



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Estudo e Aplicações da Espectroscopia de Lente Térmica

ADRIEL DA SILVA ALMEIDA

Teresina
Fevereiro de 2017

ADRIEL DA SILVA ALMEIDA

***Estudo e Aplicações da Espectroscopia de Lente
Térmica***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Piauí como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto

Coorientador: Prof. Dr. Francisco Eroni Paz dos Santos

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ –UFPI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Teresina

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí

Biblioteca Setorial do Centro de Ciências da Natureza – CCN


A447e	<p data-bbox="496 1323 1445 1467">Almeida, Adriel da Silva. Estudo e Aplicações da Espectroscopia de Lente Térmica / Adriel da Silva Almeida. - Teresina, 2017. 60 f. il. Color</p> <p data-bbox="536 1496 1406 1639">Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de ciências da Natureza, Pós-Graduação em Física, 2017 Orientador: Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto. Coorientador: Francisco Eroni Paz dos Santos</p> <p data-bbox="536 1668 1398 1742">1. Espectroscopia Óptica. 2. Efeito Soret. 3. Propriedades ópticas. I. Título</p> <p data-bbox="1166 1778 1422 1814">CDD 530.372 4</p>
-------	---

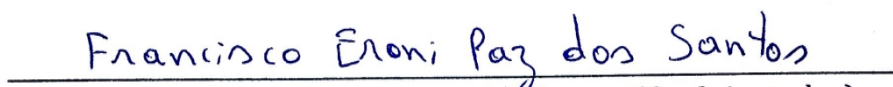
Estudo e Aplicações da Espectroscopia de Lente Térmica

Adriel da Silva Almeida

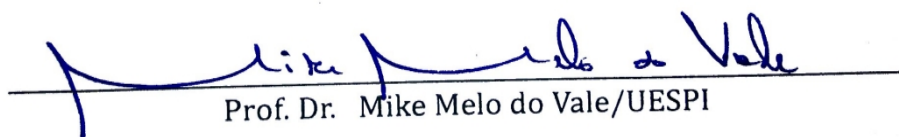
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Natureza - CCN/UFPI.

Comissão Julgadora:


Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto (Orientador)


Prof. Dr. Francisco Eroni Paz dos Santos (Co-Orientador)

Prof. Dr. Heurison de Sousa e Silva/UFPI


Prof. Dr. Mike Melo do Vale/UESPI


Prof. Dr. Rodolpho Carvalho Leite/IFPI

Aprovada em 24/02/2017

Essa Dissertação é dedicada ao "Poder do agora"

Agradecimentos

Aos meus pais, Adão Almeida e Luiza Batista, que trabalharam duro para que eu pudesse estudar. E a toda minha família, e aos meus irmãos: Alicia Almeida, Adriano Almeida e Adalto Almeida.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Francisco Eroni, que tem me orientado desde a graduação com muita paciência, e tem sido como um pai para mim.

A Fernanda, Apoliane e Luziane que estiveram comigo durante parte de minha pós-graduação.

Aos professores Dr. Cleânio Luz, Dr. Bartolomeu Dr.^a Gardênia Dr. Janildo, Dr. Rodolpho Leite (IFPI) pela orientação. Aos professores Dr. José Pimentel, Dr. Hans Garcias, Dr.^a Claudia Adriana, M.^a Mônica Castro, Dr. Renato Germano, Dr. Ildemir Santos e M.e Micaías Andrade, e à todos os professores dos Departamentos de Física, Matemática, Métodos e Técnicas de Ensino, que contribuíram para minha formação. Ao Prof. Dr Heurison por permitir o uso do medidor de Potência.

Agradeço também aos amigos e colegas de laboratório, principalmente ao Claudevan e Samuel pelas discussões, ao Lucas, Jonas, que "se ajudaram" durante esse trabalho.

Aos colega da sala 01: Orlando, Junior Ferreira, Gisllaylson, Guilherme e Isaias. E amigos e colegas: Nilson, Bento, Valber, Ariosvaldo Júnior, Eliogério, Bruno, Livia, Joaquim, Patresio, Adriano Amaranes, Aline, Laerte, Antonio Felipe, Felipe, Dicleison, Layane, Davi, Paloma Vieira, Thainá, Girlene, Tiago, Isaquiel, Núbia, João Victor, Zaylon, Remir, Claudevan, Marleane as "spams" Andressa e Juliane, João, Mariana, Gustavo, Jardelson, Ana Paula e todos os estiveram presente ao longo dessa caminhada.

Agradeço a PRAEC, ao NAU, e ao Pedagoga Dilma e Psicologa Brunna pelo apoio em uma fase difícil e também ao Med. Psq. Samuel.

As agências de fomentos: CAPES, FAPEPI e a Universidade Federal do Piauí.

Resumo

No Presente trabalho usou-se a técnica de espectroscopia de Lente térmica (LT) com dois feixes colimados e configuração descasada, no estudo das propriedades termo-ópticas do sal tetrapotássio-3,4,9,10-perileno tetracarboxilato (PTK), derivado do composto perileno. Os derivados de perileno têm sido alvos de vários estudos que reportam suas propriedades como fotoluminescência, fotocorrente e aplicações como hipersensibilização por células solares e transporte de medicamentos pelo corpo. Neste trabalho as seguintes propriedades do PTK foram determinadas: difusividade térmica, eficiência quântica, calor específico e condutividade térmica em função da concentração do PTK em água. Um comportamento de decaimento exponencial foi observado para a difusividade térmica com o aumento da concentração e no mesmo aparato experimental de LT verificou-se também o efeito Soret para as amostras mais concentradas, onde o calor induzido pelo laser de excitação promoveu um gradiente de concentração fortemente ativado devido as grandes rotações e conformações no estado excitado que as moléculas do perileno podem apresentar. Também, determinou-se que a eficiência quântica do PTK apresentou uma diminuição em função da concentração. A espectroscopia LT permitiu determinar os parâmetros termo-ópticos do PTK, bem como, o rendimento quântico de emissão em torno de 70%, que permite considerar o PTK uma substância de grande potencial para aplicação como dispositivo fluorescente. Além, disso observamos a difusão de massa do PTK mesmo em pequenas concentrações e baixas intensidades do laser de excitação, indicando uma alta mobilidade do material.

Palavras-chaves: Espectroscopia de lente térmica, Efeito Soret, Propriedades ópticas, Eficiência quântica, Perileno.

Abstract

In the present work, the thermal lens spectroscopy technique in the dual beam mode-mismatched configuration was used to study the thermo-optical properties of the perylene-3,4,9,10-tetracarboxylate tetrapotassium salt (PTK), a perylene derivative compound. Perylene derivatives have been the targets of several studies that report their properties such as photoluminescence, photoconductor, solar cell hypersensitization and transport of drugs through the body. The PTK properties were determined: thermal diffusivity, quantum efficiency, specific heat and thermal conductivity as a function of concentration. In the measures with LT experimental set-up a behavior of exponential decay was observed for the thermal diffusivity with concentration increasing and the Soret effect was also verified for the more concentrated samples, where laser excitation induce a temperature gradient which lead the formation of a concentration gradient strongly activated due to the great rotations and conformations in the excited state that the molecules of the perylene may present. It also was determined that quantum efficiency of the PTK decrease as concentration increasing function. The thermal lens spectroscopy allowed to determine the thermo-optical parameters of the PTK, as many as the Its emission quantum yield around 70%, which allows PTK to be considered a substance of great potential for application as a fluorescent device. Moreover it observed the mass diffusion of PTK even in small concentrations and low laser excitation power, indicating one high mobility material.

Keywords: Thermal lens spectroscopy, Soret effect, Optical properties, Quantum efficiency, Perylene.

Lista de Figuras

- 1.1 Ilustração da estrutura do PTCDA reagindo com *KOH* para obtenção do PTK. . . . p. 16
- 1.2 Ilustração esquemática (a) do orbital molecular do formaldeído com suas respectivas transições eletrônicas (HOMO: orbital molecular ocupado de mais alta energia; LUMO: orbital molecular desocupado de mais baixa energia. (b) Diagrama de Jablonski, representando os tipos de decaimentos dos níveis excitados em decaimentos radioativos como fluorescência e fosforescência e relaxação não-radioativos p. 17
- 1.3 Feixe laser sob efeito de lente térmica. p. 20
- 1.4 Esquematização do feixe laser com simetria gaussiana, com o perfil da distribuição de intensidade p. 21
- 1.5 Representação esquemática da redução máxima do feixe limitado pela difração. . . . p. 21
- 1.6 Esquema de representação da posição geométrica dos feixes em um arranjo de experimental de LT de modo descasado. p. 22
- 1.7 Simulação da Eq. (1.13), representando os transientes do efeito lente térmica para um $dn/dT < 0$ em (a), característico de um efeito de lente divergente (maiorias dos líquidos) e $dn/dT > 0$ em (b), característico de um efeito de lente convergente (maiorias dos sólidos). p. 25
- 1.8 Transientes de LT em linha solida e LT com adição do efeito Soret em pontos. . . . p. 28
- 2.1 Ilustração da estrutura molecular do PTK. p. 29
- 2.2 Ilustração esquemática da técnica da lâmina. p. 31
- 2.3 Medidas dos parâmetros geométricos. (a) Potência normalizada como função da posição radial do boqueio do feixe laser; a linha solida é o ajuste teórico pela Eq. (2.2), para determinação do raio (ω), que por definição decai a intensidade a $1/e^2$. (b) O quadrado da cintura do feixe laser após passar por uma lente sofre uma refração descrita por uma distribuição parabólica ao longo das posições de propagação, e a linha sólida é o ajuste dado pela Eq. (1.3) que permite determinar a posição da cintura mínima e seu respectivo raio ω_0 e comprimento Rayleigh Z_c p. 32

2.4	Representação esquemática e fotografia do experimento de lente térmica. A linha vermelha ilustra o percurso do feixe de prova desde a saída do laser e passando pela amostra até uma íris, a qual deixa passar apenas a região central para medida de variação de intensidade, devido o efeito de difração induzida pela lente térmica. A linha verde destaca o percurso do feixe de excitação passando pelo prisma, onde selecionamos o comprimento de onda 532 nm para bombeio, e seguido modulado pelo obturador (determinando o tempo que a amostra fica exposta a radiação), em seguida passa pela espécime absorvedora, o que não foi absorvido é barrado pelo um filtro espectral o qual deixa passar apenas o laser de prova.	p. 33
2.5	Gráfico da intensidade em função do tempo do feixe laser de excitação após ter passado pelo obturador.	p. 34
2.6	Ilustração da absorção da luz por um material.	p. 35
3.1	Transiente do sinal de lente térmica para CCl_4 e ácido oleico, os pontos na figura representa os dados experimentais. A linha solida vermelha representa o ajuste teórico obtido usando a Eq. (1.13)	p. 38
3.2	Transiente do sinal de lente térmica para DMSO e metanol	p. 39
3.3	Espectro de absorção das soluções de PTK na região espectral de incidência do laser de bombeio e prova. As setas indica os comprimentos de onda utilizados no experimento de lente térmica.	p. 40
3.4	A variação do índice de refração com a temperatura para a água e as concentrações: 5×10^{-6} , $3,37 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ Mol/L}$. (a) Espectros do deslocamento das franjas de interferência, (b) número de franjas como funções da temperatura. (c) O dn/dT das soluções permaneceram constante com boa concordância da concentração zero (água).	p. 41
3.5	O calor específico da solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, subtraindo o calor específico da água $C_{p(\text{agua})} = 4,184 \text{ (J/gK)}$, e usando as devidas proporções das massas, o $C_{p(\text{PTK})} = 0,6223 \text{ J/gK}$, para a temperatura de 23°C	p. 42
3.6	Transientes de lente térmica em diferentes potências para as concentrações (a) $5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, (b) $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, em que a linha solida vermelha (Ajuste teórico LT) é o ajuste teórico pela Eq. (1.13).	p. 43

3.7	Transientes de LT para na concentração $1x10^{-4} \text{ mol/L}$ em (a) e (b) as linhas vermelhas são os ajustes teóricos pela Eq. (1.13) e em os verdes pela Eq (1.23) que considera o efeito Soret na variação fase do feixe de prova (LTD \rightarrow o ajuste com adição do efeito de difusão de massa)	p. 43
3.8	Transiente de LT para as concentrações (a) $3,37x10^{-4}$, (b) $6,41x10^{-4}$ e (c) $1x10^{-3} \text{ Mol/L}$ ajustado com o modelo corrigidos com a adição da fase proveniente do efeito Soret.Em (c) o tempo de excitação foi ajustado para um tempo 1,2 s para um melhor ajuste teorico, visto que usou-se uma cubeta de 2 mm devido esta ser a amostra mais concentrada.	p. 44
3.9	A difusividade térmica relativa do PTK como função da concentração. A linha sólida vermelha representa o ajuste pela função de correlação por um decaimento exponencial com constante de decaimento $\tau = 0,3516x10^{-3} \text{ Mol/L}$	p. 45
3.10	A dependência de fase induzida pela lente térmica como função da potência absorvida. O ajuste linear ($f(x)=a.x$) permite a determinação da fração de energia convertida em calor para cada concentração: $\phi_1 = 0,272$, $\phi_2 = 0,303$, $\phi_3 = 0,354$, $\phi_4 = 0,666$, $\phi_5 = 0,891$ e $\phi_6 = 0,993$ para as concentrações $5x10^{-6}$, $5x10^{-5}$, $1x10^{-4}$, $3,37x10^{-4}$, $6,41x10^{-4}$ e $1x10^{-3} \text{ mol/L}$, respectivamente.	p. 46
3.11	(a) O comportamento do coeficiente de difusão de massa para as diferentes potências aplicadas nas amostras. (b) O comportamento da difusão de massa com o aumento da concentração de PTK, em que a linha solida representa um ajuste linear, com uma correlação de $R^2 = 0,994$	p. 46
3.12	Espectro de fluorescência ($\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$). (a) para diferentes concentrações de PTK.(b) Intensidade máxima da banda de emissão centrada em $\lambda_{em} = 592 \text{ nm}$ em função da concentração, onde a linha solida é um ajuste exponencial associado ao grau de saturação da fluorescência com o incremento de PTK à solução.	p. 48
3.13	Eficiência quântica de fluorescência para as concentrações de PTK em solução aquosa. O ajuste representado pela linha vermelha descreve um decaimento exponencial com a concentração.	p. 49
3.14	Espectro de absorção(—) e fluorescência (---) para para o composto de Tetra-brometo-alquila Perileno-tetracarboxilico em solução de cloroforme (10^{-5} mol/L), na fase colunar (- · - · -) e no estado solido (- - - -)	p. 50
A.1	O aparato experimental na determinação do dn/dT , com ilustração do padrão das franjas de interferência no fotodiodo	p. 52

A.2 A dependência do deslocamento das franjas de interferências com a temperatura (a) cubeta de quartzo (2mm) e (b) água. p. 53

Lista de Tabelas

- 2.1 Concentração do composto *PTK*. p. 30
- 2.2 Valores dos parâmetros geométricos do arranjo experimental de LT. Onde z e z_2 são posições relativas da lente á amostra, e desta ao fotodetector respectivamente. $\omega(z)$ é o raio do feixe prova na posição da amostra, determinado pela Eq. (1.3).. p. 32
- 3.1 Valores da difusividade térmica determinada pelo método de LT, e os valores reportados na literatura p. 39
- 3.2 Coeficientes de Absorção com $\lambda_{ex} = 532nm$, para diferentes concentração. p. 40
- 3.3 Calor específico, densidade, difusividade térmica e condutividade térmica para as concentrações de PTK em solução aquosa. p. 44

Sumário

Introdução	p. 12
1 Fundamentos	p. 15
1.1 Sal de Perileno	p. 15
1.2 Interação Luz Matéria	p. 16
1.3 Histórico da Espectroscopia de Lente Térmica	p. 18
1.4 Formação do Efeito de Lente Térmica	p. 19
1.4.1 Características de um feixe gaussiano	p. 20
1.4.2 Modelo Teórico da Lente Térmica	p. 22
1.5 Efeito de Difusão de Massa (<i>Efeito Soret</i>)	p. 26
2 Descrição Experimental	p. 29
2.1 Preparação das Amostras	p. 29
2.2 Determinação dos Parâmetros ópticos	p. 30
2.3 Descrição do Experimento de LT	p. 33
2.4 Espectroscopia de Absorção UV-VIS	p. 35
2.5 Fluorimetria	p. 36
2.6 Coeficiente Térmico do Índice de Refração	p. 36
2.7 Calor Específico	p. 36
3 Resultados	p. 38
3.1 Calibração da Técnica de LT	p. 38
3.2 Sal de Tetrapotássio-3,4,9,10-Perileno Tetracarboxilato (PTK)	p. 39

3.2.1	Espectro de Absorção	p. 39
3.2.2	Gradiente de Temperatura do Índice de Refração e Calor Específico .	p. 40
3.2.3	Determinação das Propriedade Termo-óptica com LT	p. 42
3.2.4	Rendimento Quântico de Emissão	p. 47
4	Conclusão	p. 51
	Anexo A – Coeficiente de Variação do Índice de Refração com a Temperatura	p. 52
	Referências Bibliográficas	p. 54

Introdução

O efeito de aquecimento da radiação eletromagnética é um fenômeno natural bastante conhecido ao longo da história humana, embora por muito tempo pouco compreendido qual processo ocorria na estrutura do material que era aquecido ao ser exposto à luz solar. Observações dos efeitos térmicos da radiação têm proporcionado um importante papel na descoberta e compreensão de muitos fenômenos naturais. Mesmo em processo capaz de produzir alta intensidade luminosa como lasers nota-se a presença de aquecimento, sendo necessário o uso de métodos de resfriamento. Até mesmo nos lasers de estado sólido, como os de diodos têm uma dependência dos efeitos térmicos para operar com maior eficiência [1].

Em estudos dos efeitos induzido pelo calor no perfil de um laser, que Gordon e colaboradores [2] desenvolveram a espectroscopia de lente térmica (LT), uma das técnicas fototérmicas mais utilizadas nas caracterizações de materiais. Essa técnica assim como a espectrometria fotoacústica, deflexão fototérmica do feixe, radiometria termo-óptica e espectroscopia de espelho térmico, são fundamentadas pelas leis que regem a absorção de radiação óptica numa amostra e a subsequente relaxação não radiativa, que resulta em uma quantidade de calor mensurável, influenciando diretamente nas propriedades ópticas dos materiais fornecendo assim detalhes estruturais das amostras e/ou seus principais constituintes [3].

Inicialmente, os experimentos de LT, utilizavam-se de único feixe laser na configuração experimental, tanto para excitar quanto para perceber o efeito [2]. Atualmente usa-se uma configuração mais sensível de dois feixes laser, em que um excita e o outro percebe o efeito gerado [4]. Vários parâmetros comandam o efeito de LT como: difusividade térmica, difusão de massa, coeficiente de absorção, coeficiente térmico do índice de refração e eficiência quântica de emissão [3].

A eficiência quântica de emissão é uma das grandezas fotofísicas que são passíveis de determinação experimental direta. Essa grandeza relaciona a medida da taxa de transições não-radioativas que competem com as radioativas. Essa grandeza é de fundamental importância para a área de fotônica, devido a dependência dos coeficientes de processos consequente das transições eletrônicas, para compreensão dos estados excitados e para aplicações em confecção de lasers com maior eficiência e um baixo custo energético. Por exemplo, lasers de diodos

que conseguem atingir altas potências com uma carga elétrica mais baixa do que alguns lasers convencionais de gás. O rendimento quântico correlaciona também os tempos de vida de absorção e de luminescência, se mostrando sensível para estudos de processos não radioativos [9] e também para uma avaliação da pureza dos materiais [10].

Estudos da fluorescência dos materiais têm sido utilizados como uma ferramenta por pesquisadores para desenvolvimento de novas tecnologia. A Técnica de LT permite a determinação do rendimento de emissão de forma indireta sendo um técnica altamente sensível em determinar a fração de energia convertida em calor. Vários tipos de estudos que envolvem as grandezas fotofísicas analisadas por LT são reportados na literatura, por exemplos estudos de corante rodamina [11] e incluindo efeitos de dopagem de moléculas com nanomateriais [5]. Em que a técnica de LT se mostra uma ferramenta analítica potencialmente eficaz na determinação das propriedades térmicas e ópticas de diversos materiais.

A LT é uma técnica simples de caráter remoto que não requer contato com a amostra, além de ser não destrutiva. Através dela pode-se estudar materiais transparentes, incluindo líquidos, soluções, nanomateriais, vidros, cristais e polímeros [3, 5]. Contudo, sua combinação com outras técnicas tem contribuído bastante nos estudos de diversos materiais incluindo pigmentos e compostos orgânicos.

Os compostos orgânicos podem ser usados em uma variedade de aplicações incluindo baterias, sensores, dispositivos eletrocromáticos, capacitores, células fotoeletroquímicas, diodos emissores de luz entre outras. Dentre os diversos compostos orgânicos, o perileno em particular é uma substância que possui estrutura com heterociclos compostos por várias ligações π conjugadas, o que confere característica de luminescência. Existem vários trabalhos que discutem os processos físicos e a aplicabilidade do perileno e seus derivados, como: deposição de perileno e naftaleno em substrato ITO [6], a hipersensibilização de células solares [7] e a interação entre o tetrapotássio tetracarboxílico de perileno e albuminas no transporte de medicamentos [8].

O presente trabalho tem como objetivo montar um arranjo experimental da espectroscopia de lente térmica, calibrar o experimento, e estudar as propriedades térmicas e ópticas da substância sal de tetrapotássio-3,4,9,10-perileno tetracarboxilato pela LT, juntamente com medidas complementares como espectroscopia no UV-Vis, espectroscopia de fluorescência e medidas do calor específico com intuito de inferir a D difusividade térmica, κ condutividade térmica, C_p calor específico, η eficiência quântica de emissão.

O trabalho resume-se na seguinte estrutura, no primeiro capítulos, faz-se a descrição do material estudado e as teorias de formação da lente térmica; no segundo a metodologia de preparação das amostras, uma descrição do arranjo experimental e das técnicas complemen-

tares; no terceiro são apresentados e discutidos os resultados obtidos e, por fim, no Capítulo quatro, fazem-se as considerações finais da pesquisa.

1 Fundamentos

Neste capítulo descreve-se a amostra do estudo, bem como as técnicas utilizadas na caracterização experimental das mesmas. Além disso, discutimos alguns modelos teóricos necessários na compreensão dos resultados obtidos na espectroscopia de Lente Térmica.

1.1 Sal de Perileno

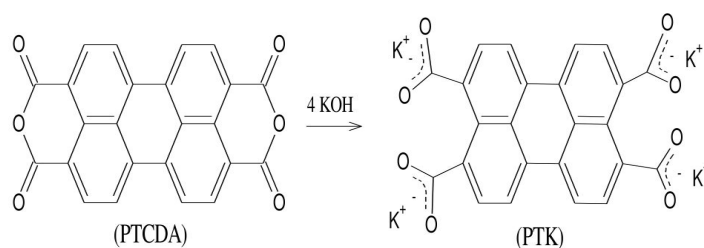
O perileno que foi descoberto em 1913, por Kardos. Inicialmente eram usados como pigmentos e somente por volta de 1959, descobriu-se seu elevado potencial fluorescente [12].

Em amostra composta de perileno é possível obter o controle da fotoluminescência com emissão no verde, amarelo, laranja e vermelha, através da auto-organização molecular e o controle do ajuste da emissão óptica dá-se a partir de um empilhamento molecular e a dinâmica das ligações $\pi - \pi$ acessíveis em soluções [9].

Um fato central para as aplicações de corantes de perileno é sua alta estabilidade à luz que excede a de outros corantes fluorescentes em solução, essa estabilidade é proporcionada à formação de sua estrutura por anéis heterocíclicos. Além da fotoestabilidade, esses corantes também são muito estáveis termicamente podendo ser submetido a altas temperaturas, bem como a radiações ionizantes e a reagentes agressivos (ácidos e bases fortes) [12].

O perileno por ser bastante estável e comumente mantêm seus heterociclos nas sínteses de seus derivados ocorrendo modificações apenas nas suas extremidades. Na obtenção do sal de perileno como mostra a Fig. 1.1, o composto Dianidrido-3,4,9,10-Tetracarboxílico do Perileno PTCDA reage com o hidróxido de potássio formando o composto Sal de Tetrapotássio-3,4,9,10-Tetracarboxílico Perileno ($C_{24}H_8K_4O_8$), com massa molecular 580,713 g/mol, tornando o solúvel em água.

Os derivados de perileno por apresentarem sistemas de elétrons π são bons receptores de elétrons. Atualmente, diversos trabalhos científicos vem sendo realizados com o foco em eletroquímica e aplicações em células fotovoltaicas. Contudo o sal de tetrapotássio-3,4,9,10-

Figura 1.1: Ilustração da estrutura do PTCDA reagindo com KOH para obtenção do PTK.

Fonte Referência [18]

tetracarboxílico perileno, tem poucos estudos reportados na literatura, ficando um pouco restrito aos estudos de sua fluorescências e interação com albuminas, para compreensão do transporte de medicamentos pelo corpo humano [8]. Outro vertente é o estudo de sua interação com nanocristais de CdSe visando aplicações em células solares [7].

1.2 Interação Luz Matéria

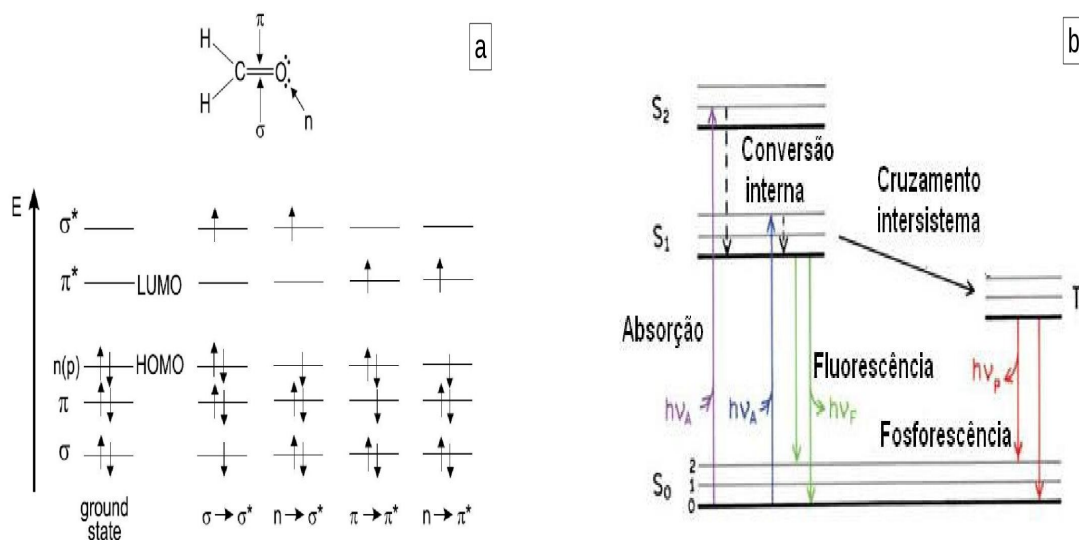
A interação da luz com a matéria pode acontecer de varias formas, tais como absorção, reflexão, espalhamento, refração e outras. Uma molécula absorve radiação desde que nela exista níveis de energia correspondente a um fóton de luz ($E = h\nu$). A observação da ocorrência de absorção na interação da radiação, parte da radiação incidente é transferida para excitar átomos ou moléculas de estados de menor energia para estados mais energéticos. Contudo, quando um fóton encontra uma molécula ele pode ser espalhado (sua direção de propagação muda) a probabilidade relativa da ocorrência de cada processo é uma propriedade particular da molécula.

Os estados energéticos molecular são divididos em níveis de energias determinados pelas possíveis distribuições espaciais dos elétrons e são chamados níveis eletrônicos; esses são subdivididos em vibracionais, que representam os vários modos normais de vibração da molécula. Também existem subdivisões menores chamadas de níveis rotacionais.

Uma transição eletrônica consiste em promover um elétron de um orbital de uma molécula no estado fundamental para um orbital desocupado acima por absorção de um fóton. A Fig. 1.2a ilustra transições eletrônicas de orbitais mais externos que correspondem à espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível. O orbital molecular σ é formado por dois orbitais atômicos s ou por um orbital atômico p e um orbital atômico s . O orbital molecular π se forma

por dois orbitais atômicos **p**. Orbital molecular **n** consiste em elétrons não ligantes localizados em heteroátomos tais como oxigênio ou nitrogênio [17].

Figura 1.2: Ilustração esquemática (a) do orbital molecular do formaldeído com suas respectivas transições eletrônicas (HOMO: orbital molecular ocupado de mais alta energia; LUMO: orbital molecular desocupado de mais baixa energia). (b) Diagrama de Jablonski, representando os tipos de decaimentos dos níveis excitados em decaimentos radioativos como fluorescência e fosforescência e relaxação não-radioativos



Fonte: Teste de doutorado Elmer Guevara, PUC-Rio-Certificação digital N°0521270/CA

Na espectroscopia de absorção e fluorescência de uma molécula, são importantes os seguintes orbitais: o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) e o orbital molecular desocupado mais baixa energia (LUMO). Por exemplo, no formaldeído, o HOMO é um orbital **n** e o LUMO é um orbital π^* . As transições ($\pi - \pi^*$) podem ser observadas em todos os compostos insaturados, em geral aparecendo na faixa do espectro com $\lambda > 220$ nm até o infravermelho. Se não forem proibidas por regras de seleção de spin ou simetria, as transições ($\pi - \pi^*$) têm altos coeficientes de absorção A_e . As transições ($n - \pi$) têm coeficientes de absorção pequenos frequentemente e aparecem como “ombro” na faixa de 190 a 280 nm [17].

Quando uma molécula está em um estado excitado, ela libera o excesso de energia por luminescência, que envolve a fluorescência, fosforescência e por processo não-radioativo (convertendo em calor, o qual permitiu a existência do efeito de lente térmica que será abordado a parti da secção 1.3). Os processos que envolvem a perda de energia do estado excitado estão ilustrado na Fig. 1.2b (Diagrama de Jablonski). Ao absorver um fóton a molécula vai para níveis vibracionais mais altos de um determinado nível eletrônico excitado S₂, o excesso de

energia é rapidamente dissipado, levando o fluoróforo para um estado vibracional fundamental do singlete excitado, S_1 ocorrendo o processo de fluorescência e o fluoróforo volta ao estado fundamental (transições com tempo de vida de 10^{-9} s), ou o de fosforescência com ocorrência de transições inter-sistemas e o a molécula relaxa para o estado fundamental a parti de um tri-pleto (transições com tempo de vida da ordem de segundos a minutos). Devido das conversão interna (uma relaxação rápida da ordem de 10^{-12} s), que o espectro de emissão é independente do comprimento de onda de excitação. A banda de emissão será aproximadamente uma imagem especular da absorção, cujo máximo está centrado em comprimento de onda maior que o da banda de absorção, fenômeno conhecido como deslocamento de Stokes [16].

O espectro de emissão representa as intensidades da fluorescência em função do comprimento de onda, sendo obtido fixando-se o comprimento de onda de excitação. Do ponto de vista microscópico, representa a transição do nível vibracional mais baixo do primeiro estado excitado S_1 para o fundamental S_0 . A razão entre o número de fótons emitidos pelo total de fótons absorvidos é definido como **rendimento quântico de emissão** η . O qual dá a ideia da contribuição da fluorescência para reações do estado excitado, enquanto o espectro de absorção fornece informações principalmente sobre reações do estado fundamental. Então, η será uma função da razão das competições entre os processos envolvidos Eq. (1.1).

$$\eta = \frac{k_f}{k_f + k_i + k_x}, \quad (1.1)$$

onde k_f , k_i e k_x , são os coeficientes para fluorescência de emissão, de cruzamento inter-sistemas e de transições não-radioativas respectivamente. Observando a Fig. 1.2, se apenas transições do nível ($S_0 \rightarrow S_{1(0)}$), são consideradas, a probabilidade de absorção e emissão são idênticas e $\eta = 100\%$. No entanto, em sistemas reais, a fluorescência é reduzidas por efeito de supressão. Todavia, pode ser compreendida como supressão estática: reações no estado excitado, rearranjo molecular, formação de complexos; e supressão dinâmica: consiste na desativação da fluorescência do estado excitado por colisão do fluoróforo com o agente supressor durante o tempo de vida do estado excitado [9, 16].

1.3 Histórico da Espectroscopia de Lente Térmica

O efeito de lente térmica (LT) foi descoberto em 1960, por um grupo de cientistas da Bell telefone (USA). Gordon e os brasileiros Sérgio Porto e Rogerio Cerqueira Leite, no estudo do espectro Raman, introduziram substâncias orgânicas dentro da cavidade ressonante de um laser He-Ne, observaram variações na intensidade e mudanças no diâmetro do laser em função do

tempo. Os autores relacionaram o efeito com a formação de uma lente induzida pelo perfil do índice de refração do líquido dependente da temperatura, denominado lente térmica. A evolução temporal da referida lente térmica é da ordem de milissegundo, sendo o tempo necessário para que o equilíbrio térmico fosse alcançado [2].

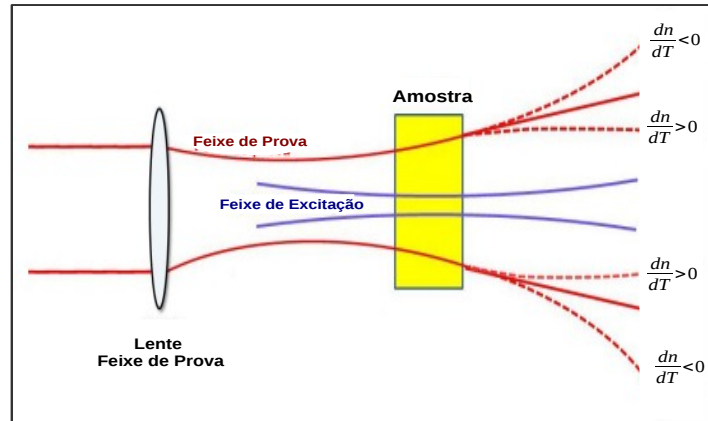
Na procura por obter medidas mais práticas e precisas, surgiram varias configurações para técnica de LT desde sua descoberta. Em 1973 os pesquisadores Hu e Whinnery [23] demonstraram o efeito de LT extra cavidade, com a amostra posicionada fora da cavidade do laser. Em 1976, Long e colaboradores [25] desenvolveram a primeira configuração com dois feixes laser denominada de modo casado em que um laser induz o efeito e o outro percebe. Em 1982, Sheldon e colaboradores [24], desenvolveram um modelo que considera as aberrações esféricas no experimento de LT, tratando a propagação do feixe laser pela teoria de difração de Fresnel com feixe único. Em 1983, o modo descasado foi apresentado por Higashi e colaboradores [14], no qual os feixes são alinhados de forma que tenham diâmetros diferentes na posição da amostra, se mostrando mais sensível para estudos de sistemas com muito baixa absorção óptica. Em 1992, J. Shen e colaboradores [4] desenvolveram o modelo teórico para essa configuração descasada considerando aberrações, permitindo que a técnica pudesse ser utilizada para estudos quantitativos de materiais transparentes e este arranjo é o empregado neste trabalho.

1.4 Formação do Efeito de Lente Térmica

Em princípio a lente térmica é a variação do índice de refração da amostra com a temperatura proveniente da absorção do feixe laser com perfil gaussiano. Um feixe laser com esse perfil possui distribuição de intensidade máxima no centro e distribuída radialmente (que será discutido na subsecção 1.4.1, cujo perfil está ilustrado na Fig. 1.4). O feixe ao passar pela amostra parte da energia absorvida é convertida em calor provocando uma mudança radial no índice de refração da amostra. Esta mudança depende da absorção óptica (A_e), o coeficiente de temperatura de polarizabilidade eletrônica (ϕ) e do coeficiente de expansão térmica (β) dos materiais analisados [28].

O efeito de lente térmica pode ser observado em sólidos, líquidos e em gases (mesmo extremamente transparente). Quando a taxa de variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT) é menor que zero, a lente formada é divergente (comportamentos da maioria dos líquidos). Quando este gradiente de temperatura é maior que zero o efeito é de uma lente convergente (comportamento geralmente dos sólidos), ver Figura 1.3.

Figura 1.3: Feixe laser sob efeito de lente térmica.



1.4.1 Características de um feixe gaussiano

O laser é uma fonte de radiação normalmente usada em experimentos de espectroscopia fototérmica, pelo fato de ser fonte de luz coerente e de alta energia. Os lasers que operam no modo fundamental (modo TEM₀₀) são comumente usados devido as simples operações matemáticas envolvidas facilitando o entendimento do experimento.

O campo elétrico de um feixe laser é dado pela seguinte expressão [33]:

$$E(r, z) = \frac{2P_0}{\pi\omega^2(z)} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right), \quad (1.2)$$

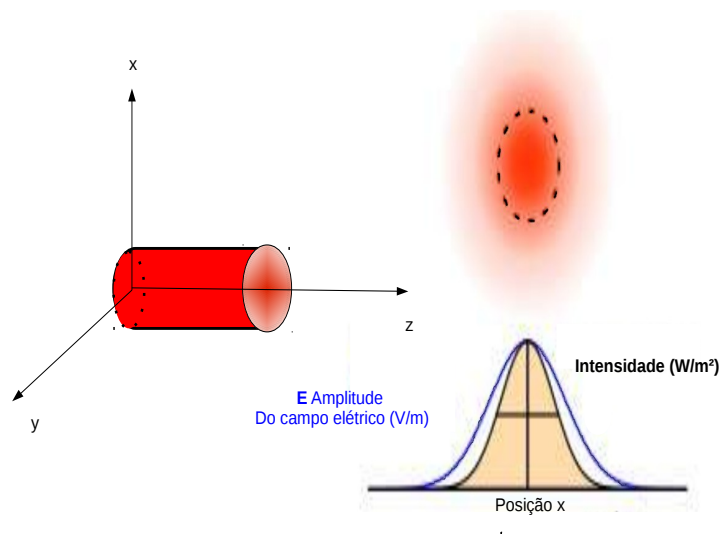
onde P_0 é a potência e $\omega(z)$ é o raio do feixe na posição z e $r^2 = x^2 + y^2$ expresso em coordenadas cilíndricas, ilustrado na Fig. 1.4.

O raio (ω) de um feixe laser é definido no plano xy como a distância entre a posição de maior intensidade ($r=0$) à posição onde a intensidade do feixe cai por $1/e^2$. Como a intensidade é a amplitude do campo elétrico ao quadrado, podemos repetir a afirmação anterior substituindo a palavra “intensidade” por “amplitude do campo elétrico”, assim, o raio do feixe é definido como a posição em que o campo é igual a $1/e$.

Lentes podem reduzir o diâmetro de um feixe laser até um valor limitado pela difração. Ao longo da trajetória de um feixe ao passar por uma lente, pode ser expresso pela Eq. (1.3).

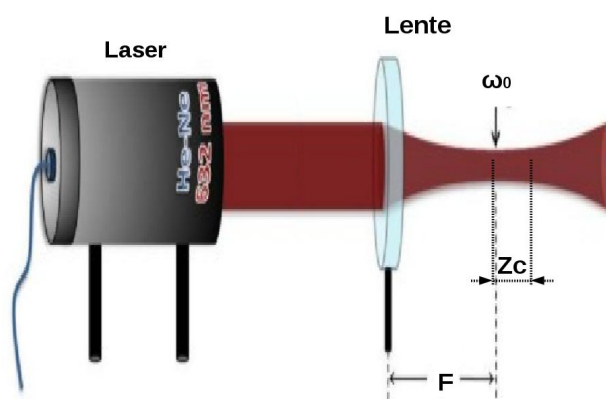
$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left(1 + \left(\frac{z_1}{z_c}\right)^2\right), \quad (1.3)$$

Figura 1.4: Esquematização do feixe laser com simetria gaussiana, com o perfil da distribuição de intensidade



onde o Z_c é o comprimento Rayleigh, também conhecido como distância confocal. Comprimento Rayleigh (onde a curvatura das frentes de onda do feixe laser são mínimas) marca aproximadamente a linha de divisão entre o campo perto de Fresnel (onde as frente de ondas não são consideradas planas) e o distante de Fraunhofer [32, 34]. Z_c é dependente de ω_0 e do comprimento de onda, dado pela Eq. (1.4).

Figura 1.5: Representação esquemática da redução máxima do feixe limitado pela difração.

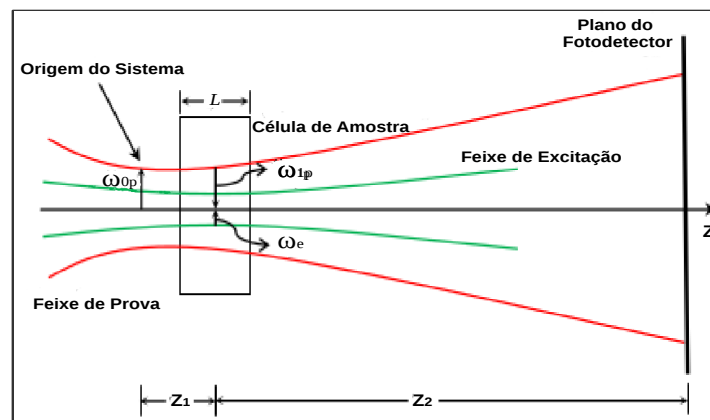


$$Z_c = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda}, \quad (1.4)$$

1.4.2 Modelo Teórico da Lente Térmica

O modelo aberrante proposto por Shen e colaboradores, fornece uma expressão matemática conveniente para medidas de lente térmica no estado estacionário e resolvida no tempo, no modo transiente. No experimento de LT do modo descasado, um feixe gaussiano monomodo de onda contínua, incide sobre a amostra de baixa absorção, e o outro feixe com mesma característica do primeiro, mas de intensidade menor e colinear, também incidente sobre a amostra para monitorar a formação da LT. A posição da cintura do feixe de prova é tomada como a origem ao longo do eixo z (eixo de propagação do feixe). O recipiente (cubeta) com a amostra de comprimento óptico L é colocada na posição da cintura mínima do feixe de excitação Z_1 , onde Z_1 é a distância entre os focos dos feixes de bombeio e o de prova. O plano do detector é posicionado em $Z_1 + Z_2$, onde Z_2 é distância da posição da cintura mínima do feixe de excitação ao fotodetector. O raio do feixe de prova na cintura mínima é ω_{0p} , e os raios dos feixes de prova e excitação na amostra são ω_{1p} e ω_e respectivamente, como ilustrado na Fig. 1.6.

Figura 1.6: Esquema de representação da posição geométrica dos feixes em um arranjo de experimental de LT de modo descasado.



A propagação do laser de prova através da LT induzida pelo feixe de excitação sofre uma alteração na intensidade na região central no campo distante.

Para a descrição do modelo adotaram as seguintes aproximações:

- A dimensão radial da amostra deve ser grande quando comparada com o raio do feixe de excitação na amostra, para evitar efeitos de borda;
- A espessura da amostra deve ser menor do que a distância confocal do laser de prova (a fim de garantir que o diâmetro do feixe seja constante ao longo da espessura da amostra).
- O parâmetro dn/dT deve ser constante durante a excitação;

- A potência do laser de prova deve ser pequena, comparada a do laser de excitação, para evitar a formação de LT estacionária adicional;
- A amostra deve ser homogênea e satisfazer a lei de Beer [31];
- A potência absorvida pela amostra deve ser pequena, para evitar correntes de convecção no caso de amostras líquidas e distorção da LT no caso de sólidos;

O modelo aberrante da LT foi desenvolvido em três passos principais, a saber:

- (I) Determinação da variação de temperatura, induzida pela LT na amostra, $\Delta T(r,t)$ é dado pela solução da equação de difusão de calor Eq. (1.5):

$$C_p \rho \frac{\delta}{\delta t} [\Delta T(r,t) - \kappa \nabla^2 [\Delta T(r,t)]] = Q(r), \quad (1.5)$$

onde C_p é o calor específico ($J.g^{-1}K^{-1}$), ρ é a densidade ($g.cm^{-3}$), κ é a condutividade térmica da amostra ($W.cm^{-1}.K^{-1}$) e $Q(r)$ é o calor induzido na amostra devido à parte da absorção do laser de excitação Eq. (1.6).

$$Q(r) = I_e A_e, \quad (1.6)$$

onde I_e é a intensidade do feixe laser e A_e é o coeficiente da absorção da amostra no comprimento de onda de excitação.

Aplicando em Eq. (1.5) as condições de contorno impostas pelo modelo:

- $\Delta T(r,0) = 0$, quando o tempo for igual a zero, não há mudança de temperatura na amostra.
- $\Delta T(\infty,t) = 0$ nesse limite radial o calor gerado pelo laser de excitação não provocando aumento de temperatura nesta região.

$$\Delta T(r,t) = \frac{2P_e A_e}{C_p \pi \rho \omega_0} \int_0^t \frac{1}{1 + (2t'/t_c)} \exp\left(\frac{2r^2}{\omega_0(1 + (2t'/t_c))}\right) dt', \quad (1.7)$$

onde

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2 C_p \rho}{4\kappa} = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}, \quad (1.8)$$

t_c é o tempo característico de formação da LT e D é a difusividade térmica definida como a medida da capacidade de um material conduzir energia térmica em relação a sua capaci-

dade de armazenar energia térmica. Essa propriedade termo-física específica indica quão rapidamente um corpo responde às variações de energia térmica na qual é submetido, dada pela Eq. (1.8).

- (II) Determinação do coeficiente térmico da variação do índice de refração (dn/dT), induzido pela $\Delta T(r, t)$ na amostra:

A variação do índice de refração na amostra, proveniente da variação de temperatura adquirida pela absorção da energia do laser de excitação, é dada pela Eq (1.9):

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t), \quad (1.9)$$

onde n_0 é o índice de refração da amostra.

- (III) Determinação da diferença de fase : O feixe de prova, ao propagar-se pela LT, sofrerá uma leve distorção na sua frente de onda, a qual pode ser escrita como uma diferença de fase adicional, que é relacionada com a mudança no caminho óptico em relação ao eixo de propagação Eq. (1.10):

$$\Phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \Delta S(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} L \frac{dn}{dT} [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)], \quad (1.10)$$

onde $\Phi(r, t)$ é a diferença de fase induzida no feixe de prova; λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova, L é a espessura da amostra. Substituindo a Eq. (1.7) em (1.10) foi rescrito a diferença de fase com Eq. (1.11)

$$\Phi(r, t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + (2t'/t_c)} \exp\left(\frac{2r^2}{\omega_0(1 + (2t'/t_c))}\right) dt', \quad (1.11)$$

onde θ é uma aproximação a diferença de fase, também chamada de intensidade de lente térmica

$$\theta = -\frac{P_{abs}}{\lambda_p \kappa} \phi \frac{dn}{dT}, \quad (1.12)$$

$P_{abs} = P(1 - e^{-A_e L})$ é a potência absorvida, A_e coeficiente de absorção, L é o comprimento do caminho óptico, ϕ é a fração de energia convertida em calor e dn/dT é o coeficiente térmico do índice de refração.

- (IV) Determinação da intensidade $I(t)$ do campo elétrico feixe laser de prova no detector no campo distante, utilizando a teoria de difração de Fresnel.

A propagação do feixe de prova após sair da amostra até o plano do detector pode ser descrito pela teoria de difração de Fresnel. Consideramos apenas o centro do feixe no plano do detector delimitado com uma íris. Ao passar pela lente térmica gerada, a amplitude complexa do feixe de prova apresenta uma diferença de fase Eq. (1.11) [4].

A expressão que descreve a intensidade no centro do feixe de prova no detector é escrita como Eq. (1.13) [4]

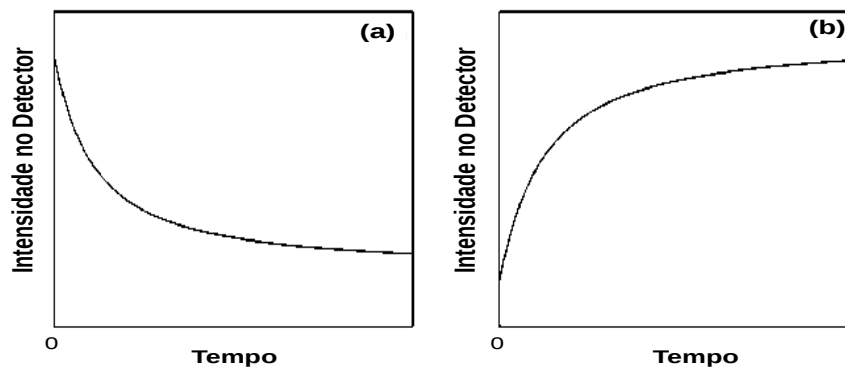
$$I(t) = I_0 \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \operatorname{arctg} \left[\frac{2mv}{[(1+2m)^2 + v^2] \left(\frac{t_c}{2t}\right) + 1 + 2m + v^2} \right] \right\}^2, \quad (1.13)$$

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2, \quad (1.14)$$

$$v = \frac{Z_1}{Z_c}, \quad (1.15)$$

onde Z_c é a distância confocal (ou Comprimento Rayleigh) do feixe de prova, Z_1 é a distância entre as cinturas mínima do feixe de prova e excitação, Z_2 é a distância entre a célula e o fotodiodo, ω_e e ω_{1p} é respectivamente o raio de excitação e de prova na amostra, e I_0 é a intensidade inicial quando ($t = 0$). A evolução temporal da lente térmica depende do tempo característico t_c Eq. (1.8) e do θ Eq. (1.12), parâmetro obtidos através do ajuste do transiente de LT, ver simulação do transiente típico de LT Fig. 1.7.

Figura 1.7: Simulação da Eq. (1.13), representando os transientes do efeito lente térmica para um $dn/dT < 0$ em (a), característico de um efeito de lente divergente (maiorias dos líquidos) e $dn/dT > 0$ em (b), característico de um efeito de lente convergente (maiorias dos sólidos).



1.5 Efeito de Difusão de Massa (Efeito Soret)

A espectroscopia de lente térmica consiste na deposição de calor induzido em um meio devido a absorção da radiação de um laser de excitação, gerado pelo processo de relaxação não-radioativa dos componentes contidos na amostra. O feixe de excitação tem uma energia distribuída radialmente com perfil gaussiano e conseqüentemente o gradiente de calor induzido terá um aspecto similar. Em alguns estudos de lente térmica em misturas binária de substâncias, verificou-se que o sinal de LT é mais intenso, em comparação com suas medidas individuais [20]. Quando dispomos de misturas, observa-se que na presença de um gradiente de temperatura induz um fluxo radial de massa que conduz a formação de um gradiente de concentração, conhecido como efeito Ludwig-Soret [21]. Assim esse efeito pode ser estudado pela LT. Uma outra forma de estudar é através do espalhamento Rayleigh forçado - FRS [19] em que o processo assemelha-se com a LT, e um gradiente de temperatura induz uma difusão de massa que por sua vez força o espalhamento de um feixe de luz.

A magnitude do efeito Soret é descrito pela expressão Eq. (1.16) [27].

$$S_T = \frac{D_T}{D_m} = \frac{1}{c_0(1-c_0)} \frac{\nabla c}{\nabla T}, \quad (1.16)$$

onde D_T é o coeficiente de difusão térmico, D_m é o coeficiente de difusão de massa, c é a fração de massa do componente do mais pesado, c_0 é a concentração de equilíbrio. Esse efeito pode ser positivo ou negativo, positivo quando um dos componentes de uma mistura migra para o lado frio e negativo quando essa parte migra para o lado quente.

Para realizar a análise do efeito Soret com LT, segue-se alguns passos para implementação do efeito adicional ao modelo de feixe duplo [44]:

Na Eq. (1.9) acrescenta-se o gradiente de concentração do índice de refração $\frac{dn}{dc}$ Eq. (1.17):

$$n(r,t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r,t) + \frac{dn}{dc} \Delta c(r,t), \quad (1.17)$$

portanto, a variação de concentração pode ser definida pela Eq. (1.18)

$$\Delta c(r,z,t) = S_T c_0 (1 - c_0) \Delta T(r,t) \Gamma(z,t), \quad (1.18)$$

em que $\Gamma(z,t)$ representa o termo que descreve a formação do gradiente de concentração de-

pendente do tempo

$$\Gamma(z, t) = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{4}{(2i-1)^2} \sin \left[\frac{(2i-1)\pi}{2} \right] \exp \left[-(2i-1)^2 \frac{t}{t_D(z)} \right], \quad (1.19)$$

onde

$$t_D = \frac{\omega^2}{4D_m}, \quad (1.20)$$

e D_m é a difusão de massa.

A Eq. (1.19), converge rapidamente, permitindo uma acurácia de 1% para $i = 4$. A diferença de fase Eq. (1.10) com a adição do índice de refração Eq. (1.17) e podemos obter Eq. (1.21)

$$\Phi(r, t) = \frac{\theta - \theta'_s \Gamma(z, t)}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + (2t'/t_c)} \exp \left(\frac{2r^2}{\omega_0(1 + (2t'/t_c))} \right) dt', \quad (1.21)$$

onde θ'_s é uma aproximação a diferença de fase do efeito soret,

$$\theta'_s = - \frac{S_T c_0 (1 - c_0) P_{abs}}{\lambda_p \kappa} \phi \frac{dn}{dc}. \quad (1.22)$$

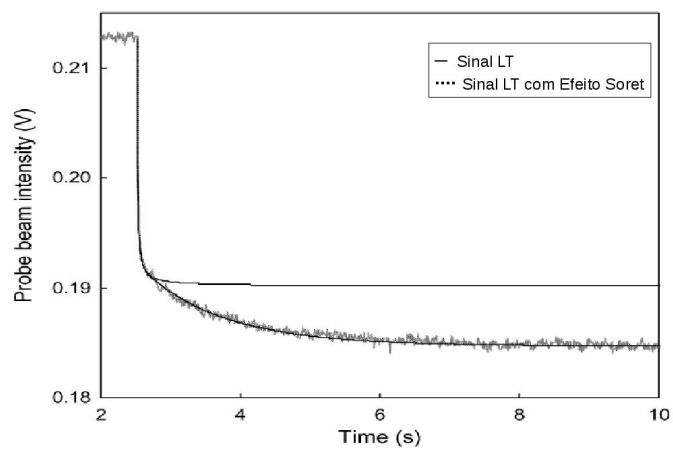
Então a intensidade do feixe de prova no detector é representada por Eq. (1.23) [26], visualizado na Fig. 1.8.

$$I(t) = I_0 \left[1 - \frac{\theta}{2} b(t) - \theta'_s \Gamma(t) \right]^2, \quad (1.23)$$

em que:

$$b(t) = \arctg \left[\frac{2mv}{\left[(1 + 2m)^2 + v^2 \right] \left(\frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + v^2} \right] \quad (1.24)$$

Figura 1.8: Transientes de LT em linha solida e LT com adição do efeito Soret em pontos.



Fonte [26]

2 *Descrição Experimental*

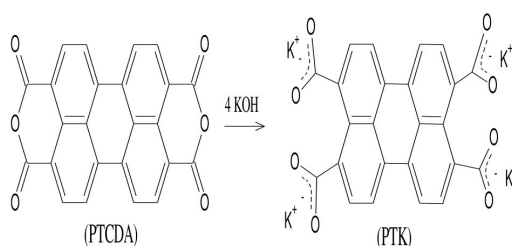
Neste capítulo, inicialmente descreve-se a síntese das amostras estudadas nesse trabalho. Posteriormente discutimos a montagem e calibração da técnica de espectroscopia de lente térmica, bem como a obtenção dos parâmetros termo-ópticos. Além disso, apresentamos outras técnicas auxiliares no estudo das nossas amostras como: UV-VIS, fluorímetro, variação do índice de refração com a temperatura, DSC.

2.1 *Preparação das Amostras*

O Sal de tetrapotássio-3,4,9,10-perileno tetracarboxilato (*PTK*) foi sintetizado a partir do *PTCDA* (Dianidrido-3,4,9,10-perileno tetracarboxílico) (0,201 g), solubilizado em 300 mL de uma solução aquosa de *KOH* (0,112 g). A mistura foi aquecida até 80 °C sob agitação, por 1 h [8, 30]. Em seguida essa mistura foi filtrada a temperatura ambiente (25 °C). O filtrado foi purificado através de uma extração líquido-líquido com $CCl_3H : H_2O(1 : 1)$. A fase polar foi retirada e roto evaporador à baixa pressão em relação à atmosfera, obtendo-se um sólido de coloração amarelo-laranja *PTK* [18].

A solução de $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, foi preparada com uma massa de *PTK* igual a $2,90 \times 10^{-3} \text{ g}$, pesada em uma balança de precisão, dissolvido em 5,00 mL, de água Mili-Q. A partir desta

Figura 2.1: Ilustração da estrutura molecular do *PTK*.



matriz preparou-se varias diluições, partindo da concentração inicial, calcula-se o quanto de água deve ser adicionada para obter a diluição desejada através da Eq. (2.1).

$$c_i \cdot V_i = c_f \cdot V_f, \quad (2.1)$$

- c_i é a concentração inicial, a qual se deseja diluir;
- V_i é o volume inicial da amostra;
- c_f é a concentrações obtida após a diluição;
- V_f é o volume final da concentração obtida.

A tabela 2.1, abaixo mostra as concentrações das diluições de PTK em solução aquosa nesse trabalho.

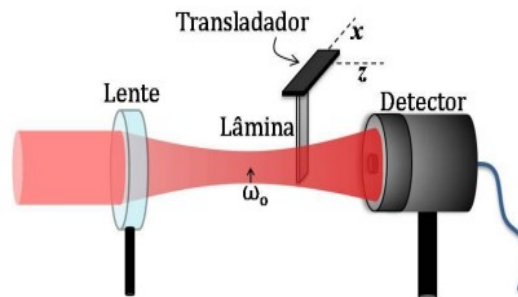
Tabela 2.1: Concentração do composto *PTK*.

Amostra	Concentração Mol/L
Matriz	$1,00 \times 10^{-3}$
Amostra 1	$6,41 \times 10^{-4}$
Amostra 2	$3,37 \times 10^{-4}$
Amostra 3	$1,00 \times 10^{-4}$
Amostra 4	$5,00 \times 10^{-5}$
Amostra 5	$5,00 \times 10^{-6}$

2.2 Determinação dos Parâmetros ópticos

No experimento de LT a primeira etapa é medir os parâmetros óptico do sistema, possibilitando um correto ajuste dos dados experimentais com o modelo teórico Eq. (1.13). Para obtenção de um bom resultado é conveniente que a caracterização de seus feixes lasers, tais como medidas das cinturas mínimas e suas respectivas posições, sejam realizadas com precisão. Para suas determinações usou-se a “técnica da lâmina” [32, 33]. Nesta técnica realiza-se uma varredura com uma lâmina transversalmente à direção de propagação do feixe laser e a potência total de transmissão é medida como função da posição desta. Essa medida é realizada em varias posições ao longo do eixo de (Z), passando pela posição da cintura mínima ω_0 e alguns centímetros além dela, como ilustrado na Fig. 2.2.

Figura 2.2: Ilustração esquemática da técnica da lâmina.

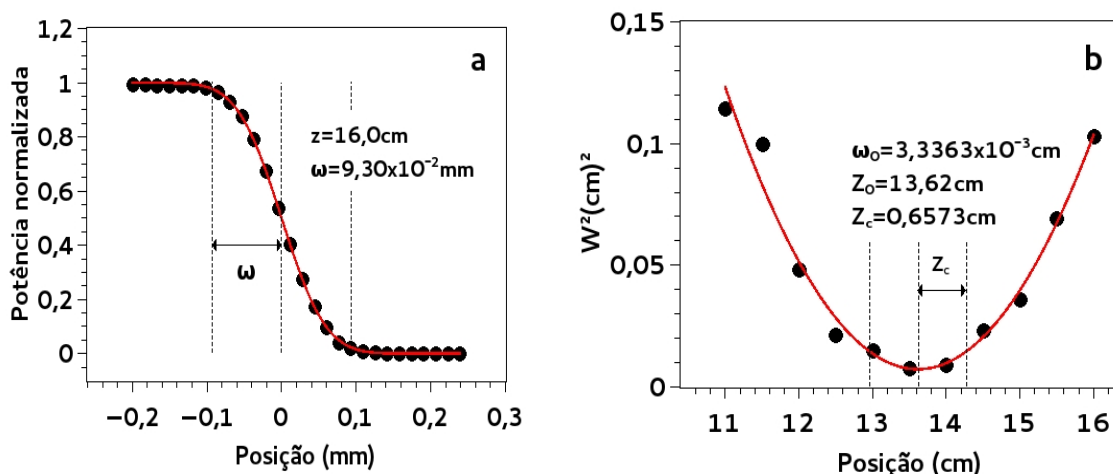


A variação de potência devido o bloqueio do feixe laser, é medida por um detector de potência da Thorlabs, e os dados coletados por uma interface gráfica acoplado a um micro-computador. Para determinar ω_0 , os gráficos montados a partir dos dados experimentais, foram analisados e ajustados com a função erro integral gaussiana, Eq. (2.2), com o auxílio do software Qtiplot.

$$P(x) = \frac{P_{total}}{2} \left(1 - erf \left(\frac{\sqrt{2}(x - x_0)}{\omega} \right) \right), \quad (2.2)$$

onde P_{total} é a potência total do laser, e ω_0 raio do feixe. Na Fig. 2.3 é apresentado o gráfico dos dados experimentais de uma determinada posição Z.

Figura 2.3: Medidas dos parâmetros geométricos. (a) Potência normalizada como função da posição radial do boqueio do feixe laser; a linha sólida é o ajuste teórico pela Eq. (2.2), para determinação do raio (ω), que por definição decai a intensidade a $1/e^2$. (b) O quadrado da cintura do feixe laser após passar por uma lente sofre uma refração descrita por uma distribuição parabólica ao longo das posições de propagação, e a linha sólida é o ajuste dado pela Eq. (1.3) que permite determinar a posição da cintura mínima e seu respectivo raio ω_0 e comprimento Rayleigh Z_c .



Para obtenção da posição da cintura mínima dos feixes, analisamos $\omega^2(z)$ em função de Z , como mostra a Fig 2.3b, os dados experimentais foram ajustados pela Eq. (1.3), possibilitando a obtenção de Z_c e $\omega_0 Z_0$ (que define a posição do foco em relação à lente).

Os parâmetros geométricos obtidos são descritos na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Valores dos parâmetros geométricos do arranjo experimental de LT. Onde z e z_2 são posições relativas da lente à amostra, e desta ao fotodetector respectivamente. $\omega(z)$ é o raio do feixe prova na posição da amostra, determinado pela Eq. (1.3)..

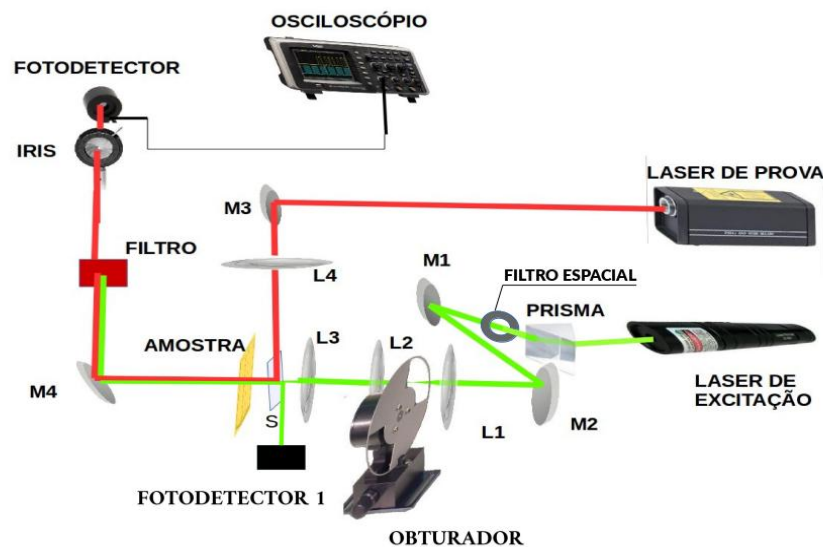
	Laser Excitação 532nm	Laser de Prova 632,8nm
z (cm)	13,62	19,5
Z_c (cm)	0,657	0,662
Z_0 (cm)	13,62	17,38
$\omega_0 \cdot 10^{-3}$ (cm)	2,704	3,639
$\omega(z) \cdot 10^{-3}$ (cm)	–	12,23
z_2 (cm)	61,10	
m	20,46	
V	3,331	

2.3 Descrição do Experimento de LT

Para a realização do experimento com a técnica de lente térmica utilizou-se o arranjo experimental de feixes duplos colimados no modo descasado [4], representado na Fig. 2.4. A seguir, descrevemos alguns detalhes experimentais da técnica de lente térmica.

O experimento foi montado em uma mesa óptica (marca TMC - Technica Manufacturing Corporation), e usamos como fonte de radiação eletromagnética um laser de diodo (532 nm) como feixe de excitação, e um de Hélio-Neônio (632 nm) como feixe de prova. O laser de bombeio possui potência máxima de 23 mW, e o de prova 0,5 mW, mas devido as perdas nos elementos ópticos a potência do feixe de prova alcança-se na amostra 40 μ W.

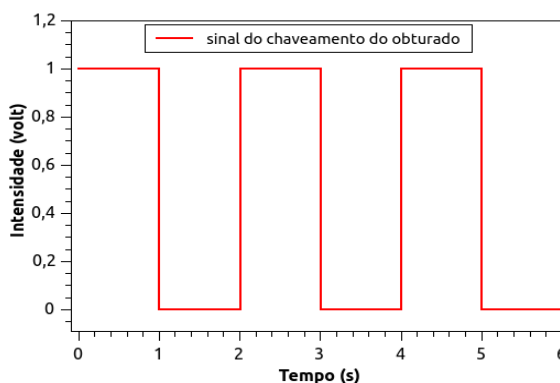
Figura 2.4: Representação esquemática e fotografia do experimento de lente térmica. A linha vermelha ilustra o percurso do feixe de prova desde a saída do laser e passando pela amostra até uma íris, a qual deixa passar apenas a região central para medida de variação de intensidade, devido o efeito de difração induzida pela lente térmica. A linha verde destaca o percurso do feixe de excitação passando pelo prisma, onde selecionamos o comprimento de onda 532 nm para bombeio, e seguido modulado pelo obturador (determinando o tempo que a amostra fica exposta a radiação), em seguida passa pela espécime absorvedora, o que não foi absorvido é barrado pelo um filtro espectral o qual deixa passar apenas o laser de prova.



O arranjo experimental de lente térmica é representado na Fig. 2.4. Na montagem do

experimento, foi realizado os seguintes procedimentos: Primeiro seleciona-se a linha de 532 nm do laser de diodo com auxílio de filtro espacial formado por um prisma e uma íris, devido à existência de uma linha em 808 nm; em seguida ajusta-se os espelhos M(1,2,3 e 4) e o divisor de feixe “S” para obter feixes colineares até o detector; o obturador foi posicionado no foco do telescópio pelas as lentes L1 e L2, afim de minimizar as perdas espaciais com o movimento do disco obturador; posteriormente as lentes L3 e L4 são colocadas estrategicamente garantindo que cada foco esteja em posições distintas, característica da configuração descasada, para uma maximização do sinal de LT, [4]; e por último posicionou-se o suporte para amostra (a posição da amostra em relação as lentes L3 e L4 estão na tabela 2.2).

Figura 2.5: Gráfico da intensidade em função do tempo do feixe laser de excitação após ter passado pelo obturador.



Também na Fig. 2.4, pode se atentar ao obturador com a função de modular o feixe de excitação em intervalos de um segundo periodicamente, como ilustrado na Fig. 2.5, possibilitando o controle dos transientes térmicos das amostras, que podem ser visualizados no osciloscópio da marca “LeCroy” com 200MHz e 2GS/s . Os intervalos de tempo dos transientes de LT foram entre $0,15$ à 4 s, isto devido o tempo de resposta de cada material para um melhor ajuste teórico dos dados experimentais.

Para medir o efeito de lente térmica são seguidos os seguintes procedimentos:

1. Ligar os lasers, obturador, o osciloscópio e os fotodetectores. Verificar se os feixes estão devidamente alinhados, espera-se em torno de 20 min para estabilização das potências dos lasers, antes de fazer as medidas;
2. Otimizar-se o tempo de modulação do obturador, em função de relaxação da amostra;
3. Colocar o material a ser medido na cubeta com uma pipeta, com bastante cuidado para evitar bolhas;

4. Colocar a cubeta no suporte posicionado no foco do feixe de excitação. Realizar ao menos de 15 a 20 medidas dos transientes da intensidade em função do tempo para a realização de médias;
5. Realiza-se os ajustes teóricos, com auxílio do Qtiplot para obtenção dos parâmetros termo-óptico.

2.4 Espectroscopia de Absorção UV-VIS

As medidas de absorção foram realizadas com UV-Vis, modelo "UV-3600 Shimadzu", em uma cubeta de 10 mm de vidro, em temperatura ambiente. Quando uma radiação eletromagnética incide em um material, parte de sua intensidade incidente é absorvido e o restante é transmitido (ver Fig. 2.6). As medidas de absorção é regida pela lei de Beer [31], em que a intensidade transmitida é dada pela seguinte expressão:

$$I_t = I_0 e^{-A_e L}, \quad (2.3)$$

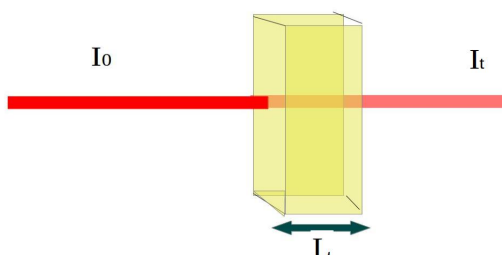
sendo I_0 a intensidade incidente, A_e o coeficiente de absorção óptica e L é comprimento do caminho óptico. A grandeza que podemos medir é a transmitância $T = I_t/I_0$, assim, podemos determinar a absorbância pela Eq. (2.4).

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.4)$$

Para determinarmos o coeficiente de absorção A_e , dividimos a Eq. (2.4) pelo comprimento do caminho óptico da amostra L :

$$A_e = \frac{1}{L} \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.5)$$

Figura 2.6: Ilustração da absorção da luz por um material.



2.5 Fluorimetria

As medidas de luminescência foram realizadas em um fluorímetro PC1 compacto de marca ISS, na obtenção dos espectros de fluorescência e localização do comprimento de onda médio de emissão $\langle \lambda_{em} \rangle$ excitado em 532 nm. Nas medidas utilizou-se cubetas de quartzo 10mm, com quatro faces transparentes permitindo que o sinal seja coletado perpendicularmente a direção de incidência do feixe de excitação.

2.6 Coeficiente Térmico do Índice de Refração

As medidas do coeficiente térmico do índice de refração, foram realizada por uma técnica usando interferometria óptica. Nesta aplicação, observa-se as multiplicas reflexões de luz que incide em uma placa paralela (O arranjo experimental está detalhado no Anexo A). As amostras foram posicionadas em uma cubeta de quartzo, de faces paralelas, com espessura de 2 mm. As superfícies paralelas funcionam como semi-espelhos, ao incidir um laser de He-Ne na amostra, parte da luz é refletida e a outra é refratada. A parte refratada ao passar pela amostra incidi na segunda face da cubeta onde a luz é refletida novamente, mas com fase diferente. As múltiplas reflexões geradas forma um padrão de interferência, e ao variar a temperatura da amostra nota-se um descolamento das franjas. Assim, através do deslocamento do número de franjas como função da temperatura foi possível determinar a taxa de variação do índice de refração em função da temperatura (dn/dT) [35].

2.7 Calor Específico

O calorímetro DSC 204F1 da Netzsch, foi usado para determinação do calor específico das na faixa de temperatura de (20 à 79°C). O experimento com o DSC foi realizado no departamento Física da UFC ¹. A medida foi efetuada no modo de varredura com o incremento de temperatura 0,06°C, e com uma taxa de aquecimento de 10,3°C.min⁻¹, usando uma quantidade de massa de 3mg. O calor específico foi determinado por meios das relações entre o fluxo de calor transferida para a amostra e o fluxo de calor na referência (nesse experimento foi usado o

¹Universidade Federal do Ceará -UFC

rubí como referência), sendo expresso pela seguinte Eq. 2.6 [36].

$$C_{p(am)} = \frac{m_{ref} A_{am}}{m_{am} A_{ref}} C_{p(ref)} \quad (2.6)$$

onde A_{am} é Amplitude de fluxo de calor na amostra, A_{ref} é Amplitude de fluxo de calor na referência, m_{am} é massa da amostra, m_{ref} é massa da referência e $C_{p(ref)}$ é calor específico da referência.

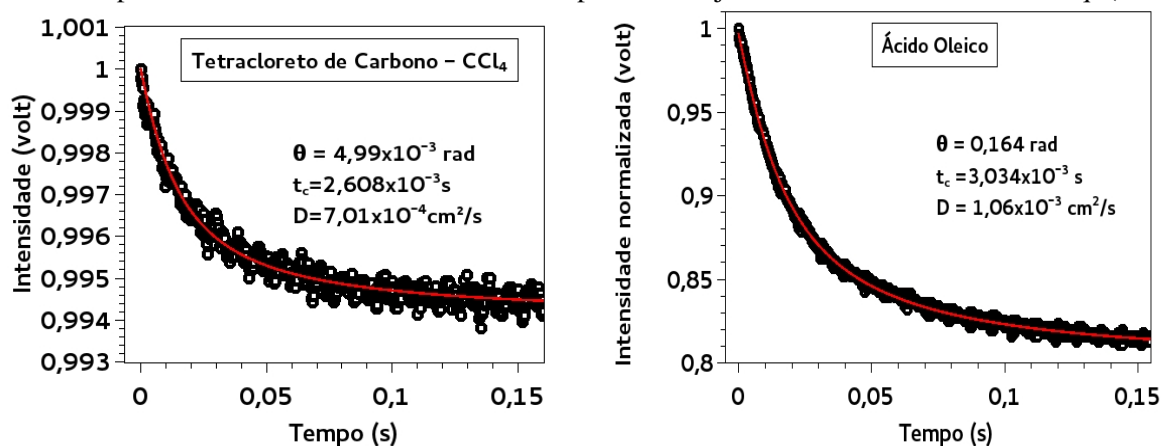
3 Resultados

Neste capítulo apresentam-se inicialmente os resultados de calibração do sistema, a partir da medição de solventes conhecido na literatura. Em seguida, apresentamos as caracterizações termo-ópticas do composto orgânico PTK, como: UV-Vis, fluorescência, Difusividade térmica em função da concentração, eficiência quântica, além disso discutimos a difusão de massa observada no PTK, através da lente térmica.

3.1 Calibração da Técnica de LT

Para verificar a calibragem de nosso sistema, foi realizado medida de Difusividade térmica (D) para alguns solventes conhecidos na literatura. Na Fig. 3.1 e 3.2, os transientes do sinal de LT para CCl_4 , ácido oleico, DMSO e metanol são apresentados com seus respectivos ajustes. Nota-se que houve uma boa concordância entre o ajuste teórico pela Eq. (1.13), e os dados experimentais. Dessa forma, determinou-se o tempo característico (t_c), e diferença de fase (θ) para cada amostra, permitindo o cálculo da difusividade por meio da Eq. (1.8). Na tabela 3.1, resumimos os resultados da difusividade térmica para as amostras medidas pelo presente arranjo experimental, estes estão de bom acordo com as referências [2, 37, 39].

Figura 3.1: Transiente do sinal de lente térmica para CCl_4 e ácido oleico, os pontos na figura representa os dados experimentais. A linha solida vermelha representa o ajuste teórico obtido usando a Eq. (1.13)



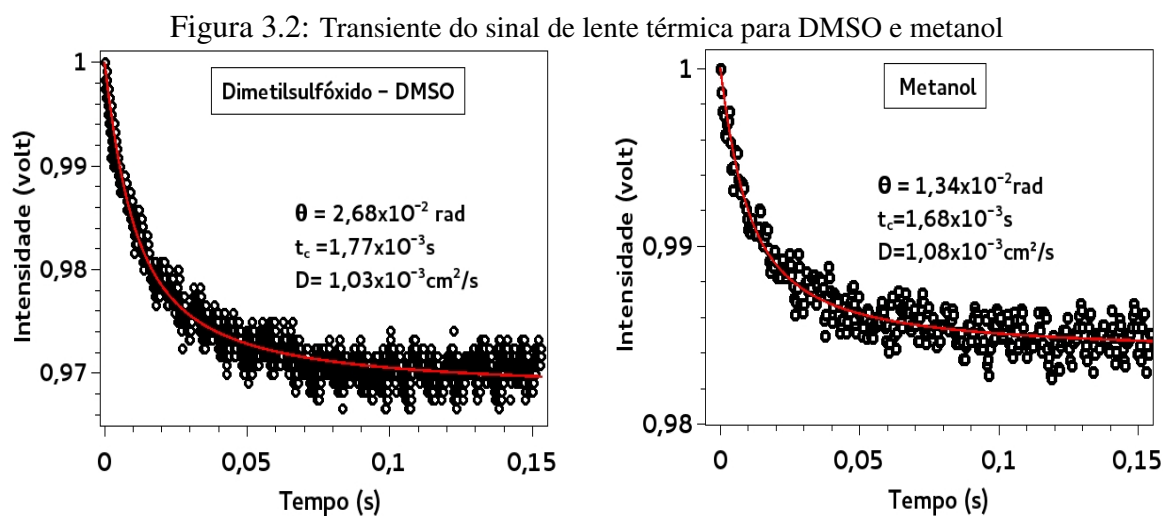


Tabela 3.1: Valores da difusividade térmica determinada pelo método de LT, e os valores reportados na literatura .

Amostra	$D(\text{cm}^2/\text{s}) \times 10^{-3}$ usando LT	$D(\text{cm}^2/\text{s}) \times 10^{-3}$ da Literatura
Ácido oleico	1,06	1,03
DMSO	1,03	1,05
Metanol	1,08	1,04
CCl_4	0,701	0,75

3.2 Sal de Tetrapotássio-3,4,9,10-Perileno Tetracarboxilato (PTK)

Nessa fase do trabalho as propriedades termo-ópticas do PTK serão apresentadas e discutidas com base em análise quantitativa das propriedades como: coeficiente de absorção e de dn/dT , fração de energia convertida em calor e comprimento de onda médio de emissão λ_{em} , e condutividade térmica, que complementaram os resultados obtido pela técnica de LT.

3.2.1 Espectro de Absorção

As Figs. 3.3a-b, mostra respectivamente os espectros de absorção e a identificação dos comprimentos de onda de excitação e prova na região espectral para diferentes concentrações do PTK. Na Fig. 3.3a, as bandas de absorção observadas entre 400 a 500 nm, são do anéis que compõe o perileno com os picos centrados em 412, 438 e 466 nm, são atribuídas às transições vibrônicas ($0 \rightarrow 2$), ($0 \rightarrow 1$) e ($0 \rightarrow 0$), respectivamente [40]. Usando a Eq. (2.5) determinou-se o coeficiente de absorção A_e , para cada concentração e descrito na tabela 3.2. Estes valores

são de relevante importância para a determinação do rendimento quântico de emissão, posteriormente discutido na seção 3.2.4.

Figura 3.3: Espectro de absorção das soluções de PTK na região espectral de incidência do laser de bombeio e prova. As setas indica os comprimentos de onda utilizados no experimento de lente térmica.

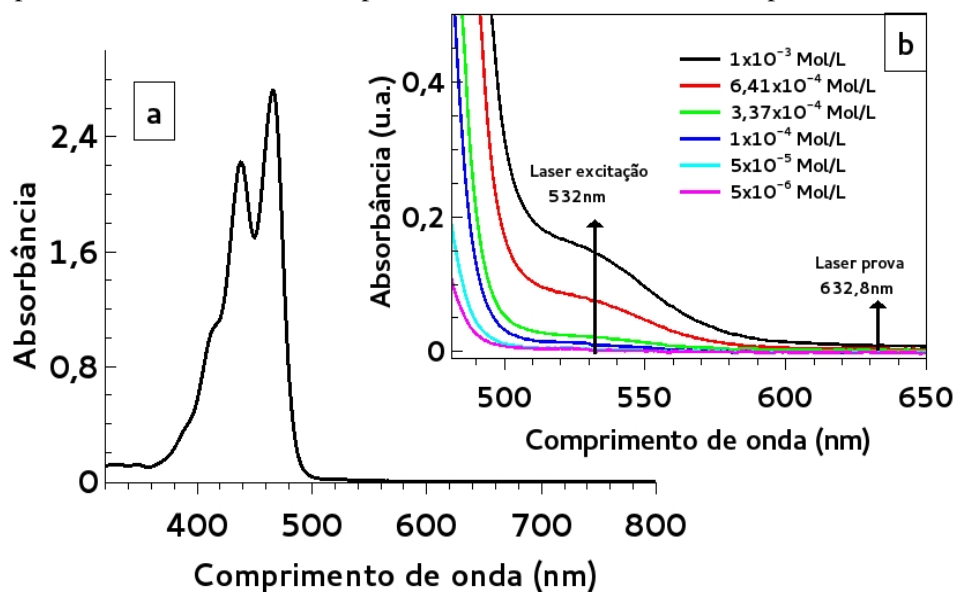


Tabela 3.2: Coeficientes de Absorção com $\lambda_{ex} = 532nm$, para diferentes concentrações.

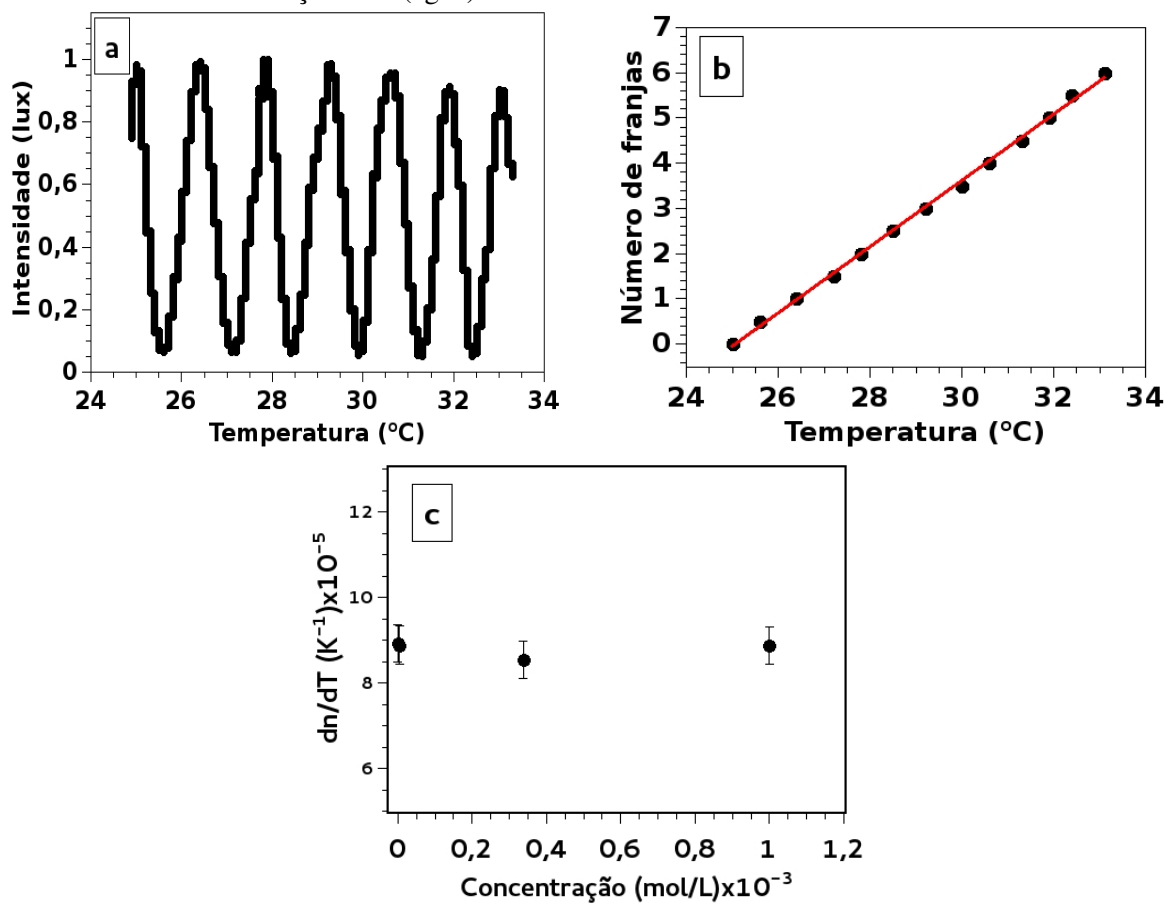
Concentração	$1,00 \times 10^{-3}$	$6,41 \times 10^{-4}$	$3,37 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$5,00 \times 10^{-5}$	$5,00 \times 10^{-6}$
A_e	0,174	0,074	0,063	0,059	0,053	0,016

3.2.2 Gradiente de Temperatura do Índice de Refração e Calor Específico

O método de interferência por múltiplas reflexões é uma maneira precisa de se medir a taxa de variação do índice refração com a temperatura. Na Fig. 3.4a, observa-se o deslocamento simétrico das franjas com o aumento da temperatura, analisando o número de franjas em função da temperatura, observa-se um comportamento linear, apresentado na Fig. 3.4b. O valores de dn/dT assumiram valores para água $8,922 \times 10^{-5} (K^{-1})$ (concentração zero), $8,882 \times 10^{-5} (K^{-1})$, $8,536 \times 10^{-5} (K^{-1})$ e $8,870 \times 10^{-5} (K^{-1})$ para as soluções do PTK 5×10^{-6} , $3,37 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-3} Mol/L$ respectivamente. observa-e que os valores mantêm-se dentro da faixa de valores reportados na literatura para o dn/dT da água, entre $8,0 \times 10^{-5} (K^{-1})$ e $9,4 \times 10^{-5} (K^{-1})$ [24, 38]. Este resultado dará suporte à determinação de propriedades termo-ópticas do PTK, pois o dn/dT da

água não sofreu mudanças significativas com adição de PTK. Com o intuito de se evitar desvios usamos o valor mais aceito de $dn/dT = 9,4 \times 10^{-5} K^{-1}$ da água [38], para os cálculos das propriedades do PTK aqui estudadas.

Figura 3.4: A variação do índice de refração com a temperatura para a água e as concentrações: 5×10^{-6} , $3,37 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ Mol/L}$. (a) Espectros do deslocamento das franjas de interferência, (b) número de franjas como funções da temperatura. (c) O dn/dT das soluções permaneceram constante com boa concordância da concentração zero (água).

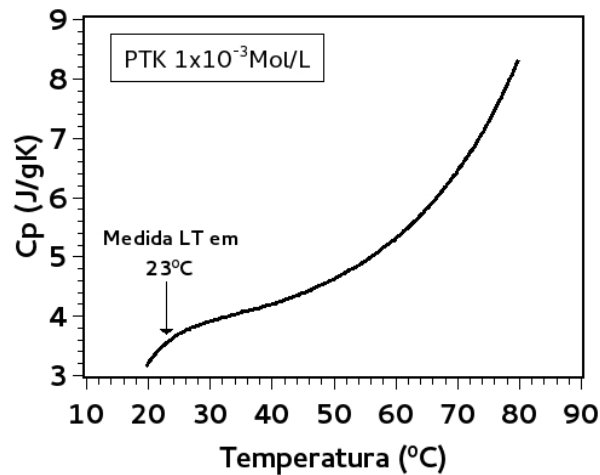


Na Fig. 3.5, mostra o comportamento do calor específico como função da temperatura. O aumento do calor específico pode ser atribuído a uma possível transição de fase da solução entorno de $100^\circ C$, já que a fração de água é muito maior do que PTK. A obtenção do calor específico permite determinar a condutividade térmica, este valor do calor específico determinado aqui teve como intuito suprir a necessidade de se obter a condutividade térmica. Esta propriedade é relevante para um estudo termo-óptico envolvendo lente térmica já que é inversamente proporcional ao parâmetro θ , Eq (1.12). Todavia, a diferença de fase pode ser descrita em termos da difusividade térmica, obtida pela LT, do calor específico e a densidade das amostras,

substituindo a Eq. (1.8), obteve-se:

$$\theta = -\frac{P_{abs}\phi}{D\rho C_p \lambda_p} \frac{dn}{dT} \quad (3.1)$$

Figura 3.5: O calor específico da solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, subtraindo o calor específico da água $C_{p(\text{agua})} = 4,184 \text{ (J/gK)}$, e usando as devidas proporções das massas, o $C_{p(\text{PTK})} = 0,6223 \text{ J/gK}$, para a temperatura de 23°C .



3.2.3 Determinação das Propriedade Termo-óptica com LT

Nesta seção iremos determinar a difusividade térmica em função de diferentes parâmetros, em função da concentração do PTK. A partir da Fig. 3.6, os transientes de LT com diferentes potências e concentrações são apresentados. Os ajustes teóricos dos dados experimentais (representando linha cheia vermelha) para as diferentes potências, foram realizado com o modelo teórico proposto por Shen e seus colaboradores [4], Fig. 3.6a,b (5×10^{-6} e $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$).

Para a concentração ($1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) os ajuste com o modelo de Shen foi possível somente para as potências 5,5 e 9,68 mW, como pode ser observado na Fig. 3.7a, já na potência de 14,7 mW, o parâmetro θ não apresenta um regime linear em relação as medidas anteriores e a difusividade térmica assumiu valores muito menores em relação às concentrações mencionada anteriormente. Então ajustou-se o obturador para modular o feixe de excitação em tempo 0,6 a 2,5 s, afim de verificar a transiente de LT no estado estacionário. Como o sistema estava devidamente calibrados assumiu-se que essas divergências eram provenientes de um efeito adicional ao índice de refração, induzido pelo aquecimento gerado pela LT [26]. Para a potência de bombeio 14,7 mW (Fig. 3.7b) e as demais concentrações (Fig. 3.8a,b,c) foram considerados efeitos de difusão de massa, Eq. (1.23).

Figura 3.6: Transientes de lente térmica em diferentes potências para as concentrações (a) 5×10^{-6} mol/L, (b) 5×10^{-5} mol/L, em que a linha solida vermelha (Ajuste teórico LT) é o ajuste teórico pela Eq. (1.13).

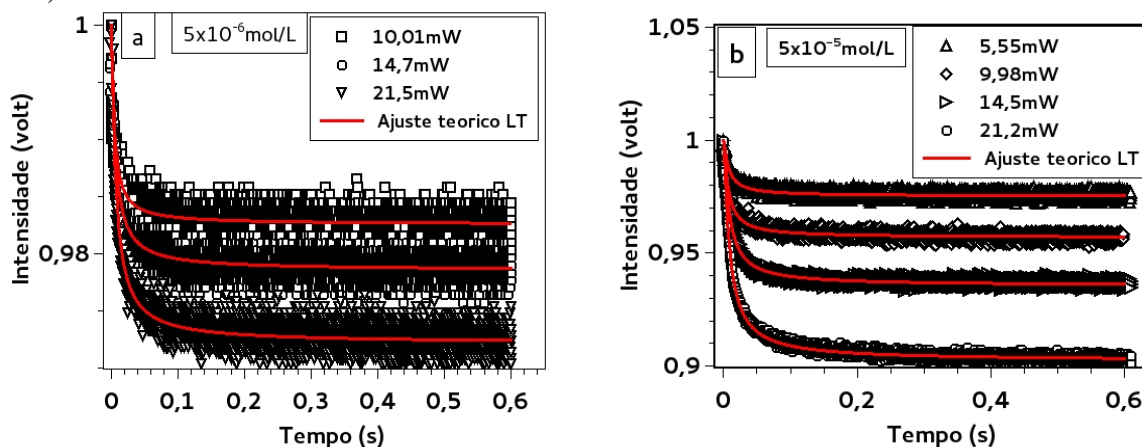
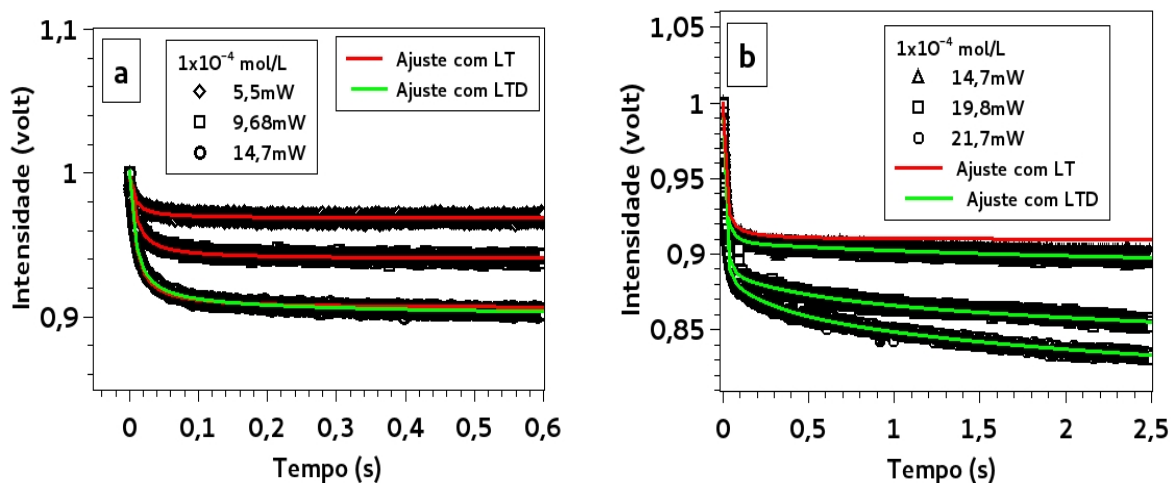
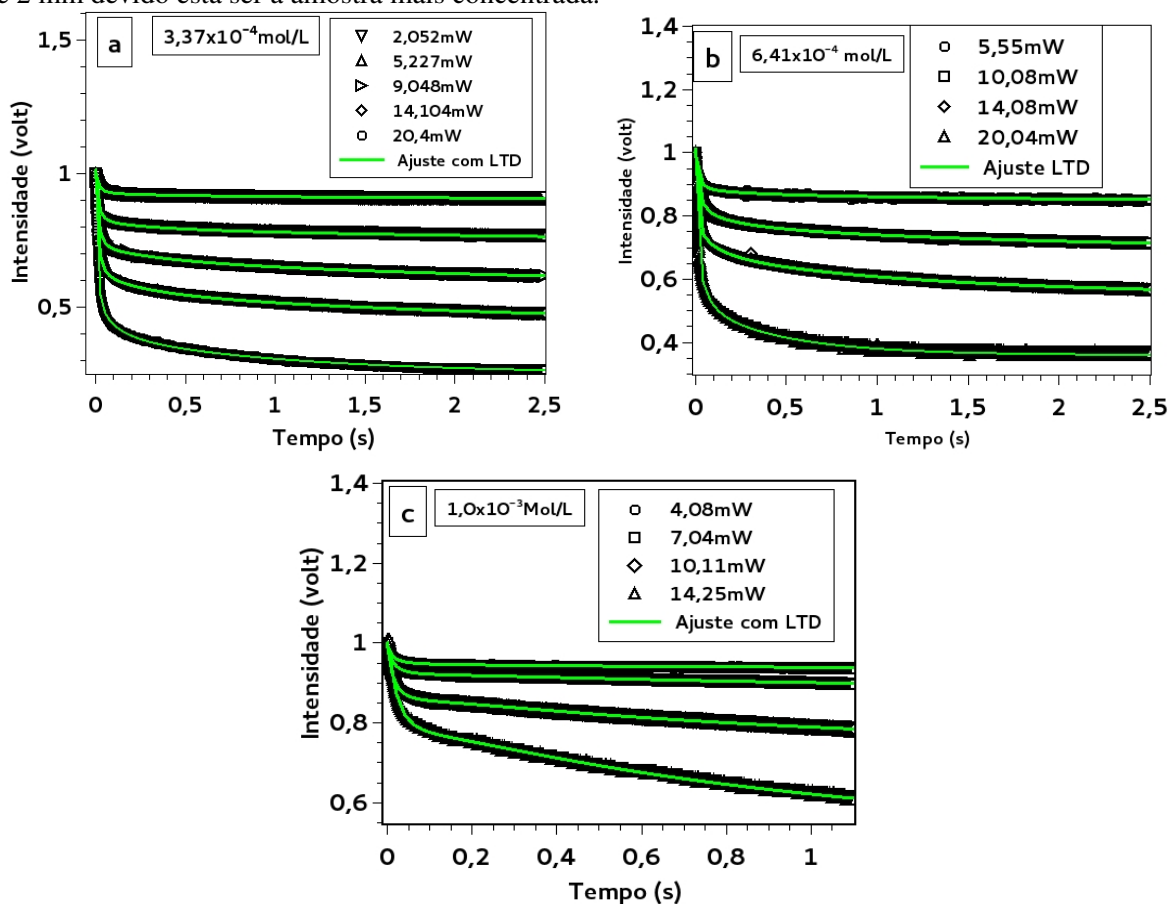


Figura 3.7: Transientes de LT para na concentração 1×10^{-4} mol/L em (a) e (b) as linhas vermelhas são os ajustes teóricos pela Eq. (1.13) e em os verdes pela Eq (1.23) que considera o efeito Soret na variação fase do feixe de prova (LTD \rightarrow o ajuste com adição do efeito de difusão de massa)



Vale salientar que a concentração 1×10^{-3} mol/L, Fig. 3.8c, não vai entrar na discussão sobre difusão de massa, devido a necessidade do uso de uma cubeta com menor caminho óptico do que a de cubeta de 10 mm usadas para as demais concentrações. Então uma cubeta de 2 mm foi usada para obtenção das propriedades termo-óptica como a difusividade térmica e o rendimento quântico de emissão, já que essas propriedades não dependem do caminho óptico da cubeta, mesmo assim, houve a necessidade de ajuste dos transientes pela Eq. (1.23). Então obteve-se a dependência linear de θ como função da potência absorvida Fig. 3.10.

Figura 3.8: Transiente de LT para as concentrações (a) $3,37 \times 10^{-4}$, (b) $6,41 \times 10^{-4}$ e (c) 1×10^{-3} Mol/L ajustado com o modelo corrigidos com a adição da fase proveniente do efeito Soret. Em (c) o tempo de excitação foi ajustado para um tempo 1,2 s para um melhor ajuste teórico, visto que usou-se uma cubeta de 2 mm devido esta ser a amostra mais concentrada.



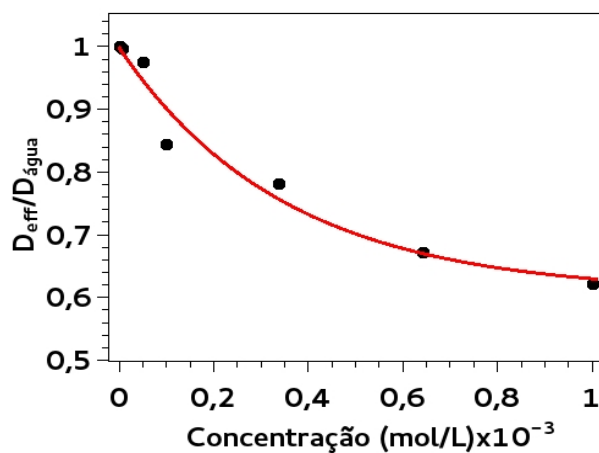
Na tabela 3.3 estão apresentados os valores das propriedades térmicas e ópticas mensuradas pela técnica de LT e por técnicas complementares.

Tabela 3.3: Calor específico, densidade, difusividade térmica e condutividade térmica para as concentrações de PTK em solução aquosa.

Amostra	Concentração(Mol/L)	$C_p(J/gK)$	$\rho(g/cm^3)$	$D(cm^2/s) \times 10^{-3}$	$k(W/cmK) \times 10^{-3}$
Matriz	$1,00 \times 10^{-3}$	3,562	1,013	0,890	3,213
Amostra 1	$6,41 \times 10^{-4}$	3,785	1,005	1,066	4,055
Amostra 2	$3,37 \times 10^{-4}$	3,974	1,002	1,117	4,447
Amostra 3	$1,00 \times 10^{-4}$	4,122	1,001	1,209	4,986
Amostra 4	$5,00 \times 10^{-5}$	4,153	0,992	1,394	5,742
Amostra 5	$5,00 \times 10^{-6}$	4,181	0,99	1,426	5,902

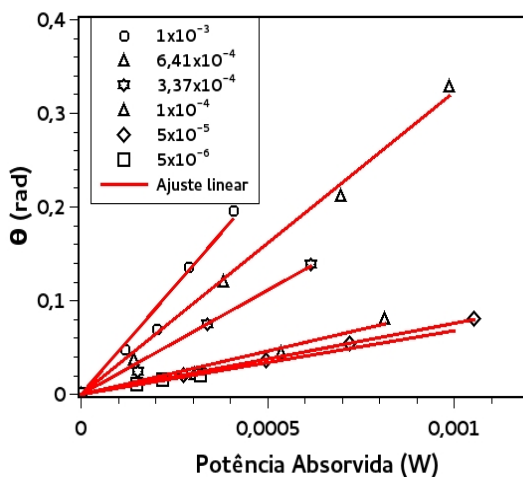
A difusividade térmica tem um comportamento de ajustado a um decaimento exponencial, partindo do valor de $D = 1,43 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ da água, com o incremento de PTK à solução, reduzindo em 37% o D efetivo até a concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, visualizado na Fig. 3.9. O D está relacionada com as substâncias dos materiais que compõem as amostras [41]. A redução do valor de D com a concentração não é bem compreendido e não é encontrado na literatura para amostras semelhantes às estudadas aqui. Porém, observou-se que a condutividade térmica de alguns sais em solução aquosa como: NaCl, LiCl NaI CsI e uréia, apresentaram reduções significativas tanto com o aumento da concentração quanto para uma análise da massa molecular para uma concentração fixa [47]. Na tabela 3.3 nota-se que a condutividade térmica K do PTK, apresenta também essa mesma característica.

Figura 3.9: A difusividade térmica relativa do PTK como função da concentração. A linha sólida vermelha representa o ajuste pela função de correlação por um decaimento exponencial com constante de decaimento $\tau = 0,3516 \times 10^{-3} \text{ Mol/L}$.



Na Fig. 3.10, observa-se um regime linear da diferença de fase θ em função da potência absorvida para todas as amostras. O coeficiente dos ajustes $a = \frac{\phi}{D \cdot \rho C_p \lambda_p} \frac{dn}{dT}$, com o conhecimento de D , C_p , dn/dT e λ_p , calculou-se a fração de energia convertida em calor ϕ , e posteriormente com o auxílio da Eq.(3.2) calculou-se o rendimento quântico de emissão η , para cada solução.

Figura 3.10: A dependência de fase induzida pela lente térmica como função da potência absorvida. O ajuste linear ($f(x)=a.x$) permite a determinação da fração de energia convertida em calor para cada concentração: $\phi_1 = 0,272$, $\phi_2 = 0,303$, $\phi_3 = 0,354$, $\phi_4 = 0,666$, $\phi_5 = 0,891$ e $\phi_6 = 0,993$ para as concentrações 5×10^{-6} , 5×10^{-5} , 1×10^{-4} , $3,37 \times 10^{-4}$, $6,41 \times 10^{-4}$ e $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, respectivamente.

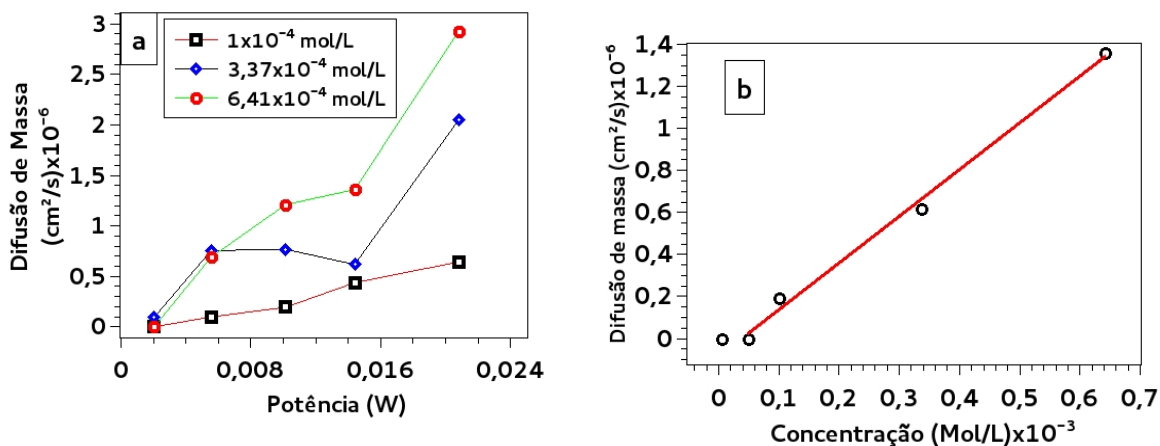


$$\phi = 1 - \eta \left(\frac{\lambda_e x}{\langle \lambda_e m \rangle} \right) \tag{3.2}$$

Efeito de Difusão de Massa

Nesta subseção discutiremos o comportamento da difusão de massa para as concentrações, bem como a evolução deste efeito com a potência de excitação.

Figura 3.11: (a) O comportamento do coeficiente de difusão de massa para as diferentes potências aplicadas nas amostras. (b) O comportamento da difusão de massa com o aumento da concentração de PTK, em que a linha sólida representa um ajuste linear, com uma correlação de $R^2 = 0,994$.



As soluções de PTK com concentração de 1×10^{-4} à $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, apresentada nas Figs. 3.6c à 3.6g, PTK apresentaram comportamento típico de sistemas com deslocamento de espécie, como observado por Georges et al [26] e Cabrera et al [44]. Portanto, consideramos o efeito Soret no modelo aplicado à lente térmica. Na Fig. 3.11a, observa-se que a difusão de massa D_m cresce com o aumento da potência de incidência, além disso observa-se que o D_m tem um comportamento crescente com uma boa correlação com o ajuste polinomial do segundo grau.

Como as amostras estudadas apresentaram decréscimo nas propriedades térmicas com o aumento da concentração de PTK, o gradiente de temperatura induzido pela fração de energia convertida em calor não é dissipado facilmente, fazendo com que ocorra deslocamento de massa que é uma maneira de dissipação do calor local. Este processo pode ser facilmente desencadeado já que os compostos formados por perileno são conhecidos como rotores moleculares, assim podem ser rotacionados ao serem excitados pelo espectro eletromagnético visível por dipolo de transição [43]. Como estudado em [42], o solvente assume formas de camadas de solvatação entorno da molécula que, dependendo se o solvente reside ou não em áreas bem definidas, podem ser arrastado juntamente com a reorientação do soluto. Outra propriedade é uma tendência de formação de dímeros e excímeros em solução mais concentradas [12]. Então os resultados na Figs. 3.11a,b apresentam uma boa descrição dos efeitos induzidos pelo gradiente de calor, já que as amostras apontam características que favorecem a difusão de massa. Então podemos admitir que por mais que a quantidade de massa de água seja muito maior que do PTK, nas amostras há uma forte interação entre as moléculas do mesmo. O comportamento na Fig. 3.11d, está de acordo com o reportado por Zhang [46], em que a difusão de massa tem um comportamento crescente com a concentração para polímeros e apresentam a mesma ordem de grandeza 10^{-7} em relação às análises do PTK.

3.2.4 Rendimento Quântico de Emissão

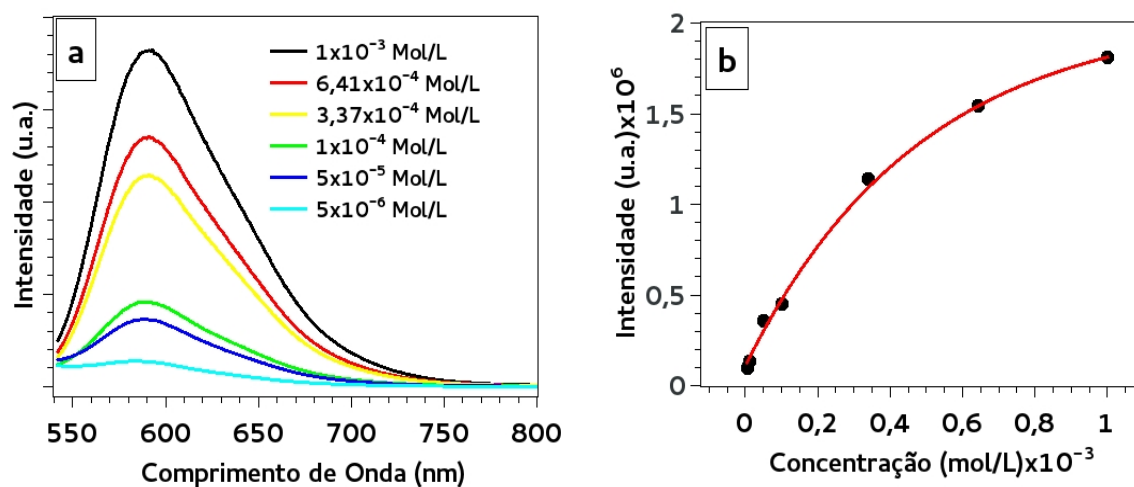
Na Fig. 3.12a, as medidas de luminescência foram realizadas no visível, excitadas 532 nm, mesmo do laser de bombeio da LT, apresentando o mesmo comprimento de onda médio em $\lambda_{em} = 592 \text{ nm}$ para cada concentração.

Na Fig. 3.12b, mostra o comportamento dos picos máximos de emissão como função da adição do composto, o qual a intensidade cresce moderadamente para uma faixa de concentrações tendendo a uma saturação da fluorescência. Esse, foi ajustado com uma função de decaimento exponencial Eq. (3.3), em obtemos uma correlação de $R^2 = 0,998$, com os dados experimentais.

$$I(x) = I_0 + Ae(-x/\tau) \quad (3.3)$$

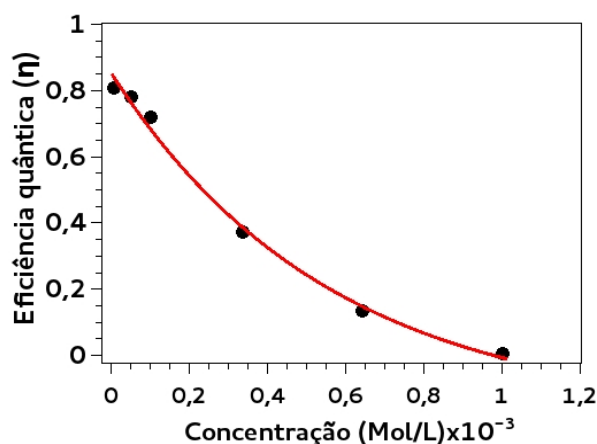
onde $I_0 = 2,05902$, $A = -1,95147$ e $\tau = 0,484 \times 10^{-3} (\text{mol/L})$.

Figura 3.12: Espectro de fluorescência ($\lambda_{ex} = 532\text{nm}$). (a) para diferentes concentrações de PTK. (b) Intensidade máxima da banda de emissão centrada em $\lambda_{em} = 592\text{nm}$ em função da concentração, onde a linha sólida é um ajuste exponencial associado ao grau de saturação da fluorescência com o incremento de PTK à solução.



O rendimento quântico de emissão η na Fig. 3.13, assumi valores entre 0,810 à 0,00775, para as amostras aqui estudadas. Observou-se a dependência de η em função da concentração ajustou-se ao decaimento exponencial com constante de decaimento $\tau = 0,550 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, no entanto para $\eta = 0,00775$. Geralmente esse comportamento está relacionado ao fato de quanto mais concentrada fica a solução mais favorece a formação de dímero e excímeros pelos próprios fluoróforos ocasionando o efeito de supressão da fluorescência. As medidas de LT para concentrações que apresentaram difusão de massa é evidente a forte interação dos fluoróforos com os próprios e com o solvente. Fato que contribui para a redução do rendimento quântico. [12,39].

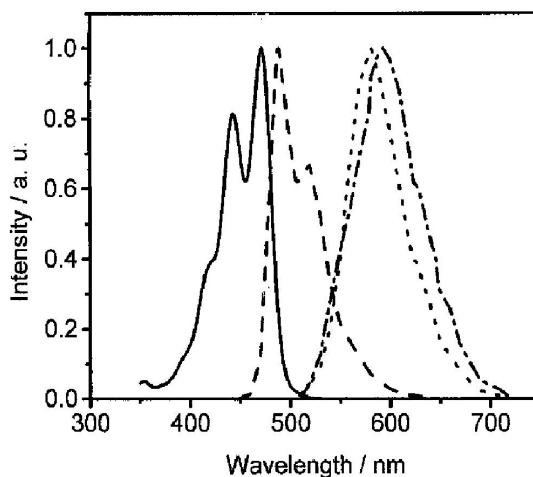
Figura 3.13: Eficiência quântica de fluorescência para as concentrações de PTK em solução aquosa. O ajuste representado pela linha vermelha descreve um decaimento exponencial com a concentração.



Observando a Fig. 3.3b, nota-se que na região do 532 nm, cresce um suave ombro dando indício do surgimento de agregações ou aglomerados, que frequentemente aparece como deslocamento do espectro para comprimento de ondas maiores. Agregações são uns dos principais contribuintes para o efeito de supressão estática, mas vale notar que era de se esperar que a emissão na Fig. 3.12 houvesse uma redução da sua intensidade com a concentração, já que o rendimento aproxima-se de zero, e isto pode está relacionado com a perda do grau de liberdade com aumento da concentração, assim os fluoróforos são forçados a liberarem a energia absorvida por meio de decaimentos radioativos e não-radioativos [45]. Também, a ocorrência de espalhamentos Rayleigh podem ser levada em consideração pois faz com que moléculas que estejam fora da região transversal do feixe sejam ativadas contribuindo também para a elevação da intensidade de fluorescência.

O espalhamento Rayleigh pode ser justificado pelo fato de que independente do comprimento de onda que se excite o espectro de emissão será o mesmo, desde que o comprimento de onda esteja entre as banda de absorção da substância (532 nm fica no final da transição (0→0) para PTK diluído). Na Fig 3.14 observa-se que o espectro de absorção do brometo-alquila Perileno-tetracarboxílico diluído em cloroforme é idêntico ao resultado obtido nesse trabalho (Fig. 3.3) e uma intensa emissão na região de 532 nm, visto também para o PTK e outros derivados de perileno [8,9,49,50].

Figura 3.14: Espectro de absorção(—) e fluorescência (---) para para o composto de Tetra-brometo-alquila Perileno-tetracarboxílico em solução de cloroforme (10^{-5})mol/L, na fase colunar (-·-·-) e no estado solido (- - - -)



Fonte: artigo Benning, (2000) [49]

Na Fig. 3.14, o espectro de emissão do brometo-alquila Perileno-tetracarboxílico apresenta-se deslocado para banda de emissão para 600 nm desde a solução ao estado colunar e estado sólido. Com base nos resultados obtido aqui neste trabalho e os reportados na literatura, supõe-se que as soluções de PTK, apresentam aglomerados de moléculas em fase colunar responsável pela emissão em 592 nm. A semelhança das amostras estudadas com cristais líquidos se justifica pelo comportamento do solvente na formação de camadas de solvatação [42] (as moléculas tendem a perder graus de liberdades passando a girar em tempos menores), e conseqüentemente o aumento da concentração intensifica esse processo.

4 Conclusão

Uma descrição quantitativa envolvida aos efeitos fototérmicos e fluorescentes são uns dos temas mais desafiadores em espectroscopia, uma vez que o conhecimento das propriedades dos materiais em condições específicas é vantajoso e exigido pela tecnologia. No presente trabalho montou-se e calibrou-se o experimento da espectroscopia de lente térmica, conforme as condições, configuração e modelo teórico estabelecido na literatura. Determinou-se as medidas das propriedades térmicas e as influências da competição entre processo de relaxação fluorescente e não-radiativos concentrações do sal de tetrapotássio-3,4,9,10-perileno tetracarboxilato (PTK)

Evidenciou-se a presença de supressão estática, supostamente por formação de dímeros, devido uma evolução de um "ombro" no espectro de absorção em torno do comprimento de onda 532 nm e pela intensa interação entre fluoróforo e solvente observada pelo efeito de difusão de massa a partir da concentração $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. Outra justificativa é a tendência de uma saturação na análise dos máximos de intensidade de fluorescência e o decaimento na eficiência quântica de emissão.

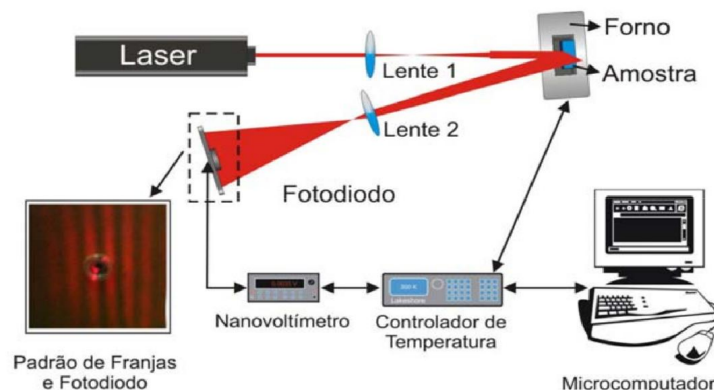
As constantes de decaimento nos ajustes exponenciais presentes nas Figs. 3.9, 3.12b e 3.13, para difusividade térmica, intensidade de fluorescências e eficiência quântica ($\tau = 0,3516 \times 10^{-3} \text{ Mol/L}$, $\tau = 0,484 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ e $\tau = 0,550 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, respectivamente) indicam que em média, para uma concentração $0,461 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ pode-se ter um rendimento entorno de 70% dessas propriedades termo-ópticas analisadas nas condições aqui estudadas.

O PTK pode ser avaliado como uma substância com grande potencial para aplicação em dispositivo fluorescente no espectro visível. E como uma molécula que apresenta uma difusão de massa mesmo em concentrações pequenas e baixa potência de excitação laser indicando uma alta mobilidade do material.

ANEXO A – Coeficiente de Variação do Índice de Refração com a Temperatura

Utilizando o princípio de interferência em um placa paralela, apresentamos na Fig.A.1 uma montagem experimental que foi utilizada na determinação do dn/dT .

Figura A.1: O aparato experimental na determinação do dn/dT , com ilustração do padrão das franjas de interferência no fotodiodo



Fonte: Referência [35]

Nesta montagem, utiliza-se um laser de He-Ne (632,8 nm) como fonte de luz. O feixe do laser é expandido por uma lente convergente, de foco de 10 cm, incidindo na amostra que está posicionada dentro de um forno resistivo, a uma distância de aproximadamente 30cm da lente. O feixe incide quase que perpendicular à amostra ($\theta \ll 1$ em relação à reta normal à face da cubeta com amostra), de modo que a reflexão da primeira superfície da amostra venha interferir com a reflexão da segunda. As reflexões ainda são expandidas em uma lente convergente, de foco de 10cm, até atingirem o fotodiodo, que tem um diâmetro de 3mm e está a posicionada em um campo distante. Assim, o espaçamento entre as franjas no fotodiodo é de aproximadamente 5 mm, de modo que a intensidade seja bem definida entre máximos e mínimos .

Neste aparato experimental, a diferença de caminho óptico ΔS pode ser escrita como:

$$\Delta S = 2n_a L_a \cos\theta' + 2n_c L'_c \cos\theta' = M\lambda, \quad (\text{A.1})$$

onde n_a é o índice de refração da água, L_a é o caminho óptico da cubeta, n_c é o índice de refração da cubeta e $L' = l_1 + l_2$ é a soma da espessura das faces da cubeta. Para um ângulo de incidência pequeno, podemos escrever,

$$\Delta S = 2n_a L + 2n_c L' = M\lambda, \quad (\text{A.2})$$

Derivando eq.A.2 em relação à temperatura T e dividindo por L, temos:

$$\left(2 \frac{dn_a}{dT}\right) + 2n_a \alpha_a + \left(\frac{2}{L} \frac{dn_c}{dT}\right) + \frac{2}{L} n_c \alpha_c = \left(\frac{\lambda}{L} \frac{dM}{dT}\right) \quad (\text{A.3})$$

onde $\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$ é o coeficiente linear de expansão térmica, α_a para amostra e α_c para a cubeta, na direção do feixe de laser incidente.

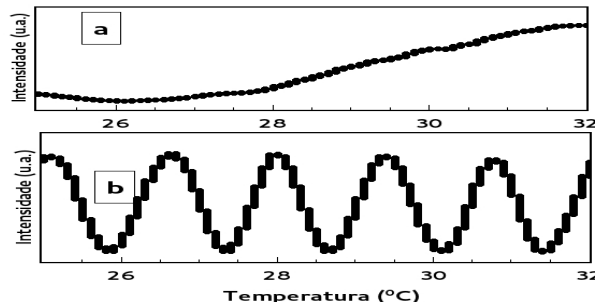
Nesse experimento usou-se uma cubeta de quartzo 2mm e realizamos a seguinte aproximação.

como o α_c e $\frac{dn_c}{dT}$ são muito menores que $\frac{dn_a}{dT}$, e como a amostra está confinada na cubeta, então $\alpha_a = \alpha_c$. Logo rescrevemos a Eq. (A.3):

$$\left(\frac{dn_a}{dT}\right) = \left(\frac{\lambda}{2L} \frac{dM}{dT}\right) \quad (\text{A.4})$$

Na Fig. A.2, mostra que o deslocamento das franjas para cubeta vazia não completa um círculo completo comparado com a água para mesma faixa de temperatura, Logo podemos usar a Eq. (A.4) para determinar o coeficiente de variação do índice de refração das amostras aqui estudadas (ver Fig. 3.4).

Figura A.2: A dependência do deslocamento das franjas de interferências com a temperatura (a) cubeta de quartzo (2mm) e (b) água.



Referências Bibliográficas

- [1] AZAWE, Muzahim I. **Temperature dependence of wall-plug efficiency of high power laser diodes.** Int. J. Phys. Sci.(2013)
- [2] GORDON, J.P.; LEITE, R.C.C.; MOORE, R.S.; PORTO, S.P.S.; WHINNERY, J.R. **Long transient effects in lasers with inserted liquids samples,** Bull. Am. Phys. Soc. V. 9, p.501, (1964)
- [3] FALCÃO, E. A. et al. **Utilização da técnica de lente térmica para análise das propriedades térmica de matérias transparentes.** Cerâmicas, 2009.
- [4] SHEN, J.; LOWE, R.D.; SNOOK, R. D. **A model for cw laser induced mode-mismatched dual- beam thermal lens spectrometry.** Chem. Phys. 165, p.385, (1992)
- [5] JOSEPH, Santhi Ani et al. **Thermal diffusivity of rhodamine 6G incorporated in silver nanofluid measured using mode-matched thermal lens technique.** Optics Communications 283 (2010) 313–317.
- [6] KIM, Y. I.; CHO, K. J.; SHIM, H. K. **Metal bisphosphonate multilayers of perylene and naphthalene bis(dicarboximide) derivatives on ITO substrate.** Synthetic Metals, v. 117, p. 153-155, 2001.
- [7] ZOTTI, G.; VERCELLI, B.; BERLIN, A. **Alternate Monolayers of CdSe Nanocrystals and Perylene Tetracarboxylate: Quantum Dot Hypersensitization for Dye-Sensitized Solar Cells.** ACS Applied Materials Interfaces, v. 4, p. 3233-3238, 2012.
- [8] ANANDAN, S.; NAVEENRAJ, S.; RAJ, M.R. **Biding interaction between serum albumins and perylene-3, 4,9,10-tetracarboxilate – A spectroscopic investigation.** Dyes and Pigments, v. 94, p. 330-337, 2012.
- [9] DANG, W. et al. **Dynamic $\pi\beta\pi$ Stacked Molecular Assemblies Emit from Green to Red Colors.** Nano Lett., Vol. 3, No. 4, (2003)
- [10] PARKER, C. A. **Photoluminescence of Solutions.** Elsevier Publishing Co., New York, (1968)
- [11] FISCHER, M.; GEORGES, J. **Limitations arising in the study of the fluorescence quenching of rhodamine 6G by iodides using cw-laser thermal lens spectrometry.** Spectrochimica Acta Part A 54,101 – 110, (1998)
- [12] LANGHALS, Heinz. **Cyclic Carboxylic Imide Structures as Structure Elements of High Stability.** Novel Developments in Perylene Dye Chemistry. HETEROCYCLES, Val. 40, No. 1(1995).

- [13] LONG, M.E.; SWOFFORD, R.L.; ALBRECHT, A.C. **Thermal Lens Technique: A New method of absorption spectroscopy**. Science, v.191 p.183, (1976)
- [14] HIGASHI, T.; IMASAKA, T.; ISHIBASHI, N. **Thermal lens spectrophotometry with argon laser excitation source for nitrogen dioxide determination**. Anal. Chem., V. 55, p.1907, (1983)
- [15] ESTUPIÑÁN-LÓPEZ, C. ; Tolentino DOMINGUEZ, C. ; ARAUJO, R. E. **Eclipsing thermal lens spectroscopy for fluorescence quantum yield measurement**. OSA.2013
- [16] HERCULES, D. M. **Fluorescence and Phosphorescence Analysis**. Wiley Interscience, New York, (1966).
- [17] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Revisão técnica Paulo Sérgio Santos. Tradução de Pedro Barros. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 700 p. Tradução de: Introduction to spectroscopy.
- [18] FURTADO, N. J. S. **Estudos fundamentais de filmes camada por camada do sal de perileno para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos de metais pesados**. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Piauí, 2015
- [19] SCHÄRTL, W. **Forced rayleigh scattering - principles and application (self diffusion of spherical nanoparticles and copolymer micelles)**. In Redouane Borsali and Robert Pecora, editors, Soft Matter Characterization, pages 677–703. Springer Netherlands, (2008)
- [20] GIGLIO, M. e VENDRAMINI, A. **Thermal lens effect in a binary liquid mixture: A new effect**. Appl. Phys. Lett. 25, 555 (1974).
- [21] TYRELL, H. **Diffusion and Heat Flow in Liquids**. Butterworths, London, (1961)
- [22] COSTA, Gláucia G. G. **Espectrometria de lente térmica: teoria e aplicação**. 2005. Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física de São Carlos – USP, São Carlos.
- [23] HU, C. And Whinnery, J. R., **New thermo-optical measurement method and comparison with other methods**. Appl. Opt., v. 12, p.73, (1973).
- [24] SHELDON, S.J., KNIGHT, L.V., THORME, J.M. **Laser-induced thermal lens effect - a new theoretical-model**. Applied optics 21 (9), 1663-1669, 1982.
- [25] LONG, M.E.; SWOFFORD, R.L.; ALBRECHT, A.C. **Thermal Lens Technique: A New method of absorption spectroscopy**. Science, v.191 p.183, (1976).
- [26] GEORGES, Joseph. **Matrix effects in thermal lens spectrometry: Influence of salts, surfactants, polymers and solvent mixtures**. Spectrochimica Acta Part A 69 1063–1072 (2008).
- [27] DE'GROOT S, S.; P. MAZUR, P. **Non-equilibrium Thermo- dynamics**. Dover, New York, (1984).
- [28] PROD'HOMME L. 1960. **A new approach to the thermal change in the refractive index of glasses**, Chemical Glasses, v. 1, n. 4, p. 119-122

- [29] FORNECK, L. V. S.; ABE, Kaya S.; MARIN NETO, Waldir. **Array de Fototransistores para a Detecção do Perfil de Intensidade de um Feixe de Laser Gaussiano e Cálculo de Parâmetros Ópticos**. 2011. Monografia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.
- [30] CORDES, D.B.; MILLER, A.; GAMSEY, S.; SHARRETT, Z.; THONIYOT, P.; WESSLING, R.; SINGARAM, B. **Optical glucose detection across the visible spectrum using anionic fluorescent dyes and a viologen quencher in a two-component saccharide sensing system**. *Organic and Biomolecular Chemistry*, v. 3, p.1708-1713, 2005.
- [31] RICCI, R. W.; MAURI DITZLER, M; NESTOR, L. P. **Discovering the Beer-Lambert Law**. *Chem. Educ.* 71 (11), p 983 (1994)
- [32] GONZÁLEZ-CARDEL, M.; ARGUIJO, P.; DÍAZ-URIBE, R. **Gaussian beam radius measurement with a knife-edge: a polynomial approximation to the inverse error function**, *APPLIED OPTICS*, Vol. 52, No. 16, 2013.
- [33] SUZAKI, Yasuzi; and TACHIBANA, Tachibana. **Measurement of the μm sized radius of Gaussian laser beam using the scanning knife-edge**. *APPLIED OPTICS*, Vol. 14, No. 12, 1975.
- [34] ARAÚJO, Marcos. A. et al; **Measurement of Gaussian laser beam radius using the knife-edge technique: improvement on data analysis**.
- [35] STEIMACHER, A. **Desenvolvimento e Caracterização de Vidros Aluminossilicato de Cálcio Dopados com Nd^{3+}** . (2008). Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Estadual de Maringá, Maringá.
- [36] CAZES, J. **Ewing's, Analytical Instrumentation Handbook**. ed.3, 2004
- [37] DADARTAT, Dorin; VISSEE, Henk; BICANICT, Dane. **An improved inverse photopyroelectric cell for measurement of thermal effusivity: application to fatty acids and triglycerides**. *Meas. Sci. Technol.* v.6 1215-1219 (1995).
- [38] DAIMON, M.; MASUMURA, A. **Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region**. *APPLIED OPTICS*, Vol. 46, No. 18, 2007
- [39] ANDRADE, A. A. *et al.* **Evaluation of thermo-optical properties of poly(2-methoxyaniline) solutions** *Chemical Physics Letters* v.442 400–404(2007).
- [40] NAVEENRAJ, S.; RAJ, M. R.; ANANDAN, S. **Binding interaction between serum albumins and perylene-3, 4,9,10-tetracarboxylate e A spectroscopic investigation**. *Dyes and Pigments* v.94 330e337 (2012).
- [41] LIMA, S. M. et al. **Evaluation of the thermal diffusivity of vegetable oils during frying by Thermal Lens Spectrometry**. *Eur. Phys. J. Special Topics* 153, 531–534 (2008)
- [42] JAS, Gouri S.; LARSON, Erica J.; JHNSON, Carey K. e KUCZERA, Krzysztof. **Microscopic Details of Rotational Diffusion of Perylene in Organic Solvents: Molecular Dynamics Simulation and Experiment vs Debye-Stokes-Einstein Theory**. *J. Phys. Chem. A*, 104, 9841-9852 (2000).

- [43] STSIAPURA, Vitali I.; MASKEVICH, Alexander A. et al. **Stsiapura Thioflavin T as a Molecular Rotor: Fluorescent Properties of Thioflavin T in Solvents with Different Viscosity.** *J. Phys. Chem. B* , 112, 15893–15902 (2008)
- [44] CABRERA, H.; SIRA, E.; RAHN, K.; GARCÍA-SUCRE, M. **A thermal lens model including the Soret effect.** *Appl. Phys. Lett.* 94, 051103 (2009)
- [45] PATHROSE, B.; NAMPOORI, V. P. N.; RADHAKRISHNAN, P. et al. **Solvent Dependency in the Quantum Efficiency of 4-[(4-Aminophenyl)-(4-imino-1-cyclohexa-2, 5-dienylidene) methyl] Aniline Hydrochloride.** *J Fluoresc* 25:739–744 (2015).
- [46] ZHANG, K. J.; BRIGGS, M. E. ; GAMMON, R. W.; SENEGERS, J. V. **Thermal and mass diffusion in a semidilute good solvent-polymer solution.** *J. Chem. Phys.*, Vol. 111, No. 5, 1 August (1999)
- [47] WHITE, W. R.; BRUNSON, R. J; EARMAN, R. J. B ; LINDENBAUM, S. **Computer-Controlled Measurement of Thermal Conductivities of Aqueous Salt Solutions.** *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 4, No. 7, 1975
- [48] PÉREZ-RUIZ, T.; MARTÍNEZ-LOZANO, C.; TOMÁS, V.; FENOL, J. **Analyst**(Cambridge, U. K.), 126, 1436. (2001).
- [49] S. BENNING, S; KITZEROW, H. S. **Fluorescent columnar liquid crystalline 3,4,9,10-tetra-(n -alkoxycarbonyl)-perylene.** *Liquid Crystals*, Vol. 27, No. 7, 901 - 906 (2000)
- [50] BAIRI, P; ROY, B.; NANDI, A. **Bi-component hydrogel of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic potassium salt and L -tyrosine.** *RSC Adv.*, 2, 264–272 (2012)