



UFAL

Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Curso de Bacharelado em Física

LAVÍNIA MALTA BRAGA

**Efeitos da adição de pontos quânticos de carbono
sobre as propriedades termo-ópticas de polímeros**

Maceió

2022

LAVÍNIA MALTA BRAGA

Efeitos da adição de pontos quânticos de carbono sobre as propriedades termo-ópticas de polímeros

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Física (IF) da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Física.

Orientador : Prof. Dr. Ítalo Nunes de Oliveira

Maceió

2022

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

B813e Braga, Lavinia Malta.
Efeitos da adição de pontos quânticos de carbono sobre as propriedades termo-ópticas de polímeros / Lavinia Malta Braga. – 2022.
40 f. : il.

Orientador: Ítalo Nunes de Oliveira.
Monografia (Trabalho de conclusão de curso em Física: bacharelado) –
Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 38-40.

1. Compostos poliméricos. 2. Pontos quânticos de carbono. 3. Varredura z.
I. Título.

CDU: 535:536.51

Agradecimentos

Agradeço à minha família, Rita, Nelmont, Daniel e Ramona, por todo o cuidado durante todos esses anos.

Ao meu orientador, Prof. Ítalo Nunes de Oliveira, pelas orientações, sugestões, compreensão e paciência.

Da mesma forma, agradeço a Prof. Maria Tereza de Araujo e o Prof. Pedro Valentim por todos os ensinamentos e proporcionar minha entrada na iniciação científica.

Aos amigos que a graduação trouxe, Miquéias, Matheus, Laís, Guilherme e Melquisedeque por todas as conversas, momentos de descontração e trocas de conhecimento.

Ao pessoal do Grupo de Líquidos Anisotrópicos e Polímeros, Lucas, Raul, Walter, Pâmela, Catharina e Rayssa, por todo o acolhimento, ajuda no laboratório e conversas.

À minhas amigas que estiveram comigo desde sempre: Gabriela, Ludmila, Beatriz, Débora, Ianna, Cybelle, Jana e Vitória. Em especial agradeço a Marie, por sempre me fazer rir e dar os melhores conselhos.

À Febiola, por tornar meus dias melhores com todo o carinho, apoio e companhia durante as longas horas de estudo.

Obrigada a todos que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os polímeros são materiais com capacidade de especificação, o que propiciou uma ampla utilização em várias áreas. Devido a compreensão bem estabelecida da obtenção dos polímeros, a descoberta de novas aplicações agora se dá pela alteração química e física dos polímeros existentes, ao invés de novas sínteses. Uma forma é através da dopagem das matrizes poliméricas com pontos quânticos de carbono, que são nanopartículas de carbono com propriedades luminescentes singulares. A técnica de varredura Z é uma forma de medir fenômenos ópticos não lineares de terceira ordem de materiais, a partir dos quais é possível obter parâmetros das propriedades termo-ópticas do material. Em particular, quando utilizada com o modelo de lentes térmicas, obtêm-se informações sobre o índice de refração não-linear e a difusividade térmica. Neste trabalho, investigamos quais os efeitos da adição de pontos quânticos de carbono de vermelho de metila (CDMR) em filmes poliméricos de álcool polivinílico (PVA) nas propriedades termo-ópticas, por meio da técnica de varredura Z resolvida no tempo. Os pontos quânticos de carbono foram obtidos com o azocorante vermelho de metila como precursor através do método hidrotermal, em uma estufa microprocessada a temperatura de 200°C pelo período de 10 horas. Os filmes poliméricos foram obtidos a partir de uma solução de 10% do polímero PVA dopados com 1,0% e 2,5% de CDMR depositada em uma superfície lisa durante a secagem (48h). A espessura dos filmes ficaram na faixa de 110 – 182 μm . Por meio do espectro de absorção observamos que o filme de PVA com a adição dos pontos quânticos de carbono derivados do vermelho de metila apresentam as bandas típicas para os pontos de carbono correspondentes às transições dos orbitais eletrônicos do núcleo e da superfície. Através da técnica de varredura Z, para os filmes com 1,0% encontramos que a mudança de fase induzida θ tem valor $\theta = 0,034 \pm 0,001$, e a difusividade térmica tem valor $D = 1,20 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Para os filmes de 2,5% obtivemos $\theta = 0,066 \pm 0,002$ e $D = 1,35 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Então, o aumento de concentração dos pontos quânticos de carbono na matriz polimérica resultou no aumento da amplitude da curva de varredura Z, no aumento do parâmetro θ e na difusividade térmica dos filmes. Com isso, obtivemos que o confinamento das nanopartículas sintetizadas a partir do vermelho de metila nos filmes não alteram as propriedades espectroscópicas das nanopartículas de forma significativa. Como também vimos, a partir da técnica de varredura Z, o aumento de concentração nos filmes modificam de forma significativa as propriedades termo-ópticas dos filmes poliméricos.

Palavras-chave: Filmes poliméricos, Pontos quânticos de carbono, Varredura Z.

ABSTRACT

Polymers are materials with specification ability, which has led to wide use in several areas. Due to the well-established understanding of obtaining polymers, the discovery of new applications now takes place through chemical and physical modification of existing polymers, rather than the development of new syntheses. One way is by doping polymer matrices with carbon quantum dots, which are carbon nanoparticles with unique luminescent properties. The Z-scan technique is a method of measuring third order nonlinear optical phenomena of materials, from which it is possible to obtain thermo-optical properties parameters about the material. In particular, when used with thermal lens model, information on the nonlinear refractive index and thermal diffusivity is obtained. In this work, we investigated the effects of the addition of methyl red carbon quantum dots (CDMR) in polyvinyl alcohol (PVA) polymeric films, to their thermo-optical properties, using the time-resolved Z-scan technique. The carbon dots synthesis was made using the methyl red azo dye as precursor in the hydrothermal method, in a microprocessed oven at 200°C for a 10 hours period. The polymeric films were made from a 10% PVA solution doped with 1.0% and 2.5% of CDMR deposited on a smooth surface until it was dried (48h). The thickness of the films were in the range of 110 – 182 μm . Through the absorption spectrum, we observed that the PVA film with the addition of carbon quantum dots derived from methyl red presents the typical bands for the carbon quantum dots corresponding to the transitions of the electronic levels of the nucleus and the surface. Using the Z-scan technique, for films with 1.0% we found that the induced phase shift θ has a value $\theta = 0.034 \pm 0.001$, and the thermal diffusivity has a value $D = 1.20 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. For 2.5% films we got $\theta = 0.066 \pm 0.002$ and $D = 1.35 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Then, the increase in the concentration of the carbon dots in the polymer matrix resulted in an increase in the amplitude of the Z-scan curve, an increase in the parameter θ and in the thermal diffusivity of the films. Therefore, we obtained that the confinement of the nanoparticles synthesized from methyl red in the films does not change the spectroscopic properties of the nanoparticles significantly. As we have also seen, from the Z-scan technique, the increase in concentration in the films significantly modifies the thermo-optical properties of the polymeric films.

Keywords: Polymeric films, Carbon dots, Z-scan.

Lista de Figuras

1.1	Ilustração dos tipos de estrutura de polímeros, onde cada círculo representa os monômeros. Temos o polímero (a) linear, (b) ramificado e (c) reticulado.	13
1.2	Representação dos tipos de copolímeros: (a) aleatório, (b) alternados, (c) em blocos, (d) enxertados.	14
2.1	Representação dos (a) níveis eletrônicos e (b) das transições.	20
2.2	Espectro de absorção de pontos quânticos de carbono sintetizados pelo método eletroquímico com variação na quantidade de água utilizada: (a) 10%, (b) 60% e (c) 90%.	20
2.3	Representação da influência do núcleo e dos estados de superfície na emissão. Em (I) temos a contribuição do núcleo e em (II) da superfície.	21
3.1	Esquemática do aparato experimental para a técnica de varredura Z.	25
3.2	Esquemática da técnica de varredura Z para o caso $n_2 > 0$ durante a variação na posição da amostra. Temos (a) a amostra antes do foco, (b) após o foco e (c) o gráfico da transmitância normalizada em função da posição z .	26
3.3	Evolução temporal da transmitância modulada por um pulso retangular. S_1 é a intensidade após a abertura do <i>chopper</i> e S_2 é a intensidade imediatamente antes do bloqueio do <i>chopper</i> .	27
4.1	Representação do aparato experimental para a técnica de varredura Z.	32
4.2	Cintura do feixe.	33
5.1	Espectro de absorção dos pontos quânticos de carbono utilizando vermelho de metila como precursor (CDMR) e do filme de PVA dopado com CDMR (CDMR-PVA).	34
5.2	Do lado esquerdo temos o gráfico da transmitância em função de $\gamma = \frac{z}{z_c}$ para o filme de PVA com pontos quânticos de carbono derivados do vermelho de metila de concentração 2,5%. A linha tracejada é a curva de ajuste dos dados experimentais obtida a partir da equação 3.9. Do lado direito temos o filme sendo iluminado pelo laser em 532 nm e apresentando uma emissão alaranjada.	35

- 5.3 Gráfico da transmitância em função de $\gamma = \frac{z}{z_c}$ para os filmes de PVA com pontos quânticos de carbono derivados do vermelho de metila de concentração 1,0% e 2,5%. As linhas tracejadas são as curvas de ajuste dos dados experimentais obtidas a partir da equação 3.9. 36
- 5.4 Transiente de formação da lente térmica para os filmes de PVA com pontos quânticos de carbono derivados do vermelho de metila nas concentrações de 1,0% e 2,5%. 36
-

Sumário

1	Introdução a Fenomenologia dos Polímeros	12
1.1	Definição e Estrutura dos Polímeros	12
1.2	Propriedades Termo-Ópticas de Polímeros	15
1.3	Aplicações Ópticas	17
1.4	Objetivo Geral	17
2	Pontos Quânticos de Carbono	18
2.1	Definição, métodos de síntese e estrutura morfológica de pontos quânticos .	18
2.2	Propriedades espectroscópicas dos pontos quânticos de carbono	19
2.3	Aplicação dos pontos quânticos	22
3	Varredura Z	23
3.1	Varredura Z resolvida no tempo	26
3.2	Modelo da Lente térmica	27
3.3	Uso da técnica para o estudo de polímeros	29
4	Materiais e Métodos	31
4.1	Amostras	31
4.1.1	Pontos Quânticos de Carbono	31
4.1.2	Filmes poliméricos	31
4.2	Aparato experimental varredura Z	32
5	Resultados e Discussões	34
6	Conclusão	37
	Referências	40

Capítulo 1

Introdução a Fenomenologia dos Polímeros

Os polímeros sempre estiveram presentes no cotidiano. Desde o uso diário, em algodão, lã, borracha, plásticos, resinas e adesivos, até nas células de todos os seres vivos, por meio de polímeros biológicos como a proteína. Porém, o entendimento acerca da natureza dos polímeros só começou a ser efetuado a partir do desenvolvimento de plásticos, com a síntese do primeiro termoplástico a partir do polímero natural celulose, o nitrato de celulose, patenteado em 1869 por John Wesley Hyatt, e do primeiro polímero sintético, o plástico fenol formaldeído, em 1909 por Leo Hendrick Baekeland [1, 2].

Desde então, os polímeros se tornaram um material muito versátil e seletivo, de forma que diferentes polímeros podem apresentar propriedades extremamente diferentes, sendo possível desenvolver um produto final com qualquer qualidade desejável [1, 2]. Além disso, um mesmo polímero pode apresentar propriedades físico-químicas distintas de acordo com o seu estado físico. Há materiais poliméricos que podem suportar altas temperaturas sem danificar sua estrutura química ou estado físico, ou podem derreter e serem moldados com calor, permitindo criar objetos com formatos mais variados. Exemplos destes tipos de polímeros são os plásticos sólidos, fibras, elastômeros e espumas. A depender de sua composição e interações microscópicas, os polímeros podem ser duros ou moles, porosos ou não porosos, adesivos ou aderentes, assim como filmes e revestimentos [1]. Com a base do entendimento de polímeros estabelecida, os materiais poliméricos continuarão a crescer agora através de modificações químicas e físicas dos polímeros existentes, com ênfase especial nos materiais biocompatíveis, que se degradam mais rapidamente que os polímeros tradicionais, oferecendo assim menor impacto ambiental.

1.1 Definição e Estrutura dos Polímeros

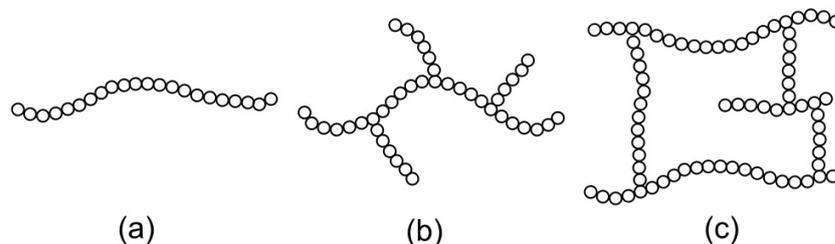
Os polímeros são, por definição, macromoléculas resultantes da repetição de unidades químicas menores, comumente chamadas de monômeros, que se ligam por meio de ligações covalentes. Por meio da reorganização dos elétrons, formando a unidade de repetição, temos a conversão de monômeros em polímeros, sejam as moléculas iguais ou diferentes. O resíduo desse processo é chamado de unidade estrutural. No caso em que o polímero

é formado por um tipo de monômero, a unidade estrutural é igual ao monômero. Se há mais de um tipo de monômero, a unidade estrutural é composta pela contribuição de cada um na formação da unidade de repetição. Em geral, a constituição do polímero é descrita em termos das unidades estruturais [1].

Há várias classificações diferentes para os polímeros. Podem ser classificados de acordo com a origem, a estrutura polimérica, o mecanismo de polimerização, a técnica de preparo ou pelo seu comportamento térmico. Em relação à origem, podemos classificar um polímero como natural ou sintético. Ou seja, se é encontrado na natureza ou produzido a partir de reações químicas em laboratório. Entre os polímeros naturais podemos citar estruturas complexas como as enzimas, aminoácidos, proteínas, como também algumas estruturas mais simples como a celulose, o amido e a borracha natural [1]. Por meio do entendimento da estrutura desses compostos, temos que a maioria dos polímeros naturais também são produzidas em laboratório.

A classificação em relação a estrutura pode depender da capacidade de interligação de uma moléculas com outras moléculas ao longo da cadeia, com as possibilidades de formar estruturas lineares, ramificadas e reticuladas. Cadeias lineares são formadas por sequências de ligações entre unidades bifuncionais, que possuem dois sítios para ligação. Quando essas unidades são polifuncionais, com mais de dois sítios disponíveis, obtemos estruturas não lineares. Então, a cadeia pode ser ramificada, onde aparenta ter outras cadeias anexadas a principal, ou reticulada, onde as cadeias que estão crescendo se ligam uma nas outras formando uma rede [1]. Os três casos podem ser vistos na Figura 1.1.

Figura 1.1: Ilustração dos tipos de estrutura de polímeros, onde cada círculo representa o monômero. Temos o polímero (a) linear, (b) ramificado e (c) reticulado.



Fonte: Autora, 2022.

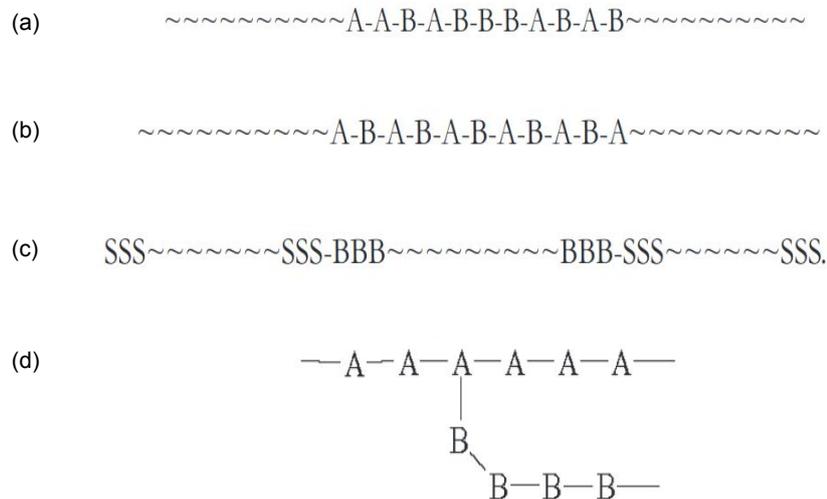
Ainda em relação à estrutura, podemos separar os polímeros no estado sólido em amorfos ou cristalinos. Quando o polímero possui um arranjo ordenado tridimensional de longo alcance, é um polímero cristalino. Note, porém, que sempre haverá imperfeições já que as cadeias poliméricas são muito longas e, dessa forma, incapazes de ter um arranjo perfeito como nos cristais formado por íons ou moléculas pequenas. Por outro lado, os polímeros amorfos não conseguem formar uma estrutura ordenada, com o arranjo das cadeias sendo aleatório ou até mesmo emaranhado. Esses tipos de polímeros são capazes de vitrificar em sólidos vítreos amorfos [1].

Há ainda polímeros que não se encaixam em nenhuma das duas classificações e apresentam a característica de manter regiões ordenadas em sua estrutura quando derretido, sendo que o comportamento padrão de um polímero cristalino ou amorfo é a desordem total no estado líquido. Esses polímeros são então chamados de polímeros líquido-cristalinos

[1].

Mais uma classificação estrutural para os polímeros é a divisão entre homopolímeros ou copolímeros, que depende da sua composição. Os homopolímeros só tem apenas uma unidade de repetição e os copolímeros são compostos que possuem mais de uma unidade de repetição diferentes. Dentre os copolímeros temos diferentes tipos: aleatório, onde as unidades de repetição estão organizadas de forma aleatória na cadeia; alternados, onde as unidades de repetição estão ordenadas de forma sequencial; em blocos, onde temos longas sequências de cada unidade de repetição; enxertados, sequências de uma unidade de repetição é enxertada no monômero principal de outro tipo [1]. Na figura 1.2 temos uma representação de cada tipo.

Figura 1.2: Representação dos tipos de copolímeros: (a) aleatório, (b) alternados, (c) em blocos, (d) enxertados.



Fonte: Modificado de [3].

Outra classificação estrutural para os polímeros está relacionada à forma como os átomos estão presos em uma molécula. Chamamos de fibras os polímeros lineares com grande simetria e forças intermoleculares fortes. Os elastômeros, por outro lado, estão ordenados de forma irregular, com forças intermoleculares fracas e cadeias poliméricas flexíveis. E por último, temos também os plásticos, que consistem em polímeros lineares ou ramificados que possuem características entre essas duas estruturas citadas anteriormente [1, 2].

A classificação pode ser feita em relação ao mecanismo de polimerização, isto é, a reação que leva os monômeros a formarem moléculas de polímero. Temos os polímeros de condensação, que são resultado da reação do tipo condensação na qual duas espécies de monômeros, dímeros, trímeros, entre outros, reagem gerando uma molécula maior e eliminando água ou amônia no processo. Os polímeros de adição são obtidos pelo processo de adição de monômeros sucessivamente formando uma cadeia e não há perda de massa. Os polímeros de rearranjo são formados através do rearranjo dos monômeros em compostos cíclicos [1, 2].

Uma maneira de classificar os polímeros é de acordo com o comportamento térmico

que eles apresentam. Os termoplásticos são polímeros maleáveis ao aplicar calor e pressão. Quando esfriam se tornam duros, assumindo a forma do molde em que estiverem contidos. Alguns termoplásticos suportam vários ciclos de aquecimento e esfriamento sem quebra na estrutura. A maioria dos termoplásticos são polímeros do tipo de cadeia linear ou ramificado. Os termofixos são polímeros que quando sujeitos ao aumento de temperatura produz polímeros sólidos do tipo reticulado, o que o torna estável, rígido e resistente a fusão. Então esse tipo de material não derrete quando aquecido e se a temperatura for alta o suficiente podem se decompor [1, 2].

A última classificação para os polímeros que abordaremos está relacionado com o seu propósito. Polímeros dienes são os polímeros usados na indústria de borracha, polímeros olefin são utilizados em indústrias de fibras, filmes e folhas, e os acrílicos, utilizados para revestimento e materiais decorativos [1].

1.2 Propriedades Termo-Ópticas de Polímeros

Dentre as propriedades termo-ópticas vamos abordar a variação do índice de refração com a temperatura e a difusividade térmica.

O índice de refração é um fenômeno óptico linear relacionado com a passagem de luz de um meio para outro e calculado pela razão entre a a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no material estudado. Nos polímeros temos que a refração depende do comprimento de onda da luz e pode não ser igual em todas as direções da material. Mudanças de fases, orientação, conformação da cadeia polimérica contribuem para alterações no índice de refração. Para a maioria dos polímeros o valor do índice de refração recai entre 1,3 e 1,7 [4, 5].

A interação entre um feixe de alta intensidade e um polímero pode evidenciar efeitos ópticos não lineares, quando os valores das susceptibilidades elétrica são grandes o suficiente. Apesar das propriedades do material serem alteradas pelo feixe, dependendo da intensidade, as alterações físicas e químicas desaparecem quando a incidência de luz é interrompida [6].

Um dos efeitos não-lineares que podem ocorrer em um polímero é a auto-focalização ou desfocagem, um fenômeno óptico não-linear de terceira ordem. Temos que ao incidir um feixe de alta intensidade não-ressonante em uma camada fina de polímero, ela se comporta como uma lente. Isso se deve a dependência do índice de refração com a intensidade [6]:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (1.1)$$

onde n_0 é o índice de refração linear, n_2 é o índice de refração não-linear e I a intensidade da fonte de luz.

Com a incidência do feixe de alta intensidade no material, considerando que o feixe é gaussiano, temos uma variação espacial da intensidade do centro até a borda do feixe. Consequentemente, a temperatura aumenta de acordo com a intensidade, de forma que o índice de refração é alterado. A auto-focalização acontece quando n_2 é positivo, pois temos que a camada fina do polímero se comporta como uma lente positiva e focaliza o

feixe. Quando n_2 é negativo, o comportamento é de uma lente negativa, divergindo o feixe, sendo então o caso da auto-desfocalização. [2, 5, 6].

O índice de refração não linear pode ser medido por experimentos como a Varredura Z [6]. Isso será abordado posteriormente na seção 3.

A capacidade térmica de um material é definida como a quantidade de calor necessária para mudar a temperatura em um grau. Para os polímeros, a capacidade térmica depende da temperatura e do estado (amorfo, cristalino, líquido, semicristalino, vítreo)[5]. A condutividade térmica para um fluxo de calor retilíneo e com transferência de calor estacionária em materiais poliméricos pode ser descrita pela lei de Fourier de condução de calor [5]:

$$q = -\kappa \nabla T \quad (1.2)$$

onde q é o fluxo de calor, ∇T é o gradiente por unidade de comprimento e κ é a condutividade térmica.

Os polímeros em geral são bons isolantes térmicos pois possuem condutividade térmica intrínseca muito menor que a de materiais como metal e cerâmica. Em geral, polímeros puros possuem valores de condutividade térmica entre 0.1 a 0.6 W/mK. Dentre os fatores que afetam a condutividade térmica do polímero podemos citar a temperatura, a pressão, a densidade, a orientação dos segmentos da cadeia, a estrutura cristalina, entre outros. Dessa forma, os valores para condutividade térmica para o mesmo polímero podem variar na literatura. Uma forma de melhorar condutividade térmica é com a utilização de dopantes orgânicos ou inorgânicos [5].

Como a maioria dos polímeros são processados a temperaturas relativamente altas e possuem aplicação em um intervalo grande de temperatura, a dependência com a temperatura na condutividade térmica é de grande interesse de estudo. Em geral, para polímeros amorfos, a condutividade térmica aumenta gradualmente com o aumento na temperatura na região vítrea e decresce ou se mantém constante na região borracha. Para polímeros cristalinos, abaixo do ponto de fusão a condutividade térmica decresce com o aumento da temperatura, e acima do ponto de fusão se comporta como o polímero amorfo. Para polímeros dopados, a condutividade depende das propriedades do dopante, como o tamanho, a forma, a orientação das partículas e a quantidade. Polímeros dopados com substâncias inorgânicas geralmente apresentam aumento na condutividade térmica [5].

A difusividade térmica é um parâmetro relacionado com a propagação do calor durante a variação de temperatura ao longo do tempo. Os polímeros possuem valores baixos de difusividade térmica e essa quantidade, além de estar relacionada com a temperatura, depende da pressão, do peso molecular, entre outros parâmetros [7]. A difusividade térmica e a condutividade térmica se relacionam através da expressão:

$$D = \frac{\kappa}{\rho c} \quad (1.3)$$

onde κ é a condutividade térmica, D a difusividade térmica, ρ é a densidade e c é calor específico. Como veremos posteriormente, é possível obter a difusividade térmica de um material utilizando a Varredura Z.

1.3 Aplicações Ópticas

Materiais poliméricos são leves, de baixo custo e possuem propriedades ópticas, mecânicas e elétricas que podem ser melhoradas facilmente com a incorporação de pequenas quantidades de compostos na matriz polimérica [8]. Para muitas aplicações, materiais poliméricos se mostram equivalentes a materiais inorgânicos. Uma das aplicações ópticas dos polímeros é na geração de luz com LEDs poliméricos e laser de polímero [6].

Materiais com grandes valores de susceptibilidade não-linear de terceira ordem, baixa perda óptica e tempo de resposta ultrarrápidos são desejados para aplicação em dispositivos fotônicos [6]. Para aplicações potenciais de materiais poliméricos com grande valor de susceptibilidade não-linear de terceira ordem podemos citar comunicação de fibra óptica, computação óptica, imageamento, holografia dinâmica, comutação óptica e armazenamento óptico de dados [6].

O álcool polivinílico (PVA), em particular, é um polímero monomérico de fácil fabricação sem sabor, sem odor, não é tóxico ou corrosivo, é biocompatível com alta solubilidade em água, possui estabilidade térmica e alta transmissão óptica [8, 9]. A matriz polimérica do PVA possui vários grupos hidroxilas na cadeia de carbono, proporcionando a capacidade de outros materiais serem incorporados por meio de ligações de hidrogênio. O PVA pode ser utilizado na eletrônica, eletrônica e na bioengenharia [8].

1.4 Objetivo Geral

Nesse trabalho investigamos como a adição de pontos quânticos de carbono afetam as propriedades termo-ópticas de filmes poliméricos. Em particular, filmes poliméricos de PVA dopados com pontos quânticos de carbono produzidos a partir do azocorante vermelho de metila.

No próximo capítulo abordamos os pontos quânticos de carbono e suas propriedades espectroscópicas, em seguida, no capítulo 3, o método utilizado para caracterizar as propriedades termo-ópticas dos filmes poliméricos, a varredura Z. No capítulo 4 introduzimos a metodologia para a realização do trabalho. No capítulo 5 temos a apresentação e análise dos principais resultados. Por fim, no capítulo 6, temos as conclusões do trabalho.

Capítulo 2

Pontos Quânticos de Carbono

Recentemente, há um enorme interesse em nanopartículas de carbono devido suas propriedades excepcionais. Uma classe desses materiais são os pontos quânticos de carbono com suas propriedades luminescentes únicas. Comparando com pontos quânticos semicondutores e corantes orgânicos, os pontos quânticos de carbono apresentam alta solubilidade em água, alta resistência a fotodegradação, boa biocompatibilidade e baixa toxicidade biológica e ambiental [10]. Assim, eles se apresentam como nanomateriais emergentes para desenvolvimento de novas aplicações [11].

2.1 Definição, métodos de síntese e estrutura morfológica de pontos quânticos

Os pontos quânticos de carbono (PQCs) são nanopartículas esféricas inferiores a 10 nm, resultantes da superposição de folhas de grafite ou grafeno, com forte fotoluminescência dependente do comprimento de onda de excitação. Sua estrutura é constituída por carbonos sp^2/sp^3 e grupos com base oxigenada ou nitrogenada, ou agregações poliméricas [12, 11].

A primeira aparição de pontos quânticos de carbono foi em 2004, quando da aplicação da técnica eletroforese em nanotubos de carbono derivados do processo de descarga por arco, foram isoladas duas novas classes de composto, entre eles, nanopartículas fluorescentes que vieram a ser conhecidas como pontos quânticos de carbono [13].

Os pontos quânticos de carbono é um termo geral para vários materiais nanométricos. Em geral, são classificados em pontos quânticos de grafeno, pontos quânticos de carbono nanoestruturados e pontos de polímero [12].

Os pontos quânticos de grafeno são anisotrópicos e possuem camadas de grafeno, de forma que o comprimento lateral é maior que a altura, podendo ser funcionalizadas ou não. Os pontos quânticos de carbono nanoestruturados são sempre esféricos possuindo um núcleo de grafite revestido por uma região amorfa que pode ser funcionalizada ou não. São divididos entre pontos quânticos de carbono nanoestruturados que possuem rede cristalina e os que não possuem rede cristalina. Os pontos de polímeros são polímeros agregados ou reticulados feitos a partir de polímeros lineares ou monômeros, ou ainda um núcleo

de carbono ligado a cadeias poliméricas também feitas a partir de polímeros lineares ou monômeros [12]. Por todo o resto do texto quando falarmos de pontos quânticos de carbono estaremos nos referindo aos pontos quânticos de carbono nanoestruturado.

Os processos de síntese dessas nanopartículas são divididos em dois grupos: *Top-down* e *Bottom-up* [12]. No *Top-down* a produção do ponto quântico de carbono ocorre a partir da redução de fontes de carbono como grafite, grafeno, nanopartículas de carbono, e fuligem, até a escala dos pontos quânticos. Entre os métodos para reduzir essas partículas aos pontos quânticos de carbono estão oxidação eletroquímica, ablação a laser e descarga de arco voltaico [10, 12]. Os PQC's produzidos por esses métodos comumente requerem funcionalização da superfície das nanopartículas para que apresentem a fluorescência característica [10, 12].

No *Bottom-up*, utiliza-se moléculas orgânicas ou polímeros como precursores para realizar a síntese dos pontos quânticos de carbono. Basicamente, são obtidos por tratamento térmico, usando os métodos de desidratação, carbonização ou assistido por microondas. Entre os métodos de desidratação e carbonização podemos citar os processos hidrotérmicos e solvotérmicos [12]. Em geral, não necessita de funcionalização da superfície para a presença de fotoluminescência, por haver, por exemplo, grupos carbonilas e oxigênio na superfície [10].

A síntese hidrotermal é a mais comum na literatura, por ser uma técnica de baixo custo, ecologicamente sustentável e relativamente simples de executar, sendo possível obter pontos quânticos de carbono com boas propriedades ópticas, após tratamentos simples como centrifugação e filtração [14].

Visto que há diversas formas de sintetizar os pontos quânticos de carbono, é de se esperar diversas estruturas químicas. Porém, certas características são esperadas: sempre são esféricos, possuem ou não rede cristalina, a distância entre as camadas corresponde ao (002) do grafite cristalino, possuem na superfície grupos químicos conectados ou modificados, como grupos funcionais contendo oxigênio ou aminoácidos, cadeias poliméricas [12].

Por meio de agentes de passivação de superfície e funcionalização é possível atribuir propriedades, como a solubilidade, como também modificar as propriedades luminescentes dos pontos quânticos de carbono [11].

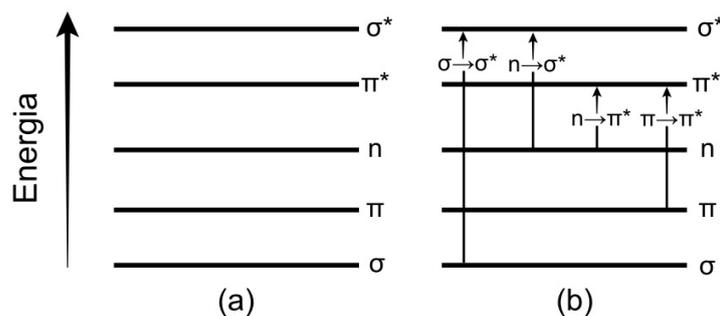
2.2 Propriedades espectroscópicas dos pontos quânticos de carbono

Na espectroscopia ultravioleta e visível (UV-Vis), ao incidir uma radiação contínua, temos que as transições resultantes da absorção da energia ocorrem entre níveis de energia eletrônicos. As diferenças de energia entre os níveis eletrônicos, em geral, é da ordem de 10 eV. As transições mais prováveis de acontecer são de um orbital ocupado de maior energia (HOMO) para um orbital desocupado de menor energia (LUMO)[15].

Em geral, em moléculas de átomos com muitos elétrons, os orbitais ocupados são os orbitais σ , π e n , em ordem crescente de energia, conforme esquematizado na figura

2.1(a). Os orbitais desocupados correspondentes são denominados por σ^* , π^* . Os orbitais σ , correspondentes a ligações σ são os orbitais ocupados de menor energia. Os orbitais π , das ligações π , ocupam orbitais com um pouco mais de energia. Os orbitais n dos pares isolados ou orbitais não ligantes, ocupam níveis eletrônicos com energias maiores [15]. Na figura 2.1(b) temos algumas transições que podem acontecer entre os níveis eletrônicos durante a absorção da radiação.

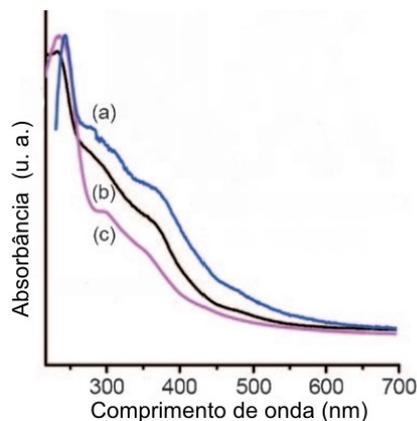
Figura 2.1: Representação dos (a) níveis eletrônicos e (b) das transições.



Fonte: Autora, 2022

As propriedades ópticas de absorbância dos pontos quânticos de carbono são bem similares entre si. Em geral, como podemos ver na figura 2.2, tem-se forte absorção na região do ultravioleta, 230 – 320 nm, que está associada ao núcleo de carbono. Há uma banda com pico em 230 está associada a transições $\pi - \pi^*$ de ligações C-C aromáticas e a presença de um ombro em 300 nm está relacionado as transições $n-\pi^*$ das ligações C=O ou outros grupos conectados. Temos também as bandas na região do visível, que estão associadas a grupos de superfícies, com uma cauda se estendendo em direção a região do infravermelho, 600 – 700 nm [10, 12].

Figura 2.2: Espectro de absorção de pontos quânticos de carbono sintetizados pelo método eletroquímico com variação na quantidade de água utilizada: (a) 10%, (b) 60% e (c) 90%.

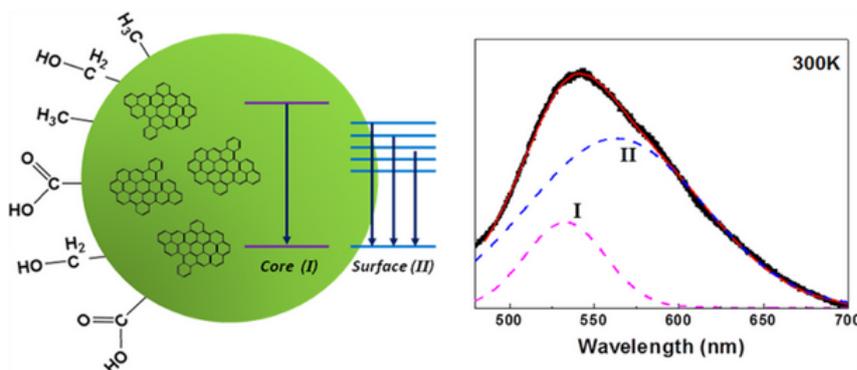


Fonte: Modificado de [11].

Em relação ao espectro de emissão, comumente as bandas são simétricas, largas e a posição depende do comprimento de onda de excitação [12]. Há dois mecanismos para

explicar esse comportamento de dependência do comprimento de onda de excitação para a emissão, como podemos ver na figura 2.3: confinamento quântico e estados de superfície [10, 12, 16].

Figura 2.3: Representação da influência do núcleo e dos estados de superfície na emissão. Em (I) temos a contribuição do núcleo e em (II) da superfície.



Fonte: Modificado de [17].

De forma geral, a fluorescência é afetada pela relação entre o núcleo de carbono e os grupos químicos ao redor. O efeito do confinamento quântico é observado quando as propriedades de fotoluminescência mudam com o tamanho da partícula. Temos que com a diminuição do tamanho do material, o *band gap* aumenta, mudando a energia necessária para que ocorra a excitação [12, 16].

Esse mecanismo é considerado como responsável pela fluorescência quando PQC's com grandes domínios π conjugado e poucos grupos funcionais na superfície, pois a superfície não irá contribuir de forma significativa. Ao ajustar o tamanho desses domínios π conjugado, temos que ocorre uma alteração no *band gap*, sendo possível modificar a coloração da emissão. Esse ajuste pode ser feito usando solventes diferentes para a reação, variando precursores, tempo e temperatura da reação da síntese [16].

Em relação aos estados de superfície, temos que está relacionado a região na superfície dos pontos quânticos de carbono onde há grupos químicos derivados de carbonos híbridos sp^2 e sp^3 , outros grupos funcionais ou ligações. A fluorescência originada por esses defeitos de superfície são caracterizadas pelo pleocroísmo, fenômeno óptico no qual a cor depende do ângulo de observação, e luminescência dependente do comprimento de onda de excitação [16].

A fluorescência é resultado da irradiação da luz com um comprimento de onda específico, os fótons que possuem energia que satisfaz o *band gap* óptico vão ser excitados, transicionando, se acumulando, e retornando para o estado fundamental emitindo luz visível de diferentes comprimentos de onda. Quanto maior a oxidação da superfície dos PQC's, maiores os números de defeitos na superfície e sítios de emissão, resultando no *red-shift* do comprimento de onda de emissão. Dessa forma, o comprimento de onda de emissão pode ser ajustado mudando os grupos químicos na superfície dos pontos quânticos de carbono, mudando a oxidação da superfície e mudando os grupos funcionais da superfície. O mecanismo de estados de superfície é considerado como sendo o mecanismo principal para a fluorescência dos pontos quânticos de carbono [16].

2.3 Aplicação dos pontos quânticos

São diversas as aplicações dos PQC's, podemos citar imageamento [18, 19], identificação [18] e tratamento de câncer [19], entrega de fármacos [10, 19], agente antimicrobiano [20], análise forense [21], fotodetectores, células solares [10], OLEDs [22] e sensores [23].

A mudança do precursor da síntese, comumente feito nos métodos *bottom-up*, é capaz de alterar as propriedades de fluorescência dos pontos quânticos de carbono, como intensidade da emissão e comprimento de onda de emissão, devido a mudança nos estados de superfície dos PQC's resultantes. Assim, têm-se investigado o efeito do estado molecular nas propriedades ópticas dos PQC's, de forma a obter determinadas características ao tentar diferentes precursores [14].

Um dos precursores usados para obter os pontos quânticos de carbono são os corantes. Os corantes são compostos que possuem a característica de absorver ou emitir luz na região do visível, entre 400 e 700 nm. Os azocorantes, descobertos por Peter Griess ao descobrir os compostos precursores diazo em 1958, são a maior classe de corantes sintéticos, tanto em número quando em volume de produção [24].

Esses compostos possuem grupos azos ($-N=N-$) ligados a metina ou átomos de carbono aromáticos com hibridização sp^2 . Os grupos azos se ligam comumente a anéis benzênicos ou naftaleno [25]. Os azocorantes são obtidos através de sínteses simples, possui grande diversidade na sua estrutura, possuem alto coeficiente de extinção molar, alto valor de susceptibilidade e facilidade em controlar propriedades ópticas em matrizes poliméricas [25, 26]. Recentemente, pontos quânticos de carbono foram sintetizados pelo método hidrotermal, usando como precursor o azocorante vermelho de metila na ausência (MR-CDs) e presença de etanodiamina (MR-EDA-CDs). Para MR-CDs, observou-se que ao variar a temperatura da síntese, não houve alteração nas propriedades luminescentes, mas o rendimento quântico diminuiu com o aumento da temperatura de reação, isso foi atribuído ao consumo do vermelho de metila. Para MR-EDA-CDs, foi fracionada em quatro frações, cada uma apresentando propriedades luminescentes diferentes, isso foi atribuído ao estado molecular e estado de superfície. Como cada fração possui um grupo de superfície específico, cada grupo de superfície das frações foram identificados e foram desenvolvidos sensores correspondentes a eles. Além disso, MR-EDA-CDs possuem potencial como agentes fluorescentes, por apresentar biocompatibilidade para bioimageamento de células fúngicas [27].

Capítulo 3

Varredura Z

A óptica não-linear é uma área da física que estuda os fenômenos decorrente da alteração nas propriedades óticas devido a presença de luz. Temos que o campo óptico aplicado depende do campo óptico de maneira não-linear [28].

Para entender melhor como se dá essa não-linearidade, vamos estudar como a polarização, momento de dipolo pelo volume, $\tilde{P}(t)$ se relaciona com a intensidade do campo elétrico aplicado $\tilde{E}(t)$ [28]. Considerando que a polarização em um tempo t depende do valor instantâneo do campo elétrico e o meio não provoca dispersões e perdas, ou seja, responde instantaneamente ao campo elétrico, temos que a polarização é dada pela expansão:

$$\begin{aligned}\tilde{P}(t) &= \epsilon_0 \left[\chi^{(1)} \tilde{E}(t) + \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) + \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t) + \dots \right] \\ &\equiv \tilde{P}^{(1)}(t) + \tilde{P}^{(2)}(t) + \tilde{P}^{(3)}(t) + \dots\end{aligned}\tag{3.1}$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo e $\chi^{(i)}$ é a susceptibilidade elétrica do meio. No primeiro termo, $\tilde{P}^{(1)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \tilde{E}(t)$, a polarização depende linearmente da intensidade do campo elétrico, representando a óptica linear. Alguns fenômenos descritos pela óptica linear são a superposição, reflexão e refração da luz [29].

O termo $\tilde{P}^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t)$ é chamado de polarização não-linear de segunda ordem, sendo $\chi^{(2)}$ a susceptibilidade óptica não-linear de segunda ordem. As interações ópticas não-lineares de segunda ordem ocorrem apenas para materiais que não apresentam simetria de inversão. Podemos citar como fenômenos não-lineares de segunda-ordem a retificação óptica, geração do segundo harmônico, geração de soma e diferença de frequência [29, 28].

O termo $\tilde{P}^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t)$ é a polarização não-linear de terceira ordem, com $\chi^{(3)}$ sendo a susceptibilidade óptica não-linear de terceira ordem. As interações ópticas não-lineares de terceira ordem independem da simetria de inversão, o meio pode ou não apresentar. Dessa forma, em princípio, todos os materiais sólidos, líquidos e até gasosos, também podem apresentar efeitos não-lineares de terceira ordem [28].

Considerando o termo não-linear de terceira ordem da polarização $\tilde{P}^{(3)}$ e o caso mais

simples em que o campo elétrico aplicado é monocromático e da forma

$$\tilde{E}(t) = \varepsilon \cos \omega t \quad (3.2)$$

Temos que

$$\tilde{P}^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} (\varepsilon \cos \omega t)^3 \quad (3.3)$$

Usando $\cos^3 \omega t = \frac{1}{4} \cos 3\omega t + \frac{3}{4} \cos \omega t$,

$$\tilde{P}^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} \varepsilon^3 \frac{1}{4} \cos 3\omega t + \epsilon_0 \chi^{(3)} \varepsilon^3 \frac{3}{4} \cos \omega t \quad (3.4)$$

O primeiro termo resulta no processo de geração do terceiro harmônico. O segundo termo está relacionado a adição de uma contribuição não-linear ao índice de refração, que se torna

$$n = n_0 + n_2 I \quad (3.5)$$

onde n_0 é o índice de refração usual, $I = \frac{1}{2} n_0 \epsilon_0 c \varepsilon^2$ é a intensidade da onda incidente e temos a seguinte expressão para n_2 , que é uma constante que caracteriza a força da não-linearidade óptica.

$$n_2 = \frac{3}{2n_0^2 \epsilon_0 c} \chi^{(3)} \quad (3.6)$$

O fenômeno da auto-focalização é consequência do índice de refração depender da intensidade do feixe incidente. Quando n_2 do meio é positivo, ao incidir um feixe de luz com distribuição de intensidade transversal não uniforme, n_2 apresenta variação no seu valor e o meio se comporta como uma lente positiva, resultando na convergência dos raios. Se a intensidade no foco da auto-focalização for alta o suficiente, é possível ocasionar dano óptico no meio [28]. Quando n_2 é negativo, o meio se comporta como uma lente negativa, causando a divergência dos raios. Nesse caso temos a auto-desfocagem.

Como o termo linear é maior que os outros, pois a susceptibilidade linear $\chi^{(1)}$ é muito maior que a susceptibilidade dos termos não-lineares, a contribuição da parte não linear só se torna notável para grandes campos elétricos. Para matéria condensada, temos que $\chi^{(1)}$ é da ordem da uma unidade, $\chi^{(2)} \approx 1,94 \times 10^{-12}$ e $\chi^{(3)} \approx 3,78 \times 10^{-24}$ [28]. Então, foi necessário o advento do laser para observar efeitos não lineares [29].

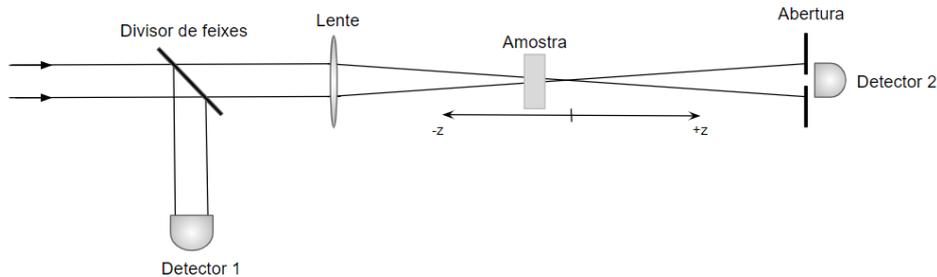
Alguns métodos utilizados para medir propriedades não-lineares dos materiais são a interferometria não-linear, mistura de ondas, medidas de distorção do feixe e varredura Z. Os dois primeiros são técnicas com bastante sensibilidade mas complexos em relação ao aparato experimental. Já o terceiro método, não apresenta boa sensibilidade e necessita de uma análise detalhada da propagação da onda [30]. A varredura Z se apresenta como uma alternativa eficiente, com boa sensibilidade, aparato experimental relativamente simples e acessível.

A técnica de varredura Z se baseia nos princípios de distorção espacial do feixe para medir o sinal e a magnitude da refração não-linear, e medir o coeficiente de absorção não-linear de vários tipos de materiais líquidos e sólidos [30]. Através do efeito de lentes

térmicas associado a varredura Z, há a capacidade de investigar as propriedades térmicas do material [31, 32, 33].

Dentre as formas de realizar a varredura Z, temos a utilização de dois feixes laser separados, onde um com intensidade maior é o feixe de excitação e o de menor intensidade é o feixe de prova [34]. Como também é possível usar apenas uma fonte de luz laser. Nesse caso ainda é possível distinguir entre duas configurações: abertura fechada ($S=0.1$) e abertura aberta ($S=1$) [30]. Na figura 3.1 temos o aparato experimental comum para a técnica de varredura Z com único feixe.

Figura 3.1: Esquemática do aparato experimental para a técnica de varredura Z.



Fonte: Autora, 2022.

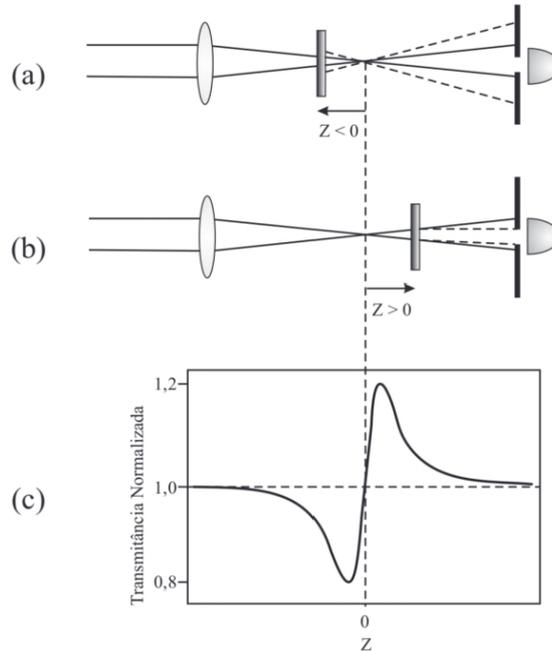
No caso da abertura aberta, temos que o experimento é sensível em relação a absorção óptica não-linear. A partir da passagem da amostra em torno da posição da menor cintura do feixe, gerando a variação da transmitância de campo distante, é possível obter o coeficiente de absorção não-linear seja ela associada a saturação da absorção de um fóton ou absorção de multi-fótons[30, 32, 33].

Com a abertura fechada, a sensibilidade do experimento está para os efeitos não-lineares do índice de refração. A auto-focalização ou desfocagem da amostra ao passar na posição de menor cintura do feixe ocorre devido a mudança no índice de refração que pode ter sido induzida termicamente ou devido a uma contribuição não-linear [33]. Como veremos adiante, no caso em que o efeito é térmico, o tempo de formação da lente térmica pode ser usado para determinar a difusividade térmica da amostra [31, 32].

Analisaremos particularmente a varredura Z com abertura fechada, para uma lente fina, na qual a largura da amostra é menor que a distância confocal, conforme esquematizado na figura 3.2.

Temos que longe do foco não há efeito de não-linearidade, e o feixe se comporta como na linha cheia. Assumindo que a amostra possui índice de refração não-linear positivo, a medida que nos aproximamos do foco a área do feixe sobre a amostra diminui e a não linearidade passa a ser evidente. O caminho do feixe é a linha tracejada e percebe-se que a área do feixe no campo distante aumenta, pois a amostra está se comportando como uma lente convergente e está antes do foco da primeira lente, o que faz o feixe divergir no campo distante. Então menos luz passa pela íris até atingir um mínimo. Na região do foco, a amostra volta ter transmissão normalizada próxima a 1. Após o foco, o sistema tende a colimar o feixe no campo distante, de forma que mais luz passará pela íris até atingir um máximo e a medida que a amostra se afasta o efeito de não-linearidade vai diminuindo e a transmissão se aproximando de 1.

Figura 3.2: Esquematização da técnica de varredura Z para o caso $n_2 > 0$ durante a variação na posição da amostra. Temos (a) a amostra antes do foco, (b) após o foco e (c) o gráfico da transmitância normalizada em função da posição z .



Fonte: Souza, [35].

No caso da amostra apresentar ambos os efeitos, absorção não-linear e índice de refração não-linear, a intensidade do pico aumenta e a do vale diminui no caso de absorção de multi-fótons ou o contrário para o caso de saturação [30]. Para resolver, pode-se fazer duas varreduras Z, uma com a abertura aberta e a outra fechada, e realizar a divisão da segunda com a primeira [30].

3.1 Varredura Z resolvida no tempo

Inicialmente, a varredura Z com um único feixe foi utilizado para estudar meios com resposta não-linear rápida e transparentes, nos quais a frequência do laser está longe da ressonância do meio. A susceptibilidade não-linear é relativamente pequena, tornando necessário um feixe com altas potências para realizar a medida. A varredura Z resolvida no tempo foi então proposta por Oliveira e colaboradores [36] como uma extensão da técnica de varredura Z para frequências de luz próximas da ressonância com o meio, onde tem-se valores grandes para a susceptibilidade e é possível utilizar potências relativamente baixas, como também eliminar efeitos lineares parasíticos [36].

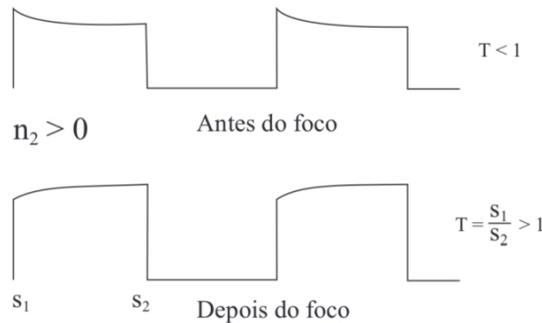
Isso é realizado utilizando um *chopper* como modulador óptico mecânico para obter pulsos retangulares em intervalos de tempo regulares. Em $t = 0$, assim que o *chopper* é aberto, a transmitância é apenas linear. Não há não-linearidade de origem eletrônica nem de origem térmica. Com o passar do tempo, os estados excitados vão sendo populados,

a temperatura aumenta e os efeitos não-lineares começam a aparecer. Quando o estado estável é atingido, em tempos maiores que o tempo de relaxamento característico T_1 , a transmitância final, $t = \tau$ apresenta tanto a contribuição linear quanto a não-linear. A partir da razão das intensidades no tempo inicial $t = 0$ e final $t = \tau$,

$$T(z) = \frac{I(z, \tau)}{I(z, 0)} \quad (3.7)$$

obtem-se a transmitância com o efeito linear eliminado para cada posição z [36, 35]. Na figura 3.3 temos a representação da técnica modificada em um meio com índice de refração não-linear positivo ($n_2 > 0$).

Figura 3.3: Evolução temporal da transmitância modulada por um pulso retangular. S_1 é a intensidade após a abertura do *chopper* e S_2 é a intensidade imediatamente antes do bloqueio do *chopper*.



Fonte: Souza, [35].

Temos que S_1 é a intensidade logo após a abertura do *chopper*, S_2 é a intensidade antes do feixe ser bloqueado pelo *chopper* e $T = \frac{S_1}{S_2}$ é a transmitância.

Através da varredura Z resolvida no tempo, a sensibilidade para medir as distorções não-lineares do feixe é da ordem de $\frac{\lambda}{10^4}$, é possível diminuir efeitos relacionados com as imperfeições na superfície da amostra, como a mudança de transmitância ao longo de z , sem a necessidade de realizar varreduras sucessivas, evitando a razão sinal por ruído que é inerente de medidas com baixas potências.

Nos casos em que a resposta não-linear é da ordem de milissegundos, podemos utilizar o efeito de lentes térmicas para interpretar a medida de varredura Z [36, 35].

3.2 Modelo da Lente térmica

O efeito de lente térmica em um material é produzido pelo aquecimento local ao longo de um feixe gaussiano, com a mudança correspondente no índice de refração na vizinhança do feixe. Gordon e colaboradores foram os primeiros a descrever esse efeito, em 1965, e também mostraram que serve para medir baixos coeficientes de absorção de amostra transparentes, líquidas ou sólidas [37]. Outras aplicações são a determinação da

eficiência quântica de fluorescência, determinação das transições de fase e caracterização das propriedades termo-ópticas em temperaturas altas e baixas [38].

O efeito de lente térmica ocorre através da deposição de calor via processos não radiativos depois que um feixe laser com perfil Gaussiano é absorvido pela amostra. Nesse caso, um perfil de temperatura transversal, $\Delta T(r, t)$, é estabelecida. A evolução temporal de $\Delta T(r, t)$ é proporcional a constante do tempo característico,

$$\tau_c = \frac{\omega^2}{4D} \quad (3.8)$$

onde $\omega = \omega_0 \sqrt{1 + \gamma^2}$ é o raio do feixe na amostra, ω_0 é a cintura do feixe e D é a difusividade térmica. Devido a $\Delta T(r, t)$, um coeficiente de temperatura da mudança do caminho óptico ds/dT é gerado, criando um elemento óptico tipo lente, que chamamos de efeito da lente térmica [38].

Um dos modelos para a varredura Z é o modelo aberrante [39], que descreve a mudança no caminho óptico resultante do efeito de lente térmica como se tivesse uma natureza de lente aberrante. Esse modelo aberrante utiliza a teoria de difração para determinar a propagação da intensidade no centro do feixe no campo distante após a passagem pela amostra. A resposta máxima ocorre em $z = \sqrt{3}z_c$ e a mínima em $z = -\sqrt{3}z_c$ [40]. A curva típica de varredura Z na qual estuda-se o fenômeno da lente térmica com abertura fechada em um meio está na figura 3.2(c).

Supondo que a variação de fase induzida $\frac{2\pi\phi}{\lambda}$ é muito pequena e desconsiderando termos da ordem de θ^2 , a expressão para a resposta da intensidade do centro do feixe dependente do tempo é [40]:

$$I(\tau) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2\gamma}{(3 + \gamma^2) + (9 + \gamma^2)(\frac{\tau_c}{2\tau})} \right] \right\} \quad (3.9)$$

onde $I(\tau)$ é a intensidade no campo distante, $\gamma = \frac{z}{z_c}$, sendo z a posição da amostra em relação a posição da menor cintura do feixe ($z = 0$) e z_c a distância confocal do feixe, θ é a mudança de fase induzida termicamente no feixe incidente após a passagem pela amostra entre $r = 0$ e $r = \sqrt{2}\omega$, τ é o tempo de exposição da amostra durante o pulso retangular e τ_c o tempo característico para a formação da lente térmica. Temos para θ a seguinte expressão [35, 41]:

$$\theta = -\frac{P_{abs}}{\kappa\lambda} \varphi \frac{dn}{dT} \quad (3.10)$$

onde κ é a condutividade térmica, λ o comprimento de onda incidente, φ é a fração de energia absorvida convertida em calor, $\frac{dn}{dT}$ é o coeficiente termo-óptico e P_{abs} é a potência incidente absorvida, que pode ser dada por [41]

$$P_{abs} = P_{in}[1 - e^{-\alpha L}], \quad (3.11)$$

onde P_{in} é a potência do feixe incidente, α é o coeficiente de absorção para o comprimento de onda de excitação e L é a espessura da amostra.

Os parâmetros θ e τ_c são obtidos a partir do ajuste da curva usando a equação 3.9 [31, 32].

3.3 Uso da técnica para o estudo de polímeros

A difusividade térmica de uma amostra do polímero poly(p-phenylene vinylene) com sílica com tratamento térmico em várias temperaturas, foi medida usando a técnica de lentes térmicas e obteve-se que o valor é praticamente independente do tratamento térmico [42].

O método de lente térmica também foi utilizado para investigar as propriedades termo-ópticas de filmes de policloreto de vinila (PVC), e como os parâmetros do experimento da lente térmica podem ser utilizados para localizar a transição de fase de vidro em polímeros. Percebeu-se que com algumas pequenas alterações ao arranjo experimental original da lente térmica é possível obter uma nova ferramenta para o estudo de transição de fase em polímeros [43].

Filmes de silício amorfo hidrogenado (a-SiH) foram estudados usando a técnica da lente térmica, e foi possível mostrar que a condutividade térmica desses filmes é bem menor que a do silício cristalino. Como os filmes absorvem mais calor do que espalha, pode ser um material para ser usado em sensores térmicos. Observou-se também mudança de positivo para negativo no sinal da lente térmica com o aumento da potência da fonte de excitação para alguns comprimentos de onda [41].

Filmes de álcool polivinílico (PVA, do inglês Poly(vinil alcohol)) dopado com os azocorantes vermelho de metila, alaranjado de metila e *p*-dimethylamino benzene arsenic acid (PDBAA) foram estudados usando a técnica de Varredura Z, para determinar o índice de refração não linear de terceira ordem. Obteve-se que devido a resposta rápida e valor alto do índice de refração não-linear, esse material podem ser utilizados em dispositivos interruptores ópticos ultra-rápidos [26].

Uma solução de álcool polivinílico e polianilina (PVA/PAni) foi estudada usando a técnica de lentes térmicas e variando a concentração da polianilina entre 0,008 a 0,03 (wt%), onde observou-se um pequeno incremento na difusividade térmica com o aumento da concentração e também foi possível medir a eficiência quântica, que diminuiu drasticamente com o aumento da concentração (0.48 para 0.09). Isso foi atribuído a formação de dímeros e agregados [44].

Dentre as medidas realizadas para filmes de PVA com nanocristais de CdTe esteve o método da Varredura Z para investigar absorção não linear. Percebeu-se que o coeficiente de absorção não-linear diminuiu com o aumento do tamanho dos nanocristais. A absorção não-linear foi atribuída a absorção de dois fótons e ao melhoramento do efeito de confinamento quântico. Assim, as propriedades ópticas desses filmes mostraram potencial para aplicação em displays e LEDs[45].

As propriedades ópticas não-locais e não-lineares termicamente induzidas de filmes finos de PVA com óxido de cobre dopado com Strontium (Sr-CuO/PVA) foram investigadas utilizando o método da Varredura Z com único feixe, com valores crescentes do dopante. As amostras apresentaram melhoramento na refração e absorção não-linear, como também

na susceptibilidade não linear de terceira ordem e os efeitos foram atribuídos ao efeito de lente térmica. A não linearidade desses filmes serem grandes pode ser atribuída ao coeficiente de absorção linear forte combinado com o aumento do coeficiente termo-óptico. São mais adequados para aplicação em limitação óptica [46].

Capítulo 4

Materiais e Métodos

4.1 Amostras

Nossas amostras consistem de filmes poliméricos de espessura micrométrica. Utilizamos como matriz polimérica o PVA e dopamos com os pontos quânticos de carbono sintetizados pelo método hidrotermal utilizando o azocorante vermelho de metila como precursor.

4.1.1 Pontos Quânticos de Carbono

A síntese dos pontos quânticos de carbono foi realizada usando o azocorante vermelho de metila como precursor e o método hidrotermal.

Em uma balança de precisão (AUW220D, Shimadzu), foram pesados 15 mg de vermelho de metila (Sigma-Aldrich) para ser dissolvido em 10 mL de água destilada na câmara de teflon do reator hidrotermal. A solução passou por um processo de sonificação, onde foi colocada em banho ultrassônico (Cleaner UltraSonic, Quimis) por 3 minutos. Em seguida, o reator hidrotermal foi colocado em uma estufa microprocessada a temperatura de 200°C pelo período de 10 horas.

A solução resultante foi então centrifugada a 15.000 *rpm* por 10 minutos em temperatura ambiente. Logo após, foi realizada a filtração com o uso de uma membrana 0,22 micrômetros para remoção de partículas grandes. Por fim foi realizada a verificação do espectro de absorção e emissão dos pontos quânticos de carbono obtidos.

4.1.2 Filmes poliméricos

Os filmes poliméricos foram feitos utilizando o polímero álcool polivinílico (PVA) e os pontos quânticos de carbono sintetizados conforme descrito na seção anterior.

Para a preparação do PVA, foi diluído 1g de PVA em pó em 10 mL de água destilada, em um béquer para obter uma solução de 10% em massa. A solução foi mantida a temperatura de 90 °C por 30 minutos em um agitador magnético (Kasvi) e por 30 minutos

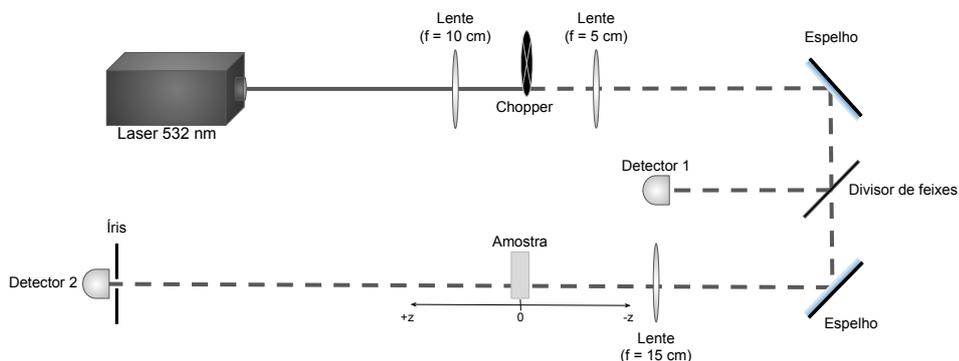
sem aquecimento para no fim obter a solução em temperatura ambiente, para realizar a adição do dopante.

Foram então adicionados os pontos quânticos de carbono de vermelho de metila para obter as concentrações 1%, 2,5% em volume. A solução dopada permaneceu no agitador magnético por 2 horas para garantir a homogeneização. Os filmes foram feitos depositando a solução final em uma superfície lisa, como placas de Petri de vidro. O tempo de secagem foi em torno de 48 horas. A espessura foi medida por meio de micrômetro digital, e os filmes tiveram espessura entre 110 – 182 μm .

4.2 Aparato experimental varredura Z

Na figura 4.1 temos a esquematização do aparato experimental para a varredura Z. Utilizamos como fonte de excitação o laser em 532 nm de Nd:YVO4 (Verdi-V6, Coherent). Um polarizador (10LP-VIS-B, Newport) foi colocado após a saída do feixe, para garantir a polarização vertical, devido as divisões do feixe no laboratório. Em seguida temos duas lentes, uma com foco de 10 cm e a outra com 5 cm, e entre elas, no foco da primeira lente, temos um *chopper* (Scitec), configurado na frequência 7 Hz. Em seguida temos dois espelhos para realizar o redirecionamento do feixe e entre eles um divisor de feixes para direcionar parte do feixe no detector 1 (PDA36A, ThorLabs), servindo de feixe e referência. Antes da outra parte chegar no detector 2 (PDA36A, ThorLabs) temos outra lente convergente após o segundo espelho, com foco de 15 cm, para focalizar o feixe sobre a amostra. Uma íris foi colocada no segundo detector, no campo distante, para controlar a abertura e obter a configuração fechada. A posição da amostra foi alterada utilizando um motor de passo (ESP301, Newport). Nos detectores foram utilizados filtros de densidade neutra. Utilizamos um osciloscópio (TDS2022B, Tektronix) para aquisição de dados.

Figura 4.1: Representação do aparato experimental para a técnica de varredura Z.

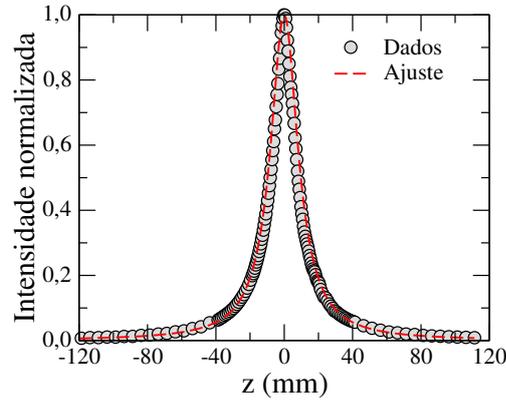


Fonte: Autora, 2022.

Antes de realizar as medidas com a amostra, é preciso medir o perfil do feixe para

determinar a cintura do feixe e a distância confocal. Para isso colocamos um *pinhole* de $25 \mu\text{m}$ no motor de passo para se deslocar ao longo do feixe, ajustando o *pinhole* para obter a maior potência a cada variação na posição. Com os dados coletados obtivemos o gráfico na Figura 4.2, com ajuste feito pela função Lorentziana, Equação 4.1, onde z_c é a distância confocal e z_0 é a posição do foco da lente em relação a posição inicial do *pinhole*.

Figura 4.2: Cintura do feixe.



Fonte: Autora, 2022.

$$\frac{I(z)}{I_0} = \left[1 + \left(\frac{z - z_0}{z_c}\right)^2\right]^{-1} \quad (4.1)$$

Tínhamos que $z_0 = 13,6 \text{ cm}$ e encontramos $z_c = 9,74 \text{ mm}$. A partir da expressão 4.2 [30], conseguimos determinar a cintura do feixe ω_0 .

$$z_c = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda} \quad (4.2)$$

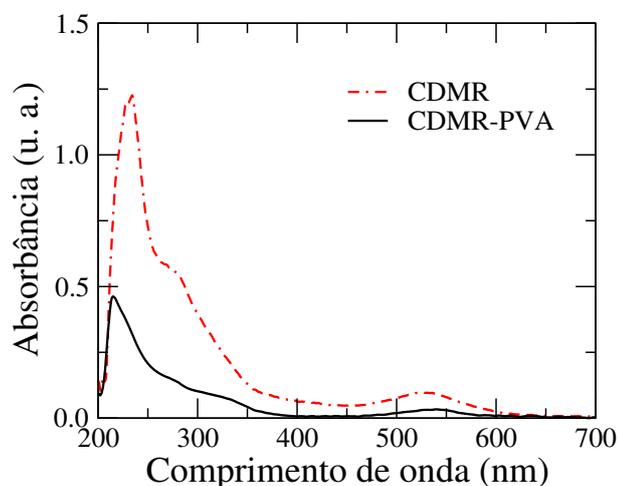
Assim, $\omega_0 = 40,6 \mu\text{m}$. A partir da cintura do feixe conseguimos determinar a espessura mínima da amostra, que deve ter pelo menos o dobro do valor de ω_0 , ou seja, $81,2 \mu\text{m}$.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Neste capítulo, vamos abordar os efeitos da adição dos pontos quânticos de carbono sobre as propriedades termo-ópticas de filmes do polímero PVA. Como dito no capítulo anterior, os filmes foram obtidos por meio de deposição e secagem das soluções de PVA contendo pontos quânticos de carbono, sobre substratos planos de baixa rugosidade. Os filmes foram destacados, de forma que estão livres de substratos sólidos durante a análise das propriedades termo-ópticas.

Figura 5.1: Espectro de absorção dos pontos quânticos de carbono utilizando vermelho de metila como precursor (CDMR) e do filme de PVA dopado com CDMR (CDMR-PVA).



Fonte: Autora, 2022.

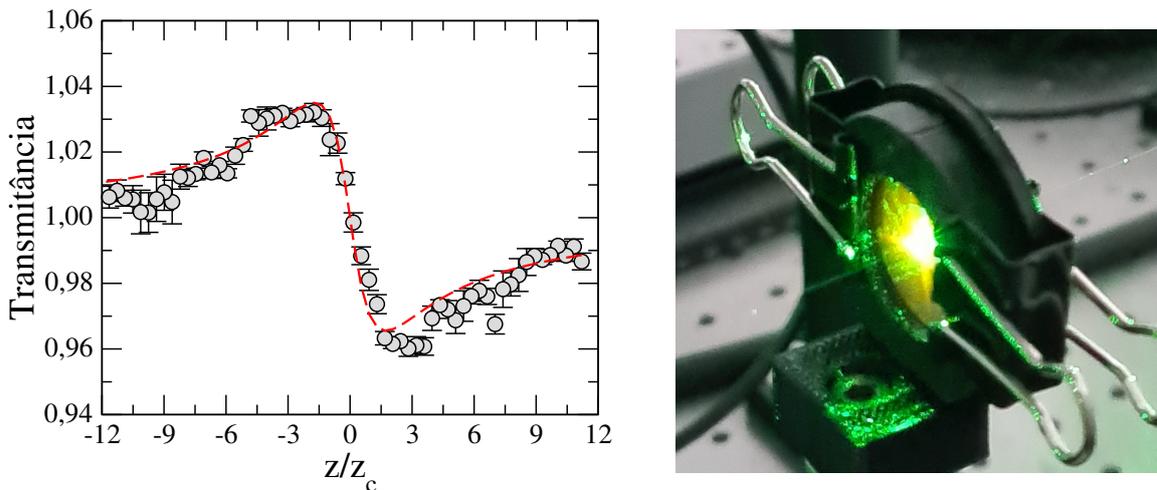
Inicialmente, vamos determinar se o confinamento das nanopartículas nos filmes altera as propriedades espectroscópicas das nanopartículas. Na figura 5.1, é apresentado o espectro de absorção de um filme de PVA contendo pontos quânticos de carbono derivados do vermelho de metila. Foi usada uma concentração de 2,5% em volume da solução de nanopartículas. Como pode-se observar, o espectro de absorção exibe as bandas típicas para os pontos quânticos de carbono, correspondente às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ dos orbitais eletrônicos do núcleo e da casca das nanopartículas. Comparando com o espectro das nanopartículas em água, não há deslocamento dos picos de absorção, indicando que não há uma interação intermolecular significativa entre os grupos funcionais na superfície

das nanopartículas com as cadeias poliméricas. Para pontos quânticos de carbono obtidos a partir do vermelho de metila, há uma banda de absorção adicional centrada em torno de 520 nm relacionada com os estados de superfície nos pontos quânticos de carbono de vermelho de metila.

Na figura 5.2, temos a curva de varredura Z resolvida no tempo para o filme de PVA dopado com pontos quânticos de carbono de vermelho de metila na proporção 2,5% em volume. A medida foi realizada utilizando a potência de 290 mW. Obtivemos uma curva com um pico seguido de um vale, típica de varredura Z, mostrando que no sistema há uma modificação no índice de refração da amostra, indicando que esta se comporta como lente do tipo negativa. Como podemos ver, a distância do pico e do vale em relação a origem é da ordem de $\sqrt{3}$, indicando que a resposta do sistema é puramente térmica.

O ajuste do gráfico foi realizado com a curva de lente térmica, Eq. (3.9), onde usamos como parâmetro livre θ . O melhor ajuste foi obtido com $\theta = 0,066 \pm 0,002$.

Figura 5.2: Do lado esquerdo temos o gráfico da transmitância em função de $\gamma = \frac{z}{z_c}$ para o filme de PVA com pontos quânticos de carbono derivados do vermelho de metila de concentração 2,5%. A linha tracejada é a curva de ajuste dos dados experimentais obtida a partir da equação 3.9. Do lado direito temos o filme sendo iluminado pelo laser em 532 nm e apresentando uma emissão alaranjada.

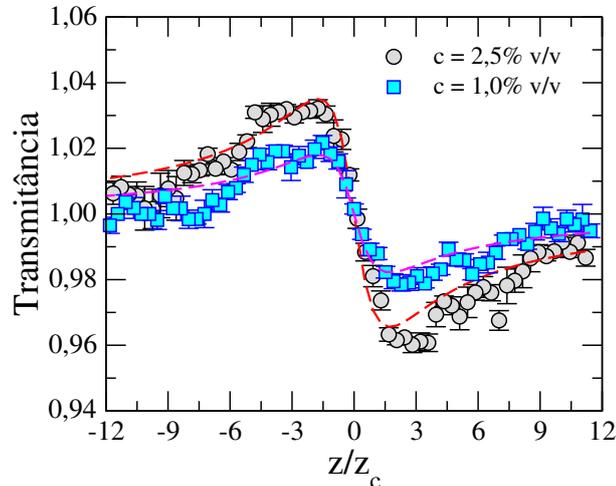


Fonte: Autora, 2022.

Na figura 5.3 temos a curva de varredura Z para as concentrações de 1,0% e 2,5% em volume. Para a concentração de 1,0%, a potência de excitação foi de 320 mW e encontramos $\theta = 0,034 \pm 0,001$. Como podemos notar, a adição dos pontos quânticos de carbono faz com que os efeitos térmicos se tornem mais proeminentes, com um aumento significativo na amplitude pico-vale em amostras mais concentradas. Vale salientar que na posição pós-focal, o efeito de lente térmica na amostra traz o comportamento de uma lente divergente, então após o foco o feixe está sendo espalhado, fazendo com que a potência que atinge o detector diminua. Diferente de quando a amostra está antes do foco, que faz o feixe ser focalizado e conseqüentemente fornece uma resposta melhor.

É possível utilizar a evolução temporal da intensidade do feixe modulado mecanicamente, quando a amostra se encontra na posição pós-focal $z = \sqrt{3}z_c$, como mostrado na figura 5.4. Foram consideradas as concentrações de 1,0% e 2,5% em volume da solução

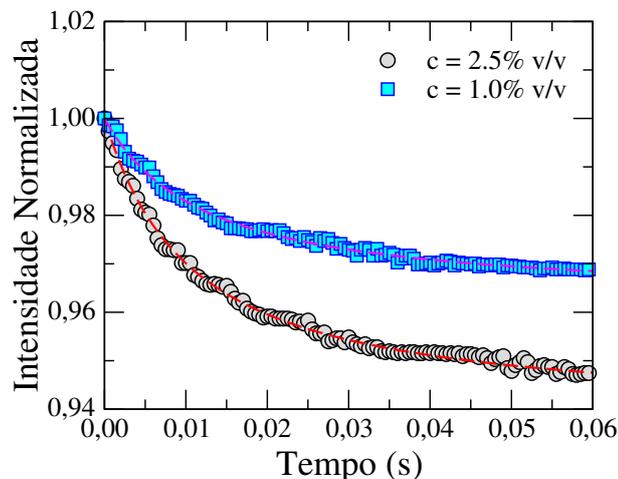
Figura 5.3: Gráfico da transmitância em função de $\gamma = \frac{z}{z_c}$ para os filmes de PVA com pontos quânticos de carbono derivados do vermelho de metila de concentração 1,0% e 2,5%. As linhas tracejadas são as curvas de ajuste dos dados experimentais obtidas a partir da equação 3.9.



Fonte: Autora, 2022.

de nanopartículas. Como podemos notar, as intensidades decaem monotonicamente e o tempo é da ordem de milissegundos, de maneira que podemos ajustá-las usando o modelo de lente aberrante. Com os parâmetros obtidos no ajuste das curvas experimentais, foram estimados os seguintes valores para difusividade térmica das amostras: $D = 1,20 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $D = 1,35 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ para concentrações de 1,0% e 2,5% de pontos quânticos. Estes valores possuem a ordem de grandeza esperada para sistemas poliméricos [7, 47]. Estes resultados mostram que adição de pontos quânticos modificam significativamente as propriedades termo-ópticas dos filmes poliméricos.

Figura 5.4: Transiente de formação da lente térmica para os filmes de PVA com pontos quânticos de carbono derivados do vermelho de metila nas concentrações de 1,0% e 2,5%.



Fonte: Autora, 2022.

Capítulo 6

Conclusão

Neste trabalho, investigamos os efeitos nas propriedades termo-ópticas com a adição de pontos quânticos de carbono derivados do azocorante vermelho de metila em filmes do polímero álcool polivinílico (PVA). Para isso, utilizamos a técnica de varredura Z e o resultados foram analisados por meio do modelo de lentes térmicas.

Inicialmente, obtivemos o espectro de absorção dos pontos quânticos de carbono derivados do vermelho de metila em água e dos filmes de PVA contendo essas nanopartículas. Como pudemos observar, os filmes apresentaram as bandas típicas para os pontos quânticos de carbono, relacionadas às transições dos orbitais eletrônicos do núcleo e da superfície. Com isso, observamos através do espectro de absorção da amostra que o confinamento dos pontos quânticos de carbono nos filmes não altera as propriedades espectroscópicas das nanopartículas de forma significativa, indicando que não há interação intermolecular significativa entre os grupos funcionais na superfície com as cadeias poliméricas.

Realizamos a varredura Z para os filmes de concentrações 1,0% e 2,5%, onde utilizamos a potência de excitação 320 mW e 290 mW. Observamos que ambos os filmes apresentaram uma curva com um pico seguido de um vale, separados por uma distância da ordem de $\sqrt{3}$, com diferença na amplitude da curva, sendo a de concentração 2,5% maior. Com o ajuste gráfico feito a partir do modelo de lentes térmicas, encontramos que a mudança de fase induzida termicamente para as concentrações 1,0% e 2,5% foram, respectivamente, $\theta = 0,034 \pm 0,001$ e $\theta = 0,066 \pm 0,002$. Também obtivemos por meio da evolução temporal da intensidade do feixe modulado mecanicamente na posição pós-focal que as intensidades decrescem com o aumento do tempo. Ao ajustar com o modelo de lente aberrante, com os valores dos parâmetros obtidos, pudemos estimar a difusividade térmica das amostras com os valores $D = 1,20 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $D = 1,35 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Portanto, obtivemos o comportamento típico das curvas de varredura Z onde a resposta do sistema é puramente térmica, as amostras se comportam como uma lente negativa, e a adição dos pontos quânticos de carbono modificam de forma significativa as propriedades termo-ópticas dos filmes.

Referências

1. Ebewele RO. Polymer science and technology. CRC press, 2000
2. Bower DI. An introduction to polymer physics. 2003
3. Canevarolo Jr SV. Ciência dos polímeros. Artiber editora, São Paulo 2002; 24
4. Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA, Abe A e Bloch DR. Polymer handbook. Vol. 89. Wiley New York, 1999
5. Mark JE et al. Physical properties of polymers handbook. Vol. 1076. Springer, 2007
6. Schnabel W. Polymers and light: fundamentals and technical applications. John Wiley & Sons, 2007
7. Godovsky YK. Thermophysical properties of polymers. Springer Science & Business Media, 2012
8. Aslam M, Kalyar MA e Raza ZA. Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites. Polymer Engineering & Science 2018; 58:2119–32
9. Nalwa HS e Miyata S. Nonlinear optics of organic molecules and polymers. CRC press, 1996
10. Li H, Kang Z, Liu Y e Lee ST. Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. Journal of materials chemistry 2012; 22:24230–53
11. Baker SN e Baker GA. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights. Angewandte Chemie International Edition 2010; 49:6726–44
12. Zhu S, Song Y, Zhao X, Shao J, Zhang J e Yang B. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. Nano research 2015; 8:355–81
13. Xu X, Ray R, Gu Y, Ploehn HJ, Gearheart L, Raker K e Scrivens WA. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. Journal of the American Chemical Society 2004; 126:12736–7
14. Xia C, Zhu S, Feng T, Yang M e Yang B. Evolution and synthesis of carbon dots: from carbon dots to carbonized polymer dots. Advanced Science 2019; 6:1901316
15. Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS e Vyvyan JR. Introdução à espectroscopia. Cengage Learning, 2010
16. Yan F, Sun Z, Zhang H, Sun X, Jiang Y e Bai Z. The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: A review. Microchimica Acta 2019; 186:1–37

17. Yu P, Wen X, Toh YR e Tang J. Temperature-dependent fluorescence in carbon dots. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012; 116:25552–7
18. Emam A, Loutfy SA, Mostafa AA, Awad H e Mohamed MB. Cyto-toxicity, biocompatibility and cellular response of carbon dots–plasmonic based nano-hybrids for bioimaging. *RSC advances* 2017; 7:23502–14
19. Hola K, Zhang Y, Wang Y, Giannelis EP, Zboril R e Rogach AL. Carbon dots—Emerging light emitters for bioimaging, cancer therapy and optoelectronics. *Nano Today* 2014; 9:590–603
20. Dong X, Liang W, Meziani MJ, Sun YP e Yang L. Carbon dots as potent antimicrobial agents. *Theranostics* 2020; 10:671
21. Milenkovic I, Algarra M, Alcoholado C, Cifuentes M, Lázaro-Martinez JM, Rodríguez-Castellón E, Mutavdžić D, Radotić K e Bandosz TJ. Fingerprint imaging using N-doped carbon dots. *Carbon* 2019; 144:791–7
22. Shirasaki Y, Supran GJ, Bawendi MG e Bulović V. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies. *Nature photonics* 2013; 7:13–23
23. Sun X e Lei Y. Fluorescent carbon dots and their sensing applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2017; 89:163–80
24. Zollinger H. *Color: a multidisciplinary approach*. Wiley-Vch, 1999
25. Zollinger H. *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. John Wiley & Sons, 2003
26. He T, Cheng Y, Du Y e Mo Y. Z-scan determination of third-order nonlinear optical nonlinearity of three azobenzenes doped polymer films. *Optics communications* 2007; 275:240–4
27. Pan X, Zhang Y, Sun X, Pan W, Yu G, Zhao Q e Wang J. Carbon dots originated from methyl red with molecular state and surface state controlled emissions for sensing and imaging. *Journal of Luminescence* 2018; 204:303–11
28. Boyd RW. *Nonlinear optics*. Academic press, 2008
29. Hecht E. *Optics 4th edition*. Optics 4th edition by Eugene Hecht Reading 2001
30. Sheik-Bahae M, Said AA, Wei TH, Hagan DJ e Van Stryland EW. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE journal of quantum electronics* 1990; 26:760–9
31. Omena L, Melo PB de, Pereira MS e Oliveira IN de. Effects of fullerene addition on the thermo-optical properties of smectic liquid crystals at the vicinity of the nematic–smectic-A phase transition. *Physical Review E* 2014; 89:052511
32. De Melo P, Nunes A, Omena L, Do Nascimento S, Da Silva M, Meneghetti M e De Oliveira I. Thermo-optical properties and nonlinear optical response of smectic liquid crystals containing gold nanoparticles. *Physical Review E* 2015; 92:042504
33. Silva R, De Melo P, Omena L, Nunes A, Silva M da, Meneghetti M e De Oliveira I. Temperature dependence of the nonlinear optical response of smectic liquid crystals containing gold nanorods. *Physical Review E* 2017; 96:062703

34. Shen J, Lowe RD e Snook RD. A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. *Chemical physics* 1992; 165:385–96
35. Souza Júnior PJd. Propriedades ópticas não lineares de cristais líquidos dopados com azocorantes nas proximidades da transição nemática-esméctica-A de primeira ordem. 2013
36. Oliveira L e Zilio S. Single-beam time-resolved Z-scan measurements of slow absorbers. *Applied physics letters* 1994; 65:2121–3
37. Gordon J, Leite R, Moore R, Porto S e Whinnery J. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. *Journal of Applied Physics* 1965; 36:3–8
38. Jacinto C, Messias DN, Andrade AA, Lima S, Baesso ML e Catunda T. Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses—A review. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2006; 352:3582–97
39. Sheldon S, Knight L e Thorne J. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. *Applied optics* 1982; 21:1663–9
40. Carter CA e Harris JM. Comparison of models describing the thermal lens effect. *Applied Optics* 1984; 23:476–81
41. Messias D, Zanatta AR e Catunda T. Thermal lens and non-linear optical absorption study of a-SiH films. *Journal of non-crystalline solids* 2004; 348:230–4
42. Pilla V, Andrade A, Lima S, Catunda T, Donatti D, Vollet D e Ruiz AI. Spectroscopic and thermal characterization in poly (p-phenylene vinylene)/sol-gel silica sample. *Optical Materials* 2003; 24:483–9
43. Rohling J, Medina A, Pereira J, Rubira A, Bento A, Miranda L e Baesso M. Thermal lens versus DSC measurements for glass transition analysis of polymer. *Analytical Sciences/Supplements Proceedings of 11th International Conference of Photoacoustic and Photothermal Phenomena*. The Japan Society for Analytical Chemistry. 2002 :s103–s105
44. Pilla V, Balogh DT, Faria RM e Catunda T. Thermal-lens study of thermo-optical and spectroscopic properties of polyaniline. *Review of scientific instruments* 2003; 74:866–8
45. Chang Q, Sui J, Chai Z e Wu W. Temperature-Dependent Excitonic Photoluminescence and Nonlinear Absorption of CdTe Nanocrystal/Polyvinyl Alcohol Films. *Nanomaterials* 2021; 11:1761
46. Tamgadge Y, Talwatkar S, Sunatkari A, Pahurkar V e Muley G. Studies on nonlocal optical nonlinearity of Sr–CuO–polyvinyl alcohol nanocomposite thin films. *Thin Solid Films* 2015; 595:48–55
47. El-Khair BA, Mokhtar S, Dakrouy A e Osman M. Measurement of thermophysical properties of polyvinyl alcohol complexed with some metal ions. *Journal of Macromolecular Science—Physics* 1994; 33:387–95