela PAI, e (b) concentração de hemoglobina.	13
I.3.7	Sequência de imagens obtidas pela PAI após a inserção do DPP-TPA em espécime com tumor.	14
II.1.1	Montagem experimental utilizada por Gordon e outros na detecção do que veio a ser conhecido como efeito de lente térmica.	15
II.1.2	Montagem experimental reportada por M. E. Long da técnica de Lente Térmica utilizando dois feixes laser.	16

II.1.3	Técnica de Lente Térmica no modo descasado, em que o raio da cintura dos feixes diferem na posição da amostra. O ângulo γ corresponde a uma pequena inclinação entre os feixes. Note que esta montagem faz uso de dois feixes laser.	17
II.3.1	Esquema para lente térmica no modo descasado. Aqui ρ_{1p} é o raio do feixe de prova na posição z_1 (sobre a amostra), L o comprimento da amostra, e z_2 é a posição do fotodetector em campo distante.	18
II.3.2	Atenuação da intensidade I_E de entrada um feixe laser ao se propagar por um meio com coeficiente de absorção óptica β e comprimento longitudinal z . Note que o volume total será dado pela soma das n camadas de espessura l	20
II.3.3	Esquema geral de um sistema descrito a partir das coordenadas cilíndricas.	25
III.1.1	Estrutura química dos corantes DPP estudados, sendo (a) DPP(CHO) ₂ , (b) DPP(OAc) ₂ , (c) DPP(OH) ₂ e (d) DPP(vinyl) ₂	36
III.2.1	Diagrama de Jablonski simplificado para a produção de ¹ O ₂ , e sua reação química com o ABDA.	39
III.2.2	Irradiância espectral do LED ciano.	40
III.4.1	Ilustração esquemática da técnica de lente térmica no modo descasado e colinear ($\gamma = 0$), utilizada na obtenção dos transientes de LT.	41
III.4.2	Sinais de LT quando considerado somente a contribuição térmica ao efeito de lente térmica para amostras que apresentem (a) $dn/dT < 0$, o que ocorre geralmente para líquidos e gases e também (b) $dn/dT > 0$, geralmente observado em sólidos.	43
IV.1.1	Espectros de (a) absorbância e (b) emissão das moléculas DPP(CHO) ₂ , DPP(OAc) ₂ , DPP(OH) ₂ e DPP(vinyl) ₂ em DMSO. Para apresentar os espectros de absorbância, escolheu-se entre as amostras preparadas aquelas com concentrações similares, sendo elas 9,92 μ M, 8,82 μ M, 10,80 μ M e 9,99 μ M, respectivamente. Assim, a comparação entre os dados deve ser feita com cautela. Os espectros de emissão foram obtidos com excitação em 514,5 nm.	44
IV.1.2	Mapas de excitação <i>versus</i> emissão para as moléculas (a) DPP(CHO) ₂ , (b) DPP(OAc) ₂ , (c) DPP(OH) ₂ e (d) DPP(vinyl) ₂ quando dissolvidas em DMSO.	46
IV.1.3	Espectros de absorbância das moléculas (a) DPP(CHO) ₂ , (b) DPP(OAc) ₂ , (c) DPP(OH) ₂ e (d) DPP(vinyl) ₂ quando em DMSO. As concentrações utilizadas estão dispostas na Tabela III.2.	47
IV.1.4	Absorbância em função da concentração para as moléculas DPP(CHO) ₂ , DPP(OAc) ₂ , DPP(OH) ₂ e DPP(vinyl) ₂ monitorado em $\lambda_{ex} = 514,5$ nm. As curvas sólidas na cor vermelha correspondem aos ajustes lineares.	48
IV.2.1	Sinais de lente térmica coletados da molécula DPP(vinyl) ₂ em concentrações de 15, 150 e 1500 nM, quando dissolvidas em DMSO. Dados obtidos a uma temperatura de 25 °C. As respectivas curvas em vermelho e pontilhadas simulam o transiente quando o sinal seria puramente térmico, sem a contribuição da reação fotoquímica.	49
IV.2.2	Transientes de lente térmica coletados para uma concentração de 15 nM do corante DPP(vinyl) ₂ quando diluído em (a) acetona, (b) clorofórmio, (c) DMSO e (d) tolueno. Medidas realizadas a uma temperatura de 25 °C.	52
IV.2.3	Transientes de lente térmica para o solvente DMSO coletados a uma temperatura de 25 °C. A curva sólida na cor vermelha corresponde ao ajuste via modelo Shen, o que significa $\epsilon_r = 1$ na Equação (II.44). A difusividade térmica determinada dos ajustes foi $D_T^{DMSO5s} = (1,34 \pm 0,19) \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	54

IV.2.4	Distribuição espacial, e temporal da temperatura do DMSO quando sujeito a uma potência de excitação de 1080 mW, e acondicionado em uma cubeta cuja espessura nominal é 2 mm.	55
IV.2.5	Distribuição espacial e temporal da temperatura para o DMSO, sujeito a uma potência de excitação de 432 mW, e alocado em uma cubeta de 5 mm de espessura.	56
IV.2.6	Transientes de lente térmica simulados a partir das distribuições de temperatura das Figuras IV.2.4 e IV.2.5. A potência foi escolhida para que a amplitude dos sinais de LT fosse da mesma ordem, (a) 1080 mW para a cubeta de 2 mm de espessura e (b) 432 mW para a de 5 mm de espessura nominal.	56
IV.2.7	(a) Transientes de lente térmica para o solvente DMSO, coletados a uma temperatura de 25 °C. A curva sólida na cor vermelha corresponde ao ajuste via modelo Shen, em geral utilizado para amostras que não apresentam o efeito de fotodegradação, o que significa $\epsilon_r = 1$ na Equação (II.44). Dos ajustes obteve-se $D_T^{\text{Solv}} = (1,01 \pm 0,06) \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. (b) Valor de θ_T para cada um dos dados de LT em função da respectiva potência. A linha vermelha se trata do ajuste linear, o que permitiu determinar $\theta_T^{\text{Solv}}/P_{\text{ex}}$ para o DMSO como $(4,55 \pm 0,05) \times 10^{-2} \text{ W}^{-1}$	58
IV.2.8	Sinais de lente térmica dos corantes (a) DPP(CHO) ₂ , (b) DPP(OAc) ₂ , (c) DPP(OH) ₂ e (d) DPP(vinyl) ₂ dissolvidos em DMSO numa concentração de 15 nM. Dados coletados a uma temperatura de 25 °C.	59
IV.2.9	θ_T em função da potência de excitação P_{ex} para as moléculas DPP(CHO) ₂ (quadrados), DPP(OAc) ₂ (círculos), DPP(OH) ₂ (triângulos voltados para cima) e DPP(vinyl) ₂ (triângulos voltados para baixo).	60
IV.3.1	Cinética de fotoativação de soluções preparadas com 2 mL das moléculas (a) DPP(CHO) ₂ , (b) DPP(OAc) ₂ , (c) DPP(OH) ₂ e (d) DPP(vinyl) ₂ quando diluídas em DMSO com ABDA. Note que, por conveniência, mostra-se a variação da absorbância em intervalos de 30 minutos. Como linha de base utilizou-se o próprio espectro do DMSO.	63
IV.3.2	Decaimento em função do tempo para os picos de absorção do (a, c, e, g) ABDA monitorado em 402 nm, e também para os (b, d, f, h) corantes DPP, ambos diluídos em DMSO. Note que foi descontado a absorção da molécula DPP quando avaliado o decaimento do pico de absorção do ABDA.	65
IV.3.3	Relação entre a taxa de produção de oxigênio singleto k_D , e a taxa de fotodegradação do PS k_d . A razão entre estas duas quantifica a atividade fotodinâmica do composto.	66
IV.3.4	(a) Esquema simplificado para a penetração dos diferentes comprimentos de onda na pele, e (b) espectro de absorvidade molar para a oxihemoglobina (HbO ₂ , curva vermelha), e também para a desoxihemoglobina (Hb, curva tracejada na cor bordô). Note que a área acinzentada destacada a janela terapêutica, e o eixo orientado está em escala logarítmica.	68
B.1.1	Região de volume ν onde existe fluxo de calor determinado pelo campo vetorial $\vec{\mathcal{J}}$ através de uma superfície infinitesimal $\hat{n} d\mathcal{S}$	72
D.0.1	Theodore H. Maiman e um de seus protótipos laser.	79
D.1.1	Onda eletromagnética propagando-se transversalmente na direção do vetor \vec{k} . Note que a direção dos campos elétrico e magnético é perpendicular entre si.	80
D.3.1	Diagrama de Argand, ou representação polar para números complexos.	84

D.4.1	Modos TEM_{mn} da distribuição de intensidade para feixes laser gaussianos.	86
E.0.1	Representação do princípio proposto por Huygens. Cada ponto de uma frente de onda contribui para o seu valor num instante posterior.	87
E.1.1	Propagação do campo elétrico de um plano (x, y) para um segundo plano (x', y')	88
E.2.1	Elemento de superfície contido no plano (x, y) orientado na direção \hat{z}	90

Lista de Tabelas

I.1	Ocupação dos orbitais π_x^* e π_y^* para os estados eletrônicos do O_2	10
III.1	Soluções estoque preparadas para os corantes DPPs.	37
III.2	Concentrações utilizadas para as medidas de absorvância, obtidas ao transferir 15, 30, 40, 50 e 70 μL das soluções estoque dos corantes DPP.	38
IV.1	Comprimento de onda máximo de absorção $\lambda_{\text{máx}}^{\text{abs}}$ e de emissão $\lambda_{\text{máx}}^{\text{em}}$, além dos valores para o deslocamento Stokes calculados para os corantes DPPs diluídos em DMSO aqui estudados.	45
IV.2	Valores calculados para a absorvidade molar ε e R^2 atribuídos ao <i>fitting</i> linear dos dados de absorvância de cada uma das quatro moléculas DPP. Note que foram utilizadas funções lineares do tipo $y = a + bx$ para os ajustes dos dados, com intersecção nula ($a = 0$). A absorção óptica em 514,5 nm, e na concentração de 15 nM, expressa por β_0 foi determinada via Equação (III.2).	48
IV.3	Possíveis mecanismos para a reação fotoquímica associadas ao Tipo I e ao Tipo II. Os símbolos $^1\text{PS}^f$, $^1\text{PS}^e$ e $^3\text{PS}^e$ correspondem a estado singlete fundamental, estado singlete excitado e estado tripleto excitado, respectivamente. $\text{PS}^{-\bullet}$ e $\text{PS}^{+\bullet}$ trata-se do ânion reduzido e do cátion oxidado do PS.	50
IV.4	Viscosidade χ , densidade volumétrica ρ_ν , calor específico c_e , coeficiente térmico do índice de refração dn/dT , condutividade térmica κ_T e a difusividade térmica D_T atribuída à fase líquida dos solventes acetona, clorofórmio, DMSO e tolueno a uma temperatura de 25 °C.	53
IV.5	Difusividade térmica D_T , valores de $\theta_T^{\text{DPP}}/P_{\text{ex}}$, variação relativa do coeficiente de absorção óptica $\Delta\beta/\beta_0$, coeficiente de conversão térmica ϕ_T e eficiência quântica de fluorescência das quatro moléculas DPP estudadas.	61
IV.6	Resultados dos ajustes exponenciais feitos aos espectros obtidos via cinética de fotoativação para as moléculas $\text{DPP}(\text{CHO})_2$, $\text{DPP}(\text{OAc})_2$, $\text{DPP}(\text{OH})_2$ e $\text{DPP}(\text{vinyl})_2$	67
A.1	Constantes de interesse.	71

Lista de Símbolos & Abreviações

Lista de Símbolos

Absorbância	A	
Absortividade molar	ε	$[\text{M}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}]$;
Absortividade molar relativa	ϵ_r	
Amplitude da fase induzida	θ_T	
Ângulo entre os feixes	γ	$[\text{°}]$;
Calor específico	c_e	$[\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}]$;
Capacidade térmica à pressão constante	C_p	$[\text{J}\cdot\text{K}^{-1}]$;
Campo elétrico	$\vec{E}(\vec{z}, t)$	$[\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{C}^{-1}]$;
Campo magnético	$\vec{B}(\vec{z}, t)$	$[\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}\text{A}]$;
Coefficiente de absorção óptica	β	$[\text{m}^{-1}]$;
Coefficiente de descasamento	m	
Coefficiente de difusão de massa	D_m	$[\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}]$;
Coefficiente de eficiência quântica de fluorescência	η	
Coefficiente de eficiência térmica	ϕ_T	
Coefficiente térmico do caminho óptico	$S(\rho, t)$	$[\text{m}]$;
Coefficiente térmico do índice de refração	dn/dT	$[\text{K}^{-1}]$;
Comprimento de onda	λ	$[\text{m}]$;
Concentração	C	$[\text{M}]$;
Condutividade térmica	κ_T	$[\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$;
Constante de Avogrado	\mathcal{N}_A	$[\text{mol}^{-1}]$;
Constante de Planck	h	$[\text{J}\cdot\text{s}]$;
Constante efetiva de reação	k_r	$[\text{s}^{-1}]$;
Densidade volumétrica	ρ_ν	$[\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$;
Difusividade térmica	D_T	$[\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}]$;
Direção de propagação do feixe laser	\hat{k}	
Distância até o fotodetector	z_2	$[\text{m}]$;
Distância confocal do laser	z_c	$[\text{m}]$;
Distância entre a cintura dos feixes	z_1	$[\text{m}]$;
Distância focal das lentes	f	$[\text{m}]$;
Distribuição espacial e temporal da fonte de calor	$Q(\vec{z}, t)$	$[\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}]$;
Eficiência fotodinâmica	γ_Δ	$[\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}]$;
Energia interna	U	$[\text{J}]$;
Espessura das cubetas	L, l	$[\text{m}]$;
Fase induzida	$\Phi(\rho, t)$	
Fluxo de calor	$\vec{J}(\vec{z}, t)$	$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$;
Frequência angular temporal	ω	$[\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}]$;

Frequência temporal	f	$[\text{s}^{-1}]$;
Função de Bessel de ordem 0	$J_0(\alpha\rho)$	
Função de Green	$G(\vec{z}, \vec{z}')$	$[\text{m}^{-1}]$;
Função delta de Dirac	$\delta(\vec{z})$	$[\text{m}^{-1}]$;
Função Heaviside deslocada de τ	$H(t - \tau)$	
Massa	m	$[\text{kg}]$;
Irradiância espectral	\mathcal{P}	$[\text{W}\cdot\text{m}^{-3}]$;
Intensidade óptica	I	$[\text{W}\cdot\text{m}^{-2}]$;
Índice de refração	$n(\vec{z}, t)$	
Número de fótons absorvidos	N_{abs}	$[\text{mol}]$;
Número de onda	k	$[\text{m}^{-1}]$;
Operador transformada (inversa) de Laplace	$\mathcal{L} (\mathcal{L}^{-1})$	
Operador transformada (inversa) Fourier-Cosseno	$\mathcal{F}_c (\mathcal{F}_c^{-1})$	
Operador transformada (inversa) de Hankel de ordem 0	$\mathcal{H}_0 (\mathcal{H}_0^{-1})$	
Parâmetro geométrico da LT	V	
Permeabilidade magnética do vácuo	μ_0	$[\text{m}\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}]$;
Potência	P	$[\text{W}]$;
Pressão	p	$[\text{N}\cdot\text{m}^{-1}]$;
Raio ao longo do feixe laser	$r(z)$	$[\text{m}]$;
Raio de curvatura complexo da onda	\mathcal{R}	$[\text{m}]$;
Raio de curvatura da frente de onda	$R(z)$	$[\text{m}]$;
Raio de curvatura da frente de onda na posição da amostra	$R(z_1), R_1$	$[\text{m}]$;
Raio do feixe na posição da amostra	$r(z_1), \rho_1$	$[\text{m}]$;
Raio do feixe na posição da cintura	r_0, ρ_0	$[\text{m}]$;
Seção transversal de reação	σ	
Superfície	\mathcal{S}	$[\text{m}^2]$;
Taxa de fotodegradação do PS	k_d	$[\text{s}^{-1}]$;
Taxa de produção de $^1\text{O}_2$	k_D	$[\text{s}^{-1}]$;
Temperatura	$T(\vec{z}, t)$	$[\text{K}]$;
Tempo	t	$[\text{s}]$;
Tempo característico da LT	t_c	$[\text{s}]$;
Tempo de excitação	τ	$[\text{s}]$;
Unidade imaginária	i	
Velocidade da luz no vácuo	c_0	$[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$;
Vetor de Poynting	\vec{S}_p	$[\text{W}\cdot\text{m}^{-2}]$;
Vetor normal à superfície	\hat{n}	
Vetor posição arbitrária	\vec{z}	$[\text{m}]$;
Viscosidade	χ	$[\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}]$;
Volume	ν	$[\text{m}^3]$;

Lista de Abreviações

Células Solares Sensibilizadas por Corantes	DSSC
Dicetopirrolpirrol	DPP
Diodo Emissor de Luz	LED
Diodo Orgânico Emissor de Luz	OLED
Efeito <i>Soret</i>	ES
Espécies Reativas de Oxigênio	ROS
Espectroscopia de Lente Térmica	ELT
Fotossensibilizador	PS
Imagem por Fotoacústica	PAI
Infravermelho Próximo	NIR
Lente Térmica	LT
Modelo de Baixa Absorbância	LAM
Terapia Fotodinâmica	PDT
Terapia Fototérmica	PTT

Sumário

Resumo	vii
Abstract	viii
I Introdução	1
I.1 Fenômenos Fototérmicos	3
I.2 Técnicas Fototérmicas	3
I.3 Corantes Orgânicos DPP	7
I.3.1 Terapia Fotodinâmica/Fototérmica	8
I.3.2 Marcadores Fluorescentes	11
II Espectroscopia de Lente Térmica	15
II.1 Histórico	15
II.2 O Efeito de Lente Térmica	17
II.3 Modelo Shen-PCR para o Sinal de Lente Térmica	18
II.3.1 Contribuições à Fonte de Calor Q	19
II.3.2 Efeito da Reação Fotoquímica na Absorção Óptica	22
II.3.3 Solução da Equação de Difusão de Calor no Espaço de Hankel-Fourier Cosseno-Laplace (α, k, s)	24
II.3.3.1 Transformada de Laplace & de Fourier Cosseno	26
II.3.3.2 Transformada de Hankel	27
II.3.4 Transformada Inversa da Temperatura $T_c(\alpha, k, s)$	28
II.3.4.1 Transformada Inversa de Laplace & de Fourier Cosseno	28
II.3.4.2 Transformada Inversa de Hankel	30
II.3.5 A Distribuição de Temperatura	30
II.3.6 Mudança na Fase de uma Onda Eletromagnética como Efeito da Temperatura	30
II.3.6.1 Coeficientes Térmicos do Caminho Óptico e do Índice de Refração	31
II.3.6.2 Coeficiente Térmico do Caminho Óptico em Líquidos	31
II.3.6.3 Fase Adicional Induzida pela Variação na Temperatura	32
II.3.7 Propagação e Intensidade do Feixe Laser de Prova	33
II.4 Limitações do Modelo	34
III Materiais & Métodos	36
III.1 Corantes DPP	36
III.1.1 Preparo das Soluções Estoque	37
III.2 Espectroscopia de Absorção	37
III.2.1 Quantificação da Geração de Oxigênio Singlete	38
III.3 Espectroscopia de Luminescência	40
III.4 Espectroscopia de Lente Térmica	41

IV Resultados	44
IV.1 Espectroscopia de Absorção e de Emissão	44
IV.2 Espectroscopia de Lente Térmica	48
IV.3 Cinética de Fotoativação das Moléculas DPP	62
V Conclusão	69
A Constantes Fundamentais e Outros Valores Relevantes	71
B Dedução da Equação de Difusão de Calor	72
B.1 Lei de Fourier e Fontes Externas de Calor	72
B.2 Calor e a Primeira Lei da Termodinâmica	73
B.3 A Equação de Difusão de Calor	75
C Transformadas Integrais	76
C.1 Transformada de Laplace	76
C.2 Transformada de Fourier	77
C.3 Transformada de Hankel	78
D Feixes Gaussianos	79
D.1 As Equações de Maxwell	79
D.2 Equação da Onda Eletromagnética	80
D.3 Equação de Helmholtz e o Campo Elétrico de um Laser Gaussiano	81
D.4 Intensidade e Potência de um Feixe Gaussiano	84
E Integral de Difração de Fresnel	87
E.1 Equação de Helmholtz, Função de Green e a Integral de Difração de Fresnel	88
E.2 Integral de Difração de Fresnel Aplicada à Técnica de Lente Térmica	89
F Artigos Científicos Publicados	94
Referências	95

Introdução

A incansável dança cósmica entre a Terra e o Sol possibilitou o início e a manutenção da vida neste planeta. Eventos do dia a dia, como sentar sob o Sol, sentir sua luz aos poucos aquecer a pele e o calor então se propagar pelo corpo, são fenômenos que garantem a existência da vida e estão diretamente ligados aos fenômenos fototérmicos gerados como consequência da interação entre a luz e os diversos organismos aqui presentes.

Além deste caráter essencial acerca do fenômeno fototérmico, tem-se grande interesse na descrição e, também, na detecção dos efeitos que dele surge. A interação entre luz e matéria é responsável por uma gama de efeitos, que vão desde o típico aumento de temperatura da região iluminada, até a indução de mudanças nas outras grandezas termodinâmicas, como densidade volumétrica e pressão, mudanças estas que quando monitoradas possibilitam a determinação de características e propriedades de um sistema que se deseja investigar. Os métodos utilizados para monitorar tais mudanças, induzidas pelo efeito fototérmico, são chamados de técnicas fototérmicas, sendo a espectroscopia de Lente Térmica (LT)¹ a mais relevante para este trabalho [1].

O efeito de lente térmica surge como consequência da variação na temperatura de um dado sistema, causada pela conversão em calor da radiação absorvida pela matéria, decorrente de sua interação com a luz incidente. Deste processo surgem mudanças que podem ser induzidas localmente sobre o índice de refração da amostra. Este efeito foi observado e reportado por Gordon e colaboradores no ano de 1964, quando os mesmos realizavam medidas de efeito Raman na cavidade de um laser He-Ne [2]. Considerações teóricas acerca dos principais mecanismos envolvidos em sua origem, e possíveis efeitos secundários foram dados prontamente: ao se propagar pela matéria, parte da radiação absorvida gera calor; este, por sua vez, pode conduzir a um aumento na temperatura da região, que então altera o índice de refração e, por fim, interfere na propagação do laser de uma forma similar a um elemento óptico, sendo este o motivo do nome efeito de lente térmica (LT).

Este efeito pode ser utilizado para se obter propriedades térmicas e ópticas de amostras sólidas e líquidas. Sendo este o papel principal da técnica de lente térmica, ela tem sido amplamente utilizada por sua característica remota que possibilita o controle da temperatura durante a coleta de dados, o que pode ser feito alocando a amostra em um forno com temperatura controlada. A ELT é uma técnica minimamente destrutiva, mesmo em amostras fotoativas, visto que apenas uma pequena região da amostra interage com o feixe de excitação, cujo tamanho é da ordem do diâmetro do feixe laser; além de ser uma técnica resolvida no tempo que possibilita determinar as propriedades dinâmicas do sistema estudado. É também altamente sensível, fato este que permite investigar amostras em concentrações da ordem de nanomolar [1].

Outro fator de grande relevância é que somente a fração da luz absorvida pelo material,

¹ Ou também do inglês, *Thermal Lens spectroscopy*. A técnica de lente térmica é parte fundamental deste trabalho, e será abordada em maiores detalhes posteriormente.

e que efetivamente produziu calor, terá influência neste efeito, ou seja, ele independe da quantidade de luz que foi espalhada ou refletida. Por este motivo a técnica ELT pode ser considerada como um método absoluto e quantitativo na detecção e determinação de grandezas termodinâmicas, ópticas e químicas de sistemas sólidos e líquidos, possibilitando obter propriedades como o coeficiente de difusão de massa e taxas que revelam a ocorrência de reações fotoquímicas [1, 3–8].

Assim se vê que mesmo sistemas físicos que apresentam reação fotoquímica, podem ser investigados pela técnica de espectroscopia de lente térmica. Amostras desta natureza apresentam espécies fotoativas, cuja interação com a radiação incidente altera, por meio de inúmeros e complexos mecanismos, sua concentração ao longo do tempo. Com o uso de modelos teóricos adequados que levam em conta este efeito, pode-se determinar e avaliar propriedades qualitativas e quantitativas com relação à fotodegradação destas espécies, em particular daquelas conhecidas como fotossensibilizadores (PS)^{II} e marcadores fluorescentes [3–8].

Estes compostos fotoativos têm como principal propriedade sua transformação a partir de um estímulo luminoso. Os efeitos gerados via excitação causada pela luz a estes materiais podem ser direcionados às mais diversas finalidades, desde terapêuticas, até mesmo na produção de imagens que auxiliam diagnósticos clínicos. Fotossensibilizadores, por exemplo, produzem espécies altamente reativas que atacam agentes biológicos nocivos ao organismo (células cancerígenas, patógenos, doenças de pele, entre outros). Marcadores fluorescentes, por sua vez, podem ser utilizados para gerar imagens de sistemas biológicos, ou monitorar a concentração de determinados íons com altíssima resolução temporal e espacial [9–13].

Corantes orgânicos modificados a partir do dicetopirrolpirrol (DPP) vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos com o objetivo de atuarem como compostos fotoativos. Isto se deve às distintas qualidades atribuídas ao DPP, como a relativa facilidade em ser modificado, permitindo a adição de novos grupamentos na molécula, além de suas outras propriedades intrínsecas, como alta fotoestabilidade e eficiência quântica de fluorescência, somadas ainda à sua excelente estabilidade térmica [14–16]. Sínteses com o objetivo de aplicações na terapia fotodinâmica e fototérmica (PDT/PTT)^{III} foram reportadas [17, 18]. Outras composições foram reportadas como eficientes marcadores fluorescentes, utilizados tanto para produzir imagens biológicas, quanto para identificar espécies iônicas e radicais em solução [19–22].

Caracterizar as propriedades térmicas, ópticas e químicas destas moléculas baseadas no DPP é crucial para validar possíveis aplicações destes compostos como fotossensibilizadores ou marcadores fluorescentes. Para isto pode-se fazer o uso de técnicas espectroscópicas como absorção, emissão, cinética de fotoativação e, especialmente, a partir do uso da espectroscopia de lente térmica. Diz-se isto diante do seu caráter remoto e por ser minimamente de caráter não destrutivo e altamente sensível.

Em um trabalho recente (2020), moléculas baseadas neste corante orgânico foram investigadas por meio da espectroscopia de lente térmica. Como reportado por T. O. Pereira e colaboradores [23], por meio deste método os referidos determinaram a eficiência quântica de luminescência destes corantes. No entanto, as possíveis reações fotoquímicas induzidas pela interação com a luz ainda não foram avaliadas para estas moléculas DPP, justificando e motivando a realização deste trabalho.

^{II} *Photosensitizers*.

^{III} Traduzido do inglês: *Photothermal Therapy* e *Photodynamic Therapy*, respectivamente.

I.1 Fenômenos Fototérmicos

Fenômenos fototérmicos correspondem a uma classe de efeitos gerados como resultado da interação entre luz e matéria. Em termos gerais, entende-se que a radiação incidente pode ser absorvida pelas espécies opticamente ativas presentes num dado material, seja ele uma matriz ou um solvente qualquer. Como consequência desta interação os estados excitados de energia do sistema são populados pelas espécies absorvedoras; uma vez ali, elas eventualmente decaem até o estado fundamental, transferindo energia para o meio em que estão inseridas, via mecanismos radiativos e não radiativos [1].

Importante dizer que a taxa, a magnitude, e também o atraso temporal na produção de calor ao longo da interação é ditada pelos possíveis mecanismos de decaimento destas espécies em seus estados excitados, sendo eles divididos entre processos radiativos, como a luminescência (fluorescência e fosforescência), e processos não radiativos como a relaxação térmica, a reação fotoquímica, o efeito fotoelétrico [24], entre outras contribuições secundárias [1].

A espécie opticamente ativa quando promovida a um estado excitado pode transferir, na forma de vibrações (calor), energia para a matriz em que está inserida, o que resulta no aquecimento da amostra e contribui, assim, com uma pequena parcela de energia não radiativa ao sistema. Isto ocorre por meio de processos de desexcitação, em que a espécie ocupa estados de energia intermediários cuja probabilidade de emissão é baixa. Quando a distância entre um nível de energia e outro é suficientemente grande, a probabilidade de desexcitação radiativa torna-se cada vez maior, conduzindo então à emissão de um ou mais fótons, ou seja, a partir de um processo radiativo. Este é denominado luminescência (fluorescência e fosforescência) [25,26], e representa a contribuição radiativa dos processos de relaxamento de estado excitado. Alguns destes estados excitados, porém, apresentam longa duração, o que favorece a probabilidade da participação das espécies excitadas em reações fotoquímicas [3, 6, 8]. Estas não só tem como resultado a produção de calor, que será então transferido para o meio, como também podem ocasionar o surgimento de novas espécies químicas que alteram as propriedades ópticas e térmicas características do meio [1].

Todos esses processos de relaxação de estado excitado podem produzir excesso de energia na forma de calor. O calor aumenta a energia interna da amostra que responderá a este aumento de energia induzindo mudanças nas propriedades termodinâmicas do meio, como a temperatura, a densidade volumétrica e também a pressão. Para o caso da pressão, se a temperatura variar mais rapidamente que o tempo necessário para o fluido que cerca a amostra expandir (ou contrair), a perturbação na pressão será dispersa como ondas acústicas pelo material [1, 27].

Os efeitos causados pelos processos descritos podem ser detectados, ou utilizados para outros fins, por meio das técnicas fototérmicas. Tais efeitos serão abordadas brevemente na seção a seguir.

I.2 Técnicas Fototérmicas

Como consequência da conversão em calor da luz absorvida pela matéria, as grandezas termodinâmicas como a temperatura, densidade volumétrica e a pressão, ou mesmo as espécies químicas presentes numa dada amostra podem sofrer alterações segundo os mecanismos explorados anteriormente. As possíveis transformações em calor da luz absorvida,

suas consequências sobre as grandezas termodinâmicas, e as técnicas fototérmicas utilizadas na detecção das propriedades conjugadas são resumidamente representadas pela Figura I.2.1.

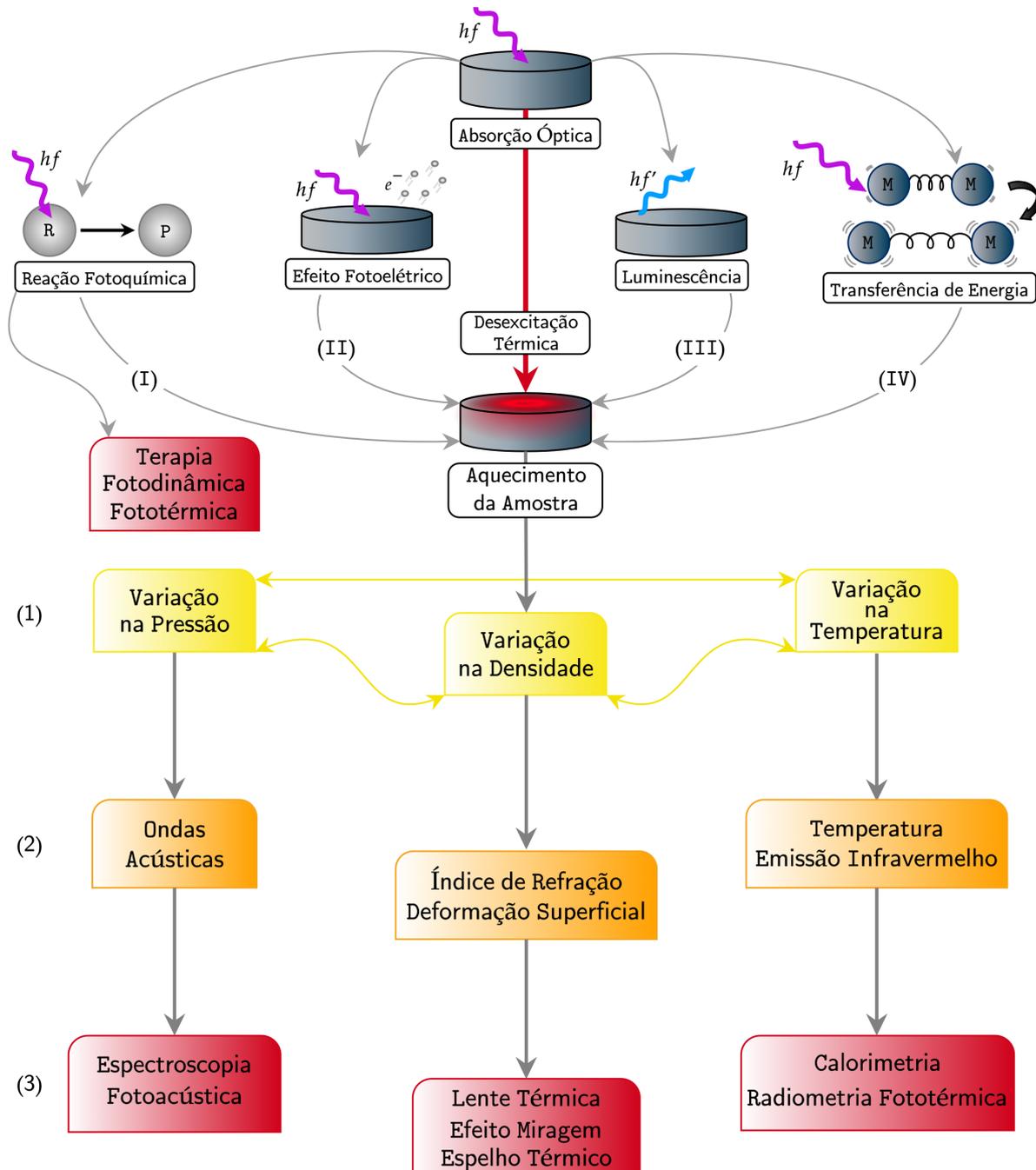


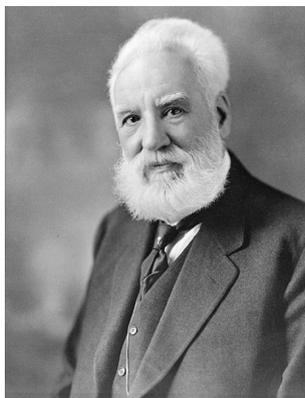
Figura I.2.1: Possíveis mecanismos para a produção de calor mediante absorção de luz. O mecanismo primário é a desexcitação térmica da amostra. Contribuições secundárias são atribuídas à (I) reação em cadeia, (II) recombinação de portadores, (III) reabsorção e (IV) colisões, de modo que as contribuições secundárias se somam à primária resultando no calor total gerado. Note que os números (1), (2) e (3) indicam o parâmetro termodinâmico, a propriedade medida e a técnica de detecção utilizada, respectivamente.

Fonte: Adaptado de F. Sato (2009) [28].

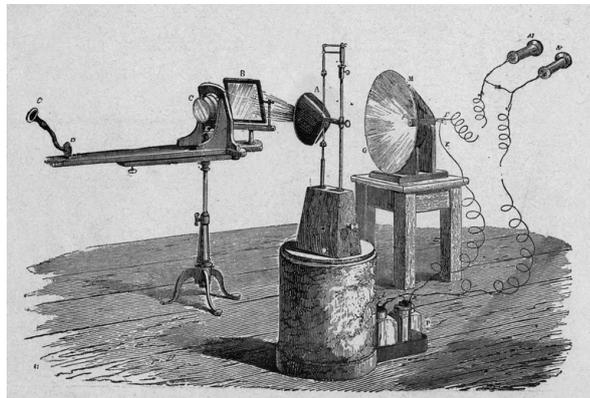
Cada um dos efeitos advindos da dinâmica destas grandezas pode ser utilizado ou monitorado por meio de uma técnica fototérmica apropriada, permitindo assim, determi-

nar parâmetros e propriedades térmicas de interesse de um dado sistema, e até mesmo aplicar tais efeitos ao tratamento de doenças de pele, oftalmológicas, oncológicas, entre outras [11, 28]. É importante dizer que por se tratar de medidas indiretas, as técnicas fototérmicas são consideradas mais sensíveis que aquelas que se utilizam de métodos espectroscópicos baseados na transmissão de luz [1].

Ondas acústicas geradas por uma perturbação na pressão, produzidas como consequência da absorção de luz pela matéria, foram observadas em 1880 por Alexander Graham Bell (Figura I.2.2a) quando ele fazia uso de uma de suas invenções, o fofone (Figura I.2.2b) [29]. O novo fenômeno reportado por Bell figurou por muito tempo apenas como uma curiosidade científica, até a tecnologia permitir, por meio de microfones e *lock-in's* hipersensíveis, a detecção de ondas acústicas da ordem de nanovolts, dando início à espectroscopia fotoacústica, importante técnica fototérmica utilizada na análise de propriedades ópticas e térmicas de sólidos e gases [30].



(a)



(b)

Figura I.2.2: (a) Alexandre Graham Bell e seu invento chamado (a) fofone, utilizado na detecção do efeito fotoacústico no ano de 1880.

Fonte: Adaptado de (a) M. Bellis (2020) [31] & (b) Wikimedia Commons [32].

A espectroscopia fotoacústica destaca-se como uma importante e versátil técnica fototérmica. Nesta, perturbações causadas à pressão do fluido acoplado a uma certa amostra geram ondas acústicas que podem ser monitoradas, e captadas por um microfone, sendo então convertidas em sinais fotoacústicos. A análise destes sinais permite calcular informações acerca das propriedades ópticas e térmicas do sistema, e diante de certas condições, até mesmo determinar o valor da espessura de filmes finos [33, 34].

Em outras, como é o caso do efeito de deflexão fototérmica, ou efeito miragem (Figura I.2.3), um laser de excitação orientado perpendicularmente ao plano da amostra, produz variação no índice de refração do fluido que a envolve. O feixe laser de prova orientado paralelamente ao plano da amostra pode sofrer deflexões, causadas pela modulação do índice de refração que, por meio de detectores, podem ser coletadas e analisadas. Sua vantagem está na possibilidade do estudo de materiais opacos, permitindo obter a difusividade térmica destes materiais [35, 36].

De grande importância para este trabalho é a técnica espectroscopia de lente térmica. Esta difere do efeito miragem por tratar os feixes de excitação e prova como elementos coplanares ao interagirem com a amostra. O aquecimento localizado causado ao meio em razão da absorção de radiação resulta em uma variação do índice de refração, que irá, consequentemente, causar distorções no feixe laser [2, 37–39].

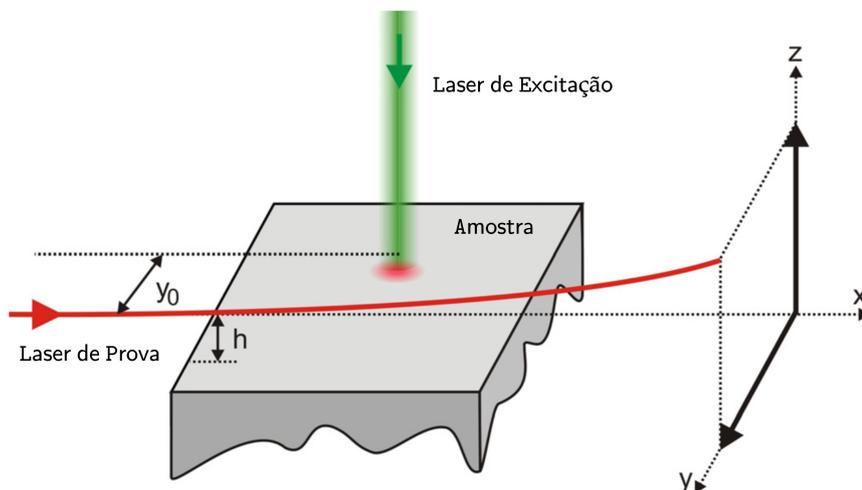


Figura I.2.3: Esquema típico para o método de deflexão fototérmica.

Fonte: Adaptado de N. G. C. Astrath e colaboradores (2012) [36].

A análise dos transientes de LT oferece o conhecimento dos parâmetros ópticos e térmicos associados à amostra. Somado a este fato, vê-se que como técnica complementar, a espectroscopia de LT é uma poderosa aliada quando aplicada na análise da fotodegradação das espécies inseridas numa dada matriz. Isto se deve porque além da dependência do índice de refração com a densidade volumétrica e com a temperatura, esta grandeza também sofre alterações com a população nos estados opticamente excitados, ou com o surgimento de novas espécies em decorrência de uma reação fotoquímica. Assim, se pode realizar uma avaliação qualitativa e quantitativa das velocidades de degradação de fotossensibilizadores, e de marcadores fluorescentes [40–42].

As reações fotoquímicas desencadeadas por estas espécies fotoativas, após sua interação com a luz, formam as bases de algumas técnicas terapêuticas, e também de alguns dos métodos que permitem obter imagens (bioimagem), ou informações acerca da concentração de íons em um dado sistema (sondas). Considerando seu uso como agentes terapêuticos, as espécies altamente reativas produzidas destas reações químicas são empregadas para inativar os agentes biológicos nocivos ao paciente (tumores, bactérias, patógenos, entre outros). Sondas e marcadores fluorescentes também resultam deste tipo de interação entre a luz e o composto fotoativo, correspondendo a métodos de alta resolução espacial e temporal que podem auxiliar o diagnóstico clínico, aprimorando assim as alternativas a outros diagnósticos por imagem já utilizados.

Os métodos descritos têm em comum sua natureza não invasiva, o que, em resumo, representa um menor risco ao agravamento da saúde do paciente, fato que os torna altamente desejáveis. Porém, a eficácia a eles relacionada depende fortemente do fotossensibilizador empregado (ou do marcador fluorescente), o que justifica a busca por novas espécies capazes desta tarefa. Desta forma, é essencial conhecer as características fotofísicas destes compostos, como sua eficiência quântica de fluorescência, eficiência na produção de oxigênio singlete, atividade fotodinâmica, entre outros, seja para otimizar sua aplicação terapêutica (PDT/PTT), ou entender os mecanismos que permitem a produção de imagens (PAI).

Os corantes da classe DPP se mostram como excelentes candidatos a fotossensibilizadores (marcadores fluorescentes). A seguir, são apresentados alguns dos detalhes quanto à sua estrutura química e aplicações e ao seu histórico.

I.3 Corantes Orgânicos DPP

Dicetopirrolopirrol, ou simplesmente DPP, é o nome dado a um dos inúmeros grupos representantes da classe dos pigmentos orgânicos. Sintetizado de forma inesperada por Farnum e colaboradores [43] ainda na primeira metade dos anos 1970, não tardou a ser adotado em diversas aplicações industriais e tecnológicas. Isto se deve às excelentes propriedades destes compostos, como sua intensa coloração, alta eficiência quântica de fluorescência, excelente estabilidade térmica, além de uma síntese relativamente simples com propriedades fotofísicas ajustáveis [16, 20].

Estruturalmente os corantes DPP são baseados no núcleo representado pela Figura I.3.1. Note que as propriedades deste composto podem ser alteradas modificando-se R [15, 44], o que permite uma gama de variações e implementações tecnológicas para as DPPs. Seu uso na produção de vernizes, tintas e impressões de alta qualidade foram reportados logo nos primeiros anos após sua descoberta [14, 45]. Compostos baseados no DPP também foram aplicados na optoeletrônica e na eletrônica de semicondutores, como candidatos na construção de células solares sensibilizadas por corantes (DSSC)^{IV} e também como diodos orgânicos emissores de luz (OLED)^V [46, 47].

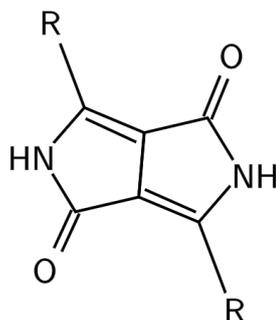


Figura I.3.1: Núcleo DPP.

Fonte: Adaptado de M. Grzybowski e D. T. Gryko (2015) [15].

Corantes orgânicos modificados a partir do dicetopirrolopirrol (DPP) foram recentemente desenvolvidos com foco em suas propriedades fotoativas, para aplicação em diversos sistemas de interesse. Isto se dá por consequência de suas distintas qualidades intrínsecas, tais como alta absorvidade molar, eficiência quântica de fluorescência e fotoestabilidade e alta estabilidade térmica. Como já exposto, esta molécula de alta performance também se destaca pela relativa facilidade em se modificar, e adicionar novos grupamentos ao seu núcleo constituinte, comportando-se como uma espécie de bloco fundamental, com a possibilidade de agregação de outros compostos de modo a alterar suas características ópticas, mecânicas e térmicas [14–16].

Estas novas composições objetivam empregar a fotoatividade destes corantes na terapia fotodinâmica e fototérmica [17, 18, 20]. Além disso, tais propriedades se mostram bastante interessantes quanto ao uso destas moléculas baseadas no DPP como marcadores fluorescentes (ou sondas fluorescentes), utilizados tanto para produzir imagens biológicas, quanto para identificar espécies iônicas, e radicais em solução [19–22].

^{IV} *Dye-Sensitized Solar Cells*.

^V Tradução livre do inglês para: *Organic Light Emission Diodes*.

I.3.1 Terapia Fotodinâmica/Fototérmica

O câncer se tornou uma das maiores ameaças à saúde humana. Ainda hoje as terapias mais utilizadas em seu combate são extremamente invasivas, e costumam apresentar diversos efeitos colaterais aos pacientes que a elas são submetidos. Quimioterapia, radioterapia e cirurgias são amplamente utilizadas com certo índice de sucesso no combate à doença, porém com severas consequências negativas, como cansaço, perda de cabelo, sangramentos, dificuldades para dormir, entre outros [20, 48].

Sua origem se dá em células normais que carregam DNA danificado que o corpo não consegue reparar, sendo este causado por fatores hereditários, que contam como cânceres herdados, ou por hábitos, como o de fumar ou se expor com frequência à radiação solar. Assim, o câncer se desenvolve quando estas células se replicam descontroladamente, em geral formando tumores sólidos. Estes são divididos em duas classes: malignos e ditos cancerosos, com alto crescimento populacional, e os benignos, que são bastante próximos aos tecidos e apresentam baixo risco à vida do portador [49].

Diante do exposto, novas modalidades de terapia baseadas em técnicas não invasivas, igualmente ou ainda mais eficazes, são altamente desejadas. Assim se mostram as terapias fotodinâmica e fototérmica (PDT/PTT). A primeira delas utiliza o oxigênio singlete $^1\text{O}_2$, ou mesmo outras espécies reativas de oxigênio (ROS)^{VI}, produzidas por meio da interação de um fotossensibilizador (PS) com o oxigênio molecular O_2 presente no meio, para inativar células tumorais ou agentes biológicos nocivos; enquanto a segunda utiliza do calor gerado pelos agentes terapêuticos, produzido por meio de sua interação com radiação com comprimento de onda no infravermelho próximo (NIR)^{VII}, para destruir as células de tumor [17, 18].

Interessante dizer que a terapia fotodinâmica encontra uso também no combate à outras doenças não oncológicas, a saber aquelas relacionadas à pele (psoríase, acne, verrugas, micoses e queloides), oftalmológicas (coriorretinopatia serosa central e neovascularização da córnea), óssea (artrite reumatoide sistêmica) e gastrointestinal (doença de Crohn) [11]. No campo das infecções microbianas a PDT também se mostra como possível alternativa, aplicada no controle e tratamento de doenças causadas por bactérias, vírus, fungos e parasitas inclusive.

Em particular para a descrição da PDT, pode-se utilizar o diagrama de Jablonski numa forma simplificada (Figura I.3.2). Após a interação do fotossensibilizador com a luz incidente, do estado fundamental singlete S_0 o PS será promovido a um estado excitado S_1 , também singlete. Deste estado, então, pode ocorrer perda de energia de forma não radiativa (calor) seguido de emissão luminescente (fluorescência), ou o cruzamento intersistema. Embora não seja permitida por regras de seleção (proibido por *Spin*), quando acontece a transição, ocorre a mudança na multiplicidade do *spin* do estado singlete para o estado excitado tripleto T_1 . Transições de T_1 para S_0 também são proibidas, o tempo de vida deste estado costuma ser maior, assim, se o fotossensibilizador relaxa de forma radiativa, ocorre a fosforescência; porém, quando o relaxamento se dá por mecanismos não radiativos, importantes reações químicas podem ocorrer [17, 18, 50].

São pelo menos dois os possíveis mecanismos que descrevem o processo de geração dos assim chamados ROS, Tipo I e II. A reação do Tipo I é caracterizada pela interação do PS com substratos biológicos, transferindo prótons ou elétrons e produzindo radicais

^{VI} *Reactive Oxygen Species*. Tradução livre do inglês.

^{VII} Como será discutido posteriormente, a primeira janela terapêutica naturalmente imposta pela pele permite a penetração apenas em uma dada região espectral (600 a 950 nm).

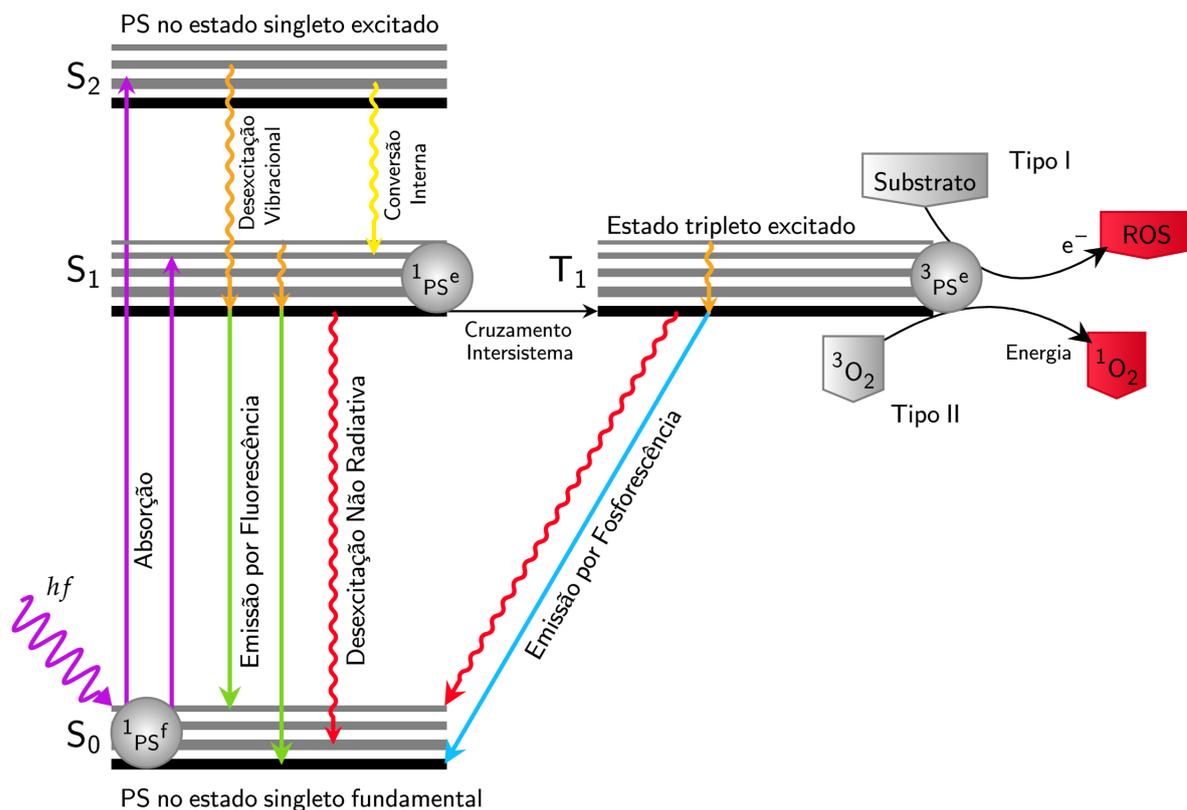


Figura I.3.2: Abordagem simplificada para o diagrama de Jablonski. A energia ressonante de um fóton incidente (hf) pode levar o PS até um estado singlete excitado S_1 . Via desexcitação vibracional ou por processos de conversão interna (produção de calor), o PS pode popular níveis intermediários até ocupar um estado do qual a emissão radiativa seja mais provável, decaindo ao estado fundamental após fluorescer. Em outros casos, porém, existe ainda a probabilidade do PS sofrer um cruzamento intersistema, ocupando um estado tripleto excitado T_1 . Daqui existe a probabilidade do PS decair ao estado S_0 por processos radiativos (fosforescência), não radiativos (geração de calor), ou mesmo pela produção de ROS segundo os mecanismos já discutidos.

Fonte: Adaptado de X. Jiang e colaboradores (2020) [18].

livres. Estes reagem com oxigênio tripleto 3O_2 e água, dando origem a ânions superóxidos (O_2^-) entre outros ROS. A direta conversão de oxigênio molecular O_2 em oxigênio singlete 1O_2 , altamente reativo, via transferência de energia do PS em seu estado tripleto, define o mecanismo do Tipo II. Ambos levam à morte celular, seja por necrose e/ou apoptose, desligamento microvascular, e também por resposta inflamatória e imunológica [17, 18].

Em se tratando do mecanismo do Tipo II, é a característica incomum de estado tripleto do oxigênio molecular para o seu nível fundamental que permite sua interação com o PS. É dito incomum diante do fato de que a maior parte das moléculas estáveis naturalmente apresentam uma configuração singlete, o que impossibilitaria, por regras de multiplicidade de *spin*, a transferência de energia entre o PS e a molécula. Especificamente para o estado fundamental do 3O_2 , dois elétrons desemparelhados ocupam seus orbitais antiligantes degenerados π_x^* e π_y^* , o que o caracteriza como uma configuração de estado tripleto [12]. A Tabela I.1 resume as energias e as respectivas disposições dos elétrons nestes orbitais:

Tabela I.1: Ocupação dos orbitais π_x^* e π_y^* para os estados eletrônicos do O_2 .

Estado	Orbital Molecular Antiligante	Energia (kJ·mol ⁻¹)
$^3\Sigma_g^-$	$[\uparrow] \pi_x^* [\uparrow] \pi_y^*$	0
$^1\Delta_g$	$[\uparrow\downarrow] \pi_x^* [] \pi_y^*$	92,4
$^1\Delta_g$	$[] \pi_x^* [\uparrow\downarrow] \pi_y^*$	92,4
$^1\Sigma_g^+$	$[\uparrow] \pi_x^* [\downarrow] \pi_y^*$	159,6

Fonte: Adaptado de A. E. da Hora Machado (2000) [12].

Esta configuração para o 3O_2 ocorre, porque, os elétrons nesta molécula tendem a se desemparelhar para que a multiplicidade de *spin* seja máxima, o que conseqüentemente minimiza a energia [12]. O oxigênio em seus três possíveis estados eletronicamente excitados pode ser denotado por 1O_2 , e recebe o nome oxigênio singleto. Estes estados têm energias superiores se comparadas as do oxigênio molecular no seu estado fundamental, e são altamente reativos, justificando sua importância no combate aos agentes biológicos nocivos [11]. A Figura I.3.3 apresenta uma forma visual para o entendimento da ocupação dos estados de energia do 3O_2 , e também do 1O_2 :

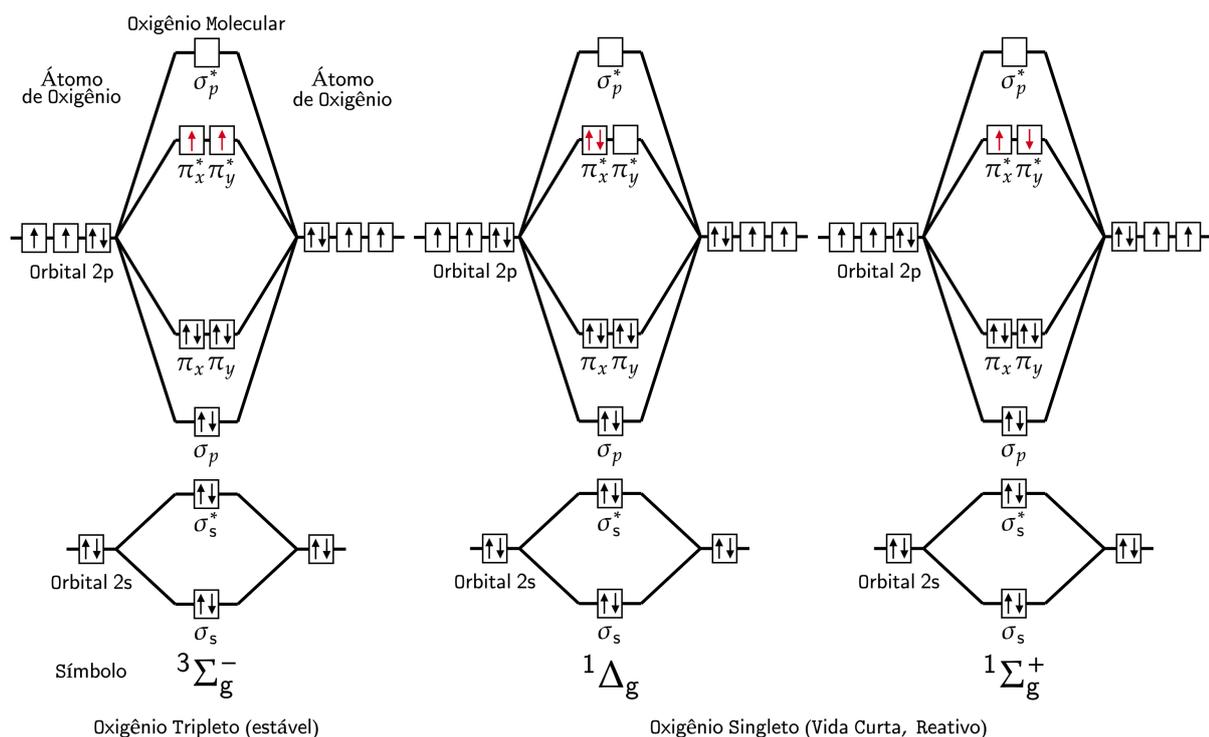


Figura I.3.3: Representação dos orbitais moleculares da molécula de oxigênio em seu estado fundamental tripleto $^3\Sigma_g^-$, e também nos possíveis estados excitados singletos $^1\Delta_g$ e $^1\Sigma_g^+$.

Fonte: Adaptado de A. S. P. Gonçalves (2010) [51].

Como visto, um dos principais componentes para o sucesso da PDT é a escolha do fotossensibilizador, e sua capacidade na geração de oxigênio singleto. Para isto, algumas características físico-químicas são de grande interesse, como: adequada absorção de luz, eficiência de formação do estado tripleto excitado e a produção do oxigênio singleto,

e solubilidade em água e lipídios. Outro ponto importante é em relação à sua baixa toxicidade no escuro, sua estabilidade térmica, e também que seja de fácil obtenção.

I.3.2 Marcadores Fluorescentes

Quando realizado de forma precisa, o diagnóstico clínico de uma dada patologia pode definir a direção correta com relação à escolha do tratamento, conduzindo muitas vezes à recuperação do paciente. Inúmeros métodos invasivos são utilizados como auxiliares na detecção de enfermidades, estes incluem desde cirurgias, assim como o uso de agulhas, ou ainda a introdução de dispositivos percutâneos (cateteres), e até mesmo o uso de sondas via orifícios naturais do corpo (endoscopia, por exemplo), o que costuma causar grande desconforto ao paciente [48].

Métodos não invasivos como a ultrassonografia, a ressonância magnética e a tomografia são altamente relevantes para o diagnóstico clínico, provendo imagens de alta resolução e qualidade. Estes operam por meio da aquisição de parâmetros relevantes ao exame, e em sua conversão em imagens que podem ser traduzidas por um profissional qualificado. A tomografia, por exemplo, reconstrói a representação tridimensional do espécime investigado, a partir de uma coleta sistemática de um grande conjunto bidimensional de imagens por meio de raio x. A ressonância magnética, diferentemente da tomografia, utiliza-se de um intenso e homogêneo campo magnético para alinhar os prótons da água presentes no corpo. Pulsos de radiofrequência são utilizados para forçar novamente um desalinhamento com o campo. Assim, na ausência deste estímulo, os prótons retomam sua orientação com o campo magnético, emitindo fótons cujo comprimento de onda (ondas de rádio) podem ser detectados para a produção de imagens, como mostra a Figura I.3.4 [52–54].

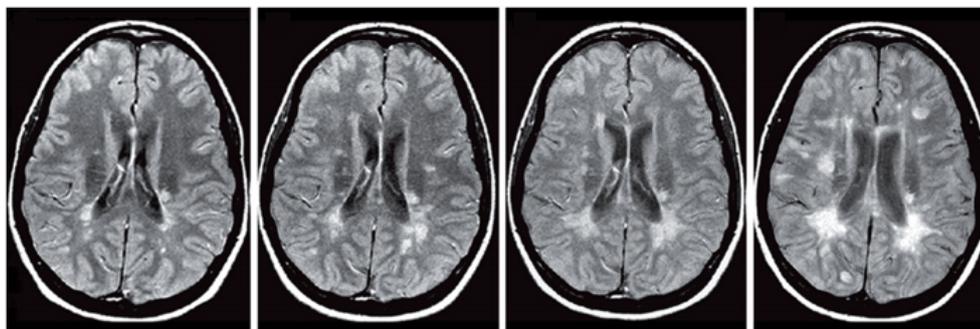


Figura I.3.4: Imagens de ressonância magnética do cérebro de um paciente ao longo de um ano. As manchas brancas evidenciam a evolução da esclerose múltipla remitente-recorrente.

Fonte: Adaptado de M. P. Wattjes e colaboradores (2015) [54].

Assim, o desenvolvimento de métodos alternativos e complementares, pautados em materiais de alta performance, seja para o diagnóstico clínico, ou mesmo para outras possíveis finalidades, figura como grande interesse no âmbito da pesquisa de materiais especiais. Dito isto, marcadores, ou ainda as chamadas sondas fluorescentes, correspondem a uma gama de compostos, muitas vezes orgânicos, cuja interação com analitos de um dado sistema altera suas propriedades ópticas, como tempo, comprimento de onda e intensidade de fluorescência [13, 19, 21, 22].

De modo simplificado, estes marcadores são formados por duas unidades básicas que atuam em conjunto: uma parte ionófora, e outra dita fluorófora. A primeira destas duas é responsável pelo reconhecimento da presença do íon que se deseja investigar, e é ligada

à segunda. A segunda, por sua vez, dita fluorófora, tem suas características fotofísicas alteradas mediante o reconhecimento deste analito, permitindo sua detecção de forma precisa [13, 19, 21, 22].

A interação de um analito com um fluorionóforo (ou seja, fluoróforo ligado a um ionóforo), pode ter como resultado um aumento (redução) na intensidade, ou mesmo um desvio para o azul (vermelho) em sua fluorescência característica. Alterações que decorrem desta interação muda significativamente de íon para íon, sendo este justamente o fato que permite investigar moléculas biológicas, ânions, cátions e também diversos ROS de interesse, muitos desses que quando em alta concentração são prejudiciais à saúde, por meio de um método não invasivo e de alta resolução espacial [13, 19, 21, 22, 55]. A Figura I.3.5 ilustra de forma simplificada o mecanismo descrito.

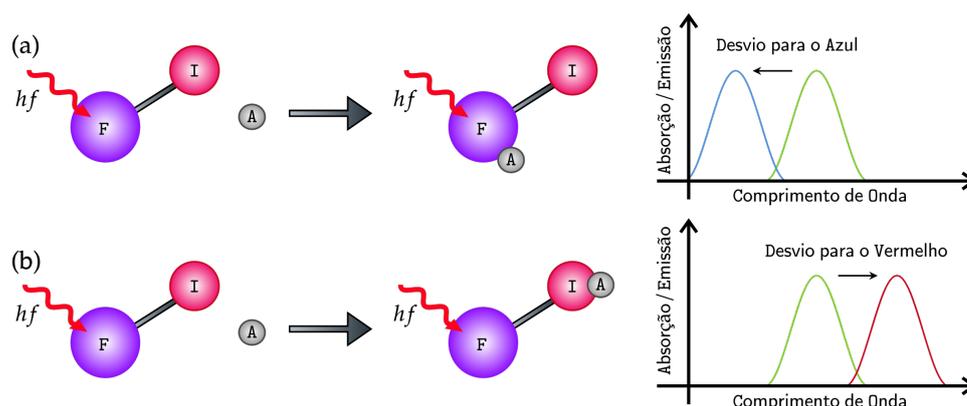


Figura I.3.5: Representação ilustrativa da resposta típica de uma sonda à presença de um analito. Aqui A se trata do analito, F corresponde a unidade fluorófora e I a ionófora. (a) desvio para o azul pela interação entre F e A, e (b) desvio para o vermelho devido a interação entre I e A.

Fonte: Adaptado de L. Li e colaboradores (2022) [13] & M. Kaur e D. H. Choi (2015) [19].

Imagem fotoacústica (PAI)^{VIII} corresponde a um método não invasivo de alta resolução espacial, que vem se mostrando como uma interessante técnica complementar para o diagnóstico, e também para a pesquisa clínica. Este método se baseia na detecção de ondas de pressão ultrassônicas, geradas como consequência da interação entre a matéria e uma fonte de excitação luminosa. Em geral, pulsos produzidos em curtíssimos intervalos de tempo (da ordem de nanossegundo) são empregados na excitação da região que se deseja investigar. A expansão termoelástica produz ondas acústicas ultrassônicas, geradas como consequência do aumento de temperatura, causado pela conversão em calor da luz absorvida pela matéria. Por meio de detectores ultrassônicos adequados, imagens desta região podem ser reconstruídas [20, 56, 57].

Particularmente em tecidos biológicos, vê-se que as ondas eletromagnéticas, utilizadas pelos métodos puramente ópticos, são espalhadas cerca de 1000 vezes mais que as ondas de pressão (acústicas). Isto coloca a PAI em grande vantagem quando comparada a estes outros métodos. Com razão, pois, além da maior profundidade penetrada pelas ondas acústicas (da ordem de centímetros), permitindo atingir diferentes órgãos e tecidos, a menor atenuação por elas sofridas promovem a manutenção da alta resolução das imagens tridimensionais obtidas [20, 56, 57]. A Figura I.3.6a ilustra os mecanismos na

^{VIII} *PhotoAcoustic Imaging*.

obtenção de imagens pela PAI, e a Figura I.3.6b apresenta uma imagem obtida pela PAI da concentração de hemoglobina.

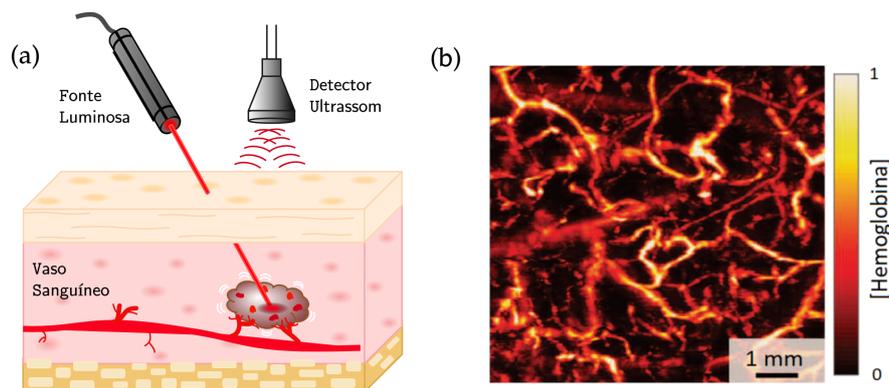


Figura I.3.6: (a) Esquema simplificado para aquisição de imagens pela PAI, e (b) concentração de hemoglobina.

Fonte: Figura (a) adaptada de Prabhakar e colaboradores (2019) [58] & (b) adaptada de L. V. Wang e S. Hu (2012) [56].

A técnica de imagem fotoacústica também se beneficia do perfil de absorção espectral dos compostos presentes nos tecidos biológicos. Isto porque as bandas de absorção podem ser tratadas como assinaturas destas espécies, pode-se monitorar suas quantidades relativas ao varrer múltiplos comprimentos de onda pela PAI, permitindo identificar alterações fisiológicas em curso no organismo, de modo a entendê-las e gerenciá-las da melhor forma possível [20, 56, 57].

Condições como a hipóxia, hipoxemia e isquemia^{IX} podem ser detectadas via análise espectral das quantidades relativas entre a oxihemoglobina (HbO_2) e a desoxihemoglobina (Hb), dado que a concentração reduzida da segunda é uma característica distinta destas condições. Outra interessante aplicação da PAI é detectar a presença de lipídios nas glândulas sebáceas, e também nas artérias. Além disso, quando esta técnica é utilizada sobre a pele, particularmente devido à melanina, imagens de lesões, e até mesmo de melanoma podem ser obtidas [20, 56, 57].

Porém, tais compostos presentes naturalmente no organismo têm suas limitações quando se trata da fotoacústica por imagem. Algumas situações requerem a inserção de espécies secundárias para que se tenha uma resolução maior de imagem. Para executar esta tarefa algumas qualidades são importantes, entre elas: alta fotoestabilidade, alta eficiência quântica de fluorescência, e por último, alta estabilidade térmica, características estas satisfeitas por vários dos compostos baseados no corante orgânico DPP, como já mencionado [14–16, 21].

Como os mecanismos de geração do sinal fotoacústico, e aqueles utilizados pela terapia fotodinâmica/fototérmica são correlatos, ou seja, gerados pela mesma interação, muitos dos compostos sintetizados com o intuito de operar como marcadores (sondas), podem eventualmente ser utilizados como fotossensibilizadores para a PDT/PTT. Em trabalho recente Y. Cai e colaboradores sintetizaram um composto baseado no DPP que mostrou sinergia entre as três técnicas aqui apresentadas: a PDT/PTT, a fotoacústica por imagem (PAI). O estudo destes pesquisadores demonstrou que o composto por eles

^{IX} Hipóxia e hipoxemia tratam-se da baixa disponibilidade de oxigênio, a primeira para órgãos e tecidos, e a segunda para o sangue arterial. Já isquemia é a restrição do fluxo sanguíneo para algum órgão.

sintetizado (DPP-TPA) podia efetivamente produzir imagens (Figura I.3.7) de uma região de interesse, assim como destruir tumores *in vivo* [20].

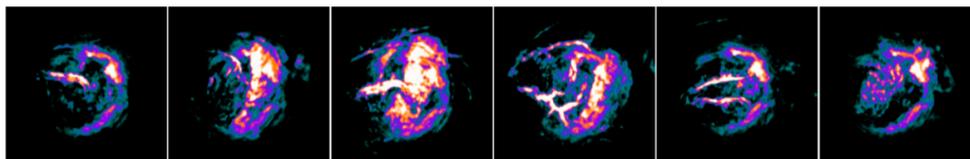


Figura I.3.7: Sequência de imagens obtidas pela PAI após a inserção do DPP-TPA em espécime com tumor.

Fonte: Adaptado de Y. Cai e colaboradores (2017) [20].

A viabilidade da aplicação destes compostos nas referidas técnicas, depende quase exclusivamente dos atributos das moléculas DPP sintetizadas. Propriedades como absorção e emissão óptica, produção de oxigênio singleto, taxa de degradação, eficiência quântica de fluorescência e de geração de calor, além de sua estabilidade óptica são fundamentais em sua caracterização. Além das medidas de absorção em estado estacionário e absorção resolvida no tempo, a espectroscopia de lente térmica pode ser utilizada para a investigação de algumas destas propriedades (eficiência quântica de fluorescência e fotoestabilidade), por este motivo, dedica-se o próximo capítulo a esta técnica, abordando brevemente alguns aspectos históricos e também os detalhes do modelo teórico utilizado.

Espectroscopia de Lente Térmica

Interação entre luz e matéria corresponde a um rico e fértil campo de pesquisa, no qual florescem inúmeros fenômenos, denominados de fototérmicos. Técnicas fototérmicas têm como objetivo investigar os efeitos desta interação, possibilitando muitas vezes obter propriedades térmicas e ópticas relativas ao sistema estudado, seja este um sólido, um gás ou um líquido. Dentre tais técnicas, a espectroscopia fotoacústica, a deflexão fototérmica, e especialmente a espectroscopia de Lente Térmica (LT) são as mais comuns.

A técnica de lente térmica tem sido amplamente utilizada na caracterização de amostras sólidas e líquidas devido às suas características remotas, não destrutivas e de alta sensibilidade, qualidade que permite investigar amostras em concentrações da ordem de nanomolar. A seguir, detalhes pertinentes à sua descrição são abordados.

II.1 Histórico

Observado coincidentemente durante medidas de espectroscopia Raman em líquidos, quando inseridos na cavidade de um laser de Hélio-Neônio (He-Ne) por Gordon e colaboradores [2], foi denominado efeito de lente térmica justamente por atuar como um elemento óptico, divergindo o feixe laser que pela substância se propagava e, conseqüentemente, conduzindo a uma redução na potência monitorada pelo fotodetector. A montagem por eles utilizada é simbolicamente expressa pela Figura II.1.1. Esta montagem apresentava grandes limitações quanto ao alinhamento da amostra, dificultando a reprodutibilidade dos transientes obtidos, ainda assim, os envolvidos propuseram algumas possibilidades para explicar a origem do efeito observado [37].

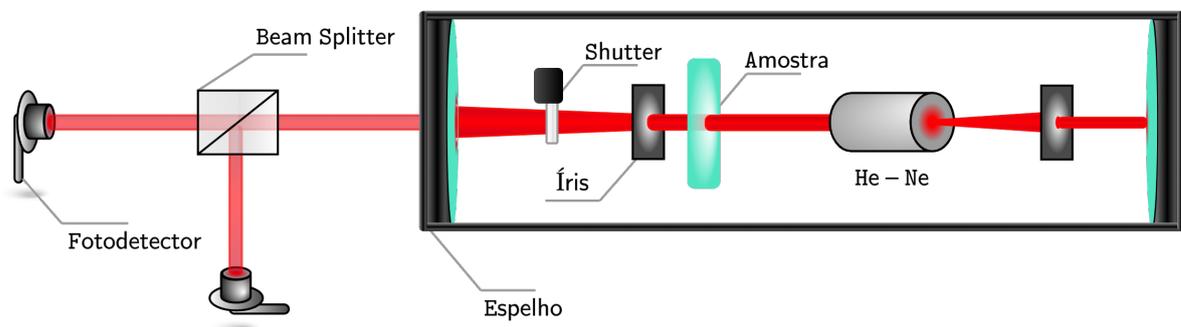


Figura II.1.1: Montagem experimental utilizada por Gordon e outros na detecção do que veio a ser conhecido como efeito de lente térmica.

Fonte: Adaptado de J. P. Gordon e colaboradores (1965) [37].

Posteriormente, Rieckhoff [59] executou medidas extracavidade, observando o raio do

feixe laser aumentar ao atravessar uma cubeta contendo solventes orgânicos, reforçando ainda mais o caráter de lente deste efeito.

A introdução de uma lente focalizadora à montagem extracavidade veio somente em 1973, com o trabalho de Hu e Whinnery [60], que demonstraram o ganho em sensibilidade ao posicionar a amostra após a posição da cintura gerada no feixe pela adição da lente. Outra modificação foi com relação a detecção, feita monitorando a intensidade da porção central do laser que atravessava um *pinhole* e chegava até o detector.

M. E. Long e colaboradores [61] reportaram o uso de dois feixes laser, um para causar o aquecimento da região, modulado por um *chopper*, e um segundo para provar o efeito LT, ambos numa configuração colinear. A relação sinal-ruído foi consideravelmente aprimorada pelo uso de um amplificador *lock-in*, utilizado em conjunto com um fotodetector para monitorar a intensidade do laser de prova, fornecendo resultados ainda mais sensíveis (Figura II.1.2).

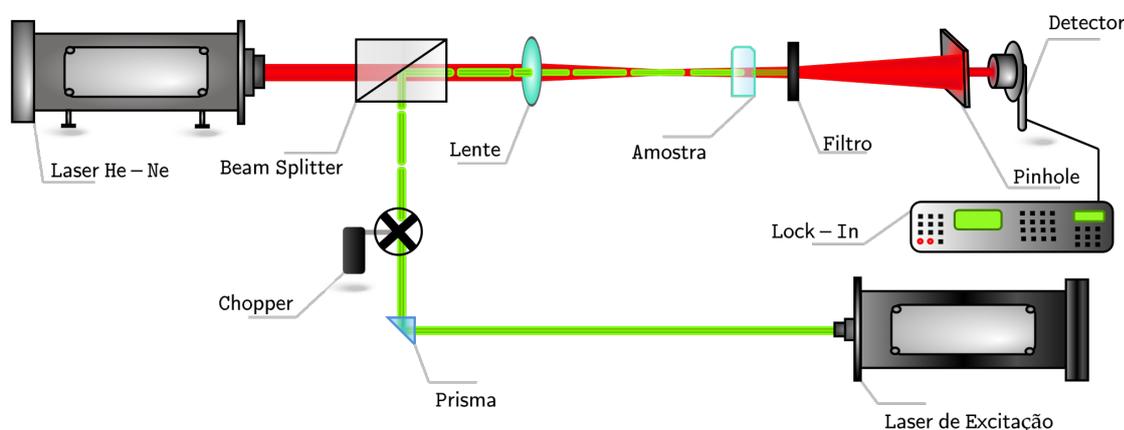


Figura II.1.2: Montagem experimental reportada por M. E. Long da técnica de Lente Térmica utilizando dois feixes laser.

Fonte: Adaptado de M. E. Long (1976) [61].

Até então a abordagem teórica para este efeito fora feita por meio de uma descrição parabólica, considerando-o equivalente ao de uma lente fina e perfeita. Sheldon e colaboradores no ano de 1982 [62] propuseram que o efeito de lente térmica devia ser tratado pela teoria de difração de Fresnel, levando em conta sua natureza aberrante. Porém, o modelo proposto podia ser empregado somente para uma configuração de feixe único, ou no modo casado se a montagem considerasse dois feixes com diâmetros iguais na posição da amostra.

O modelo teórico aberrante para a LT no modo descasado, em que a cintura dos feixes são dispostas sobre a amostra de modo a terem raios distintos entre si, foi proposto por J. Shen e colaboradores [38] em 1992. Da análise deste modelo, que possibilita processar sinais de LT de forma quantitativa em estado estacionário e também resolvidos no tempo, concluíram que esta montagem, representada pela Figura II.1.3, apresentava ainda mais sensibilidade que as anteriores. O avanço proposto por Shen permitiu tratar analiticamente os resultados obtidos de montagens de LT no modo de dois feixes laser: um para excitação e outro para provar o efeito.

Mais recentemente o modelo proposto por Shen foi aprimorado para incluir novos efeitos, como a reação fotoquímica e também a difusão de massa em amostras líquidas, este último também conhecido como Efeito *Soret* (ES). Pedreira e colaboradores [3]

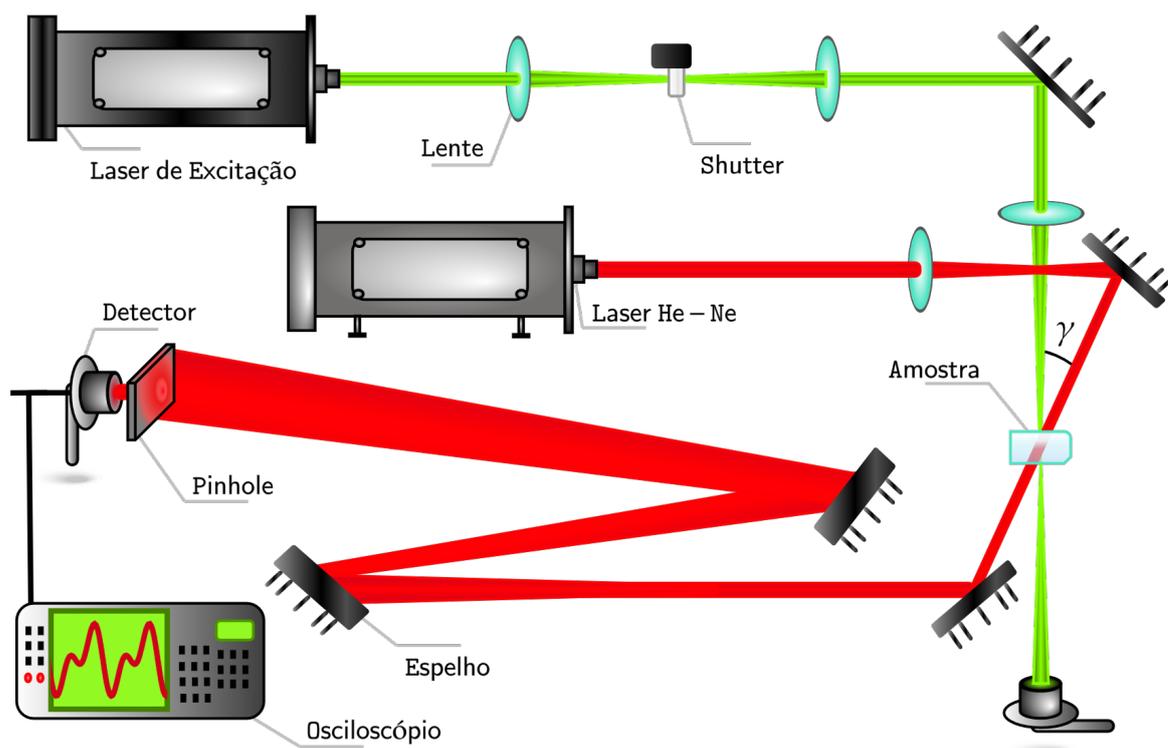


Figura II.1.3: Técnica de Lente Térmica no modo descasado, em que o raio da cintura dos feixes diferem na posição da amostra. O ângulo γ corresponde a uma pequena inclinação entre os feixes. Note que esta montagem faz uso de dois feixes laser.

Fonte: Adaptado de J. Shen e colaboradores (1992) [38].

observaram transientes incomuns para uma solução de Cr(VI) em água. Assumindo reações de primeira ordem, trataram com um modelo aproximado os sinais de lente térmica obtidos, permitindo a eles determinar parâmetros pertinentes à reação fotoquímica em questão [4, 5].

Um modelo mais completo que além da reação fotoquímica também inclui a difusão de massa foi reportado por L. C. Malacarne e colaboradores [6] no ano de 2011, quando aplicado à moléculas de eosina Y e Cr(VI)-difenilcarbazida. Neste, utilizaram uma aproximação para a equação de difusão de massa, demonstrando as particularidades de cada um dos efeitos, e que ambos podem ser desacoplados em certos limites.

Neste mesmo contexto, outro trabalho de interesse foi realizado por L. C. Malacarne e colaboradores [8] em 2014. Neste trabalho, o problema problema da reação fotoquímica e do efeito *Soret* foi abordado numericamente, de modo a analisar a dinâmica e a contribuição individual destes destes dois nas medidas e nos transientes de lente térmica.

II.2 O Efeito de Lente Térmica

Imediatamente à observação do novo efeito, Gordon e pesquisadores associados [37], inferiram do tempo característico deste (da ordem de segundos) que sua origem era térmica. O tratamento teórico dado ao novo fenômeno foi à luz da suposição de que o aumento da temperatura, esta atribuída à absorção do feixe laser pela amostra, causava uma mudança no índice de refração da região iluminada, afetando, assim, a propagação do próprio laser.

A depender de como o índice de refração muda com a temperatura, normalmente sendo negativo para líquidos e gases, e positivo para sólidos, tanto efeitos de divergência quanto de convergência podem ser observados. Particularmente para gases e líquidos o efeito induz uma lente divergente sobre a região iluminada. O quanto o feixe diverge irá depender da potência do próprio laser, e também do coeficiente de absorção óptica do meio, além de outros fatores. Deste fato pode-se perceber o uso desta técnica como um método indireto na determinação da absorbância; daí o seu potencial como técnica analítica e espectrométrica [63].

II.3 Modelo Shen-PCR para o Sinal de Lente Térmica

O sinal de LT obtido a partir de uma medida deve ser tratado por meio de um modelo apropriado. Atualmente, o modelo aberrante no modo descasado para excitação contínua proposto por J. Shen [38,39] é amplamente aplicado na interpretação de transientes de LT. Na ausência de efeitos de reação fotoquímica, e no limite de baixa absorção, este fornece uma expressão relativamente simples e analítica para o ajuste dos dados experimentais. A Figura II.3.1 expressa os parâmetros relevantes ao modelo; note que a cintura^I dos feixes de prova e de excitação, ρ_{0p} e ρ_{0e} , respectivamente, são separados por uma distância z_1 , o que define a LT no modo descasado.

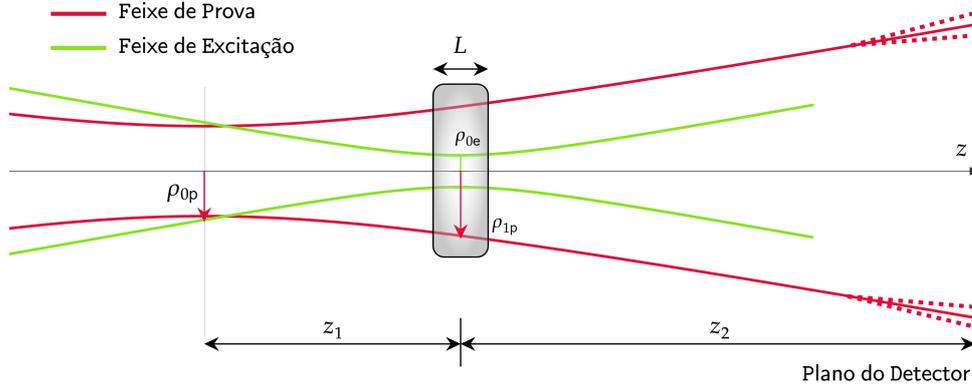


Figura II.3.1: Esquema para lente térmica no modo descasado. Aqui ρ_{1p} é o raio do feixe de prova na posição z_1 (sobre a amostra), L o comprimento da amostra, e z_2 é a posição do fotodetector em campo distante.

Fonte: Adaptado de J. Shen (1993) [39].

Quando considerado a presença destes efeitos, isto é, reação fotoquímica e difusão de massa, objeto de discussão deste trabalho, pode-se utilizar a aproximação proposta por P. R. B. Pedreira e colaboradores [4,5], ou o modelo numérico reportado por L. C. Malacarne e outros pesquisadores [6]. Este modelo é denominado Shen-PCR^{II}, e pode ser utilizado para efetivamente tratar os sinais de LT obtidos experimentalmente. A dedução deste modelo é paralela ao de Shen, e segue algumas considerações:

- Obter a absorção óptica que irá resultar no aquecimento da amostra. Isto permite calcular a taxa de produção de calor gerado a partir da interação entre o feixe laser,

^I Menor raio do feixe laser ao longo de seu eixo óptico.

^{II} *Pothochemical Reaction*, ou reação fotoquímica, em tradução livre.

e o meio pelo qual ele se propaga. Esta quantidade possibilita encontrar a variação temporal, e espacial na distribuição de temperatura da amostra. Este passo envolve encontrar a solução da equação da difusão de calor, sujeita as condições de contorno espaciais, e inicial com relação ao tempo apropriadas ao problema;

- Determinar o efeito sobre o índice de refração devido à variação da temperatura da região de interesse, este que por sua vez, causa uma mudança no coeficiente térmico do caminho óptico e que, então, afetará o feixe laser de prova, induzindo assim uma fase adicional sobre o campo elétrico que descreve o mesmo;
- Por fim, devido ao caráter aberrante do efeito, calcular por meio da teoria de difração de Fresnel, na aproximação de campo distante, a amplitude do campo elétrico sujeito a fase adicional e então determinar sua intensidade.

A variação na distribuição espacial e temporal da temperatura $T(\vec{z}, t)$ ^{III}, sujeita às condições de contorno espaciais e também inicial com relação ao tempo, necessária para a descrição do modelo é particular à cada sistema e satisfaz a equação da difusão de calor^{IV} (B.12), reproduzida abaixo [64, 65]

$$D_T \vec{\nabla}^2 T(\vec{z}, t) - \frac{\partial T(\vec{z}, t)}{\partial t} = -\frac{Q(\vec{z}, t)}{c_e \rho_v},$$

em que D_T é a difusividade térmica do material, dada em unidades de $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, c_e o calor específico, dado em unidades de $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ e ρ_v a densidade volumétrica, dada em $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. O campo escalar $Q(\vec{z}, t)$ corresponde a distribuição espacial e temporal do calor, indicando a perda (ou ganho) de calor na região de interesse ao longo do tempo. Por sua relação com a temperatura, a seção a seguir é a ela dedicada.

II.3.1 Contribuições à Fonte de Calor Q

Um importante passo na dedução da intensidade que descreve o sinal de LT é incluir as contribuições ao campo $Q(\vec{z}, t)$ ^V. Entre elas, talvez a principal, é o calor cedido pelo laser de excitação à região do espaço pela qual ele se propaga. Esta interação pode ser escrita como [4, 66, 67]

$$Q(\vec{z}, t) = \frac{\Delta I(\vec{z}, t)}{l}, \quad (\text{II.1})$$

em que

$$\Delta I = I_E - I_S,$$

ou seja, depende da diferença entre a **I**ntensidade de **E**ntrada I_E e a **I**ntensidade de **S**aída I_S do laser ao se propagar por uma amostra de comprimento l .

Seja n o número de divisões de uma certa amostra cujo coeficiente de absorção óptica é β , dado em cm^{-1} , e seja z o seu comprimento na direção de \hat{z} . Como mostra a Figura II.3.2, a espessura de cada uma destas camadas será l , assim, a intensidade de saída I_S de um laser que por ali se propaga pode ser expressa em coordenadas arbitrárias com o auxílio da Lei de Beer-Lambert [68]

^{III} Para reduzir a notação considere $T(\vec{z}, t)$ equivalentemente à $\Delta T(\vec{z}, t)$.

^{IV} Consulte o Apêndice B acerca da **Dedução da Equação de Difusão de Calor**.

^V A dependência das funções com as variáveis será omitida ou explicitada quando assim for conveniente.

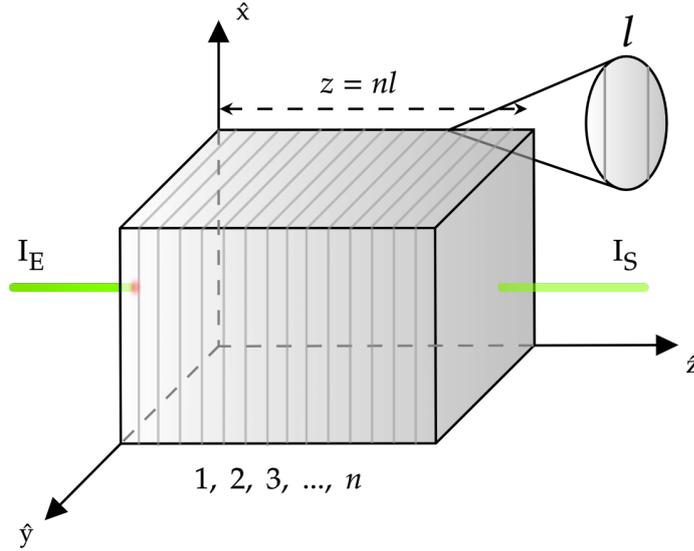


Figura II.3.2: Atenuação da intensidade I_E de entrada um feixe laser ao se propagar por um meio com coeficiente de absorção óptica β e comprimento longitudinal z . Note que o volume total será dado pela soma das n camadas de espessura l .

Fonte: Autor (2022).

$$I_S(\vec{z}, t) = I_E(\vec{z}, t) e^{-\beta(\vec{z} \cdot \hat{k})}, \quad (\text{II.2})$$

sendo \hat{k} a direção de propagação do laser.

Especificamente para este caso

$$\vec{z} \cdot \hat{k} = l,$$

o que permite escrever

$$\Delta I = I_E (1 - e^{-\beta l}). \quad (\text{II.3})$$

Se $\beta l \ll 1$, a exponencial da Equação (II.3) pode ser expandida em série de Taylor [65], ou seja

$$\begin{aligned} e^x &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}, \\ &= 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

Mantendo termos da expansão até primeira ordem e substituindo o resultado da (II.4) na Equação (II.1), vê-se que o calor Q_0 transferido é

$$Q_0 = I_E \beta.$$

Para uma camada posterior,

$$\begin{aligned} Q_1 &= I_E \beta e^{-\beta l}, \\ &\approx I_E \beta (1 - \beta l), \end{aligned}$$

para a camada seguinte,

$$\begin{aligned} Q_2 &= I_E \beta (1 - \beta l) e^{-\beta l}, \\ &\approx I_E \beta (1 - \beta l)^2, \end{aligned}$$

por fim, para a n -ésima

$$Q_n = I_E \beta (1 - \beta l)^n.$$

Utilizando o fato que $l = z/n$, tem-se

$$Q_n = I_E \beta \left(1 - \frac{\beta z}{n}\right)^n,$$

mas, como $n \gg 1$, pode-se utilizar que

$$e^x = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{x}{n}\right)^n,$$

para reescrever Q_n como,

$$Q = I_E \beta e^{-\beta z}. \quad (\text{II.5})$$

É importante destacar que a conversão em calor da energia absorvida pelo material devido sua interação com o laser corresponde a apenas uma fração desta. Isto se deve como consequência de possíveis propriedades radiativas que o material possa apresentar (como a fluorescência ou a fosforescência). Tal fração pode ser representada pelo coeficiente de eficiência térmica ϕ_T , expresso como [69]

$$\phi_T = 1 - \eta, \quad (\text{II.6})$$

sendo η a eficiência quântica fluorescência^{VI}. Note que se o material investigado converte toda a radiação absorvida em calor, então $\eta = 0$ e $\phi_T = 1$.

Omitindo o subscrito "E" da intensidade, a relação (II.6) permite reescrever a Equação (II.5) numa forma mais completa:

$$Q(\vec{z}, t) = I(\vec{z}, t) \beta(\vec{z}, t) \phi_T e^{-\beta(\vec{z}, \dot{k})}. \quad (\text{II.7})$$

A Equação (II.7) denota em termos de coordenadas arbitrárias o calor transferido pela interação de uma amostra com um feixe laser. Se a distribuição espacial do laser utilizado

^{VI} Importante destacar a diferença entre *fluorescence quantum yield* e *fluorescence quantum efficiency*. A primeira corresponde à razão entre o número de fótons emitidos pelos absorvidos, enquanto a segunda se trata da razão entre a energia emitida pela energia absorvida.

para excitação da região for gaussiana^{VII}, sua intensidade em coordenadas arbitrárias é dada como [6, 67]:

$$I(\vec{z}, t) = I_0 \exp \left[-2 \left(\frac{|\vec{z}|_{\perp}}{z_{0e}} \right)^2 \right] [1 - H(t - \tau)], \quad (\text{II.8})$$

em que $|\vec{z}|_{\perp}$ é a distância de um ponto localizado num plano transversal ao eixo de propagação do feixe, z_{0e} seu raio como função da posição no eixo óptico e I_0 a amplitude de sua intensidade, dada por

$$I_0 = \frac{2 P_{\text{ex}}}{\pi z_{0e}^2},$$

em que P_{ex} é a potência do feixe de excitação, dada em mW.

A função $H(t - \tau)$ é conhecida como função degrau Heaviside e apresenta a seguinte propriedade:

$$H(t - \tau) = \begin{cases} 0, & \text{se } t < \tau, \\ 1, & \text{se } t > \tau, \end{cases}$$

o que permite descrever o intervalo de tempo que o laser interage com a região em questão enquanto $t < \tau$, e também a relaxação do sistema quando $t > \tau$.

Substituindo a intensidade devida a um laser gaussiano na Equação (II.7), tem-se finalmente

$$Q(\vec{z}, t) = I_0 \beta(\vec{z}, t) \phi_T e^{-2 \frac{|\vec{z}|_{\perp}^2}{z_{0e}^2}} e^{-\beta(\vec{z}, t) \vec{z} \cdot \hat{k}} [1 - H(t - \tau)]. \quad (\text{II.9})$$

Quando o coeficiente de absorção óptica é apenas uma constante, $Q(\vec{z}, t)$ toma uma forma simplificada e conduz a uma solução analítica para a distribuição de temperatura [4, 39]. Porém, na presença de reação fotoquímica algumas considerações se fazem necessárias, estas são abordadas na próxima seção.

II.3.2 Efeito da Reação Fotoquímica na Absorção Óptica

O efeito da reação fotoquímica pode ser aproximadamente tratado como a interação entre um fóton de energia hf com uma espécie **R** qualquer. Supondo que o Produto desta interação seja uma espécie distinta denominada **P**, vê-se que



sendo h a constante de Planck e f a frequência temporal.

Este fenômeno conduz a uma dependência temporal, e também espacial do coeficiente de absorção óptica que, por sua vez, irá se refletir no sinal de lente térmica obtido de uma medida. Dado como a soma da contribuição individual das espécies **R** e **P**, vê-se que

$$\beta(\vec{z}, t) = \beta_{\mathbf{R}}(\vec{z}, t) + \beta_{\mathbf{P}}(\vec{z}, t),$$

^{VII} O modelo proposto por J. Shen e colaboradores assume que tanto o laser de excitação, quanto o laser de prova têm perfil espacial gaussiano [39].

quando escrito em termos da absorvidade molar ε , dada em unidades de $M^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, e também das respectivas concentrações C , em unidade de M^{-1} , tem-se

$$\beta(\vec{z}, t) = \varepsilon_{\mathbf{R}} C_{\mathbf{R}}(\vec{z}, t) + \varepsilon_{\mathbf{P}} C_{\mathbf{P}}(\vec{z}, t). \quad (\text{II.10})$$

Do princípio da conservação de matéria

$$C_0 = C_{\mathbf{R}}(\vec{z}, t) + C_{\mathbf{P}}(\vec{z}, t),$$

e também das seguintes definições^{VIII}:

$$\epsilon_r = \frac{\varepsilon_{\mathbf{P}}}{\varepsilon_{\mathbf{R}}},$$

$$\beta_0 = \varepsilon_{\mathbf{R}} C_0,$$

a Equação (II.10) pode ser escrita como

$$\beta(\vec{z}, t) = \beta_0 \left[\epsilon_r + \frac{(1 - \epsilon_r)}{C_0} C_{\mathbf{R}}(\vec{z}, t) \right]. \quad (\text{II.11})$$

A variação da concentração do reagente na solução obedece também a uma equação de difusão, desta vez não de calor, mas de massa [70]

$$D_m \vec{\nabla}^2 C_{\mathbf{R}}(\vec{z}, t) - \frac{\partial C_{\mathbf{R}}(\vec{z}, t)}{\partial t} = \frac{2\sigma P_{\text{ex}}}{\pi z_{0e}^2} e^{-2\frac{|\vec{z}|^2}{z_{0e}^2}} C_{\mathbf{R}}(\vec{z}, t), \quad (\text{II.12})$$

em que σ corresponde à seção transversal de reação e D_m o coeficiente de difusão de massa. O termo de difusão presente na (II.12) denota o movimento da espécie reagente de fora para dentro do volume excitado de acordo com o movimento Browniano. Importante também destacar que se assume que as contribuições por efeito *Soret* e por convecção podem ser minimizadas pelas condições experimentais, como potência adequada dos lasers, raios dos feixes, tempo de exposição à luz, espessura da amostra, concentração e homogeneidade dos absorvedores, características dos solventes, entre outros [70].

Fica claro que as equações de difusão de calor (B.12) e de difusão de massa (II.12) estão acopladas pela concentração do reagente $C_{\mathbf{R}}(\vec{z}, t)$. Uma solução analítica para este conjunto de equações é obtida somente mediante aproximações. Assumindo que a distribuição espacial das partículas é homogênea, pode-se tomar uma média com relação a posição na (II.12)

$$D_m \vec{\nabla}^2 \langle C_{\mathbf{R}}(\vec{z}, t) \rangle_{\vec{z}} - \frac{\partial \langle C_{\mathbf{R}}(\vec{z}, t) \rangle_{\vec{z}}}{\partial t} = \frac{2\sigma P_{\text{ex}}}{\pi z_{0e}^2} \left\langle e^{-2\frac{|\vec{z}|^2}{z_{0e}^2}} C_{\mathbf{R}}(\vec{z}, t) \right\rangle_{\vec{z}},$$

utilizando que

$$C_{\mathbf{R}}(t) = \langle C_{\mathbf{R}}(\vec{z}, t) \rangle_{\vec{z}},$$

obtém-se uma equação de reação de primeira ordem do tipo Lei de Razão

$$\frac{dC_{\mathbf{R}}(t)}{dt} = -k_r C_{\mathbf{R}}(t), \quad (\text{II.13})$$

^{VIII} Note que utilizou-se a seguinte condição inicial: $C_{\mathbf{P}}(\vec{z}, 0) = 0$.

cujas soluções são

$$C_{\mathbf{R}}(t) = C_0 e^{-k_r t},$$

em que C_0 é a concentração inicial, em unidades de $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, e k_r corresponde a uma constante efetiva de reação, que contabiliza o efeito de reação fotoquímica e também a difusão molecular. Das relações encontradas, a Equação (II.11) pode ser expressa como

$$\beta(t) = \beta_0 \left[\epsilon_r + (1 - \epsilon_r) e^{-k_r t} \right], \quad (\text{II.14})$$

com

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon_{\mathbf{P}}}{\epsilon_{\mathbf{R}}},$$

$$\beta_0 = \epsilon_{\mathbf{R}} C_0.$$

II.3.3 Solução da Equação de Difusão de Calor no Espaço de Hankel-Fourier Cosseno-Laplace (α, k, s)

A distribuição de temperatura $T(\vec{z}, t)$ necessária para a descrição do sinal de LT é obtida da equação de difusão de calor, sujeita às condições de contorno e inicial particulares de cada configuração. Em coordenadas arbitrárias, para uma fonte de excitação do tipo laser com perfil gaussiano (II.9), e na presença de reação fotoquímica (II.14), tem-se

$$\begin{aligned} D_{\mathbf{T}} \vec{\nabla}^2 T(\vec{z}, t) - \frac{\partial T(\vec{z}, t)}{\partial t} = & - \frac{2 P_{\text{ex}}}{\pi \rho_{\nu} c_e z_{0e}^2} \phi_{\mathbf{T}} e^{-2 \frac{|\vec{z}_{\perp}|^2}{z_{0e}^2}} \\ & \times \beta_0 \left[\epsilon_r + (1 - \epsilon_r) e^{-k_r t} \right] [1 - H(t - \tau)] e^{-\beta_0 [\epsilon_r + (1 - \epsilon_r) e^{-k_r t}] \vec{z} \cdot \hat{k}}. \end{aligned} \quad (\text{II.15})$$

Diante da simetria imposta pelo eixo óptico do laser de prova, fica claro que as coordenadas cilíndricas (ρ, φ, z) são as mais adequadas para a descrição completa da técnica de lente térmica. Portanto, considere uma breve revisão deste sistema de coordenadas representada pela Figura II.3.3; dela facilmente se obtém a relação de conversão de coordenadas cartesianas (x, y, z) para cilíndricas [65]

$$\begin{cases} \rho = \sqrt{x^2 + y^2}, \\ \varphi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right), \\ z = z, \end{cases}$$

assim, pode-se denotar um vetor de posição arbitrária \vec{z}

$$\vec{z} = x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z},$$

sua representação em coordenadas cilíndricas é

$$\vec{z} = \rho\hat{\rho} + z\hat{z}. \quad (\text{II.16})$$

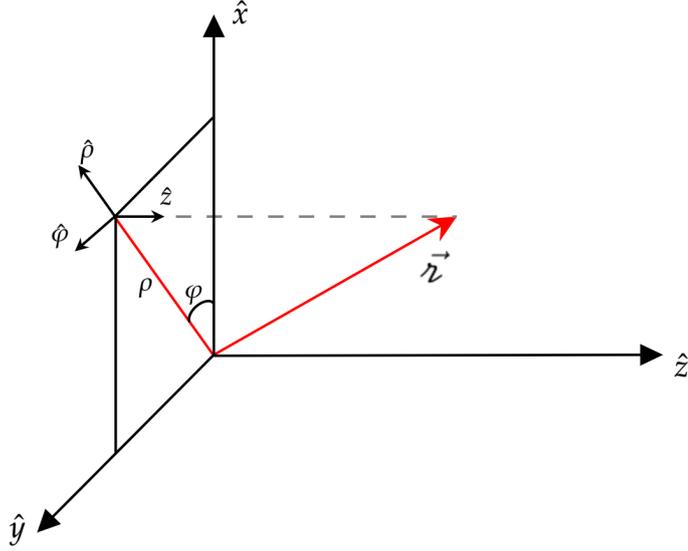


Figura II.3.3: Esquema geral de um sistema descrito a partir das coordenadas cilíndricas.

Fonte: Autor (2022).

O Laplaciano $\vec{\nabla}^2$ em coordenadas cilíndricas é escrito como [64, 65]

$$\vec{\nabla}^2(\rho, \varphi, z) = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Denotando o termo radial como

$$\vec{\nabla}_\rho^2 = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right),$$

obtém-se

$$\vec{\nabla}^2(\rho, \varphi, z) = \vec{\nabla}_\rho^2 + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad (\text{II.17})$$

Se o feixe laser se propaga na direção de \hat{z} , da relação (II.16) tem-se

$$\vec{r} \cdot \hat{k} = z,$$

além disso, é fácil perceber que

$$|\vec{r}|_\perp = \rho,$$

e também que

$$r_{0e}^2 = \rho_{0e}^2.$$

Por conveniência e com as devidas substituições, o termo de fonte da (II.15) pode ser denotado por

$$Q(\rho, z, t) = Q_0 Q(\rho) Q(z, t), \quad (\text{II.18})$$

com

$$\begin{cases} Q_0 = \frac{2 P_{\text{ex}}}{\pi \rho_\nu c_e \rho_{0e}^2} \phi_T, \\ Q(\rho) = e^{-2 \frac{\rho^2}{\rho_{0e}^2}}, \\ Q(z, t) = \beta_0 [\epsilon_r + (1 - \epsilon_r) e^{-k_r t}] [1 - H(t - \tau)] e^{-[\epsilon_r + (1 - \epsilon_r) e^{-k_r t}] \beta_0 z}. \end{cases}$$

Assumindo que a temperatura tem simetria azimutal, ou seja, não depende de φ

$$T(\vec{\mathbf{z}}, t) = T(\rho, z, t),$$

utiliza-se o laplaciano em coordenadas cilíndricas (Equação (II.17)), juntamente ao resultado expresso pela (II.18) para escrever

$$D_T \vec{\nabla}_\rho^2 T(\rho, z, t) + D_T \frac{\partial^2 T(\rho, z, t)}{\partial z^2} - \frac{\partial T(\rho, z, t)}{\partial t} = -Q_0 Q(\rho) Q(z, t). \quad (\text{II.19})$$

Encontrar soluções para esta equação pode ser realmente desafiador. Neste sentido, o uso das transformadas integrais^{IX} se faz imprescindível.

II.3.3.1 Transformada de Laplace & de Fourier Cosseno

Atuando com o operador \mathcal{L} na Equação (II.19) encontra-se que

$$D_T \vec{\nabla}_\rho^2 T(\rho, z, s) + D_T \frac{\partial^2 T(\rho, z, s)}{\partial z^2} + T(\rho, z, 0) - sT(\rho, z, s) = -Q_0 Q(\rho) Q(z, s), \quad (\text{II.20})$$

note que foi feito uso da propriedade (C.6) da transformada de Laplace, explicitando a condição inicial sobre a coordenada temporal.

Para a coordenada z utiliza-se o operador \mathcal{F}_c , assim

$$\begin{aligned} D_T \vec{\nabla}_\rho^2 T_c(\rho, k, s) - D_T k^2 T_c(\rho, k, s) - sT_c(\rho, k, s) = \\ - T_c(\rho, k, 0) + D_T \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left[\frac{\partial T_c(\rho, z, s)}{\partial z} \right] \Big|_{z=0} - Q_0 Q(\rho) Q_c(k, s), \end{aligned} \quad (\text{II.21})$$

obtida utilizando a propriedade (C.17) para a transformada Fourier cosseno. Perceba que o operador \mathcal{F}_c extrai a condição sobre o fluxo de calor na direção do eixo z .

Para o cálculo de $Q_c(k, s)$, cabe o uso do modelo LAM^X para amostras que apresentam baixa absorção. Para este modelo admite-se que

$$\beta(t)z \ll 1,$$

conseqüentemente, toma-se uma aproximação de ordem zero para a Lei de Beer-Lambert, de modo que

^{IX} As propriedades das **Transformadas Integrais** são abordadas no Apêndice C.

^X Do inglês: *Low Absorption Model*.

$$e^{-[\epsilon_r + (1 - \epsilon_r) e^{-k_r t}] \beta_0 z} \approx 1,$$

o que conduz a

$$Q(z, t) = \beta_0 [\epsilon_r + (1 - \epsilon_r) e^{-k_r t}] [1 - H(t - \tau)]. \quad (\text{II.22})$$

Para o cálculo das transformadas de Laplace e de Fourier Cosseno do termo de fonte, faz-se uso das propriedades (C.7), (C.8) e (C.9), conduzindo a

$$\begin{aligned} Q_c(k, s) &= \mathcal{F}_c \left\{ \mathcal{L} \left\{ \beta_0 [\epsilon_r + (1 - \epsilon_r) e^{-k_r t}] [1 - H(t - \tau)] \right\} \right\}, \\ &= \mathcal{F}_c \left\{ \beta_0 \left[\frac{\epsilon_r}{s} - \frac{\epsilon_r e^{-s\tau}}{s} + \frac{1 - \epsilon_r}{k_r + s} - \frac{(1 - \epsilon_r) e^{-(k_r + s)\tau}}{k_r + s} \right] \right\}, \\ &= \sqrt{2\pi} \beta_0 \left[\frac{\epsilon_r (1 - e^{-s\tau})}{s} + \frac{(1 - \epsilon_r) [1 - e^{-(k_r + s)\tau}]}{k_r + s} \right] \delta(k), \end{aligned} \quad (\text{II.23})$$

com $\delta(k)$ se tratando da Delta de Dirac, que tem como propriedade [65]

$$F(\zeta) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k) \delta(k - \zeta) dk. \quad (\text{II.24})$$

II.3.3.2 Transformada de Hankel

Atuando com o operador \mathcal{H}_0 na Equação (II.21) juntamente com a propriedade dada pela (C.21), transforma-se a coordenada radial ρ . Com algum trabalho matemático, obtém-se [66, 67]

$$\begin{aligned} T_c(\alpha, k, s) &= \frac{Q_0 Q(\alpha) Q_c(k, s)}{[s + D_T (\alpha^2 + k^2)]} + \frac{T_c(\alpha, k, 0)}{[s + D_T (\alpha^2 + k^2)]} \\ &\quad - \frac{D_T}{[s + D_T (\alpha^2 + k^2)]} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left[\frac{\partial T_c(\alpha, z, s)}{\partial z} \right] \Big|_{z=0}. \end{aligned} \quad (\text{II.25})$$

O termo de fonte $Q(\rho)$ transformado é expresso por

$$\begin{aligned} Q(\alpha) &= \int_0^{\infty} e^{-2 \frac{\rho^2}{\rho_{0e}^2}} \rho J_0(\alpha \rho) d\rho, \\ &= \frac{\rho_{0e}^2}{4} e^{-\frac{(\rho_{0e} \alpha)^2}{8}}. \end{aligned} \quad (\text{II.26})$$

A condição inicial sobre a temperatura pode ser tomada como homogênea

$$T(\rho, z, 0) = 0, \quad (\text{II.27})$$

igualmente para o fluxo de calor na direção do eixo z

$$\left[\frac{\partial T(\rho, z, t)}{\partial z} \right] \Big|_{z=0} = 0. \quad (\text{II.28})$$

Das condições impostas pelas (II.27) e (II.28) a Equação (II.25) se torna

$$T_c(\alpha, k, s) = \frac{Q_0 Q(\alpha) Q_c(k, s)}{[s + D_T(\alpha^2 + k^2)]}. \quad (\text{II.29})$$

Finalmente, substituindo as Equações (II.23) e (II.26) na (II.29), tem-se

$$T_c(\alpha, k, s) = Q_0 \beta_0 \rho_{0e}^2 \frac{\sqrt{2\pi}}{4} \delta(k) e^{-\frac{(\rho_{0e}\alpha)^2}{8}} \times \left[\frac{\epsilon_r (1 - e^{-s\tau})}{s[s + D_T(\alpha^2 + k^2)]} + \frac{(1 - \epsilon_r) [1 - e^{-(k_r+s)\tau}]}{(k_r + s)[s + D_T(\alpha^2 + k^2)]} \right], \quad (\text{II.30})$$

isto é, a temperatura escrita nas variáveis do espaço de Hankel, Fourier Cosseno e Laplace.

II.3.4 Transformada Inversa da Temperatura $T_c(\alpha, k, s)$

A distribuição $T_c(\alpha, k, s)$ expressa pela Equação (II.30) é solução da Equação de Difusão de Calor quando uma fonte de excitação do tipo laser gaussiano interage com um sistema cuja absorção óptica varia no tempo. Esta solução, porém, depende das coordenadas dos espaços das transformadas, e deve ser invertida para as coordenadas de partida.

Por conveniência será tratado cada termo da temperatura relevante ao espaço em questão.

II.3.4.1 Transformada Inversa de Laplace & de Fourier Cosseno

Atuando com o operador \mathcal{L}^{-1} na (II.30), vê-se que

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1 - e^{-s\tau}}{s[s + D_T(\alpha^2 + k^2)]} \right\} = \frac{1 - e^{-D_T(\alpha^2 + k^2)t}}{D_T(\alpha^2 + k^2)} - \frac{1 - e^{-D_T(\alpha^2 + k^2)(t-\tau)}}{D_T(\alpha^2 + k^2)} \text{H}(t - \tau),$$

do seguinte resultado

$$\int_0^t e^{-at'} dt' = \frac{1 - e^{-at}}{a},$$

conclui-se que

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1 - e^{-s\tau}}{s[s + D_T(\alpha^2 + k^2)]} \right\} = \int_0^t e^{-D_T(\alpha^2 + k^2)t'} dt' - \int_\tau^t e^{-D_T(\alpha^2 + k^2)(t'-\tau)} \text{H}(t' - \tau) dt'. \quad (\text{II.31})$$

Analogamente,

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1 - e^{-(k_r+s)\tau}}{(k_r + s) [s + D_T (\alpha^2 + k^2)]} \right\} = e^{-k_r t} \int_0^t e^{-[D_T(\alpha^2+k^2)-k_r]t'} dt' - e^{-k_r t} \int_\tau^t e^{-D_T(\alpha^2+k^2)(t'-\tau)} H(t' - \tau) dt'. \quad (\text{II.32})$$

É possível considerar os casos em que $t' < \tau \rightarrow H(t' - \tau) = 0$ e também quando $t' > \tau \rightarrow H(t' - \tau) = 1$. Ao fazer isto, percebe-se que as (II.31) e (II.32) se resumem a duas integrais

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1 - e^{-s\tau}}{s [s + D_T (\alpha^2 + k^2)]} \right\} = \int_{t_0}^t e^{-D_T(\alpha^2+k^2)t'} dt', \quad (\text{II.33})$$

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1 - e^{-(k_r+s)\tau}}{(k_r + s) [s + D_T (\alpha^2 + k^2)]} \right\} = e^{-k_r t} \int_{t_0}^t e^{-[D_T(\alpha^2+k^2)-k_r]t'} dt',$$

sendo $t_0 = 0$ se $t' < \tau$ e $t_0 = t - \tau$ se $t' > \tau$.

Substituindo a expressão (II.33) na Equação (II.30) obtém-se a temperatura dada como função do tempo t :

$$\begin{aligned} T_c(\alpha, k, t) &= Q_0 \beta_0 \rho_{0e}^2 \frac{\sqrt{2\pi}}{4} e^{-\frac{(\rho_{0e}\alpha)^2}{8}} \\ &\times \left[\epsilon_r \int_{t_0}^t e^{-D_T(\alpha^2+k^2)t'} dt' + (1 - \epsilon_r) e^{-k_r t} \int_{t_0}^t e^{-[D_T(\alpha^2+k^2)-k_r]t'} dt' \right] \delta(k), \end{aligned} \quad (\text{II.34})$$

Devido à presença da Delta de Dirac, calcular a inversa em Fourier Cosseno de $T_c(\alpha, k, t)$ é trivial. Utilizando a propriedade explicitada pela (II.24) quando $\zeta = 0$, e escrevendo

$$T_c(\alpha, k, t) = T(\alpha, k, t) \delta(k),$$

então

$$\mathcal{F}_c^{-1} \{T_c(\alpha, k, t)\} = \mathcal{F}_c^{-1} \{T(\alpha, k, t) \delta(k)\} = \frac{T(\alpha, 0, t)}{\sqrt{2\pi}}, \quad (\text{II.35})$$

o que conduz à

$$\begin{aligned} T(\alpha, t) &= \frac{Q_0 \beta_0 \rho_{0e}^2}{4} e^{-\frac{(\rho_{0e}\alpha)^2}{8}} \\ &\times \left[\epsilon_r \int_{t_0}^t e^{-D_T \alpha^2 t'} dt' + (1 - \epsilon_r) e^{-k_r t} \int_{t_0}^t e^{-(D_T \alpha^2 - k_r)t'} dt' \right]. \end{aligned} \quad (\text{II.36})$$

Como era de se esperar, a temperatura não depende da coordenada z .

II.3.4.2 Transformada Inversa de Hankel

A temperatura em função da coordenada radial ρ é obtida por meio da transformada inversa de Hankel, ou seja

$$\begin{aligned} T(\rho, t) &= \mathcal{H}_0^{-1} \{T(\alpha, t)\} \\ &= \int_0^\infty T(\alpha, t) \alpha J_0(\alpha\rho) d\alpha. \end{aligned}$$

Das propriedades (C.22) e (C.23), tem-se

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0^{-1} \left\{ e^{-\left(D_T + \frac{\rho_{0e}^2}{8}\right) \alpha^2 t'} \right\} &= \frac{4 e^{-\frac{2\rho^2}{8D_T t' + \rho_{0e}^2}}}{8D_T t' + \rho_{0e}^2}, \\ \mathcal{H}_0^{-1} \left\{ e^{-\left[\left(D_T + \frac{\rho_{0e}^2}{8}\right) - k_r\right] \alpha^2 t'} \right\} &= \frac{4 e^{k_r t'} e^{-\frac{2\rho^2}{8D_T t' + \rho_{0e}^2}}}{8D_T t' + \rho_{0e}^2}. \end{aligned} \quad (\text{II.37})$$

II.3.5 A Distribuição de Temperatura

Atuando com a transformada de Hankel na Equação (II.36), utilizando o resultado da (II.37), e definindo

$$t_c = \frac{\rho_{0e}^2}{4D_T}, \quad (\text{II.38})$$

interpretado com o tempo característico para a formação da lente térmica, tem-se finalmente a distribuição de temperatura desejada [6, 70]

$$T(\rho, t) = Q_0 \beta_0 \left[\epsilon_r \int_{t_0}^t \frac{e^{-\frac{2(\rho/\rho_{0e})^2}{1+2t'/t_c}}}{1+2t'/t_c} dt' + (1-\epsilon_r) e^{-k_r t} \int_{t_0}^t e^{k_r t'} \frac{e^{-\frac{2(\rho/\rho_{0e})^2}{1+2t'/t_c}}}{1+2t'/t_c} dt' \right]. \quad (\text{II.39})$$

A Equação (II.39) é a solução que se buscava para a equação de difusão de calor (II.15) em coordenadas cilíndricas, necessária para se calcular a intensidade do laser de prova na posição do fotodetector. O próximo passo é determinar os efeitos causados ao feixe laser devido à variação da temperatura, assunto discutido na próxima seção.

II.3.6 Mudança na Fase de uma Onda Eletromagnética como Efeito da Temperatura

Variações de temperatura numa dada região do espaço alteram a distribuição do índice de refração $n(\vec{z}, t)$ daquele meio. Como o coeficiente térmico do caminho óptico S , além de outras possíveis contribuições, depende de n , perturbações causadas a distribuição do índice de refração conduzem à uma variação em S .

O efeito da variação em S é distorcer, mesmo que pouco, a frente de onda do feixe laser que por ali se propaga. Esta distorção pode ser representada por uma fase adicional $\Phi(\vec{z}, t)$ [4, 39].

II.3.6.1 Coeficientes Térmicos do Caminho Óptico e do Índice de Refração

Em coordenadas cilíndricas e com simetria azimutal, o coeficiente térmico do caminho óptico se relaciona com $n(\rho, z, t)$ pela seguinte integral [7, 63]

$$S(\rho, t) = \int_{u_z(\rho, 0, t)}^{L+u_z(\rho, L, t)} n(\rho, z, t) dz,$$

em que L se trata do comprimento da região de interesse na direção de propagação do feixe e u_z a função que define a deformação da superfície da região perpendicular ao eixo z , e regida pela equação termoelástica. A distribuição do índice de refração pode apresentar contribuições, isto é

$$n(\rho, z, t) = n_0 + \Delta n_T(\rho, z, t) + \Delta n_C(\rho, z, t) + \Delta n_{sm}(\rho, z, t),$$

sendo os subscritos 0, T, C e sm atribuídos à contribuição inicial, **T**érmica, por **C**oncentração e via **s**tress **m**ecânico, respectivamente, portanto

$$\begin{aligned} S(\rho, t) &= n_0 L + n_0 [u_z(\rho, L, t) - u_z(\rho, 0, t)] \\ &\quad + \int_{u_z(\rho, 0, t)}^{L+u_z(\rho, L, t)} [\Delta n_T(\rho, z, t) + \Delta n_C(\rho, z, t) + \Delta n_{sm}(\rho, z, t)] dz, \end{aligned}$$

assumindo que $u_z \ll L$, pode-se escrever

$$\begin{aligned} S(\rho, t) &= n_0 L + n_0 [u_z(\rho, L, t) - u_z(\rho, 0, t)] \\ &\quad + \int_0^L \Delta n_T(\rho, z, t) dz + \int_0^L \Delta n_C(\rho, z, t) dz + \int_0^L \Delta n_{sm}(\rho, z, t) dz. \end{aligned} \tag{II.40}$$

Em termos das contribuições, a Equação (II.40) fica expressa como:

$$S(\rho, t) = S_0 + S_{dT}(\rho, t) + S_T(\rho, t) + S_C(\rho, t) + S_{sm}(\rho, t),$$

de modo que o subscrito dT representa a contribuição ao coeficiente térmico do caminho óptico, devido à deformação superficial causada pelo efeito térmico.

II.3.6.2 Coeficiente Térmico do Caminho Óptico em Líquidos

Em líquidos as contribuições para a quantidade $S(\rho, t)$ advindas da deformação superficial térmica S_{dT} , e também àquela devida ao *stress* mecânico S_{sm} podem ser desprezadas. Desta forma, a Equação (II.40) fica expressa como [6, 67]:

$$S(\rho, t) = S_0 + \int_0^L \Delta n_T(\rho, z, t) dz + \int_0^L \Delta n_C(\rho, z, t) dz.$$

Visto que o índice de refração é uma função da temperatura, e eventualmente da concentração

$$n = n(T(\rho, z, t), C(\rho, z, t)),$$

assim, se a variação $\Delta n_T(\rho, z, t)$ for pequena, uma expansão até primeira ordem em série de Taylor ao redor de $T = 0$ pode ser feita, isto é

$$\Delta n_T(\rho, z, t) \approx \left. \frac{\partial n(T, C)}{\partial T} \right|_{T=0} T(\rho, z, t),$$

$\partial n(T, C)/\partial T$ é dito o coeficiente térmico do índice de refração.

Procedimento análogo pode ser feito para $\Delta n_C(\rho, z, t)$. Este coeficiente representa a contribuição atribuída ao gradiente de concentração, que pode vir a ser induzido pelo gradiente térmico durante o processo de excitação da região pelo laser [6]. Assim, a expansão em série de Taylor fornece

$$\Delta n_C(\rho, z, t) \approx \left. \frac{\partial n(T, C)}{\partial C} \right|_{C=0} C(\rho, z, t).$$

O coeficiente térmico do caminho óptico escrito em termos da contribuição térmica e da concentração é dado como

$$S(\rho, t) = S_0 + \int_0^L \left[\left. \frac{\partial n(T, C)}{\partial T} \right|_{T=0} T(\rho, z, t) + \left. \frac{\partial n(T, C)}{\partial C} \right|_{C=0} C(\rho, z, t) \right] dz. \quad (\text{II.41})$$

Em muitos casos a contribuição pelo efeito *Soret*, quando comparada à térmica, pode ser desconsiderada. Casos como este satisfazem a condição

$$\frac{\partial n}{\partial T} \gg \frac{\partial n}{\partial C},$$

assim, a quantidade $S(\rho, t)$ expressa somente em termos da temperatura fica dada por

$$S(\rho, t) = S_0 + \left. \frac{dn(T)}{dT} \right|_{T=0} \int_0^L T(\rho, z, t) dz. \quad (\text{II.42})$$

II.3.6.3 Fase Adicional Induzida pela Variação na Temperatura

Como dito, o efeito da variação sobre $S(\rho, t)$ é distorcer, mesmo que pouco, a frente de onda do feixe laser que por ali se propaga. Esta distorção pode ser representada por uma fase adicional, e é escrita como

$$\Phi(\rho, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} [S(\rho, t) - S(0, t)],$$

sendo λ_p o comprimento de onda do laser de prova. Substituindo a (II.42), tem-se

$$\Phi(\rho, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \frac{dn}{dT} \left\{ \int_0^L [T(\rho, z, t) - T(0, z, t)] dz \right\}.$$

Quando a temperatura não depende da coordenada z ,

$$\begin{aligned}\Phi(\rho, t) &= \frac{2\pi}{\lambda_p} \frac{dn}{dT} \left\{ \int_0^L [\mathbb{T}(\rho, t) - \mathbb{T}(0, t)] dz \right\}, \\ &= \frac{2\pi L}{\lambda_p} \frac{dn}{dT} [\mathbb{T}(\rho, t) - \mathbb{T}(0, t)].\end{aligned}\tag{II.43}$$

Substituindo a temperatura dada pela (II.39) na relação (II.43) tem-se [4, 6]

$$\Phi(g, t) = \frac{\theta_T}{t_c} \left[\epsilon_r \int_{t_0}^t \frac{1 - e^{-\frac{2mg}{1+2t'/t_c}}}{1 + 2t'/t_c} dt' + (1 - \epsilon_r) e^{-k_r t} \int_{t_0}^t e^{k_r t'} \frac{1 - e^{-\frac{2mg}{1+2t'/t_c}}}{1 + 2t'/t_c} dt' \right],\tag{II.44}$$

em que se utilizou uma nova variável

$$g = \frac{\rho^2}{\rho_{1p}^2},$$

também, m como o parâmetro que determina o descasamento entre os feixes de prova e de excitação

$$m = \frac{\rho_{1p}^2}{\rho_{0e}^2},\tag{II.45}$$

e, por fim, o parâmetro

$$\theta_T = -\phi_T \frac{P_{ex} \beta_0 L}{\kappa_T \lambda_p} \frac{dn}{dT},\tag{II.46}$$

que determina a amplitude da variação da fase devido ao aquecimento da região, esta dependente das propriedades intrínsecas do material ϕ_T , β_0 , κ_T e dn/dT .

II.3.7 Propagação e Intensidade do Feixe Laser de Prova

O módulo do campo elétrico do feixe laser de prova, cuja distribuição radial é gaussiana^{XI}, pode ser expresso pela Equação (D.25), convenientemente reproduzida a seguir [4, 39]

$$E(\rho, z) = E_0 \frac{r_0}{r(z)} \exp \left\{ ikz + i \left[\text{tg}^{-1} \left(-\frac{z}{z_c} \right) + \frac{k}{2R(z)} \right] \rho^2 \right\} e^{-\frac{\rho^2}{r^2(z)}},$$

em que r_0 é o raio da cintura, $r(z)$ corresponde ao raio ao longo do eixo z , z_c é a distância confocal e $R(z)$ a curvatura da frente de onda, sendo todos estes parâmetros do laser. Note que k se trata do número de onda ($k = 2\pi/\lambda$).

Após a propagação através de um meio material que seja semitransparente ao comprimento de onda do laser de prova λ_p , este será modificado pela adição da fase $\Phi(\rho, t)$

^{XI} Consulte o Apêndice D que aborda brevemente os **Feixes Gaussianos**.

descrita pela Equação (II.44). A amplitude do campo elétrico que o descreve imediatamente à superfície da amostra (z_1) é expressa pela Equação (E.14)

$$E_{\text{PA}}(\rho, z_1, t) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi\rho_{1p}^2}} \exp \left[-\frac{i\pi}{\lambda_p} \left(2z_1 + \frac{\rho^2}{R_{1p}} \right) + i \operatorname{tg}^{-1} \left(-\frac{z_1}{z_c} \right) - i\Phi(\rho, t) \right] e^{-\frac{\rho^2}{\rho_{1p}^2}},$$

em que P_p é a potência do laser de prova, z_1 a distância entre as cinturas dos feixes, ρ_{1p} e R_{1p} correspondem ao raio e ao raio de curvatura do feixe de prova na posição z_1 , respectivamente.

A propagação até o plano do detector do campo elétrico com a fase adicional pode ser tratada via Integral de Difração de Fresnel^{XII} [4, 39, 63]

$$E(\vec{z}) = -\frac{ik}{4\pi} \iint_S E(\vec{z}') \frac{e^{-ik|\vec{z}-\vec{z}'|}}{|\vec{z}-\vec{z}'|^2} (\vec{z}-\vec{z}') \cdot \hat{n} dS.$$

Como o detector mede a intensidade deste campo elétrico em função do tempo, o efeito de lente térmica, na posição do detector em z_2 , fica completamente determinado pela Equação (E.18), reproduzida abaixo:

$$I(z_1 + z_2, t) = \left| E_{\text{0PD}} \int_0^\infty e^{-i\Phi(g,t)} e^{-(1+iV)g} dg \right|^2.$$

II.4 Limitações do Modelo

O modelo aqui abordado apresenta algumas limitações quanto à descrição dos sinais obtidos via experimento. Da mesma forma como qualquer descrição de fenômenos observados da natureza, aproximações e hipóteses pertinentes ao problema devem ser tomadas para que soluções para as equações possam ser encontradas. Shen e colaboradores [38] também assumiram algumas, dispostas a seguir:

- A distância confocal de qualquer um dos lasers, de prova ou de excitação, é maior que a espessura da amostra. Isto garante a constância do raio do feixe ao longo da amostra;
- O raio do feixe laser de excitação é muito menor que a distância radial da região excitada. Isto garante a ausência de efeitos de borda;
- Efeitos de convecção são desprezíveis, e a condução de calor é o principal mecanismo envolvido no aumento de temperatura da região;
- O coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) é constante;
- O laser de prova não induz variação de temperatura na amostra, ou equivalentemente, a potência do laser de prova é pequena comparada à do laser de excitação;
- A amostra é homogênea, isotrópica e satisfaz à lei de Beer-Lambert;

^{XII} Discutida em maiores detalhes no Apêndice E acerca da [Integral de Difração de Fresnel](#).

- A intensidade do sinal de LT é suficientemente pequena, e não deforma o perfil do feixe de prova ao longo da amostra.
- No caso de amostras que apresentem efeito de fotodegradação, é vital que o efeito térmico e a reação fotoquímica ocorram em tempos característicos distintos, de modo que a contribuição de cada um destes seja nítida, e possa ser diferenciada uma da outra.

Materiais & Métodos

III.1 Corantes DPP

A versatilidade dos corantes DPP advém da possibilidade de profundas alterações em sua estrutura, como já discutido previamente¹. Tal característica permite a estas moléculas orgânicas inúmeras aplicações. Em particular, a substituição das pontes de hidrogênio (Figura I.3.1) permitiram ampliar a aplicação dos compostos baseados no DPP, consequência do ganho de solubilidade, permitindo inclusive sua diluição em solventes orgânicos. As DSSC e os OLED são exemplos de seu uso na eletrônica de materiais orgânicos [46,47]. Formas modificadas destes corantes também foram aplicadas na PDT/PTT como fotossensibilizadores [17,18].

Outro tópico de interesse é com relação a sua produção e síntese. Novas rotas e métodos alternativos foram explorados desde sua obtenção nos anos 1970, sendo ainda hoje tratados na literatura [71]. Os compostos orgânicos DPP investigados neste trabalho foram preparados pelo prof. Dr. Augusto C. Tomé, da universidade de Aveiro, em Portugal. Os detalhes das rotas tomadas para a síntese dos corantes DPP, entre outros detalhamentos, podem ser encontrados em V. A. S. Almodôvar e A. C. Tomé (2021) [16].

Quatro moléculas DPPs foram investigadas neste trabalho. Detalhes de suas estruturas químicas são apresentadas pela Figura III.1.1:

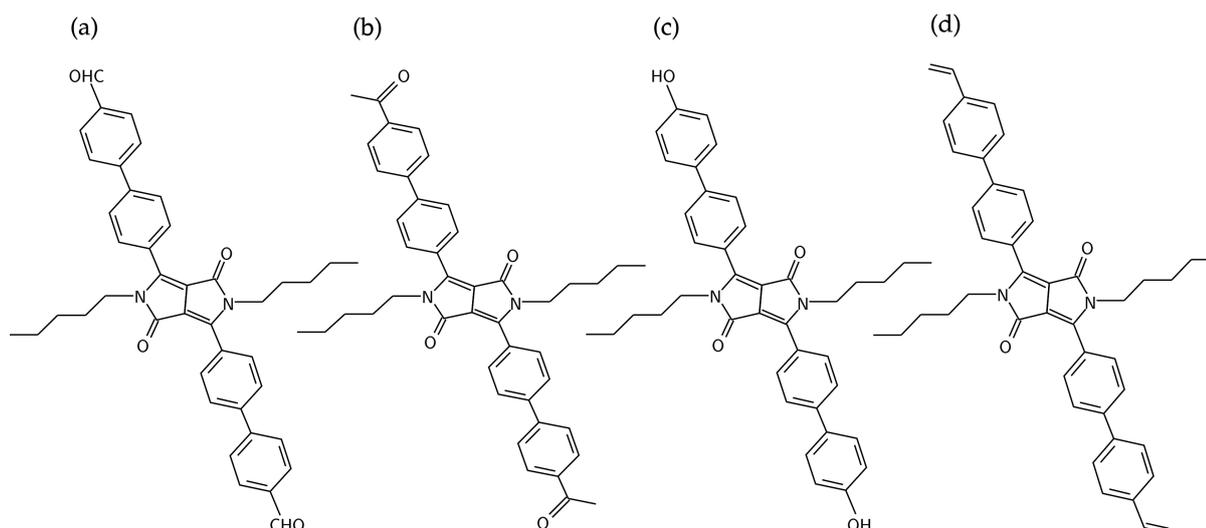


Figura III.1.1: Estrutura química dos corantes DPP estudados, sendo (a) DPP(CHO)₂, (b) DPP(OAc)₂, (c) DPP(OH)₂ e (d) DPP(vinyl)₂.

Fonte: Adaptado de V. A. S. Almodôvar e A. C. Tomé (2021) [16].

¹ Consulte: [Corantes Orgânicos DPP](#).

III.1.1 Preparo das Soluções Estoque

Soluções estoque foram preparadas para as moléculas DPPs estudadas. As massas aferidas dos compostos foram dissolvidas em solventes adequados, respeitando sua solubilidade nestes. Assim, as moléculas DPP(CHO)₂, DPP(OAc)₂ e DPP(vinyl)₂ foram dissolvidas em 10 mL de clorofórmio (CHCl₃), enquanto que a DPP(OH)₂ em 10 mL de dimetilsulfóxido (DMSO). A concentração resultante para estas soluções foi da ordem de mM, e seus resultados estão dispostos na Tabela III.1. As rotas de preparo e manipulação das amostras foram realizadas sob orientação do Prof. Dr. Jesus Calvo-Castro da *University of Hertfordshire*, UK.

Tabela III.1: Soluções estoque preparadas para os corantes DPPs.

Molécula	Solvente	Concentração (mM)
DPP(CHO) ₂	CHCl ₃	1,7 ± 0,2
DPP(OAc) ₂	CHCl ₃	2,9 ± 0,4
DPP(OH) ₂	DMSO	3,4 ± 0,4
DPP(vinyl) ₂	CHCl ₃	1,0 ± 0,2

III.2 Espectroscopia de Absorção

A espectroscopia de absorção UV-VIS-NIR^{II} se baseia na transmissão e/ou absorção da luz pelo material que se deseja investigar. Amplamente utilizada como técnica complementar na avaliação das características ópticas de amostras semi-transparentes em função do comprimento de onda, é realizada, geralmente, em aparelhos comerciais. Nestes, a absorbância A é medida de forma indireta pelo aparelho, dada como a diferença entre o percentual de luz transmitida por um meio de referência, em geral o próprio ar ou mesmo algum solvente de interesse.

O ajuste dos parâmetros pertinentes à medida de um transiente de LT dependem do conhecimento do valor do coeficiente de absorção óptica $\beta(\lambda_{\text{ex}})$ no comprimento de onda do laser de excitação. Para isto, pode-se utilizar medidas da absorbância $A(\lambda_{\text{ex}})$, juntamente à seguinte relação [68]

$$\beta(\lambda_{\text{ex}}) = -\frac{1}{l} \ln [10^{-A(\lambda_{\text{ex}})}],$$

sendo l a espessura do invólucro utilizado^{III}. Por meio da Lei de Beer-Lambert [68], também representada como

$$A = \varepsilon l C, \tag{III.1}$$

^{II} Ultravioleta-visível-infravermelho próximo.

^{III} Aqui faz-se distinção entre L , que corresponde à espessura da cubeta utilizada nas medidas de lente térmica (2 mm), e l a espessura da cubeta empregada na coleta dos espectros de absorbância das soluções (1 cm).

reescreve-se esta equação de modo que o coeficiente de absorção óptica, em um certo comprimento de onda, e em uma dada concentração passa a ser expresso por

$$\beta(\lambda_{\text{ex}}) = -\frac{1}{l} \ln [10^{-\varepsilon l C}]. \quad (\text{III.2})$$

Visto que neste trabalho utilizou-se concentrações para os corantes em solução da ordem de nM, e que para estes limites as técnicas espectroscópicas convencionais não são eficazes, mediu-se a absorbância das soluções em cinco concentrações distintas (na ordem de μM), no comprimento de onda do feixe de excitação λ_{ex} . Dos dados faz-se um ajuste linear, o que possibilita obter ε , que por sua vez, permite determinar $\beta(\lambda_{\text{ex}})$ na concentração de interesse.

Medidas de absorbância foram realizadas utilizando-se cubetas de 1 cm de espessura num espectrofotômetro comercial UV-VIS-NIR na região espectral de 350 até 600 nm, da marca Perkin-Elmer, modelo 1050 [72, 73]. As amostras foram preparadas a partir da transferência de 15, 30, 40, 50 e 70 μL das soluções estoque (Tabela III.1) em 5 mL do solvente destino. As concentrações obtidas por este procedimento foram determinadas pela relação de conservação

$$C_d \nu_d = C_o \nu_o,$$

em que C_d e ν_d corresponde à concentração e ao volume de destino, e C_o e ν_o à concentração e ao volume transferido da solução de origem. A Tabela III.2 apresenta as respectivas concentrações das amostras utilizadas nas medidas de absorbância.

Tabela III.2: Concentrações utilizadas para as medidas de absorbância, obtidas ao transferir 15, 30, 40, 50 e 70 μL das soluções estoque dos corantes DPP.

Volume Transferido	DPP(CHO) ₂ (μM)	DPP(OAc) ₂ (μM)	DPP(OH) ₂ (μM)	DPP(vinyl) ₂ (μM)
15 μL	5,0 \pm 0,5	8,8 \pm 0,6	10,8 \pm 0,9	2,9 \pm 0,3
30 μL	9,9 \pm 0,9	18 \pm 3	20 \pm 3	5,9 \pm 0,8
40 μL	13 \pm 2	24 \pm 4	27 \pm 4	8 \pm 1
50 μL	16 \pm 2	29 \pm 4	34 \pm 5	10 \pm 2
70 μL	23 \pm 3	41 \pm 6	47 \pm 7	14 \pm 2

III.2.1 Quantificação da Geração de Oxigênio Singlete

A efetividade de um fotossensibilizador na PDT depende da sua eficiência quanto à produção de oxigênio singlete $^1\text{O}_2$. Diante disto, comparar a eficiência destes PS quanto à sua capacidade de atingir este objetivo é de grande importância. Assim, métodos diretos e indiretos foram propostos para monitorar e quantificar a geração de $^1\text{O}_2$. Porém, como este é um estado que apresenta um tempo de vida característico bastante curto (da ordem de 3,5 μs em água e cerca de 67 μs em D_2O), sua detecção encontra grandes desafios [74].

Como exemplo da detecção direta cita-se o uso da técnica de ressonância paramagnética eletrônica, que não só detecta o $^1\text{O}_2$, como também o quantifica com relativa sensibilidade. Por outro lado, os sinais obtidos por meio desta técnica costumam ser afetados pelo solvente utilizado, e também pela eventual presença de outros íons na solução, fato este que pode conduzir a consideráveis erros na interpretação dos dados [74].

Considerado como indireto é o método químico para a detecção de $^1\text{O}_2$ por meio do uso do ácido 9,10-Antracenediyl-bis(methylene)dimalonic^{IV} (ABDA). Este consiste no preparo de uma solução mista entre o PS de interesse e o ABDA. A partir da iluminação em comprimento de onda adequado, excita-se o PS e o estimula a produzir $^1\text{O}_2$ segundo os mecanismos já discutidos. Este, então, pode reagir quimicamente com ABDA, introduzindo subprodutos na solução (Figura III.2.1). O efeito da presença destas subespécies é alterar a absorbância da solução ao longo do tempo de exposição à fonte de luz, esta por sua vez, pode ser monitorada e avaliada, permitindo obter quantitativamente a produção de oxigênio singleto [75]. Cabe dizer que o ABDA detecta unicamente a produção de oxigênio singleto, logo, outros ROS que por ventura venham a ser gerados não serão contabilizados por meio desta sonda química [76].

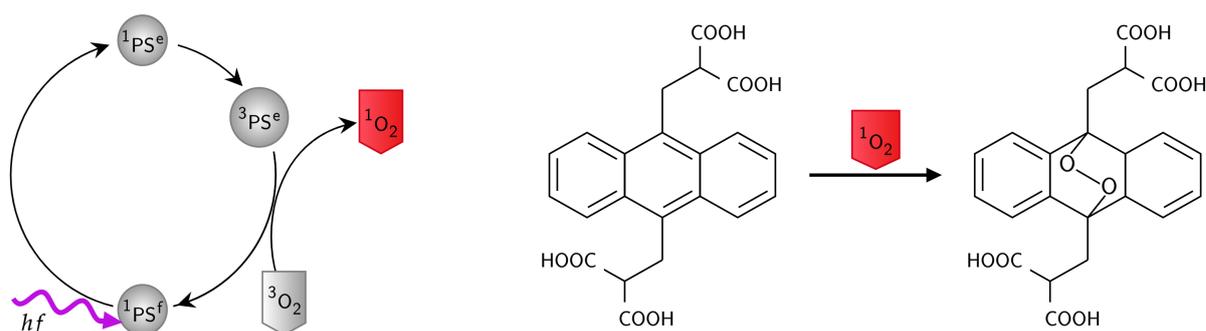


Figura III.2.1: Diagrama de Jablonski simplificado para a produção de $^1\text{O}_2$, e sua reação química com o ABDA.

Fonte: Adaptado de J. Liang e colaboradores (2018) [75].

A eficácia deste método tem uma dependência com a sobreposição entre as bandas de absorção do ABDA e do PS estudado. Se a sobreposição for relativamente grande, o monitoramento dos picos de absorção do ABDA será prejudicado. Visto que a absorção deste reagente ocorre em algumas bandas localizadas entre 340 e 450 nm, seu uso na caracterização dos PSs costuma ser bastante favorável, sendo o método escolhido para este trabalho quanto ao estudo da geração de oxigênio singleto das soluções baseadas na molécula DPP [50].

As amostras foram acondicionadas em cubetas de quartzo com as quatro faces polidas. Estas, de 1 cm de espessura, foram alocadas num sistema de controle de temperatura e mantidas a 25 °C ao longo das medidas. As soluções contendo as moléculas DPPs e ABDA, quando dissolvidas em DMSO, foram iluminadas por um LED ciano com emissão máxima ao redor do comprimento de onda 492 nm, cuja irradiância espectral é apresentada pela Figura III.2.2. Esta foi coletada via fibra óptica (Gooch & Housego, OL 730 7q-1.0) e uma esfera integradora de 50,8 mm de diâmetro (Gooch & Housego, IS-270) acoplada a um espectrorradiômetro (Gooch & Housego, OL 756) [50].

A produção de $^1\text{O}_2$ induzida pela iluminação do LED ciano irá reduzir os picos de absorção característicos do ABDA de acordo com o processo descrito pela Figura III.2.1, e já discutido previamente. Monitorando o decaimento da absorção do ABDA como função do tempo pode-se determinar a quantidade de $^1\text{O}_2$ gerada. Porém, diante da dependência da taxa de geração de oxigênio singleto k_D com o número de fótons absorvidos no decorrer da medida, a comparação deste coeficiente para diferentes soluções somente é possível se o valor de N_{abs} for conhecido. Este pode ser calculado pela seguinte expressão [77, 78]:

^{IV} Ácido 9,10-Antracenediil-bis(metileno)dimalônico.

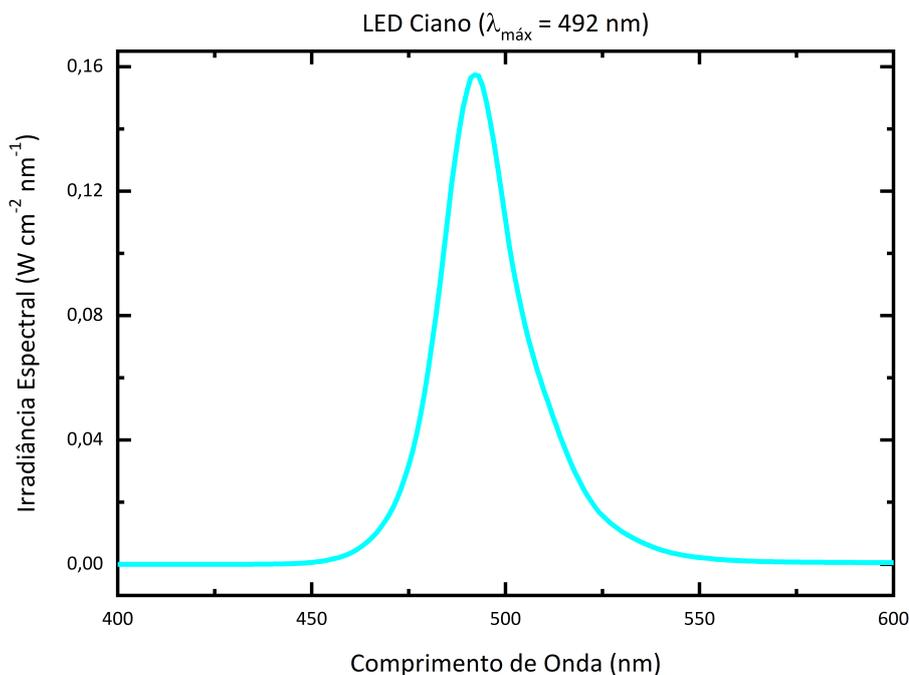


Figura III.2.2: Irradiância espectral do LED ciano.

Fonte: Autor (2022).

$$N_{\text{abs}} = \frac{1}{h c_0 \mathcal{N}_A} \int_0^t \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} P_e(\lambda) [1 - 10^{-A(\lambda, t')}] \lambda d\lambda dt', \quad (\text{III.3})$$

sendo h a constante de Plank, c_0 a velocidade da luz, \mathcal{N}_A a constante de Avogadro, t o tempo total de iluminação, $\lambda_{i,f}$ o comprimento de onda inicial e final, e $P_e(\lambda)$ a potência espectral, ou irradiância espectral integrada sobre a área iluminada, definida como

$$P_e(\lambda) = \int_S \mathcal{P}(\lambda) dS,$$

em que $\mathcal{P}(\lambda)$ corresponde à distribuição expressa pela Figura III.2.2; $A(\lambda, t')$ a absorvância óptica das amostras como função do comprimento de onda e do tempo.

A eficiência fotodinâmica química, esta sim comparável entre as soluções, define-se por

$$\gamma_{\Delta} = \frac{k_D}{N_{\text{abs}}}, \quad (\text{III.4})$$

esta, por sua vez, pode ser interpretada como uma medida da capacidade de um dado fotossensibilizador em produzir $^1\text{O}_2$ a partir da interação com a radiação incidente.

III.3 Espectroscopia de Luminescência

O fenômeno da luminescência surge como consequência da interação entre fótons e elétrons presentes na matéria, representando a parcela radiativa desta interação, e subdividida entre fluorescência e fosforescência. À luz da teoria quântica vê-se que este fenômeno conecta-se intimamente à processos de relaxação pós absorção óptica, cuja probabilidade de acontecer, por sua vez, é determinada pela ressonância entre a energia associada aos possíveis estados excitados do elétron, com a energia do próprio fóton incidente.

Uma vez excitado, o retorno ao estado fundamental pelo elétron se dá de forma radiativa, ou não radiativa (vibração da rede que se traduz em calor eventualmente). Se este retorno se dá por meio de estados permitidos por *spin*, ocorre a emissão por fluorescência. Por outro lado, quando ocorre por meio de estados não permitidos por *spin* tem-se então a fosforescência. Estas emissões podem ser coletadas e analisadas, obtendo-se assim a intensidade de emissão em função do comprimento de onda, ou equivalentemente, a espectroscopia de luminescência [79].

Medidas dos espectros de emissão para as soluções das moléculas DPP foram realizadas por meio de um espectrômetro de fluorescência (Perkin Elmer, modelo LS45).

III.4 Espectroscopia de Lente Térmica

Os transientes de LT foram coletados por meio da montagem de lente térmica de feixe duplo descasado e colinear ($\gamma = 0$). Os parâmetros de lente térmica associados à geometria da montagem foram determinados como $m = 18,5$ e $V = 3,6$. Os detalhes desta são representados simbolicamente pela Figura III.4.1, e a seguir faz-se uma breve discussão acerca de seus detalhes.

Dois feixes laser contínuos com perfil gaussiano (modo TEM₀₀) foram utilizados. O primeiro deles, cujo objetivo é atuar como fonte de excitação, da marca Coherent, modelo Innova 90, de íons de Argônio com emissão em $\lambda_{ex} = 514,5$ nm. O segundo, de Hélio-Neônio (He-Ne) com emissão em $\lambda_p = 632,8$ nm, da marca Melles Griot, modelo 25-LHR-151-249, utilizado para provar o efeito de lente térmica.

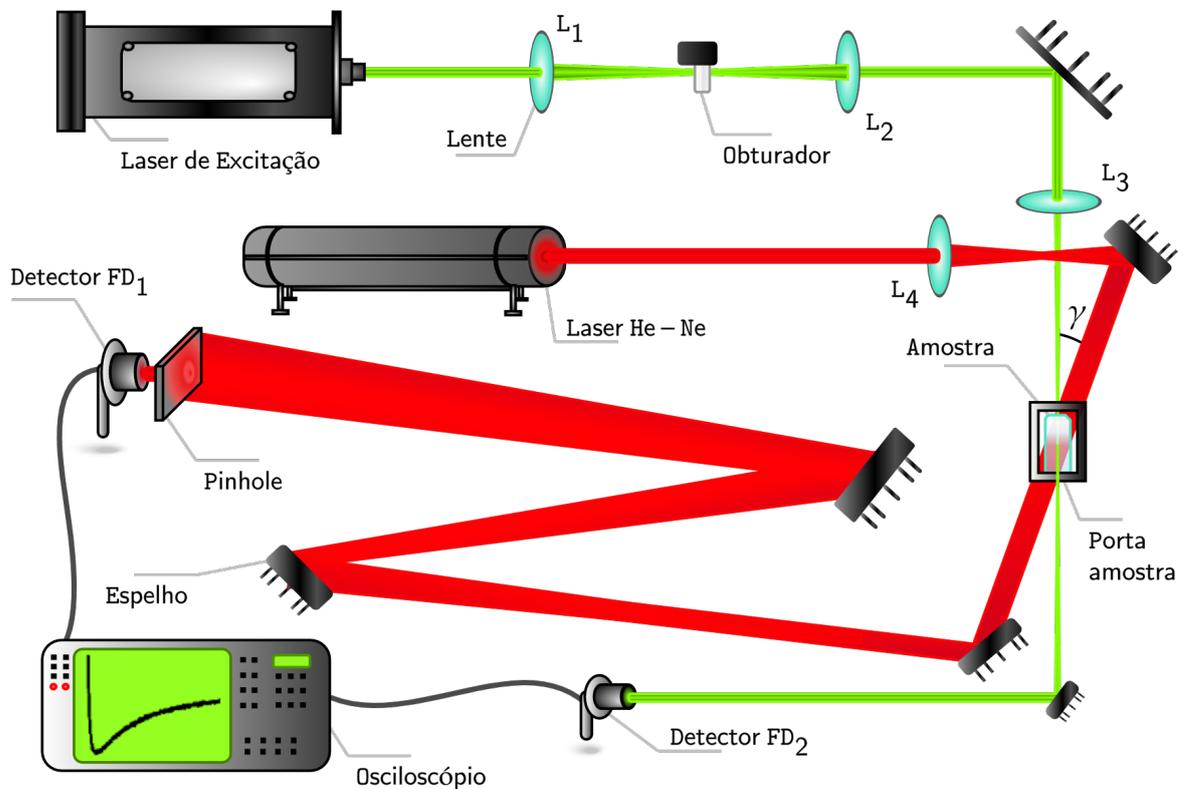


Figura III.4.1: Ilustração esquemática da técnica de lente térmica no modo descasado e colinear ($\gamma = 0$), utilizada na obtenção dos transientes de LT.

Fonte: Autor (2022).

O controle do tempo de exposição do laser de excitação sobre a amostra é feito por um obturador mecânico (SRS, modelo SR470). O feixe, por sua vez, é focado por uma lente L_1 com distância focal $f = 35$ cm. O laser de prova, por outro lado, é focado por uma lente L_4 cuja distância focal é 20 cm, atingindo a amostra colinearmente ao feixe de excitação, para isto utiliza-se um divisor de feixes.

Após emergir da posição da amostra, a propagação do feixe laser de prova até a posição do Fotodetector FD_1 (Thorlabs, modelo PDA10A) se dá por uma distância de aproximadamente 4 m, direcionada por vários espelhos, satisfazendo assim a condição de campo distante exigida pela teoria de difração de Fresnel. Os transientes de lente térmica são coletados do fotodetector por meio de um osciloscópio digital, da marca Tektronix, modelo TDS 1001B, iniciado simultaneamente ao laser de excitação por um segundo Fotodetector FD_2 (Thorlabs, modelo PDA10A). As amostras líquidas são alocadas numa cubeta fechada de quartzo de espessura $L = 2$ mm, estas então são acondicionadas num porta amostra em contato com um forno mantido a uma temperatura fixa de 25° C por um LakeShore, modelo 340.

O primeiro passo para a coleta de dados via técnica de LT é dado com o alinhamento entre os feixes de excitação e de prova, feito a partir de um solvente como acetona, ou água deionizada. Este procedimento evita que se meça efeitos que não sejam a lente térmica, como o efeito miragem, por exemplo [35, 36]. Além disso, o uso de um solvente é importante por minimizar o erro do experimentador no processo de alinhamento, visto que as amostras fotossensíveis apresentam transientes que variam sua amplitude ao longo do tempo de exposição ao feixe de excitação. Por esta razão o modo colinear se mostra como mais efetivo para tratar materiais com tais propriedades.

Dito isto, o feixe laser de prova é alinhado com o movimento adequado dos espelhos, buscando maximizar a intensidade do sinal inicial de LT medido pelo osciloscópio. Em seguida o feixe de excitação deve ser ajustado para que sua cintura esteja no centro do laser de prova na posição da amostra, para isto, busca-se obter a máxima variação do sinal de lente monitorado. Em geral, vê-se que a intensidade para líquidos se reduz quando exposta ao laser de excitação. Isto se deve ao fato de que valor do coeficiente térmico do índice de refração é negativo ($dn/dT < 0$) [79]. Para sólidos observa-se o contrário, o sinal de lente térmica tende a ser maior que o sinal inicial. Tais comportamentos são representados pela Figura III.4.2a quando $dn/dT < 0$, e também pela Figura III.4.2b quando $dn/dT > 0$

A fim de comparação, transientes de lente térmica para a molécula de DPP(Vinyl)₂ quando dissolvida no solvente DMSO, em três concentrações distintas 15, 150 e 1500 nM foram coletados. Além disso, para esta mesma molécula numa concentração fixa de 15 nM, variou-se os solventes entre acetona, $CHCl_3$, DMSO e tolueno. Por fim, sinais de LT dos corantes DPP(CHO)₂, DPP(OAc)₂, DPP(OH)₂ e DPP(vinyl)₂, diluídas em uma concentração de 15 nM em DMSO também foram obtidos. Para todos as medidas utilizou-se pelo menos cinco potências distintas do laser de excitação, nunca excedendo 15% de variação no sinal de LT, de modo a evitar efeitos de segunda ordem com a potência, ou mesmo processos hidrodinâmicos, como a convecção induzida pelo aumento da temperatura.

As soluções foram preparadas transferindo do estoque volumes adequados de modo a obter amostras com 15, 150 e 1500 nM de concentração. Os dados obtidos para as amostras que apresentam reação fotoquímica foram tratados por meio do **modelo Shen-PCR** descrito no Capítulo 2, em que a intensidade monitorada no fotodetector é dada pela seguinte integral:

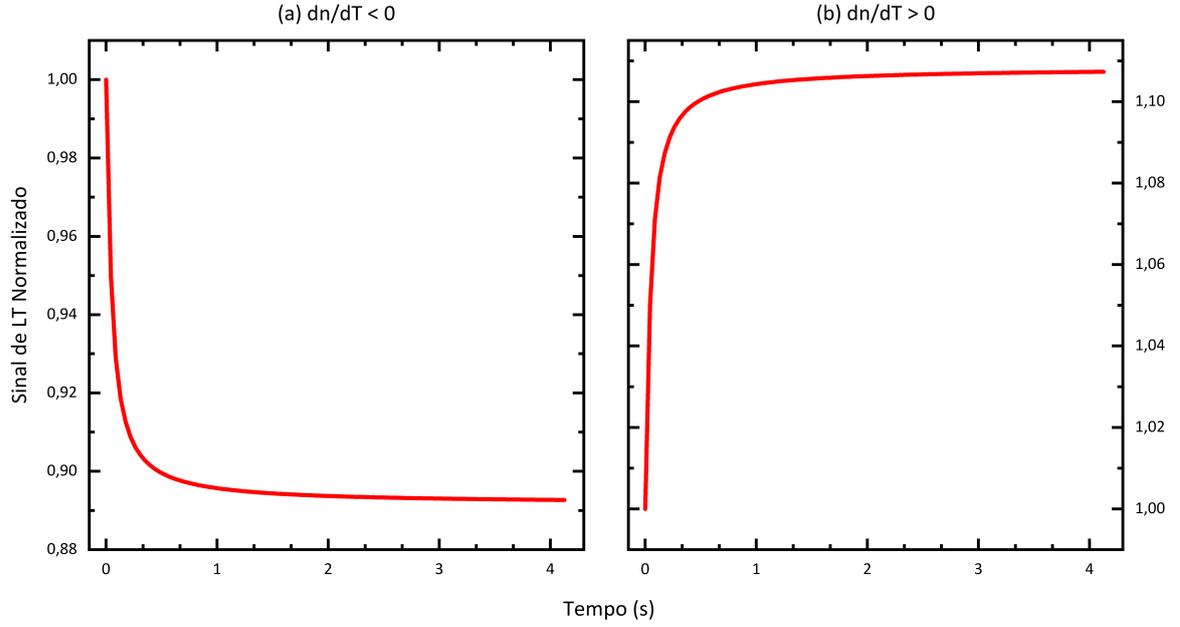


Figura III.4.2: Sinais de LT quando considerado somente a contribuição térmica ao efeito de lente térmica para amostras que apresentem (a) $dn/dT < 0$, o que ocorre geralmente para líquidos e gases e também (b) $dn/dT > 0$, geralmente observado em sólidos.

Fonte: Adaptado de F. Sato (2005) [79].

$$I(z_1 + z_2, t) = \left| E_{\text{OPD}} \int_0^\infty e^{-i\Phi(g,t)} e^{-(1+iV)g} dg \right|^2,$$

sendo $\Phi(g, t)$ a fase adicional induzida pelo aumento da temperatura pela interação entre a amostra e o laser de excitação, expressa por

$$\Phi(g, t) = \frac{\theta_T}{t_c} \left[\epsilon_r \int_{t_0}^t \frac{1 - e^{-\frac{2mg}{1+2t'/t_c}}}{1 + 2t'/t_c} dt' + (1 - \epsilon_r) e^{-k_r t} \int_{t_0}^t e^{k_r t'} \frac{1 - e^{-\frac{2mg}{1+2t'/t_c}}}{1 + 2t'/t_c} dt' \right],$$

com

$$\theta_T = -\phi_T \frac{P_{\text{ex}} \beta_0 L}{\kappa_T \lambda_p} \frac{dn}{dT},$$

e

$$t_c = \frac{\rho_{0e}^2}{4D_T},$$

e, por fim, m o parâmetro que determina o descasamento entre os feixes de prova e de excitação

$$m = \frac{\rho_{1p}^2}{\rho_{0e}^2}.$$

Resultados

Os resultados da espectroscopia de absorção e de fluorescência, da cinética de fotoativação e também da espectroscopia de lente térmica dos corantes DPP(CHO)₂, DPP(OAc)₂, DPP(OH)₂ e DPP(vinyl)₂, quando diluídos em DMSO, e em alguns outros solventes, serão abordados a seguir. A discussão acerca dos possíveis mecanismos ligados à fotodegradação, bem como algumas implicações a ela associada também serão consideradas.

IV.1 Espectroscopia de Absorção e de Emissão

Espectros de absorbância, e de emissão para as moléculas DPP(CHO)₂, DPP(OAc)₂, DPP(OH)₂ e DPP(vinyl)₂, quando diluídos em DMSO foram coletados. As medidas de absorbância foram obtidas para a região espectral de 400 a 600 nm, enquanto que os espectros de emissão foram coletados de 500 a 750 nm. Os resultados destas medidas são apresentados pela Figura IV.1.1.

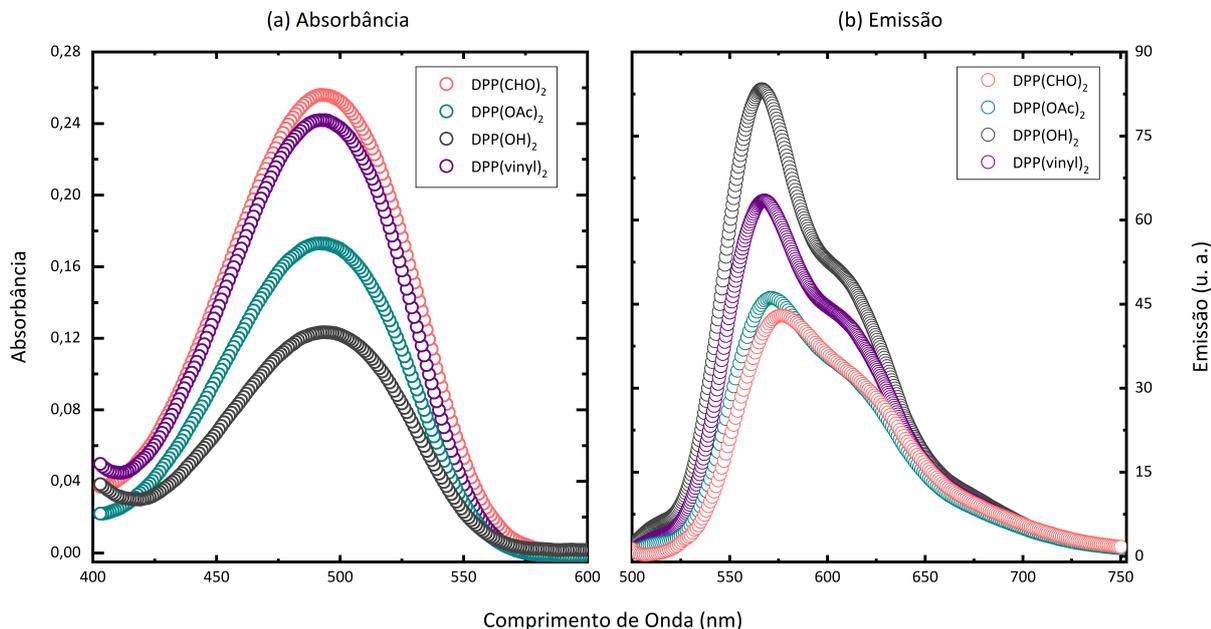


Figura IV.1.1: Espectros de (a) absorbância e (b) emissão das moléculas DPP(CHO)₂, DPP(OAc)₂, DPP(OH)₂ e DPP(vinyl)₂ em DMSO. Para apresentar os espectros de absorbância, escolheu-se entre as amostras preparadas aquelas com concentrações similares, sendo elas 9,92 μM , 8,82 μM , 10,80 μM e 9,99 μM , respectivamente. Assim, a comparação entre os dados deve ser feita com cautela. Os espectros de emissão foram obtidos com excitação em 514,5 nm.

Vê-se da Figura IV.1.1 que a banda de absorção ao redor do comprimento de onda 490

nm é predominante entre os diferentes corantes DPPs. De uma análise qualitativa dos gráficos percebe-se a diferença entre as amplitudes de suas absorbâncias, com destaque para o DPP(CHO)₂ que apresenta valores relativamente maiores quando comparada às outras, assim como o DPP(vinyl)₂. O corante DPP(OH)₂, por outro lado, tem a menor absorbância entre as espécies avaliadas, enquanto que a molécula DPP(OAc)₂ apresenta valores intermediários. Lembrando que as concentrações destes corantes em solução são distintas, o que permite, a princípio, uma avaliação meramente qualitativa.

Importante destacar que mesmo quando diluídas em outros solventes, como o dimetilformamida (DMF), esta mesma banda (por volta de 492 nm) ainda pode ser observada para alguns destes corantes, como reportado por Almodôvar e Tomé [16]. Diante da versatilidade das DPPs, é também interessante notar que mudanças em sua estrutura os fazem absorver em regiões distintas do espectro eletromagnético, como no infravermelho próximo [15], por exemplo.

Agora, quando se trata da emissão atribuída a estas amostras, uma rápida análise mostra que ocorre um leve deslocamento entre o comprimento de onda máximo de emissão $\lambda_{\text{máx}}^{\text{em}}$ para os diferentes corantes diluídos em DMSO, sendo este concentrado ao redor do comprimento de onda 570 nm, sendo o DPP(OH)₂ aquele que apresenta a maior emissão relativa. A Tabela IV.1 resume os valores observados para os comprimentos de onda máximo tanto para a absorção, quanto para a emissão das moléculas DPP, assim como os respectivos deslocamentos de Stokes calculados, isto é, a diferença entre o comprimento de onda de emissão e o de absorção, e expressa a diferença na estrutura molecular dos compostos investigados.

Tabela IV.1: Comprimento de onda máximo de absorção $\lambda_{\text{máx}}^{\text{abs}}$ e de emissão $\lambda_{\text{máx}}^{\text{em}}$, além dos valores para o deslocamento Stokes calculados para os corantes DPPs diluídos em DMSO aqui estudados.

Corante	$\lambda_{\text{máx}}^{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{máx}}^{\text{em}}$ (nm)	Deslocamento Stokes (nm)
DPP(CHO) ₂	490	577	87
DPP(OAc) ₂	490	571	81
DPP(OH) ₂	490	566	76
DPP(vinyl) ₂	490	568	78

Outra informação relevante se obtém avaliando como a excitação influencia na emissão destes corantes. Assim, mapas de excitação *versus* emissão foram produzidos. A Figura IV.1.2 denota os resultados coletados para as quatro moléculas DPP ((CHO)₂, (OAc)₂, (OH)₂ e (vinyl)₂) dissolvidas em DMSO.

Percebe-se da Figura IV.1.2, que a amplitude relativa de emissão para o corante DPP(OH)₂ em DMSO é a maior dentre as amostras estudadas (Figura IV.1.2c), com pico de emissão ao redor de 566 nm, como já havia sido apontado previamente. Vê-se ainda que existe uma segunda contribuição à emissão radiativa deste corante localizado por volta do comprimento de onda 605 nm, conhecida por ombro da banda de emissão, e menor em amplitude que a banda principal. Este ombro pode ser interpretado como consequência do decaimento radiativo a partir de níveis de energia intermediários ocupados por elétrons excitados. Note que para os demais corantes há um deslocamento para o vermelho tanto no comprimento de onda de emissão máximo, quanto no comprimento de onda da banda de menor contribuição.

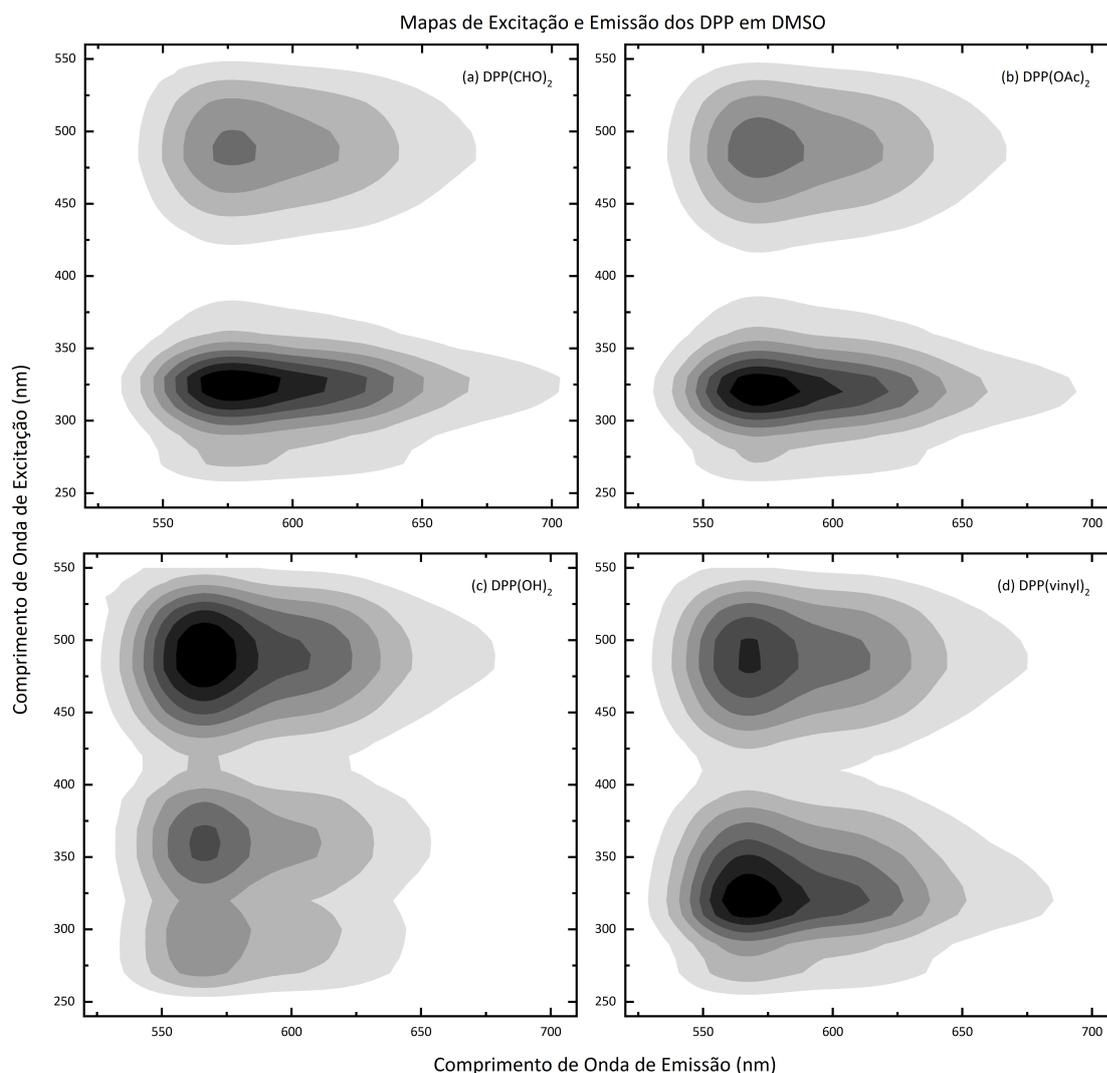


Figura IV.1.2: Mapas de excitação *versus* emissão para as moléculas (a) DPP(CHO)₂, (b) DPP(OAc)₂, (c) DPP(OH)₂ e (d) DPP(vinyl)₂ quando dissolvidas em DMSO.

Além do interesse na caracterização da região de absorção, e também de emissão das soluções preparadas, os espectros de absorbância auxiliam na interpretação dos dados de lente térmica. Isto se deve, pois, para o ajuste dos sinais de LT é necessário conhecer previamente algumas propriedades relacionadas ao sistema investigado. Este é o caso do coeficiente de absorção óptica, calculado no comprimento de onda do laser de excitação, e também na concentração utilizada para as medidas de LT, ou seja, é necessário obter o valor de $\beta_0(\lambda_{\text{ex}})$.

Especificamente para a configuração da técnica de lente térmica utilizada neste trabalho, empregou-se um laser de íons de Argônio com excitação em $\lambda_{\text{ex}} = 514,5$ nm. Para as amostras, foram preparadas soluções com concentrações na ordem de nanomolar. Sabe-se, porém, que a eficácia dos métodos de espectroscopia de absorção, baseados na transmissão da luz, é imensamente reduzida, de modo que pode-se buscar outras abordagens para que se possa atingir a finalidade desejada.

Assim, para o corante de interesse, pode-se obter o valor de $\beta_0(\lambda_{\text{ex}})$ se monitorado como a absorção muda em função da concentração, no comprimento de onda $\lambda_{\text{ex}} = 514$ nm. Por este motivo, medidas de absorbância em função da concentração foram conduzidas, e seus resultados são apresentados pela Figura IV.1.3.

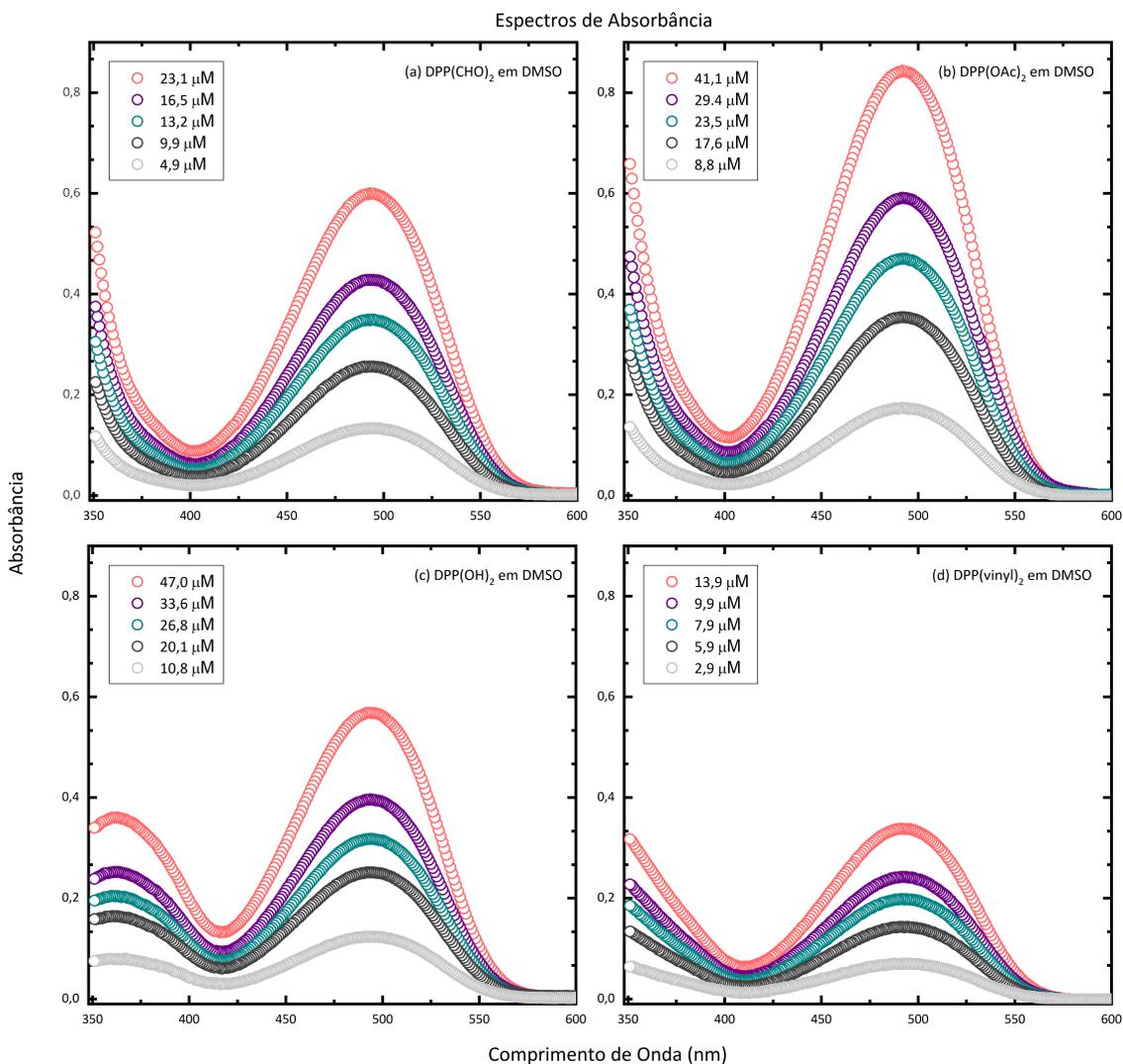


Figura IV.1.3: Espectros de absorvância das moléculas (a) DPP(CHO)₂, (b) DPP(OAc)₂, (c) DPP(OH)₂ e (d) DPP(vinyl)₂ quando em DMSO. As concentrações utilizadas estão dispostas na Tabela III.2.

A partir do método de preparo das soluções discutido¹ anteriormente, amostras DPP com cinco concentrações distintas, para cada uma das quatro moléculas foram obtidas na ordem de μM. Como esperado, a distribuição espectral da absorvância mantém-se centralizada ao redor do mesmo comprimento de onda, independentemente da concentração preparada, ampliando apenas a magnitude da absorvância com o aumento da concentração. Monitorando o valor medido para a absorvância A , em função da concentração C , e também no comprimento de onda de excitação do laser, ou seja $\lambda_{exc} = 514,5 \text{ nm}$, foi possível reunir valores que permitiram construir o gráfico apresentado pela Figura IV.1.4.

Reconhecendo que estas soluções seguem a lei de Beer-Lambert Equação (III.1)

$$A = \epsilon l C,$$

pode-se realizar o *fitting* dos dados por meio de funções do tipo $y = a + bx$. Em suma, tais ajustes representam como a absorvância A varia em função da concentração C , com o produto de ϵl representando a inclinação da curva (parâmetro b). Mas, como em geral $l = 1 \text{ cm}$, têm-se a absorvância molar expressa em unidades de $\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$; portanto,

¹ Consulte a seção Espectroscopia de Absorção.

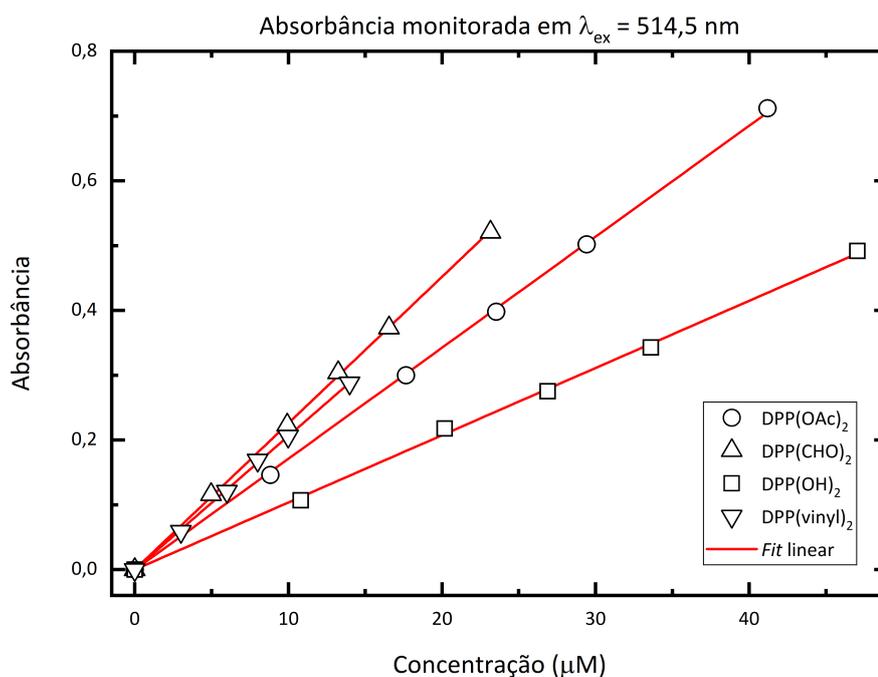


Figura IV.1.4: Absorbância em função da concentração para as moléculas DPP(CHO)₂, DPP(OAc)₂, DPP(OH)₂ e DPP(vinyl)₂ monitorado em $\lambda_{\text{ex}} = 514,5 \text{ nm}$. As curvas sólidas na cor vermelha correspondem aos ajustes lineares.

extrapolando a abscissa da curva, isto é, a concentração para o limite nanomolar, obtém-se os respectivos valores da absorbância desejados. Assim, o valor para esta grandeza quando a concentração é 15 nM pôde ser determinada. A Tabela IV.2 apresenta os dados encontrados dos ajustes para as quatro curvas, e seus respectivos erros relativos.

Tabela IV.2: Valores calculados para a absorvidade molar ε e R^2 atribuídos ao *fitting* linear dos dados de absorbância de cada uma das quatro moléculas DPP. Note que foram utilizadas funções lineares do tipo $y = a + bx$ para os ajustes dos dados, com intersecção nula ($a = 0$). A absorção óptica em 514,5 nm, e na concentração de 15 nM, expressa por β_0 foi determinada via Equação (III.2).

Molécula DPP	$\varepsilon (\times 10^4 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1})$	$\beta_0 (\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	R^2
DPP(CHO) ₂	$2,3 \pm 0,3$	8 ± 1	0,99990
DPP(OAc) ₂	$1,7 \pm 0,3$	$5,8 \pm 0,8$	0,99988
DPP(OH) ₂	$1,0 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,5$	0,99960
DPP(vinyl) ₂	$2,1 \pm 0,4$	7 ± 1	0,99977

IV.2 Espectroscopia de Lente Térmica

A técnica de lente térmica utiliza dos efeitos que surgem da absorção da luz pela matéria para investigar as propriedades térmicas e ópticas de um material de interesse. Por se tratar de uma técnica remota, não destrutiva e de alta sensibilidade, amostras em concentrações da ordem de nanomolar podem ser tratadas, limite que outras técnicas espectroscópicas não atingem.

O sinal puramente térmico, característico de um transiente de LT e definido pelas propriedades termo-ópticas, pode sofrer mudanças quando existe a contribuição de outros efeitos, como ocorre quando na presença de reação fotoquímica de espécies fotoativas de uma amostra. Diante da possibilidade de tratar materiais que apresentem fotodegradação, como já reportado em diversos trabalhos da literatura [3, 5, 6, 8, 40, 42], a técnica de lente térmica foi aqui utilizada para o estudo das soluções preparadas dos corantes DPP. A Figura IV.2.1 apresenta os dados obtidos para o corante DPP(vinyl)₂, quando diluído em DMSO em concentrações de 15, 150 e 1500 nM.

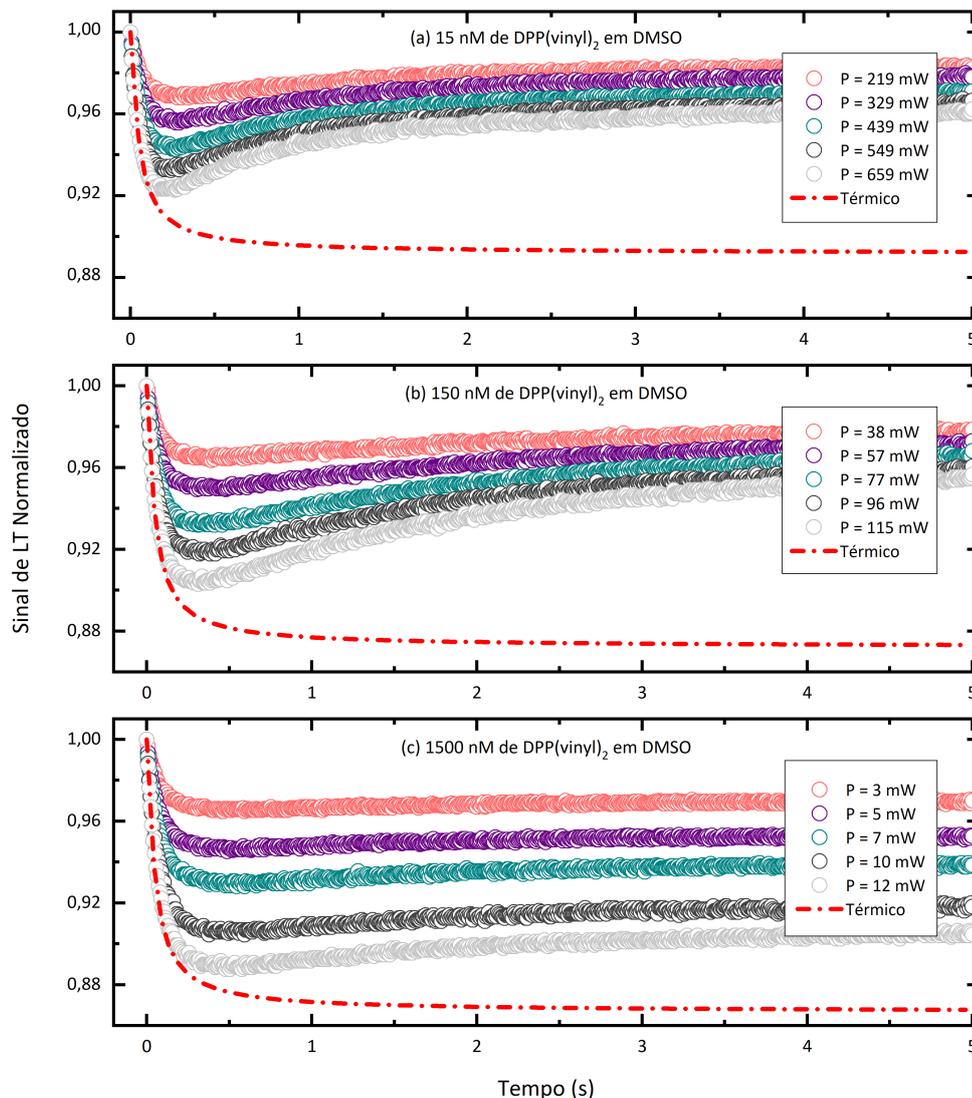


Figura IV.2.1: Sinais de lente térmica coletados da molécula DPP(vinyl)₂ em concentrações de 15, 150 e 1500 nM, quando dissolvidas em DMSO. Dados obtidos a uma temperatura de 25 °C. As respectivas curvas em vermelho e pontilhadas simulam o transiente quando o sinal seria puramente térmico, sem a contribuição da reação fotoquímica.

Note que as linhas tracejadas na cor vermelha apresentadas pela Figura IV.2.1, correspondem ao prolongamento do ajuste teórico via modelo Shen ($\epsilon_r = 1$) feito para as curvas experimentais quando em tempo curto ($t < 400$ ms), representando o comportamento puramente térmico esperado, resultado da lente divergente criada na região pelo efeito de lente térmica. Perceba que mesmo quando a concentração do corante é relativamente baixa (da ordem de 15 nM), vê-se que após a tendência puramente térmica do sinal de LT, um segundo efeito entra em curso. Este efeito é atribuído a uma combinação entre

a fotodegradação do corante, somado à reposição destas espécies pela difusão de massa, que tem como direção a região de interação com o feixe laser de excitação. Após tempo suficiente, ambos os efeitos se equilibram, atingindo assim um estado estacionário [40].

Ainda se tratando destes dados (Figura IV.2.1), percebe-se que a concentração do corante DPP(vinyl)₂ influi nos transientes de lente térmica, visto que o efeito de reação fotoquímica se torna mais evidente a medida que se reduz a concentração da espécie fotoativa em solução, ou seja, quando a presença do DPP(vinyl)₂ diminui. Isto mostra que o efeito de fotodegradação depende, em alguma proporção, da concentração associada à espécie fotoativa. Alguma luz pode ser lançada sobre esta discussão se considerado as informações expressas pela Tabela IV.3.

Tabela IV.3: Possíveis mecanismos para a reação fotoquímica associadas ao Tipo I e ao Tipo II. Os símbolos ¹PS^f, ¹PS^e e ³PS^e correspondem a estado singlete fundamental, estado singlete excitado e estado tripleto excitado, respectivamente. PS^{-•} e PS^{+•} trata-se do ânion reduzido e do cátion oxidado do PS.

Possíveis Interações para o Fotossensibilizador	Descrição
${}^1\text{PS}^f + hf \rightarrow {}^1\text{PS}^e$	Absorção
${}^1\text{PS}^e \rightarrow {}^1\text{PS}^f + hf'$	Fluorescência
${}^1\text{PS}^e \rightarrow {}^1\text{PS}^f$	Conversão interna
${}^1\text{PS}^e \rightarrow {}^3\text{PS}^e$	Cruzamento intersistema
${}^3\text{PS}^e \rightarrow {}^1\text{PS}^f$	Desexcitação térmica
Processos do Tipo I	
${}^3\text{PS}^e + {}^3\text{PS}^e \rightarrow {}^3\text{PS}^e + {}^1\text{PS}^f$	Captura de estado tripleto
${}^3\text{PS}^e + {}^1\text{PS}^f \rightarrow {}^1\text{PS}^f + {}^1\text{PS}^f$	
${}^3\text{PS}^e + {}^3\text{PS}^e \rightarrow \text{PS}^{-\bullet} + \text{PS}^{+\bullet}$	Transferência de elétron
${}^3\text{PS}^e + {}^1\text{PS}^f \rightarrow \text{PS}^{-\bullet} + \text{PS}^{+\bullet}$	Transferência de elétron
${}^3\text{PS}^e + \text{PS}^{+\bullet} \rightarrow {}^1\text{PS}^f + \text{PS}^{+\bullet}$	Captura de ³ PS ^e por PS ^{+•}
${}^3\text{PS}^e + \text{PS}^{-\bullet} \rightarrow {}^1\text{PS}^f + \text{PS}^{-\bullet}$	Captura de ³ PS ^e por PS ^{-•}
Processos do Tipo II	
${}^3\text{PS}^e + \text{O}_2 \rightarrow {}^1\text{PS}^f + \text{O}_2$	Captura física pelo O ₂
${}^3\text{PS}^e + \text{O}_2 \rightarrow \text{PS}^{+\bullet} + \text{HO}_2^-$ (ou O ₂ ⁻)	Captura química pelo O ₂

Fonte: Adaptado de A. R. Lang (2009) [80] & L. Song e colaboradores (1995) [81].

Vê-se que o efeito de fotodegradação surge de um conjunto de possíveis interações. Além da reação fotoquímica entre o corante e o oxigênio molecular (Tipo II), ou mesmo entre o ³PS^e e subprodutos do PS (¹PS^f, ³PS^e, PS^{-•} e PS^{+•}) presentes na solução, ou seja, interações do tipo corante-corante também podem acontecer. Conjectura-se que em alta concentração relativa (1500 nM), justamente pela maior probabilidade de colisão entre estas moléculas, interações do Tipo I possam ser favorecidas, produzindo efeitos que ainda não são totalmente compreendidos.

Uma outra interpretação para a dependência do sinal de lente térmica com a concentração, expressa pela Figura IV.2.1, é fundamentada nos princípios da lei de Beer-Lambert. Entende-se que quando a concentração das espécies absorvedoras é maior, os fótons incidentes serão prontamente absorvidos nas primeiras camadas da amostra, obedecendo

o decaimento exponencial previsto pela lei. Assim, os efeitos de fotodegradação, e também a própria produção de calor, devem ser mais significativos próximos à superfície do material, e mitigados em seu interior [82].

Mas, como foi discutido acerca dos **coeficientes térmicos do caminho óptico e do índice de refração**, o sinal de LT monitorado pelo fotodetector é dado pela soma (integral) feita em toda a extensão da amostra, ao longo do eixo de propagação do feixe laser. A geração de calor e o efeito de reação fotoquímica é reduzido nas camadas mais internas, porém não em uma mesma proporção. Se a difusividade térmica do material for suficientemente grande, o calor produzido nas camadas superficiais irá se propagar pelo interior da amostra mais rapidamente que o tempo característico para gerar o efeito de fotodegradação. Como consequência, a contribuição térmica ao sinal de LT pode suplantiar efeitos secundários, como a reação fotoquímica [82]. Talvez para entender corretamente tais mecanismos, novas suposições sejam necessárias.

Por este motivo, escolheu-se concentrações da ordem de 15 nM para posteriores medidas de lente térmica. Além de favorecer a definição do efeito de reação fotoquímica, como fica evidente da Figura IV.2.1a, para os ajustes dos dados experimentais é essencial, visto que esta concentração pode ser considerada pequena o suficiente para satisfazer a aproximação de baixa absorção óptica (LAM), em que a exponencial da lei de Beer é aproximada por uma constante com relação ao eixo de propagação do laser, neste caso z .

Para investigar se o efeito da reação fotoquímica do DPP(vinyl)₂ muda com o meio em que este corante está inserido, realizou-se medidas desta molécula em uma concentração de 15 nM, quando diluído nos solventes acetona, clorofórmio, DMSO e também em tolueno. Esta concentração foi escolhida para satisfazer as condições descritas anteriormente, tanto acerca da lei de Beer-Lambert, quanto das possíveis interações PS-PS. O resultado dos transientes de lente térmica coletados para esta configuração, em cinco potências distintas, estão apresentados na Figura IV.2.2.

Vê-se dos sinais de lente térmica, dispostos pela Figura IV.2.2, que de fato ocorrem mudanças a depender do solvente em que a molécula está inserida. Mesmo que a tendência geral seja similar entre os transientes, o que denota a presença da reação fotoquímica do DPP(vinyl)₂ também em outros solventes, a evolução temporal, e amplitude dos efeitos diferem entre si. Qualitativamente, visto que a velocidade da fotodegradação, e da reposição das espécies fotoativas, é determinada pela taxa efetiva de reação k_r , uma rápida análise sugere que em tolueno esta taxa deve ser maior do que nos outros solventes estudados (clorofórmio, DMSO e tolueno). Esta conjectura fundamenta-se na rápida subida após o característico efeito térmico exposto pela Figura IV.2.2d.

Valor similar para a taxa efetiva de reação deve ser observado para o DPP(vinyl)₂ em acetona (Figura IV.2.2a). Interessante notar que mesmo em maior potência (1290 mW), a amplitude do sinal de LT associada ao corante em acetona, é menor que a amplitude medida para o DPP em tolueno; isto se deve à combinação das propriedades intrínsecas do meio κ_T , β_0 e dn/dT , como pode ser visto da Equação (II.46). Por outro lado, quando diluído em clorofórmio, percebe-se da Figura IV.2.2b que a taxa efetiva de reação deve ser menor que aquela atribuída à acetona e ao tolueno, porém, maior que aquela associada a amostra preparada com DMSO. Esta solução, por sua vez, apresenta a menor velocidade de fotodegradação entre os solventes investigados, Isto fica evidente diante da subida relativamente lenta do sinal de LT (Figura IV.2.2c), este atribuído tanto ao efeito de reação fotoquímica, quanto à reposição das espécies absorvedoras presentes na região de excitação laser. Note que a amplitude relacionada ao efeito puramente térmico, é maior para o DPP(vinyl)₂ diluído em DMSO.

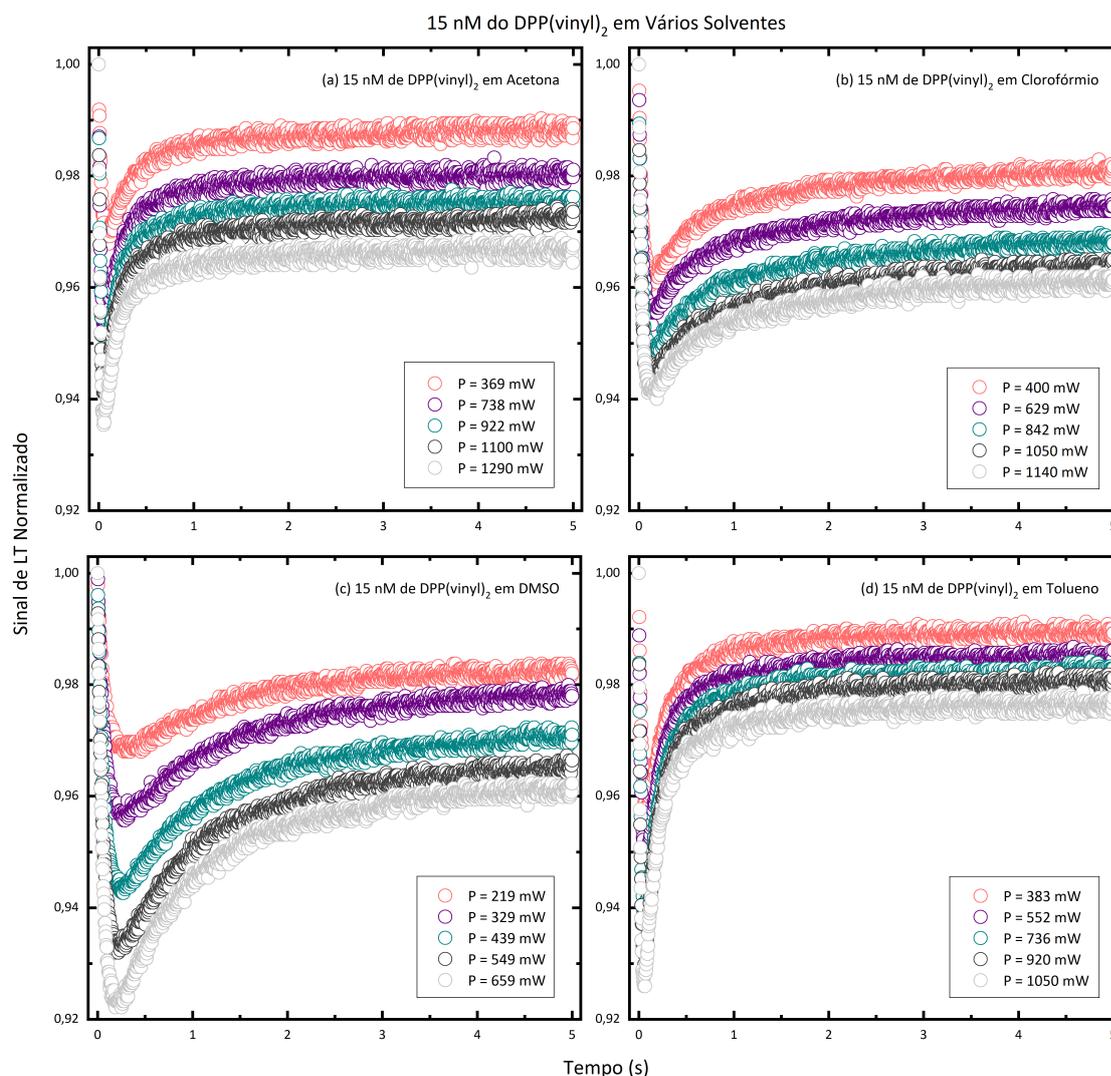


Figura IV.2.2: Transientes de lente térmica coletados para uma concentração de 15 nM do corante DPP(vinyl)₂ quando diluído em (a) acetona, (b) clorofórmio, (c) DMSO e (d) tolueno. Medidas realizadas a uma temperatura de 25 °C.

Uma primeira abordagem na interpretação dos resultados dispostos pela Figura IV.2.2, visto que a molécula DPP é comum entre os solventes estudados, é supor que a disponibilidade de oxigênio molecular no estado tripleto ³O₂, seja distinta para cada meio. Esta parece ser uma hipótese bastante razoável, pois, como apresenta a Tabela IV.3, algumas interações entre o fotossensibilizador no estado excitado, e o oxigênio molecular, são favorecidas na presença deste último. Logo, quanto maior for a quantidade de ³O₂, maior será a probabilidade de oxidação do PS, como parece ser o caso dos solventes acetona, clorofórmio e tolueno. Para validar esta hipótese, seria interesse determinar a quantidade de oxigênio dissolvido em cada solvente, o que não está compreendido pelos objetivos deste trabalho.

Note que diante da competição entre os três efeitos, térmico, fotodegradação e reposição das espécies oxidadas, o tempo de excitação parece ser mais adequado ao DPP em DMSO, visto que o estado estacionário é atingido quando $t \sim 4,5$ s (Figura IV.2.2). Porém, quando se trata das soluções do corante DPP(vinyl)₂, preparadas a partir da acetona, do clorofórmio e do tolueno, o estado estacionário parece ser atingido por volta de $t \sim 1$ s. Este fato sugere que em adição à disponibilidade do ³O₂, talvez seja necessário considerar outros possíveis mecanismos que possam ser relevantes na interpretação dos transientes

obtidos. Porém, escolher uma ou outra, entre uma miríade de possíveis contribuições, não é tarefa trivial.

Assim, além da hipótese inicial acerca do oxigênio molecular disponível, julgou-se relevante também comparar as grandezas físicas associadas às propriedades térmicas, e mecânicas da acetona, do clorofórmio, do DMSO e do tolueno, utilizados como meio para a molécula DPP(vinyl)₂. Por esta razão, construiu-se a Tabela IV.4, que apresenta as propriedades relacionadas a estes solventes.

Tabela IV.4: Viscosidade χ , densidade volumétrica ρ_ν , calor específico c_e , coeficiente térmico do índice de refração dn/dT , condutividade térmica κ_T e a difusividade térmica D_T atribuída à fase líquida dos solventes acetona, clorofórmio, DMSO e tolueno a uma temperatura de 25 °C.

Solvente	χ (kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹)	ρ_ν (kg·m ⁻³)	c_e (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	κ_T (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	D_T (m ² ·s ⁻¹)	$\frac{dn}{dT}$ (K ⁻¹)
Acetona	$3,1 \times 10^{-4}$	784,4	2150,0	0,161	$0,96 \times 10^{-7}$	$-5,42 \times 10^{-4}$
Clorofórmio	$5,4 \times 10^{-4}$	1479,8	956,6	0,117	$0,83 \times 10^{-7}$	$-6,03 \times 10^{-4}$
DMSO	$19,9 \times 10^{-4}$	1095,4	1966,5	0,220	$1,03 \times 10^{-7}$	$-4,30 \times 10^{-4}$
Tolueno	$5,6 \times 10^{-4}$	862,3	1600,0	0,131	$0,95 \times 10^{-7}$	$-5,68 \times 10^{-4}$

Fonte: Propriedades obtidas das referências [83-87].

Analisando as propriedades dispostas pela Tabela IV.4, vê-se que é a viscosidade χ atribuída ao DMSO, a grandeza que mais destoa de seus pares. Note que o valor associado a este solvente é cerca de quatro vezes maior que a viscosidade tanto do clorofórmio quanto do tolueno, e aproximadamente seis vezes a viscosidade da acetona. Lembrando que χ está profundamente conectada com a capacidade de mobilidade em um dado meio, e que a constante efetiva de reação k_r , além de estimar o quão rápido se dá a fotodegradação, também corresponde a uma média da taxa de reposição das espécies fotoativas, é imediato induzir a correlação entre o tempo característico para a reação fotoquímica do DPP(vinyl)₂ em DMSO, observado a partir do transiente apresentado pela Figura IV.2.2c, com a viscosidade deste solvente.

Entende-se que o alto valor de χ atribuído ao solvente DMSO, em particular quando comparado com a acetona, ou o próprio tolueno, por exemplo, afeta de forma drástica a reposição das moléculas degradadas ao redor do raio de atuação do laser. Este fato se traduz no longo tempo de exposição ao laser (cerca de 4,5 s), necessário à solução, para que os efeitos de fotodegradação, e reposição de massa em solução, entrem em estado estacionário, o que fica explícito do sinal de LT apresentado pela Figura IV.2.2c.

Devido ao tempo de excitação causada pelo feixe laser sobre a amostra, observa-se experimentalmente que se faz necessário aumentar o tempo de espera entre um transiente e outro. Este cuidado deve ser tomado para que a amostra possa repor as espécies fotoativas (na posição de excitação do laser), e também restabelecer o equilíbrio térmico, perturbado pela interação com a fonte radiativa. Resultados similares aos aqui apresentados foram também observados, e reportados por Roseli Constantino em sua tese de doutorado [88], enquanto investigava amostras de biodiesel. Estes materiais também têm alta viscosidade ($4,39 \times 10^{-3}$ m²·s⁻¹), o que favorece o surgimento dos mesmos efeitos observados durante as medidas com o DMSO.

Pode-se questionar, assim, o motivo de se utilizar o DMSO como solvente para os corantes DPP, visto que existem alguns desafios quanto ao seu uso nos experimentos de

LT. É importante dizer que o DMSO tem ampla aplicação em diversos campos do conhecimento, sendo mais notável seu uso na biologia celular, como um solvente para introduzir medicamentos através de membranas biológicas, ou também atuando no sequestro de radicais livres. Estas propriedades baseiam-se na forte afinidade deste solvente com a água, além disso, agentes terapêuticos, ou mesmo tóxicos, são nele solúveis. Estas características são interessantes para o seu uso como veículo de fotossensibilizadores, caso das moléculas DPP aqui tratadas [89, 90].

Antes de abordar e discutir os sinais de lente térmica obtidos para os quatro corantes DPP(CHO)₂, DPP(OAc)₂, DPP(OH)₂ e DPP(vinyl)₂ quando diluídas em DMSO, cabe aqui apontar algumas contribuições secundárias aos transientes de LT, que foram observadas durante a coleta de dados do solvente DMSO. A Figura IV.2.3 apresenta os resultados dos transientes de lente térmica medidos para o solvente DMSO puro, em cinco potências distintas.

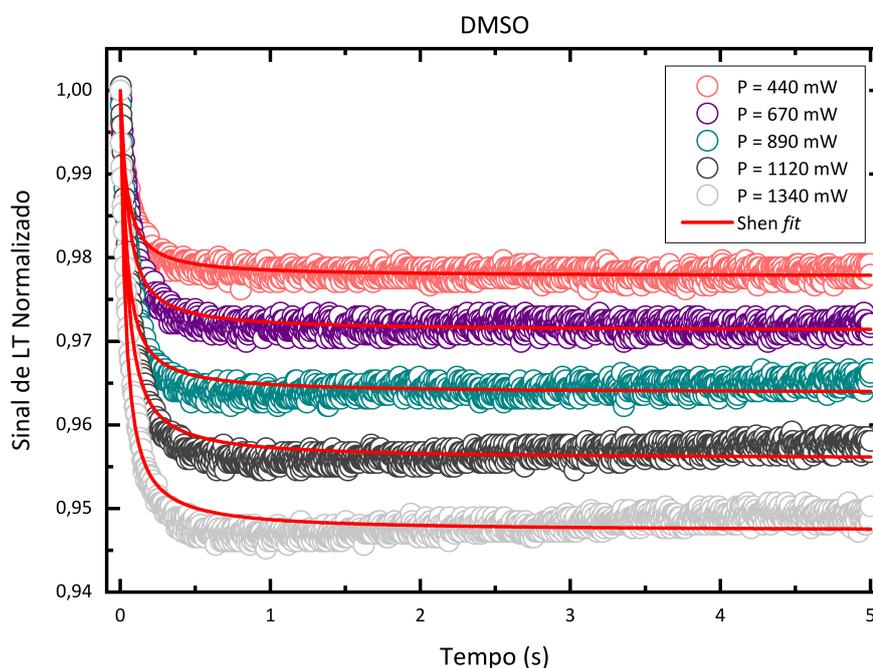


Figura IV.2.3: Transientes de lente térmica para o solvente DMSO coletados a uma temperatura de 25 °C. A curva sólida na cor vermelha corresponde ao ajuste via modelo Shen, o que significa $\epsilon_r = 1$ na Equação (II.44). A difusividade térmica determinada dos ajustes foi $D_T^{\text{DMSO}5s} = (1,34 \pm 0,19) \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Vê-se que os ajustes realizados via modelo Shen (curvas sólidas na cor vermelha) não concordam com os sinais de LT experimentais, exceto quando em potência relativamente baixa ($P_{\text{ex}} = 440 \text{ mW}$), suficiente para induzir uma variação de cerca de 2% na amplitude da intensidade do laser de prova. Note que a diferença entre o modelo Shen, e os transientes de LT experimentais apresentados pela Figura IV.2.3, torna-se cada vez mais aparente quanto maior for a potência, evidenciando-se plenamente quando $P_{\text{ex}} = 1340 \text{ mW}$. Dos ajustes foi possível calcular a difusividade térmica para o DMSO; obteve-se, assim, um valor médio correspondente a $D_T^{\text{DMSO}5s} = (1,34 \pm 0,19) \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, inconsistente com a literatura, cujo valor pode ser encontrado por volta de $1,03 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [86, 91, 92].

Diante destas inconsistências, conjecturou-se os possíveis motivos para este comportamento não usual dos transientes mostrados pela Figura IV.2.3. Inicialmente pensava-se que poderia ser contaminação pelos corantes DPP. Assim, a cubeta foi limpa com o uso

de uma cuba ultrassônica, e solvente ultrapuro por diversas vezes. Quando novas medidas foram realizadas, o comportamento anteriormente observado ainda persistia, o que motivou abandonar a contaminação pelo DPP. Tomou-se como uma segunda hipótese a possibilidade de haver fluxo de calor em direção às paredes da cubeta, ou seja, na direção de propagação do feixe laser.

Fundamenta-se na espessura do recipiente a plausibilidade de haver fluxo de calor para suas paredes. Utilizou-se para as medidas de lente térmica uma cubeta com 2 mm de comprimento na direção do eixo óptico. Acredita-se que este valor, somado ao tempo de exposição do fluido ao feixe de excitação, é suficiente para que a transferência de calor entre o meio (amostra), e seu invólucro venha a ser apreciável. Para avaliar esta hipótese, simulações^{II} de como a temperatura no DMSO é afetada pela perda de calor, quando alocado em uma cubeta de 2 mm, foram executadas por meio do *software* COMSOL. O resultado encontrado é apresentado pela Figura IV.2.4.

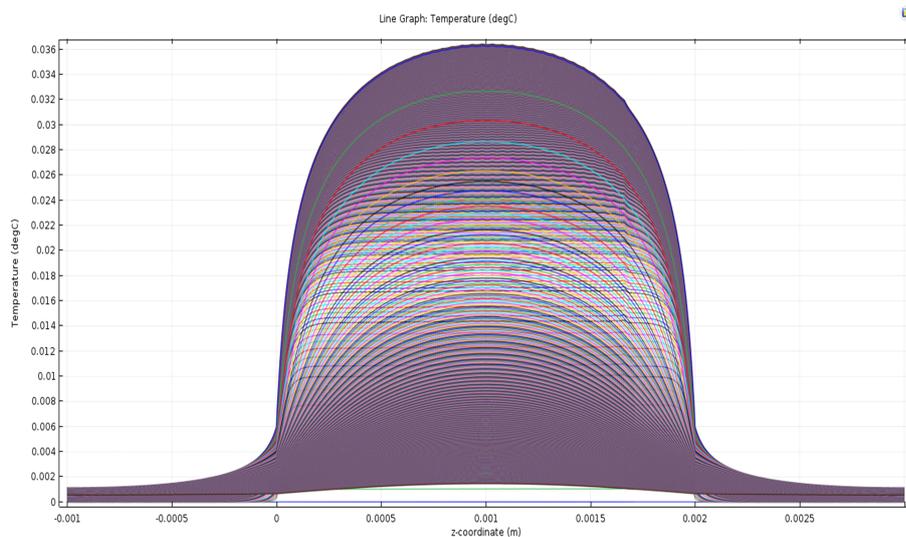


Figura IV.2.4: Distribuição espacial, e temporal da temperatura do DMSO quando sujeito a uma potência de excitação de 1080 mW, e acondicionado em uma cubeta cuja espessura nominal é 2 mm.

A não homogeneidade da distribuição de temperatura nas proximidades das posições 0 e 2 mm (Figura IV.2.4), confirma as suposições iniciais: de fato ocorre a transferência de calor na direção do eixo óptico, seja para o recipiente ou para o fluido que o cerca (ar). Isto significa que parte do calor que levaria ao aumento na temperatura do meio, produzido como consequência da absorção de radiação após a excitação do laser, flui para fora da região da amostra, e em direção às paredes do recipiente. Este efeito parece ser bastante acentuado numa cubeta de 2 mm, o que motivou realizar uma nova simulação para um invólucro de espessura igual a 5 mm, exposto pela Figura IV.2.5.

Observe que a distribuição de temperatura é mais homogênea, na posição central, quando considerado a cubeta de 5 mm (Figura IV.2.5). Como o feixe de prova é colinear com o de excitação, o fluxo de calor, e a consequente não homogeneidade da temperatura, irão alterar a intensidade do sinal de lente térmica monitorado, mais expressivamente, se feito uso de uma cubeta de 2 mm do que quando utilizado uma de 5 mm. Esta afirmativa é fortalecida pelos transientes de LT simulados, e dispostos pela Figura IV.2.6.

^{II} Cabe dizer que as simulações realizadas não contemplaram possíveis efeitos de convecção, que podem ser induzidos tanto pela alta potência de excitação, quanto pelo tempo de exposição ao feixe laser.

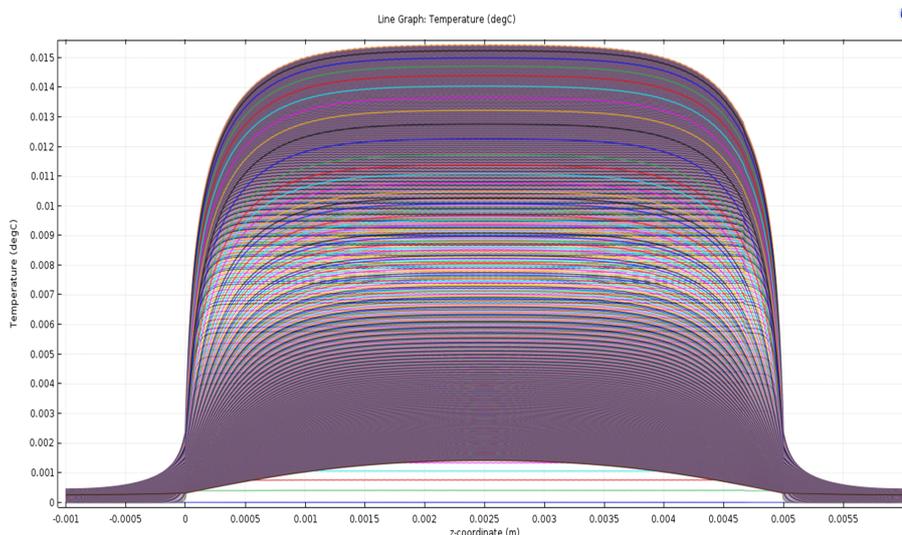


Figura IV.2.5: Distribuição espacial e temporal da temperatura para o DMSO, sujeito a uma potência de excitação de 432 mW, e alocado em uma cubeta de 5 mm de espessura.

Assim como esperado, vê-se que a contribuição ao sinal de lente térmica do DMSO, em razão do fluxo de calor em direção as paredes da cubeta, é mais significativa quando este solvente está alocado em um recipiente de menor espessura. Como mostra a curva descrita pelos círculos pretos da Figura IV.2.6a, ocorre uma redução no que viria a ser a amplitude máxima possível do sinal de LT (círculos vermelhos), se as condições fossem ideais com relação ao contorno do invólucro. Como o sinal de LT é determinado pela contribuição de cada ponto ao longo do eixo óptico (comprimento da amostra), quanto maior a não homogeneidade da distribuição da temperatura, menor será a amplitude da variação da intensidade do laser prova, esta atribuída ao efeito de lente térmica. Diante

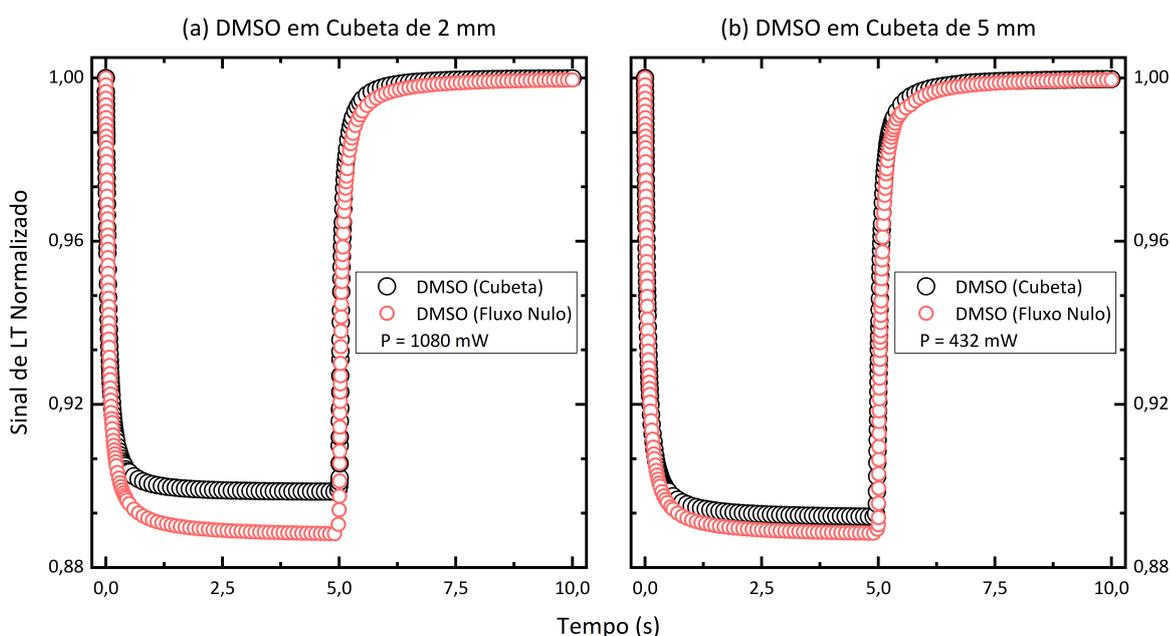


Figura IV.2.6: Transientes de lente térmica simulados a partir das distribuições de temperatura das Figuras IV.2.4 e IV.2.5. A potência foi escolhida para que a amplitude dos sinais de LT fosse da mesma ordem, (a) 1080 mW para a cubeta de 2 mm de espessura e (b) 432 mW para a de 5 mm de espessura nominal.

do exposto, e com o auxílio da distribuição de temperatura no interior da cubeta de 5 mm, expresso pela Figura IV.2.5, fica claro a razão da maior proximidade entre os sinais de LT apresentados pela Figura IV.2.6b.

Por fim, cabe lembrar que uma das condições de contorno impostas pelo modelo de Shen, na obtenção da curva teórica que descreve o sinal de lente térmica, é justamente a ausência de fluxo de calor na direção do eixo óptico do sistema. Esta é representada pela Equação (II.28), reproduzida a seguir

$$\left[\frac{\partial T(\rho, z, t)}{\partial z} \right] \Big|_{z=0} = 0.$$

Isto mostra que os dados experimentais expostos anteriormente pela Figura IV.2.3, e origem da discussão feita até aqui, não satisfazem as exigências requeridas pelo modelo, resultado este que justifica a diferença entre os ajustes via modelo Shen, e os transientes coletados experimentalmente.

Com os dados, e as considerações apresentadas, parece fácil escolher entre ambas cubetas para o uso em uma medida de LT, já que os efeitos de perda de calor são minimizados quando o recipiente tem 5 mm de comprimento (ou mais), como mostra a Figura IV.2.6b. Porém, o aumento na espessura da cubeta poderia distanciar o experimento da aproximação LAM, também necessária para a dedução do modelo Shen. Outra complicação se dá com relação ao uso de filtros de potência na montagem de LT, cujo uso poderia vir a ser inevitável para medidas em soluções com os DPPs, mesmo em concentrações tão baixas quanto as utilizadas neste trabalho (da ordem de nanomolar), já que o efeito de LT também depende do coeficiente de absorção óptica da amostra, além da potência do laser de excitação, variações maiores que 20% poderiam ser induzidas na fase do feixe de prova, o que também estaria distante do modelo proposto.

Baseando-se nas considerações feitas, especialmente para o solvente DMSO alocado numa cubeta de 2 mm, fez-se medidas de lente térmica com apenas 1 s de exposição ao feixe laser de excitação. O tempo escolhido foi para minimizar os efeitos de perda de calor, assim como possíveis efeitos de convecção. Expõe-se na Figura IV.2.7 os transientes de LT obtidos.

Ajustes por meio do modelo Shen foram novamente realizados, desta vez para os dados apresentados pela Figura IV.2.7a. Perceba que a curva de ajuste descreve bem o dado experimental, justificando o tempo atribuído à exposição da amostra ao feixe laser de excitação. Do modelo foi possível determinar tanto o valor de θ_T correspondente aos dados experimentais, quanto a difusividade térmica para o DMSO, cujo valor encontrado é dado por $D_T^{\text{Solv}} = (1,01 \pm 0,06) \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, agora em bom acordo com outros trabalhos da literatura [86, 91, 92], o que é importante para validar o método aqui utilizado. A Figura IV.2.7b descreve o valor de θ_T em função da potência do laser de excitação. O ajuste linear feito permitiu encontrar $\theta_T^{\text{Solv}}/P_{\text{ex}}$ para o DMSO como $(4,55 \pm 0,05) \times 10^{-2} \text{ W}^{-1}$.

Determinar o valor da difusividade térmica, além de aumentar a confiança na técnica, é fundamental para que a quantidade de parâmetros livres do modelo Shen-PCR sejam reduzidos. Assim, utilizou-se D_T^{Solv} encontrado para o solvente puro (DMSO) como o valor desta grandeza também para as soluções com os DPPs. Isto é razoável, pois, espera-se que o valor de D_T da solução seja minimamente afetado diante da introdução de novas espécies, especialmente em concentrações da ordem de nanomolar, como foi utilizado no preparo das amostras a partir das moléculas DPP. Dito isto, o comportamento dos corantes DPP(CHO)₂, DPP(OAc)₂, DPP(OH)₂ e DPP(vinyl)₂ diluídos em DMSO, numa concentração de 15 nM foram investigados. Os transientes obtidos para estas soluções,

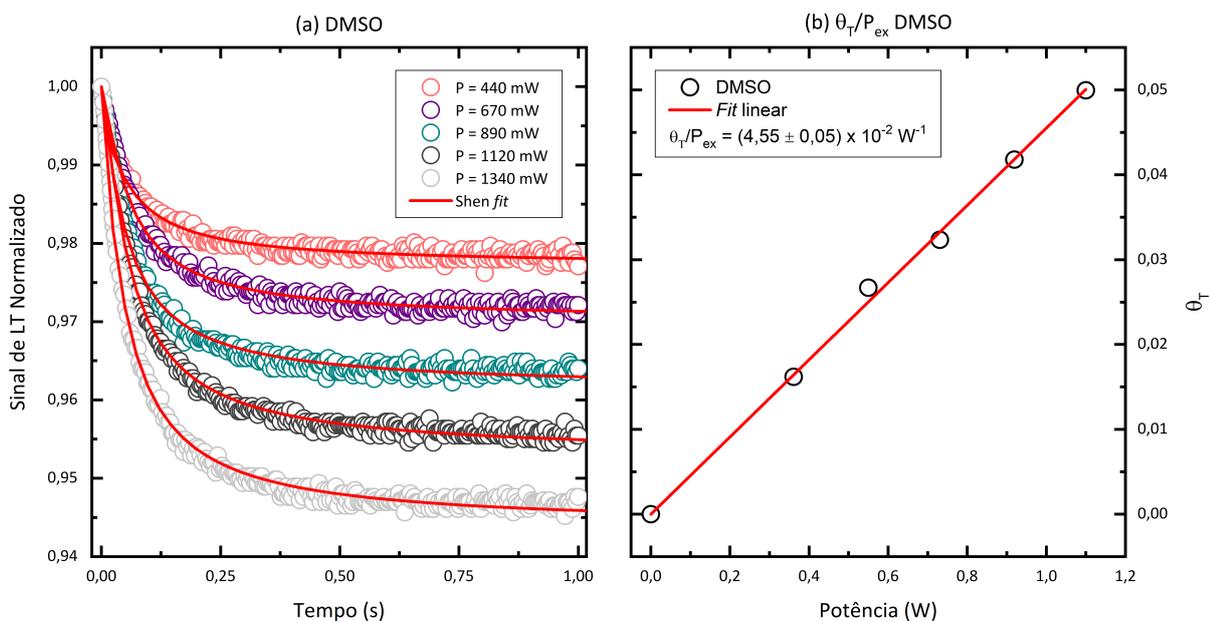


Figura IV.2.7: (a) Transientes de lente térmica para o solvente DMSO, coletados a uma temperatura de 25 °C. A curva sólida na cor vermelha corresponde ao ajuste via modelo Shen, em geral utilizado para amostras que não apresentam o efeito de fotodegradação, o que significa $\epsilon_r = 1$ na Equação (II.44). Dos ajustes obteve-se $D_T^{Solv} = (1,01 \pm 0,06) \times 10^{-7} m^2 \cdot s^{-1}$. (b) Valor de θ_T para cada um dos dados de LT em função da respectiva potência. A linha vermelha se trata do ajuste linear, o que permitiu determinar θ_T^{Solv}/P_{ex} para o DMSO como $(4,55 \pm 0,05) \times 10^{-2} W^{-1}$.

em cinco potências diferentes do laser de excitação, são apresentados pela Figura IV.2.8.

Novamente observa-se a tendência de subida do sinal de LT após a descida pelo efeito fototérmico, característica esta associada à reação fotoquímica (e também à reposição das moléculas), nos dados coletados e exibidos pela Figura IV.2.8. Note que a linha tracejada na cor vermelha destaca o comportamento térmico esperado na ausência do corante DPP, confirmando que todos os DPP estudados apresentam fotodegradação em DMSO, seja em maior ou menor grau. Vale mencionar que a diferença entre o sinal puramente térmico, esperado para o solvente puro, e o sinal de LT obtido para o corante em solução, pode ser tomada como uma medida qualitativa da magnitude da fotodegradação do DPP, como será discutido em um momento oportuno.

Neste sentido, percebe-se que a reação fotoquímica do DPP(CHO)₂ em DMSO (Figura IV.2.8a, se comparada às demais amostras deste conjunto, ocorre de forma mais intensa e acentuada, como pode ser observado da rápida subida do sinal de LT medido. Bastante próximo a este comportamento se mostra o transiente do DPP(OAc)₂, disposto pela Figura IV.2.8b, cuja subida do sinal é também bastante pronunciada, porém, com uma tendência térmica de menor amplitude. Por outro lado, as curvas correspondentes aos sinais de LT dos corantes DPP(OH)₂ e DPP(vinyl)₂, expostos pelas Figuras IV.2.8c e IV.2.8d, respectivamente, apresentam a menor fotodegradação relativa. Estas avaliações iniciais foram feitas qualitativamente, apenas comparando a tendência das curvas coletadas via espectroscopia de LT.

As curvas sólidas de cor vermelha dispostas na Figura IV.2.8 correspondem aos ajustes dos dados experimentais realizados via modelo Shen-PCR, cujos detalhes matemáticos foram discutidos previamente. É importante dizer que este modelo, utilizado no trata-

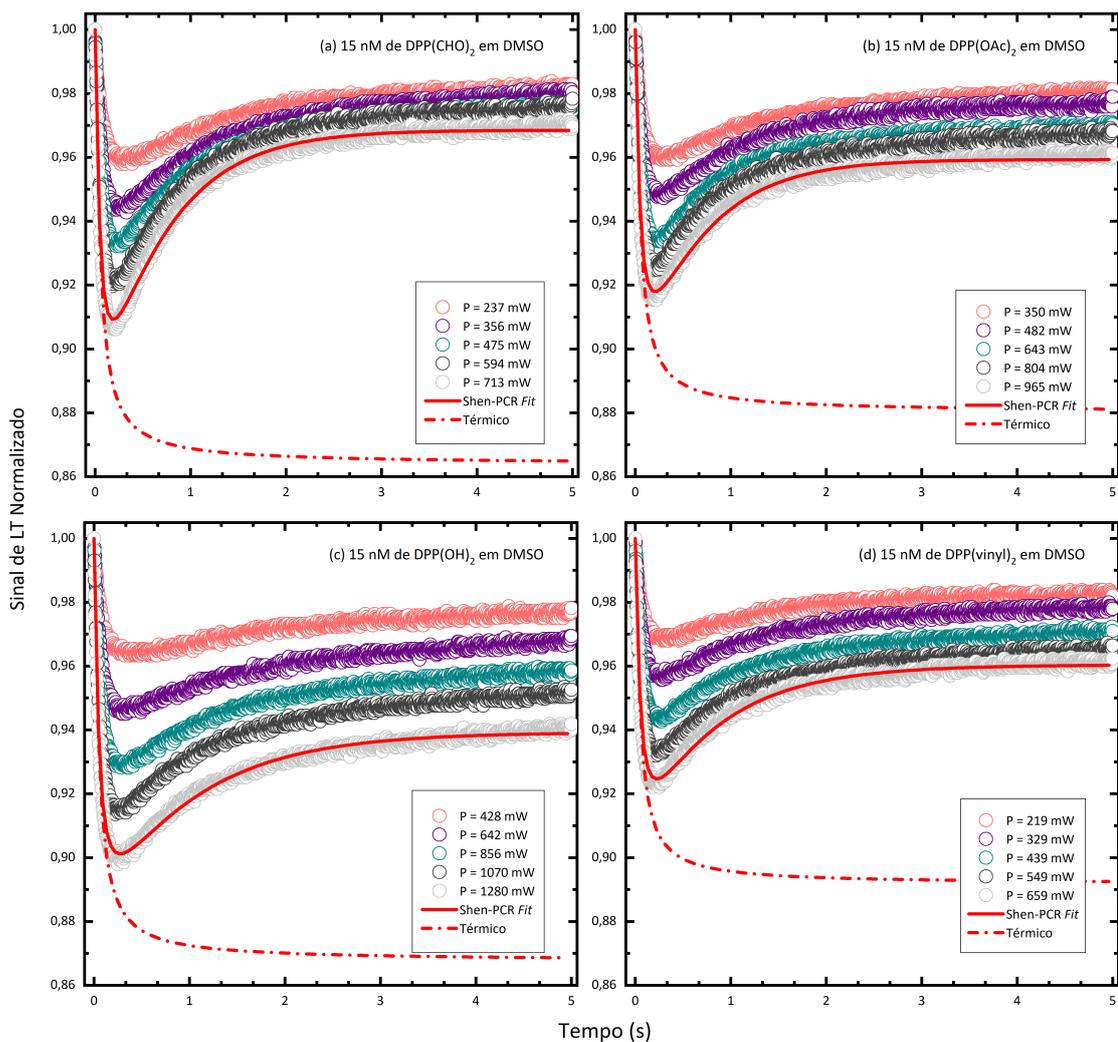


Figura IV.2.8: Sinais de lente térmica dos corantes (a) DPP(CHO)₂, (b) DPP(OAc)₂, (c) DPP(OH)₂ e (d) DPP(vinyl)₂ dissolvidos em DMSO numa concentração de 15 nM. Dados coletados a uma temperatura de 25 °C.

mento dos dados experimentais, coletados via espectroscopia de lente térmica, é concebido a partir de algumas considerações. Talvez a mais importante delas é que a reação seja de primeira ordem, como descreve a Equação (II.13). Por outro lado, além do alto grau de complexidade, inúmeros são os mecanismos pelo qual pode ocorrer o efeito de fotodegradação, como já discutido anteriormente, e resumido pela Tabela IV.3. Entende-se que a reação fotoquímica dos fotossensibilizadores produz radicais parcialmente reduzidos, de modo que o favorecimento de um ou outro mecanismo de fotodegradação, depende das concentrações relativas dos PSs, do oxigênio e, possivelmente, da presença de inibidores em solução [8]. Este fato muitas vezes distancia o modelo teórico do efeito observado em experimento.

Soluções numéricas são também uma possibilidade para lidar com os dados experimentais de LT, porém, a quantidade de parâmetros livres, necessários aos ajustes, poderiam induzir interpretações errôneas dos dados coletados [8]. O modelo Shen-PCR ajusta quatro parâmetros aos dados experimentais: θ_T , t_c , ϵ_r e k_r . O primeiro e o segundo estão associados às propriedades térmicas e ópticas da amostra, e os dois últimos à fotodegradação e reposição da molécula degradada, tomada como uma quantidade efetiva. Note que esta última afirmativa é consequência da média espacial aplicada à equação de difusão

das espécies^{III}, caso contrário, novos parâmetros seriam introduzidos ao ajuste, com duas equações diferenciais parciais acopladas a serem resolvidas: a de difusão de calor e a de difusão das espécies reagentes.

Outros fatores que podem contribuir em complexidade ao sistema estudado é o fluxo de calor, tratado previamente para o caso de uma cubeta de 2 mm de comprimento, como também possíveis efeitos de convecção, ambos não contemplados pelo modelo. Diante do exposto, os valores obtidos para ϵ_r e k_r , por meio do modelo Shen-PCR, serão utilizados de forma comparativa entre os DPP, não como valores absolutos. Além disso, veja que utilizou-se $D_T^{\text{DMSO}} = (1,01 \pm 0,06) \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para a solução. Dito isto, fez-se o gráfico mostrado pela Figura IV.2.9, que apresenta os valores do parâmetro θ_T , obtido a partir do modelo Shen-PCR, para cada uma das potências utilizadas durante a excitação.

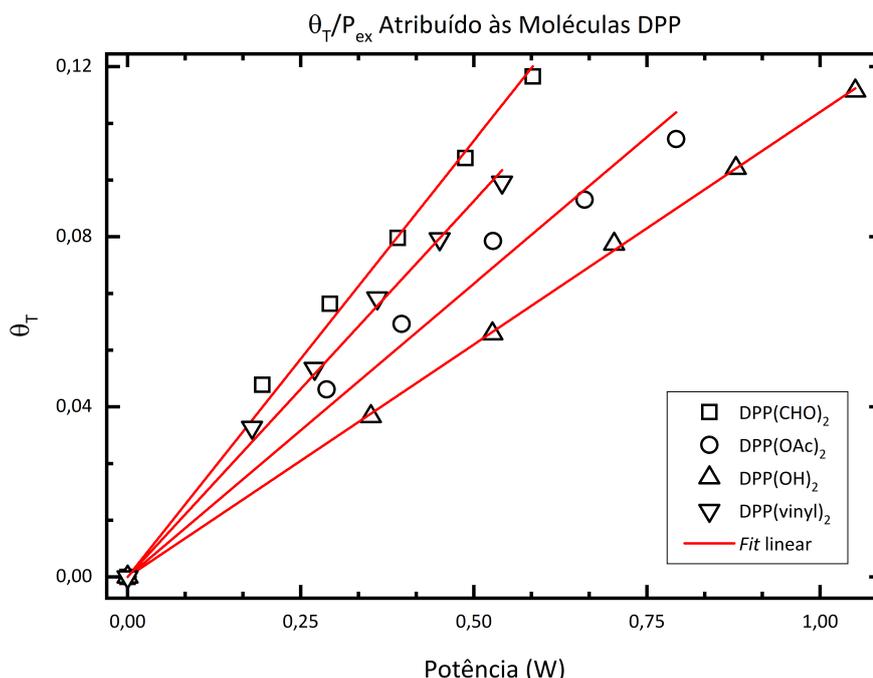


Figura IV.2.9: θ_T em função da potência de excitação P_{ex} para as moléculas DPP(CHO)₂ (quadrados), DPP(OAc)₂ (círculos), DPP(OH)₂ (triângulos voltados para cima) e DPP(vinyl)₂ (triângulos voltados para baixo).

Dado a tendência dos dados dispostos pela Figura IV.2.9, o *fitting* foi realizado por meio de retas com intersecção nula. Da inclinação destas calculou-se o valor de θ_T/P_{ex} para cada uma das quatro moléculas DPP. Determinar este valor permite obter o coeficiente de conversão térmica ϕ_T relacionado aos corantes estudados. Isto é possível a partir da Equação II.46, reproduzida a seguir

$$\frac{\theta_T}{P_{\text{ex}}} = -\phi_T \frac{\beta_0 L}{\kappa_T \lambda_p} \frac{dn}{dT},$$

para isto, é necessário o conhecimento das propriedades intrínsecas da solução investigada (β_0 ^{IV}, κ_T e dn/dT), e também dos parâmetros relativos à montagem experimental, como o comprimento de onda do laser de prova λ_p , e da espessura L da cubeta. Destas, resta conhecer a condutividade térmica κ_T e o coeficiente térmico do índice de refração dn/dT . Uma vez mais admite-se que a adição de novas espécies ao solvente pouco altera algumas

^{III} Abordada na seção [Efeito da Reação Fotoquímica na Absorção Óptica](#).

^{IV} Calculados das medidas de absorvância, e dispostos pela Tabela IV.1.4.

das propriedades do meio. Assim, utiliza-se o valor do dn/dT encontrado na literatura para o DMSO [86]. Já a condutividade térmica pode ser calculada da expressão (B.13)

$$D_T = \frac{\kappa_T}{c_e \rho_\nu},$$

com o valor da difusividade térmica encontrada pelo modelo Shen, e a densidade volumétrica ρ_ν e o calor específico c_e obtidos da literatura^V.

Descontando o valor de $\theta_T^{\text{Solv}}/P_{\text{ex}}$ calculado para o DMSO, determina-se o coeficiente ϕ_T das moléculas DPP. Uma vez feito isso, pode-se obter o valor da eficiência quântica de fluorescência. Esta grandeza mede a razão entre a energia do fóton emitido, pela energia associada ao fóton absorvido pela molécula, importante para determinar possíveis aplicações para estes compostos.

A Equação (II.14), aqui reproduzida para auxiliar a discussão

$$\beta(t) = \beta_0 \left[\epsilon_r + (1 - \epsilon_r) e^{-k_r t} \right],$$

mostra que o coeficiente de absorção óptica depende de k_r e também de ϵ_r . O primeiro relacionado ao quão rápido ocorre a redução, e a reposição das espécies fotoativas **R**, dita constante efetiva de reação. O segundo, se relaciona com a razão entre a absortividade molar do reagente e do produto **P**, sendo em geral menor que 1, devido à maior absorção da espécie **R**. Dito isto, pode-se investigar a magnitude da fotodegradação das moléculas, quando dissolvidas em DMSO, a partir da variação sofrida pelo coeficiente de absorção óptica após a excitação causada pelo laser, ou seja

$$\Delta\beta = \beta_0 - \langle \beta(t = 5 \text{ s}) \rangle,$$

sendo $\langle \beta(t = 5 \text{ s}) \rangle$ o valor médio do coeficiente de absorção óptica em $t = 5 \text{ s}$, determinada dos parâmetros k_r e ϵ_r , obtidos via *fitting* dos dados experimentais por meio do modelo Shen-PCR.

Finalmente, resume-se na Tabela IV.5 os valores calculados (D_T , $\theta_T^{\text{DPP}}/P_{\text{ex}}$, $\Delta\beta/\beta_0$, ϕ_T e η) para as quatro moléculas DPP estudadas, utilizando-se dos métodos descritos previamente.

Tabela IV.5: Difusividade térmica D_T , valores de $\theta_T^{\text{DPP}}/P_{\text{ex}}$, variação relativa do coeficiente de absorção óptica $\Delta\beta/\beta_0$, coeficiente de conversão térmica ϕ_T e eficiência quântica de fluorescência das quatro moléculas DPP estudadas.

Molécula DPP	D_T ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) $\times 10^{-7}$	θ_T/P_{ex} (W^{-1}) $\times 10^{-1}$	$\Delta\beta/\beta_0$ (%)	ϕ_T (%)	η (%)
DPP(CHO) ₂	1,01 ± 0,06	2,1 ± 0,4	73	33	67
DPP(OAc) ₂	1,01 ± 0,06	1,4 ± 0,2	65	26	74
DPP(OH) ₂	1,01 ± 0,06	1,1 ± 0,2	48	28	72
DPP(vinyl) ₂	1,01 ± 0,06	1,8 ± 0,3	55	30	70

^V A Tabela IV.4 dispõe algumas propriedades mecânicas e térmicas do DMSO.

Vê-se que a molécula DPP(CHO)₂, dentre os corantes estudados, é aquela que mais sofre dos efeitos da fotodegradação. Isto fica explícito pela variação relativa de seu coeficiente de absorção óptica, reduzido em mais de 70% ao final da excitação laser. O DPP(OAc)₂ também apresenta uma intensa reação fotoquímica, com valor da ordem de 65% de redução em β_0 . Por outro lado, os DPP(OH)₂ e DPP(vinyl)₂ se mostram como os menos fotodegradados, com variação relativa de 48 e 55%, respectivamente. Estes resultados confirmam a análise qualitativa das curvas experimentais feita anteriormente.

Com relação à geração de calor, resumida pelo coeficiente ϕ_T , percebe-se que todos eles tem valores bastante próximos, com destaque ao DPP(CHO)₂ e também ao DPP(vinyl)₂, que convertem em calor 33 e 30% da radiação absorvida, respectivamente. Por outro lado, os corantes DPP(OAc)₂ e DPP(OH)₂ dispõem dos menores valores, sendo menos eficientes na produção de energia térmica, $\sim 26\%$ para o primeiro, e $\sim 28\%$ para o segundo.

Intimamente ligado à produção de energia térmica está a eficiência quântica de fluorescência. Esta grandeza, diferentemente de ϕ_T , denota a parcela da energia absorvida convertida em energia radiativa (emissão)^{VI}. Como os corantes DPP(OAc)₂ e DPP(OH)₂ convertem uma menor quantidade da radiação absorvida em energia térmica, o coeficiente η associado a eles é também maior, quando comparada aos seus pares. Vale dizer que todas estas moléculas possuem alta eficiência quântica de fluorescência, todas elas apresentando valores por volta de $\sim 70\%$, sendo observado para o DPP(OAc)₂ η da ordem de 74%. Relativamente menos eficientes na emissão de luz são as moléculas DPP(CHO)₂ e DPP(vinyl)₂, com valores para o coeficiente η dados por 67% e 70%, respectivamente. Cabe dizer que esta característica é bastante interessante para aplicações em sistemas que fazem uso de sondas fluorescentes.

IV.3 Cinética de Fotoativação das Moléculas DPP

Para investigar a produção de oxigênio singleto ¹O₂ em razão da fotodegradação das moléculas DPP, medidas da cinética de fotoativação destes corantes, quando diluídas em DMSO, e na presença de uma sonda química (ABDA), foram conduzidas ao longo de seis horas, com a coleta dos espectros feita a cada minuto. Os resultados obtidos da cinética de fotoativação para as moléculas DPP(CHO)₂, DPP(OAc)₂, DPP(OH)₂ e DPP(vinyl)₂ em solução com o ABDA são apresentados pela Figura IV.3.1.

Na presença de oxigênio singleto as bandas de absorção características do ABDA, localizadas entre 350 e 425 nm, decaem como consequência de sua interação química com o ¹O₂, este gerado a partir da transferência de energia do PS em seu estado tripleto para o oxigênio molecular, mecanismos estes que foram explorados na seção a respeito da **quantificação da geração de oxigênio singleto**. Tal decaimento em magnitude das bandas de absorção do ABDA são apreciáveis somente na presença do fotossensibilizador, e diante do estímulo por uma fonte luminosa, fato este que permite comparar a produção de ¹O₂ entre os corantes DPPs aqui estudados.

Assim, quanto aos dados expostos, vê-se que o DPP(CHO)₂ é quem dispõe da menor geração de ¹O₂ entre as moléculas investigadas. Como mostra a Figura IV.3.1a, os picos de absorção associados ao ABDA pouco variam ao longo da coleta dos espectros (seta apontada para baixo indica a variação temporal). O mesmo acontece com o pico de absorção do corante ao redor de 490 nm. Isto indica que os processos do tipo I, apresentados

^{VI} Aqui é omitido a possível conversão da radiação absorvida em outros efeitos, como o fotoelétrico e fotovoltaico, ou a transferência interna de energia, por exemplo.

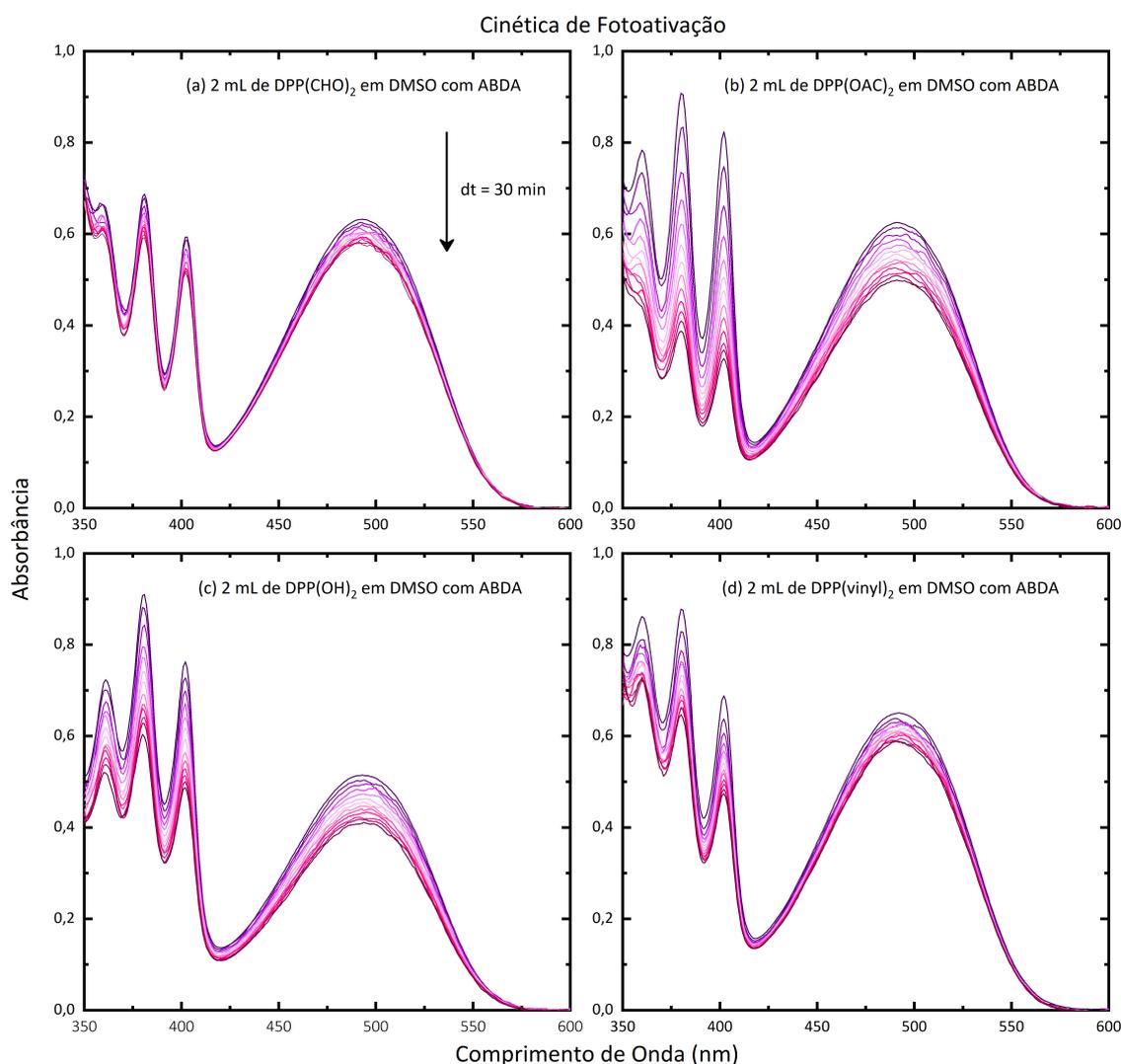


Figura IV.3.1: Cinética de fotoativação de soluções preparadas com 2 mL das moléculas (a) DPP(CHO)₂, (b) DPP(OAc)₂, (c) DPP(OH)₂ e (d) DPP(vinyl)₂ quando diluídas em DMSO com ABDA. Note que, por conveniência, mostra-se a variação da absorbância em intervalos de 30 minutos. Como linha de base utilizou-se o próprio espectro do DMSO.

anteriormente na Tabela IV.3, prevalecem como mecanismos principais na fotodegradação do PS. Outra possibilidade é a interação entre o ¹O₂ e o próprio corante, o que poderia inserir na solução subespécies parcialmente oxidadas cuja absorção, quando comparada ao PS original, reduz-se de forma significativa. Isto justificaria a intensa alteração observada em seu coeficiente de absorção óptica, discutida dos dados de LT (Tabela IV.5), além de concordar com a interpretação dada à cinética de absorção para esta molécula, visto que se houver interação química entre o DPP(CHO)₂ e o oxigênio singlete, os picos do ABDA pouco se alteram.

Este fato é curioso, visto que dos dados de LT conclui-se que é o DPP(CHO)₂ aquele quem mais sofre com a fotodegradação. Porém, faz-se importante discorrer acerca das principais diferenças entre a LT e a técnica empregada na medida da produção do ¹O₂. Na ELT utiliza-se um laser, cuja alta focalização, coerência e alta densidade de energia entregue são as mais notórias características deste sistema, assim como transientes na ordem de segundos. Por outro lado, na cinética de fotoativação é um LED aquele que ilumina uma grande porção da amostra por um longo tempo durante o decorrer da medida (cerca de seis horas). Em alguma medida estes fatos poderiam explicar a forte fotodegradação

observada para o DPPs (Figura IV.2.8), visto que da técnica de lente térmica monitora-se as alterações que ocorrem em uma região de mesma proporção do diâmetro do feixe de prova (na ordem de micrometro). Assim, por hipótese, a alta densidade de energia, associado a localidade da LT, podem induzir uma amplificação do fenômeno de fotodegradação. Porém, independente do mecanismo envolvido, qualitativamente percebe-se que o DPP(CHO)₂ é pouco eficiente em disponibilizar ¹O₂ para o meio em que está inserido (Figura IV.3.1a).

De uma análise qualitativa do espaçamento entre os espectros de absorção para o DPP(OAc)₂, mostrados pela Figura IV.3.1b, pode-se atribuir a este corante a maior taxa de geração de oxigênio singlete k_D . Isto fica nítido se avaliado a redução dos picos de absorção relacionados ao ABDA, entre 350 e 410 nm. Somado a isto, parece haver uma alteração mais evidente do pico de absorção do próprio corante, o que indica uma presença mais intensa do efeito de fotodegradação para esta molécula. Isto também foi evidenciado dos experimentos de lente térmica, quando na oportunidade observou-se uma variação da ordem de 65% no valor do coeficiente de absorção óptica desta molécula. Uma hipótese preliminar sugere que a fotodegradação deste corante se deve principalmente por sua interação com o oxigênio singlete produzido, visto que ambas as bandas de absorção decaem (DPP e ABDA).

Do experimento de cinética fotoativação tanto para o DPP(OH)₂ (Figura IV.3.1c), quanto para o DPP(vinyl)₂ (Figura IV.3.1d), vê-se que a redução na amplitude dos picos de absorção do ABDA para ambos é bastante similar, mas ocorre em taxas distintas, como pode-se notar do espaçamento entre as curvas. Por outro lado, a banda de absorção do DPP(OH)₂ tem uma redução em amplitude que se compara à do DPP(OAc)₂. Enquanto que o decaimento observado para o pico de absorção do DPP(vinyl)₂ ao redor do comprimento de onda 490 nm, é de menor ordem em amplitude que a dos anteriores. Isto indica que a reação fotoquímica para este último também tem menor magnitude, e sugere não apresentar correlação com a fotodegradação observada dos experimentos de LT.

Informações quantitativas podem ser obtidas se avaliado a taxa de decaimento dos picos de absorção do corante, e também do ABDA. Quando isto é feito para o fotossensibilizador, determina-se o parâmetro k_d , dito taxa de fotodegradação do PS. Este mede quão rápido é degradado a molécula quando estimulada por radiação ressonante. Do mesmo modo também se obtém k_D , conhecido como taxa de produção de oxigênio singlete^{VII}. Determinado pela taxa de decaimento dos picos de absorção da sonda química (ABDA), quando em solução com o PS.

Particularmente para este trabalho, escolheu-se monitorar a banda de absorção do ABDA ao redor de 402 nm. O motivo disto é a menor sobreposição entre os espectros de absorbância dos corantes DPP e do próprio ABDA. Das moléculas DPP, por sua vez, monitorou-se a redução em função do tempo do pico em 494 nm. O decaimento temporal da absorção normalizada, nos comprimentos de onda 402 nm (ABDA) e 494 nm (molécula DPP), estão apresentados na Figura IV.3.2.

Diante do comportamento observado para o decaimento dos picos de absorção, supôs-se que o mesmo seguia uma lei do tipo exponencial decrescente. Assim, para o ajuste dos dados, empregou-se exponenciais do tipo

$$y(t) = a + be^{-k_{d,D}t},$$

^{VII} Lembrando que o ABDA interage, entre os possíveis ROS, unicamente com o ¹O₂, permitindo quantificar sua taxa de produção.

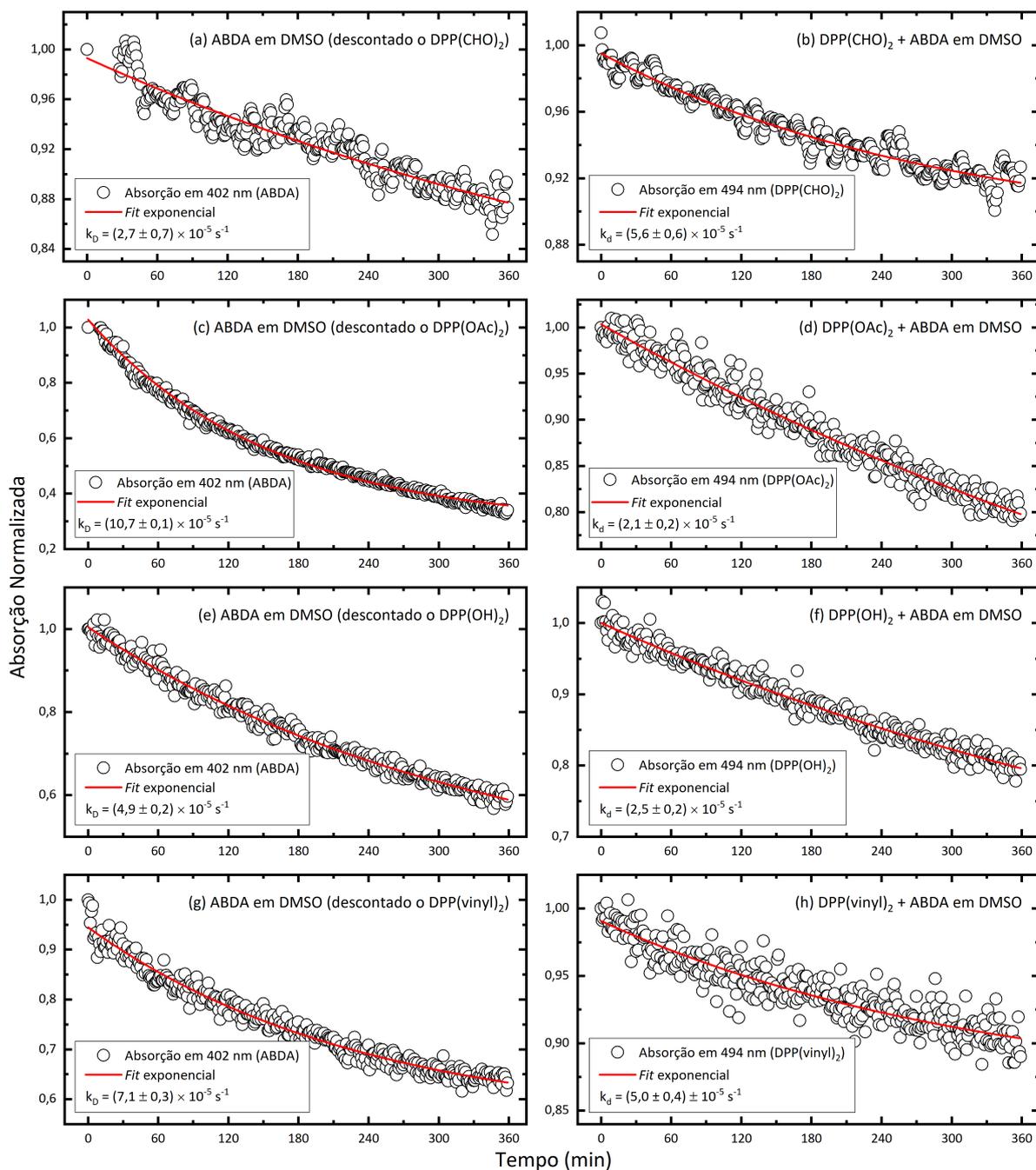


Figura IV.3.2: Decaimento em função do tempo para os picos de absorção do (a, c, e, g) ABDA monitorado em 402 nm, e também para os (b, d, f, h) corantes DPP, ambos diluídos em DMSO. Note que foi descontado a absorção da molécula DPP quando avaliado o decaimento do pico de absorção do ABDA.

para cada um dos espectros normalizados dispostos pelas Figuras IV.3.2a-h, no intervalo temporal de 0, início da medida, até 360 minutos, final da medida. Note que o subíndice d refere-se à taxa de fotodegradação do PS, enquanto D corresponde à taxa de geração de oxigênio singleto, quantificada indiretamente pela sonda química (ABDA).

Obtido as taxas de fotodegradação k_d , e de produção de oxigênio singleto k_D , pode-se calcular as quantidades derivadas γ_Δ e k_D/k_d . A primeira destas (III.4)

$$\gamma_\Delta = \frac{k_D}{N_{\text{abs}}},$$

chamada por eficiência fotodinâmica química, corresponde à razão entre a taxa de produção de oxigênio singleto k_D , pelo número de fótons absorvidos N_{abs} pelo PS, definido pela Equação (III.3)

$$N_{\text{abs}} = \frac{1}{h c_0 \mathcal{N}_A} \int_0^t \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} P_e(\lambda) [1 - 10^{-A(\lambda, t')}] \lambda d\lambda dt'.$$

Em resumo, é uma medida da capacidade de um dado fotossensibilizador em produzir $^1\text{O}_2$, a partir da interação com a radiação incidente. Esta quantidade sim pode ser comparada entre os corantes DPP, visto que utilizou-se as mesmas condições experimentais na determinação da quantidade k_D .

Quanto a razão k_D/k_d , conhecida como atividade fotodinâmica relativa, é utilizada como parâmetro comparável entre diferentes fotossensibilizadores, e quantifica sua capacidade em destruir agentes nocivos ao organismo (células cancerígenas, ou outros), como exposto por L. G. Arnaut e colaboradores [9]. A Figura IV.3.3 ilustra de forma simplificada o significado desta quantidade.

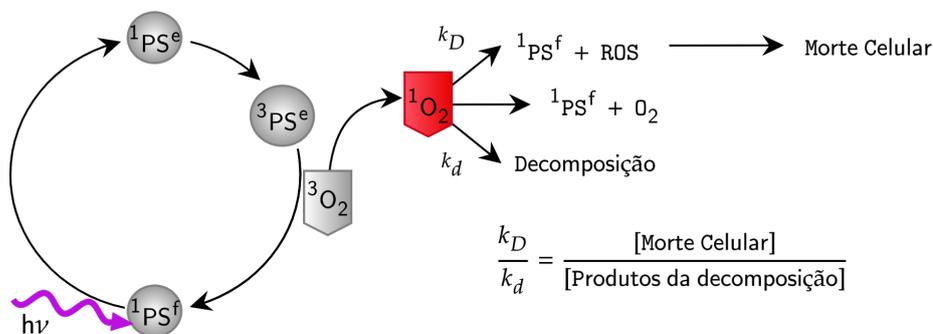


Figura IV.3.3: Relação entre a taxa de produção de oxigênio singleto k_D , e a taxa de fotodegradação do PS k_d . A razão entre estas duas quantifica a atividade fotodinâmica do composto.

Fonte: Adaptado de L. G. Arnaut e colaboradores (2014) [9].

Assim, dos métodos discutidos previamente pôde-se quantificar os parâmetros de interesse k_D , k_d , N_{abs} , k_D/k_d e γ_Δ , e seus resultados são apresentados pela Tabela IV.6. Vê-se que, com exceção do corante DPP(OAc)₂ ($k_D/k_d \sim 5$), todas as demais moléculas investigadas apresentam baixa atividade fotodinâmica relativa em DMSO ($k_D/k_d < 2$). Se comparado com outros trabalhos da literatura, em particular o estudo reportado por E. V. Bergmann e colaboradores [42], que encontraram valores de k_D/k_d entre 3,9 e 7,9 para o composto eritrosina^{VIII} em diversos fluidos corporais simulados, percebe-se que o DPP(OAc)₂ em DMSO dispõe de um valor relativamente alto para este parâmetro.

Como apontado por L. G. Arnaut e colaboradores [9], a eficácia de um fotossensibilizador no combate à agentes biológicos nocivos, depende intimamente da dinâmica de interação entre o PS e o oxigênio. A alta produção de ROS, que inclui além do próprio oxigênio singleto, espécies de íons superóxidos, e quantificado pela taxa k_D , necessariamente deve se balancear pela fotoestabilidade do PS, o que significa k_d pequeno. Esta condição pode ser entendida como a combinação de uma eficiente geração de ROS pelo

^{VIII} A eritrosina B, também conhecida como corante vermelho ácido 51, é um corante rosa-cereja utilizado na indústria alimentícia sempre quando a cor vermelha ou rosa precisa ser destacada. Além disso, apresenta potencial para atuar como PS na PDT.

Tabela IV.6: Resultados dos ajustes exponenciais feitos aos espectros obtidos via cinética de fotoativação para as moléculas DPP(CHO)₂, DPP(OAc)₂, DPP(OH)₂ e DPP(vinyl)₂.

Molécula DPP	k_D ($\times 10^{-5}$ s ⁻¹) em 402 nm	k_d ($\times 10^{-5}$ s ⁻¹) em 494 nm	N_{abs} ($\times 10^{-4}$ mol)	k_D/k_d	γ_{Δ} (mol ⁻¹ ·s ⁻¹)
DPP(CHO) ₂	2,7 ± 0,7	5,6 ± 0,6	2,9	0,5	0,1
DPP(OAc) ₂	10,7 ± 0,1	2,1 ± 0,2	2,8	5,1	0,4
DPP(OH) ₂	4,9 ± 0,2	2,5 ± 0,2	2,5	2,0	0,2
DPP(vinyl) ₂	6,4 ± 0,2	5,0 ± 0,4	2,9	1,3	0,2

PS, e uma lenta fotodegradação por parte do fotossensibilizador, ou seja, sua capacidade em gerar ROS por contínuos ciclos.

Isto mostra que mesmo diante da fotoestabilidade relativamente alta encontrada para estas três moléculas, isto é, DPP(CHO)₂, DPP(OH)₂ e DPP(vinyl)₂, expresso por uma taxa de fotodegradação a eles associada da ordem de $\times 10^{-5}$ s⁻¹, a taxa de produção de oxigênio singleto não acompanha. A razão $k_D/k_d \sim 5$ determinada para o DPP(OAc)₂ é um caso especial, que combina o maior valor encontrado para o numerador, e o menor para o denominador.

Quanto a eficiência fotodinâmica química identifica-se um comportamento similar entre os DPP. Novamente, as três moléculas do caso anterior, sendo elas a DPP(CHO)₂, DPP(OH)₂ e também a DPP(vinyl)₂, apresentam os menores valores para esta quantidade, com o DPP(OH)₂ aquele com o menor γ_{Δ} . Mais uma vez é a molécula DPP(OAc)₂ que se destaca entre as demais, com uma eficiência fotodinâmica química de $\sim 0,4$ mol⁻¹·s⁻¹, sugerindo que entre os quatro DPP, este é o que mais produz oxigênio singleto após sua interação com a radiação. Por outro lado, se comparado novamente com a eritrosina em SSF ($\gamma_{\Delta}^{\text{Eri}} \sim 231,5$ mol⁻¹·s⁻¹), por exemplo, vê-se que este valor é muitas vezes menor [42], o que reduz a possibilidade de seu uso na PDT.

Vale dizer que outro limitante quanto à aplicação dos corantes DPP investigados se dá com relação à região de absorção destes. Um dos princípios básicos da fotoativação é que o PS interaja de forma ressonante com a radiação incidente, ou seja, absorva a energia radiativa, e inicie os processos de excitação de estado tripleto já mencionados. Porém, quando se trata da fotoativação *in vivo*, e particularmente se tratando de seres humanos, este efeito deve respeitar o que se conhece por janela terapêutica [93,94]. A Figura IV.3.4a ilustra a profundidade atingida pela luz ao interagir com a pele, dada como uma função do comprimento de onda.

Em resumo, existe uma faixa espectral ideal para que a fotoativação ocorra. Esta, por sua vez, corresponde à região espectral entre 600 e 950 nm. Isto surge como consequência da forte absorção óptica atribuída à alguns dos componentes constituintes das diferentes camadas da pele, sendo a melanina, presente principalmente na epiderme, responsável por grande parte da absorção na região UV, e a hemoglobina, cuja absorção é bastante intensa até 600 nm. A Figura IV.3.4b trás a absorvidade molar (escala logarítmica) em função do comprimento de onda para a hemoglobina em duas situações: não oxigenada (curva rosa), e oxigenada (curva vermelha). Este resultado mostra que a radiação cujo comprimento de onda é menor que 600 nm, será absorvida, senão em sua totalidade, fortemente por este composto. A partir de 900 nm, a absorção da água passa a ser relevante, interagindo com a radiação na região do infravermelho no sentido de reduzir a

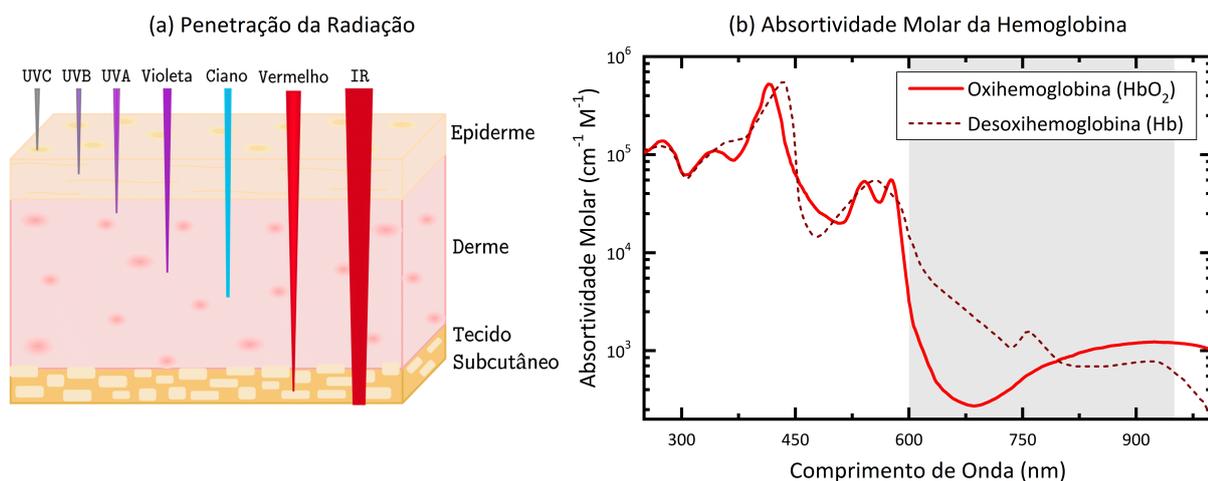


Figura IV.3.4: (a) Esquema simplificado para a penetração dos diferentes comprimentos de onda na pele, e (b) espectro de absorptividade molar para a oxihemoglobina (HbO_2 , curva vermelha), e também para a desoxihemoglobina (Hb , curva tracejada na cor bordô). Note que a área acinzentada destacada a janela terapêutica, e o eixo orientado está em escala logarítmica.

Fonte: Adaptado das referências [93–95].

profundidade de sua penetração, delimitando, então, o comprimento de onda superior da assim chamada janela terapêutica^{IX} [93, 94].

Visto que as moléculas $\text{DPP}(\text{CHO})_2$, $\text{DPP}(\text{OAc})_2$, $\text{DPP}(\text{OH})_2$ e $\text{DPP}(\text{vinyl})_2$ têm banda de absorção ao redor de 490 nm, como pôde ser observado de seus espectros de absorvância, pode-se inferir que seu uso como fotossensibilizador, tanto na terapia fotodinâmica, quanto na terapia fototérmica, pode apresentar grandes desafios. Por outro lado, viu-se que estes corantes possuem uma intensa fluorescência/fosforescência ($\eta \sim 70\%$). Este fato sugere que estes DPP podem ser fortes candidatos a atuarem como marcadores fluorescentes em superfícies, ou em sistemas que não sejam limitados pela janela terapêutica.

^{IX} Esta é na verdade a primeira janela terapêutica, existindo ainda pelo menos duas outras para comprimentos de onda maiores.

Conclusão

A técnica de lente térmica se mostrou vantajosa para investigar a fotodegradação da molécula DPP(vinyl)₂ em função da concentração (15, 1500 e 1500 nM) quando diluída em DMSO. Significativas mudanças com relação ao efeito de reação fotoquímica foram observadas. Foi visto que a fotodegradação desta molécula tornou-se mais evidente à medida que a presença da molécula se reduzia na solução (15 nM). Hipóteses para entender este efeito inicialmente foram fundamentadas na interação entre as espécies do corante diluído no solvente. Porém, tais interações ainda não são bem compreendidas, assim, utilizando da lei de Beer-Lambert, uma hipótese mais provável foi apresentada: quando em maior concentração, a contribuição do efeito térmico ao longo das camadas da amostra se torna mais relevante ao sinal de LT que a fotodegradação, o que justifica os transientes obtidos. Observou-se, assim, que a concentração de 15 nM seria a mais adequada para futuras medidas na LT. A análise dos transientes para diferentes solventes (acetona, clorofórmio e tolueno) mostraram que o estado estacionário entre a reação fotoquímica e a reposição das espécies acontecia por volta de 1 s após o início da medida. Por outro lado, quando o corante estava diluído em DMSO, este equilíbrio entre a dinâmica dos efeitos era alcançado somente após 4,5 s. Concluiu-se que diante da alta viscosidade do DMSO, a relação entre a fotodegradação e a reposição das espécies degradadas era comprometida, aumentando substancialmente o tempo para que o estado estacionário fosse atingido. Dos ajustes pelo modelo Shen-PCR determinou-se que as moléculas DPP(CHO)₂ e DPP(OAC)₂ tiveram seus coeficientes de absorção reduzidos em cerca de 70% ao final do transiente, demonstrando intensa fotodegradação nos experimentos de ELT. As eficiências de conversão térmica foram de 33, 26, 28 e 30% para o DPP(CHO)₂, DPP(OAC)₂, DPP(OH)₂ e DPP(vinyl)₂ diluídas em DMSO, respectivamente. As eficiências quânticas de fluorescência foram de 67, 74, 72 e 70% (nesta ordem) para as moléculas DPP investigadas, o que se mostra interessante para aplicações como marcadores fluorescentes.

Foi observado que em geral os corantes aqui investigados apresentam baixa produção de oxigênio singlete. Mesmo o DPP(OAC)₂ apresentando uma atividade fotodinâmica relativamente alta ($k_D/k_d \sim 5$), sua eficiência fotodinâmica é baixa ($\gamma_\Delta \sim 0,4 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) quando comparada com corantes já utilizados pela PDT, como a eritrosina, por exemplo. Tendo em vista a barreira imposta pela janela terapêutica, os resultados deste trabalho sugerem que o uso destes corantes como fotossensibilizadores na PDT/PTT, e também na PAI como contrastes, apresentam grandes desafios se o objetivo for atingir órgãos e tecidos em profundidade. Por outro lado, diante da elevada eficiência quântica de fluorescência disposta pelos corantes DPP(CHO)₂, DPP(OAC)₂, DPP(OH)₂ e DPP(vinyl)₂, vê-se que seu uso como marcadores, ou mesmo como sensores de superfície se mostra bastante promissor.

Em perspectiva, a espectroscopia de lente térmica pulsada pode ser de grande ajuda para o entendimento de alguns dos mecanismos envolvidos na fotodegradação dos corantes aqui estudados, visto que o intervalo de excitação (da ordem de nanossegundo) permite avaliar os processos eletrônicos que decorrem da reação fotoquímica. Ademais, o pre-

paro de filmes finos a partir destes compostos, para possíveis aplicações como detectores, também é de grande interesse.

Constantes Fundamentais e Outros Valores Relevantes

A Tabela A.1 dispõe os nomes, símbolos, valores e unidades de medida no SI para algumas constantes de interesse:

Tabela A.1: Constantes de interesse.

Nome da Constante	Símbolo	Valor	Unidades no SI
Permissividade Elétrica no Vácuo	ε_0	$8,854 \times 10^{-12}$	$\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$
Permeabilidade Magnética no Vácuo	μ_0	$1,256 \times 10^{-6}$	$\text{N}\cdot\text{A}^{-2}$
Velocidade da Luz (Vácuo)	c_0	$2,997 \times 10^8$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Constante de Planck	h	$6,626 \times 10^{-34}$	$\text{J}\cdot\text{s}$
Constante de Stefan-Boltzmann	σ_S	$5,670 \times 10^{-8}$	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$
Constante de Boltzmann	k_b	$1,380 \times 10^{-23}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
Carga Elementar	e	$1,602 \times 10^{-19}$	C
Constante de Avogrado	\mathcal{N}_A	$6,022 \times 10^{23}$	mol^{-1}

Fonte: *National Institute of Standards and Technology* (NIST) [96].

Dedução da Equação de Difusão de Calor

A equação de difusão de calor descreve a distribuição espacial e temporal de temperatura $T(\vec{z}, t)$ de uma dada região do espaço tridimensional, quando na presença (ou ausência), de um termo de fonte externa. A seguir sua dedução é tratada.

B.1 Lei de Fourier e Fontes Externas de Calor

Considere uma região do espaço tridimensional cujo volume é ν (Figura B.1.1). Se \mathcal{S} é a superfície que o envolve, então a taxa temporal de calor Q' recebida/perdida pelo material será expressa pela integral de superfície do campo vetorial do fluxo de calor $\vec{\mathcal{J}}(\vec{z}, t)$, ou seja

$$\frac{dQ'(t)}{dt} = - \oiint \vec{\mathcal{J}}(\vec{z}, t) \cdot \hat{n} d\mathcal{S}, \quad (\text{B.1})$$

em que \vec{z} é o vetor posição, t o tempo, $d\mathcal{S}$ a área infinitesimal da superfície e \hat{n} o versor que a orienta positivamente.

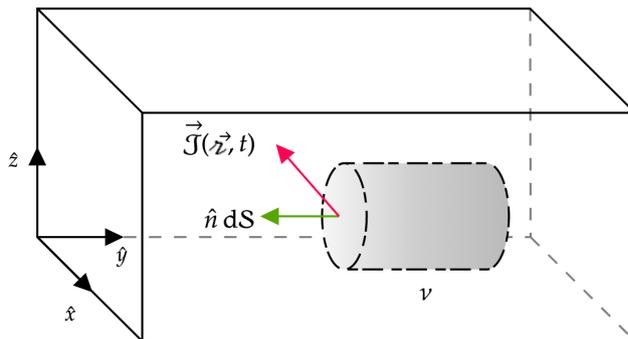


Figura B.1.1: Região de volume ν onde existe fluxo de calor determinado pelo campo vetorial $\vec{\mathcal{J}}$ através de uma superfície infinitesimal $\hat{n} d\mathcal{S}$.

Fonte: Autor (2022).

O fluxo de calor $\vec{\mathcal{J}}(\vec{z}, t)$ pode ser reescrito como a soma de duas contribuições,

$$\vec{\mathcal{J}}(\vec{z}, t) = \vec{\mathcal{J}}_{grad}(\vec{z}, t) - \vec{\mathcal{J}}_{fe}(\vec{z}, t), \quad (\text{B.2})$$

em que a primeira é devido ao gradiente da temperatura $T(\vec{z}, t)$, dada em unidade de K, e expressa pela lei de Fourier [64, 67]

$$\vec{\mathcal{J}}_{grad}(\vec{z}, t) = -\kappa_T \vec{\nabla} T(\vec{z}, t), \quad (\text{B.3})$$

sendo κ_T a condutividade térmica do material, dada em unidades de $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, e a segunda contribuição, $\vec{\mathcal{J}}_{fe}(\vec{z}, t)$, relacionada com as possíveis fontes e/ou sorvedouros de calor (reações exotérmicas e excitação por feixe laser, por exemplo) presentes na região considerada. Assim, a Equação (B.1), sujeita as relações (B.2) e (B.3), pode ser escrita como,

$$\frac{dQ'(t)}{dt} = \oint \left[\kappa_T \vec{\nabla} T(\vec{z}, t) + \vec{\mathcal{J}}_{fe}(\vec{z}, t) \right] \cdot \hat{n} dS.$$

Fazendo uso do Teorema da Divergência¹, vê-se que

$$\frac{dQ'(t)}{dt} = \iiint \left\{ \vec{\nabla} \cdot \left[\kappa_T \vec{\nabla} T(\vec{z}, t) \right] + \vec{\nabla} \cdot \vec{\mathcal{J}}_{fe}(\vec{z}, t) \right\} d\nu. \quad (\text{B.4})$$

Definindo

$$Q(\vec{z}, t) = \vec{\nabla} \cdot \vec{\mathcal{J}}_{fe}(\vec{z}, t),$$

como a fonte de calor, e assumindo κ_T constante, reescreve-se a B.4 como,

$$\frac{dQ'(t)}{dt} = \iiint \left[\kappa_T \vec{\nabla}^2 T(\vec{z}, t) + Q(\vec{z}, t) \right] d\nu. \quad (\text{B.5})$$

B.2 Calor e a Primeira Lei da Termodinâmica

Por outro lado, a primeira lei da termodinâmica diz que o calor infinitesimal dQ' se relaciona com a energia interna dU , com o volume $d\nu$, ambos infinitesimais, e também com a pressão p pela seguinte expressão [97],

$$dQ' = dU + p d\nu. \quad (\text{B.6})$$

Supondo que a energia interna é função da temperatura e da pressão,

$$U = U(T, p),$$

então,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp. \quad (\text{B.7})$$

Se o volume também for função da pressão e da temperatura, então

$$d\nu = \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \nu}{\partial p} \right)_T dp. \quad (\text{B.8})$$

¹ $\oint \vec{\mathcal{J}} \cdot \hat{n} dS = \iiint \vec{\nabla} \cdot \vec{\mathcal{J}} d\nu.$

Substituindo as relações (B.7) e (B.8) na Equação (B.6), e rearranjando os termos comuns, obtém-se,

$$dQ' = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial \nu}{\partial p} \right)_T \right] dp.$$

Numa primeira aproximação a pressão p pode ser tomada como constante, o que consequentemente conduz a

$$dp = 0,$$

portanto,

$$dQ' = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_p \right] dT. \quad (\text{B.9})$$

Reconhecendo a expressão dentro do colchete na Equação (B.9) como a capacidade térmica à pressão constante C_p [97],

$$C_p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_p \right],$$

esta que se relaciona com o calor específico c_e , dado em unidades de $\text{J} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, e também com a massa m , dada em Kg, pela expressão

$$C_p = c_e m,$$

o que permite reescrever a (B.9) como

$$dQ' = c_e m dT. \quad (\text{B.10})$$

A Equação (B.10) denota a variação infinitesimal de calor diante de uma mudança infinitesimal na temperatura. Dividindo-a por um intervalo infinitesimal de tempo dt , têm-se a taxa temporal de calor doado/recebido

$$\frac{dQ'(\vec{z}, t)}{dt} = c_e m \frac{dT(\vec{z}, t)}{dt}.$$

Visto que,

$$m = \iiint \rho_\nu d\nu,$$

em que ρ_ν é a densidade volumétrica, dada em $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$, então

$$\frac{dQ'(t)}{dt} = \iiint c_e \rho_\nu \frac{\partial T(\vec{z}, t)}{\partial t} d\nu. \quad (\text{B.11})$$

B.3 A Equação de Difusão de Calor

Igualando as Equações (B.5) e (B.11),

$$\iiint [\kappa_T \vec{\nabla}^2 T(\vec{z}, t) + Q(\vec{z}, t)] d\nu = \iiint c_e \rho_\nu \frac{\partial T(\vec{z}, t)}{\partial t} d\nu,$$

rearranjando a expressão e assumindo que os integrandos são não nulos para todo o volume ν , tem-se finalmente a Equação de Difusão de Calor [64, 65]

$$D_T \vec{\nabla}^2 T(\vec{z}, t) - \frac{\partial T(\vec{z}, t)}{\partial t} = -\frac{Q(\vec{z}, t)}{c_e \rho_\nu}, \quad (\text{B.12})$$

sendo

$$D_T = \frac{\kappa_T}{c_e \rho_\nu}, \quad (\text{B.13})$$

a difusividade térmica do material, dada em unidades de $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, e $Q(\vec{z}, t)$ a distribuição espacial e temporal da fonte de calor no material.

Transformadas Integrais

Operações integrais do tipo

$$u(\alpha) = \int_a^b u(\rho) \mathbf{K}(\alpha, \rho) d\rho, \quad (\text{C.1})$$

são ditas transformadas integrais, e podem ser interpretadas como o mapeamento da função $u(\rho)$ pelo núcleo da transformada $\mathbf{K}(\alpha, \rho)$ no espaço ρ , para uma segunda função $u(\alpha)$ no espaço α . Tais transformadas podem ser aplicadas em equações diferenciais, tanto ordinárias quanto parciais, reduzindo o que viria a ser um trabalho hercúleo na busca por soluções para estas equações [65, 98].

Importante destacar que além de lineares

$$\int_a^b [c_1 u_1(\rho) + c_2 u_2(\rho)] \mathbf{K}(\alpha, \rho) d\rho = c_1 \int_a^b u_1(\rho) \mathbf{K}(\alpha, \rho) d\rho + c_2 \int_a^b u_2(\rho) \mathbf{K}(\alpha, \rho) d\rho,$$

as transformadas integrais são reversíveis, isto é, se esta for representada por

$$u(\alpha) = \mathcal{L} \{u(\rho)\}, \quad (\text{C.2})$$

existe uma operação reversa \mathcal{L}^{-1} tal que

$$u(\rho) = \mathcal{L}^{-1} \{u(\alpha)\}. \quad (\text{C.3})$$

A seguir serão abordadas três destas operações, diferindo entre si pelos limites de integração e também pelo núcleo.

C.1 Transformada de Laplace

Definida como [65, 98]

$$f(s) = \mathcal{L} \{f(t)\} = \int_0^{\infty} f(t) e^{-st} dt, \quad (\text{C.4})$$

tem inversa dada por,

$$f(t) = \mathcal{L}^{-1} \{f(s)\} = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} f(s) e^{st} ds, \quad (\text{C.5})$$

isto é, a inversa é obtida por uma integração no plano complexo, ou por outros métodos comparativos, como o Teorema dos Resíduos, por exemplo.

Um das suas propriedades mais relevantes para este trabalho se relaciona com a transformada de Laplace de uma derivada,

$$\mathcal{L} \left\{ \frac{\partial f(t)}{\partial t} \right\} = -f(0) + s\mathcal{L} \{f(t)\}, \quad (\text{C.6})$$

além disso, destaca-se o resultado do operador \mathcal{L} em uma constante δ qualquer

$$\mathcal{L} \{\delta\} = \frac{\delta}{s}, \quad (\text{C.7})$$

também quando atua sobre uma exponencial,

$$\mathcal{L} \{e^{-k_r t}\} = \frac{1}{k_r + s}, \quad (\text{C.8})$$

e por fim, seu resultado quando atua numa função de Heaviside

$$\mathcal{L} \{H(t - \tau)\} = \frac{e^{-s\tau}}{s}. \quad (\text{C.9})$$

C.2 Transformada de Fourier

A transformada de Fourier de uma função $f(z)$ é dada como [65, 98]

$$f(k) = \mathcal{F} \{f(z)\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(z) e^{-ikz} dz, \quad (\text{C.10})$$

e sua inversa

$$f(z) = \mathcal{F}^{-1} \{f(k)\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(k) e^{ikz} dk. \quad (\text{C.11})$$

Pode-se também definir as transformadas de Fourier Cosseno para funções pares

$$f_c(k) = \mathcal{F}_c \{f(z)\} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} f(z) \cos(kz) dz, \quad (\text{C.12})$$

e sua inversa

$$f_c(z) = \mathcal{F}_c^{-1} \{f(k)\} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} f(k) \cos(kz) dk, \quad (\text{C.13})$$

e a transformada de Fourier Seno para funções ímpares

$$f_s(k) = \mathcal{F}_s \{f(z)\} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} f(z) \text{sen}(kz) dz, \quad (\text{C.14})$$

também sua inversa

$$f_s(z) = \mathcal{F}_s^{-1} \{f(k)\} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} f(k) \text{sen}(kz) dk. \quad (\text{C.15})$$

O operador \mathcal{F} também apresenta propriedades importantes quando aplicado em derivadas, são elas:

$$\mathcal{F} \left\{ \frac{\partial^2 f(z)}{\partial z^2} \right\} = -k^2 \mathcal{F} \{f(z)\}, \quad (\text{C.16})$$

$$\mathcal{F}_c \left\{ \frac{\partial^2 f(z)}{\partial z^2} \right\} = -k^2 \mathcal{F}_c \{f(z)\} - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left[\frac{\partial f(z)}{\partial z} \right] \Big|_{z=0}, \quad (\text{C.17})$$

$$\mathcal{F}_s \left\{ \frac{\partial^2 f(z)}{\partial z^2} \right\} = -k^2 \mathcal{F}_s \{f(z)\} + k \sqrt{\frac{2}{\pi}} f(0). \quad (\text{C.18})$$

C.3 Transformada de Hankel

Também conhecida como transformada de Fourier-Bessel, a transformada de Hankel para uma função $f(\rho)$ é expressa como [65, 98]

$$f_n(\alpha) = \mathcal{H}_n \{f(\rho)\} = \int_0^\infty f(\rho) \rho J_n(\alpha\rho) d\rho, \quad (\text{C.19})$$

e de forma análoga tem-se sua inversa

$$f(\rho) = \mathcal{H}_n^{-1} \{f_n(\alpha)\} = \int_0^\infty f_n(\alpha) \alpha J_n(\alpha\rho) d\alpha, \quad (\text{C.20})$$

em que $J_n(\alpha\rho)$ se trata da função de Bessel de ordem n .

De interesse para este trabalho são as propriedades do operador \mathcal{H}_0 quando aplicado ao laplaciano dado em coordenadas cilíndricas,

$$\mathcal{H}_0 \left\{ \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \frac{\partial f(\rho)}{\partial \rho} \right] \right\} = -\alpha^2 \mathcal{H}_0 \{f(\rho)\}, \quad (\text{C.21})$$

e também da transformada inversa quando aplicada às exponenciais

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0^{-1} \left\{ e^{-\left(D + \frac{\rho_0^2}{8}\right) \alpha^2 t'} \right\} &= \int_0^\infty e^{-\left(D + \frac{\rho_0^2}{8}\right) \alpha^2 t'} \alpha J_0(\alpha\rho) d\alpha, \\ &= \frac{4 e^{-\frac{2\rho^2}{8Dt' + \rho_0^2}}}{8Dt' + \rho_0^2}, \end{aligned} \quad (\text{C.22})$$

e

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0^{-1} \left\{ e^{-\left[\left(D + \frac{\rho_0^2}{8}\right) - k_r\right] \alpha^2 t'} \right\} &= \int_0^\infty e^{-\left[\left(D + \frac{\rho_0^2}{8}\right) - k_r\right] \alpha^2 t'} \alpha J_0(\alpha\rho) d\alpha, \\ &= \frac{4 e^{k_r \tau} e^{-\frac{2\rho^2}{8Dt' + \rho_0^2}}}{8Dt' + \rho_0^2}. \end{aligned} \quad (\text{C.23})$$

Feixes Gaussianos

O laser^I é tido como um grande marco tecnológico do século XX. Tão importante quanto o advento dos transistores e dos computadores, foram longos anos desde a concepção dos princípios teóricos que o governa, propostos por Albert Einstein em 1916^{II}, sendo tomado por muito tempo apenas como uma curiosidade científica e de pouca aplicabilidade, até o surgimento do primeiro protótipo deste importante dispositivo fotônico na década de 1960, obtido pelas mãos do engenheiro Theodore H. Maiman [99].



Figura D.0.1: Theodore H. Maiman e um de seus protótipos laser.

Fonte: Adaptado de J. Hecht (2010) [99].

O laser com perfil gaussiano tem papel essencial na descrição do modelo teórico para a LT utilizada neste trabalho, por este motivo dedica-se este apêndice à obtenção de seus principais parâmetros.

D.1 As Equações de Maxwell

As equações de Maxwell constituem um conjunto acoplado de equações diferenciais parciais, dependentes da posição e também do tempo, e descrevem, dispostas as condições de contorno adequadas, a propagação dos campos elétrico $\vec{E}(\vec{z}, t)$ e magnético $\vec{B}(\vec{z}, t)$ pelo espaço e pelo tempo (Figura D.1.1) [100, 101].

^I *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, ou numa tradução livre, Amplificação de Luz por Emissão Estimulada de Radiação.

^{II} Einstein propôs que fótons poderiam ser emitidos de átomos em estados excitados, quando estimulados por outros fótons idênticos.

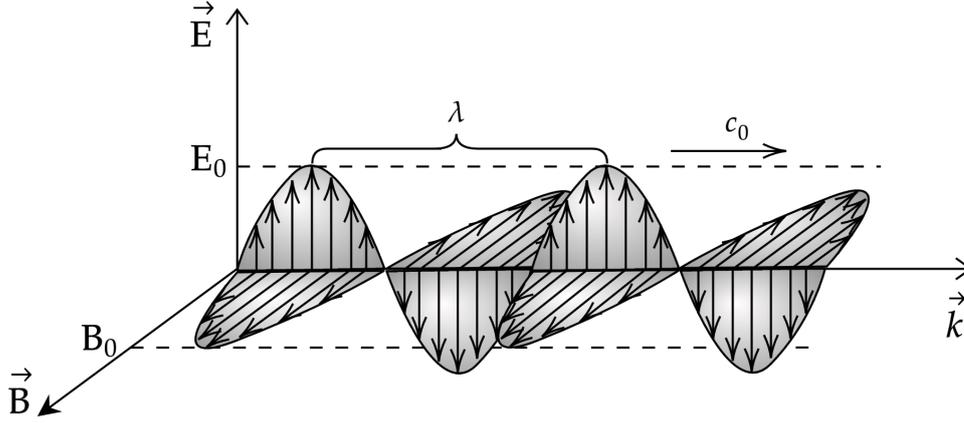


Figura D.1.1: Onda eletromagnética propagando-se transversalmente na direção do vetor \vec{k} . Note que a direção dos campos elétrico e magnético é perpendicular entre si.

Fonte: Autor (2022).

Em termos dos operadores vetoriais divergente e rotacional, no vácuo, na ausência de cargas e correntes têm-se [100, 101]

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{z}, t) = 0, \quad (\text{D.1})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{z}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{z}, t)}{\partial t}, \quad (\text{D.2})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{z}, t) = 0, \quad (\text{D.3})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B}(\vec{z}, t) = -\frac{1}{c_0^2} \frac{\partial \vec{E}(\vec{z}, t)}{\partial t}, \quad (\text{D.4})$$

em que c_0 é a velocidade da luz no vácuo.

D.2 Equação da Onda Eletromagnética

No intuito de *desacoplar* os campos \vec{E} e \vec{B} das equações de Maxwell, aplica-se o operador rotacional na Lei de Faraday (D.2),

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} = \vec{\nabla} \times \left(-\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right), \quad (\text{D.5})$$

que pode ser rearranjada utilizando a relação dada pelo triplo produto vetorial,

$$\vec{A} \times \vec{B} \times \vec{C} = \vec{B} (\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C} (\vec{A} \cdot \vec{B}),$$

então

$$\vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - (\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}) \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} (\vec{\nabla} \times \vec{B}), \quad (\text{D.6})$$

note que a ordem entre a derivada temporal e a derivada espacial pode ser trocada sem qualquer prejuízo nesta equação.

Substituindo a Lei de Gauss (D.1) e a Lei de Àmpere-Maxwell (D.4) na Equação (D.6), obtém-se a equação de onda para o campo elétrico,

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E}(\vec{z}, t) = \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{z}, t)}{\partial t^2}, \quad (\text{D.7})$$

e, por método análogo, outra equação de onda para o campo \vec{B}

$$\vec{\nabla}^2 \vec{B}(\vec{z}, t) = \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 \vec{B}(\vec{z}, t)}{\partial t^2}.$$

Importante dizer que a solução destas equações ainda deve satisfazer as Equações de Maxwell.

D.3 Equação de Helmholtz e o Campo Elétrico de um Laser Gaussiano

O feixe laser propagando-se por um material homogêneo, como o ar por exemplo, pode ser pensado como uma onda eletromagnética composta de uma parte harmônica no tempo, e de outra que depende apenas das coordenadas espaciais. Vê-se que por separação de variáveis a solução da (D.7) pode ser escrita como [102]

$$\vec{E}(\vec{z}, t) = E(\vec{z}) e^{-i\omega t} \hat{k}, \quad (\text{D.8})$$

com \hat{k} a direção de propagação da onda, ω a frequência angular temporal e $E(\vec{z})$ satisfazendo a Equação de Helmholtz [100, 102]

$$\left(\vec{\nabla}^2 + k^2\right) E(\vec{z}) = 0, \quad (\text{D.9})$$

em que $k = \omega/c_0 = 2\pi/\lambda$ conhecido como número de onda. Dado a clara simetria cilíndrica do feixe laser, toma-se que

$$E(\vec{z}) = E(\rho, z).$$

Se tomado z como eixo de propagação, é razoável supor que o feixe por ele se propaga como uma onda plana, com amplitude dada por uma função complexa que varia lentamente em relação à variável z , ou seja

$$E(\rho, z) = E'_0(\rho, z) e^{ikz}. \quad (\text{D.10})$$

Fazendo uso do laplaciano em cilíndricas (II.17), e também da forma proposta para o campo (D.10), a Equação (D.9) fica expressa como

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \frac{\partial E'_0(\rho, z)}{\partial \rho} \right] + 2ik \frac{\partial E'_0(\rho, z)}{\partial z} + \frac{\partial^2 E'_0(\rho, z)}{\partial z^2} = 0. \quad (\text{D.11})$$

A condição de que $E'_0(\rho, z)$ varia lentamente com z tem como consequência que

$$\left| \frac{\partial^2 E'_0(\rho, z)}{\partial z^2} \right| \ll \left| \frac{\partial E'_0(\rho, z)}{\partial z} \right|.$$

Admitindo esta aproximação, reescreve-se a Equação (D.11) da seguinte forma [102]:

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \frac{\partial E'_0(\rho, z)}{\partial \rho} \right] + 2ik \frac{\partial E'_0(\rho, z)}{\partial z} = 0. \quad (\text{D.12})$$

A (D.12) é chamada de Equação Paraxial de Helmholtz. Uma primeira abordagem em sua solução é assumir que a amplitude $E'_0(\rho, z)$ é gaussiana [102]

$$E'_0(\rho, z) = E_0 e^{i\mathcal{Z}(z)} e^{\frac{ik}{2\mathcal{R}(z)} \rho^2}, \quad (\text{D.13})$$

em que \mathcal{Z} e \mathcal{R} são funções de z a serem determinadas. Substituindo a (D.13) na equação paraxial de helmholtz (D.12)

$$2k \left[\frac{i}{\mathcal{R}(z)} - \frac{d\mathcal{Z}(z)}{dz} \right] - \frac{k^2 \rho^2}{\mathcal{R}^2(z)} \left[1 - \frac{d\mathcal{R}(z)}{dz} \right] = 0,$$

ou seja, tem-se o sistema de equações:

$$\begin{cases} \frac{i}{\mathcal{R}(z)} - \frac{d\mathcal{Z}(z)}{dz} = 0, \\ 1 - \frac{d\mathcal{R}(z)}{dz} = 0, \end{cases}$$

que tem como solução

$$\mathcal{Z}(z) = i \ln [\mathcal{R}(0) + z] - i \ln [\mathcal{R}(0)], \quad (\text{D.14})$$

e

$$\mathcal{R}(z) = \mathcal{R}(0) + z. \quad (\text{D.15})$$

O termo mais à direita na (D.14) pode ser desconsiderado por contribuir somente com uma fase adicional constante. Como a (D.13) corresponde a uma solução parabólica, é razoável supor que $\mathcal{R}(z)$ represente o raio de curvatura complexo da onda. Separando entre as contribuições real e complexa [102],

$$\frac{1}{\mathcal{R}(z)} = \frac{1}{\mathcal{R}(z)} + i \frac{\lambda}{\pi r^2(z)}, \quad (\text{D.16})$$

substituindo a (D.16) na solução paraxial (D.13)

$$E'_0(\rho, z) = E_0 e^{i\mathcal{Z}(z)} e^{i \left[\frac{k}{2\mathcal{R}(z)} + \frac{i\lambda k}{2\pi r^2(z)} \right] \rho^2},$$

substituindo $\lambda k = 2\pi$,

$$E'_0(\rho, z) = E_0 e^{i\mathcal{Z}(z)} e^{i \left[\frac{k}{2\mathcal{R}(z)} + \frac{i}{r^2(z)} \right] \rho^2}, \quad (\text{D.17})$$

aqui vê-se que $R(z)$ é o raio de curvatura da frente da onda, e $r(z)$ o raio do feixe como função de z . Note que em $z = 0$ o raio de curvatura R será infinito, conseqüentemente, da Equação (D.16)

$$\mathcal{R}(0) = -i \frac{\pi r^2(0)}{\lambda}, \quad (\text{D.18})$$

$\mathcal{R}(0)$ é puramente imaginário. A constante de propagação $r(0) = r_0$ é dita cintura do feixe laser, e corresponde ao menor raio do feixe gaussiano em toda extensão de sua propagação. Para determinar $R(z)$ e $r(z)$ basta combinar os resultados das equações (D.15), (D.16) e (D.18), assim, separando a parte real da imaginária é possível obter

$$\frac{1}{R(z)} + i \frac{\lambda}{\pi r^2(z)} = \frac{z}{z^2 + \left(\frac{\pi r_0^2}{\lambda}\right)^2} + i \frac{\pi r_0^2}{\lambda} \frac{1}{z^2 + \left(\frac{\pi r_0^2}{\lambda}\right)^2}, \quad (\text{D.19})$$

introduzindo a distância confocal do feixe laser

$$z_c = \frac{\pi r_0^2}{\lambda}, \quad (\text{D.20})$$

que pode ser interpretada como a distância ao longo do eixo de propagação para a qual o raio do laser mantém-se constante, e igual ao seu raio na cintura, tem-se finalmente os parâmetros para o feixe laser gaussiano

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right], \quad (\text{D.21})$$

sendo o raio de curvatura da frente de onda, e

$$r(z) = r_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2}, \quad (\text{D.22})$$

que corresponde ao raio do feixe ao longo do eixo z .

Substituindo o resultado da (D.18) na (D.14), e então na Equação (D.17)

$$E'_0(\rho, z) = E_0 \frac{\left(1 - i \frac{z}{z_c}\right)}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_c}\right)^2\right]} e^{i \left[\frac{k}{2R(z)} + \frac{i}{r^2(z)} \right] \rho^2}. \quad (\text{D.23})$$

Utilizando a representação no plano de Argand para números complexos (Figura D.3.1), obtém-se:

$$\begin{cases} \cos \delta = \frac{a}{\sqrt{a^2+b^2}}, \\ \sin \delta = \frac{b}{\sqrt{a^2+b^2}}, \\ \text{tg } \delta = \frac{b}{a}, \end{cases}$$

juntamente à relação de Euler [65]

$$e^{i\delta} = \cos \delta + i \sin \delta,$$

é possível escrever

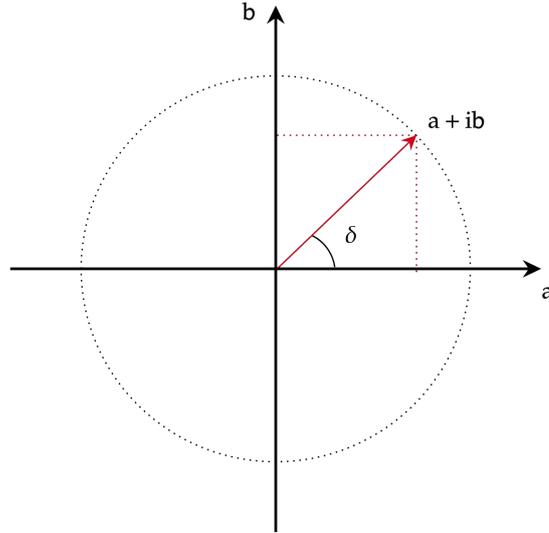


Figura D.3.1: Diagrama de Argand, ou representação polar para números complexos.

Fonte: Adaptado de G. B. Arfken (2013) [65].

$$1 - i \frac{z}{z_c} = \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_c}\right)^2} e^{i \operatorname{tg}^{-1}\left(-\frac{z}{z_c}\right)} = \frac{r(z)}{r_0} e^{i \operatorname{tg}^{-1}\left(-\frac{z}{z_c}\right)},$$

deste resultado pode-se expressar o campo $E'_0(\rho, z)$ como

$$E'_0(\rho, z) = E_0 \frac{r_0}{r(z)} \exp \left\{ i \left[\operatorname{tg}^{-1} \left(-\frac{z}{z_c} \right) + \frac{k}{2R(z)} \right] \rho^2 \right\} e^{-\frac{\rho^2}{r^2(z)}}. \quad (\text{D.24})$$

Utilizando a Equação (D.24), pode-se finalmente escrever o campo $E(\rho, z)$, dado pela (D.10), como [102]

$$E(\rho, z) = E_0 \frac{r_0}{r(z)} \exp \left\{ i k z + i \left[\operatorname{tg}^{-1} \left(-\frac{z}{z_c} \right) + \frac{k}{2R(z)} \right] \rho^2 \right\} e^{-\frac{\rho^2}{r^2(z)}}. \quad (\text{D.25})$$

D.4 Intensidade e Potência de um Feixe Gaussiano

A direção de propagação de uma onda eletromagnética também indica para onde flui a energia eletromagnética, esta, por sua vez, é codificada pelo vetor de Poynting \vec{S}_p , que denota a densidade do fluxo de energia transportado pela onda eletromagnética [101],

$$\vec{S}_p = \frac{1}{\mu_0} (\vec{E} \times \vec{B}). \quad (\text{D.26})$$

No Sistema Internacional (SI) o vetor de Poynting é expresso em unidades de $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$. Como os campos E e B são ortogonais entre si, para uma onda monocromática propagando-se na direção de z , pode-se escrever o vetor de Poynting (D.26) como

$$\vec{S}_p = \frac{k}{\omega \mu_0} |E|^2 \hat{z}.$$

A média temporal^{III} calculada sobre um ciclo de oscilação do vetor de Poynting é chamada de intensidade óptica I , e para ondas monocromáticas é proporcional ao módulo do campo elétrico ao quadrado [101],

$$I \equiv \langle S \rangle \propto \langle |E|^2 \rangle. \quad (\text{D.27})$$

Assim, a intensidade óptica de um feixe laser Gaussiano é

$$I(\rho, z) = |E(\rho, z)|^2,$$

ou seja,

$$I(\rho, z) = I_0 \frac{r_0^2}{r^2(z)} \exp \left[-2 \frac{\rho^2}{r^2(z)} \right] \quad (\text{D.28})$$

A distribuição de intensidade (D.28) para um feixe gaussiano calculada tem seu pico em $\rho = 0$, justamente no eixo óptico, e cai monotonicamente com o aumento de ρ . Note que o raio $r(z)$ do feixe cresce com z , em ambos os sentidos, o indica uma certa divergência deste feixe laser. Em seu centro ($\rho = 0$), a intensidade assume $I(0, z) = I_0^2/[1 + (z/z_c)^2]$, e tem máximo valor em $z = 0$. Quando em campo distante, $z \gg z_c$, ela obedece uma lei de decaimento com o inverso do quadrado, $I(0, z) \approx I_0(z_c/z)^2$, assim como ondas esféricas e paraboloidais [4].

A potência P do laser gaussiano pode ser calculada integrando a intensidade I num plano transversal ao eixo óptico do feixe, e numa posição arbitrária sobre ele

$$\begin{aligned} P &= \int_0^{2\pi} \int_0^\infty I(\rho, z) \rho d\rho d\phi, \\ &= 2\pi I_0 \frac{r_0^2}{r^2(z)} \int_0^\infty \exp \left[-2 \frac{\rho^2}{r^2(z)} \right] \rho d\rho, \\ &= 2\pi I_0 \frac{r_0^2}{r^2(z)} \frac{r^2(z)}{4}, \end{aligned}$$

isto é, a potência não depende da coordenada z , sendo constante em sua extensão

$$P = \frac{\pi r_0^2}{2} I_0. \quad (\text{D.29})$$

Note que a amplitude E_0 do campo elétrico pode ser representada como

$$E_0 = \sqrt{\frac{2P}{\pi r_0^2}}. \quad (\text{D.30})$$

^{III} A média temporal de uma função arbitrária $f(t)$ é definida como:

$$\langle F \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau F(t) dt,$$

sendo τ o período sobre o qual a função é integrada. Para o cosseno elevado ao quadrado, o resultado é amplamente conhecido [101].

Por fim, a intensidade do feixe laser gaussiano em termos de sua potência é expresso como

$$I(\rho, z) = \frac{2P}{\pi r^2(z)} \exp \left[-2 \frac{\rho^2}{r^2(z)} \right]. \quad (\text{D.31})$$

A Equação (D.31) denota a distribuição radial e axial de intensidade de um feixe laser gaussiano, também conhecido como modo TEM₀₀, ou gaussiano de ordem 0. Ordens superiores podem ser obtidas como solução da Equação Paraxial de Helmholtz (D.12), se for assumido que distintas curvaturas podem existir para as direções cartesianas x e y . Deste modo, soluções em termos dos polinômios de Hermite são obtidas, e suas respectivas intensidades são mostradas pela Figura D.4.1 [102].

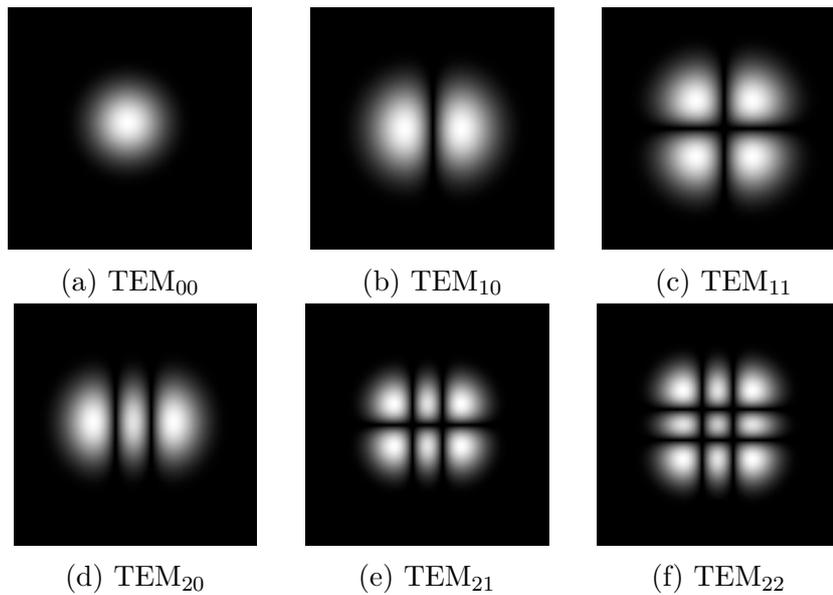


Figura D.4.1: Modos TEM_{mn} da distribuição de intensidade para feixes laser gaussianos.

Fonte: Adaptado de F. Träger (2007) [102].

Integral de Difração de Fresnel

Foram dos trabalhos de Leonardo da Vinci (1452-1519) que vieram as primeiras referências ao fenômeno de difração. Porém, uma descrição correta do fenômeno foi dada somente mais tarde por Grimaldi, que inclusive cunhou o termo "difração" [103]. À sua época, a teoria puramente corpuscular dada ao tratamento da luz, amplamente aceita até então, não foi capaz de descrever corretamente o novo fenômeno observado. Huygens, quem primeiro tratou a luz como uma onda, aparentemente desconhecia o trabalho de Grimaldi; caso contrário o teria citado em apoio à sua visão sobre a luz [104].

Porém, foi somente do trabalho de Fresnel que a difração pôde ser explicada por meio da teoria ondulatória para a luz, que utilizou a construção proposta por Huygens^I, juntamente aos princípios de interferência. Uma descrição matemática da análise feita por Fresnel veio do trabalho de Kirchhoff, sendo desde então discutida amplamente [104].

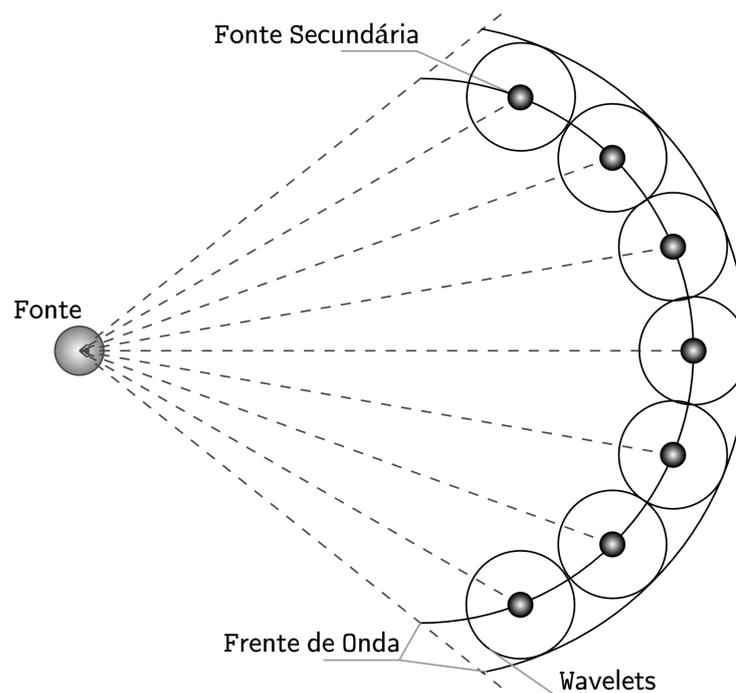


Figura E.0.1: Representação do princípio proposto por Huygens. Cada ponto de uma frente de onda contribui para o seu valor num instante posterior.

Fonte: Adaptado de M. Born e E. Wolf (1980) [104].

O modelo de lente térmica proposto por J. Shen *et al.* [38] considera sua natureza aberrante. O efeito de LT causado sobre o campo elétrico do feixe laser de prova em

^I Este diz que cada ponto de uma frente de onda pode ser pensado como a origem de uma onda de Huygens (*Wavelets*), e que a frente de onda num instante posterior é justamente a superposição destes *Wavelets*.

campo distante (na posição do fotodetector), deve então ser tratada pela integral de difração de Fresnel, que calcula a superposição do campo elétrico associado ao laser na posição do fotodetector após ser difratado na região da amostra [4]. Por este motivo dedica-se esta apêndice ao seu detalhamento e uso na técnica de LT.

E.1 Equação de Helmholtz, Função de Green e a Integral de Difração de Fresnel

Por separação de variáveis vê-se que a solução da (D.7) pode ser escrita como um produto de uma parte harmônica no tempo por outra que depende apenas das coordenadas espaciais

$$\vec{E}(\vec{z}, t) = E(\vec{z}) e^{-i\omega t} \hat{k}, \quad (\text{E.1})$$

com ω a frequência angular temporal e $E(\vec{z})$ satisfazendo a Equação de Helmholtz [100, 102]

$$(\vec{\nabla}^2 + k^2) E(\vec{z}) = 0, \quad (\text{E.2})$$

em que $k = \omega/c_0 = 2\pi/\lambda$ conhecido como número de onda.

Utilizando a função de Green $G(\vec{z}, \vec{z}')^{\text{II}}$ é possível determinar o campo elétrico $E(\vec{z})$ numa posição \vec{z} arbitrária (Figura E.1.1).

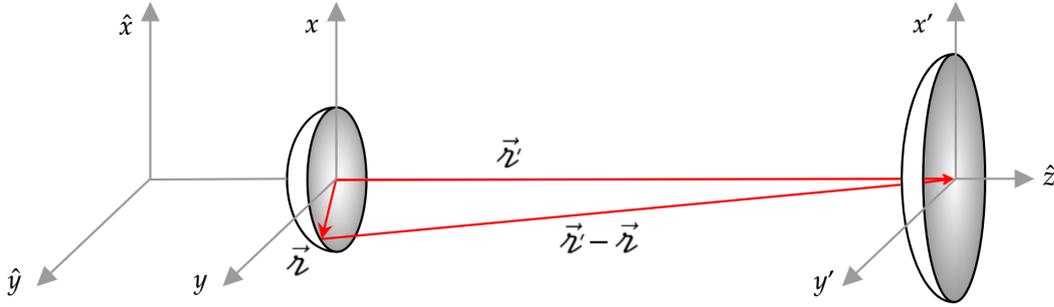


Figura E.1.1: Propagação do campo elétrico de um plano (x, y) para um segundo plano (x', y') .

Fonte: Autor (2022).

A função de Green para este problema satisfaz

$$(\vec{\nabla}^2 + k^2) G(\vec{z}, \vec{z}') = -\delta(\vec{z}' - \vec{z}), \quad (\text{E.3})$$

cujas soluções são dadas por

$$G(\vec{z}, \vec{z}') = \frac{e^{-ik|\vec{z}' - \vec{z}|}}{4\pi|\vec{z}' - \vec{z}|}. \quad (\text{E.4})$$

Da Segunda Identidade de Green [100, 101]

^{II} Importante para avaliar a propagação do laser até o plano do detector.

$$\begin{aligned} \iiint_{\nu} \left[\mathbf{E}(\vec{z}) \vec{\nabla}^2 \mathbf{G}(\vec{z}, \vec{z}') - \mathbf{G}(\vec{z}, \vec{z}') \vec{\nabla}^2 \mathbf{E}(\vec{z}) \right] d\nu = \\ \iint_S \left[\mathbf{E}(\vec{z}) \vec{\nabla} \mathbf{G}(\vec{z}, \vec{z}') - \mathbf{G}(\vec{z}, \vec{z}') \vec{\nabla} \mathbf{E}(\vec{z}) \right] \cdot \hat{n} dS, \end{aligned} \quad (\text{E.5})$$

e em posse das relações (D.9), (E.3), (E.4) e considerando condições de contorno de Neumann

$$\vec{\nabla} \mathbf{E}(\vec{z}) \cdot \hat{n} \Big|_S = \frac{\partial \mathbf{E}(\vec{z})}{\partial n} \Big|_S = 0, \quad (\text{E.6})$$

vê-se da (E.5) que

$$\iiint_{\nu} \mathbf{E}(\vec{z}) \delta(\vec{z}' - \vec{z}) d\nu = - \iint_S \left\{ \mathbf{E}(\vec{z}) \vec{\nabla} \left[\frac{e^{-ik|\vec{z}' - \vec{z}|}}{4\pi|\vec{z}' - \vec{z}|} \right] \right\} \cdot \hat{n} dS.$$

Utilizando as propriedades da delta de Dirac, atuando com o operador gradiente e rearranjando os termos

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\vec{z}') = -\frac{ik}{4\pi} \iint_S \mathbf{E}(\vec{z}) \frac{e^{-ik|\vec{z}' - \vec{z}|}}{|\vec{z}' - \vec{z}|^2} (\vec{z}' - \vec{z}) \cdot \hat{n} dS \\ - \frac{1}{4\pi} \iint_S \mathbf{E}(\vec{z}) \frac{e^{-ik|\vec{z}' - \vec{z}|}}{|\vec{z}' - \vec{z}|^3} (\vec{z}' - \vec{z}) \cdot \hat{n} dS, \end{aligned}$$

se $\vec{z}' \gg \vec{z}$ o termo cúbico desaparece, além disso, como $\mathbf{E}(\vec{z})$ satisfaz *condições de radiação* [100], a integral é feita apenas no plano (x, y) conduzindo finalmente à Integral de Difração de Fresnel [102]

$$\mathbf{E}(\vec{z}') = -\frac{ik}{4\pi} \iint_S \mathbf{E}(\vec{z}) \frac{e^{-ik|\vec{z}' - \vec{z}|}}{|\vec{z}' - \vec{z}|^2} (\vec{z}' - \vec{z}) \cdot \hat{n} dS. \quad (\text{E.7})$$

E.2 Integral de Difração de Fresnel Aplicada à Técnica de Lente Térmica

Note que em coordenadas cartesianas

$$\begin{aligned} \vec{z} &= x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}, \\ \vec{z}' &= x'\hat{x} + y'\hat{y} + z'\hat{z}. \end{aligned}$$

Visto que na técnica de lente térmica deseja-se determinar a fração da intensidade do campo elétrico à uma distância $z' = z_2$ da origem da difração ($z = 0$), e imediatamente no centro do detector, isto é $x' = y' = 0$, conclui-se que

$$\begin{aligned}\vec{r} &= x\hat{x} + y\hat{y}, \\ \vec{z} &= z_2\hat{z},\end{aligned}$$

escrevendo o resultado em coordenadas cilíndricas, tem-se

$$\begin{aligned}\vec{r} &= \rho\hat{\rho}, \\ \vec{z} &= z_2\hat{z}.\end{aligned}\tag{E.8}$$

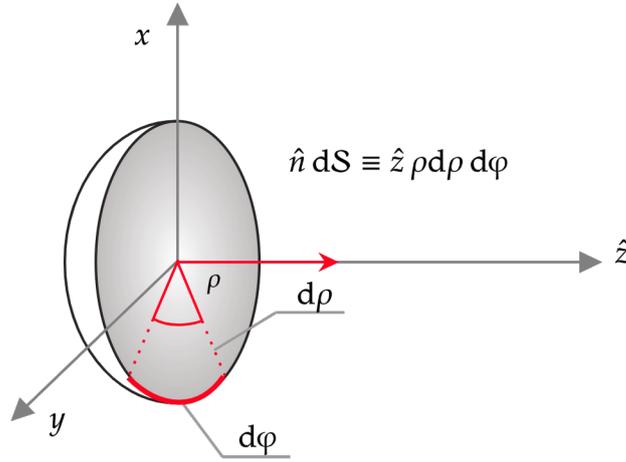


Figura E.2.1: Elemento de superfície contido no plano (x, y) orientado na direção \hat{z} .

Fonte: Autor (2022).

Utilizando as relações explicitadas pela Figura E.2.1, juntamente com a (E.8), pode-se calcular o produto escalar de modo a obter

$$\begin{aligned}(\vec{z} - \vec{r}) \cdot \hat{n} d\mathcal{S} &= (z_2\hat{z} - \rho\hat{\rho}) \cdot \hat{z} \rho d\rho d\varphi, \\ &= z_2 \rho d\rho d\varphi.\end{aligned}\tag{E.9}$$

Considere ainda as seguintes aproximações:

$$\begin{aligned}|\vec{z} - \vec{r}|^{-2} &= \left(\vec{z}^2 + \vec{r}^2 - 2\vec{z} \cdot \vec{r}\right)^{-1}, \\ &= \left(z_2^2 + \rho^2\right)^{-1}, \\ &= z_2^{-2} \left(1 + \frac{\rho^2}{z_2^2}\right)^{-1},\end{aligned}$$

como $z_2 \gg \rho$, toma-se uma expansão de ordem zero, assim

$$|\vec{z} - \vec{r}|^{-2} \approx \frac{1}{z_2^2}.\tag{E.10}$$

Porém, para o argumento da exponencial tome

$$\begin{aligned} |\vec{z} - \vec{z}| &= (z_2^2 + \rho^2)^{1/2}, \\ &= z_2 \left(1 + \frac{\rho^2}{z_2^2} \right)^{1/2}, \end{aligned}$$

com uma expansão em série até primeira ordem

$$|\vec{z} - \vec{z}| \approx z_2 + \frac{\rho^2}{2z_2}. \quad (\text{E.11})$$

Das relações (E.9), (E.10), (E.11) e

$$k = \frac{2\pi}{\lambda_p},$$

reescreve-se a Equação (E.7) como [4, 39, 63]

$$E_{\text{PD}}(z_2, t) = -\frac{\pi i}{z_2 \lambda_p} e^{-\frac{2\pi i z_2}{\lambda_p}} \int_0^\infty E_{\text{PA}}(\rho, z_1, t) e^{-\frac{\pi i}{z_2 \lambda_p} \rho^2} \rho \, d\rho, \quad (\text{E.12})$$

sendo $E_{\text{PD}}(z_2, t)$ e $E_{\text{PA}}(\rho, z_1, t)$ o módulo do campo elétrico do feixe de prova na **P**osição do **D**etector em z_2 , e imediatamente após emergir do **P**lano da **A**mostra em z_1 com a fase adicional, respectivamente.

O módulo do campo elétrico do feixe laser de prova, cujo perfil é gaussiano, na iminência de provar o efeito de lente térmica pode ser expresso da equação (D.25), com a amplitude E_0 dada pela (D.30), ou seja

$$E(\rho, z) = \sqrt{\frac{2P}{\pi \rho_{1p}^2}} \exp \left\{ ikz + i \left[\text{tg}^{-1} \left(-\frac{z}{z_c} \right) + \frac{k}{2R(z)} \right] \rho^2 \right\} e^{-\frac{\rho^2}{r^2(z)}}. \quad (\text{E.13})$$

Utilizando a (E.13) em $z = z_1$, com as seguintes definições:

$$\begin{cases} r(z_1) = \rho_{1p}, \\ R(z_1) = R_{1p}, \end{cases}$$

tem-se

$$E_p(\rho, z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi \rho_{1p}^2}} \exp \left[-\frac{i\pi}{\lambda_p} \left(2z_1 + \frac{\rho^2}{R_{1p}} \right) + i \text{tg}^{-1} \left(-\frac{z_1}{z_{cp}} \right) \right] e^{-\frac{\rho^2}{\rho_{1p}^2}}.$$

Após a propagação através de um meio material que seja semitransparente ao comprimento de onda λ_p , o modulo do campo elétrico do feixe de prova será modificado pela adição da fase $\Phi(\rho, t)$ descrita pela Equação (II.43). Assim, a amplitude atribuída ao campo elétrico imediatamente à superfície da amostra é

$$E_{\text{PA}}(\rho, z_1, t) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi \rho_{1p}^2}} \exp \left[-\frac{i\pi}{\lambda_p} \left(2z_1 + \frac{\rho^2}{R_{1p}} \right) + i \text{tg}^{-1} \left(-\frac{z_1}{z_{cp}} \right) - i\Phi(\rho, t) \right] e^{-\frac{\rho^2}{\rho_{1p}^2}}, \quad (\text{E.14})$$

em que P_p é a potência do laser de prova, z_1 a distância entre as cinturas dos feixes, z_{cp} a distância confocal do feixe laser de prova, ρ_{1p} e R_{1p} correspondem ao raio e a curvatura da frente de onda do feixe de prova na posição z_1 , respectivamente.

Fazendo uso da seguinte mudança de variável

$$\begin{cases} g = \left(\frac{\rho}{\rho_{1p}} \right)^2, \\ \rho d\rho = \frac{(\rho_{1p})^2}{2} dg, \end{cases}$$

conjuntamente com a (E.14), a Equação (E.7) fica expressa como

$$\begin{aligned} E_{PD}(z_1 + z_2, t) = & -\frac{\pi i \rho_{1p}}{2 z_2 \lambda_p} \sqrt{\frac{2 P_p}{\pi}} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda_p}(z_1 + z_2) + i \operatorname{tg}^{-1}\left(-\frac{z_1}{z_{cp}}\right)} \\ & \times \int_0^\infty e^{-i\Phi(g,t)} e^{-g} e^{-\frac{\pi i}{\lambda_p} \left[\frac{(\rho_{1p})^2}{R_{1p}} + \frac{(\rho_{1p})^2}{z_2} \right]} g \, dg. \end{aligned} \quad (\text{E.15})$$

Veja que das características que definem o feixe laser gaussiano, isto é, de sua distância confocal (D.20)

$$z_{cp} = \frac{\rho_{0p}^2}{\lambda_p},$$

também do raio de curvatura de sua frente de onda (D.21)

$$R_{1p} = \frac{z_1^2 + z_{cp}^2}{z_1},$$

e por fim, do raio do feixe laser ao longo do eixo óptico (D.22)

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

pode-se expressar o parâmetro geométrico V como

$$\begin{aligned} V = & \frac{\pi i}{\lambda_p} \left[\frac{(\rho_{1p})^2}{R_{1p}} + \frac{(\rho_{1p})^2}{z_2} \right] \\ = & \frac{z_1}{z_{cp}} + \frac{z_{cp}}{z_2} \left[1 + \left(\frac{z_1}{z_{cp}} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (\text{E.16})$$

Denotando ainda

$$E_{0PD} = -\frac{\pi i \rho_{1p}}{2 z_2 \lambda_p} \sqrt{\frac{2 P_p}{\pi}} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda_p}(z_1 + z_2) + i \operatorname{tg}^{-1}\left(-\frac{z_1}{z_{cp}}\right)},$$

tem-se finalmente da Equação (E.15) que

$$E_{\text{PD}}(z_1 + z_2, t) = E_{0\text{PD}} \int_0^\infty e^{-i\Phi(g,t)} e^{-(1+iV)g} dg, \quad (\text{E.17})$$

ou seja, o módulo do campo elétrico calculado no plano do detector.

A intensidade óptica é obtida calculando o módulo ao quadrado do campo elétrico expresso pela (E.17), assim vê-se que [39]

$$I(z_1 + z_2, t) = \left| E_{0\text{PD}} \int_0^\infty e^{-i\Phi(g,t)} e^{-(1+iV)g} dg \right|^2. \quad (\text{E.18})$$

A Equação (E.18) denota a intensidade do campo elétrico perturbado pelo efeito de LT na posição da amostra, e o descreve completamente [38].

Artigos Científicos Publicados

Artigos não relacionados a este trabalho

E. L. Savi, R. F. Muniz, A. A. J. Silva, G. J. Schiavon, **J. W. Berrar**, F. R. Estrada, P. Schio, J. C. Cezar, J. H. Rohling, V. S. Zanuto, A. C. Bento, A. N. Medina, L. A. O. Nunes, e M. L. Baesso, “Thin-Film of Nd³⁺–Yb³⁺ Co-Doped Low Silica Calcium Aluminosilicate Glass Grown by a Laser Deposition Technique,” *Journal of Applied Physics*, vol. 131, no. 5, p. 055304, 2022.

A. C. Bento, N. Cella, S. M. Lima, L. A. O. Nunes, L. H. C. Andrade, J. R. Silva, V. S. Zanuto, N. G. C. Astrath, T. Catunda, A. N. Medina, J. H. Rohling, R. F. Muniz, **J. W. Berrar**, L. C. Malacarne, W. R. Weinand, F. Sato, M. P. Belancon, G. J. Schiavon, J. Shen, L. C. M. Miranda, H. Vargas, e M. L. Baesso, “Photoacoustic and Photothermal and the Photovoltaic Efficiency of Solar Cells: A Tutorial,” *Journal of Applied Physics*, vol. 131, no. 14, p. 141101, 2022.

Referências Bibliográficas

- [1] S. E. Bialkowski, N. G. C. Astrath, and M. A. Proskurnin, *Photothermal Spectroscopy Methods*, ch. 1-5, pp. 1–284. John Wiley & Sons, Inc., 2019.
- [2] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, and J. R. Whinnery, *Bull. Am. Phys. Soc.*, vol. 9, p. 501, 1964.
- [3] P. Pedreira, L. Hirsch, J. Pereira, A. Medina, A. Bento, M. Baesso, M. Rollemberg, and M. Franko, “Observation of Laser Induced Photochemical Reaction of $\text{Cr}(\text{VI})$ Species in Water During Thermal Lens Measurements,” *Chemical Physics Letters*, vol. 396, no. 4, pp. 221–225, 2004.
- [4] P. R. B. Pedreira, *Desenvolvimento de Protótipo de Lente Térmica Resolvida no Tempo para Estudos de Líquidos em Condições Transitórias em Tempo Real*. Tese de Doutorado em Física, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá - PR, Brasil, 2005.
- [5] P. R. B. Pedreira, L. R. Hirsch, J. R. D. Pereira, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, M. C. Rollemberg, M. Franko, and J. Shen, “Real-time Quantitative Investigation of Photochemical Reaction Using Thermal Lens Measurements: Theory and Experiment,” *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 4, p. 044906, 2006.
- [6] L. C. Malacarne, N. G. C. Astrath, A. N. Medina, L. S. Herculano, M. L. Baesso, P. R. B. Pedreira, J. Shen, Q. Wen, K. H. Michaelian, and C. Fairbridge, “Soret Effect and Photochemical Reaction in Liquids with Laser-Induced Local Heating,” *Opt. Express*, vol. 19, pp. 4047–4058, Feb 2011.
- [7] L. Malacarne, N. Astrath, and L. Herculano, “Laser-Induced Wavefront Distortion in Optical Materials: A General Model,” *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics*, vol. 29, pp. 3355–3359, 12 2012.
- [8] L. C. Malacarne, E. L. Savi, M. L. Baesso, E. K. Lenzi, and N. G. C. Astrath, “Role of Photophysics Processes in Thermal Lens Spectroscopy of Fluids: A Theoretical Study,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 118, no. 31, pp. 5983–5988, 2014. PMID: 25017719.
- [9] L. G. Arnaut, M. M. Pereira, J. M. Dąbrowski, E. F. F. Silva, F. A. Schaberle, A. R. Abreu, L. B. Rocha, M. M. Barsan, K. Urbańska, G. Stochel, and C. M. A. Brett, “Photodynamic Therapy Efficacy Enhanced by Dynamics: The Role of Charge Transfer and Photostability in the Selection of Photosensitizers,” *Chemistry – A European Journal*, vol. 20, no. 18, pp. 5346–5357, 2014.
- [10] H. S. Jung, P. Verwilt, A. Sharma, J. Shin, J. L. Sessler, and J. S. Kim, “Organic Molecule-Based Photothermal Agents: an Expanding Photothermal Therapy Universe,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, pp. 2280–2297, 2018.

- [11] J. H. Correia, J. A. Rodrigues, S. Pimenta, T. Dong, and Z. Yang, “Photodynamic Therapy Review: Principles, Photosensitizers, Applications, and Future Directions,” *Pharmaceutics*, vol. 13, no. 9, p. 1332, 2021.
- [12] A. E. da Hora Machado, “Terapia Fotodinâmica: Princípios, Potencial de Aplicação e Perspectivas,” *Química Nova*, vol. 23, p. 2, April 2000.
- [13] L. Li, J. Wang, S. Xu, C. Li, and B. Dong, “Recent Progress in Fluorescent Probes for Metal Ion Detection,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 10, p. 875241, April 2022.
- [14] O. Wallquist, R. Lenz, and R. EB Faulkner, “High Performance Pigments,” *Wiley-VCH, Weinheim*, 2009.
- [15] M. Grzybowski and D. T. Gryko, “Diketopyrrolopyrroles: Synthesis, Reactivity, and Optical Properties,” *Advanced Optical Materials*, vol. 3, no. 3, pp. 280–320, 2015.
- [16] V. A. S. Almodôvar and A. C. Tomé, “A Convenient Synthesis of Diketopyrrolopyrrole Dyes,” *Molecules*, vol. 26, no. 16, 2021.
- [17] Y. Wang, X. Huang, Y. Tang, J. Zou, P. Wang, Y. Zhang, W. Si, W. Huang, and X. Dong, “A Light-Induced Nitric Oxide Controllable Release Nano-Platform Based on Diketopyrrolopyrrole Derivatives for pH-Responsive Photodynamic/Photothermal Synergistic Cancer Therapy,” *Chem. Sci.*, vol. 9, pp. 8103–8109, 2018.
- [18] X. Jiang, L. Wang, H. Tang, D. Cao, and W. Chen, “Diketopyrrolopyrrole: An Emerging Phototherapy Agent in Fighting Cancer,” *Dyes and Pigments*, vol. 181, p. 108599, 2020.
- [19] M. Kaur and D. H. Choi, “Diketopyrrolopyrrole: Brilliant Red Pigment Dye-Based Fluorescent Probes and Their Applications,” *Chemical Society Reviews.*, vol. 44, pp. 58–77, 2015.
- [20] Y. Cai, P. Liang, Q. Tang, X. Yang, W. Si, W. Huang, Q. Zhang, and X. Dong, “Diketopyrrolopyrrole–Triphenylamine Organic Nanoparticles as Multifunctional Reagents for Photoacoustic Imaging-Guided Photodynamic/Photothermal Synergistic Tumor Therapy,” *ACS Nano*, vol. 11, no. 1, pp. 1054–1063, 2017. PMID: 28033465.
- [21] W. Li, L. Wang, H. Tang, and D. Cao, “Diketopyrrolopyrrole-Based Fluorescent Probes for Detection and Bioimaging: Current Progresses and Perspectives,” *Dyes and Pigments*, vol. 162, pp. 934–950, 2019.
- [22] M. A. Auwalu and S. Cheng, “Diketopyrrolopyrrole Fluorescent Probes, Photophysical and Biological Applications,” *Chemosensors*, vol. 9, no. 3, 2021.
- [23] T. O. Pereira, M. Warzecha, L. H. C. Andrade, J. R. Silva, M. L. Baesso, C. J. McHugh, J. Calvo-Castro, and S. M. Lima, “True Absolute Determination of Photoluminescence Quantum Yields by Coupling Multiwavelength Thermal Lens and Photoluminescence Spectroscopy,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 22, pp. 25156–25164, 2020.
- [24] A. B. Arons and M. B. Peppard, “Einstein’s Proposal of the Photon Concept—a Translation of the Annalen der Physik Paper of 1905,” *American Journal of Physics*, vol. 33, no. 5, pp. 367–374, 1965.

- [25] J. dos Santos, V. Zanuto, A. Soares, E. Savi, L. Nunes, M. Baesso, and T. Catunda, “Evaluating the Link Between Blue-Green Luminescence and Cross-Relaxation Processes in Tb^{3+} -Doped Glasses,” *Journal of Luminescence*, vol. 240, p. 118430, 2021.
- [26] A. C. P. Rocha, L. H. C. Andrade, S. M. Lima, A. M. Farias, A. C. Bento, M. L. Baesso, Y. Guyot, and G. Boulon, “Tunable Color Temperature of $Ce^{3+}/Eu^{2+,3+}$ Co-Doped Low Silica Aluminosilicate Glasses for White Lighting,” *Opt. Express*, vol. 20, pp. 10034–10041, April 2012.
- [27] A. C. Tam, “Applications of Photoacoustic Sensing Techniques,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 58, pp. 381–431, Apr 1986.
- [28] F. Sato, *Desenvolvimento da Técnica de Espelho Térmico*. Tese de Doutorado em Física, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá-PR, Brasil, 2009.
- [29] A. G. Bell, “On the Production and Reproduction of Sound by Light,” *American Journal of Science*, vol. s3-20, no. 118, pp. 305–324, 1880.
- [30] A. C. Bento, N. Cella, S. M. Lima, L. A. O. Nunes, L. H. C. Andrade, J. R. Silva, V. S. Zanuto, N. G. C. Astrath, T. Catunda, A. N. Medina, J. H. Rohling, R. F. Muniz, J. W. Berrar, L. C. Malacarne, W. R. Weinand, F. Sato, M. P. Belancon, G. J. Schiavon, J. Shen, L. C. M. Miranda, H. Vargas, and M. L. Baesso, “Photoacoustic and Photothermal and the Photovoltaic Efficiency of Solar Cells: A Tutorial,” *Journal of Applied Physics*, vol. 131, no. 14, p. 141101, 2022.
- [31] Mary Bellis, “Alexander Graham Bell’s Photophone was an Invention Ahead of its Time.” <https://www.thoughtco.com/alexander-graham-bells-photophone-1992318>, 2020. Consulta efetuada em: 08/05/2022.
- [32] Wikimedia Commons, “Alexander Graham Bell Portrait.” https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Alexander_Graham_Bell.jpg, Entre 1914 e 1919. Consulta efetuada em: 08/05/2022.
- [33] A. Rosencwaig and A. Gersho, “Theory of the Photoacoustic Effect With Solids,” *Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 1, pp. 64–69, 1976.
- [34] E. L. Savi, R. F. Muniz, A. A. J. Silva, G. J. Schiavon, J. W. Berrar, F. R. Estrada, P. Schio, J. C. Cezar, J. H. Rohling, V. S. Zanuto, A. C. Bento, A. N. Medina, L. A. O. Nunes, and M. L. Baesso, “Thin-Film of $Nd^{3+}-Yb^{3+}$ Co-Doped Low Silica Calcium Aluminosilicate Glass Grown by a Laser Deposition Technique,” *Journal of Applied Physics*, vol. 131, no. 5, p. 055304, 2022.
- [35] A. C. Boccara, D. Fournier, and J. Badoz, “Thermo-Optical Spectroscopy: Detection by the “Mirage Effect”,” *Applied Physics Letters*, vol. 36, no. 2, pp. 130–132, 1980.
- [36] N. G. C. Astrath, L. C. Malacarne, H. S. Bernabe, M. L. Baesso, and C. Jacinto, “Time-Resolved Mirage Method: A Three-Dimensional Theory and Experiments,” *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 9, p. 093502, 2012.
- [37] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, and J. R. Whinnery, “Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples,” *Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. 1, pp. 3–8, 1965.

- [38] J. Shen, R. D. Lowe, and R. D. Snook, "A Model for CW Laser Induced Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Spectrometry," *Chemical Physics*, vol. 165, no. 2, pp. 385–396, 1992.
- [39] J. Shen, *Theoretical Modelling of Photothermal Lens Spectrometry and Its Experimental Applications*. Phd Thesis on Physics, University of Manchester, Manchester, England, 1993.
- [40] L. S. Herculano, G. V. B. Lukasiewicz, E. Sehn, W. Caetano, D. S. Pellosi, N. Hioka, N. G. C. Astrath, and L. C. Malacarne, "Photodegradation in Micellar Aqueous Solutions of Erythrosin Esters Derivatives," *Applied Spectroscopy*, vol. 69, no. 7, pp. 883–888, 2015. PMID: 26036593.
- [41] V. G. Camargo, V. S. Zanuto, N. G. C. Astrath, W. Caetano, N. Hioka, P. C. S. Pereira, R. S. Gonçalves, G. V. B. Lukasiewicz, L. S. Herculano, and L. C. Malacarne, "From Protohypericin to Hypericin: Photoconversion Analysis Using a Time-Resolved Thermal Lens Technique," *Applied Spectroscopy*, vol. 73, no. 8, pp. 936–944, 2019. PMID: 31149836.
- [42] E. V. Bergmann, O. A. Capeloto, A. T. S. Catanio, G. A. S. Flizikowski, N. M. Kimura, C. F. Freitas, L. S. Herculano, N. G. C. Astrath, and L. C. Malacarne, "Photoactivation of Erythrosine in Simulated Body Fluids," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 259, no. 2, p. 119867, 2021.
- [43] D. G. Farnum, G. Mehta, G. G. Moore, and F. P. Siegal, "Attempted Reformatskii Reaction of Benzonitrile, 1,4-Diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole. a Lactam Analogue of Pentalene," *Tetrahedron Letters*, vol. 15, no. 29, pp. 2549–2552, 1974.
- [44] V. A. da Silva Almodôvar, "Diketopyrrolopyrroles for Dye-Sensitized Solar Cells," Dissertação de Mestrado em Química, Universidade de Évora, Évora, Portugal, 2017.
- [45] R. Lenz and O. Wallquist, "DPP Chemistry - Continuous Innovation," *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, vol. 85, pp. 19–26, 2002.
- [46] Z. Qiao, Y. Xu, S. Lin, J. Peng, and D. Cao, "Synthesis and Characterization of Red-Emitting Diketopyrrolopyrrole-alt-phenylenevinylene Polymers," *Synthetic Metals*, vol. 160, no. 13, pp. 1544–1550, 2010.
- [47] S. Qu and H. Tian, "Diketopyrrolopyrrole (DPP)-Based Materials for Organic Photovoltaics," *Chem. Commun.*, vol. 48, pp. 3039–3051, 2012.
- [48] S. Cousins, N. Blencowe, and J. Blazeby, "What is an Invasive Procedure? a Definition to Inform Study Design, Evidence Synthesis and Research Tracking," *BMJ Open*, vol. 9, p. e028576, 07 2019.
- [49] A. Sudhakar, "History of Cancer, Ancient and Modern Treatment Methods," *Journal of Cancer Science & Therapy*, vol. 01, no. 2, pp. 1–4, 2009.
- [50] E. V. Bergmann, "Fotoativação de Eritrosina B em Fluidos," Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá - PR, Brasil, 2021.

- [51] A. S. P. Gonçalves, “Fotogeração de Espécies Reativas de Oxigênio Induzida por Fullerenos e Derivados: um Estudo por EPR e Captura de Spins,” Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), MG, Brasil, Fev. 2010.
- [52] W. Gilson and D. Kraitchman, “Noninvasive Cardiovascular Imaging Techniques for Basic Science Research: Application to Cellular Therapeutics,” *Revista española de cardiología*, vol. 62, pp. 918–927, 09 2009.
- [53] J. Braga, *Non-Invasive Imaging Techniques*, ch. 31, pp. 514–527. John Wiley & Sons, Ltd, 2015.
- [54] M. P. Wattjes, À. Rovira, D. Miller, T. A. Yousry, M. P. Sormani, N. De Stefano, M. Tintore, C. Auger, C. Tur, M. Filippi, *et al.*, “MAGNIMS Consensus Guidelines on the Use of MRI in Multiple Sclerosis-Establishing Disease Prognosis and Monitoring Patients,” *Nature Reviews Neurology*, vol. 11, no. 10, pp. 597–607, 2015.
- [55] Y. Qu, Y. Wu, Y. Gao, S. Qu, L. Yang, and J. Hua, “Diketopyrrolopyrrole-Based Fluorescent Conjugated Polymer for Application of Sensing Fluoride Ion and Bioimaging,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 197, pp. 13–19, 2014.
- [56] L. V. Wang and S. Hu, “Photoacoustic Tomography: In Vivo Imaging from Organelles to Organs,” *Science*, vol. 335, no. 6075, pp. 1458–1462, 2012.
- [57] A. B. E. Attia, G. Balasundaram, M. Moothanchery, U. Dinish, R. Bi, V. Ntziachristos, and M. Olivo, “A Review of Clinical Photoacoustic Imaging: Current and Future Trends,” *Photoacoustics*, vol. 16, p. 100144, 2019.
- [58] N. Prabhakar and J. M. Rosenholm, “Nanodiamonds for Advanced Optical Bioimaging and Beyond,” *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 39, pp. 220–231, 2019. Special Topic Section: Outstanding Young Researchers in Colloid and Interface Science.
- [59] K. E. Rieckhoff, “Self-Induced Divergence of CW Laser Beams in Liquids— a New Nonlinear Effect in the Propagation of Light,” *Applied Physics Letters*, vol. 9, no. 2, pp. 87–88, 1966.
- [60] C. Hu and J. R. Whinnery, “New Thermo-optical Measurement Method and a Comparison with Other Methods,” *Appl. Opt.*, vol. 12, pp. 72–79, Jan 1973.
- [61] M. E. Long, R. L. Swofford, and A. C. Albrecht, “Thermal Lens Technique: A New Method of Absorption Spectroscopy,” *Science*, vol. 191, no. 4223, pp. 183–185, 1976.
- [62] S. J. Sheldon, L. V. Knight, and J. M. Thorne, “Laser-Induced Thermal Lens Effect: a New Theoretical Model,” *Applied Optics*, vol. 21, pp. 1663–1669, May 1982.
- [63] L. Herculano, *Teoria Unificada para a Variação do Caminho Óptico em Sólidos Isotrópicos: Aplicação na Espectroscopia de Lente Térmica*. Tese de Doutorado em Física, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá-PR, Brasil, 2013.
- [64] E. Butkov, *Mathematical Physics*, ch. 8, pp. 297–299. Addison-Wesley Publishing Company., 1973.
- [65] G. Arfken, H. Weber, and F. Harris, *Mathematical Methods for Physicists*, ch. 1, 3, 9 e 20, pp. 25–27, 53–61, 182–196, 437–444, 963–1046. Academic Press, 7^a ed., 2013.

- [66] V. S. Zanuto, “Efeito de Amostra Finita na Espectroscopia de Espelho Térmico,” Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá - PR, Brasil, 2012.
- [67] L. H. da Silva, “Espectroscopia de Lente Térmica para a Investigação da Reação Fotoquímica do Composto Ferrosotripiridina em Meio Aquoso,” Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá - PR, Brasil, 2011.
- [68] M. Gaft, R. Reisfeld, and G. Panczer, *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, ch. 2, pp. 13–14. Springer, 1^a ed., 2005.
- [69] K.-L. Wong, J.-C. G. Bünzli, and P. A. Tanner, “Quantum Yield and Brightness,” *Journal of Luminescence*, vol. 224, p. 117256, 2020.
- [70] L. S. Herculano, L. C. Malacarne, V. S. Zanuto, G. V. B. Lukasiewicz, O. A. Capeloto, and N. G. C. Astrath, “Investigation of the Photobleaching Process of Eosin Y in Aqueous Solution by Thermal Lens Spectroscopy,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, no. 6, pp. 1932–1937, 2013. PMID: 23374106.
- [71] W. W. Bao, R. Li, Z. C. Dai, J. Tang, X. Shi, J. T. Geng, Z. F. Deng, and J. Hua, “Diketopyrrolopyrrole (DPP)-Based Materials and Its Applications: A Review,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 8, 2020.
- [72] M. Sandrini, “Síntese e Caracterização de Vidros Aluminosilicato de Cálcio Dopados com Európio, com Concentração de Sílica Entre 7 e 30%,” Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá - PR, Brasil, 2012.
- [73] O. A. Capeloto, “Espectroscopia de Espelho Térmico com Excitação Pulsada: Caracterização de Materiais Opacos,” Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá - PR, Brasil, 2014.
- [74] H. Wu, Q. Song, G. Ran, X. Lu, and B. Xu, “Recent Developments in the Detection of Singlet Oxygen with Molecular Spectroscopic Methods,” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 30, no. 1, pp. 133–141, 2011. Characterization, Analysis and Risks of Nanomaterials in Environmental and Food Samples.
- [75] J. Liang, P. Wu, C. Tan, and Y. Jiang, “White Light-Induced Cell Apoptosis by a Conjugated Polyelectrolyte Through Singlet Oxygen Generation,” *RSC Adv.*, vol. 8, pp. 9218–9222, 2018.
- [76] T. Entradas, S. Waldron, and M. Volk, “The Detection Sensitivity of Commonly Used Singlet Oxygen Probes in Aqueous Environments,” *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 204, p. 111787, 2020.
- [77] A. T. S. Catanio, E. V. Bergmann, N. M. Kimura, T. Petrucci, C. F. Freitas, L. S. Herculano, L. C. Malacarne, and N. G. C. Astrath, “Spectroscopic and Photothermal Characterization of Graphene Quantum Dots for Antimicrobial Applications,” *Journal of Applied Physics*, vol. 131, no. 15, p. 155102, 2022.
- [78] B. R. Rabello, A. P. Gerola, D. S. Pellosi, A. L. Tessaro, J. L. Aparício, W. Caetano, and N. Hioka, “Singlet Oxygen Dosimetry Using Uric Acid as a Chemical Probe: Systematic Evaluation,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 238, pp. 53–62, 2012.

- [79] F. Sato, “Estudo da Bebida do Café Utilizando a Espectroscopia de Lente Térmica e a Interferômetria Óptica,” Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá - PR, Brasil, 2005.
- [80] A. R. Lang (Editor), *Dyes and Pigments: New Research*, ch. 1, pp. 1–62. Nova Science Publishers, Inc., 2009.
- [81] L. Song, E. Hennink, I. Young, and H. Tanke, “Photobleaching Kinetics of Fluorescein in Quantitative Fluorescence Microscopy,” *Biophysical Journal*, vol. 68, no. 6, pp. 2588–2600, 1995.
- [82] J. M. Colet, “Aplicação da Espectroscopia de Lente Térmica para o Estudo de Fotoredução do Óxido de Grafeno,” Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá - PR, Brasil, 2017.
- [83] S. E. Bialkowski, *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis*, ch. 7, p. 425. John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [84] I. M. Smallwood (Consultant), *Handbook of Organic Solvent Properties*, ch. 1, 4, 5 e 8, pp. 39–43, 141–145, 171–175, 253–257. Halsted Press., 1996.
- [85] Gaylord Chemical Company, LLC, “Introduction to DMSO Physical Properties.” <https://www.gaylordchemical.com/products/literature/physical-properties/>. Consulta efetuada em: 13/08/2022.
- [86] V. Pilla, D. T. Balogh, R. M. Faria, and T. Catunda, “Thermal-Lens Study of Thermo-Optical and Spectroscopic Properties of Polyaniline,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 74, no. 1, pp. 866–868, 2003.
- [87] MatWeb Material Property Data, “Physical and Thermal Properties of Solvents.” <https://www.matweb.com/services/services.aspx>. Consulta efetuada em: 13/08/2022.
- [88] R. Constantino, *Espectroscopia de Lente Térmica: um Novo Método para a Avaliação da Oxidação e da Eficiência da Reação de Transesterificação Durante a Produção de Biodiesel*. Tese de Doutorado em Física, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá-PR, Brasil, 2009.
- [89] C. F. Brayton, “Dimethyl Sulfoxide (DMSO): a Review,” *The Cornell Veterinarian*, vol. 76, pp. 61–90, January 1986.
- [90] Z.-W. Yu and P. J. Quinn, “Dimethyl Sulphoxide: a Review of its Applications in Cell Biology,” *Bioscience Reports*, vol. 14, pp. 259–281, 01 1994.
- [91] H. Liu, F. Mueller-Plathe, and W. F. van Gunsteren, “A Force Field for Liquid Dimethyl Sulfoxide and Physical Properties of Liquid Dimethyl Sulfoxide Calculated Using Molecular Dynamics Simulation,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, no. 15, pp. 4363–4366, 1995.
- [92] M. Shokouhi, A. Jalili, and M. Hosseini-Jenab, “Thermo Physical Properties of Some Physical and Chemical Solvents at Atmospheric Pressure,” *Iranian Journal of Chemical Engineering(IJChE)*, vol. 10, no. 4, pp. 43–54, 2013.
- [93] E. Hemmer, A. Benayas, F. Légaré, and F. Vetrone, “Exploiting the Biological Windows: Current Perspectives on Fluorescent Bioprobes Emitting Above 1000 nm,” *Nanoscale Horizons*, vol. 1, pp. 168–184, 01 2016.

- [94] M. Clement, G. Daniel, and M. Trelles, “Optimising the Design of a Broad Band Light Source for the Treatment of Skin,” *Journal of Cosmetic and Laser Therapy*, vol. 7, no. 3-4, pp. 177–189, 2005.
- [95] Steve Jacques and Scott Prahl, “Optical Absorption of Hemoglobin.” <https://omlc.org/spectra/hemoglobin/>, 2018. Consulta efetuada em: 22/08/2022.
- [96] National Institute of Standards and Technology (NIST, “Values of Fundamental Physical Constants.” <https://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>. Consulta efetuada em: 31/05/2022.
- [97] E. Fermi, *Thermodynamics*, ch. 2, pp. 19–21. Dover Publications, 1^a ed., 1956.
- [98] L. Debnath and D. Bhatta, *Integral Transforms and Their Applications*, ch. 2, 3, 4 e 7, pp. 9–251, 315–322. Chapman & Hall/CRC, 2^a ed., 2007.
- [99] J. Hecht, “A Short History of Laser Development,” *Appl. Opt.*, vol. 49, pp. F99–F122, Sep 2010.
- [100] J. D. Jackson, *Classical Eletrodynamics*, ch. 1-10, pp. 24–506. John Wiley & Sons, Inc, 3^a ed., 1999.
- [101] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, ch. 1-11, pp. 1–496. Pearson Education, Inc., 4^a ed., 2013.
- [102] F. E. Träger, *Springer Handbook of Lasers and Optics*, ch. 3, pp. 87–154. Springer Science+Business Media, LLC New York, 2007.
- [103] A. R. Hall, “Beyond the Fringe: Diffraction as Seen by Grimaldi, Fabri, Hooke and Newton,” *Notes and Records of the Royal Society of London*, vol. 44, no. 1, pp. 13–23, 1990.
- [104] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, ch. 8, pp. 370–387. Cambridge University Press, 1980.