

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS-
INSTITUTO DE FÍSICA**

PÂMELA SANTOS TERCEIRO

PROPRIEDADES NÃO LINEARES DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

**MACEIÓ
13 de julho de 2024**

Pâmela Santos Terceiro

Propriedades Não Lineares de Materiais Nanoestruturados

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas como requisito necessário para a obtenção do título de Doutora em Física na Universidade Federal de Alagoas - UFAL, Instituto de Física.

Orientadora: Prof. Dra. Maria Socorro Seixas Pereira

Coorientador: Prof. Dr. Italo Nunes de Oliveira

Maceió

13 de julho de 2024

Catlogação na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 - 1767

T315t Terceiro, Pâmela Santos.
Propriedades não lineares de materiais nanoestruturados / Pâmela Santos Terceiro.
– 2024.
[170] f. : il.

Orientadora: Maria Socorro Seixas Pereira.
Co-orientador: Italo Marcos Nunes de Oliveira.

Tese (doutorado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física.
Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 99-121.
Anexos: f. 159-[170].

1. Cristais líquidos. 2. Pontos quânticos de carbono. 3. Propriedades ópticas não lineares. 4. Solventes. 5. Varredura Z. I. Título

CDU: 544.252



PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE

TESE DE DOUTORADO

“PROPRIEDADES NÃO LINEARES DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS”

por

Pâmela Santos Terceiro

A Banca Examinadora composta pelos professores Maria Socorro Seixas Pereira, como presidenta da banca examinadora e orientadora, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Italo Marcos Nunes de Oliveira, como coorientador, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Maria Tereza de Araújo, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; André de Lima Moura, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Raul Lima Ferreira, da Université de Lille da França; e Sarah Isabel Pinto Monteiro do Nascimento Alves, da Universidade Federal de São Paulo; consideram a candidata aprovada com conceito “A”.

Maceió, 8 de março de 2024.

Documento assinado digitalmente



MARIA SOCORRO SEIXAS PEREIRA

Data: 15/03/2024 15:42:42-0300

Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Profa. Dra. Maria Socorro Seixas Pereira

Documento assinado digitalmente



ITALO MARCOS NUNES DE OLIVEIRA

Data: 14/03/2024 23:50:45-0300

Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Italo Marcos Nunes de Oliveira

Documento assinado digitalmente



MARIA TEREZA DE ARAUJO

Data: 13/03/2024 10:46:48-0300

Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Profa. Dra. Maria Tereza de Araújo

Documento assinado digitalmente



ANDRE DE LIMA MOURA

Data: 12/03/2024 23:11:51-0300

Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. André de Lima Moura

Documento assinado digitalmente



RAUL LIMA FERREIRA

Data: 10/03/2024 19:16:52-0300

Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Raul Lima Ferreira

Documento assinado digitalmente



SARAH ISABEL PINTO MONTEIRO DO NASCIMENTO

Data: 11/03/2024 18:48:35-0300

Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Profa. Dra. Sarah Isabel Pinto Monteiro do Nascimento Alves

Esse trabalho é dedicado a todos que me apoiaram, aos meus avós (*in memoriam*) e a todas as mulheres que ousam serem autênticas.

AGRADECIMENTOS

Cheguei ao final de mais uma etapa da minha vida, e ela sem vocês não seria tão completa. Espero que as minhas palavras possam demonstrar o tanto que vocês me apoiaram.

Primeiramente quero agradecer a Deus, por ter me dado a paciência para entender que tudo que passei foi para meu crescimento pessoal, e sem essa paciência eu não teria chegado até aqui.

Eu nada seria sem minha família e tudo que faço é por eles. Aos meus pais que me apoiaram nas minhas decisões, mas em especial a minha mãe. Sou imensamente grata por ter a minha mãe, Marinês, como meu porto seguro, minha companheira de vida e a minha maior incentivadora. Sua crença inabalável em mim e em minhas habilidades é um presente inestimável. Sinto-me verdadeiramente abençoada por tê-la como mãe e espero, de todo o coração, poder um dia refletir apenas uma fração do amor e da bondade que a senhora me proporciona. Aos meus irmãos, Antonio (Tony) e Tâmella (Nen), que são meus maiores fãs, eu amo vocês e sem vocês eu não teria as maiores aventuras da minha vida. Eduarda (negah do bicão) você é uma das pessoas que eu tanto amo e você me presenteou com as melhores pessoas que eu já conheci, meus dois pequenos, Heloíse (Isa) e Heitor (Thorzinho), esses dois juram que serei a tia rica. Amo tanto vocês que nem existem palavras suficientes para dizer.

As mulheres da minha família, Madrinha Duda, Tia Ciça, Tia Inês, Tia Magal e Tia Leu, vocês são exemplos de força e coragem. As minhas primas, Liliane, Lara, Michaele, Fernanda e Micaele, é muito bom compartilhar com vocês momentos de risos, lágrimas e conquistas. Juntas, formamos um laço indissolúvel, onde o apoio mútuo e a cumplicidade são nossos pilares. Que cada passo que damos seja um testemunho do poder que reside em nossa união, inspirando-nos a enfrentar os desafios com determinação e a celebrar as alegrias com gratidão.

Meus amigos da UFAL Arapiraca, tantos momentos divertidos e sofredores a gente passou. Não sei o que seria de mim sem vocês na UFAL. Júlio, Lucas, Cida, Rodrigo, Fabrício, Iago, Icaro (meus Batutinhas) e Rafaela, vocês são uma parte de mim e é tão bom ter a honra de chamar vocês de amigos. Quanto orgulho tenho de vocês e o suporte que vocês me dão, não tenho nem palavras suficientes no meu vocabulário para agradecer.

Nesses anos de doutorado posso dizer que fiz muitos amigos, mas uma pessoa em especial eu posso chamar de irmã, Ana Maria, a pessoa mais sensível que eu conheço. Dividimos choros, perrengues, estresses com a pós, fofocas, várias horas na academia (ela jura que um dia serei fitness de verdade), várias pizzas de comemorações aleatórias, várias risadas e o mais importante aprendemos que podemos ter irmãos que não são sanguíneos, obrigada por ser essa pessoa e me ensinar que o ser humano ainda pode ser sensível.

Eu compartilho de uma casa (ap 201) cheia de amor, risadas e apoio, aqui posso chamar de lar, pois compartilho a vida com minhas meninas, Ana, Nen e Hortêcinha. A Nen, além de ser minha irmã e parceira, também é quem gasta todo o meu dinheiro (e eu nem tenho), sempre me apoiou e acreditou em mim, até mesmo quando eu não acreditava. Hortêcinha chegou

quietinha, meiga e tão leitora (que orgulho) e ganhou meu coração, também é uma irmãzinha. E Ana Maria, além de tudo que já falei, é minha comparsa para correr atrás do ônibus (muita humilhação às 7h da manhã). Muito bom dividir um lar com vocês.

Eu tive o prazer de compartilhar momentos com pessoas incríveis e com isso não posso deixar de mencionar as meninas do chá, Dona Vânia, Lyllian, Paula (Paulinha), Joanine (Nine) e Aisla (Lalá). Cada uma de vocês trouxe luz e alegria à minha vida, e por isso agradeço por cada abraço, cada risada, cada instante que pudemos viver juntas.

Com amor e carinho, gostaria de expressar minha profunda gratidão por ter feito grandes amigos além das paredes da universidade. Essas pessoas iluminam meus dias e enchem meu coração de alegria. Dona Vânia, Seu Flávio, Lyllian, Vivian, Victor, Vinicius e a pequenininha Ceci formam uma família sensacional, que me mostrou o verdadeiro significado do apoio e da amizade. Cada um de vocês contribuiu para tornar minha vida mais rica e feliz, e por isso, meu coração transborda de gratidão.

A pós-graduação foi uma jornada repleta de descobertas, desafios e, acima de tudo, encontros marcantes. Ao longo desse caminho acadêmico, tive o privilégio de conhecer pessoas incríveis que deixaram marcas profundas em minha trajetória. Momentos divididos em eventos, risadas nos corredores, e conversas calorosas no WhatsApp foram apenas alguns dos ingredientes dessa experiência enriquecedora. Cada troca de ideias, cada debate acalorado, cada desafio superado contribuiu para o meu crescimento pessoal e acadêmico. Esses encontros não só ampliaram meu círculo social, mas também me inspiraram, motivaram e fortaleceram ao longo dessa jornada. Agradeço por cada momento compartilhado e por todas as lições aprendidas ao lado dessas pessoas incríveis.

É uma honra para mim chamar pessoas como Ari (meu químico preferido), Laís (a melhor física médica desse país), Raline, Max e Júnior de amigos. Com o tempo, vocês me mostraram que a verdadeira amizade transcende fronteiras e me ensinaram que tudo melhora com o apoio dos amigos.

Tive a honra de ser orientada por uma pessoa incrível, paciente, acolhedora e extremamente amorosa, Maria Socorro. Encontrei nela não apenas uma orientadora, mas uma amiga verdadeira, um porto seguro na tumultuada jornada da pós-graduação. Não há palavras suficientes para expressar a gratidão que sinto por tê-la em minha vida. Socorro vai além das expectativas de uma orientadora, ela se torna uma verdadeira parceira, uma apoiadora incansável de ideias e sonhos. Nos momentos de incerteza e dificuldade, ela esteve lá, com seu sorriso acolhedor e suas palavras de encorajamento, mostrando-me que sou capaz de superar qualquer desafio. Sua presença na minha vida é um verdadeiro presente, e sou infinitamente grata por cada momento compartilhado. É incrível como uma relação profissional pode se transformar em algo tão especial e significativo.

Também fui coorientada pelo Professor Ítalo, e essa experiência foi marcada por um profundo carinho e admiração. Ao longo desse período, pude perceber não apenas sua competência profissional, mas também sua generosidade em compartilhar conhecimento e incentivar o crescimento pessoal de seus orientandos. Seu apoio constante e sua habilidade em transmitir

confiança foram essenciais para minha jornada acadêmica. Por tudo isso, sou imensamente grata por ter tido a oportunidade de trabalhar e dividir conhecimento.

Ter tido a oportunidade de ter sido aluna de tantos professores de renome no país e no mundo, foi incrível, mas tenho que agradecer em especial aos professores André Moura, Lidiane Omena e Tereza de Araujo, que sempre me incentivaram nessa jornada acadêmica. Agradeço sinceramente por terem acreditado no meu potencial e por terem sido fontes constantes de inspiração. Seu impacto na minha vida acadêmica será lembrado com gratidão e apreço por toda a minha vida. Aos professores do IF-UFAL, vocês foram essenciais para a minha formação. Suas aulas, orientações e exemplos têm sido fundamentais para o meu desenvolvimento acadêmico e pessoal. Cada um de vocês contribuiu de maneira única para a minha jornada.

Descobri uma família no GLAP, e cada momento compartilhado conosco se tornou um tesouro precioso em meu coração. Foram muitos momentos divididos, muitas risadas compartilhadas e uma conexão genuína que transcendeu os limites do trabalho acadêmico. Em cada encontro, encontrei não apenas colegas de pesquisa, mas verdadeiros amigos, prontos para oferecer apoio, compreensão e alegria. Juntos, construímos laços que vão além do laboratório, fortalecendo-nos mutuamente e tornando cada dia mais especial. Sou grata por ter encontrado essa família no GLAP, e cada memória que criamos juntos é um lembrete do amor e da união que compartilhamos. Que nossa jornada continue repleta de momentos de amor, amizade e crescimento mútuo.

Walter, Catarina e Rafaela Teixeira, vocês são um presente que a pós-graduação me proporcionou, e não consigo imaginar como seriam meus dias sem vocês. Watinho, com sua sabedoria e gentileza, você ilumina nossos dias e é o responsável por muitas risadas e momentos de descontração no laboratório, tornando-os os melhores momentos. Cáh, minha atleta favorita, seu sorriso contagiante e sua determinação me inspiram a avançar com confiança e coragem. E quanto à Rafa, mulher forte e guerreira, você me ensinou que na vida é necessário criar suas próprias oportunidades, um dos melhores conselhos que já recebi. Agradeço por cada momento compartilhado e por todo apoio e aprendizado que vocês me proporcionaram.

Minhas pupilas, Rayssa, Maria Eduarda e Raycha. Rayssa compartilha comigo o mesmo neurônio e me acompanha há alguns anos. Dividimos muitas risadas e conversas sérias, e algumas nem tão sérias assim. Foi incrível conviver contigo, e saiba que você é essencial na vida dos que te rodeiam. Maria Eduarda e Raycha, estou tendo o prazer de compartilhar conhecimento recentemente, mas já sinto uma conexão incrível com vocês. Muito obrigada por acreditarem em mim e por me permitirem fazer parte da vida acadêmica de vocês.

Agradeço a todos os laboratórios onde tive a oportunidade de realizar experimentos e adquirir aprendizados durante minha formação acadêmica. Cada ambiente de pesquisa representou uma valiosa etapa na minha jornada, proporcionando não apenas conhecimento técnico, mas também desenvolvimento pessoal e profissional. Agradeço aos professores, técnicos e colegas de laboratório por compartilharem seu conhecimento e experiência comigo, contribuindo significativamente para minha formação. Essas experiências foram fundamentais para minha trajetória e serão lembradas com gratidão ao longo de toda minha vida profissional.

Não posso expressar minha gratidão sem mencionar o Victor, Raíssa e Seu Miguel. Imaginar o IF sem eles seria impensável. O comprometimento e habilidades do Victor e da Raíssa são notáveis; eles são a essência do nosso suporte, resolvendo todas as questões que surgem. Seu Miguel, por sua vez, é a pedra fundamental do IF, proporcionando não apenas sua expertise, mas também momentos de conversa e risadas que enriquecem nossa experiência.

Aos componentes da banca, gostaria de expressar minha sincera gratidão por aceitarem participar deste momento tão importante para minha formação acadêmica. Sua disponibilidade em avaliar e contribuir para o meu trabalho é fundamental e valorizo imensamente o tempo e esforço dedicados a essa tarefa. Sua experiência e feedback serão de grande importância para o meu crescimento profissional.

À CAPES, CNPq, FAPESP e INCT-FCx, agradeço pelo apoio financeiro concedido ao longo da minha jornada acadêmica. Sem o suporte generoso dessas instituições, muitos dos projetos de pesquisa e atividades acadêmicas que realizei não seriam possíveis. O investimento em educação e ciência é essencial para o desenvolvimento do país, e estou sinceramente agradecida pelo compromisso dessas organizações em promover o avanço do conhecimento e da pesquisa.

“Nunca deixe ninguém fazer você se sentir comum.”

Os Sete Maridos de Evelyn Hugo.

RESUMO

Este estudo se dedica à investigação da resposta termo-óptica e não linear de fluidos complexos, tais como cristais líquidos, pontos quânticos de carbono e corantes em diversos solventes. Utilizando a técnica de z-scan resolvida no tempo, exploramos o impacto da adição do ponto quântico de carbono derivado do cloreto de dansila (CD-DsCl) no coeficiente não linear refrativo em amostras planares de cristal líquido. No estudo da adição dos CD-DsCl em cristais líquidos, analisamos a dependência da resposta óptica não linear em relação à temperatura, especialmente nas proximidades das transições de fase esmética-A-nemática e nemática-isotrópica. Também investigamos os efeitos de um campo elétrico externo nessas amostras. Nossos resultados preliminares indicam que as amostras de líquido-cristalinas dopadas com pontos quânticos de carbono podem exibir uma resposta óptica não linear aprimorada, dependendo da intensidade do campo externo aplicado. Este estudo contribui para a compreensão dos fenômenos ópticos não lineares em sistemas de cristais líquidos dopados com pontos quânticos de carbono. Também investigamos o efeito de solventes nas propriedades ópticas não lineares das formas tautoméricas do corante alaranjado de metila por meio de abordagens experimentais. Nossos resultados mostram que na presença de diferentes solventes, o alaranjado de metila apresenta um comportamento óptico não linear negativo, e foi possível observar um deslocamento em sua absorção linear para o vermelho (*red shift*) à medida que a polaridade do solvente aumenta. Esse trabalho contribui para o avanço da compreensão da física básica dos compostos orgânicos.

Palavras-chave: Cristais líquidos. Pontos quânticos de carbono. Propriedades ópticas não lineares. Solventes, Varredura Z.

ABSTRACT

This study is dedicated to investigating the thermo-optical and nonlinear response of complex fluids such as liquid crystals, carbon quantum dots, and dyes in various solvents. Using the time-resolved z-scan technique, we explore the impact of adding carbon quantum dots derived from dansyl chloride (CD-DsCl) on the nonlinear refractive coefficient in planar liquid crystal samples. In the study of CD-DsCl addition in liquid crystals, we analyze the dependence of the nonlinear optical response on temperature, especially near the smectic-A to nematic and nematic to isotropic phase transitions. We also investigate the effects of an external electric field on these samples. Our preliminary results indicate that liquid crystal samples doped with carbon quantum dots may exhibit an enhanced nonlinear optical response, depending on the intensity of the applied external field. This study contributes to the understanding of nonlinear optical phenomena in liquid crystal systems doped with carbon quantum dots. We also investigate the effect of solvents on the nonlinear optical properties of the tautomeric forms of methyl orange through experimental approaches. Our results show that in the presence of different solvents, methyl orange exhibits a negative nonlinear optical behavior, and a red shift in its linear absorption is observed as the solvent polarity increases. This work contributes to advancing the understanding of the basic physics of organic compounds.

Keywords: Liquid crystals. Carbon quantum dots. Nonlinear optical properties. Solvents. Z-scan.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Esquema ilustrativo do grau de ordenamento das fases do Sólido-cristalino, líquido-cristalino e líquido-isotrópico.	16
Figura 2	– Primeiro registro dos pontos quânticos de carbono. Temos o perfil eletroforético em gel de agarose a 1% sob luz UV 365nm. As partes coloridas da imagem foram reportadas como carbono fluorescente.	20
Figura 3	– Estrutura Molecular do corante ácido Violeta.	21
Figura 4	– Estrutura Molecular do azobenzeno.	22
Figura 5	– Interação de um laser polarizado linearmente (raio extraordinário) com um filme de cristal líquido nemático alinhado homeotropicamente. \vec{n} e \vec{n}' representam o alinhamento molecular médio antes e depois da aplicação do feixe óptico.	29
Figura 6	– Reorientação do vetor diretor induzida por laser linearmente polarizado ao longo de um filme de cristal líquido nemático com alinhamento homeotrópico.	30
Figura 7	– Dependência da temperatura dos índices de refração extraordinário e ordinário de cristais líquidos nemáticos alinhados para três comprimentos de onda visíveis. A região de transição do cristal líquido nemático é definida pela região sombreada em azul claro.	33
Figura 8	– Em (a), temos a estrutura de um PQC representada como nanoflakes de grafeno empilhados. Em (b), são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) de PQC, destacando a estrutura multicamadas com espaçamento interplanar característico ao do grafite.	38
Figura 9	– Representação esquemática das rotas de síntese dos pontos quânticos de carbono, top-down e bottom-up.	38
Figura 10	– Representação da esfoliação química de vários pontos precursores de carbono. (a) Fibra de carbono, (b) Resíduos de folhas de chá verde, (c) óxido de grafeno fluorado, (d) Frutos de Melão, (e) Tomate e (f) Óxido de grafeno.	40
Figura 11	– Diagrama esquemático de (a) Fabricação de pontos quânticos de grafeno pela ablação a laser, (b) Passivação a laser de partículas de carbono para sintetizar PQC, (c) Irradiação a laser de uma suspensão de pós de carbono, (d) nanotubo de carbono de paredes múltiplas para preparar PQC, (e) Processo de preparação dos N-PQC derivados da biomassa de Plátanos e (f) Preparação ultra-rápida e altamente eficiente de Dimetilsulfóxido-PQC por ablação por laser pulsado de feixe duplo.	41
Figura 12	– Síntese de pontos de carbono (CQDs) a partir de casca de coco por tratamento hidrotérmico, seguida por centrifugação, filtração e liofilização para obter CQDs sólidos dispersos em água a uma concentração de 1 mg/mL.	42

Figura 13 – Diagrama esquemático de (a) Rota de preparação para gGQDs e bGQDs, (b) Processo de preparação e aplicação de CDs de fluorescência de membranas de casca de ovo ricas em proteínas por abordagens assistidas por micro-ondas, (c) Síntese dos PQC's a partir da casca do caranguejo, (d) Preparação e aplicação de CDs solúveis de folhas de manga, (e) Preparação dos compósitos de CDs fluorescentes a partir da goma de caju crua e (f) Síntese de N-GQDs fluorescentes a partir de trietanolamina e citrato de sódio.	43
Figura 14 – Síntese de PQC's a partir da derivação de estruturas moleculares rígidas por um método solvotérmico.	43
Figura 15 – Espectros de absorção no UV-vis do ponto quântico de carbono derivado do ácido cítrico com uréia e formol. Sendo bCDs, gCDs, yCDs e rCDs frações de fluorescência da síntese separada pela coluna de cromatografia, onde as letras b,g,y e r são as iniciais das cores que representam as fluorescências do composto em inglês.	44
Figura 16 – (a) Imagem das oito amostras de PQC's excitadas sob a luz ultravioleta ($\lambda = 365nm$) com máximos de emissão em λ de 440, 458, 517, 553, 566, 580, 594 e 625 nm; (b) Modelo da emissão de fluorescência ajustável de PQC's com diferentes graus de oxidação.	47
Figura 17 – Representação esquemática do funcionamento de um microscópio óptico de luz polarizada (MOLP).	51
Figura 18 – Propagação da luz através de um polarizador, uma amostra de cristal líquido nemática e um analisador.	52
Figura 19 – Instrumentação básica para medidas de absorção óptica.	54
Figura 20 – Aparato experimental típico da técnica de varredura Z. Composto por um laser, um divisor de feixes, dois detectores D_1 , D_2 , sendo um de referência D_2 , uma lente que serve para focalizar o feixe na amostra.	55
Figura 21 – Curva de transmitância característica para uma amostra com $n_2 > 0$. A intensidade medida no detector depende da posição da amostra: (a) Intensidade passa por um valor mínimo (vale) quando a amostra se aproxima do foco da lente e (b) por um máximo (pico) quando se afasta do foco da lente. (c) Transmitância normalizada em função da posição z da amostra, onde a linha sólida vermelha representa o comportamento do índice de refração não-linear negativo e linha sólida preta representa o índice de refração não-linear positivo.	56
Figura 22 – Transiente na intensidade para uma amostra situada nas regiões pré-focal e pós-focal da lente usada no aparato de varredura Z. Aqui a amostra se comporta como uma lente convergente de matéria, equivalente a $n_2 > 0$	58
Figura 23 – Arranjo experimental da técnica de Varredura Z utilizado nas medidas de não-linearidade óptica de amostras líquido-cristalinas.	62
Figura 24 – Relação entre a cintura do feixe w_0 e o parâmetro confocal z_c	63

- Figura 25 – Medida da cintura do feixe. A linha tracejada em vermelho representa o ajuste usando a equação (38) e os círculos representam a medida experimental. 63
- Figura 26 – (a) Representação esquemática da síntese dos "carbon dots" e sua dispersão no cristal líquido 8CB. (b) Representação esquemática do aparato experimental de varredura Z: L, lente; BS, divisor de feixe; I, íris; M, espelho; Ch, chopper; D, detector. O foco da lente L_3 define a posição z_0 68
- Figura 27 – a) Espectro de absorção do CD-DsCl. Observe as bandas de absorção típicas de "quantum dots" de carbono, correspondendo às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\lambda = 218 \text{ nm}$) e $n \rightarrow \pi^*$ ($\lambda = 295 \text{ nm}$), além dos estados de superfície ($\lambda = 360 - 400 \text{ nm}$). A inserção mostra a imagem de HR-TEM de um único CD-DsCl, exibindo o espaçamento de camadas no plano $\langle 002 \rangle$ do núcleo grafítico. b) Espectros de absorção das amostras de 8CB pura (linha preta) e 8CB + CD-DsCl (linha vermelha). Imagens representativas de microscopia óptica polarizada de uma amostra de 8CB + CD-DsCl não alinhadas em diferentes temperaturas: (c) $T = 34, 1^\circ \text{C}$ (fase nemática) e (d) $T = 32, 5^\circ \text{C}$ (fase esmética). 70
- Figura 28 – Espectro de fluorescência da amostra 8CB + CD-DsCl em diferentes temperaturas: $T = 42, 5^\circ \text{C}$ - fase isotrópica (linha sólida preta), $T = 34, 6^\circ \text{C}$ - fase nemática (linha tracejada vermelha) e $T = 32, 5^\circ$ - fase esmética (linha pontilhada azul). Note que a amostra 8CB + CD-DsCl apresenta um espectro de fluorescência com um pico em 570 nm. A inserção mostra o espectro de emissão do CD-DsCl em água, com um pico de emissão em 545 nm. 71
- Figura 29 – (a) Temperatura de transição nemática-isotrópica, T_{NI} , e (b) temperatura de transição esmético-A - nemática, T_{AN} , em função da concentração ponderal de CD-DsCl. Em ambos os casos, observa-se uma diminuição linear na temperatura de transição. Linhas tracejadas representam as regressões lineares usando as expressões $T_{\text{NI}}(c) = T_{\text{NI}}(0) + \Gamma_{\text{NIC}}c$ e $T_{\text{AN}}(c) = T_{\text{AN}}(0) + \Gamma_{\text{NAC}}c$, com $\Gamma_{\text{NI}} = -0, 29^\circ \text{C}^{-1}$ e $\Gamma_{\text{NA}} = -0, 39^\circ \text{C}^{-1}$ 73
- Figura 30 – Transmitância normalizada da técnica de *Z-scan* para amostras de 8CB pura (círculos cinza) e dopada (quadrados azuis) em diferentes temperaturas: (a) $T = 35, 0^\circ \text{C}$ (fase nemática) e (b) $T = 32, 0^\circ \text{C}$ (fase esmética). A concentração de CD-DsCl na amostra dopada foi $c = 1, 6\%$ em peso. As medições de *Z-scan* foram realizadas na configuração de uma abertura fechada. As linhas pretas e vermelhas representam as curvas de melhor ajuste usando o modelo de Sheik-Bahae. Observa-se que a adição de *carbon dots* aumenta a resposta não linear na fase nemática, mesmo sob menor potência de excitação: $P = 3, 5 \text{ mW}$ (8CB - círculos cinza) e $P = 2, 0 \text{ mW}$ (8CB + DsCl - quadrados azuis). 75

Figura 31 – Índice de refração não linear, em função da temperatura da amostra: (a) amostras puras e (b) amostras dopadas de 8CB. A concentração de CD-DsCl foi fixada em $c = 1,6\%$ em peso. As linhas tracejadas vermelhas são apresentadas para orientação visual. Observa-se que a adição de CD-DsCl aumenta os valores da contribuição não linear, especialmente próxima à transição de fase nemática-isotrópica.	77
Figura 32 – Transmitância normalizada da técnica de <i>Z-scan</i> para (a) amostras de 8CB puras e (b) amostras de 8CB dopadas, para diferentes voltagens externas aplicadas: $V_{\text{rms}} = 0$ (círculo cinza) e $V_{\text{rms}} = 1$ V (quadrados azuis). A aplicação do campo externo altera a resposta óptica não linear em ambas as amostras, substituindo o comportamento de autodesfocagem por um comportamento de autofoco.	78
Figura 33 – (a) Índice de refração não linear, n^2 , em função da voltagem aplicada, V_{rms} . Observa-se que o campo externo induz uma mudança de sinal no índice de refração não linear, associado à reorientação induzida pelo campo quando $V_{\text{rms}} \geq V_{\text{th}}$. (b) Perfis de orientação não uniforme do diretor ao longo de uma célula nemática planar com espessura ℓ , considerando diferentes voltagens aplicadas: $V_{\text{rms}} = 1$ V (linha sólida preta), $V_{\text{rms}} = 2$ V (linha tracejada vermelha), e $V_{\text{rms}} = 4$ V (linha tracejada azul). Os perfis foram calculados a partir das Equações (7) e (8), utilizando parâmetros elásticos e dielétricos do 8CB a $T = 35$ °C. A orientação do diretor muda significativamente ao longo da célula plana, modificando assim a resposta óptica não linear durante as medições de <i>Z-scan</i>	80
Figura 34 – (a) Estrutura química do alaranjado de metila, e em (b) Temos o alaranjado de metila em DMSO. Conforme a solução se torna mais ácida com a adição do ácido clorídrico, observamos uma transição de cor do alaranjado de metila, passando de amarelo para vermelho. No entanto, para que essa transição ocorresse, foi necessário adicionar uma quantidade significativa de ácido, uma vez que a solução resultante da mistura do alaranjado de metila e do DMSO não é tão sensível a mudanças em sua protonação. Em I - pH = 5.7, VII - pH = 0.4	84
Figura 35 – (a) Aniônico, (b) tautômero azônio e (c) forma quinóide ressonante do Alaranjado de metila.	85
Figura 36 – Esquema experimental da técnica de Varredura Z empregado para as medidas de não-linearidade óptica das amostras contendo alaranjado de metila em diferentes solventes.	88

Figura 37 – (a) Espectros de absorção normalizados do alaranjado em diferentes solventes, variando em polaridade: acetona, DMF, DMSO, acetonitrila, etanol, metanol e H ₂ O. A acetona é o solvente com menor polaridade, enquanto a H ₂ O apresenta a maior polaridade. (b) Variação do comprimento de onda em relação à polaridade do solvente. A área sombreada indica solventes apróticos, enquanto a área clara representa solventes próticos. O gráfico ilustra como o espectro de absorção é influenciado pela polaridade do solvente, com uma maior polaridade causando um deslocamento para o vermelho e uma menor polaridade resultando em um deslocamento para o azul.	89
Figura 38 – Espectros de absorção do corante laranja de metilo em quatro solventes diferentes: água (H ₂ O), acetonitrila, DMSO e metanol. Cada coluna na figura representa uma condição específica de pH: meio ácido (Figuras (a) e (d)), meio neutro (Figuras (b) e (e)), e meio alcalino (Figuras (c) e (f)). Medidas foram realizadas em cada amostra para confirmar as condições de pH. Os espectros revelam variações significativas dependendo tanto do solvente quanto do pH do meio, indicando a sensibilidade do corante às características químicas do ambiente circundante.	91
Figura 39 – Transmitância normalizada da varredura Z nas soluções de alaranjado de metila em diferentes solventes. Em (a) temos uma solução de alaranjado de metila em água, em (b) temos uma solução com metanol, em (c) uma solução em acetonitrila e em (d) temos uma solução em DMSO. Todas as medidas de varredura Z foram feitas em três meios diferentes, puro que configura a solução sem modificações, onde é representada pelos quadrados vermelhos; solução no meio alcalino que configura a adição de NaOH, representada pelos triângulos azuis e a solução no meio ácido com adição de HCl, representada pelos círculos cinzas. As linhas tracejadas representam as curvas de melhor ajustes utilizando o modelo de Sheik-Bahae.	92
Figura 40 – Índice de refração não linear, n_2 , como função da polaridade. Os solventes obedecem a ligações de hidrogênio de acordo com suas estruturas moleculares.	93
Figura 41 – Estrutura geométrica de molécula de cristais líquidos, onde: (a) São as moléculas que representam os compostos <i>calamíticos</i> e (b) As moléculas que representam os compostos <i>discóides</i>	121
Figura 42 – Estrutura química básica de uma molécula de cristal líquido. Sendo A e B os grupos cíclicos, R a cadeia lateral, Z o grupo terminal e X é a cadeia de ligação dos grupos cíclicos.	122
Figura 43 – Tipos de núcleos e radicais-R que formam uma molécula discótica de cristal líquido.	123

Figura 44 – Representações ilustrativas das moléculas do cristal líquido liotrópico. (a) esboço de uma micela ortorrômbica. O corte do lado direito mostra as cadeias parafilicas em sua parte interna; (b) grande agregado cilíndrico anisotrópico; (c) esboço de um agregado molecular bicontínuo com uma simetria cúbica	125
Figura 45 – Representações ilustrativas das moléculas do cristal líquido termotrópico. (a) São as moléculas em forma de bastão e (b) são as moléculas em forma de disco organizadas em colunas bidimensionais.	127
Figura 46 – Esquema ilustrativo da fase nemática para moléculas calamíticas.	128
Figura 47 – Representação ilustrativa da fase nemática biaxial. Sendo \vec{n} o vetor diretor primário, \vec{l} o co-diretor e portanto vetor secundário e \vec{m} sendo também um vetor secundário, assim as moléculas são simétricas por rotação, dessa maneira, essa fase possui uma ordem orientacional tridimensional	129
Figura 48 – Macroestrutura helicoidal da fase colestérica ou nemático quiral(N^*)	129
Figura 49 – Representação da fase esmética.	130
Figura 50 – Sistema de coordenadas utilizado para a caracterização do parâmetro de ordem.	134
Figura 51 – Função distribuição $f(\theta)$ de um sistema de moléculas calamíticas na fase nemática.	135
Figura 52 – Representação esquemática de uma possível progressão de fases líquido-cristalinas.	138
Figura 53 – Transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ numa molécula de benzeno.	141
Figura 54 – Tipos de ancoramento superficial em uma amostra nemática entre duas superfícies planas. Em (a) ancoramento planar; (b) oblíquo e (c) homeotrópico.	143
Figura 55 – Tipos de deformação do vetor diretor \vec{n} em amostras líquido-cristalinas entre duas superfícies planas de vidro, por exemplo. Em (a) temos uma deformação tipo splay, (b) twist e em (c) bend.	145
Figura 56 – Estruturas das camadas esméticas em vários tipos de alinhamento. Em (a) o alinhamento é homeotrópico e as camadas são paralelas ao substrato. Em (b) as camadas são oblíquas e em (c) há uma estrutura de camadas inclinadas em direções diferentes.	145
Figura 57 – Ilustração de um porta-amostra para cristais líquidos.	147
Figura 58 – Aparato usado para fazer o alinhamento planar, composto por uma parte movél (onde podemos prender a lâmina de vidro) e uma parte giratória (onde prendemos o veludo para fazer as ranhuras).	148
Figura 59 – Tipos de distorções relacionados a constantes elásticas: (a) K_{11} (Splay), (b) K_{22} (T wist) e (c) K_{33} (Bend).	151
Figura 60 – Tipos de distorções relacionados a constantes elásticas: (a) K_{11} (Splay), (b) K_{22} (T wist) e (c) K_{33} (Bend).	153
Figura 61 – Configuração da reorientação das moléculas do cristal líquido quando submetidas a um potencial: (a) $V < V_c$, (b) $V > V_c$ e (c) $V \gg V_c$, onde V_c é a tensão de limiar para a transição de Fréedericksz.	156

Figura 62 – Anisotropia diamagnética de um anel aromático. Em (a) o campo magnético aplicado é normal ao plano do anel e em (b) o campo é paralelo ao plano do anel. No caso (a) as linhas de campo são mais distorcidas e o custo energético é maior. 157

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Cristal Líquido	15
1.1.1	Histórico	17
1.2	Pontos Quânticos de Carbono	18
1.2.1	Histórico	19
1.3	Corantes	20
1.3.1	Histórico	22
1.4	Apresentação da Tese	24
2	FENÔMENOS ÓPTICOS NÃO LINEARES EM SISTEMAS DE INTERESSE	26
2.1	Resposta óptica não-linear de cristais líquidos	27
2.1.1	Reorientação do Vetor Diretor - Torque Óptico	28
2.1.2	Não-linearidades ópticas associadas a mudanças nos parâmetros de ordem, efeitos térmicos e de densidade	31
2.2	Resposta Óptica Não Linear na Presença de Corantes	34
2.2.1	Efeito Jánossy	35
3	PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO	37
3.1	Métodos de Síntese	38
3.1.1	Método <i>Top-Down</i>	39
3.1.2	Método <i>Bottom-Up</i>	40
3.2	Propriedades Ópticas Fundamentais	42
3.2.1	Absorbância	44
3.2.2	Fluorescência	45
3.3	Aplicações	47
4	TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	50
4.1	Microscopia de luz polarizada	50
4.2	Absorção óptica	53
4.3	Técnica de varredura z	55
4.3.1	Técnica de Varredura Z Resolvida no Tempo	57
4.3.2	Modelo de Lente Térmica	59
4.3.3	Aparato experimental para Técnica de Varredura Z	61
4.3.4	Medição do perfil do feixe	62

5	EFEITO TÉRMICO E DE CAMPO ELÉTRICO NA RESPOSTA ÓPTICA NÃO LINEAR DE UM CRISTAL LÍQUIDO CIANOBIFENIL DOPADO COM PONTOS DE CARBONO	65
5.1	Materiais e Métodos	66
5.2	Resultados	69
5.2.1	Os efeitos de um campo elétrico externo na resposta óptica não linear das amostras de 8CB e 8CB + CD-DsCl	76
6	EFEITO DE SOLVENTES NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS LINEARES E NÃO LINEARES DAS FORMAS TAUTOMÉRICAS DO CORANTE ALARANJADO DE METILA	82
6.1	Materiais e Métodos	83
6.1.1	Alaranjado de Metila	83
6.1.2	Métodos	86
6.2	Efeito Solvente nas Propriedades Ópticas lineares e Não Lineares no Alaranjado de Metila	88
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	95
	REFERÊNCIAS	98
A	FENOMENOLOGIA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS	121
A.1	Estruturas Típicas dos Cristais Líquidos	121
A.2	Classificação dos Cristais Líquidos	124
A.2.1	Cristais Líquidos Liotrópicos	124
A.2.2	Cristais Líquidos Poliméricos	125
A.2.3	Cristais Líquidos Termotrópicos	126
A.3	Fases Líquido-cristalinas	127
A.3.1	Fase Nemática	127
A.3.2	Fase Colestérica	128
A.3.3	Fase Esmética	130
B	TRANSIÇÕES EM SISTEMAS LÍQUIDO-CRISTALINOS	133
B.1	Parâmetros de Ordem	133
B.1.1	Parâmetro de Ordem Microscópico	134
B.1.2	Parâmetro de Ordem Macroscópico	136
B.2	Transições de Fase em Sistemas Líquido-Cristalinos	138
B.2.1	Transição Esmética-A-Nemática	139

B.2.2	Transição Nemática - Isotrópica	139
B.3	Estrutura e Transições Eletrônicas de Sistemas Líquido-Cristalinos	140
C	EFEITOS DE SUPERFÍCIE NA ORDEM LÍQUIDO-CRISTALINA	142
C.1	Efeitos de Superfície na Ordem Líquido-cristalina	142
C.2	Tipos de Alinhamentos nas Amostras Líquido-Cristalinas	146
C.2.1	Alinhamento homeotrópico	146
C.2.2	Alinhamento Planar	148
D	TEORIA HIDRODINÂMICA PARA ORDEM LÍQUIDO-CRISTALINA	150
D.1	Teoria Elástica do Contínuo	150
D.2	Efeitos de Campos Externos na Ordem Líquido-cristalina	152
D.2.1	Efeitos de Campo Elétrico	152
D.2.1.1	Transição ou Efeito de Fréedericksz	155
D.2.2	Efeito de Campo Magnético	157
E	ANEXOS	159

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem havido um crescente interesse na pesquisa de materiais com propriedades ópticas não lineares (NLO) aprimoradas, tanto na comunidade científica básica quanto na aplicada. Essas propriedades, incluindo grande não linearidade de terceira ordem, alta estabilidade térmica, flexibilidade sintética e rápido tempo de resposta, são cruciais para o desenvolvimento de materiais NLO destinados a aplicações em dispositivos fotônicos e optoeletrônicos. Dentre os materiais NLO mais recentemente investigados estão os cristais líquidos, porfirinas, nanotubos de carbono semicondutores, corantes orgânicos, fulerenos, nanopartículas de ouro, polímeros dopados com corante, entre outros [1].

A maioria dos átomos que compõem esses sistemas são átomos de carbono e hidrogênio fazendo ligações interatômicas simples, duplas ou triplas. Sabendo que os elétrons das ligações duplas ou triplas tem maior mobilidade, compostos orgânicos com uma maior predominância deste tipo de ligações tende a ter uma maior resposta óptica não linear. Com isso, a grande diversidade das propriedades dos sistemas orgânicos é devida, principalmente, à capacidade do átomo de carbono para formar ligações estáveis entre ele mesmo e interagir com outros elementos. Sendo assim, esses sistemas podem apresentar em suas estruturas uma boa quantidade de ligações π , intercaladas com apenas ligações σ (fenômeno conhecido como conjugação), que podem se estender por todo o comprimento da molécula. Essas estruturas permitem que os elétrons π se desloquem ao longo de toda sua extensão, resultando em uma distribuição altamente deformável dos elétrons na presença de campos elétricos, facilitando a indução de polarizações. Além disso, a deslocalização altera significativamente o potencial eletrostático da molécula quando comparado com moléculas não conjugadas. Essa capacidade de deslocamento eletrônico ao longo da cadeia molecular confere aos compostos orgânicos propriedades únicas e versáteis, que são fundamentais em uma ampla gama de aplicações, desde a química básica até a eletrônica orgânica [2–6].

A busca por respostas ópticas não lineares de grande amplitude geralmente requer a síntese de compostos orgânicos com estruturas conjugadas extensas [7]. Entretanto, esse mecanismo possui algumas restrições que podem inviabilizar o uso de moléculas demasiadamente extensas, como por exemplo: a redução da estabilidade mecânica, térmica e foto-química [8]. Compostos orgânicos com estruturas conjugadas mais curtas também são relevantes para o desenvolvimento de dispositivos ou aplicações que envolvam respostas ópticas não lineares. Tudo depende dos objetivos específicos desses dispositivos ou aplicações [7].

Um método adotado para otimizar a resposta não linear é a introdução de grupos doadores e aceitadores de carga (*push-pull*). Quando esses grupos são ligados a uma estrutura conjugada, promovem a redistribuição da carga molecular sem a necessidade de radiação externa. Isso resulta em uma maior polarizabilidade da nuvem eletrônica quando exposta a pulsos ópticos de alta intensidade. Além disso, esses grupos introduzem uma quebra de simetria na densidade de carga, o que favorece a ocorrência de efeitos ópticos não lineares de ordem par, como a geração do segundo harmônico [9].

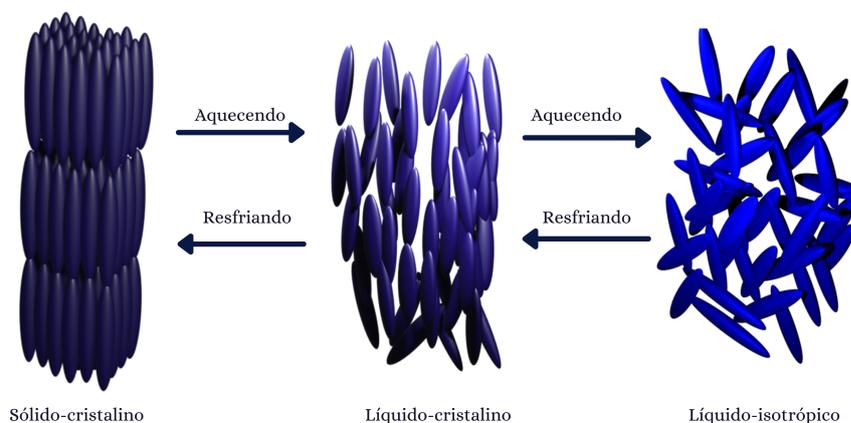
Portanto, a eficiência dos efeitos não lineares desses sistemas depende diretamente de seu comprimento, natureza e tipos de ligações presentes, além das forças dos grupos doadores. Logo, compreender como esses fatores influenciam a resposta não linear é fundamental para o desenvolvimento de materiais com aplicações eficientes.

Neste trabalho, exploraremos os fenômenos não lineares em sistemas que envolvem cristais líquidos dopados com pontos quânticos de carbono, bem como o estudo do efeito de solventes no azocorante alaranjado de metila (MO). Para fundamentar nossas investigações, este capítulo apresenta uma breve revisão teórica sobre os materiais utilizados na pesquisa.

1.1 Cristal Líquido

A descoberta de uma nova fase da matéria abriu novos horizontes para a pesquisa científica e a tecnologia. Essa fase, mais precisamente definida como "mesofase" (do grego "Mesos Morphe = entre fases"), apresenta características intermediárias entre algumas das fases convencionais da matéria. Devido a essas propriedades, a mesofase é denominada cristal líquido. Esta mesofase exibe uma ordem orientacional de longo alcance e uma ordem posicional de curto alcance. Podemos observar essas características na figura [1], que representa esquematicamente o grau de ordenamento molecular das fases sólida-cristalina, líquido-cristalina e líquido isotrópico. Aqui, as moléculas são representadas por uma forma geométrica semelhante a um bastão.

Figura 1 – Esquema ilustrativo do grau de ordenamento das fases do Sólido-cristalino, líquido-cristalino e líquido-isotrópico.



Fonte: Autora, 2023.

A *mesofase* líquido-cristalina possui anisotropia em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, semelhantes aos sólidos-cristalinos, além da capacidade de fluir em suas propriedades mecânicas, sendo esta característica dos líquidos-isotrópicos. Segundo de Gennes e Prost [10], cristal líquido é uma mesofase que possui fluidez e ordem semelhante a de um líquido em pelo menos uma direção e possui algum grau de anisotropia que caracteriza uma ordem sólida-cristalina.

Essa fase intermediária além de poder ser observada em alguns compostos orgânicos, também é encontrada em sistemas micelares, cadeias poliméricas e em diversos sistemas biológicos. Em cada sistema é possível constatar fenômenos e transições entre as *mesofases* presentes no cristal líquido¹ dependendo diretamente dos parâmetros externos, como a temperatura, concentração de solventes, efeitos de superfície, campos externos, entre outros [10].

Com a diversidade de fenômenos envolvendo essa *mesofase* é possível desenvolver as mais diversas pesquisas como, por exemplo, o estudo de transições de fase, das forças interfaciais e intermoleculares, além da grande aplicação tecnológica, através dos chaveadores ópticos, junto a biodetectores. Há alguns anos, vem sendo feito estudos sobre como compostos que possuem essa fase intermediária se comportam na presença de nanopartículas, sejam elas metálicas ou orgânicas. As propriedades ópticas lineares e não-lineares das nanopartículas atraem grandes interesses, devido aos fenômenos que emergem a partir das dimensões da escala nanométrica e as possibilidades de aplicação tecnológica, como o avanço na nano-medicina.

¹ Apesar de se tratar de uma fase ou estado de agregação da matéria, é também comum referir-se a compostos que apresentam essas mesofases como cristais líquidos.

1.1.1 Histórico

A primeira catalogação da fase líquido-cristalino é associada ao botânico Friedrich Reinitzer em 1888, enquanto analisava a função de colesterol nas plantas [11, 12]. Reinitzer observou que a amostra de acetato de etila (éster) possuía dois pontos de fusão. Inicialmente, o composto era um líquido turvo e ao aumentar a temperatura do composto, havia uma transição para um líquido transparente. Conforme, aumentava e diminuía a temperatura o composto mudava, dessa maneira, o botânico acreditava que esse fato ocorria devido a impurezas.

Em seguida, o físico alemão Otto Lehmann, usando microscópio equipado com polarizadores e um medidor de temperatura, observou que o composto na fase translúcida consistia em um líquido isotrópico, mas se comportava como um cristal na presença de luz polarizada. Lehmann também observou que as substâncias como o *oleato de amônio* e *p-azoxientol* se fundiam passando por um estado intermediário, onde o líquido possuía uma birrefringência [13]. Com isso, o físico denominou o termo **cristal líquido** para compostos que apresentem essas características. Em 1907, o químico Daniel Volander fez estudos para identificar as características moleculares em compostos que apresentaram propriedades semelhantes aos compostos já identificados, possibilitando assim compreender a origem dos cristais líquidos. O seu trabalho concluiu que as moléculas lineares possuem uma tendência para a formação de fases líquido-cristalinas [14].

Outro nome que contribuiu diretamente com os estudos sobre cristal líquido foi George Friedel. Em 1922, Friedel publicou uma pesquisa sobre as diferentes fases de um composto líquido-cristalino, sendo possível a classificação dos cristais líquidos como: nemático, esmétrico e colestérico [15]. Após esses trabalhos de caracterização dos estados líquido-cristalinos, um grande número de pesquisas foram desenvolvidas com o objetivo de compreender a física fundamental desses sistemas.

Por outro lado, os pesquisadores C. Oseen [16, 17] e F.C. Frank [18] realizaram um estudo teórico entre os anos de 1920 e 1958, onde descreveram as propriedades elásticas dos cristais líquidos. Esse estudo foi denominado de Teoria Contínua ou Teoria do Contínuo (ver apêndice D). Segundo essa teoria, as propriedades elásticas dos compostos líquido-cristalinos podem ser descritas a partir das deformações na ordem orientacional e/ou posicional das moléculas, permitindo assim a compreensão das propriedades hidrodinâmicas dos cristais líquidos.

Para compreender melhor as transições de fase em sistemas líquidos-cristalinos, em 1942, V. Tsevtkov introduziu um parâmetro de ordem definido como $S = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$, onde θ é o ângulo entre o vetor que representa a orientação média das moléculas (vetor diretor) e o eixo

maior da molécula. Em 1961, os físicos alemães Wilhelm Maier e Alfred Saupe formularam pela primeira vez uma teoria microscópica que relaciona as características moleculares com as fases líquido-cristalinas [19–21]. Em 1962, G. Gray publicou um trabalho completo sobre cristais líquidos, no qual destacou grandes contribuições no estudo de cristais líquidos macromoleculares (polímeros). Na mesma década, o físico teórico francês Pierre-Gilles de Gennes que trabalhava com magnetismo e supercondutividade, voltou seu interesse para os cristais líquidos e logo encontrou analogias fascinantes entre os cristais líquidos e supercondutores, bem como materiais magnéticos [22].

Com tantas descobertas sobre as propriedades dessa *mesofase* da matéria, em 1970, Brochard e de Gennes propuseram pela primeira vez a dispersão de grãos magnéticos em forma de agulhas para analisar como o cristal líquido poderia diminuir o campo magnético [23]. Nesse estudo, foi considerado que existe um acoplamento mecânico entre o grão magnético alongado e o vetor diretor da fase nemática, os autores deixaram claro que esse acoplamento magnético entre o diretor² e o momento do grão não seria o suficiente para explicar o alinhamento das moléculas em baixo campos [23, 24]. Esse pioneirismo de adição das nanopartículas e uma vasta contribuição na compreensão dos fenômenos que envolvem cristais líquidos, fez com que, em 1991, de Gennes fosse agraciado com o Nobel de Física.

Com a descoberta desse novo estado da matéria, as pesquisas não ficaram apenas nos trabalhos de físicos teóricos e experimentais, mas também despertou o interesse de químicos para síntese destes novos materiais. O primeiro cristal líquido sintético, o *p-azoxyanisole*, foi produzido por Ritschke e Gatterman [25]. Posteriormente, mais cristais líquidos foram sintetizados e agora é possível produzir cristais líquidos com propriedades específicas previamente determinadas. Graças às contribuições de Reinitzer, Lehmann e seus seguidores, temos conhecimentos de milhares de substâncias que apresentam uma diversidade de *mesofases*. Alguns deles mostraram-se muito úteis em aplicações ligadas a inovações tecnológicas, entre as quais destacam-se os mostradores digitais baseados em cristais líquidos e termômetros de cristais líquidos [26].

1.2 Pontos Quânticos de Carbono

Nos últimos anos surgiu um grande interesse em materiais nanoestruturados, abrindo um espaço para consolidação de uma área definida como "Nanociência". Nessa área, as propriedades

² A direção média de orientação entre as moléculas define um vetor unitário, no qual é denominado de vetor diretor

elétricas, ópticas, magnéticas, de transporte, catalíticas, entre outras, podem se apresentar de formas diferenciadas quando esse material encontra-se abaixo de um *tamanho crítico* [27]. Nesse contexto, encontram-se os nanomateriais constituídos por carbono, como os pontos quânticos de carbono (PQCs). Descobertos acidentalmente há aproximadamente 19 anos, os PQCs têm atraído grande interesse da comunidade científica e tecnológica, devido a sua baixa toxicidade e à capacidade de modificação dos comprimentos de onda de emissão e de excitação a partir dos diferentes métodos de síntese. Destaca-se ainda a sua ampla solubilidade em meios com diferentes polaridades, além de propriedades ópticas singulares que permitem que este material seja utilizado em diversas aplicações, tais como: dispositivos emissores de luz, geração de energia e sensoriamento [28, 29].

1.2.1 Histórico

O primeiro registro dos pontos quânticos de carbono data de 2004, quando Xu e colaboradores [30], durante a purificação de nanotubos de carbono, observaram que algumas "impurezas", identificadas como fuligem, eram fluorescentes. Além disso, essas impurezas possuíam diferentes tamanhos e emitiam em diferentes comprimentos de onda (ver Figura 2) [30].

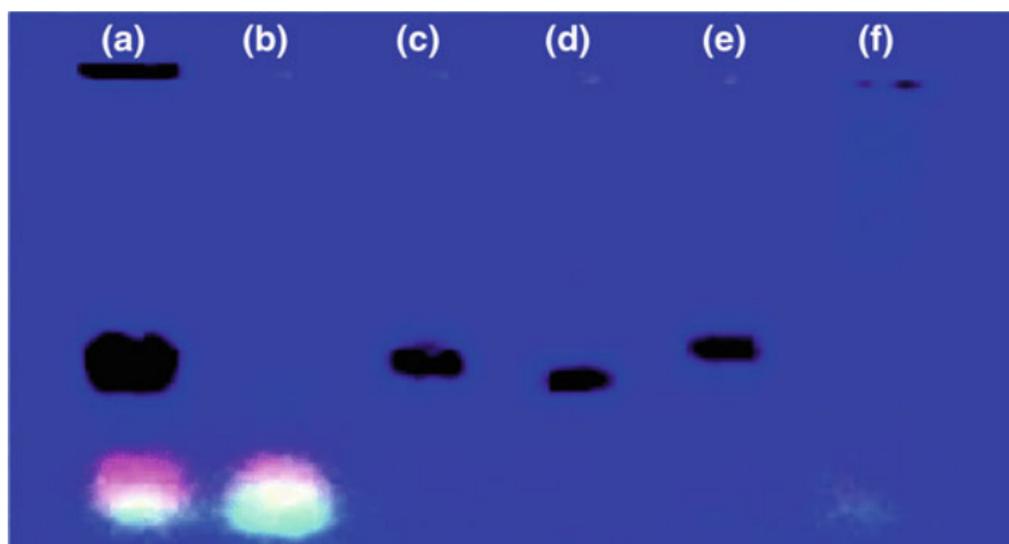
Essa fuligem foi descrita como "uma mistura de nanopartículas fluorescentes" com características dos *quantum dots* (QD), que são nanopartículas semicondutoras. Contudo, esse novo material era biocompatível e com baixa toxicidade, características não encontradas em nanomateriais semicondutores [30]. Diante a esses diferentes resultados, os pesquisadores continuaram a analisar esse novo material fluorescente e observaram que sua estrutura não continham resíduos metálicos, mas apresentavam um grupo carboxil, além de elementos C, O, H, N [30].

Sun e colaboradores, em 2006 [31], relataram o primeiro ponto de carbono de tamanho quântico, após a passivação de superfície com polietilenoglicol, que se mostrou ser uma maneira eficiente de melhorar a emissão (ver figura 2. Eles observaram que os PQCs eram fortemente fotoluminescentes tanto em solução quanto no estado sólido, com características e propriedades comparáveis às das nanopartículas de sílica de superfície oxidada.

Em 2007, Liu e colaboradores [32], sintetizaram PQCs baseados na combustão da fuligem de velas. Os pesquisadores conseguiram PQCs com diâmetro $< 2nm$ e solúveis em água. Uma característica intrínseca desse material sintetizado é a fluorescência com diferentes comprimentos de onda sob uma excitação UV.

Em 2015, Ding e seus co-autores, relataram a primeira síntese de PQCs com emissão em uma só cor. O rendimento quântico dos PQCs a base de água com emissão de luz vermelha é

Figura 2 – Primeiro registro dos pontos quânticos de carbono. Temos o perfil eletroforético em gel de agarose a 1% sob luz UV 365nm. As partes coloridas da imagem foram reportadas como carbono fluorescente.



Fonte: Xu, 2004 [30].

relativamente alto. Fazendo o uso da técnica de cromatografia em coluna de sílica foi possível separar PQC's por grau de oxidação, obtendo assim frações do material que exibiam uma luminescência independente da excitação de azul a vermelho, além de ser caracterizado por um único pico de excitação e uma vida útil monoexponencial [33].

Devido as diversas peculiaridades desse material, uma extensiva pesquisa está sendo feita. De fato, ao longo dos anos, novos pontos quânticos de carbono são sintetizados e usados em diversas aplicações interdisciplinares. Como a utilização em dispositivos optoeletrônicos e fotovoltaicos, aplicações fotocatalíticas até a formação de biomagens [34].

1.3 Corantes

Corantes são substâncias com a capacidade de alterar a cor de outras substâncias e meios quando adicionadas a elas. Esta definição abrange uma ampla variedade de compostos químicos, desde corantes naturais até sintéticos. O uso desse material remonta aos períodos pré-históricos, quando foram empregados em pinturas rupestres. Seu uso foi documentado em diversas culturas ao longo do tempo, incluindo os antigos egípcios, que não apenas os utilizavam em suas pinturas, mas também registravam métodos de extração desses corantes de animais e vegetais, assim como instruções sobre como aplicá-los em diferentes contextos [35].

Esses compostos químicos se destacam pela sua seletividade de absorver luz visível,

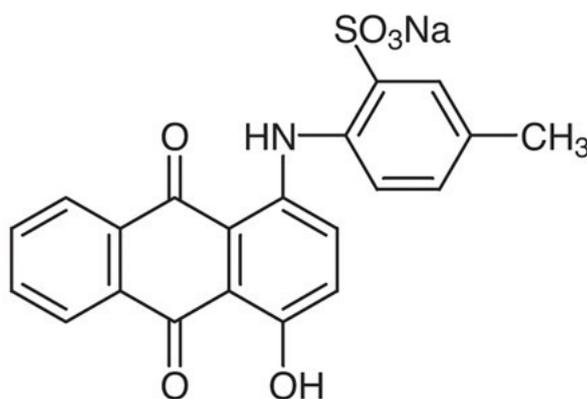
resultando em sua coloração característica. Essa propriedade é atribuída à presença de grupos cromóforos, como nitro, nitroso, azo e carbonila. A cor desses compostos também é influenciada e aprimorada pela presença de grupos auxocromos, como etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo. A estabilidade molecular do corante está diretamente relacionada à força das ligações químicas [36].

Existem dois grupos distintos de corantes, os grupos cromóforos e os auxócromos. Os grupos cromóforos são responsáveis pela coloração e se caracterizam pela presença de sistemas com ligações duplas conjugadas, sendo os mais comuns o $C = C$, $C = N-$, $C = O$ e $-N = N-$. Por outro lado, os auxócromos apresentam grupos constituintes capazes de doar ou receber elétrons, desempenhando a função de fixar a cor em substratos. Exemplos desses grupos incluem CO , NO_2 , OH , OCH_3 e NH_3 [35].

Esses compostos possuem uma classificação intimamente ligada à sua estrutura química e ao tipo de interação que estabelecem com o substrato. Dentro dessa categorização, encontramos diversos tipos, incluindo ácidos, azóicos, básicos, reativos, diretos e sulfurosos. Essa variedade de classificações denota a complexidade intrínseca dos corantes, refletindo sua adaptabilidade a uma ampla gama de aplicações.

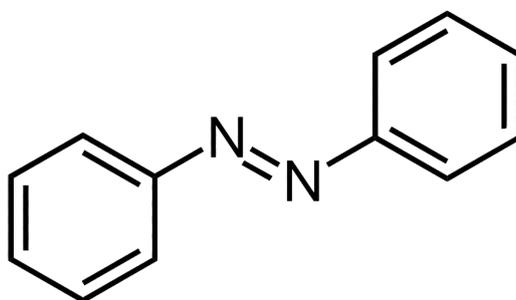
O termo "corante ácido" refere-se a um amplo conjunto de corantes aniônicos que contêm de um a três grupos sulfônicos. Esses grupos substituintes ionizáveis conferem solubilidade ao corante em água. Esses corantes são caracterizados por substâncias com estruturas químicas baseadas em compostos como azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso. Essa diversidade estrutural proporciona uma ampla gama de cores e níveis de fixação [37] (ver Figura 3).

Figura 3 – Estrutura Molecular do corante ácido Violeta.



Os corantes do tipo azo (ver figura 4) são definidos pela existência da ligação dupla entre dois átomos de nitrogênio ($-N = N-$), formando o que é conhecido como o agrupamento azo (cromóforo), os quais estão ligados a anéis aromáticos. Além disso, na presença de estruturas funcionais (auxocromos), como o grupamento sulfônico (SO_3H) ou o grupo amina (NH_2), esses corantes ganham características específicas e são capazes de produzir uma variedade de cores vibrantes (ver figura 4) [38]. Por sua vez, os corantes básicos contêm um grupo amina ($-NH_2$) ou nitrogênios protonáveis, tornando-os catiônicos. Esse grupo pode apresentar toxicidade, dependendo da presença de certos grupos ou funções, como a benzidina [35].

Figura 4 – Estrutura Molecular do azobenzeno.



Fonte: Autora, 2024.

A estrutura molecular que inclui o grupo azo facilita a alternância entre ligações simples e duplas, o que permite uma elevada indução de polarização na presença de campos elétricos [39]. Geralmente, corantes aromáticos possuem uma estrutura com a presença de ($-N = N-$) entre os anéis aromáticos, o que possibilita uma maior superposição entre os orbitais do tipo π , gerando assim um aumento na probabilidade de transições eletrônicas entre os orbitais ligantes π e o orbital antiligante π^* . Essa característica é importante para o estudo das propriedades não lineares [40].

1.3.1 Histórico

Corantes vem sendo utilizados desde os primórdios da sociedade, um exemplo disso são os corantes naturais que foram utilizados em períodos pré-históricos nas pinturas rupestres, passando pelos egípcios com seus hieróglifos que, inclusive, descreviam como extraí-los de animais e vegetais e como utilizá-los [41]. Ao longo dos anos, diversos corantes foram descobertos. No entanto, em 1856, William Henry Perkin produziu o primeiro corante sintético conhecido como o pigmento roxo, posteriormente denominado Malva. Esse feito ocorreu enquanto ele pesquisava compostos derivados de alcatrão, chamados de anilinas, que são aminas nas quais os hidrogênios

foram substituídos por grupos arila [42, 43]. Perkin observou que a substância que ele descobriu tinha a capacidade de tingir tecidos, especialmente seda, e resistia à degradação pela luz. Como resultado, em 1870, as primeiras fábricas de corantes sintéticos foram estabelecidas na Europa [44].

Essa descoberta inspirou outros pesquisadores da área de química orgânica a se dedicarem à síntese de novos corantes. Com isso, houve uma ampla exploração do alcatrão para a fabricação de anilinas, as quais também eram obtidas por meio da manipulação do corante natural índigo, extraído das folhas de plantas do gênero *Indigofera*. O uso dessas aminas na produção de corantes teve um impacto significativo na economia da Europa, especialmente na Alemanha, onde a indústria de corantes e pigmentos contribuiu para o seu crescimento [42].

O cientista Peter Griess, que trabalhava na mesma instituição de pesquisa de Perkin, elucidou o processo de produção de íons que contêm o grupo diazônio ($-N_2^+$), que posteriormente se acoplaram ao anel aromático para formar uma dupla ligação entre os nitrogênios na cadeia orgânica. Esse procedimento foi denominado como reação diazo, como resultado desse avanço, Carl Martius, um pesquisador alemão, em 1864, sintetizou os primeiros corantes azo a partir do uso da anilina e outras aminas aromáticas [42, 44].

Com o conhecimento adquirido sobre vários compostos fenólicos e aminas aromáticas, tornou-se possível utilizar essas substâncias em reações orgânicas. A reação diazo, que permite o acoplamento de duas ou mais moléculas para formar cadeias maiores, passou a ser empregada em larga escala na produção de diversos corantes. Essa abordagem explica a ampla variedade de corantes descobertos até os dias de hoje [45].

Por volta do final do século XIX, cerca de 9 mil corantes já haviam sido produzidos e patenteados para uso, e no início do século XX, alguns deles já estavam sendo utilizados em alimentos, como vinhos, ketchup, mostardas e geleias [42, 46]. Com a capacidade de modular suas propriedades, os corantes foram aplicados em diversas áreas, incluindo armazenamento óptico de dados [47, 48], mostradores digitais [49], marcadores biológicos [50], entre outros [41, 51].

Atualmente, os corantes continuam a desempenhar um papel essencial em diversas áreas, refletindo a sua importância histórica e sua versatilidade na indústria e na ciência. O legado deixado por esses avanços pioneiros destaca a contínua evolução e aplicação dos corantes na sociedade moderna.

1.4 Apresentação da Tese

O presente trabalho, tem como objetivo primordial investigar como a presença de Pontos Quânticos de Carbono (PQCs) podem afetar a ordem líquido-cristalina, bem como suas propriedades eletro-ópticas. Além disso, muito recentemente, iniciamos um estudo sobre efeitos de solventes nas propriedades ópticas lineares e não lineares das formas tautoméricas do corante alaranjado de metila. Para isso, usamos de técnicas e procedimentos experimentais já bem consolidados e disponíveis nos laboratórios do Grupo de Pesquisa de Líquidos Anisotrópicos e Polímeros - GLAP do IF/UFAL e/ou de grupos colaboradores.

O texto apresentado está organizado da seguinte maneira: inicialmente faremos uma breve revisão sobre as propriedades e fenômenos ópticos não lineares nos sistemas de interesse, ou seja, sistemas líquido-cristalinos na presença de nanopartículas e corantes. Em seguida, descreveremos melhor os PQCs, suas características e, sobretudo, métodos de síntese. Uma breve descrição das principais técnicas e procedimentos experimentais utilizados nas investigações acima citadas é feita na sequência. Os resultados dos estudos propriamente ditos são apresentados nos capítulos 5 e 6.

Em primeiro lugar apresentamos o estudo dedicado à investigação da resposta óptica não linear de um cristal líquido de cianobifenila (*8CB*) dopado com pontos de carbono derivados de cloreto de dansil (*CD - DsCl*). Usando a técnica de varredura *z* resolvida no tempo, é investigado como a adição de *CD-DsCl* afeta o coeficiente de refração não linear de amostras planares de cristal líquido. A dependência da temperatura das respostas ópticas não lineares de amostras puras e dopadas é analisada próximo às transições de fase esmética-A - nemática e nemática - isotrópica. Além disso, os efeitos de um campo elétrico externo são analisados. Esse resultado encontra-se publicado no periódico *Journal of Molecular Liquids* e está disponível no anexo D.2.2.

No capítulo 6, introduzimos um estudo sobre o efeito de solventes nas propriedades ópticas não lineares das formas tautoméricas do corante alaranjado de metila. iniciamos uma investigação sobre o impacto dos solventes nas propriedades ópticas não lineares das formas tautoméricas do corante alaranjado de metila. Exploramos como a polaridade e as interações solvente-soluto influenciam diretamente os espectros de absorção, evidenciando fenômenos como o solvatocromismo.

Finalmente, no capítulo 7 apresentaremos uma revisão dos principais resultados obtidos e apresentamos algumas perspectivas de possíveis extensões e trabalhos futuros. Por fim, nos

apêndices há uma revisão mais detalhada dos principais aspectos dos sistemas aqui considerados.

Fenômenos Ópticos Não Lineares em Sistemas de Interesse

Os compostos líquido-cristalinos apresentam notável capacidade de espalhamento de luz, tanto em termos lineares quanto não lineares. O estudo das propriedades não lineares desses materiais remonta à década de 1980, inicialmente concentrando-se principalmente nas proximidades das temperaturas de transição entre as fases isotrópica e nemática. Isso se deve a maior investigação e, portanto, maior entendimento do comportamento singular dos cristais líquidos nesses pontos de transição até aquele momento. Ao longo das décadas, avanços significativos têm sido feitos no sentido de uma compreensão mais profunda de suas características não lineares, proporcionando conhecimentos valiosos para diversas aplicações nas áreas de óptica não linear.

Por outro lado, os corantes orgânicos emergem nos estudos da óptica não linear devido à sua ampla disponibilidade e à singularidade de possuírem robustos sistemas de elétrons π -conjugados em suas estruturas moleculares. A presença desses elétrons π -conjugados, que se dispersam pela molécula, intensifica a polarizabilidade molecular, culminando em propriedades ópticas não lineares mais acentuadas.

Dentro desse contexto, nesta tese estamos interessados em investigar propriedades ópticas não lineares em sistemas que envolvem cristais líquidos, corantes e pontos quânticos de carbono, utilizando técnicas experimentais consolidadas. Para isso, abordaremos alguns fenômenos nos quais um campo ótico da onda eletromagnética interage com o meio líquido-cristalino e com os corantes. Em particular, discutiremos o torque ótico do vetor diretor causado por um campo ótico, bem como as não linearidades ópticas associadas às mudanças nos parâmetros de ordem e aos efeitos térmicos e de densidade. Por fim, faremos uma breve discussão sobre o efeito da adição de corantes na interação de um campo ótico com as moléculas de um sistema líquido-cristalino nemático.

2.1 Resposta óptica não-linear de cristais líquidos

Na maioria dos materiais orgânicos e inorgânicos, a intensidade da excitação laser necessária para observar os efeitos ópticos não lineares são da ordem de $10W/m^2$, sendo necessário o uso de fontes laser de grande potência [52]. No entanto, os cristais líquidos destacam-se ao apresentar uma ampla resposta óptica não linear, devido ao fenômeno de reorientação molecular fotoinduzida. Essa característica está intrinsecamente associada à anisotropia dielétrica desses sistemas. Especificamente, a birrefringência típica dos cristais líquidos varia consideravelmente devido à reorientação coletiva do vetor diretor sob a influência de um campo óptico externo. Como resultado direto, a resposta óptica não linear desses materiais é notavelmente amplificada, mesmo quando sujeitos a um campo externo de baixa intensidade óptica.

Para a resposta óptica não linear em sistemas líquido-cristalinos é essencial considerar a susceptibilidade elétrica χ e a polarização do meio relacionada ao campo elétrico aplicado. Assim, em meios não lineares, a polarização elétrica pode ser escrita da seguinte forma:

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\chi^{(1)}\vec{E} + \overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \overset{\leftrightarrow\leftrightarrow}{\chi}^{(3)} :: \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots)\vec{P} = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots \quad (1)$$

onde $\chi^{(n)}$ representa a susceptibilidade de ordem n , ε_0 é a permissividade elétrica do meio e \vec{E} é o campo externo. Em um meio linear, a polarização depende linearmente do campo elétrico e, dessa forma, apenas $P^{(1)}$ é considerado. $\chi^{(1)}$ descreve a interação linear da luz, sendo responsável pelos fenômenos de refração e absorção do meio. $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são susceptibilidades de segunda e terceira ordem, respectivamente. Onde $\chi^{(2)}$ dá origem a efeitos ópticos não-lineares, tais como: geração de segundo harmônico e geração de soma e diferença de frequências. $\chi^{(3)}$ é responsável por efeitos como geração de terceiro harmônico, refração não-linear, absorção de dois fótons, etc. [53].

Na maioria dos cristais líquidos uniaxiais, as direções \hat{n} e $-\hat{n}$ são equivalentes, o que caracteriza a existência de centrosimetria nesses sistemas. Portanto, os cristais líquidos uniaxiais não exibem efeitos ópticos não lineares de segunda ordem, como a geração de segundo harmônico e o efeito eletro-óptico [54]. No entanto, a presença de um tensor de susceptibilidade de terceira ordem não nulo em cristais líquidos nemáticos garante a manifestação de efeitos não lineares dessa ordem, como o efeito Kerr óptico, autofocalização, autodefocalização, automodulação de fase, entre outros. Esses efeitos ocorrem devido à quebra de simetria entre as direções \hat{n} e $-\hat{n}$, especialmente em superfícies e interfaces. Essa quebra de simetria viabiliza a geração de

segundo harmônico, tornando a técnica de geração de segundo harmônico uma ferramenta útil para verificar a superfície de ancoramento dos cristais líquidos [55, 56].

Para que o efeito Kerr óptico seja observado, temos que a variação do índice de refração é proporcional a intensidade óptica, ou seja,

$$\Delta n = n_2 I \quad (2)$$

onde n_2 representa o índice Kerr óptico não linear. Apesar de os cristais líquidos possuírem $\chi^{(3)}$ devido a contribuições eletrônicas, o efeito é relativamente pequeno, comparável à ordem de grandeza observada em líquidos isotrópicos. A resposta não linear de terceira ordem surge predominantemente da variação do índice de refração devido ao processo de reorientação coletiva, cuja resposta é aproximadamente proporcional à intensidade ótica. Por isso, considera-se como um efeito 'tipo Kerr Ótico'. É importante destacar que, em fases líquido-cristalinas, o índice Kerr ótico reportado é da ordem de $10^{-5} \text{cm}^2/W$, o que chega a ser 10^7 vezes maior do que o observado em líquidos orgânicos usuais [52].

2.1.1 Reorientação do Vetor Diretor - Torque Óptico

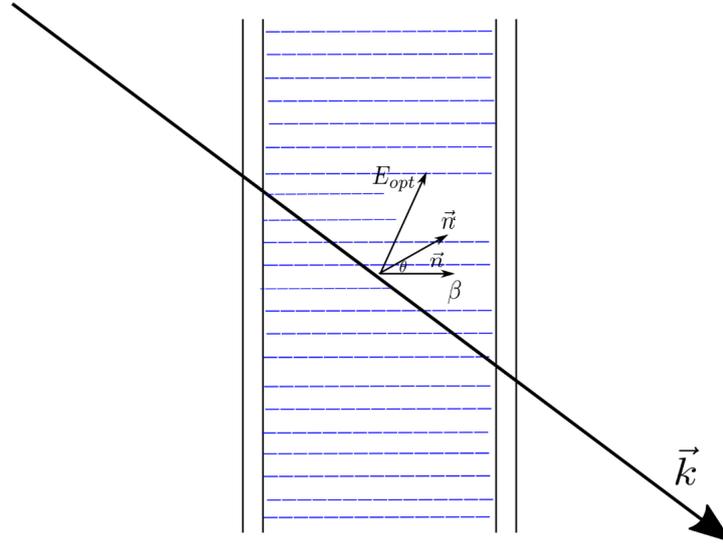
A reorientação molecular é um mecanismo que induz uma resposta óptica não linear em fluidos. Mesmo em um meio macroscópico, pode haver reorientação devido à interação com os dipolos permanentes ou induzidos das moléculas [52]. Semelhantes aos cristais inorgânicos, os cristais líquidos exibem polarizabilidade anisotrópica, principalmente os compostos líquido-cristalinos com moléculas calamíticas.

Uma onda eletromagnética de um feixe de luz ao interagir com o cristal líquido, induz a formação de um momento de dipolo. Uma vez que a polarizabilidade molecular é anisotrópica, o campo óptico produz um torque sobre as moléculas calamíticas, reorientando o vetor diretor [57–59] (ver Figura 5). Assim, com a nova configuração na ordem orientacional, o índice de refração irá variar, dependendo da intensidade do campo e das constantes elásticas da amostra [60]. De fato, a reorientação induzida pelo campo ótico leva o sistema a uma nova configuração do vetor diretor que minimiza a energia total do sistema. Portanto, é possível descrever essa reorientação minimizando a equação de energia elástica de Franck [52].

A figura 5 mostra o caso mais simples, onde um feixe de laser linearmente polarizado incide sobre uma amostra de cristal líquido nemático com alinhamento homeotrópico. Note que o vetor de propagação da onda \vec{K} faz um ângulo β com a direção original do vetor diretor \vec{n} .

Por outro lado, o vetor diretor não perturbado faz um ângulo θ com a direção do vetor diretor após a reorientação \vec{n}' . Esse ângulo também é conhecido como ângulo de reorientação.

Figura 5 – Interação de um laser polarizado linearmente (raio extraordinário) com um filme de cristal líquido nemático alinhado homeotropicamente. \vec{n} e \vec{n}' representam o alinhamento molecular médio antes e depois da aplicação do feixe óptico.



Fonte: Autora, 2023 (adaptado de Khoo, 2007 [54]).

Considerando a contribuição do campo óptico para a densidade de energia do sistema, o torque óptico que provoca a reorientação do vetor diretor pode ser definido como:

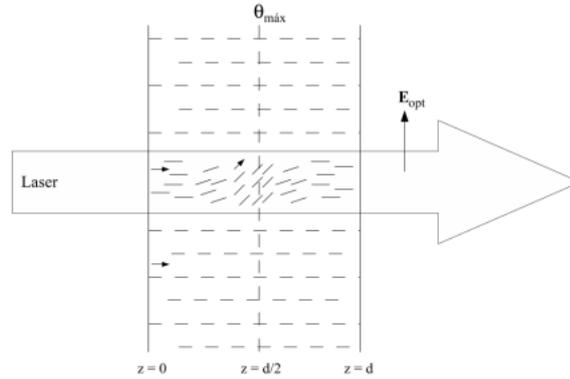
$$\vec{\Gamma}_{opt} = \vec{P} \times \vec{E} = \frac{\Delta\epsilon}{4\pi} \langle (\vec{n} \cdot \vec{E})(\vec{n} \times \vec{E}) \rangle \quad (3)$$

onde $\Delta\epsilon$ é a anisotropia dielétrica. Se $\Delta\epsilon > 0$, há um favorecimento do realinhamento do vetor diretor ao longo da polarização do campo óptico. Por outro lado, note que o módulo do torque exercido pelo feixe sobre as moléculas de cristal líquido será máximo quando o vetor diretor \vec{n} estiver orientado a 45° em relação ao campo elétrico da luz incidente.

Para o caso de pequenos ângulos de reorientação, apenas a constante elástica tipo *splay* ($K_{11} = K$) é considerada e, dessa forma, é possível minimizar a energia total, obtendo a equação de equilíbrio do sistema que representa o balanço entre o torque óptico e elástico. Com um pouco de álgebra (ver apêndice D), considerando essa aproximação de pequenos ângulos de reorientação, a equação de equilíbrio do sistema pode ser descrita da seguinte forma:

$$2\xi^2 \frac{d^2\theta}{dz^2} + (2 \cos 2\beta)\theta + \sin 2\beta = 0 \quad (4)$$

Figura 6 – Reorientação do vetor diretor induzida por laser linearmente polarizado ao longo de um filme de cristal líquido nemático com alinhamento homeotrópico.



Fonte: Autora, 2023 (adaptado de Khoo, 2007 [54]).

onde $\xi^2 = 4\pi K/[\Delta\epsilon \langle E_{opt}^2 \rangle]$ é o comprimento de coerência e $\langle E_{opt}^2 \rangle$ corresponde ao valor médio do campo elétrico óptico. Se um forte ancoramento superficial for considerado, então a reorientação será máxima no centro e mínima nas superfícies, como mostra a Figura 6.

Como consequência dessa reorientação, o feixe incidente tem uma variação do índice de refração com o parâmetro z , sendo proporcional a:

$$\Delta n = n_e(\beta + \theta) - n_e(\beta) \quad (5)$$

onde n_e é o índice de refração extraordinário, que pode ser definido como:

$$n_e(\beta + \theta) = \frac{n_{\parallel} n_{\perp}}{\sqrt{n_{\parallel}^2 \cos^2(\beta + \theta) + n_{\perp}^2 \sin^2(\beta + \theta)}} \quad (6)$$

Aqui, $n_{\parallel} = (\epsilon_{\parallel})^{1/2}$ e $n_{\perp} = (\epsilon_{\perp})^{1/2}$. Como já mencionado neste trabalho, para pequenos ângulos de reorientação, a variação do índice de refração Δn é proporcional ao quadrado do módulo do campo elétrico óptico. Com,

$$\Delta n = n_2(z) \langle \vec{E}_{opt}^2 \rangle \quad (7)$$

onde

$$n_2(z) = \left[\frac{\Delta\epsilon_a^2 \sin(2\beta)}{4Kc} \right] (dz - z^2) \quad (8)$$

d ($d \leq z \leq 0$) é a espessura, c a velocidade da luz no vácuo e K é a constante elástica média da amostra. Note que $\langle n_2 \rangle$ é proporcional a z^2 , ou seja, a resposta ótica não linear depende da espessura da amostra.

Para o ângulo $\beta = 0$, existe um campo ótico limite (campo ótico de Freedericksz), onde a reorientação tende a ser pequena. Com isso, é possível estudar as propriedades óticas não-lineares de cristais líquidos sob uma incidência normal em uma amostra com condições de alinhamento homeotrópico, porém é necessário usar feixes intensos que superem o limiar de Fréedericksz¹ é dado por:

$$\langle \vec{E}F^2 \rangle = \frac{8\pi^2 K \varepsilon_{\parallel}}{d^2 \Delta\varepsilon \varepsilon_{\perp}} \quad (9)$$

Assim, para $|E_x| > |E_F|$ haverá reorientação do vetor diretor. Observa-se que esse limiar está relacionado à constante elástica (K) do material e à espessura da amostra d [53].

2.1.2 Não-linearidades óticas associadas a mudanças nos parâmetros de ordem, efeitos térmicos e de densidade

Além da reorientação do vetor diretor, diversos outros mecanismos contribuem para alterações nos índices de refração dos cristais líquidos quando submetidos a um campo ótico. Esses incluem mudanças na temperatura interna molecular induzidas por laser (dT), variações na densidade eletrostrictiva ($d\rho^T$ e $d\rho^e$), e mudanças no parâmetro de ordem (dS), mantendo uma posição inicial fixa do vetor diretor. Assim, a alteração total no índice de refração (Δn) pode ser descrita da seguinte maneira:

$$\Delta n = \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{\rho} dT + \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_{T} d\rho^T + \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_{T} d\rho^e + \left(\frac{\partial n}{\partial S} \right)_{T,\rho} dS. \quad (10)$$

A dependência espectral do processo de absorção e emissão molecular, que pode ser originado por uma mudança de temperatura interna nas moléculas causada laser de pulso muito curto, é representada pelo primeiro termo da equação (41). Em geral, essa dependência tem baixa magnitude e não é afetada de forma significativa pela ordem ou correlações moleculares das fases líquido-cristalinas [61]. O segundo termo representa o aumento da temperatura induzida pelo laser e das alterações resultantes na densidade. Trata-se de um efeito típico de todos os materiais e não específico dos cristais líquidos. Oterceiro termo está associado à tendência de um material em mover-se em direção a uma região de alta intensidade de campo. O último termo

¹ O campo ótico ou limiar de Fréedericksz E_F^2

mostra a contribuição exclusiva dos sistemas líquido-cristalinos nemáticos, e tem origem nas mudanças, induzidas pelo laser, do parâmetro de ordem nemático S .

Essas alterações térmicas, de densidade e de parâmetros de ordem ocorrem em uma escala de tempo mais rápida do que a reorientação do eixo diretor sob iluminação laser de intensidade moderada e podem ser o mecanismo preferido em algumas aplicações [62]. De fato, esses mecanismos são resultado de uma grande dependência dos índices de refração extraordinário e ordinário, $n_{\parallel} = (\varepsilon_{\parallel})^{1/2}$ e $n_{\perp} = (\varepsilon_{\perp})^{1/2}$, com o parâmetro de ordem nemático S , ou seja,

$$\begin{aligned} n_{\parallel} &= n_{\parallel}(\rho, S), \\ n_{\perp} &= n_{\perp}(\rho, S). \end{aligned} \quad (11)$$

Em consequência à sensível relação do parâmetro de ordem nemático com a temperatura (como visto na Figura 7), um mecanismo frequentemente explorado para variar o índice de refração envolve a alteração controlada da temperatura e do parâmetro de ordem por meio de lasers. De fato, uma das características mais marcantes da dependência térmica dos índices de refração dos cristais líquidos nématos é que os gradientes do índice térmico tornam-se extraordinariamente grandes perto da temperatura de transição de fase. Esses gradientes térmicos, conforme as referências [62?], podem ser descritos da seguinte forma:

$$\frac{dn_{\parallel}}{dT} = \frac{1}{n_{\parallel}} \left(C_1 \frac{d\rho}{dT} + \frac{2}{3} C_2 S \frac{d\rho}{dT} + \frac{2}{3} C_2 \rho \frac{dS}{dT} \right), \quad (.a)$$

$$\frac{dn_{\perp}}{dT} = \frac{1}{n_{\perp}} \left(C_1 \frac{d\rho}{dT} - \frac{1}{3} C_2 S \frac{d\rho}{dT} - \frac{1}{3} C_2 \rho \frac{dS}{dT} \right), \quad (.b)$$

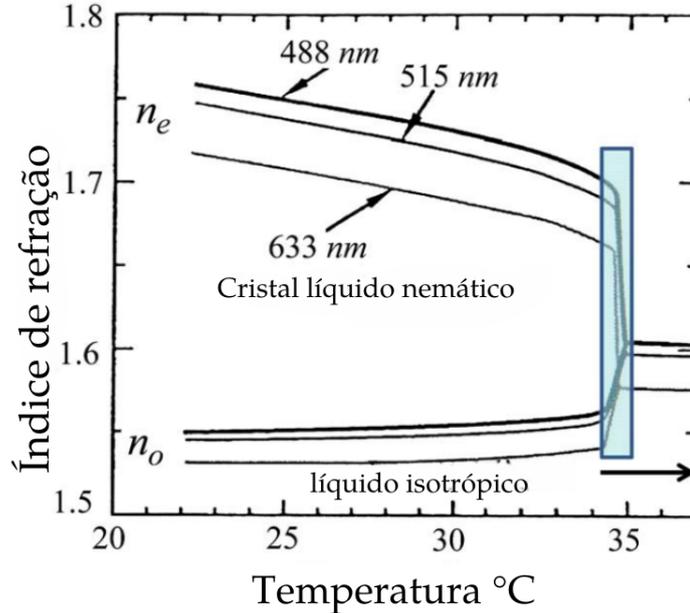
onde C_1 e C_2 são parâmetros do cristal líquido nemático, ρ é a densidade.

Estimar os coeficientes do índice não linear associados a esses efeitos térmicos, densidade e parâmetro de ordem pode representar um desafio considerável. Isso se deve à complexidade das geometrias de interação, que geralmente são multidimensionais, e à forte interconexão entre as mudanças de temperatura e densidade induzidas pelo laser, mediada pelas seguintes equações hidrodinâmicas:

$$-\frac{\partial^2}{\partial t^2}(\Delta\rho) + \nu^2 \nabla^2(\Delta\rho) + \nu^2 \beta_T \rho_0 \nabla^2(\Delta T) + \frac{\eta}{\rho_0} \nabla^2(\Delta\rho) = \frac{\gamma^e}{8\pi} \nabla^2(E^2) \quad (12)$$

$$\rho_0 C_{\nu} \frac{\partial}{\partial t}(\Delta T) - \lambda_T \nabla^2(\Delta T) - \frac{(C_p - C_{\nu})}{\beta_T} \frac{\partial}{\partial t}(\Delta\rho) = \frac{u}{\tau} = \frac{\alpha n c}{4\pi} E^2 \quad (13)$$

Figura 7 – Dependência da temperatura dos índices de refração extraordinário e ordinário de cristais líquidos nemáticos alinhados para três comprimentos de onda visíveis. A região de transição do cristal líquido nemático é definida pela região sombreada em azul claro.



Fonte: Autora, 2024 (adaptado de Christodoulides et. al. [61]).

Aqui ρ_0 é a densidade não perturbada do cristal líquido, C_p e C_v são os calores específicos, λ_T é a condutividade térmica, η é a viscosidade, ν é a velocidade do som, γ^e o coeficiente eletrostrictivo [$\gamma^e = \rho_0(\rho_\varepsilon/\partial\rho)_T$], β_T é o coeficiente de expansão volumétrica e α é a constante de fotoabsorção. A Equação (12) descreve os efeitos da expansão térmica e eletrostrição na mudança de densidade enquanto, (13) descreve a fotoabsorção e o processo resultante de aumento de temperatura e difusão de calor.

Para incorporar as distribuições de temperatura ($\Delta T(z)$) e densidade ($\Delta\rho(z)$) induzidas pelo laser, é necessário integrá-las à equação que descreve o parâmetro de ordem S do sistema. De acordo com a teoria de Landau-de Gennes, a densidade de energia livre do sistema, considerando uma distribuição de temperatura $T(z)$ e o parâmetro de ordem $S(z)$, é expressa da seguinte forma [56]:

$$f = a(T(z) - T^*)S(z)^2 + bS(z)^3 + cS(z)^4 + L \left(\frac{dS(z)}{dz} \right) - g_1S_1 - g_2S_2 \quad (14)$$

Na equação (14), a , T^* , b , c e L são parâmetros termodinâmicos, g_1 e g_2 são os potenciais de superfície por unidade de volume, e S_1 e S_2 são os parâmetros de ordem de superfície. Em equilíbrio, $S(z)$ é determinado pela minimização da equação de energia livre:

$$\frac{\partial f}{\partial S} - \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial f}{\partial(\partial S/\partial Z)} \right) = 0 \quad (15)$$

Com as seguintes condições de contorno

$$\begin{aligned} - \left(\frac{\partial f}{\partial(\partial S/\partial Z)} \right)_1 + \frac{\partial f_{S_1}}{\partial S_1} &= 0, \\ \left(\frac{\partial f}{\partial(\partial S/\partial Z)} \right)_2 + \frac{\partial f_{S_2}}{\partial S_2} &= 0 \end{aligned} \quad (16)$$

Uma excelente revisão sobre esses efeitos pode ser obtidas nas referências [61, 62].

2.2 Resposta Óptica Não Linear na Presença de Corantes

Colorantes são substâncias que modificam a percepção da cor ou conferem cor a objetos inicialmente sem coloração. A primeira classificação dos corantes é baseada em suas características fundamentais, diferenciando entre corantes (dyes) e pigmentos (pigments), ambos referidos como colorantes na literatura internacional ou simplesmente corantes no mercado nacional.

Na verdade, podemos definir corantes como compostos orgânicos solúveis, formulados especialmente para colorir em meio aquoso. Mesmo que possam produzir um produto insolúvel sobre a fibra, eles permanecem solúveis em pelo menos uma fase da tintura e são reconhecidos por apresentar alguma afinidade com o substrato. Por outro lado, os são partículas orgânicas ou inorgânicas coloridas, incolores ou fluorescentes, sólidos finamente divididos que são geralmente insolúveis e essencialmente não afetados quimicamente pelo veículo ou meio no qual são incorporados. A cor, altamente dependente das propriedades químicas e físicas de uma matéria, é resultado da interação entre luz e substância [63].

Essas propriedades fazem dos corantes e pigmentos componentes vitais em processos de tingimento, sendo amplamente empregados em diversas indústrias, movimentando a economia global. Antes da descoberta dos corantes e pigmentos sintéticos, um número limitado de corantes naturais era obtido de plantas, animais e minerais. Com o avanço na síntese desses materiais, a sua classificação tornou-se obrigatória devido ao enorme aumento no tipo e no número de corantes. Por esta razão, os corantes são classificados com base na sua estrutura, origem, cor, solubilidade e métodos de aplicação.

Estes compostos exibem comportamentos ópticos não lineares importantes como geração de segundo harmônico [64], índice de refração não linear, manifestando em efeitos autoinduzidos, tais como a autofocalização e autodesfocalização do feixe de luz incidente [65? ?]. Tais efeitos podem ser explorados em áreas como fotônica e tecnologias de comunicação óptica. Ao

compreendermos e investigarmos tais propriedades, abrem-se portas para o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos com funcionalidades avançadas e aplicações inovadoras.

Em particular, muitos estudos se dedicam aos efeitos da adição de corantes em sistemas líquido-cristalinos. Já é bem estabelecido que a presença de corantes podem amplificar as propriedades ópticas não lineares dos cristais líquidos [10], num efeito conhecido como *Efeito Jánossy*. Além disso, também pode ser observado um aumento na absorção em um comprimento de onda específico [54] e modificação de certos parâmetros desses sistemas tais como tempo de resposta e viscosidade rotacional [66].

2.2.1 Efeito Jánossy

Como mostrado nas seções anteriores, a interação de um campo óptico com um sistema líquido-cristalino nemático pode levar a uma reorientação do vetor diretor, resultando em um torque óptico $\vec{\Gamma}_{opt}$ sobre o mesmo. Jánossy e colaboradores mostraram que essa resposta óptica pode ser potencializada com a presença de uma pequena concentração de corantes no sistema [67–70]. Observado em 1990, esse efeito se dá devido a um torque adicional devido à formação de estado metaestáveis induzidos por absorção [53]. Um aspecto interessante é que esse torque adicional pode ser na mesma direção do torque óptico ou direção contrária, a depender do tipo de corante. Há ainda corantes que não exercem qualquer efeito adicional ao torque óptico [?].

Dessa forma, na presença do corante, o torque resultante sobre a amostra é dado pela soma dos torques óptico e induzido pelo corante, ou seja,

$$\vec{\Gamma}_{res} = \vec{\Gamma}_{opt} + \vec{\Gamma}_{cor} \quad (17)$$

Usando uma descrição de campo médio, o torque induzido pelo corante pode ser escrito em termos do torque óptico da seguinte maneira [69]:

$$\vec{\Gamma}_{cor} = \eta \vec{\Gamma}_{opt} \quad (18)$$

onde η é uma constante adimensional dependente da concentração e da estrutura molecular do corante, que pode apresentar valores positivos ou negativos. Essa constante também é conhecida como fator de amplificação do torque óptico. Note que para $\eta < 0$, a reorientação do vetor diretor é perpendicular à direção do campo óptico de excitação.

Ainda de acordo com Janossy et. al., o mecanismo para a amplificação do torque óptico se deve à interação interna entre as moléculas excitadas do corante e o hospedeiro nemático.

Como resultado dessa interação, as moléculas do corante carregam um momento angular interno. A rotação do diretor pode ser deduzida da lei da conservação do momento angular [69].

É importante salientar que a influência de um determinado dopante no torque óptico é reproduzível e reversível, porém a amplitude do efeito depende fortemente do tipo de corante e do cristal líquido nemático [70]. A grande vantagem tecnológica de adicionar corantes em sistemas nemáticos está, claro, no aumento significativo da não linearidade óptica acompanhada por uma estabilidade no tempo de resposta do sistema. Contudo, a necessidade de absorção e, portanto de perdas por absorção são relativamente altas em comparação com amostras nemáticas puras. No entanto, o utilizando sistemas corantes-nemáticos adequadamente escolhidos, essas perdas ser mantidas num nível tolerável. Dessa forma, o estudo da reorientação óptica em vários sistemas hóspede-hospedeiro pode fornecer informações valiosas sobre a interação entre uma molécula de corante no estado excitado e as moléculas hospedeiras circundantes.

Nesse capítulo discutimos algumas propriedades óticas não lineares de sistemas líquido-cristalinos nemáticos, além do efeito da adição de corantes nessas propriedades. A seguir, descreveremos outro sistema de interesse desse trabalho de doutoramento, os pontos quânticos de carbono e seus efeitos na ordem líquido-cristalina.

Pontos Quânticos de Carbono

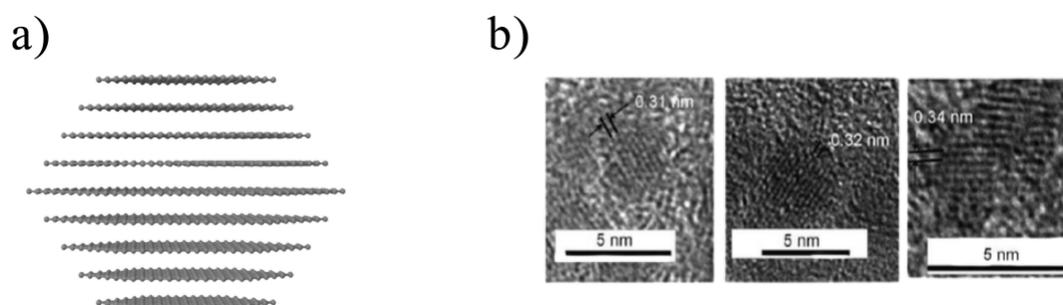
Descobertos acidentalmente há aproximadamente 19 anos, os Pontos Quânticos de Carbono (PQCs) têm atraído grande interesse na comunidade científica e tecnológica, devido a sua baixa toxicidade, à capacidade de modificação dos comprimentos de onda de emissão e de excitação a partir dos diferentes métodos de síntese. Destaca-se ainda a sua ampla solubilidade em meios com diferentes polaridades, além de propriedades ópticas singulares que permitem que este material seja utilizado em diversas aplicações, tais como: dispositivos emissores de luz, geração de energia e sensoriamento [28, 29].

Os pontos quânticos de carbono são nanomateriais fotoluminescentes quasi-esféricos, com diâmetro entre 1 – 10nm. Atualmente, entende-se que os PQCs são constituídos por um núcleo de carbono e uma casca externa com grupos funcionais em sua superfície. De fato, a parte interna é composta principalmente por átomos de carbono em Sp^2 (estrutura gráfica) e em sua estrutura existe a presença de átomos de carbono desordenados (Sp^2 , Sp^3). O espaçamento interplanar (*interlayer distance*) é semelhante ao do grafite (0,34nm). Por outro lado, a parte externa tipicamente contém grupos funcionais oxigenados, como ácido carboxílico (COOH) e hidroxilas (OH) (ver figura 8) [28, 71].

As propriedades desse material, assim como sua estrutura final, estão essencialmente ligadas ao método de síntese e ao precursor utilizado. Para mais, compreender a origem molecular e os principais fatores que condicionam as propriedades físicas, químicas e ópticas ainda é alvo de estudos. Acredita-se que cada parte estrutural é responsável por propriedades diferentes. Por exemplo, sabe-se que o núcleo é geralmente o responsável pela baixa toxicidade, já a dispersabilidade é explicada através dos grupos de superfícies [72].

Nesse capítulo, estudaremos algumas características fundamentais dos pontos quânticos de carbono, para podermos compreender como suas características físicas e ópticas afetam a ordem líquido-cristalina.

Figura 8 – Em (a), temos a estrutura de um PQC representada como nanoflakes de grafeno empilhados. Em (b), são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) de PQC, destacando a estrutura multicamadas com espaçamento interplanar característico ao do grafite.

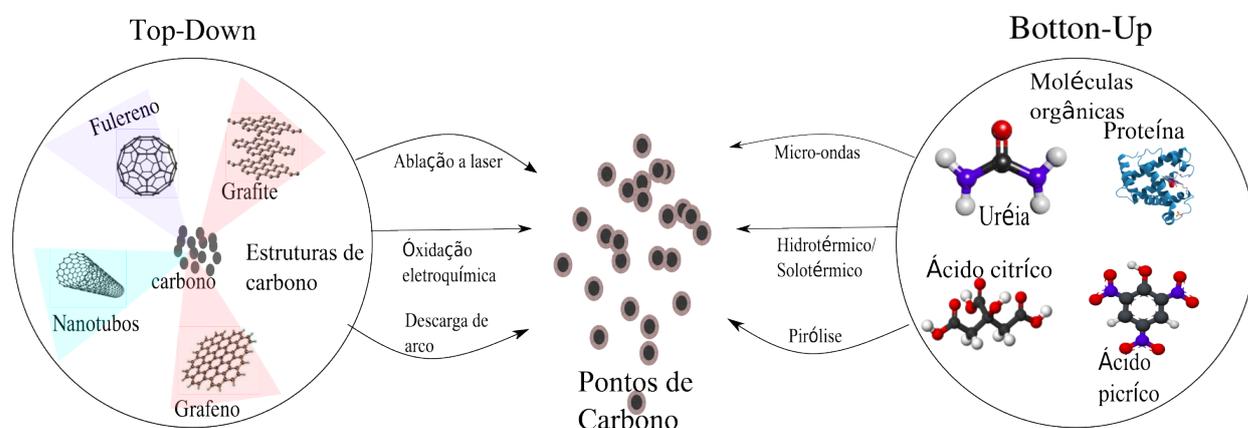


Fonte: Zhou, 2007 [72].

3.1 Métodos de Síntese

Os métodos para sínteses dos pontos quânticos de carbono (PQCs) são determinantes para as propriedades intrínsecas desse nanomaterial, uma vez que o mesmo precursor, dependendo da técnica utilizada, é capaz de produzir PQCs com diferentes características [73]. Existem dois grupos principais de métodos conhecidos: o método *top-down* e o método *bottom-up* (ver figura 9).

Figura 9 – Representação esquemática das rotas de síntese dos pontos quânticos de carbono, top-down e bottom-up.



Fonte: Autora, 2023. (Adaptado de Sciortino, 2018 [74]).

No método *top-down*, os PQC's são obtidos a partir da decomposição das grandes estruturas carbônicas, através das técnicas de eletroquímica, descarga de arco ("*Arc-discharge method*"), ablação à laser e tratamento com plasma, sendo esses dois últimos os que se destacam para esse método [73, 75, 76]. Por sua vez, nos métodos tipo *bottom-up*, os PQC's são sintetizados por meio de precursores moleculares orgânicos através de reações químicas, com a possibilidade dos mesmos serem purificados por meio de técnicas como a cromatografia de coluna de sílica, entre outras. As técnicas para obtenção dos PQC's são por tratamento hidrotérmico, solvotérmico, micro-ondas e pirólise [28, 77–79].

3.1.1 Método *Top-Down*

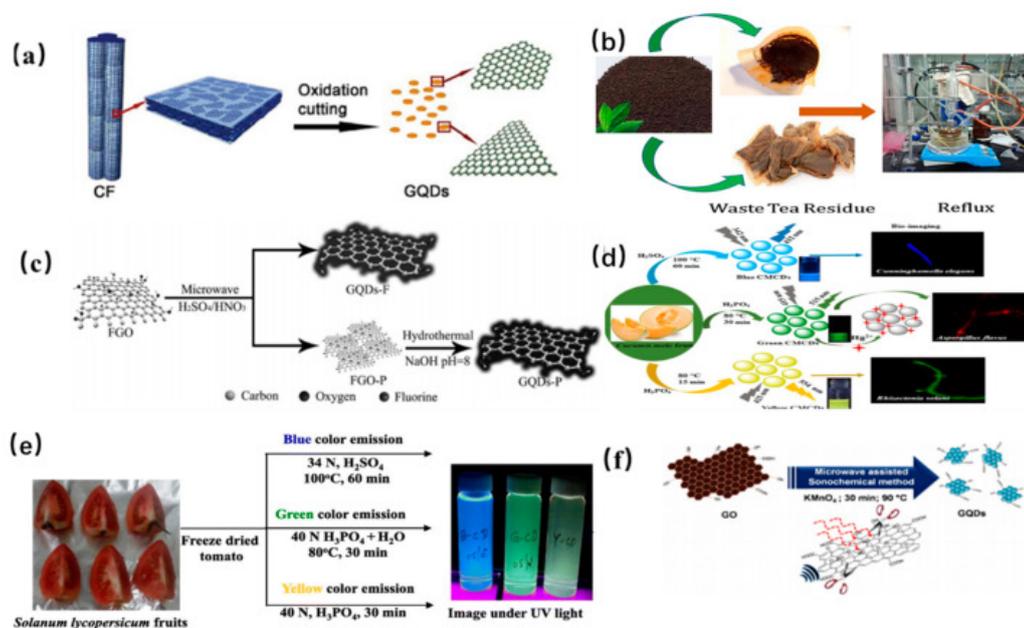
Como já foi mencionado, pode-se obter Pontos Quânticos de Carbono por diversas maneiras. Na abordagem *top-down*, a obtenção parte-se de estruturas carbônicas maiores como o grafite, grafeno, nanotubos de carbono e fulerenos. Nesse método, as rotas de sínteses mais comuns são: esfoliação química, tratamento assistido por ultrassom, ablação à laser e descarga de arco ("*Arc-Discharge method*") [80].

A esfoliação química é um método conveniente para a produção em massa de PQC's de alta qualidade, sem dispositivos complicados. Os materiais de carbono precursor (fibras de carbono, óxido de grafeno, nanotubos de carbono) são clivados por ácidos fortes ou agentes oxidantes. Através desse método é possível introduzir grupos hidrofílicos na superfície para obter PQC's [81, 82], o que resulta em uma melhora significativa das características de solubilidade e fluorescência [83]. (Ver figura 10).

No método assistido por ultrassons tem as vantagens do baixo custo e simplicidade na preparação de CDs. Ondas alternativas de alta pressão e baixa pressão são geradas no processo de ultrassons, resultando na formação e colapso de pequenas bolhas em líquido. Assim, materiais de carbono macroscópicos são "cortados" em pontos de carbono em nanoescala por fortes forças de cisalhamento hidrodinâmicas derivadas da cavitação de pequenas bolhas. Geralmente, propriedades das nanopartículas preparadas por essa técnica variam com o ajuste da potência ultrassônica, o tempo de reação e a proporção de fontes de carbono e solventes [84].

Para a rota de síntese usando a ablação a laser [85–88], é necessário o uso de um pulso de laser de alta energia para irradiar a superfície do material. Isso cria um estado termodinâmico no qual altas temperaturas e altas pressões são geradas, levando à rápida evaporação do material para um estado de plasma. Posteriormente, o vapor cristaliza-se, formando as nanopartículas [89]. Este método é eficaz para a preparação de nanopartículas com uma distribuição de tamanho

Figura 10 – Representação da esfoliação química de vários pontos precursores de carbono. (a) Fibra de carbono, (b) Resíduos de folhas de chá verde, (c) óxido de grafeno fluorado, (d) Frutos de Melão, (e) Tomate e (f) Óxido de grafeno.



Fonte: Lim, 2021 [84].

estreito, com boa solubilidade em água e características de fluorescência de qualidade. No entanto, o seu funcionamento é moderadamente complicado e seu custo é elevado, o que dificulta sua aplicação [83, 84]. (Ver Figura 11).

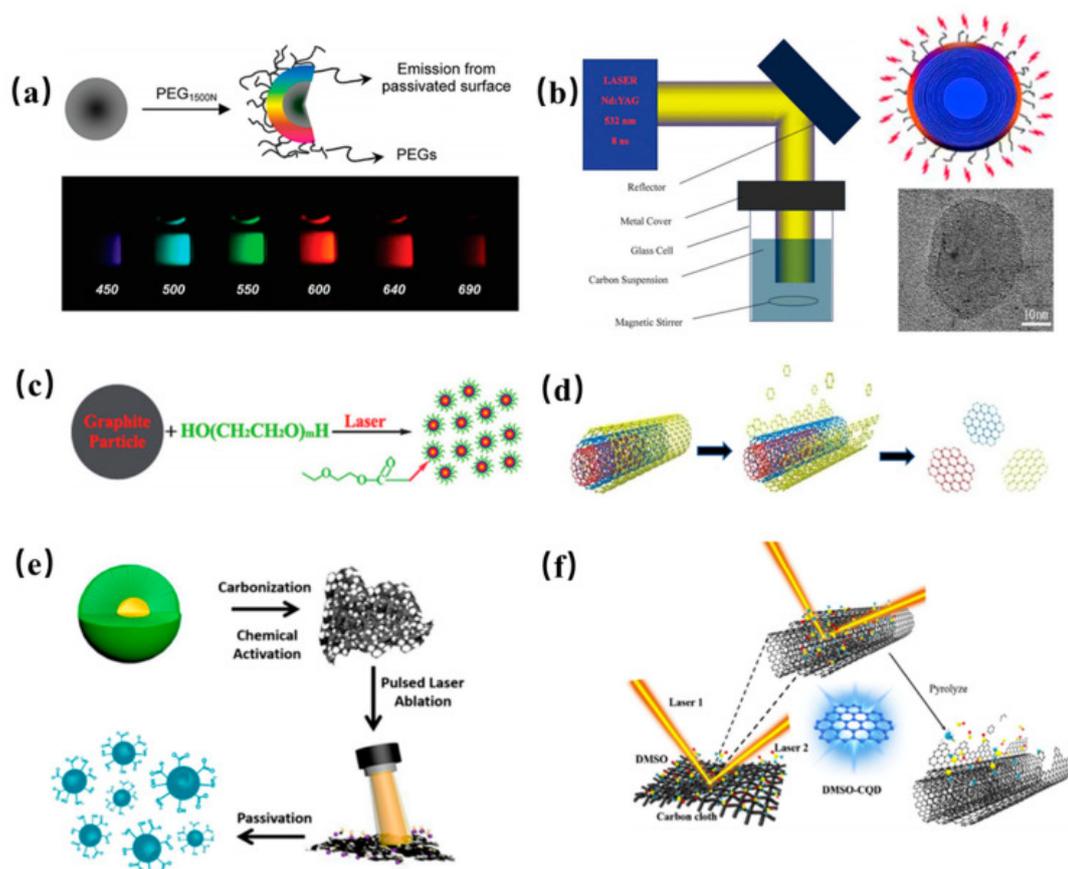
Em 2014, Arora e seus coautores apresentaram a descarga de arco como um método para reorganizar os átomos de carbono decompostos a partir de precursores de carbono [83, 90]. A deposição por descarga de arco é um método que envolve a aplicação de uma corrente elétrica de alta energia a uma mistura de grafite e água destilada, ou outros compostos orgânicos. Durante essa descarga, a energia elétrica provoca uma decomposição térmica do grafite, formando pequenas partículas de carbono [83, 91].

3.1.2 Método *Bottom-Up*

Na abordagem *Bottom-up* para a síntese PQCS, temos as técnicas mais comuns: Síntese hidrotérmica, Síntese de Microondas e Método Solvotérmico. Através dessas rotas de sínteses as nanopartículas são produzidas utilizando moléculas orgânicas e/ou polímeros, os quais passam por uma reorganização para a criação das nanoestruturas.

A estratégia via método hidrotérmico para a preparação de PQC's apresenta vantagens como baixo custo, não toxicidade [92, 93] e simplicidade em comparação com outras rotas de

Figura 11 – Diagrama esquemático de (a) Fabricação de pontos quânticos de grafeno pela ablação a laser, (b) Passivação a laser de partículas de carbono para sintetizar PQC's, (c) Irradiação a laser de uma suspensão de pós de carbono, (d) nanotubo de carbono de paredes múltiplas para preparar PQC's, (e) Processo de preparação dos N-PQC's derivados da biomassa de Plátanos e (f) Preparação ultra-rápida e altamente eficiente de Dimetilsulfóxido-PQC's por ablação por laser pulsado de feixe duplo.

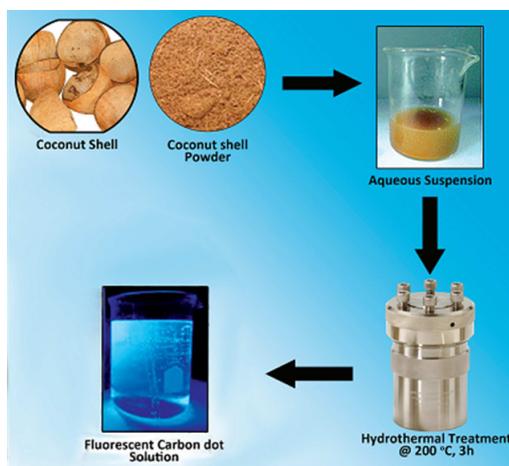


Fonte: Lim, 2021 [84].

síntese de PQC's. Em geral, as moléculas orgânicas e/ou polímeros são dispersas em água ou solvente orgânico para formar o precursor da reação. Essa mistura é então colocada em um recipiente de Teflon, que por sua vez é inserido em um reator de metal e aquecido em um forno a temperaturas e pressões relativamente altas. As moléculas orgânicas e/ou polímeros se fundem e formam núcleos com características de carbono, a partir dos quais os PQC's crescem com um tamanho de partícula inferior a 10nm . Devido à sua simplicidade e à facilidade de dopagem de heteroátomos, este método é promissor para a síntese de pontos quânticos de carbono utilizando uma variedade de precursores (Ver Figura 12) [83, 84].

As sínteses mediadas por micro-ondas oferecem vantagens significativas em relação às técnicas convencionais de aquecimento. Por meio dessa rota de síntese, ocorre transferência de calor por convecção ou condução, resultando em distribuições heterogêneas de temperatura

Figura 12 – Síntese de pontos de carbono (CQDs) a partir de casca de coco por tratamento hidrotérmico, seguida por centrifugação, filtração e liofilização para obter CQDs sólidos dispersos em água a uma concentração de 1 mg/mL.



Fonte: Lim, 2021 [94].

dentro do recipiente de reação ou da amostra. A eficiência química assistida por micro-ondas deriva da capacidade das moléculas polares de absorver a radiação de micro-ondas e convertê-las em calor por meio de aquecimento dielétrico [84, 95]. Esse fenômeno é impulsionado pela polarização dielétrica e pela perda de condução, onde as moléculas polares, que possuem um momento de dipolo elétrico, sofrem rotação molecular quando irradiadas com micro-ondas, enquanto tentam se alinhar continuamente no campo elétrico (Ver Figura 13) [84, 95].

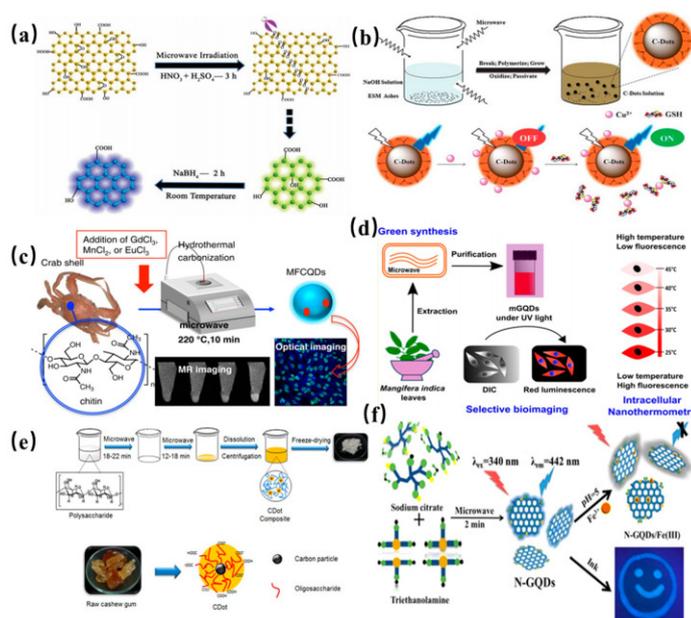
A abordagem solvotérmica (ver Figura 14), semelhante à rota hidrotérmica, também possui a vantagem de baixo custo e a necessidade de equipamentos simples. O processo solvotérmico envolve misturar o precursor em um solvente adequado. Em seguida, a mistura é selada em um recipiente e colocada em uma autoclave, onde é aquecida a uma temperatura superior ao ponto de ebulição do solvente [96, 97].

Como visto, há algumas rotas de síntese para a obtenção de pontos quânticos de carbono, mas por se tratar de um material novo, ainda é possível surgirem novas rotas de sínteses com maior eficiência e diversidade de nanopartículas produzidas. A seguir, apresentaremos algumas das propriedades ópticas fundamentais desse material.

3.2 Propriedades Ópticas Fundamentais

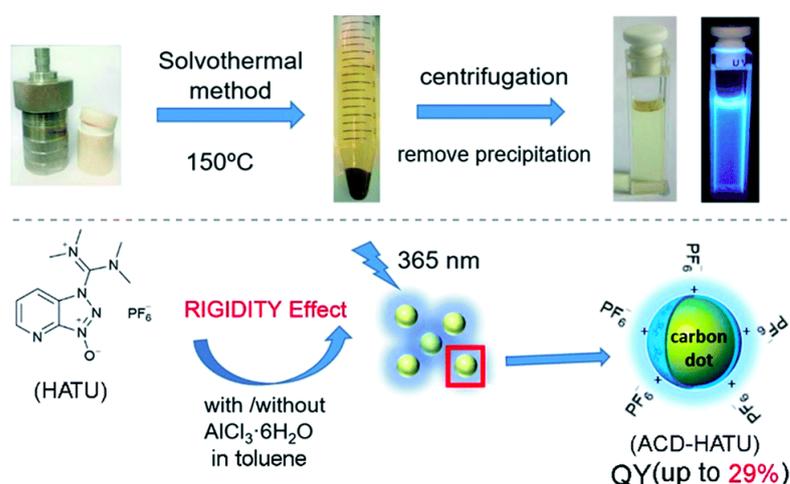
Já é bem conhecido da literatura que a emissão dos PQCs é dependente da excitação a que está submetido. Assim, uma variação no comprimento de onda de excitação pode levar a diferen-

Figura 13 – Diagrama esquemático de (a) Rota de preparação para gGQDs e bGQDs, (b) Processo de preparação e aplicação de CDs de fluorescência de membranas de casca de ovo ricas em proteínas por abordagens assistidas por micro-ondas, (c) Síntese dos PQC's a partir da casca do caranguejo, (d) Preparação e aplicação de CDs solúveis de folhas de manga, (e) Preparação dos compósitos de CDs fluorescentes a partir da goma de caju crua e (f) Síntese de N-GQDs fluorescentes a partir de trietanolamina e citrato de sódio.



Fonte: Lim, 2021 [84].

Figura 14 – Síntese de PQC's a partir da derivação de estruturas moleculares rígidas por um método solvotérmico.



Fonte: Zhao, 2018 [97].

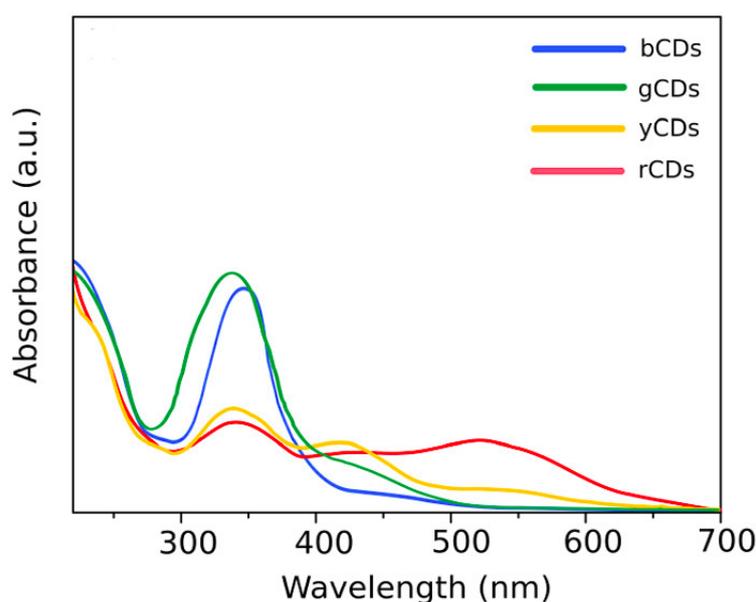
tes espectros de emissão para esses materiais [29, 98]. Por outro lado, alguns estudos mostram que os efeitos de tamanho e confinamento quântico no espectro de emissão são pouco relevantes para os PQC's, ao contrário do que é observado para os pontos quânticos de semicondutores [29].

Outro fator que pode afetar os espectros de emissão de PQC's são os defeitos na superfície dessas nanopartículas [29]. De fato, essas características ópticas possibilitam diversas aplicações para os PQC's. Dentro deste contexto, é importante a melhor compreensão das propriedades óticas fundamentais desses materiais.

3.2.1 Absorbância

Os pontos quânticos de carbono apresentam alta absorção na região UV, com uma cauda que se estende até a faixa do visível [31]. Além disso, também são observados picos de absorção atribuídos às transições $\pi \rightarrow \pi^*$, devido às ligações de $C = C$, e transições $n \rightarrow \pi^*$ oriundas de ligações $C = O$ e outras [73]. A maioria dos PQC's apresenta uma banda de absorção em torno de $\lambda = 260 - 320nm$, mas suas propriedades de absorção podem ser manipuladas por passivação de superfície ou processos de modificação [87], resultando no deslocamento da banda de absorção para comprimentos de onda maiores. Recentemente, vários trabalhos têm sido realizados com o intuito de investigar como os espectros de absorção dos PQC's mudam com as mais diversas formas de síntese e características específicas desses materiais [31, 73, 87, 99].

Figura 15 – Espectros de absorção no UV-vis do ponto quântico de carbono derivado do ácido cítrico com uréia e formol. Sendo bCDs, gCDs, yCDs e rCDs frações de fluorescência da síntese separada pela coluna de cromatografia, onde as letras b,g,y e r são as iniciais das cores que representam as fluorescências do composto em inglês.



Fonte: Holá, 2017 [99].

Holá e colaboradores [99] realizaram medidas de absorção em um ponto quântico de

carbono produzido a partir de ácido cítrico e uréia em formamida, usando a separação do material em pequenas frações da síntese a base de água. Os autores mostraram que os espectros de absorção UV-vis de todas as frações, mesmo separadas, apresentaram uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ típica na região $\lambda = 200 - 250nm$ e também uma transição $n \rightarrow \pi^*$ bem definida em $\lambda = 340nm$. Tais transições são características dos pontos quânticos de carbono dopados com nitrogênio [100, 101]. Na figura 15 é possível observar que os compostos yCDs e rCDs também apresentaram bandas de absorção de energia mais baixas em torno de $\lambda = 430 - 550nm$. Dessa maneira, com o aumento da intensidade dessas bandas, a transição eletrônica $n \rightarrow \pi^*$, em $\lambda = 340nm$, tende a diminuir. Essas bandas de baixa energia são geralmente conectadas com o estreitamento do intervalo de banda eletrônica e são frequentemente vistas em PQC's com fluorescência na faixa do comprimento de onda vermelho [33, 102, 103].

Em suma, os espectros de absorção dos PQC's são uma das principais ferramentas de caracterização desse material, sendo possível obter as transições eletrônicas, conhecer o seu compartimento na região UV-vis. Portanto, é uma técnica necessária para a compreensão desse material.

3.2.2 Fluorescência

A emissão de fluorescência dos PQC's é uma característica intrínseca desse material, não sendo necessário qualquer tipo de funcionalização em sua superfície [104]. Normalmente, esse fenômeno seria atribuído às diferentes armadilhas emissivas que estão presentes na superfície dos PQC's (sítios ativos), como também aos diferentes tamanhos das nanopartículas sintetizadas. Tal comportamento seria semelhante ao já bem descrito nos nanocristais semicondutores tradicionais e, assim, uma característica clássica do efeito de confinamento quântico [34]. O efeito de confinamento quântico já foi relatado muitas vezes para materiais semicondutores, principalmente quando o material está na escala nanométrica e baixa dimensão [105]. O confinamento dos portadores de carga relaciona o tamanho do material com seu *bandgap*. Assim, o aumento do tamanho das nanopartículas leva a um deslocamento das bandas de emissão e absorção do material [106–108].

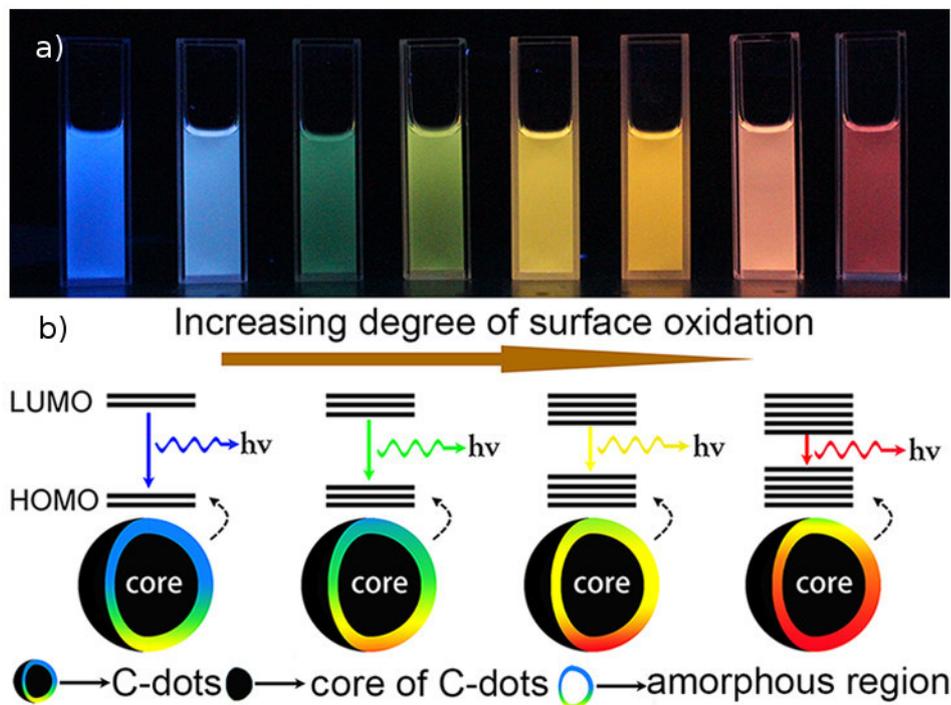
De fato, alguns estudos demonstraram a dependência das bandas de emissão e absorção com o tamanho das nanopartículas. Por exemplo, em 2010, Li e colaboradores apresentaram uma técnica simples de síntese para PQC's usando eletroquímica, a partir de fragmentos de grafite, com tamanhos variáveis entre 1, 2 e 3 nm. Esses pesquisadores sugeriram que a origem da emissão de fluorescência dos PQC's está relacionada ao tamanho das partículas sintetizadas.

Eles relataram ter realizado diversos cálculos quânticos para compreender a relação entre a fluorescência e o tamanho da partícula. Também foi teoricamente relatado que o intervalo entre o orbital molecular ocupado de maior energia e o orbital molecular não ocupado de menor energia tende a diminuir com o aumento das nanopartículas. Portanto, os autores associaram a forte emissão de fluorescência dos PQC's sintetizados ao tamanho quântico da estrutura gráfica e não às características de sua superfície [109].

Por outro lado, alguns estudos encaminhavam para uma análise diferente. Ding e co-autores, em 2016, relataram a produção de vários PQC's com emissão de fluorescência ajustável, por meio do tratamento hidrotérmico dos seus precursores, ureia e p-fenilenodiamina. Os PQC's apresentaram uma estrutura gráfica em seu núcleo e uma distribuição de tamanhos homogêneos. Os pesquisadores excitaram as amostras com um comprimento de onda $\lambda = 365nm$, resultando assim picos de emissão de fluorescência variando da região azul para o vermelho, entre $\lambda = 440 - 625nm$ (ver figura 16 (a)). Nesse estudo, os autores relacionaram o desvio de picos da fluorescência para o vermelho com o aumento da oxidação das superfícies dos PQC's. Logo, nesse trabalho, a origem da fluorescência foi relacionada com às armadilhas presentes na superfície dos PQC's [33].

Como exemplificado, os mecanismos que geram a fluorescência nos PQC's ainda são motivos de debates na literatura, sobretudo, porque as rotas de sínteses desses materiais são bem diversas. Inicialmente, a fluorescência dos PQC's, onde existem grandes domínios de π -conjugados e poucos grupos funcionais de superfície, foi associada ao efeito do confinamento quântico dos elétrons π -conjugados. Entretanto, essa teoria é baseada apenas na estrutura de grafeno de camada única e, como a estrutura dos PQC's é bastante complexa, sendo essa formada por diversos fragmentos empilhados por carbono amorfo, não é tão adequada o uso dessa definição para descrever a fluorescência dos PQC's [104, 110, 111]. Atualmente, o mecanismo mais aceito é a relação com estado de superfície do composto, onde sua emissão está relacionada ao grau de oxidação da superfície e os grupos funcionais presentes [104, 112]. Devido as diversas formas como os PQC's podem ser obtidos, as suas propriedades ópticas também são influenciadas por essas rotas, logo, ainda é motivo de investigação para a compreensão por completo desse material. A seguir, apresentaremos algumas aplicações dos PQC's.

Figura 16 – (a) Imagem das oito amostras de PQC's excitadas sob a luz ultravioleta ($\lambda = 365\text{nm}$) com máximos de emissão em λ de 440, 458, 517, 553, 566, 580, 594 e 625 nm; (b) Modelo da emissão de fluorescência ajustável de PQC's com diferentes graus de oxidação.



Fonte: Ding, 2016 [33].

3.3 Aplicações

Comparado com os semicondutores convencionais e corantes orgânicos, os PQC's tem atraído interesse para aplicações em diversas áreas. As propriedades de biocompatibilidade, fluorescência, baixa citotoxicidade, baixa fotodegradação, inércia química, entre outras, fazem com que esse nanomaterial tenha excelentes propriedades ópticas. Com isso, as aplicações dessas nanopartículas vão desde a utilização em dispositivos optoeletrônicos e fotovoltaicos, aplicações fotocatalíticas até a formação de biomagens [34].

Dispositivos emissores de luz branca (WLEDs) têm sido alvo de atenção para o desenvolvimento de um vasto número de aplicações, sendo usadas principalmente como luz de fundo de telas de cristal líquido, telas coloridas e em novas fontes de iluminação como potenciais substitutos para lâmpadas incandescentes e fluorescentes [113–115]. Os dispositivos baseados em luz branca e PQC's, possuem uma camada emissiva dos pontos quânticos de carbono, onde essa camada transporta elétrons, fazendo assim aumentar a eficiência do dispositivo e tornando-se uma alternativa para diminuir o custo dos dispositivos optoeletrônicos [77].

A construção de dispositivos fotovoltaicos é diversificada, sendo os mais comuns aqueles com sensibilização por corantes. Essa abordagem tem despertado grande interesse devido à sua diversidade, baixo custo e facilidade de processamento. No entanto, apesar da eficiência da sensibilização por corantes, esses materiais apresentam fotodegradação e toxicidade relativamente altas, o que pode limitar suas aplicações. Diante dessas adversidades, a substituição desses corantes por pontos quânticos de carbono (PQCs) demonstra grande potencial para aplicações em placas fotovoltaicas [116].

Huang e colaboradores [79] mostraram a produção de uma célula solar sensibilizada com PQCs funcionalizados com nitrogênio. Nesse estudo, os autores mostraram que o desempenho da célula solar foi potencializado após a incorporação de PQCs, além de um aumento da densidade de corrente, funcionalizando ainda mais a placa solar.

Li e seus co-autores [109] desenvolveram um sistema com um complexo de corante/semicondutor unido aos PQCs para a fabricação de sistemas de conversão fotoelétrica altamente eficiente. Como resultado, foi observado uma eficiência da absorção no UV-vis dos PQCs dopados com o corante Rodamina B (RhB), devido ao efeito sinérgico existente entre eles. Além disso, o reestabelecimento, de forma eficaz, da recombinação dos elétrons fotogerados, conduziu a uma conversão fotoelétrica altamente eficiente. Os autores conseguiram demonstrar de forma eficiente a ampla aplicabilidade dos PQCs para esse tipo de aplicação.

A fotocatalise tornou-se uma alternativa para as questões ambientais e energéticas por oferecer uma tecnologia "verde" para a degradação de diversos tipos de contaminantes, principalmente para alguns azo-corantes, através da energia solar [117]. Um fotocalisador deve possuir um *bandgap* adequado para fornecer elétrons energéticos com eficiente separação das cargas, migração e inibição a processos de corrosão, mas também um *bandgap* suficientemente pequeno para permitir a sobreposição e absorção do espectro solar aumentando assim a eficiência da energia solar [73].

Os pontos quânticos de carbono têm recebido destaque em aplicações biológicas devido às rotas de síntese e precursores de baixo custo, além de serem amplamente estudados por sua biocompatibilidade. Além disso, a simplicidade na obtenção desse material tem um impacto significativo em aplicações tecnológicas, biotecnológicas e ambientais, especialmente quando comparado a nanomateriais mais pesados. Portanto, sendo um material relativamente novo com características interessantes, é esperado que suas aplicações continuem a crescer significativamente.

Como mencionado anteriormente, um dos objetivos desta tese é estudar propriedades

ópticas não lineares em sistemas líquido-cristalinos na presença de PQC's. Para alcançar esse objetivo, foram empregadas várias técnicas experimentais. No próximo capítulo, serão descritas brevemente as principais técnicas utilizadas.

Técnicas e Procedimentos Experimentais

O desenvolvimento das mais diversas técnicas experimentais, especialmente as técnicas espectroscópicas, tem proporcionado o avanço na investigação de propriedades da matéria de forma mais precisa e menos invasiva. Dentro desse contexto, destaca-se a possibilidade de visualização de estruturas em escalas cada vez menores, como sistemas nanoestruturados. Isso permite uma melhor compreensão da morfologia, propriedades eletro-ópticas e propriedades físico-químicas de materiais com grande potencial em aplicações e desenvolvimento tecnológicos.

Neste trabalho, várias técnicas foram empregadas tanto para a caracterização dos materiais utilizados e análise da qualidade do alinhamento das amostras, quanto para a investigação de como a adição de PQC's pode afetar ou influenciar as propriedades físicas, especialmente ópticas, de sistemas líquido-cristalinos. A seguir, faremos uma breve descrição de algumas das técnicas experimentais utilizadas.

4.1 Microscopia de luz polarizada

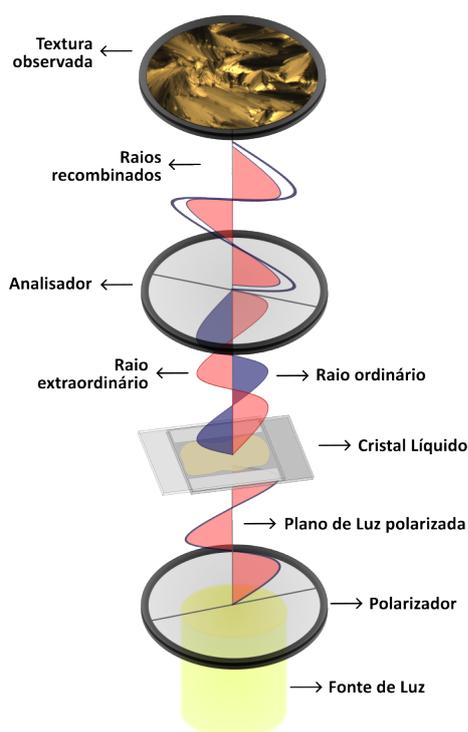
A técnica de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) constitui uma importante ferramenta para o estudo das propriedades ópticas de sistemas líquido-cristalinos, especialmente por sua simplicidade e sensibilidade. Neste método, é possível investigar a birrefringência, texturas das amostras de cristal líquido, identificação das fases apresentadas pelo composto, como também verificar a temperatura de transição, além de auxiliar na investigação da qualidade dos porta-amostras nos mais diversos experimentos.

O método da microscopia consiste na detecção de imagens a partir da luz transmitida por uma amostra situada entre dois polarizadores como representado na figura 17. A base dessa técnica reside no fato de que materiais anisotrópicos podem alterar o plano de polarização da luz

que o atravessa, ou seja, esses materiais apresentam birrefringência. Assim, se a amostra estiver na fase isotrópica, a imagem obtida é escura, pois não há luz transmitida da amostra. Por outro lado, se a amostra é birrefringente, a luz ao passar pela mesma poderá sofrer uma rotação no plano de polarização e a imagem obtida reflete a distribuição espacial do eixo óptico ao longo da amostra (ver figura 17).

Como nas *mesofases* líquido-cristalinas, as moléculas podem apresentar uma ordem orientacional e/ou posicional, podendo haver uma defasagem do campo da luz que atravessa a amostra. Isso permitiria que, mesmo com polarizadores cruzados, alguma componente da luz possa ser transmitida, formando padrões variados de cores e formas. Para esse caso, a imagem obtida é definida como textura e varia conforme a fase, temperatura e o alinhamento da amostra com o substrato.

Figura 17 – Representação esquemática do funcionamento de um microscópio óptico de luz polarizada (MOLP).



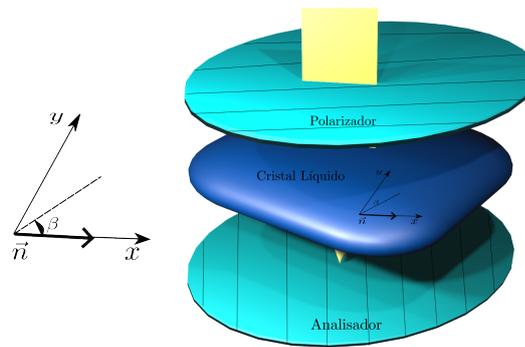
Fonte: Autora, 2024.

Para compreender o mecanismo envolvido no método, iremos analisar a intensidade de luz transmitida para uma amostra líquido-cristalina na fase nemática com alinhamento planar entre duas placas de vidro constituindo um porta-amostra. Esta amostra está posicionada entre dois polarizadores cruzados, configurando assim um ângulo de 90° (ver Figura 18). Como a amostra tem alinhamento planar, o diretor \vec{n} está paralelo ao plano do porta-amostra. Assim, o

vetor diretor não depende da coordenada vertical z e o feixe de luz incide perpendicularmente ao plano da amostra. A luz transmitida passa pela amostra e é possível visualizá-la através das objetivas que permitem escolher um aumento de 4x, 10x, 40x e 100x de ampliação.

O feixe de luz ao passar pelo polarizador adquire uma polarização linear bem definida. Isso ocorre porque os cristais líquidos são birrefringentes e, portanto, quando a luz atinge a amostra, há uma divisão em duas ondas, extraordinária e ordinária, com polarização perpendicular entre si. Além disso, as ondas ordinária e extraordinária possuem velocidades diferentes, gerando uma diferença de fase entre as duas ondas. Assim, a luz transmitida pelo meio tem o seu plano de polarização rotacionado em relação ao plano de incidência.

Figura 18 – Propagação da luz através de um polarizador, uma amostra de cristal líquido nemática e um analisador.



Fonte: Autora, 2024.

Sendo a intensidade do feixe incidente $I = A^2$, onde A é a amplitude da onda, podemos escrever as intensidades das ondas ordinárias e extraordinárias respectivamente como sendo $A \sin \beta$ e $A \cos \beta$. De maneira que as ondas atravessem a amostra em tempos diferentes: $\frac{n_o d}{c}$ e $\frac{n_e d}{c}$, onde n_o e n_e são os índices de refração ordinário e extraordinário, respectivamente, d é a espessura da amostra e c é a velocidade da luz no vácuo. Assim, podemos escrever as equações das propagações de onda como:

$$A \sin \beta \cos \left(\omega t - \frac{2\pi n_e d}{\lambda_0} \right) \quad (19)$$

$$A \sin \beta \cos \left(\omega t - \frac{2\pi n_o d}{\lambda_0} \right) \quad (20)$$

Portanto, a diferença de fase será dada por:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda_0} (n_e - n_o) \quad (21)$$

Dessa forma, a projeção de polarização do analisador, posicionado após a amostra, será:

$$a = A \sin \beta \cos \beta \cos \left(wt - \frac{2\pi}{\lambda_0} n_e d \right) \quad (22)$$

$$b = -A \sin \beta \cos \beta \cos \left(wt - \frac{2\pi}{\lambda_0} n_o d \right) \quad (23)$$

Como as duas ondas possuem a mesma frequência e a mesma direção de propagação, a onda resultante é dada por: $\bar{A} \cos(wt + \bar{\phi})$, sendo $\bar{A}^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2 \cos(\phi_1 - \phi_2)$. Logo, podemos escrever a intensidade que atravessa os polarizadores cruzados como:

$$I = I_0 \sin^2(2\beta) \sin^2 \left[\frac{\pi d}{\lambda_0} (n_e - n_o) \right] \quad (24)$$

A equação (24) é válida para a incidência normal em uma amostra planar, ou seja, quando $\vec{n} \perp \hat{z}$. Se \vec{n} faz um ângulo θ com eixo z, é possível reescrever a eq. (24) como:

$$I = I_0 \sin^2(2\beta) \sin^2 \left[\frac{\pi d}{\lambda_0} \left(\frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}} \right) \right] \quad (25)$$

Em uma amostra homeotrópica, onde o diretor \vec{n} está perpendicular ao plano da amostra, de forma que $\vec{n} \parallel \hat{z}$, temos $\theta = 0$. Neste caso, apenas a onda ordinária se propaga pela amostra e, como ela não sofre alteração em sua polarização, a luz é bloqueada pelo analisador. Assim, o padrão obtido é escuro, o que está conforme a equação (25) para o caso em que $\theta = 0$, o que implica $I = 0$.

Para as medidas de microscopia de luz polarizada, utilizamos um microscópio trinocular LT2000T AC da empresa Bioval, equipado com uma objetiva acromática 10 \times . As imagens foram adquiridas por meio de uma câmera de 3 megapixels (12 cm²), utilizando o software TS Viewer. Para controlar a temperatura da amostra, empregamos um sistema de aquecimento composto por um forno INSTEC HCS-412W, conectado a um controlador de temperatura mK2000. Esse sistema apresenta uma notável resolução de 0,001K.

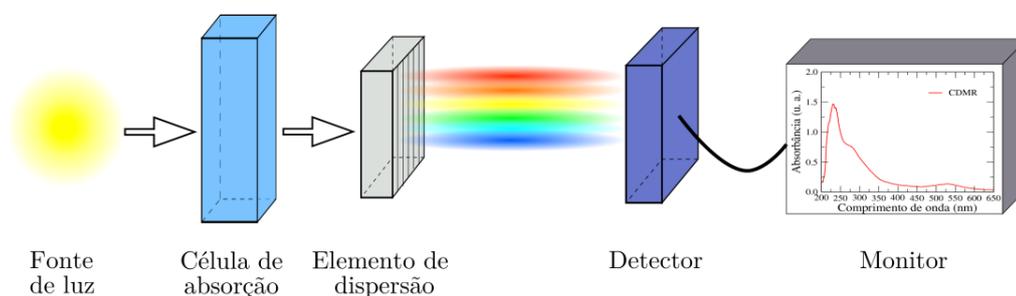
4.2 Absorção óptica

Com o propósito de caracterizar as amostras utilizadas em nosso trabalho e, consequentemente, determinar quais comprimentos de onda de excitação a serem utilizadas nas medidas de varredura Z, foi usada a técnica de espectroscopia de absorção UV-Vis. Isto porque a absorção da luz visível e ultravioleta corresponde à excitação de orbitais moleculares dos compostos investigados. Esse é o mecanismo fundamental para os processos de geração de calor, reorientação

molecular e formação de pares elétron-buraco das amostras de interesse. De fato, a técnica de absorção óptica é amplamente usada para a caracterização de materiais em todas as regiões do espectro eletromagnético [118].

A figura 19 ilustra os principais componentes envolvidos nessa técnica. Como podemos ver, tem-se uma fonte de luz que deve apresentar uma distribuição espectral ampla, com intensidade uniforme. Para o caso específico de uso na região do visível e também no infravermelho próximo usa-se uma lâmpada de tungstênio. A célula de absorção ou cubeta deve permitir que a luz a atravesse e deve ser longa o suficiente para que a absorção possa ser observada. Além disso, faz-se necessário um elemento de dispersão, cuja função é separar os comprimentos de onda da luz transmitida pela amostra. Em geral, usa-se um prisma, uma grade de difração ou um interferômetro. Por fim, um detector que deve ser sensível à radiação transmitida. Os espectrômetros mais modernos utilizam câmeras CCD como detector. Com a ajuda de um computador e softwares específicos é possível analisar absorbância ou porcentagem de transmitância em função do comprimento de onda.

Figura 19 – Instrumentação básica para medidas de absorção óptica.



Fonte: Ferreira, 2023 [119].

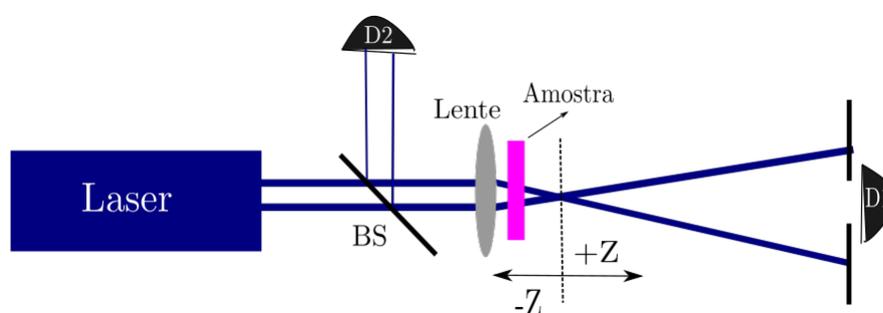
Neste trabalho, para fazer medidas da absorção óptica das amostras, posicionamos a amostra no sistema de aquecimento composto por um forno INSTEC HCS-412W, conectado a um controlador de temperatura mK2000, usando um espectrômetro UV-VIS (USB2000, Ocean Optics) e fonte de luz halógena (HL 2000, Ocean Optics) na faixa de 177 a 892 nm, e com o auxílio de um software (espectro Suite) coletamos os dados e com isso pudemos caracterizar as propriedades ópticas lineares do sistema.

4.3 Técnica de varredura z

A técnica definida como varredura Z foi inicialmente aplicado por Sheik-Bahae e colaboradores [120], em 1989. Inicialmente, foi apresentado uma proposta para medir o índice de refração não-linear relacionado à susceptibilidade de terceira ordem de sistemas centrossimétrico, o que inclui também sistemas líquido-cristalinos. Um ponto sobre essa técnica é que seu aparato experimental é bastante simples, o que diferencia de métodos de interferometria não-linear [121], da mistura degenerada de quatro ondas e mistura quase degenerada de duas ondas, que necessitam de um aparato experimental mais robusto e complexo [122, 123].

A técnica de varredura parte do princípio da distorção espacial do feixe, permitindo estimar o índice de refração não-linear n_2 de uma amostra, considerando a relação entre a transmitância do feixe incidente observado a um campo distante e a distorção de fase induzida no feixe ao passar pela amostra. Sendo assim, a focalização e a desfocalização do feixe podem estar associados à existência de um $n_2 > 0$ ou $n_2 < 0$, respectivamente [124].

Figura 20 – Aparato experimental típico da técnica de varredura Z. Composto por um laser, um divisor de feixes, dois detectores D_1 , D_2 , sendo um de referência D_2 , uma lente que serve para focalizar o feixe na amostra.



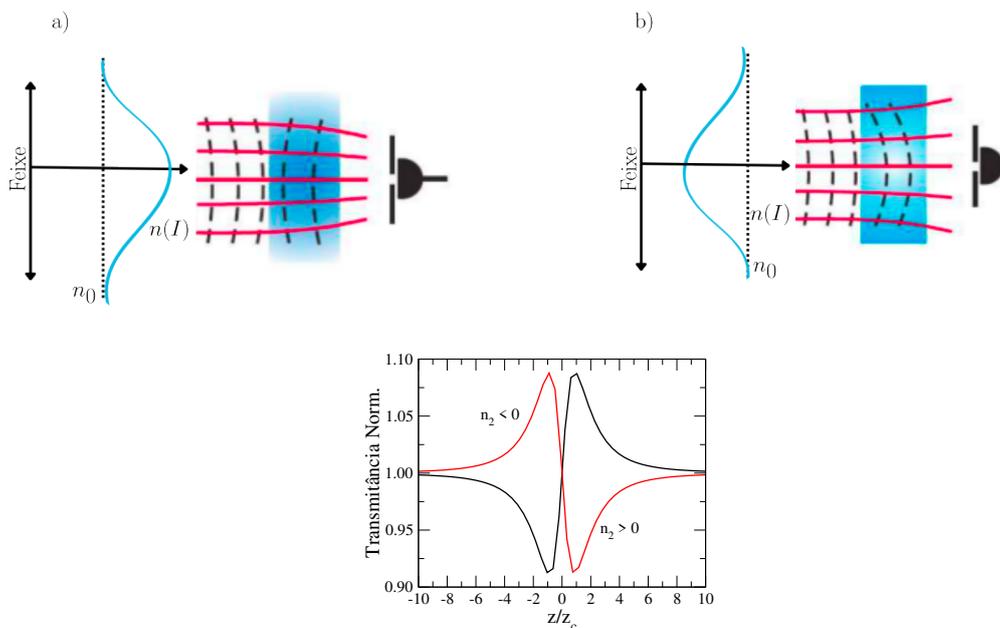
Fonte: Autora, 2024.

Nessa técnica, em geral, utiliza-se um feixe Gaussiano para medir a transmitância da luz de um meio não-linear como função da posição da amostra. Para isso, uma lente é usada para focalizar o feixe Gaussiano, enquanto a posição da amostra é variada em torno da posição focal ao longo da direção de propagação. Como pode ser visto na figura 20, o aparato é constituído por um laser, um divisor de feixe (BS), uma lente, uma íris e dois detectores D_1 e D_2 . O detector de campo distante D_1 mede as variações na intensidade do feixe ($I(z)$), resultando em efeitos lineares e não-lineares que pode acontecer na amostra, tal como as flutuações do feixe. Essas flutuações podem ser eliminadas fazendo a razão entre o sinal medido no detector D_1 e as medições do detector D_2 . A transmitância normalizada é definida como a razão da

intensidade da luz transmitida na posição z , $I(z)$ e a intensidade transmitida com a amostra na posição a um ponto distante do foco $I(z \rightarrow \infty)$, ou seja, intensidade medida quando a amostra encontra-se longe do ponto focal onde a intensidade tende a ser pequena [52, 120]. Dessa forma, a transmitância normalizada em função da posição z pode ser escrita como:

$$T_N(z) = \frac{I(z)}{I(z \rightarrow \infty)} \quad (26)$$

Figura 21 – Curva de transmitância característica para uma amostra com $n_2 > 0$. A intensidade medida no detector depende da posição da amostra: (a) Intensidade passa por um valor mínimo (vale) quando a amostra se aproxima do foco da lente e (b) por um máximo (pico) quando se afasta do foco da lente. (c) Transmitância normalizada em função da posição z da amostra, onde a linha sólida vermelha representa o comportamento do índice de refração não-linear negativo e linha sólida preta representa o índice de refração não-linear positivo.



Fonte: Autora, 2024.

O fenômeno observado nesse experimento é o de focalização ou desfocalização do feixe incidente, dependendo do sinal do índice de refração não-linear da amostra. Se a amostra apresenta um índice de refração não-linear positivo ($n_2 > 0$), teremos um efeito de autofocalização, resultado da diminuição da intensidade sobre o detector quando a amostra está no foco, como visto na figura 21 (a). Deslocando a amostra ao longo do eixo z , é possível detectar uma variação na intensidade do feixe transmitido no detector. Assim, se a amostra estiver após o foco da lente, a intensidade do feixe no detector irá aumentar, ou seja, a amostra se comporta como uma lente convergente. Se a amostra apresentar um índice de refração negativo ($n_2 < 0$), será observado

um comportamento inverso. Se a amostra está distante do foco, a intensidade do feixe é baixa e a refração não-linear é desprezível, resultando em uma transmitância $T(z) = 1$. A partir do momento em que a amostra está situada na posição focal $z = 0$, a amostra se comporta como uma lente fina sobre o foco, resultando em uma mudança mínima no padrão observado no campo distante [120].

Para obter o índice de refração não-linear, deve-se realizar o ajuste da transmitância como função da posição da amostra. Como indicado por Sheik-Bahae [120, 125], usamos:

$$T(x) = 1 - \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 1)(x^2 + 9)}, \quad (27)$$

sendo $x = z/z_0$ e $\Delta\Phi_0$ é a variação de fase do feixe Gaussiano incidente, devido a refração não-linear na amostra. O parâmetro z_0 é o parâmetro confocal (comprimento de Rayleigh) do feixe é dado por $z_0 = \pi w_0^2/\lambda$, sendo λ o comprimento de onda do feixe e w_0 a cintura do feixe que corresponde ao raio do feixe em seu ponto mais estreito. A partir do valor obtido para a distorção de fase do feixe, é possível determinar o índice de refração não-linear da amostra.

$$\Delta\Phi_0 = \frac{2\pi n_2 L_{ef} I_0}{\lambda}, \quad (28)$$

onde Φ_0 é a intensidade do feixe incidente e L_{ef} é a espessura efetiva da amostra, dado por:

$$L_{ef} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}, \quad (29)$$

onde L é a espessura da amostra e α é o coeficiente de absorção linear. O modelo de Sheik-Bahae e colaboradores permite determinar o índice de refração não-linear de um meio de forma simples, a partir das medidas de varredura Z .

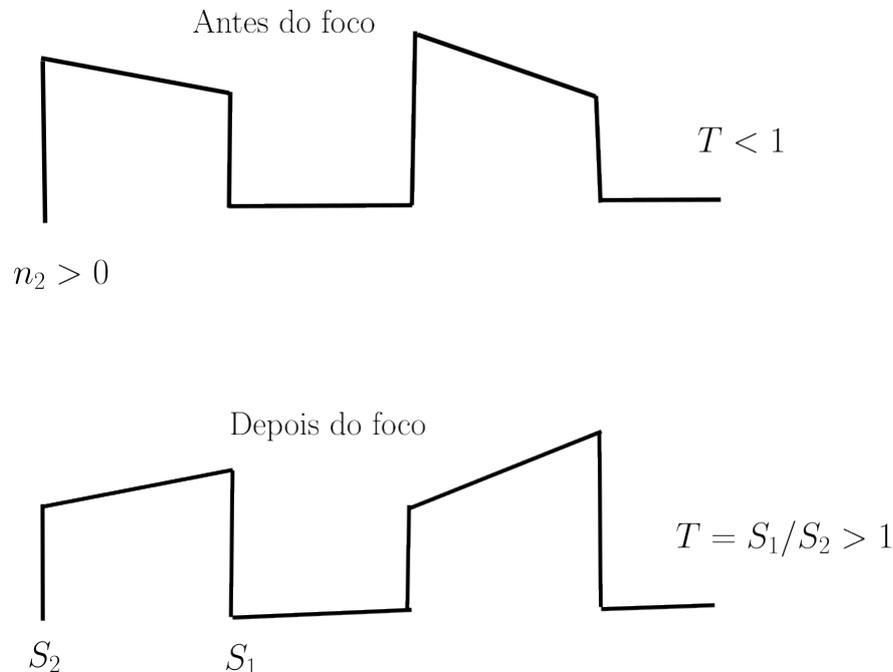
4.3.1 Técnica de Varredura Z Resolvida no Tempo

Com o passar dos anos, a técnica de varredura z , que fora proposta para meios transparentes e de absorção de dois fótons, passou por variações e extensões que a tornaram mais aplicável em situações físicas. Uma das extensões da técnica é por meio de varredura Z de duas cores que permite a determinação do coeficiente de absorção não degenerado de dois fótons e o índice de refração não-linear não degenerado [126, 127]. Outra variação bem aceita é a técnica de varredura Z resolvida no tempo, que foi proposta por Oliveira e co-autores [128]. Nessa variação, a extensão determina o índice de refração não-linear na região de absorção com um único feixe, possibilitando ainda eliminar efeitos lineares parasíticos. Esta extensão usa a detecção temporal do sinal com uma sensibilidade maior do que a técnica convencional.

Esta técnica consiste em focalizar um feixe de luz pulsado com perfil espacial Gaussiano, enquanto a amostra é deslocada ao longo do eixo z (direção de propagação do feixe), varrendo a região focal do feixe. Neste caso, é utilizado um modulador mecânico, denominado de *chopper*, para gerar ondas quadradas em intervalos de tempos regulares. Quando o chopper está aberto, o feixe de luz laser incide sobre a amostra. Inicialmente, a luz transmitida através da amostra não apresenta distorções associadas a efeitos de origem térmica, ou seja, somente os processos eletrônicos e o processo linear de refração estarão presentes. Isso acontece por que nos primeiros instantes, o acúmulo de calor não é suficiente para modificar o índice de refração da amostra [52].

Em um dado tempo característico, T_1 , é possível verificar variações na transmitância associada ao fato de que a luz absorvida pela amostra é convertida em calor, acarretando mudança do seu índice de refração. Assim, o sinal da luz transmitida para o detector, apresenta uma variação no tempo. Logo, o sistema de aquisição mede a intensidade nos instantes $\tau = 0$ e $\tau = T_1$ e calcula a razão entre eles e elimina as contribuições dos efeitos lineares e processos eletrônicos [52].

Figura 22 – Transiente na intensidade para uma amostra situada nas regiões pré-focal e pós-focal da lente usada no aparato de varredura Z . Aqui a amostra se comporta como uma lente convergente de matéria, equivalente a $n_2 > 0$.



Fonte: Autora, 2024.

Nessa variação da técnica de varredura Z é possível medir as distorções não-lineares da frente de onda de ordem $\lambda/10^4$. Na figura 22, que mostra a transmitância em função do tempo

em posições diferentes em relação ao foco da lente ($z = 0$), S_1 representa a intensidade do feixe transmitido no instante em que o *chopper* está aberto e S_2 corresponde a intensidade medida no instante próximo ao momento em que o *chopper* bloqueia a passagem do feixe. A transmitância é dada pela razão:

$$T = \frac{S_1}{S_2}. \quad (30)$$

Normalmente, a técnica de varredura Z pode ser usada para caracterizar os fenômenos de origem térmica ou efeito cuja escala de tempo ocorra na ordem de alguns milsegundos, como o fenômeno de reorientação molecular ou Efeito de Soret [52, 129].

4.3.2 Modelo de Lente Térmica

As primeiras observações do fenômeno de lente térmica ocorreram em 1965 com os experimentos realizados por Gordon e co-autores [130], onde os autores introduziram amostra dentro da cavidade de um laser de He:Ne. Observaram que a região que fora iluminada sofria um aquecimento local alterando o diâmetro do feixe incidente. Foi visto que, a depender do material, o feixe poderia convergir ou divergir, caracterizando desse modo um efeito de lente na amostra. Com esses resultados foi possível definir que o efeito resultava em uma formação de lente a partir do aquecimento local da amostra [130]. Desde então, diversos trabalhos têm sido desenvolvidos para à compreensão desse fenômeno em diferentes materiais.

Este efeito diferencia-se dos efeitos não-lineares de origem eletrônica, já que ocorre em intervalos de tempo associados ao processo de difusão de calor no meio. Quando um feixe Gaussiano incide sobre uma amostra espessa, o calor se difunde radialmente, de forma que no centro do feixe a variação da temperatura $\Delta T(r, \tau)$ seja maior nas bordas da amostra [131]. Dessa maneira, para que a propagação de calor seja apenas radial, a espessura l da amostra deve ser bem maior que a cintura do feixe Gaussiano, w_0 , no foco da lente, $z = 0$. Assim, é possível observar que a temperatura aumenta gradualmente com o tempo até atingir o limiar do estado estacionário em $\tau \gg \tau_c$, sendo τ_c o tempo característico da formação da lente térmica, dado por:

$$\tau_c = \frac{w^2}{4D}, \quad (31)$$

onde D é a difusividade térmica e $w = w_0 \sqrt{1 + (z/z_c)^2}$ é o raio do feixe na amostra, com w_0 sendo o raio mínimo do feixe em $z = 0$ e z_c é o parâmetro confocal do feixe.

Para medir esse fenômeno é usado a técnica de varredura Z na configuração de íris fechada com a quantificação do efeito de autofocalização da luz pela amostra. O aumento na temperatura ΔT da amostra faz com que gere um gradiente transversal no índice de refração.

Assim, a variação não-linear do índice de refração $\Delta n(r, \tau)$ pode ser dada por:

$$\Delta n(r, \tau) = \frac{dn}{dT} \Delta T(r, \tau). \quad (32)$$

Desde sua catalogação, diversos modelos teóricos foram propostos para descrever o efeito de lente térmica, onde estes são baseados em diversas condições experimentais, como a espessura l da amostra, distorções no perfil do feixe, entre outros [132]. Um desses modelos é de Winnery e colaboradores que introduziram uma aproximação parabólica para a distribuição de temperatura, fazendo com que a obtenção dos parâmetros termo-ópticos fossem obtidos por expressões simples [130, 132]. Contudo, o modelo de lente parabólica apresenta erros de pequenas porcentagens em relação à resposta observada, caso sejam usadas aproximações com limites de validade específicos como, por exemplo, definir que o meio é infinito [132]. Este tipo de aproximação não é conveniente para estudar sistemas líquido-cristalinos com algumas dezenas de micrômetros de espessura.

Foi demonstrado que a melhor descrição do efeito corresponde ao que considera a natureza aberrante das lentes térmicas na amostra, permitindo melhores resultados, ou seja, precisão maior [133, 134]. Para esse modelo, as variações na intensidade do feixe transmitido $I(z, \tau)$ durante a medida de varredura Z como uma função da posição z e do tempo τ de excitação, podem ser obtidas com:

$$\frac{I(0) - I(\infty)}{I(\infty)} = 1 + \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2\gamma}{3 + \gamma^2} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{1 + \gamma^2}{9 + \gamma^2} \right) \right]^2 \right\} \quad (33)$$

e

$$I(\tau) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \operatorname{arctg} \left[\frac{2\gamma}{3 + \gamma^2 + (9 + \gamma^2)\tau_c/2\tau} \right] \right\}, \quad (34)$$

sendo $\gamma = z/z_c$, z_c o parâmetro confocal do feixe. O parâmetro θ é a diferença de fase no feixe porque a autofocalização induzido pela lente térmica entre $r = 0$ e $r = \sqrt{z}w_0$, dado por

$$\theta = \frac{P_{abs}}{\kappa\lambda} \frac{dn}{dT}, \quad (35)$$

com λ como comprimento de onda. A condutividade térmica é definida como $\kappa = \rho_p D$, onde ρ é a densidade da amostra, c_p é o calor específico à pressão constante; e dn/dT é o coeficiente termo-óptico. P_{abs} é a potência de excitação absorvida pela amostra, sendo descrito como:

$$P_{abs} = P_i [1 - \exp(-\alpha L)], \quad (36)$$

com P_i a potência incidente, α o coeficiente de absorção linear e L a espessura da amostra. Pelas equações (33) e (34), a máxima variação na intensidade do caminho óptico ocorre nas posições

$\pm\sqrt{3z_c}$. Assim, se $\theta < 0$ a amostra se comporta como uma lente de matéria convergente, com uma curva de transmitância normalizada $T_N(z) = I(z, \tau \rightarrow \infty)/I(z, \tau = 0)$, apresentando um vale em $z = -\sqrt{3z_c}$ e um pico em $z = \sqrt{3z_c}$ [133].

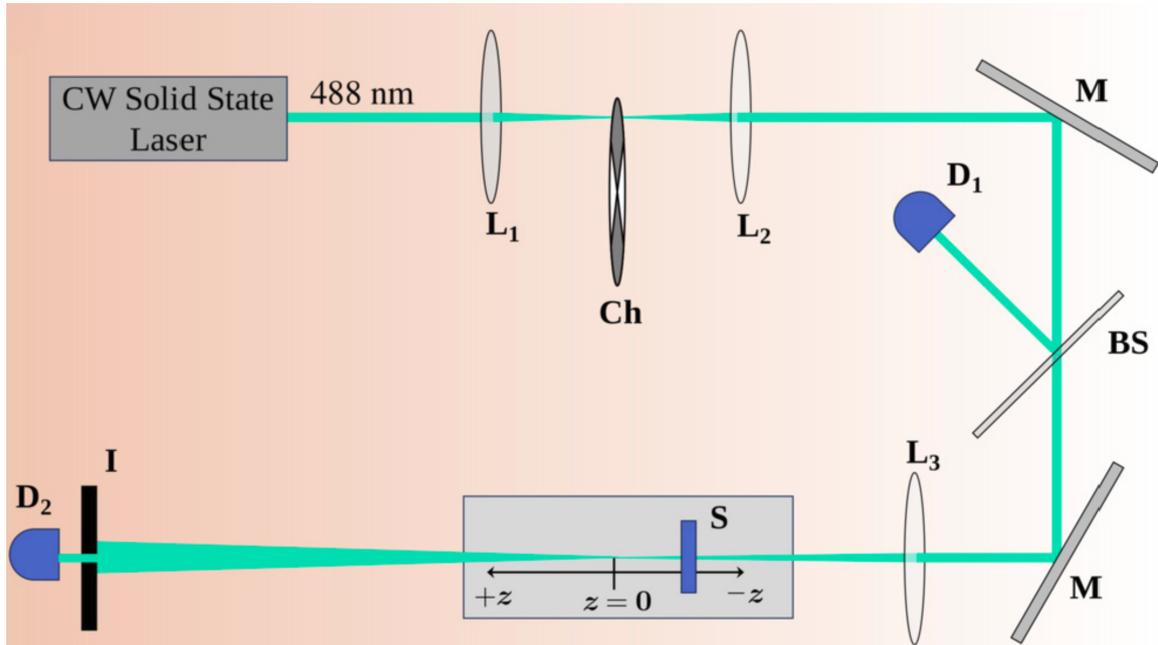
Através destas equações, é possível determinar os parâmetros livres θ e τ_c por meio de ajustes dos dados experimentais obtidos na medida de varredura Z resolvida no tempo. Como se trata da principal técnica utilizada nessa tese, a seguir será feita uma melhor descrição do aparato experimental usado nas medidas de varredura Z e também uma descrição de como foi feita a medição do perfil do feixe.

4.3.3 Aparato experimental para Técnica de Varredura Z

O aparato experimental da técnica de varredura Z, usado para determinar os parâmetros termo-ópticos das amostras líquido-cristalinas investigadas está ilustrado na figura 23. A transmitância da amostra foi detectada a um campo distante como uma função da posição da amostra, variando em torno da posição focal. Geralmente, a faixa de varredura necessária em um experimento tem relação direta com os parâmetros do feixe e da espessura da amostra [52]. A amostra foi excitada por um laser CW da empresa Obis, com comprimento de onda $\lambda = 488nm$ e linearmente polarizada na vertical. Devido a diversas divisões dos feixes no laboratório, foi usado um polarizador Newport, modelo 10LP-VIS-B para garantir a polarização vertical do feixe. Para modulação e redução do diâmetro do feixe, foi montado um telescópio com duas lentes com focos diferentes ($f_1 = 10cm$ e $f_2 = 5cm$). A modulação do feixe foi feita no ponto focal f_1 , usando um chopper da empresa Scitec. A frequência do chopper foi fixada em $17Hz$, para produzir pulsos de duração de 30 milisegundos.

O feixe laser foi focalizado na posição $z = 0$, onde seu raio é mínimo ($w = w_0$), utilizando uma lente convergente L_3 de foco $f_3 = 15cm$. A posição z da amostra a partir da lente foi controlada por um motor de passo ESP301, da empresa Newport. Antes de incidir sobre a amostra, o feixe é dividido com o auxílio de um divisor de feixes com o intuito de refletir parte do feixe para um detector referência e, assim, eliminar possíveis instabilidades na potência do laser. A outra parte do laser é transmitida para um segundo detector situado em um campo distante de ($z = 150cm$), cuja área de excitação é controlada por uma íris, com diâmetro mínimo de $1mm$. Os detectores são da empresa ThorLabs do modelo PDA36A. Os filtros de densidade neutra foram usados nos detectores para evitar a saturação no sinal medido. Para controle da potência de excitação, foi utilizado um medidor de potência Newport, modelo 1936-C. A aquisição dos dados durante a varredura Z foi feita por meio de um osciloscópio Tektronix do modelo TDS2022B.

Figura 23 – Arranjo experimental da técnica de Varredura Z utilizado nas medidas de não-linearidade óptica de amostras líquido-cristalinas.



Fonte: Autora, 2024.

Um dos objetivos deste trabalho é estudar os efeitos não-lineares na transição de fase nemática - esmética-A. Para isso, foi utilizado um forno HCS412WXY da empresa Instec, com o controlador mK2000. Esse forno possui estabilidade de $0,1^{\circ}\text{C}$ e permite variar a temperatura da amostra até 400°C . O forno foi posicionado sobre o motor de passo, para permitir a incidência normal do feixe laser. A temperatura foi variada entre 23°C e 45°C . Para as medidas foi usado um intervalo de 10 minutos após a estabilização da temperatura da amostra antes de cada medida, permitindo assim que a amostra tenha atingido o estado de equilíbrio.

4.3.4 Medição do perfil do feixe

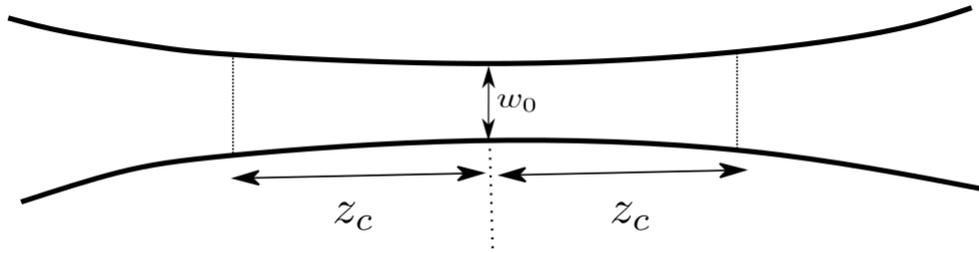
Com as equações (33) e (34) em um ajuste das curvas experimentais é possível definir o parâmetro confocal z_c do feixe focalizado [120]:

$$z_c = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (37)$$

onde w_0 é a cintura do feixe no ponto z de máxima intensidade, λ é o comprimento de onda do feixe incidente. Como z_c corresponde a distância de $z = 0$ até o ponto z , onde a área do feixe é o dobro da cintura w_0 , ou seja, $w = \sqrt{2}w_0$, como visto na figura 24.

Para definição do parâmetro confocal e também da cintura do feixe foi utilizado um Pinhole de $25\mu\text{m}$ da empresa Newport, modelo 900PH-25-High-Energy Pinhole Apertures

Figura 24 – Relação entre a cintura do feixe w_0 e o parâmetro confocal z_c .



Fonte: Autora, 2023 (Adaptado de Silva, 2014 [52]).

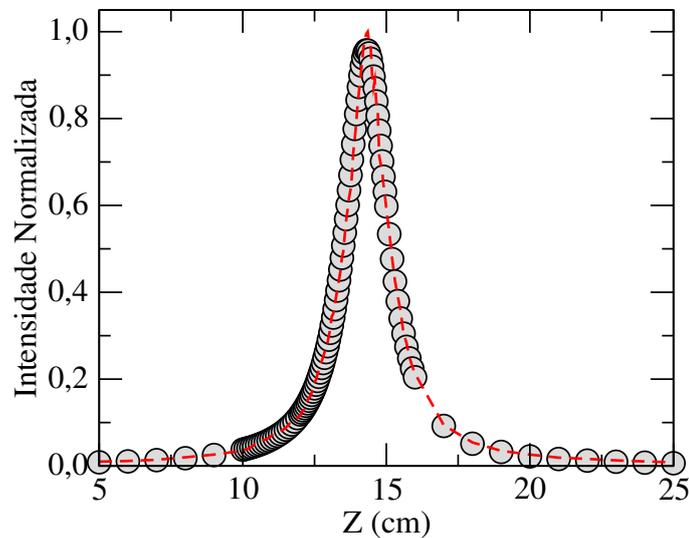
$(25 \pm 2, 5 \mu m)$. O Pinhole foi ajustado sobre o motor de passo e deslocado da direção z (direção de propagação do feixe), variando a posição em passos de $1mm$, a potência transmitida pelo Pinhole foi medida usando um medidor de potência da empresa Newport, modelo 1936-C. Os dados obtidos foram ajustados utilizando a relação:

$$\frac{I(z)}{I_0} = \left[1 + \left(\frac{z - z_0}{z_c} \right)^2 \right]^{-1} \quad (38)$$

sendo z_0 é a posição do foco da lente em relação a posição inicial do Pinhole. O raio do feixe w se relaciona com a posição z por meio da equação [120]:

$$w^2(z) = w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_c^2} \right) \quad (39)$$

Figura 25 – Medida da cintura do feixe. A linha tracejada em vermelho representa o ajuste usando a equação (38) e os círculos representam a medida experimental.



Fonte: Autora, 2024.

A partir do ajuste dos dados obtidos para a variação da potência ao longo do eixo, como mostra a figura 25, foi possível estimar os parâmetros confocal e a cintura do feixe:

- $z_c = 9,7\text{cm}$;
- $w_0 = 39\text{cm}$.

Nos próximos capítulos, serão descritos os resultados obtidos nesta tese com intuito de contribuir com a literatura das propriedades ópticas não-lineares dos compostos estudados. No capítulo 5, teremos os resultados da adição dos pontos quânticos de carbono em cristais líquidos termotrópicos e no capítulo 6, teremos os resultados das propriedades ópticas do azocorante alaranjado de metila em diversos solventes.

Efeito térmico e de campo elétrico na resposta óptica não linear de um cristal líquido cianobifenil dopado com pontos de carbono

Desde o trabalho de Jánossy e Kósa que relata a amplificação da reorientação óptica induzida em amostras nemáticas dopadas com corantes orgânicos [135], os efeitos de dopantes não mesogênicos na resposta óptica não linear de amostras de cristais líquidos têm sido amplamente investigados. O aprimoramento da resposta óptica não linear de terceira ordem também foi observada em cristais líquidos de cianobifenil dopados com nanopartículas de ouro [136, 137]. Nesses materiais, um fenômeno não linear de absorção surge quando a temperatura é reduzida abaixo da transição da fase nemática para a fase esmética. Mais especificamente, ocorre uma saturação na absorção de fótons únicos em temperaturas onde a ordem esmética está bem estabelecida. Isso indica um aprimoramento na orientação dos nanobastões de ouro, que reduz as distorções elásticas na fase esmética. Além disso, a dopagem de cristais líquidos com nanopartículas não metálicas também foi analisada. Medidas de varredura z mostraram um aumento nas não linearidades refrativa e absorptiva em cristais líquidos nemáticos dopados com nanolâminas de grafeno [138, 139], pontos de carbono [140] e nanotubos de carbono [141, 142].

Recentemente, uma atenção notável tem sido dedicada aos efeitos da adição de "*carbon dots*" nas propriedades térmicas, ópticas e viscoelásticas de amostras de cristais líquidos [140, 143–150]. Assim como outras nanopartículas não mesogênicas, a adição de "*carbon dots*" tende a reduzir as temperaturas de transição das amostras de cristais líquidos [143, 148, 151]. Isso ocorre porque o alinhamento molecular médio é perturbado ao redor das partículas. Além disso, foi observada uma variação significativa na voltagem limiar de Fredericksz em amostras nemáticas dopadas com "*carbon dots*", dependendo da concentração dessas nanopartículas [146, 148] e da temperatura da amostra [144]. Utilizando a espectroscopia de fluorescência resolvida no

tempo, estudos recentes mostraram que a fotoluminescência dependente da excitação dos "carbon dots" pode ser usada para modificar a intensidade de emissão de amostras de cristais líquidos [149, 150, 152], sem transferência de energia de ressonância de Förster¹ em tais sistemas "guest-host". Em relação à resposta óptica não linear, medidas de varredura Z usando uma excitação a laser pulsado revelaram um aprimoramento nos coeficientes não lineares refrativos e absorptivos de amostras nemáticas à medida que a concentração de "carbon dots" aumenta [140], sendo atribuído ao efeito de Jánossy e à transferência de carga entre o hospedeiro nemático e os "carbon dots".

Embora os efeitos dos "carbon dots" nas propriedades dos cristais líquidos tenham sido investigados, os estudos têm sido restritos a amostras nemáticas dopadas com "carbon dots" sintetizados a partir de ácido cítrico [140, 143–145] ou precursores verdes [146, 148–150, 154]. No entanto, "carbon dots" derivados de corantes conjugados ganharam destaque na comunidade científica devido à reprodutibilidade da síntese, alto rendimento quântico de emissão e rica fenomenologia associada à presença de diferentes heteroátomos [110]. Nesse contexto, o presente estudo é dedicado à investigação da resposta óptica não linear de um cristal líquido de cianobifenil (8CB) dopado com "carbon dots" derivados de cloreto de dansila (CD-DsCl) [155]. Utilizando a técnica de varredura z resolvida no tempo, investiga-se como a adição de CD-DsCl afeta o coeficiente não linear refrativo de amostras de cristal líquido planar. A dependência da temperatura nas respostas ópticas não lineares de amostras puras e dopadas é analisada próximo às transições de fase esmética-A - nemático e nemático - isotrópica. Além disso, os efeitos de um campo elétrico externo são investigados. Nossos resultados mostram que as amostras dopadas de 8CB exibem uma resposta óptica não linear aprimorada, que depende da intensidade do campo externo. Trata-se de um trabalho publicado em 2023 no *Journal of Molecular Liquids* [156].

5.1 Materiais e Métodos

O composto *4-octil-4'-cianobifenila* (8CB) foi escolhida como a amostra de cristal líquido devido à sua boa estabilidade química quando exposta a laser. O composto foi adquirido da Sigma-Aldrich e utilizado conforme recebido. Esse cristal líquido de cianobifenila apresenta uma transição de fase isotrópico-nemático em $T_{NI} = 40, 0^{\circ}C$ e uma transição nemático-esmético-A em $T_{NI} = 33, 5^{\circ}C$.

Em particular, o carbon dot aqui utilizado foi sintetizado e caracterizado em um trabalho

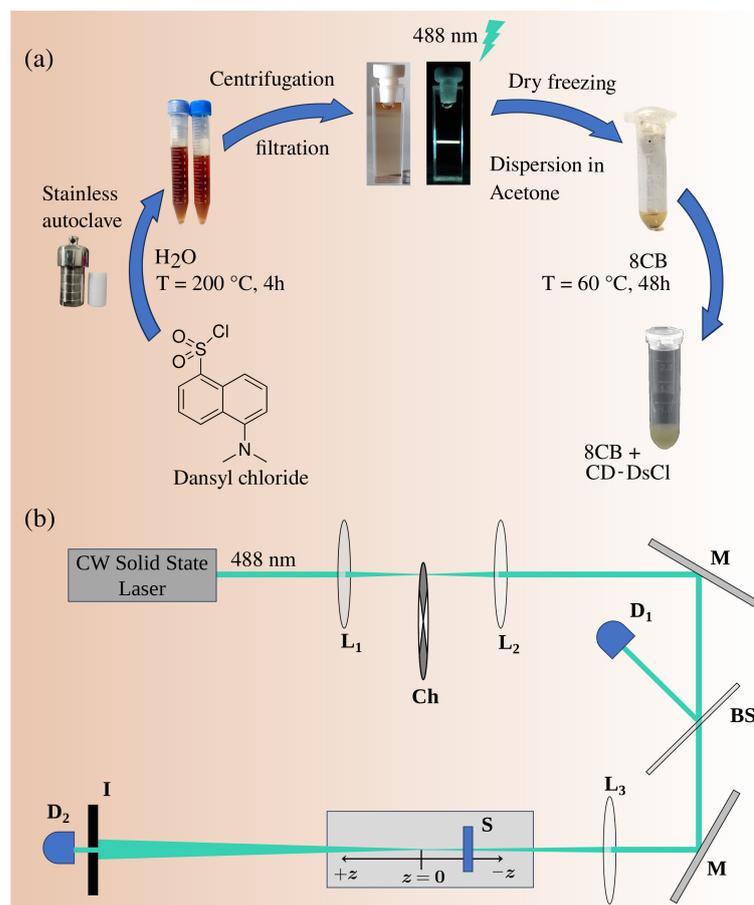
¹ Esse modelo consiste na transferência não radiativa da energia de um doador no estado excitado para um receptor, devido a interações de tipo dipolo-dipolo de longo alcance entre o doador e o receptor [153]

anterior do nosso grupo de pesquisa, realizado por Ferreira *et. al.* [155]. Os "carbon dots" foram sintetizados a partir de cloreto de 5-(dimetilamino)naftaleno-1-sulfonila (cloreto de dansila) usando um método hidrotérmico. O cloreto de dansila foi adquirido da Sigma-Aldrich e utilizado conforme fornecido. Uma descrição detalhada da rota sintética pode ser encontrada na referência [155]. Resumidamente, 10 mg de cloreto de dansila e 10 mL de água destilada foram inseridos em um autoclave de aço inoxidável com revestimento de Teflon®. O recipiente selado foi mantido em um forno a 200°C por 4 horas, resultando em uma solução marrom. A solução resultante foi centrifugada a 15000 rpm por 10 minutos e filtrada em uma membrana de 0,22 µm. A solução estoque de CD-DsCl foi armazenada a 4°C antes de análises adicionais. A concentração de CD-DsCl na solução estoque foi determinada pelo método de massa seca. De fato, 20 mL de solução de DsCL foram inseridos em tubos de ensaio previamente pesados e submetidos à liofilização. Os tubos foram pesados novamente após o processo de congelamento seco, assumindo que a diferença de massa resultante corresponde à quantidade de CD-DsCl na solução. A concentração de CD-DsCl foi determinada como 0,8 mg/mL.

A morfologia e o tamanho dos CD-DsCl foram caracterizados por um microscópio eletrônico de transmissão JEM-2100 (JEOL, Tóquio, Japão) operando a 200 kV. Os grupos funcionais presentes no CD-DsCl foram determinados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (ATR-FTIR), utilizando um espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige-21 operando entre 4000 e 400 cm^{-1} . A análise de imagens HR-TEM revelou que o CD-DsCl exibe uma distribuição de tamanho estreita, com diâmetros variando entre 2 e 6 nm e um diâmetro médio em torno de 3,0 nm. Quanto aos grupos funcionais na superfície dos "carbon dots", os espectros vibracionais revelaram a presença de bandas características associadas a grupos hidroxila (-OH) e amina (-NH₂), bem como grupos carbonila (-C=O) e sulfonila (-S=O). A caracterização completa da estrutura química e multifuncionalidade do CD-DsCl pode ser encontrada na referência [155].

Amostras secas de CD-DsCl foram ressuspendidas em 25 µL de acetona e posteriormente adicionadas a 150 µL de 8CB na fase isotrópica. A mistura foi mantida a 60°C por 48 horas em um banho-maria para garantir a evaporação total da acetona. A representação esquemática da síntese de CD-DsCl e da dopagem em 8CB é apresentada na figura 26(a). A concentração de CD-DsCl foi ajustada para variar entre 0 e 3,2% em peso. Células de cristal líquido com alinhamento plano foram preparadas revestindo as superfícies de vidro de óxido de índio-estanho (ITO) com álcool polivinílico (PVA). Para obter uma orientação planar não degenerada dentro das células, as superfícies revestidas de vidro ITO foram friccionadas em direções antiparalelas.

Figura 26 – (a) Representação esquemática da síntese dos "carbon dots" e sua dispersão no cristal líquido 8CB. (b) Representação esquemática do aparato experimental de varredura Z: L, lente; BS, divisor de feixe; I, íris; M, espelho; Ch, chopper; D, detector. O foco da lente L_3 define a posição z_0 .



Fonte: Autora, 2023.

Espaçadores foram utilizados para manter a espessura da célula em $l = 80\mu\text{m}$. As células foram preenchidas por capilaridade na fase isotrópica de 8CB ($T \approx 50^\circ\text{C}$), sendo posteriormente resfriadas à temperatura ambiente. O alinhamento planar e a temperatura de transição das amostras de cristal líquido foram verificados por microscopia óptica de luz polarizada (POM). Os espectros de absorção e emissão de CD-DsCl, 8CB e amostras 8CB + CD-DsCl foram analisados em um espectrofotômetro UV-VIS (USB2000, Ocean Optics), usando uma cubeta de quartzo desmontável (cuvetas Hellma) com um caminho óptico de $150\mu\text{m}$. A temperatura da amostra foi ajustada em todas as medições por um estágio quente HCS412W conectado a um controlador mK1000 (Instec Inc), proporcionando uma resolução de temperatura de $0,01^\circ\text{C}$.

Visando o estudo da resposta óptica não linear de amostras de cristal líquido dopadas com CD-DsCl, foi utilizada a técnica de varredura Z resolvida no tempo. Um laser de estado sólido contínuo com $\lambda = 488\text{nm}$ foi utilizado como fonte de luz (Obis LX, Coherent). A polarização

do laser foi ajustada na direção vertical, e a potência de excitação variou entre 0,5 e 10,0 mW. A potência de excitação foi ajustada de maneira razoável para manter as variações de transmitância dentro dos limites de validade do modelo de Sheik-Bahae para medidas de varredura Z [125]. O feixe de excitação foi focalizado por uma lente com distância focal de 15 cm, proporcionando uma cintura mínima de $w_0 = 39\mu m$ e distância confocal $z_c = 9,7mm$. Durante as medidas de varredura Z, a amostra foi movida para frente e para trás ao longo do eixo z em torno da cintura mínima do feixe do laser, com um único passo de deslocamento de 4 mm. Um chopper mecânico foi utilizado para modular o feixe do laser, gerando pulsos de onda quadrada de 30 ms. A amostra foi excitada com incidência normal, e a polarização do laser foi ajustada para ficar paralela ao diretor nemático. Essa configuração é otimizada para detectar uma resposta óptica não linear associada a efeitos térmicos [54, 125]. A Figura 26(b) mostra uma representação esquemática do aparato experimental de varredura Z. Todas as medidas foram realizadas em duplicata, onde resultados idênticos foram obtidos.

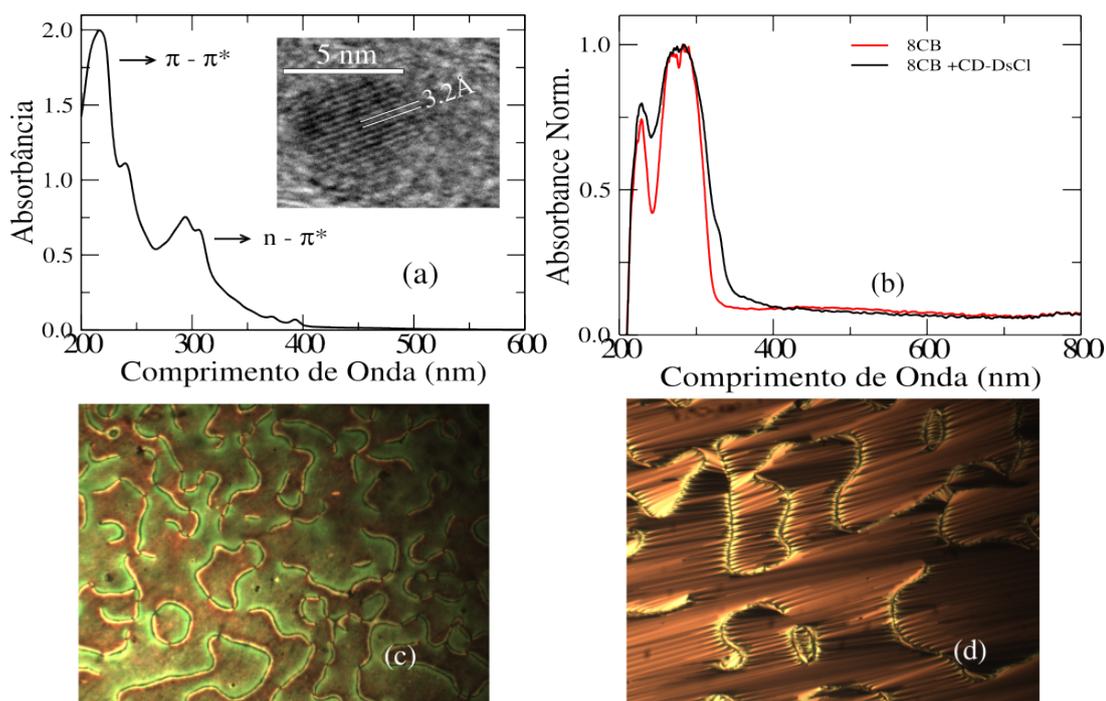
5.2 Resultados

Nessa seção vamos descrever os principais resultados da investigação dos efeitos térmicos e de campo elétrico na resposta não linear de um sistema líquido-cristalino, 8CB, dopado com carbon dot.

Começamos nossa análise com o espectro de absorção do CD-DsCl disperso em água, onde a típica estrutura de bandas de "carbon dots" pode ser verificada, conforme mostra a figura 27(a). Mais especificamente, uma banda de absorção centrada em 218 nm é observada, correspondendo às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ nos domínios de carbono hibridizado sp_2 dentro do núcleo grafítico. O espectro de absorção do CD-DsCl também exibe uma banda centrada em 295 nm, associada às transições eletrônicas $n \rightarrow \pi^*$ de orbitais não ligados de heteroátomos presentes na borda do núcleo grafítico. Como outros "carbon dots", o espectro de absorção do CD-DsCl mostra uma cauda longa entre 320 e 550 nm devido aos estados de superfície [34, 157]. A inserção da Fig. 27(a) exibe a imagem de HR-TEM de um único "carbon dot" derivado do DsCl, mostrando o espaçamento de camadas de 0,32 nm do plano $\langle 002 \rangle$ do núcleo grafítico.

A figura 27 (b) mostra os espectros de absorção das amostras de 8CB e 8CB + CD-DsCl a $T = 45^\circ C$, correspondendo à fase isotrópica. Uma baixa concentração de nanopartículas de carbono foi considerada ($c = 1,6\%$ em peso). Uma cubeta de quartzo desmontável (cuvetas

Figura 27 – a) Espectro de absorção do CD-DsCl. Observe as bandas de absorção típicas de "quantum dots" de carbono, correspondendo às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\lambda = 218 \text{ nm}$) e $n \rightarrow \pi^*$ ($\lambda = 295 \text{ nm}$), além dos estados de superfície ($\lambda = 360 - 400 \text{ nm}$). A inserção mostra a imagem de HR-TEM de um único CD-DsCl, exibindo o espaçamento de camadas no plano $\langle 002 \rangle$ do núcleo grafítico. b) Espectros de absorção das amostras de 8CB pura (linha preta) e 8CB + CD-DsCl (linha vermelha). Imagens representativas de microscopia óptica polarizada de uma amostra de 8CB + CD-DsCl não alinhadas em diferentes temperaturas: (c) $T = 34, 1^\circ \text{C}$ (fase nemática) e (d) $T = 32, 5^\circ \text{C}$ (fase esmética).



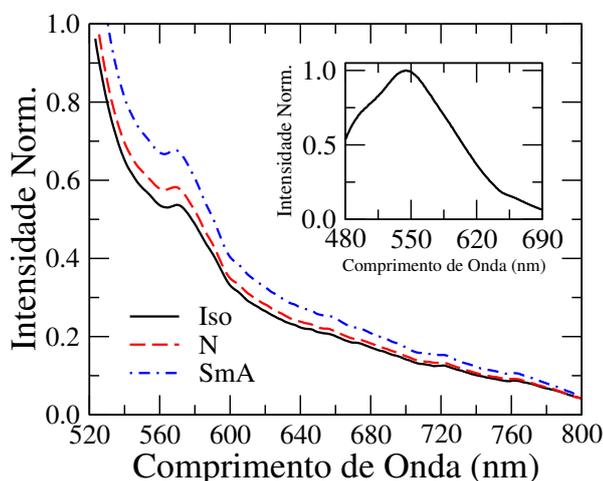
Fonte: Autora, 2023.

Hellma) foi utilizada como suporte de amostra, com uma espessura de $150 \mu\text{m}$. Para a amostra de 8CB pura, o espectro de absorção exibe duas bandas centradas em 230 e 280 nm, associadas às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ do grupo cianobifenila. Embora essas bandas de absorção também sejam observadas na amostra de 8CB dopada, a adição de "carbon dots" promove o surgimento de uma pequena banda em 330 nm, atribuída às transições eletrônicas $n \rightarrow \pi^*$ das partículas hospedeiras. Esse deslocamento para o vermelho dessa banda de absorção está associado à sensibilidade do CD-DsCl às condições ambientais [155], como o pH e a polaridade do líquido transportador. Além disso, a cauda de absorção ampla do CD-DsCl pode ser notada nas amostras de 8CB dopadas, abrangendo de 360 a 500 nm.

Para verificar a estabilidade do sistema 8CB + CD-DsCl, as figuras 27 (c) e (d) mostram imagens representativas de microscopia óptica polarizada da amostra 8CB + CD-DsCl nas fases nemática ($T = 34, 6^\circ \text{C}$) e esmética ($T = 32, 5^\circ$), respectivamente. As imagens foram

capturadas em uma amostra contida na cubeta de quartzo desmontável, sem alinhamento. Não foram observados agregados visíveis nas imagens, indicando que os "carbon dots" estão bem dispersos no meio de cristal líquido. Surpreendentemente, observa-se apenas a formação de defeitos com carga topológica de $1/2$ na fase nemática, como mostrado na Figura 27(c). Além disso, observa-se a formação de alguns defeitos de parede, que são preservados à medida que a amostra é resfriada da fase nemática para a fase esmética.

Figura 28 – Espectro de fluorescência da amostra 8CB + CD-DsCl em diferentes temperaturas: $T = 42, 5^{\circ}C$ - fase isotrópica (linha sólida preta), $T = 34, 6^{\circ}C$ - fase nemática (linha tracejada vermelha) e $T = 32, 5^{\circ}$ - fase esmética (linha pontilhada azul). Note que a amostra 8CB + CD-DsCl apresenta um espectro de fluorescência com um pico em 570 nm. A inserção mostra o espectro de emissão do CD-DsCl em água, com um pico de emissão em 545 nm.



Fonte: Autora, 2023.

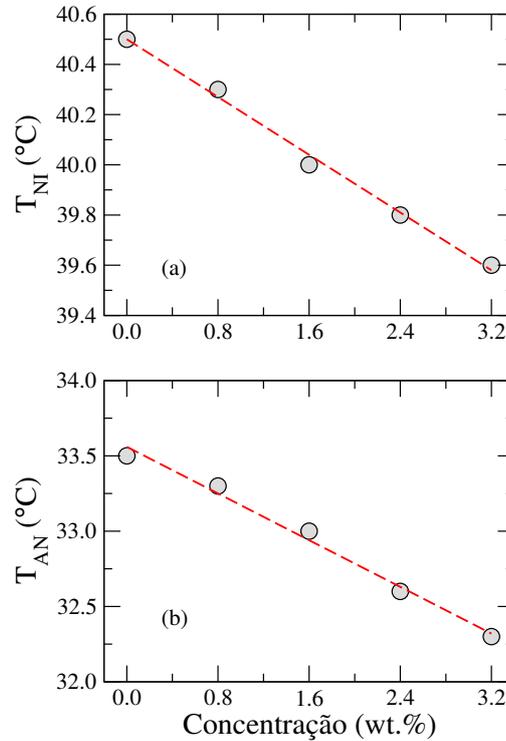
O espectro de emissão da amostra de CD-DsCl no meio de 8CB é mostrado na figura 28, para uma concentração de $c = 3,2\%$ em peso. A amostra foi excitada em 450 nm usando um laser de diodo. Para manter o controle de temperatura, uma fibra óptica bifurcada foi utilizada para excitar a amostra e coletar sua fluorescência. A amostra de 8CB dopada apresenta uma pequena banda de emissão centrada em 570 nm, associada aos estados de superfície dos "carbon dots". Além disso, é observado um deslocamento para o vermelho na emissão do CD-DsCl no meio de 8CB em comparação com sua fluorescência em água, como pode ser observado no *inset* da figura. Esse deslocamento para o vermelho indica que a diferença de energia entre os orbitais fronteiros do CD-DsCl é sensível à polaridade do solvente, dependendo da ocorrência de transferência de carga durante as transições eletrônicas após a fotoexcitação [158]. À medida que as amostras são resfriadas lentamente para as fases nemática e esmética, observa-se um aumento na intensidade da emissão. Como o CD-DsCl apresenta uma fluorescência retardada

ativada termicamente [155], esse aumento na intensidade de fluorescência pode estar associado à dispersão de luz pelas flutuações do diretor. A dispersão de luz tende a favorecer a detecção de fótons pela fibra óptica, levando assim a um ligeiro aumento na intensidade de fluorescência à medida que a temperatura da amostra é reduzida e as fases ordenadas emergem.

Vamos agora analisar os efeitos da adição de CD-DsCl nas propriedades térmicas do cristal líquido 8CB. A Figura 29(a) mostra a temperatura de transição nemática - isotrópica, T_{NI} , em função da concentração de CD-DsCl. A microscopia óptica polarizada foi utilizada para estimar a temperatura de transição das amostras. Uma diminuição linear da temperatura de transição ocorre à medida que a concentração de "carbon dots" é aumentada, com $T_{NI}(c) = T_{NI}(0) + \Gamma_{NI} \cdot c$ e $\Gamma_{NI} = -0,29^{\circ}C^{-1}$. Esse comportamento indica que a adição de CD-DsCl induz o surgimento de desordem no parâmetro de ordem orientacional da fase nemática [159], reduzindo assim a temperatura de transição nemática-isotrópica. Um cenário semelhante é observado para a temperatura de transição esmético-A - nemática, T_{AN} , à medida que a concentração de "carbon dots" aumenta, conforme apresentado na Figura 29(b). Novamente, uma redução linear na temperatura de transição é verificada, com $T_{AN}(c) = T_{AN}(0) + \Gamma_{NA} \cdot c$ e $\Gamma_{NA} = -0,39^{\circ}C^{-1}$. Esse resultado mostra que a ordem esmética é fortemente perturbada à medida que a concentração de carbono aumenta. A análise de HR-TEM revelou que os "carbon dots" derivados do cloreto de dansila apresentam um diâmetro médio de cerca de 3,0 nm, ligeiramente menor que o espaçamento da camada esmética do 8CB ($d = 3,2nm$). Resultados semelhantes foram relatados para cristais líquidos de cianobifenila dopados com nanopartículas não mesogênicas, como nanopartículas de ouro [136, 151], fulereno [160] e nanotubos de carbono [161].

A dependência da posição da transmitância normalizada no campo distante de amostras de 8CB pura e dopada na fase nemática, com $T = 35,0^{\circ}C$ é mostrada na figura 30 (a). A concentração de CD-DsCl na amostra dopada foi de $c = 1,6\%$ wt.. As medidas de Z-scan com resolução temporal foram realizadas na configuração de iris fechada ($S = 0,1$) e sob incidência normal. Para evitar a reorientação do diretor, a potência incidente durante as medições de Z-scan foi ajustada abaixo do limiar óptico de Fredericksz [10], com $P = 3,5$ mW e $P = 2,0$ mW para amostras pura e dopada de 8CB, respectivamente. Em ambas as amostras, a transmitância normalizada no campo distante exibe um padrão de pico e vale correspondente a um comportamento de autofoco. Mais especificamente, a amostra se comporta como um elemento óptico tipo lente, induzindo um deslocamento de fase na frente de onda do feixe devido a modificações no índice de refração sob exposição a laser de alta intensidade. Esse

Figura 29 – (a) Temperatura de transição nemática-isotrópica, T_{NI} , e (b) temperatura de transição esmético-A - nemática, T_{AN} , em função da concentração ponderal de CD-DsCl. Em ambos os casos, observa-se uma diminuição linear na temperatura de transição. Linhas tracejadas representam as regressões lineares usando as expressões $T_{NI}(c) = T_{NI}(0) + \Gamma_{NIC}$ e $T_{AN}(c) = T_{AN}(0) + \Gamma_{NAC}$, com $\Gamma_{NI} = -0,29\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e $\Gamma_{NA} = -0,39\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.



Fonte: Autora, 2023.

comportamento de autofocalização é caracterizado por um índice de refração não linear negativo, $n^2 < 0$ [158]. Como o fenômeno de reorientação está ausente, essa contribuição não linear está associada às variações térmicas no índice de refração extraordinário [54]. Além disso, a amplitude pico-vale é maior em amostras dopadas de 8CB, mesmo sob uma excitação de menor potência, indicando que a adição de CD-DsCl aumenta a resposta óptica não linear das células planares de 8CB. Para um feixe de laser incidente a 488 nm, os estados superficiais do CD-DsCl são excitados, aumentando assim a geração de calor na amostra dopada. De fato, o CD-DsCl apresenta um baixo rendimento quântico de fluorescência após fotoexcitação a 488 nm (menos de 16%), com sua relaxação ocorrendo por meio de um processo não radiativo. Além disso, verifica-se que a separação pico-vale é de aproximadamente $1,7z_c$, sugerindo que a transmitância normalizada pode ser ajustada usando o modelo de Sheik-Bahae [125], dada por:

$$\bar{T} = 1 - \frac{4\Delta\Phi x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \quad (40)$$

onde $x = \frac{z}{z_c}$ e $\Delta\Phi_0$ representa o deslocamento de fase na frente de onda do feixe. Este está diretamente relacionado à contribuição não linear para o índice de refração extraordinário, n_e^2 , ou seja,

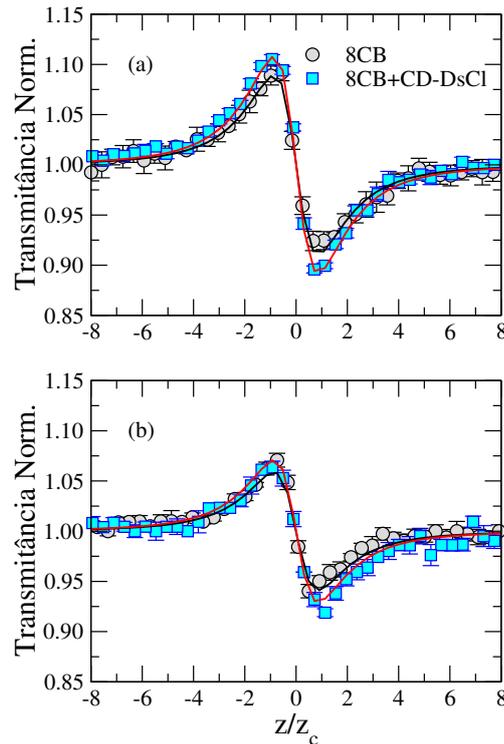
$$\Delta\Phi_0 = -\frac{2\pi n_e^2 I_0 L_{\text{eff}}}{\lambda} \quad (41)$$

onde n_e^2 é o termo não linear para o índice de refração extraordinário, I_0 é a intensidade máxima do feixe, L_{eff} é o comprimento efetivo do caminho óptico, e λ é o comprimento de onda. Para os valores fornecidos, as curvas de melhor ajuste fornecem os valores de 0.44 rad e 0.53 rad para o deslocamento de fase em amostras nemáticas puras e dopadas, respectivamente. Considerando os parâmetros experimentais do arranjo de Z-scan, a Equação (41) fornece $n_e^2 = -1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{W}$ e $n_e^2 = -2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{W}$ para as amostras 8CB e 8CB + CD-DsCl, respectivamente.

A dependência da posição das transmitâncias normalizadas no campo distante na fase esmética é apresentada na Figura 30(b), com $T = 32.0^\circ\text{C}$. Novamente, consideramos amostras de 8CB pura e dopada, com a concentração de CD-DsCl fixada em $c = 1.6 \text{ wt.}\%$ em cristais líquidos dopados. Semelhante aos resultados para a fase nemática, comportamentos de autodesfocagem são observados nas amostras de 8CB e 8CB + CD-DsCl sob potências de excitação de $P = 3 \text{ mW}$ e $P = 1 \text{ mW}$, respectivamente. Embora uma diminuição pronunciada nas amplitudes pico-vale seja observada, isso está associado à redução das potências de excitação. Utilizando o modelo de Sheik-Bahae, o deslocamento de fase na frente de onda do feixe foi estimado como 0.29 rad e 0.35 rad para as amostras pura e dopada, respectivamente. Usando a Eq.(41), calculamos $n_e^2 = -1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{W}$ e $n_e^2 = -3.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{W}$ para as amostras de 8CB e 8CB + CD-DsCl. Abaixo da temperatura de transição esmética-A-nemática, os índices de refração ordinário e extraordinário apresentam taxas de variação lentas com a temperatura da amostra, resultando assim em uma menor resposta óptica não linear.

A Figura 31 mostra a dependência da temperatura do índice de refração extraordinário não linear, n_e^2 para amostras de 8CB pura e dopada. A concentração de CD-DsCl foi fixada em $c = 1.6 \text{ wt.}\%$. Em ambas as amostras, a contribuição não linear exibe um comportamento singular próximo à transição de fase nemática-isotrópica (N-Iso), associada às flutuações de longo alcance na ordem orientacional [10]. Embora a transição de fase N-Iso seja descontínua, tais flutuações de longo alcance na ordenação nemática induzem um comportamento singular em parâmetros físicos à medida que a temperatura se aproxima da temperatura de transição $T \rightarrow T_{NI}$. Mais especificamente, espera-se que os índices de refração extraordinário e ordinário

Figura 30 – Transmitância normalizada da técnica de *Z-scan* para amostras de 8CB pura (círculos cinza) e dopada (quadrados azuis) em diferentes temperaturas: (a) $T = 35,0^\circ\text{C}$ (fase nemática) e (b) $T = 32,0^\circ\text{C}$ (fase esmética). A concentração de CD-DsCl na amostra dopada foi $c = 1,6\%$ em peso. As medições de *Z-scan* foram realizadas na configuração de uma abertura fechada. As linhas pretas e vermelhas representam as curvas de melhor ajuste usando o modelo de Sheik-Bahae. Observa-se que a adição de *carbon dots* aumenta a resposta não linear na fase nemática, mesmo sob menor potência de excitação: $P = 3,5\text{ mW}$ (8CB - círculos cinza) e $P = 2,0\text{ mW}$ (8CB + DsCl - quadrados azuis).



Fonte: Autora, 2023.

apresentem um comportamento singular [162]. Dessa forma,

$$n_e \approx \bar{n} + \frac{2\Delta n_0}{3} \left(1 - \frac{T}{T_{NI}}\right)^\beta \quad (42)$$

e

$$n_e \approx \bar{n} - \frac{\Delta n_0}{3} \left(1 - \frac{T}{T_{NI}}\right)^\beta, \quad (43)$$

onde \bar{n} é o índice de refração médio. Δn_0 é a birrefringência do 8CB no estado cristalino, que se presume ser independente da temperatura. β é o expoente de transição para o parâmetro de ordem nemático, estimado em cerca de 0,25 para cristais líquidos de cianobifenil [162]. Considerando o regime de estado estacionário, quando a duração do pulso do laser é maior do que os tempos característicos de relaxamento para efeitos térmicos e de densidade, o índice de

refração extraordinário não linear pode ser escrito como:

$$n_{e2} = \left(\frac{\alpha_{abs} \tau_R}{\rho_0 C_p} \right) \frac{dn_e}{dT} \quad (44)$$

onde ρ_0 é a densidade de massa do 8CB, α_{abs} é o coeficiente de absorção, C_p é o calor específico, $e\tau_R$ é o tempo característico de relaxamento para efeitos térmicos. O comportamento singular de n_{e2} é determinado pela dependência da temperatura de C_p , τ_R , e $\frac{dn_e}{dT}$ nas proximidades da transição de fase nemática-isotrópica [54]. Como $\frac{dn_e}{dT} < 0$, o índice extraordinário de refração não linear é negativo. Além disso, o índice extraordinário de refração não linear desaparece abruptamente acima de T_{NI} , como $\frac{dn_e}{dT \rightarrow 0}$ para $T > T_{NI}$. No entanto, essa singularidade incomum é mais evidente na amostra de 8CB + CD-DsCl, uma vez que a adição de dopantes não mesogênicos reduz a descontinuidade dos parâmetros de ordem nemática durante a transição de fase nemática-isotrópica [163]. Adicionar essas nanopartículas não mesogênicas reduz o pico de calor específico próximo à transição de fase nemática-isotrópica [164], enquanto ocorre um aumento no coeficiente de absorção devido aos estados de superfície de pontos de carbono derivados do cloreto de dansila. Em relação à transição de fase SmA-N, observa-se um leve aumento no índice de refração não linear na amostra pura como $T \rightarrow T_{NA}(0)$, associado ao comportamento térmico da birrefringência do 8CB próximo de tal transição [165].

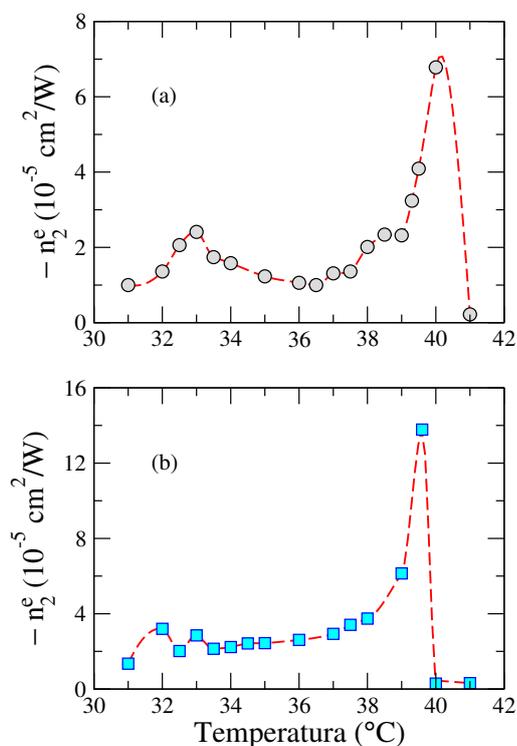
5.2.1 Os efeitos de um campo elétrico externo na resposta óptica não linear das amostras de 8CB e 8CB + CD-DsCl

As condições experimentais são semelhantes às descritas na Figura 40, onde a polarização óptica incidente é assumida como sendo paralela ao diretor nemático. A concentração de pontos de carbono foi mantida em $c = 1,6\%$ em massa. Para evitar o fenômeno de eletroforese, um gerador de função arbitrário (AFG1022, Tektronix) foi utilizado para produzir um campo elétrico AC em onda quadrada a 1,2 kHz. Nessa frequência, o 8CB apresenta uma anisotropia dielétrica $\epsilon_a = 8,6$ a $T = 35^\circ C$ [166]. Para uma amostra planar, a voltagem de limiar de Fredericksz, V_{th} , é definida como:

$$V_{th} = \pi \sqrt{\frac{K_1}{\epsilon_0 \epsilon_a}} \quad (45)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo. Considerando os valores típicos das constantes elásticas do 8CB, $K_1 = 6,1$ pN, $K_2 = 3,3$ pN e $K_3 = 6,8$ pN [58], o limiar de Fredericksz é estimado como $V_{th} = 0,9$ V. Para a célula planar de 8CB pura, observamos que o campo externo ($V_{rms} = 1,0$ V) induz uma mudança na resposta óptica não linear, como mostrado na Figura 32(a). Mais

Figura 31 – Índice de refração não linear, em função da temperatura da amostra: (a) amostras puras e (b) amostras dopadas de 8CB. A concentração de CD-DsCl foi fixada em $c = 1,6\%$ em peso. As linhas tracejadas vermelhas são apresentadas para orientação visual. Observa-se que a adição de CD-DsCl aumenta os valores da contribuição não linear, especialmente próxima à transição de fase nemática-isotrópica.

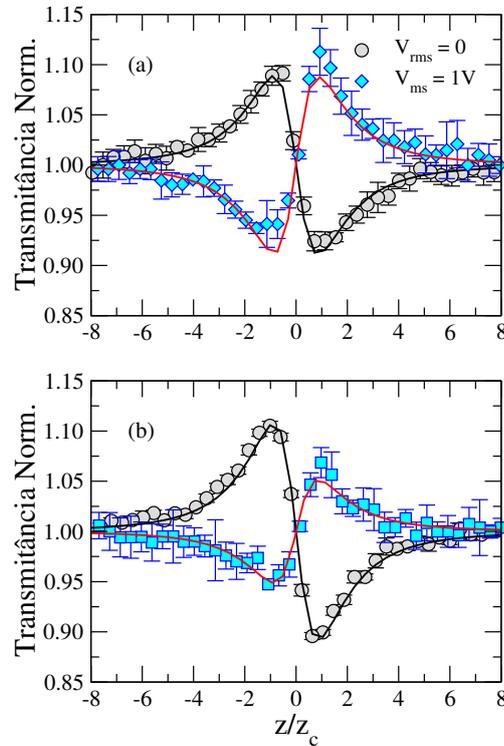


Fonte: Autora, 2023.

especificamente, o comportamento de autodesfocagem é substituído por um comportamento de autofoco, caracterizado por uma assinatura de Z-scan de vale-pico e $n_2 > 0$. Além disso, uma potência incidente mais alta foi necessária para observar uma resposta óptica não linear na presença do campo, com $P = 9 \text{ mW}$. À medida que o campo externo é aplicado acima do limiar de Frèedericksz, a resposta óptica não linear está associada a duas contribuições diferentes: (i) a variação térmica da birrefringência nemática sob fotoexcitação de alta intensidade e (ii) a reorientação óptica induzida pelo campo do diretor nemático [167]. Em particular, o campo externo aplicado acopla-se com as flutuações de diretor induzidas termicamente, resultando na reorientação do diretor ao longo da amostra. Um comportamento semelhante é observado para a amostra 8CB+CD-DsCl, conforme apresentado na Figura 32(b). No entanto, a potência incidente necessária para observar uma resposta óptica não linear foi ligeiramente menor, com $P = 7 \text{ mW}$.

A Figura 8(a) mostra o índice de refração não linear em função da voltagem aplicada para amostras de 8CB e 8CB+CD-DsCl. Em ambos os casos, observamos que o campo externo induz uma mudança de sinal na resposta óptica não linear das amostras de 8CB devido à reorientação

Figura 32 – Transmitância normalizada da técnica de *Z-scan* para (a) amostras de 8CB puras e (b) amostras de 8CB dopadas, para diferentes voltagens externas aplicadas: $V_{\text{rms}} = 0$ (círculo cinza) e $V_{\text{rms}} = 1$ V (quadrados azuis). A aplicação do campo externo altera a resposta óptica não linear em ambas as amostras, substituindo o comportamento de autodesfocagem por um comportamento de autofoco.



Fonte: Autora, 2023.

induzida pelo campo do diretor nemático. O índice de refração não linear tende a um valor constante no limite $V \gg V_{th}$. Além disso, a amplitude do índice de refração não linear torna-se menor na amostra dopada, indicando que a adição de pontos de carbono pode afetar o fenômeno de reorientação em células nemáticas. Mais especificamente, estudos anteriores relataram que a dopagem de amostras nemáticas com pontos de carbono modifica o limiar de Fredericksz [146, 148]. De fato, um perfil de orientação não uniforme ocorre em células planas quando $V \geq V_{th}$, com o ângulo de orientação do diretor α atingindo um valor máximo α_m no centro da célula. Esse perfil de orientação não uniforme pode ser calculado usando [168, 169], ou seja,

$$\frac{V}{V_{th}} = \frac{2}{\pi} \sqrt{1 + \gamma\eta} \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\Omega) d\Omega \quad (46)$$

e

$$\frac{2z'}{l} = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} g(\Omega) d\Omega}{\int_0^{\sin^{-1}(\sin \alpha / \sqrt{\eta})} g(\Omega) d\Omega} \quad (47)$$

Aqui, $\sin \alpha = \sin \alpha_m \sin \Omega$ e $\eta = \sin^2(2\alpha_m)$. As funções auxiliares $f(\Omega)$ e $g(\Omega)$ são dadas por:

$$f(\Omega) = \left[\frac{1 + \kappa\eta \sin^2 \Omega}{(1 + \gamma\eta \sin^2 \Omega)(1 - \eta \sin^2 \Omega)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (48)$$

e

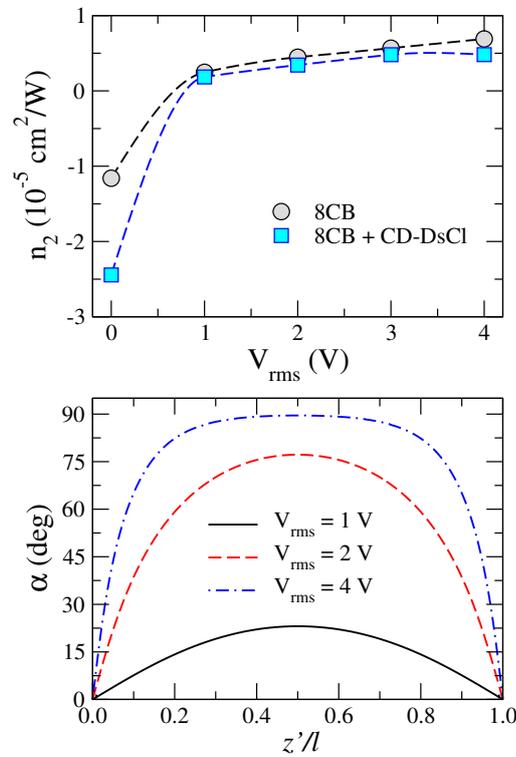
$$g(\Omega) = \left[\frac{(1 + \gamma\eta \sin^2 \Omega)(1 + \kappa\eta \sin^2 \Omega)}{(1 - \eta \sin^2 \Omega)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (49)$$

Sendo $\kappa = K_3/K_1 - 1$ e $\gamma = \epsilon_\alpha/\epsilon_\perp$ são parâmetros associados com a anisotropia elástica e dielétrica, respectivamente. Um perfil uniforme com $\alpha_m = 0$ é obtido quando $V < V_{th}$. Na figura 33(b) mostra o perfil da orientação do diretor nemático ao longo da célula planar, considerando a aplicação de campo elétrico usando uma medida de varredura-Z. Esses perfis foram obtidos a partir das equações (46) e (47), usando os parâmetros elásticos e dielétricos da amostra 8CB em $T = 35^\circ C$ [[166, 170]. As posições $z' = 0$ e $z' = l$ definem as paredes das amostras, onde $\alpha = 0^\circ$ e o diretor está paralelo à polarização da luz incidente devido à ancoragem planar da superfície. Como o limiar de Fredericksz foi definido anteriormente, técnicas de integração numérica podem resolver a Equação (46) e considerar o ângulo máximo de reorientação α_m no centro da célula. Após a determinação de α_m , o perfil de orientação do diretor nemático é obtido por meio da integração numérica da Equação (47). Acima do limiar de Fredericksz ($V_{th} \approx 0.9$ V), observa-se uma variação significativa na orientação do diretor nemático ao longo da célula plana devido à reorientação induzida pelo campo.

Para $V = 1$ V, ocorre uma variação contínua na orientação do diretor ao longo da célula nemática, com α aumentando de 0° na superfície da célula ($z' = 0$ e $z' = l$) para $\alpha_m \approx 23^\circ$ no centro da célula ($z' = \frac{l}{2}$). Como resultado, o torque óptico torna-se não nulo e o campo óptico também pode modificar o alinhamento do diretor ao longo da amostra. Nesse cenário, a mudança do comportamento de autodesfocagem para autofocagem de amostras planas de 8CB pode ser atribuída à interação das contribuições térmicas e de reorientação quando a voltagem aplicada está acima do limiar de Fredericksz ($V > V_{th}$). Para um campo nulo, a resposta óptica não linear está associada à variação térmica do índice de refração extraordinário de amostras nemáticas, caracterizado por um coeficiente termo-óptico negativo ($\frac{dn_e}{dT} < 0$). Como consequência, observam-se curvas Z-scan de pico-vale na Figura 30 e 32 (círculos cinza) para $V = 0$, com amostras planas de 8CB dopadas e não dopadas apresentando $n^2 < 0$ sob incidência normal. Para um campo elétrico externo acima do limiar de Fredericksz, o diretor nemático

apresenta um perfil de orientação não uniforme ao longo da amostra, com α variando entre 0 e α_m .

Figura 33 – (a) Índice de refração não linear, n_2 , em função da voltagem aplicada, V_{rms} . Observe-se que o campo externo induz uma mudança de sinal no índice de refração não linear, associado à reorientação induzida pelo campo quando $V_{\text{rms}} \geq V_{\text{th}}$. (b) Perfis de orientação não uniforme do diretor ao longo de uma célula nemática planar com espessura ℓ , considerando diferentes voltagens aplicadas: $V_{\text{rms}} = 1$ V (linha sólida preta), $V_{\text{rms}} = 2$ V (linha tracejada vermelha), e $V_{\text{rms}} = 4$ V (linha tracejada azul). Os perfis foram calculados a partir das Equações (7) e (8), utilizando parâmetros elásticos e dielétricos do 8CB a $T = 35$ °C. A orientação do diretor muda significativamente ao longo da célula plana, modificando assim a resposta óptica não linear durante as medições de *Z-scan*.



Fonte: Autora, 2023.

Conseqüentemente, a resposta óptica não linear está agora associada às contribuições térmicas e de reorientação. Devido à orientação relativa entre o diretor nemático e o campo elétrico óptico, a contribuição térmica efetiva está então relacionada às variações térmicas dos índices de refração ordinário (n_o) e extraordinário (n_e), que são respectivamente caracterizados por coeficientes termo-ópticos positivos ($\frac{dn_o}{dT} > 0$) e negativos ($\frac{dn_e}{dT} < 0$).

Além disso, uma reorientação induzida opticamente do diretor nemático também pode ocorrer, já que α é não nulo, induzindo uma variação de birrefringência caracterizada por um índice de refração não linear positivo. À medida que o perfil não uniforme induzido pelo campo

reduz o custo energético associado às distorções elásticas da ordenação nemática em uma célula plana, a voltagem aplicada tende a enfraquecer a contribuição da reorientação induzida opticamente. A interação dessas contribuições leva a uma curva Z-scan de vale-pico para amostras planas de 8CB para $V > V_{th}$, com $n^2 > 0$. Para $V = 4 \text{ V}$, o perfil do diretor exibe um $\alpha_m \approx 90^\circ$, com o diretor sendo normal à parede da célula em $z' = \frac{\ell}{2}$. O diretor nemático torna-se assim normal ao campo óptico, a reorientação induzida opticamente desaparece, e a resposta óptica não linear é atribuída à variação térmica do índice de refração ordinário, à medida que as amostras de 8CB são fotoexcitadas.

Como as medições Z-scan foram otimizadas para detectar a resposta óptica não linear associada aos efeitos térmicos, os resultados experimentais atuais mostram que o CD-DsCl afeta a dependência térmica da birrefringência do 8CB. Devido aos seus estados superficiais, os pontos de carbono derivados do cloreto de dansila aumentam a absorção do cristal líquido a 488 nm, aumentando assim a geração de calor nas amostras de 8CB após a excitação a laser. Essas nanopartículas apresentam um rendimento quântico de fluorescência abaixo de 16% [155], esgotando os estados excitados por meio de mecanismos de decaimento não radiativo. Além disso, a redução das temperaturas de transição indica que a adição de pontos de carbono afeta fortemente a ordenação cristal líquido, com a formação de desordem local e subsequente diminuição dos parâmetros de ordem esmética e nemática. Em particular, o diâmetro do CD-DsCl varia entre 2 e 6 nm, ligeiramente maior que as dimensões das moléculas de 8CB [170]. Embora o cristal líquido de cianobifenila exiba um pequeno momento dipolar, que pode interagir com grupos de amina e hidroxila na superfície dos pontos de carbono [155], essa interação efetiva não é forte o suficiente para induzir uma ordenação homeotrópica ao redor das partículas, com as distorções na ordem orientacional apresentando um caráter de curto alcance [171]. Essa desordem local induzida pelas nanopartículas não mesogênicas leva a uma redução do parâmetro de ordem de orientação [164], afetando assim os parâmetros termo-ópticos da amostra de cristal líquido.

No próximo capítulo, será mostrado um estudo das propriedades ópticas do corante alaranjado de metila (MO). Este capítulo mostrará os comportamentos espectroscópicos do MO, bem como seu comportamento não linear.

Efeito de solventes nas propriedades ópticas lineares e não lineares das formas tautoméricas do corante alaranjado de metila

O comportamento eletrônico de compostos orgânicos quando em contato com diferentes solventes tem sido vastamente explorado para avaliar suas propriedades ópticas lineares e não lineares [172, 173], bem como as características de absorção e emissão de luz [66, 173–182]. Essas alterações nos espectros de absorção e emissão, são resultados de diversos processos tais como transferências de elétrons, prótons e átomos de hidrogênio [183–185], isomerização [186–188], além de interações intermoleculares como ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals e interações eletrostáticas entre o soluto e o solvente [179–182]. O efeito dessas interações do solvente na estrutura eletrônica do cromóforo é conhecido como solvatocromismo, induzindo mudanças significativas na posição, intensidade e forma dos espectros de absorção e emissão de luz eletrônica.

O estudo de moléculas orgânicas que apresentam estruturas π -conjugadas com grupos funcionais doadores/aceptores são bastantes exploradas devido sua alta estabilidade e comportamento eletrônico complexo [179–182]. Essas características moleculares, comumente associadas a uma configuração *push-pull*, são usadas como estratégia para a otimização das propriedades ópticas não lineares (NLO) e no desenvolvimento de instrumentação luminescente [189, 190]. Nesse contexto, uma ampla variedade de compostos π -conjugados tem sido empregada em aplicações tecnológicas, como no design de semicondutores orgânicos, células solares, dispositivos eletro-ópticos e fotônicos [191].

As formas **tautoméricas**¹ do alaranjado de metila (MO) desempenham um papel crucial

¹ Formas tautoméricas são isômeros que diferem na posição de um átomo de hidrogênio e em sua ligação covalente adjacente, capazes de se interconverter rapidamente em solução. Um exemplo comum são os tautômeros ceto-enol, que possuem propriedades químicas e físicas distintas.

em suas propriedades de mudança de cor, espectros de absorção e propriedades ópticas não lineares. A concentração de cada forma tautomérica depende do pH e do solvente. Em meios alcalinos, a forma aniônica predomina, resultando em uma cor amarelo-alaranjada. Em meios ácidos, a ponte azo do MO pode ser protonada, levando a um deslocamento para o vermelho no espectro de absorção e mudando a cor do MO de amarelo para vermelho. O equilíbrio entre as formas tautoméricas ocorre em torno de pH 3,37, com coexistência numa faixa de pH entre 3,1 e 4,1 [192, 193].

A dependência dos espectros de absorção e das propriedades NLO do corante MO sob diferentes condições de pH é um aspecto proeminente amplamente discutido na literatura [192, 194]. Principalmente, sabe-se que as formas protonadas e aniônicas do MO desempenham um papel central nessas propriedades [192].

Nesse contexto, propomos uma análise experimental para estudar o efeito de solventes e do pH nas propriedades de absorção e NLO do corante MO. Para isso foram realizadas medidas de absorção e Z-scan do MO em solventes com diferentes polaridades.

6.1 Materiais e Métodos

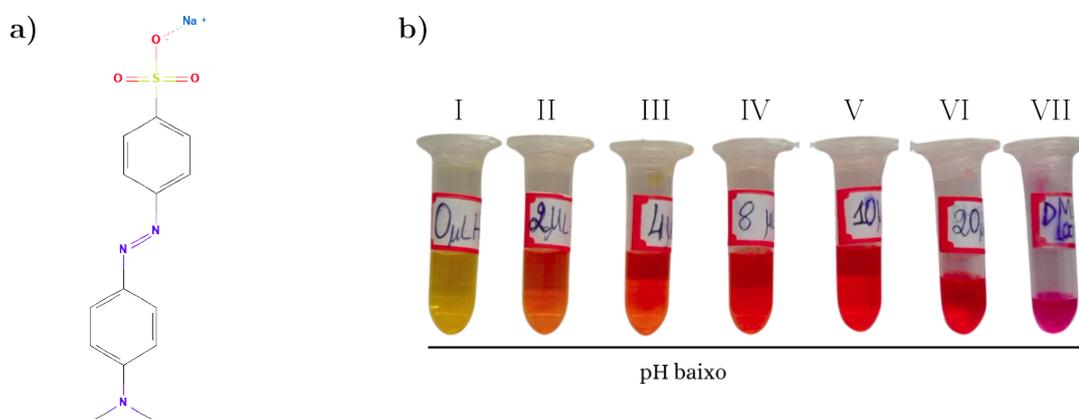
Nessa investigação, o objetivo principal é investigar os efeitos de solventes nas propriedades óticas em formas tautoméricas do corante alaranjado de metila. Para melhor compreensão dos resultados, a seguir faremos um breve descrição do corante e do procedimento experimental utilizado nesse estudo.

6.1.1 Alaranjado de Metila

O alaranjado de metila (*sal sódico do ácido 4-dimetilaminoazobenzeno-4'-sulfônico*) é um composto azo amplamente usado como indicador em titulações ácido forte - base fraca [194]. Sua fórmula química é $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ quando se apresenta na forma de hidróxido de sódio. O composto possui uma massa molecular de 3277,33 g/mol e pKa 3,39. Além disso, é amplamente utilizado como corante em diversas indústrias, incluindo as têxteis e de fotografia, suas cores distintas o tornam uma escolha popular. Suas propriedades em soluções aquosas e em solventes orgânicos vem sendo estudado ao longo dos anos [66, 172–174, 186–188, 195–199]. Em uma solução aquosa, a molécula do alaranjado de metila pode assumir diferentes estruturas, dependendo do pH da solução. Essas mudanças estruturais desencadeiam diferentes transições eletrônicas e conseqüentemente mudanças nas cores das soluções [200]. Quando os íons de

hidrogênio se ligam ao átomo de nitrogênio do grupo azo, a carga positiva se distribui pelo átomo de nitrogênio do final da molécula. Estudos mostram que o próton liga-se a um dos átomos de nitrogênio ou ao átomo de nitrogênio do grupo dimetilamino, esse grupo tem baixa afinidade por prótons, especialmente em soluções com pH muito baixo, e preferencialmente se liga ao nitrogênio da posição beta na ligação azo [200–203].

Figura 34 – (a) Estrutura química do alaranjado de metila, e em (b) Temos o alaranjado de metila em DMSO. Conforme a solução se torna mais ácida com a adição do ácido clorídrico, observamos uma transição de cor do alaranjado de metila, passando de amarelo para vermelho. No entanto, para que essa transição ocorresse, foi necessário adicionar uma quantidade significativa de ácido, uma vez que a solução resultante da mistura do alaranjado de metila e do DMSO não é tão sensível a mudanças em sua protonação. Em I - pH = 5.7, VII - pH = 0.4



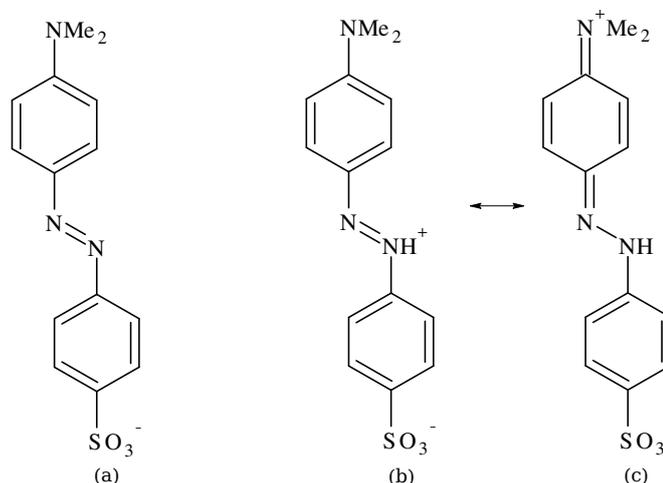
Fonte: Autora, 2024.

Na figura 34(a) mostra a estrutura química da molécula usada para essa pesquisa e em (b) têm-se o alaranjado de metila dissolvido em DMSO, em meios com diferentes pHs. À medida que se adicionou ácido clorídrico à solução, ela torna-se mais ácida. Como resultado, observamos uma mudança na cor do alaranjado de metila, que vai do amarelo para o vermelho. No entanto, para alcançar essa mudança de cor, foi necessário adicionar uma quantidade significativa de ácido, já que a solução resultante da mistura do alaranjado de metila com o DMSO não é muito sensível a mudanças em sua protonação. Em I não adicionamos HCl com isso temos um pH = 5.7, conforme aumentamos a quantidade de HCl (100 μ L) o pH vai diminuindo, como podemos ver em VII que possui um pH = 0.4.

Com o equilíbrio tautomérico entre a forma em que o próton se conecta ao átomo de nitrogênio da ligação azo, formando um íon de azônio, e a maneira que o próton se liga ao átomo de nitrogênio do grupo diamino formam o íon amônio [200]. De acordo com Boily e Seward [202], a contribuição do íon de amônio é menor em comparação com as dos íons de azônio.

Existem diversos fatores que influenciam na forma tautomérica de uma amostra, como pH e a temperatura das amostras [192, 193].

Figura 35 – (a) Aniônico, (b) tautômero azônio e (c) forma quinóide ressonante do Alaranjado de metila.



Fonte: Autora, 2024.

As formas tautoméricas do alaranjado vista na figura 35 desempenham um papel crucial em suas propriedades de mudança de cor, espectros de absorção e propriedades NLO [192, 193]. A concentração de cada forma tautomérica do alaranjado depende do pH do meio e a interação dessas com solventes com diferentes polaridades podem resultar em diferentes propriedades ópticas. Em um meio alcalino, a forma aniônica é predominante (Figura 35.a), conferindo à solução uma cor amarelo-alaranjada [192, 193]. Por outro lado, em um meio ácido, a ponte azo do alaranjado pode ser protonada, permitindo a deslocalização da carga positiva no grupo p-dimetilamino. O anel aromático ligado ao grupo p-dimetilamino torna-se parte de uma cianina, possibilitando a deslocalização eletrônica entre os átomos de nitrogênio. Isso resulta em um deslocamento para o vermelho no espectro de absorção, alterando a cor do alaranjado de amarelo para vermelho [192, 193]. O equilíbrio entre as formas aniônica e protonada do alaranjado na água ocorre em uma estreita faixa de pH entre 3,1 e 4,1 [192, 193].

O alaranjado de metila pode sofrer fotoisomerização entre suas formas cis e trans [194, 204]. Na forma não protonada, esse tipo de isomerização é dificultado pela presença da ligação dupla no grupo azo, que atua como uma barreira. No entanto, à medida que o pH diminui, a forma protonada do alaranjado de metila existe como um híbrido de ressonância entre as estruturas azônio (ver figura 35 (b)) e a forma quinóide (ver figura 35 (c)). Nesse caso, o isomerismo

cis-trans pode ocorrer, uma vez que a barreira para a isomerização se torna muito menor devido à redução significativa do caráter de ligação dupla no grupo azo, favorecendo assim o mecanismo de rotação em torno da ligação N-N do grupo azo. Azuki et al. [204] justificam esse fenômeno admitindo a existência de um estado de transição no qual o átomo de nitrogênio protonado passa por uma mudança no estado de hibridização, indo de sp^2 para sp^3 e novamente para sp^2 durante a isomerização cis-trans. A forma trans é significativamente mais estável do que a forma cis, resultando em uma quantidade muito menor do isômero cis em comparação com o isômero trans. Por essa razão, na maioria das vezes, apenas a forma trans é considerada [193, 200].

6.1.2 Métodos

A solução empregada neste estudo foi o corante azo metil laranja, caracterizado por um teor de corante de 85% e uma fórmula química de $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$. O metil laranja, ilustrado na Figura 35, possui um peso molecular de 327,33 g/mol e pertence à família do sal de sódio do ácido dimetilaminoazobenzeno sulfonado. O procedimento de síntese envolveu a dissolução de um mM de metil laranja em vários solventes, a saber, água (H_2O), metanol (CH_3OH), etanol (CH_3CH_2OH), acetonitrila (CH_3CN), dimetilsulfóxido (DMSO) ($(CH_3)_2SO$), N,N-dimetilformamida (DMF) ($HCON(CH_3)_2$) e acetona (CH_3COCH_3), todos com uma pureza superior a 99,5%, de acordo com os padrões da Sigma-Aldrich. Esses solventes foram selecionados com base na sua conformidade com a escala E_T^N [205], normalizada para a água. Para evitar a formação de dímeros em um ambiente líquido, cada solução foi submetida a um tratamento ultrassônico por 30 minutos, seguido de agitação por 10 minutos em um agitador magnético para garantir a dissolução completa do corante no solvente. Subsequentemente, as soluções estoque foram obtidas usando as proporções exatas de cada reagente solubilizadas nos solventes desejados (H_2O , metanol, acetonitrila e DMSO) para manter cada solvente em dois meios ativos.

Para a preparação das amostras nos solventes foram dissolvidos 1mM de alaranjado em 3mL de água (H_2O), álcool metanol (CH_3OH), álcool etílico (CH_3CH_2OH), acetonitrila (CH_3CN), dimetilsulfóxido (DMSO) ($(CH_3)_2SO$), N,N-dimetilmetanamida (DMF) ($HCON(CH_3)_2$) e acetona (CH_3COCH_3), todos com nível de pureza acima de 99,5%. O composto e os solventes foram adquiridos com a empresa Sigma-Aldrich. Os solventes selecionadas obedecem à escala E_T^N , normalizada pela água (ver tabela 1). Para o preparo das soluções, os sistemas soluto-solvente foram submetidos a agitação ultrassônica durante 30 min e posteriormente colocadas em um agitador magnético por aproximadamente 10 min.

Para o estudo das formas tautoméricas das soluções, usou-se o protocolo baseado em

Tabela 1 – Tabela dos solventes usados e seus respectivos E_T^N .

Solvente	E_T^N
Acetona	0,355
Acetonitrila	0,460
DMF	0,386
DMSO	0,444
Etanol	0,654
H_2O	1,000
Metanol	0,762

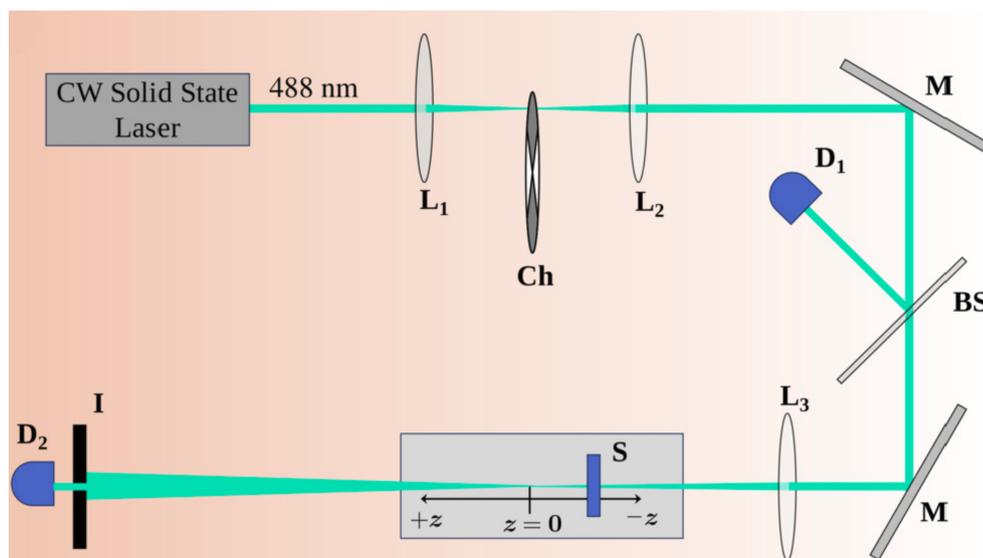
dispersão de ácido clorídrico com 10 mM em 10 mL de H_2O e hidróxido de sódio 10 mM em 10 mL H_2O para atingir os meios ácidos e alcalinos, respectivamente. Com esse protocolo garante-se que as soluções estudadas estejam em meios que pretendemos analisar. Após a dispersão, medimos o pH das soluções e garantimos que em meio ácido a solução atingisse pH 2,5 e em meio alcalino atingisse pH 12. Considerando essas concentrações, solubilizamos as mesmas proporções de cada reagente nos solventes desejados: H_2O , metanol, acetonitrila e DMSO.

Com as soluções prontas, agora denominadas de solução estoque, solubilizamos em solução 10% (a amostra foi dissolvida em uma solução onde ela representa 10% da quantidade total do volume da solução final) e então realizamos medidas dos espectros de absorção linear e as curvas de varredura Z. Para a medida dos espectros de absorção foram utilizados um espectrômetro UV-VIS (USB2000, Ocean Optics) e fonte de luz halógena (HL 2000, Ocean Optics) na faixa de 177 a 892 nm. Com o auxílio de um software (espectro Suite) coletamos os dados e com isso pudemos caracterizar as propriedades ópticas lineares do par soluto-solvente.

Para investigar a resposta óptica não linear das soluções foi utilizada a técnica de varredura Z resolvida no tempo já bem consolidada no grupo de pesquisa. Um laser de estado sólido contínuo com $\lambda = 488nm$ foi utilizado como fonte de luz (Obis LX, Coherent). A polarização do laser foi ajustada na direção vertical e a potência de excitação variou entre 1,5 e 4,0 mW. A potência de excitação foi ajustada de forma que as variações de transmitância ficasse dentro dos limites de validade do modelo de Sheik-Bahae para medidas de varredura Z [125]. O feixe de excitação foi focalizado por uma lente com distância focal de 15 cm, proporcionando uma cintura mínima de $w_0 = 39\mu m$ e distância confocal $z_c = 9,7mm$. Durante as medidas de varredura Z, a amostra foi movida para frente e para trás ao longo do eixo z em torno da cintura mínima do feixe do laser, com um passo de deslocamento de 4 mm em uma distância de 248mm. Um chopper mecânico foi utilizado para modular o feixe do laser, gerando pulsos de onda quadrada de 30 ms. Essa configuração é otimizada para detectar uma resposta óptica não linear associada

a efeitos térmicos [54, 125]. A Figura 36 mostra uma representação esquemática do arranjo experimental de varredura Z. Todas as medidas foram realizadas em duplicata, onde resultados idênticos foram obtidos.

Figura 36 – Esquema experimental da técnica de Varredura Z empregado para as medidas de não-linearidade óptica das amostras contendo alaranjado de metila em diferentes solventes.



Fonte: Autora, 2023.

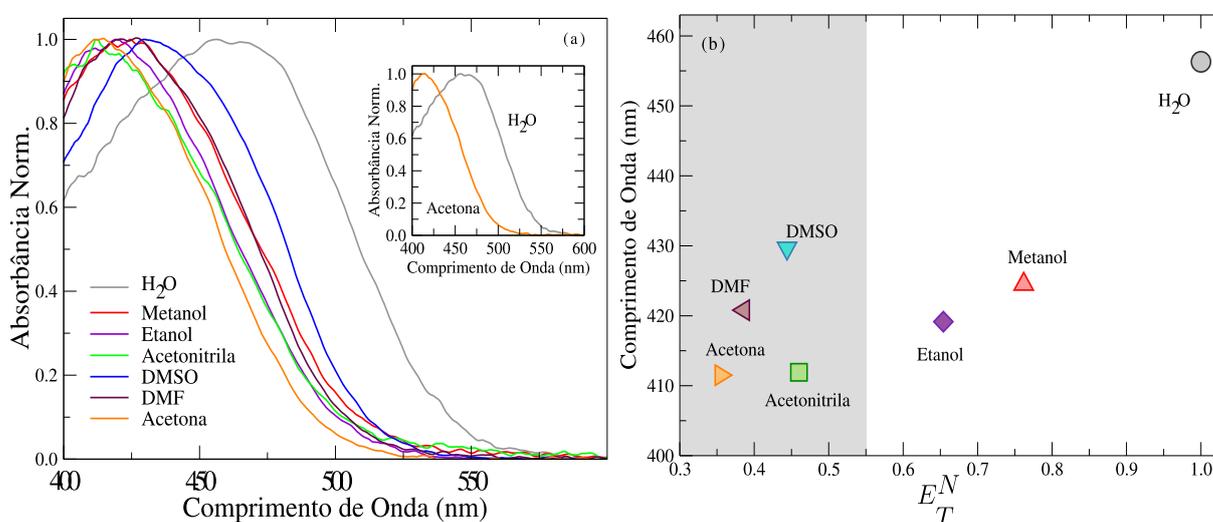
6.2 Efeito Solvente nas Propriedades Ópticas lineares e Não Lineares no Alaranjado de Metila

A influência dos solventes em processos físico-químicos é um tema de grande interesse científico e prático. Além de servirem como meio para diversas reações, os solventes desempenham o importante papel de mediadores em diferentes interações. Sua capacidade de afetar tanto a velocidade quanto o ponto de equilíbrio de reações, bem como a posição e intensidade das bandas espectrais, faz com que sua compreensão seja crucial para o avanço do conhecimento científico.

Dentro desse contexto, a seguir mostramos os resultados de um estudo sobre os efeitos de solventes em formas tautoméricas do corante alaranjado de metila. Dito isso, podemos observar que na figura 37 (a) o espectro de absorção normalizado do alaranjado de metila dissolvido em solventes com diferentes polaridades. No *inset* temos os solventes com menor e maior polaridade conforme a escala E_T^N (ver tabela 1). Ao observarmos a figura, notamos que ela exibe um

solvatocromismo positivo, caracterizado pelo deslocamento para comprimentos de onda maiores, ou seja, em direção ao vermelho (batocromia), à medida que a polaridade do solvente aumenta.

Figura 37 – (a) Espectros de absorção normalizados do alaranjado em diferentes solventes, variando em polaridade: acetona, DMF, DMSO, acetonitrila, etanol, metanol e H₂O. A acetona é o solvente com menor polaridade, enquanto a H₂O apresenta a maior polaridade. (b) Variação do comprimento de onda em relação à polaridade do solvente. A área sombreada indica solventes apróticos, enquanto a área clara representa solventes próticos. O gráfico ilustra como o espectro de absorção é influenciado pela polaridade do solvente, com uma maior polaridade causando um deslocamento para o vermelho e uma menor polaridade resultando em um deslocamento para o azul.



Fonte: Autora, 2024.

Na figura 37 (b) temos uma variação do comprimento de onda do pico da absorbância normalizada em função da polaridade do solvente E_T^N (visto na tabela 1). A escala E_T^N representa uma aproximação onde o único parâmetro reflete uma interação específica e não específicas do soluto-solvente, como a sua dipolaridade, interações dipolo-dipolo e a capacidade do solvente em formar ligações de hidrogênio [206]. Sendo a área sombreada os solventes apróticos que são moléculas que não possuem átomos de hidrogênio com ligações químicas fracas, o que as impede de formar pontes de hidrogênio. No entanto, devido ao seu alto momento dipolar, ocorre uma separação de cargas positivas e negativas dentro de cada molécula. Isso permite que elas estabilizem íons em solução por meio da interação entre a carga iônica e o dipolo permanente [207]. E a área clara temos os solventes próticos formados por moléculas que possuem a capacidade de estabilizar íons de duas maneiras principais: por doação de um próton, formando uma ponte de hidrogênio, e por doação de elétrons não compartilhados[207].

No gráfico (b) da Figura 37, é evidente que, em solventes com baixa polaridade, o comprimento de onda se desloca para uma região com comprimento mais avermelhado (fenômeno conhecido como batocromia) conforme a polaridade aumenta. Além disso, à medida que a polaridade aumenta ainda mais, como observado na água (H_2O), a banda continua a se deslocar, indicando um solvatocromismo positivo, como esperado pelo espectro de absorção (visto na figura 37 (a)).

Com o intuito de investigar os efeitos dos diferentes tipos de meios nos espectros de absorção, mostramos na figura 38 um conjunto de gráficos de solução do corante alaranjado de metila em quatro solventes distintos: água (H_2O), acetonitrila, DMSO, e metanol, em diferentes meios. A primeira coluna (Figuras 38 (a) e (d)) temos um meio ácido, na coluna do meio (Figuras 38 (b) e (e)) temos um meio neutro e na última coluna (Figuras 38 (c) e (f)) temos um meio alcalino. Medidas de pH foram realizadas em cada amostra para confirmar os meios ácido e alcalino. Nessa figura, é possível observar a variação espectral dependendo do meio ativo no qual a molécula estudada está localizada. Na tabela 2 temos o pH em cada meio estudado.

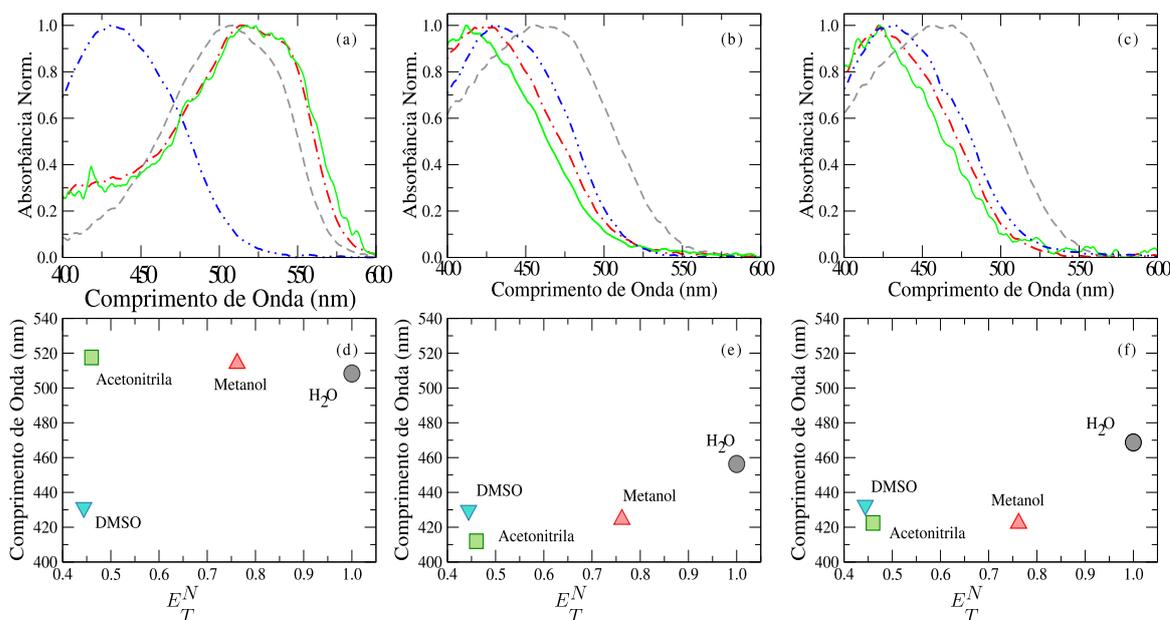
Tabela 2 – pH dos meios estudados.

Solvente	pH no Meio ácido	pH no Meio alcalino	pH no Meio neutro
Acetonitrila	1,1	5,0	5,4
DMSO	0,9	10,1	10,8
H_2O	2,8	5,4	11,3
Metanol	5,7	5,2	11,9

Na figura 38, podemos observar que a solução entre o Alaranjado e o DMSO não passam por mudanças significativas em seus espectros de absorção, que se concentram em torno de um comprimento de onda de 430 nm. Essa constância nos espectros de absorção sugere que a amostra está estabilizada, o que pode ser atribuído às ligações químicas formadas entre o soluto (alaranjado de metila) e o solvente (DMSO). Essa estabilização ajuda a evitar variações nas propriedades da solução, mantendo-a estável ao longo do tempo. Situação diferente quando analisamos os demais solventes, onde no meio ácido as curvas de água (H_2O), acetonitrila e metanol se deslocam para o vermelho, demonstrando o efeito de batocromismo. Ao analisar os espectros nos meios neutros e alcalinos, desses solventes (H_2O), acetonitrila e metanol), podemos observar uma estabilização do seu comportamento, levando a uma menor variação nas propriedades em comparação com o meio ácido.

À medida que o pH do solvente varia, os espectros de absorção e as propriedades ópticas não Lineares sofrem mudanças conforme as formas tautoméricas da molécula. Em um meio alcalino, a forma predominante da molécula é aniônica, enquanto em um meio ácido, a molécula

Figura 38 – Espectros de absorção do corante laranja de metilo em quatro solventes diferentes: água (H_2O), acetonitrila, DMSO e metanol. Cada coluna na figura representa uma condição específica de pH: meio ácido (Figuras (a) e (d)), meio neutro (Figuras (b) e (e)), e meio alcalino (Figuras (c) e (f)). Medidas foram realizadas em cada amostra para confirmar as condições de pH. Os espectros revelam variações significativas dependendo tanto do solvente quanto do pH do meio, indicando a sensibilidade do corante às características químicas do ambiente circundante.

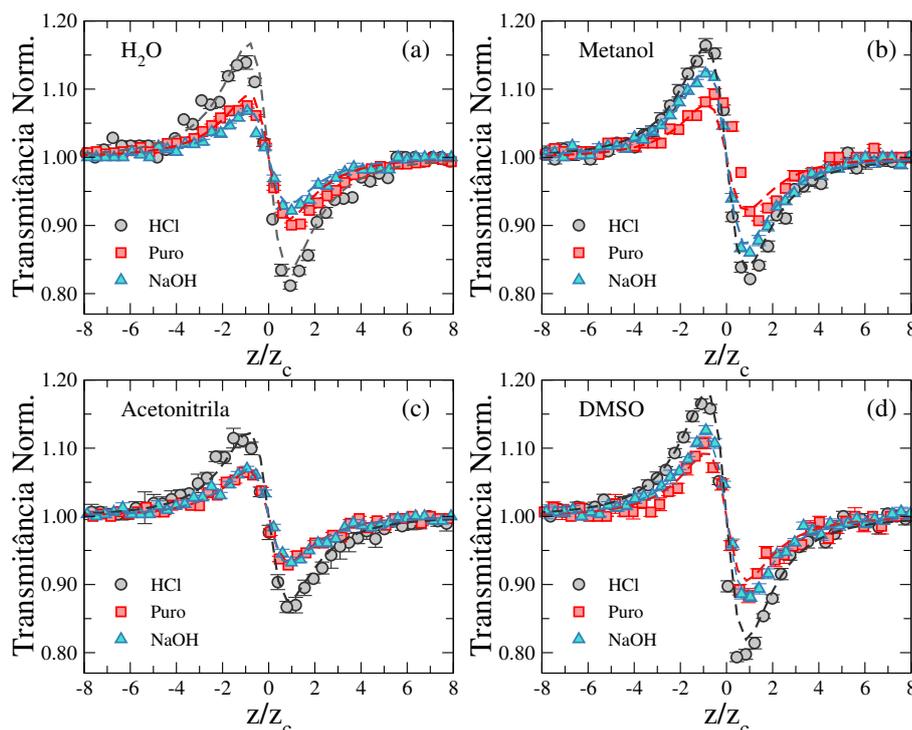


Fonte: Autora, 2024.

se comporta na forma protonada. Diante disso, conduzimos um estudo sobre os efeitos não lineares desses conjuntos de soluções usando a técnica de varredura Z.

Usando um único feixe de laser gaussiano com comprimento de onda de 488nm representado na figura 36 em uma geometria de foco estreito, foram feitas as medidas de varredura Z nas soluções do alaranjado de metila em água, metanol, acetonitrila e DMSO, como podem ser vistas na figura 39. Na figura 39 temos a transmitância normalizada da varredura Z nas soluções de alaranjado de metil, podemos observar que em todas as soluções temos um comportamento de um pico e um vale, indicando um comportamento de autodesfocagem [125]. Esse comportamento remete que as amostras possuem semelhanças a um elemento óptico, como uma lente, induzindo uma mudança de fase na frente de onda do feixe devido às modificações no índice de refração em alta intensidade com exposição a laser. Na figura 39.(a) temos uma solução a base de água em diferentes meios, podemos observar que o meio puro e com a presença de NaOH possuem uma leve semelhança na curva, indicando que a presença do hidróxido de sódio modifica pouco o comportamento óptico do alaranjado de metila em água, mas quando observamos o meio ácido (com a presença de HCl) temos um comportamento diferente dos dois outros meios, pois houve

Figura 39 – Transmitância normalizada da varredura Z nas soluções de alaranjado de metila em diferentes solventes. Em (a) temos uma solução de alaranjado de metila em água, em (b) temos uma solução com metanol, em (c) uma solução em acetonitrila e em (d) temos uma solução em DMSO. Todas as medidas de varredura Z foram feitas em três meios diferentes, puro que configura a solução sem modificações, onde é representada pelos quadrados vermelhos; solução no meio alcalino que configura a adição de NaOH, representada pelos triângulos azuis e a solução no meio ácido com adição de HCl, representada pelos círculos cinzas. As linhas tracejadas representam as curvas de melhor ajustes utilizando o modelo de Sheik-Bahae.



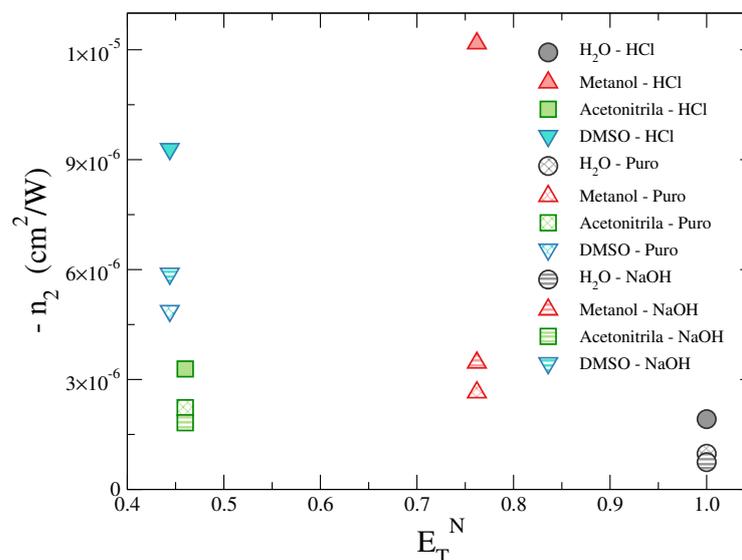
Fonte: Autora, 2024.

uma amplificação do sinal óptico, demonstrando que o meio ácido modifica a frente de onda com uma amplificação do sinal.

Analisando as figuras 39.(b), (c) e (d), observamos que o padrão pico-vale nos espectros de absorção mantém uma semelhança geral com o observado na figura 39(a), embora com variações na intensidade da transmitância em cada amostra. Essas variações evidenciam a sensibilidade do corante laranja de metilo não apenas ao pH do meio, mas também ao tipo de solvente utilizado, sublinhando sua capacidade de responder de maneira distinta às características químicas do ambiente em que está presente.

Na figura 40, apresentamos o índice de refração não-linear em função da polaridade de cada solvente em três diferentes meios. Observa-se que, em todos os solventes, o meio ácido apresenta um índice de refração não-linear ligeiramente maior em comparação aos outros meios. Esse resultado indica que o campo óptico exerce um efeito mais significativo no meio ácido,

Figura 40 – Índice de refração não linear, n_2 , como função da polaridade. Os solventes obedecem a ligações de hidrogênio de acordo com suas estruturas moleculares.



Fonte: Autora, 2024.

influenciando diretamente as propriedades não-lineares do índice de refração. Essa observação ressalta a sensibilidade do sistema ao pH do meio, revelando como as características químicas podem alterar as propriedades ópticas do solvente e, conseqüentemente, do corante laranja de metilo.

Com base nos resultados obtidos nos espectros de absorção do corante laranja de metilo e nos índices de refração não-lineares em diferentes solventes e condições de pH, é evidente que tanto o solvente quanto o pH exercem influências distintas nas propriedades ópticas do corante. Os espectros de absorção revelaram variações significativas na resposta óptica do corante, destacando sua sensibilidade às condições do meio. Em particular, o meio ácido, com a presença de HCl, amplificou o sinal óptico, indicando uma resposta mais intensa do corante à luz nesse ambiente químico.

Além disso, os resultados dos índices de refração não-lineares mostraram que o meio ácido também altera as propriedades não-lineares dos solventes estudados. Em todas as polaridades de solventes analisadas, o meio ácido apresentou um índice de refração não-linear ligeiramente superior em comparação aos outros meios, evidenciando um efeito mais pronunciado do campo óptico nesse ambiente ácido.

Essas observações sublinham a importância do controle preciso do pH e da escolha do solvente para manipular as propriedades ópticas do corante laranja de metilo. Compreender esses efeitos é crucial para aplicar o corante de maneira eficaz em dispositivos e aplicações que

dependem de suas propriedades ópticas.

Em suma, o corante laranja de metila emerge não apenas como uma ferramenta poderosa para estudos espectroscópicos, mas também como um agente promissor com aplicações significativas. Sua capacidade de responder de maneira sensível às variações ambientais, como pH e composição do solvente, abre caminho para inovações em múltiplas disciplinas, prometendo avanços substanciais em tecnologias emergentes e soluções para desafios contemporâneos.



Considerações Finais

Na busca por compreender e explorar as propriedades ópticas não lineares de sistemas orgânicos, esta tese abordou um estudo sobre cristais líquidos dopados com pontos quânticos de carbono e o efeito de solvente em um azocorante. Ao longo deste trabalho, investigamos minuciosamente os mecanismos subjacentes a esses fenômenos, buscando contribuir para o avanço do conhecimento nessa área fascinante da ciência. Aqui, destacaremos os principais resultados obtidos, discutiremos suas implicações e apontaremos direções para futuras pesquisas, visando ampliar ainda mais nossa compreensão e potencial aplicação desses sistemas.

A escolha dos compostos baseou-se na consideração da estabilidade química e no extenso conhecimento disponível sobre eles. Esses critérios foram fundamentais para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos e facilitar a interpretação dos dados experimentais. Ao selecionar compostos com uma base sólida de pesquisa prévia, buscamos construir sobre um conhecimento existente e explorar novas facetas de suas propriedades ópticas não lineares.

Para o estudo dos compostos líquidos cristalinos dopados com pontos quânticos de carbono, selecionamos o composto 8CB (*4' - n - octil - 4 - bifenil - carbonitrila*) devido à sua estabilidade fotoquímica. Essa estabilidade permite a investigação das propriedades fototérmicas e fotoelétricas do 8CB mesmo quando exposto a feixes laser de potência moderada. O ponto quântico de carbono utilizado foi derivado do cloreto de dansila (*5-(dimetilamino)naftaleno-1-sulfonila*), que foi bem caracterizado no trabalho de Ferreira et. al [155]. Inicialmente, sintetizamos o ponto quântico de carbono seguindo a mesma rota de síntese descrita em [155]. Posteriormente, removemos toda a água, pois o composto líquido cristalino é apolar e, portanto, não poderíamos permitir a presença de água na preparação das amostras.

A técnica de microscopia de luz polarizada foi fundamental para analisar a transição de fase das amostras líquido-cristalinas e determinar se os pontos quânticos de carbono (PQCs) afetaram sua textura. Com esses dados, podemos demonstrar que a presença das nanopartículas

realmente influenciou o composto líquido cristalino, modificando não apenas sua transição de fase, mas também sua textura.

Os nossos resultados demonstraram que a adição de pontos quânticos de carbono reduz a temperatura de transição das amostras de 8CB devido à formação de desordem local na ordem de orientação. Em relação às propriedades espectroscópicas, ocorre um deslocamento para o vermelho no espectro de emissão do CD-DsCl disperso no cristal líquido de cianobifenil em comparação com a solução aquosa. No entanto, esse deslocamento para o vermelho foi independente da temperatura da amostra, indicando que a ordem do cristal líquido não afeta as transições eletrônicas associadas aos estados de superfície dos pontos quânticos de carbono. Em relação à resposta óptica não linear, a adição de pontos quânticos de carbono aumentaram a contribuição refrativa não linear relacionada a mudanças térmicamente induzidas nos índices de refração extraordinário e ordinário das amostras de 8CB dopadas. Em particular, a adição de CD-DsCl aumenta o coeficiente de absorção do cristal líquido na faixa do comprimento de onda do laser, aumentando assim a geração de calor na amostra após a fotoexcitação. Conseqüentemente, as mudanças térmicas nos índices de refração tornam-se mais pronunciadas em amostras de 8CB dopadas. Por outro lado, os efeitos dos pontos quânticos de carbono são menos pronunciados quando um campo elétrico externo reorienta o diretor nemático.

Esses resultados mostraram que a adição dos pontos quânticos de carbono pode ser usada para modificar as propriedades ópticas não lineares das matrizes do composto líquido-cristalino, tornando esses materiais híbridos, como possíveis candidatos para o desenvolvimento de dispositivos ópticos com alta eficiência.

No estudo do efeito do solvente nas formas tautoméricas do corante laranja de metilo, foi possível realizar uma análise abrangente das suas propriedades ópticas lineares e não lineares. A investigação dos espectros de absorção revelou o fenômeno bem conhecido de solvatocromismo, onde ocorre um deslocamento das bandas de absorção para comprimentos de onda mais longos (batocromia) ou mais curtos (hipocromia) à medida que a polaridade do solvente aumenta. Especificamente, observou-se um deslocamento para o vermelho das bandas de absorção conforme a polaridade do solvente aumentava, evidenciando um solvatocromismo positivo influenciado pelas interações soluto-solvente que alteram a distribuição eletrônica da molécula.

Além disso, a análise da variação do comprimento de onda em relação à polaridade do solvente demonstrou que solventes menos polares causam um deslocamento das bandas de absorção para comprimentos de onda menores (hipocromia), enquanto solventes mais polares promovem um deslocamento para comprimentos de onda maiores (batocromia). Isso confirma de

maneira inequívoca a influência crucial da polaridade do solvente nas propriedades de absorção do corante laranja de metilo.

No que se refere ao comportamento não linear, foi observado um fenômeno de autofocalização, caracterizado por um índice de refração não linear negativo. Esse comportamento indica que a amostra atua como uma lente, modificando a frente de onda do feixe devido às variações no índice de refração induzidas pela exposição a um laser de alta intensidade, corroborando com o modelo de autofocalização de Sheik-Bahae.

Esses resultados destacam a significativa influência do solvente e do pH nas propriedades ópticas do corante laranja de metilo. O solvatocromismo observado nos espectros de absorção, juntamente com as mudanças espectrais induzidas pelo pH, sublinham a importância desses fatores na caracterização detalhada das propriedades ópticas das moléculas. Adicionalmente, a aplicação da técnica de varredura Z proporcionou conhecimentos valiosos sobre o comportamento não linear das soluções, enriquecendo nosso entendimento sobre suas propriedades ópticas e suas potenciais aplicações em diversas áreas de pesquisa e tecnologia.

Em conjunto, esses estudos oferecem novos aprendizados e abrem perspectivas promissoras para o conhecimento básico desses materiais sendo uma possível fonte de pesquisa para o desenvolvimento de materiais e dispositivos ópticos avançados, aproveitando as propriedades únicas dos cristais líquidos dopados com pontos quânticos de carbono e dos corantes sensíveis ao solvente. Prosseguir com pesquisas futuras nessa direção certamente contribuirá para ampliar nossa compreensão e aplicação desses sistemas inovadores.

REFERÊNCIAS

- [1] Larry R Dalton, Peter Günter, Mojca Jazbinsek, O-Pil Kwon, and Philip A Sullivan. Organic electro-optics and photonics: Molecules, polymers, and crystals. *MRS BULLETIN*, 41, 2016.
- [2] Michael B Smith. *Organic chemistry: an acid-base approach*. CRC press, 2010.
- [3] A. J. Bezerra Jr. *Propriedades Ópticas Não-Lineares de Materiais Orgânicos de Retinal e Compostos Meso-iônicos*. PhD thesis, Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Física, 1.
- [4] David S. Chemla. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. Elsevier Science, Orlando, Florida, 2012.
- [5] V. Degiorgio, C. Flytzanis, and S. I. Física. *Nonlinear Optical Materials: Principles and Applications*. IOS Press, Amsterdam, 1995.
- [6] Paula Y. Bruice. *Organic Chemistry*. Prentice Hall, S.I., 2006.
- [7] Florence Mahuteau-Betzer and Sandrine Piguel. Synthesis and evaluation of photophysical properties of series of π -conjugated oxazole dyes. *Tetrahedron Letters*, 54(24):3188–3193, 2013.
- [8] Bobo Gu, Chujun Zhao, Alexander Baev, Ken-Tye Yong, Shuangchun Wen, and Paras N Prasad. Molecular nonlinear optics: recent advances and applications. *Advances in Optics and Photonics*, 8(2):328–369, 2016.

- [9] J L_ Bredas, C Adant, P Tackx, Andre Persoons, and BM Pierce. Third-order nonlinear optical response in organic materials: theoretical and experimental aspects. *Chemical reviews*, 94(1):243–278, 1994.
- [10] PG de Gennes. The physics of liquid crystals. *Oxford Clarendon Press google schola*, 2:1625–1627, 1993.
- [11] Friedrich Reinitzer. Beiträge zur kenntniss des cholesterins. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 9:421–441, 1888.
- [12] Friedrich Reinitzer. Contributions to the knowledge of cholesterol. *Liquid Crystals*, 5(1):7–18, 1989.
- [13] O. Lehmann. Untitled. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 4:462, 1889.
- [14] D. Vorländer. Untitled. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 105:211, 1923.
- [15] G. Friedel. Les états mésomorphes de la matière. *Annales de physique*, 9(18):273–474, 1922.
- [16] C. W. Oseen. Arkiv för matematik, astronomic och fysik. 19A:1, 1925.
- [17] C. W. Oseen. Trans. faraday soc. 29:883, 1933.
- [18] F. C. Frank. Discuss. faraday soc. 25:19, 1958.
- [19] W. Maier and A. Saupe. Z. naturforsch. a. 13:564, 1958.
- [20] W. Maier and A. Saupe. Z. naturforsch. a. 14:882, 1959.
- [21] W. Maier and A. Saupe. Z. naturforsch a. 15:287, 1960.
- [22] S. Pankratz, P. M. Johnson, R. Holyst, and C. C. Huang. Thinning transitions in free-standing liquid-crystal films as the successive formation of dislocation loops. *Physical Review E*, 60(3):R2456, 1999.
- [23] F. R. Arantes. *Estudo do comportamento magnético de nanopartículas de magnetita e nanofios de níquel diluídos em cristais líquidos liotrópicos*. PhD thesis, São Paulo, 2010.
- [24] F. Brochard and P. G. De Gennes. Theory of magnetic suspensions in liquid crystals. *Journal de Physique*, 31(7):691–708, 1970.

- [25] L. Gattermann and A. Ritschke. Ueber azoxyphenoläther. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 23(1):1738–1750, 1890.
- [26] H. Kawamoto. The history of liquid-crystal displays. *Proceedings of the IEEE*, 90(4):460–500, 2002.
- [27] Aldo JR Zarbin. Química de (nano) materiais. *Química Nova*, 30:1469–1479, 2007.
- [28] Shengnan Lim, Weijin Shen, and Zhi Gao. Carbon quantum dots and their applications. *Chemical Society Reviews*, 44(1):362–381, 2015.
- [29] Raz Jelinek. *Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications*. Springer, 1st edition, 2017.
- [30] Xiangfeng Xu, Rebecca Ray, Yuhuang Gu, Harry J Ploehn, Lula Gearheart, Kenneth Raker, and Walter A Scrivens. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society*, 126(40):12736–12737, 2004.
- [31] Ya-Ping Sun, Bing Zhou, Yan Lin, Weimin Wang, K. A. S. Fernando, Pushkar Pathak, Mohammed J. Meziani, Brian A. Harruff, X. Wang, Haifang Wang, et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. *Journal of the American Chemical Society*, 128(24):7756–7757, 2006.
- [32] Huixia Liu, Tengling Ye, and Changjie Mao. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot. *Angewandte Chemie*, 119(34):6593–6595, 2007.
- [33] Hui Ding, Shu-Hong Yu, Ji-Shi Wei, and Huan-Ming Xiong. Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism. *ACS nano*, 10(1):484–491, 2016.
- [34] Sheila N Baker and Gary A Baker. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(38):6726–6744, 2010.
- [35] Maria Eliza Nagel Hassemer et al. Oxidação fotoquímica-uv/h₂o₂-para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil. 2006.
- [36] Irene Y Kimura, Affonso C Gonçalves Jr, Joni Stolberg, Mauro Laranjeira, and Valfredo T de Fávere. Efeito do ph e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. *Polímeros*, 9:51–57, 1999.

- [37] Cláudia CI Guaratini and Maria Valnice B Zanoni. Corantes têxteis. *Química nova*, 23:71–78, 2000.
- [38] King-Thom Chung. The significance of azo-reduction in the mutagenesis and carcinogenesis of azo dyes. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, 114(3):269–281, 1983.
- [39] C. B. SOLOMONS T. W. G., FRUHLE. Química orgânica,. *LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S*, 2001.
- [40] Leonardo de Boni. *Não linearidades ópticas em azocompostos*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2004.
- [41] Heinrich Zollinger. *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. John Wiley & Sons, 2003.
- [42] Anthony S Travis. Anilines: historical background. *The chemistry of Anilines*, pages 1–73, 2007.
- [43] Peter JT Morris and Anthony S Travis. A history of the international dyestuff industry. *American dyestuff reporter*, 81:59–59, 1992.
- [44] Amit Bafana, Sivanesan Saravana Devi, and Tapan Chakrabarti. Azo dyes: past, present and the future. *Environmental Reviews*, 19(NA):350–371, 2011.
- [45] LAAR Al-Rubaie and R Jameel Mhessn. Synthesis and characterization of azo dye para red and new derivatives. *E-Journal of Chemistry*, 9(1):465–470, 2012.
- [46] Alison Downham and Paul Collins. Colouring our foods in the last and next millennium. *International journal of food science & technology*, 35(1):5–22, 2000.
- [47] CB McArdle. Functional dyes in electro-optic and imaging applications. *Pure and applied chemistry*, 68(7):1389–1394, 1996.
- [48] Naoki Kobayashi, Chikara Egami, and Yoshimasa Kawata. Optical storage media with dye-doped minute spheres on polymer films. *Optical review*, 10:262–266, 2003.
- [49] Vladimir Chigrinov, Hoi Sing Kwok, Hirokazu Takada, Haruyoshi Takatsu, and Hiroshi Hasebe. 45.4: Azo-dye alignment for displays and photonics. In *SID Symposium Digest of Technical Papers*, volume 38, pages 1474–1477. Wiley Online Library, 2007.

- [50] M Sameiro, T Goncalves, and Hernâni LS Maia. A temporary marker for biological applications. *Tetrahedron Letters*, 42(44):7775–7777, 2001.
- [51] Klaus Hunger. *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [52] Lidiane M O da Silva. *Efeitos da adição de fulereno nas propriedades óticas, térmicas e eletrônicas do cristal líquido esmétrico*. PhD thesis, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, Alagoas, 2014.
- [53] Pedro J Souza Júnior. Propriedades óticas não lineares de cristais líquidos dopados com azocorantes nas proximidades da transição nemática-émética de primeira ordem. Master's thesis, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, Alagoas, 2013.
- [54] Iam-Choon Khoo and Shin-Tson Wu. *Optics and nonlinear optics of liquid crystals*, volume 1. world scientific, 1993.
- [55] E. I. Demikhov, S. A. Pikin, and E. S. Pikina. Kink switching in ferroelectric free-standing films with high spontaneous polarization. *Physical Review E*, 52(6):6250, 1995.
- [56] P. Sheng. Boundary-layer phase transition in nematic liquid crystals. *Physical Review A*, 26(3):1610, 1982.
- [57] IC Khoo. Optically induced molecular reorientation and third-order nonlinear optical processes in nematic liquid crystals. *Physical Review A*, 23(4):2077, 1981.
- [58] S. Durbin, S. Arakelian, and Y. Shen. *Physical review letters*. 47:1411, 1981.
- [59] I. C. Khoo, R. Lindquist, R. Michael, R. Mansfield, and P. Lopresti. *Lett.* 69:3853, 1991.
- [60] IC Khoo. Liquid crystal nonlinear optics. *Frontiers of Polymers and Advanced Materials*, pages 117–139, 1994.
- [61] D. N. Christodoulides, I. C. Khoo, G. J. Salamo, G. I. Stegeman, and E. W. Stryland. Nonlinear refraction and absorption: mechanisms and magnitudes. *Advances in Optics and Photonics*, 2:60–200, 2010.
- [62] Iam Choon Khoo. Nonlinear optics of liquid crystalline materials. *Physics Reports*, 471(5-6):221–267, 2009.

- [63] Ahmet Gurses, Metin Açıkyıldız, Kübra Güneş, and M. Gürses. *Dyes and Pigments: Their Structure and Properties*, pages 13–29. 05 2016.
- [64] Erick Piovesan. *Propriedades ópticas não lineares de compostos orgânicos e organometálicos*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2009.
- [65] Pascale Brochard, Valérie Grolier-Mazza, and Régis Cabanel. Thermal nonlinear refraction in dye solutions: a study of the transient regime. *JOSA B*, 14(2):405–414, 1997.
- [66] Sagar B. Yadav, Sumeet S. Sonvane, and Nagaiyan Sekar. Novel blue-green emitting nlophoric triphenylamine-imidazole based donor- π -acceptor compound: Solvatochromism, DFT, TD-DFT and non-linear optical studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 224:117421, 2020.
- [67] I. Jánossy, A. D. Lloyd, and B. S. Wherret. Anomalous optical fredericksz transition in an absorbing liquid crystal. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 179(1), 1990.
- [68] I. Jánossy and L. Csillag. Temperature dependence of the optical fréedericksz transition in dyed nematic liquid crystals. *Physical Review A*, 44(12):8410–8413, 1991.
- [69] I. Jánossy. Molecular interpretation of the absorption-induced optical reorientation of nematic liquid crystals. *Physical Review E*, 49(4):2957–2963, 1994.
- [70] I. Jánossy. Optical reorientation in dye-doped liquid crystals. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, 8(3):361, 1999.
- [71] Jun Zhang and Shu-Hong Yu. Carbon dots: large-scale synthesis, sensing and bioimaging. *Materials Today*, 19(7):382–393, 2016.
- [72] Xiaojun Zhou, Ron Booker, Rui Li, Xingbo Zhou, Tsun-Kong Sham, Xiaojun Sun, and Zheng-Xun Ding. An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (mwcnts). *Journal of the American Chemical Society*, 129(4):744–745, 2007.
- [73] Y. Wang and A. Hu. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(34):6921–6939, 2014.
- [74] Alice Sciortino, Andrea Cannizzo, and Fabrizio Messina. Carbon nanodots: a review—from the current understanding of the fundamental photophysics to the full control of the optical response. *C*, 4(4):67, 2018.

- [75] Massimo Bottini, Chandra Balasubramanian, Michael I Dawson, Enrico Bergamaschi, Stefano Bellucci, and Tomas Mustelin. Isolation and characterization of fluorescent nanoparticles from pristine and oxidized electric arc-produced single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(2):831–836, 2006.
- [76] B. F. Reis, M. F. Giné, E. A. Zagatto, J. L. F. Lima, and R. A. Lapa. Multicommutation in flow analysis. part 1. binary sampling: concepts, instrumentation and spectrophotometric determination of iron in plant digests. *Analytica Chimica Acta*, 293(1-2):129–138, 1994.
- [77] Wei Tang, Bo Wang, Jiajia Li, Yan Li, Yiting Zhang, Hongyang Quan, and Zhen Huang. Facile pyrolysis synthesis of ionic liquid capped carbon dots and subsequent application as the water-based lubricant additives. *Journal of Materials Science*, 54:1171–1183, 2019.
- [78] Y. Dong, R. Wang, G. Li, C. Chen, Y. Chi, and G. Chen. Polyamine-functionalized carbon quantum dots as fluorescent probes for selective and sensitive detection of copper ions. *Analytical chemistry*, 84(14):6220–6224, 2012.
- [79] H. Huang, Y. Xu, C. J. Tang, J. R. Chen, A. J. Wang, and J. J. Feng. Facile and green synthesis of photoluminescent carbon nanoparticles for cellular imaging. *New Journal of Chemistry*, 38(2):784–789, 2014.
- [80] S. Huang, W. Li, P. Han, X. Zhou, J. Cheng, H. Wen, and W. Xue. Carbon quantum dots: synthesis, properties, and sensing applications as a potential clinical analytical method. *Analytical Methods*, 11(17):2240–2258, 2019.
- [81] P. Shen and Y. Xia. Synthesis-modification integration: one-step fabrication of boronic acid functionalized carbon dots for fluorescent blood sugar sensing. *Analytical Chemistry*, 86(11):5323–5329, 2014.
- [82] X. Zhang, Y. Zhang, Y. Wang, S. Kalytchuk, S. V. Kershaw, Y. Wang, and A. L. Rogach. Color-switchable electroluminescence of carbon dot light-emitting diodes. *ACS nano*, 7(12):11234–11241, 2013.
- [83] Xiao Wang, Yongqiang Feng, Peipei Dong, and Jianfeng Huang. A mini review on carbon quantum dots: preparation, properties, and electrocatalytic application. *Frontiers in chemistry*, 7:671, 2019.
- [84] L. Cui, X. Ren, M. Sun, H. Liu, and L. Xia. Carbon dots: Synthesis, properties and applications. *Nanomaterials*, 11(12):3419, 2021.

- [85] P. G. Kuzmin, G. A. Shafeev, V. V. Bukin, S. V. Garnov, C. Farcau, R. Carles, and G. Viau. Silicon nanoparticles produced by femtosecond laser ablation in ethanol: size control, structural characterization, and optical properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(36):15266–15273, 2010.
- [86] C. Liu, Z. Zhao, R. Zhang, L. Yang, Z. Wang, J. Yang, and Z. Zhang. Strong infrared laser ablation produces white-light-emitting materials via the formation of silicon and carbon dots in silica nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(15):8266–8272, 2015.
- [87] J. Xiao, P. Liu, C. X. Wang, and G. W. Yang. External field-assisted laser ablation in liquid: An efficient strategy for nanocrystal synthesis and nanostructure assembly. *Progress in Materials Science*, 87:140–220, 2017.
- [88] C. Donate-Buendia, R. Torres-Mendieta, A. Pyatenko, E. Falomir, M. Fernandez-Alonso, and G. Minguez-Vega. Fabrication by laser irradiation in a continuous flow jet of carbon quantum dots for fluorescence imaging. *ACS Omega*, 3(3):2735–2742, 2018.
- [89] Y. P. Sun, B. Zhou, Y. Lin, and W. Wang. Ka s fernando, p. pathak, m. j meziani, b. a harruff, x. wang, h. wang, pg luo, h. yang, me kose, b. chen, lm veca, and sy xie. *Journal of the American Chemical Society*, 128:7756, 2006.
- [90] Neha Arora and NN Sharma. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond and related materials*, 50:135–150, 2014.
- [91] C. E. Baddour and C. Briens. Carbon nanotube synthesis: a review. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 3(1), 2005.
- [92] R. Bandi, B. R. Gangapuram, R. Dadigala, R. Eslavath, S. S. Singh, and V. Guttena. Facile and green synthesis of fluorescent carbon dots from onion waste and their potential applications as sensor and multicolour imaging agents. *RSC Advances*, 6(34):28633–28639, 2016.
- [93] A. Sachdev and P. Gopinath. Green synthesis of multifunctional carbon dots from coriander leaves and their potential application as antioxidants, sensors and bioimaging agents. *Analyst*, 140(12):4260–4269, 2015.

- [94] L Adinarayana, A Chunduri, A Kurdekar, S Patnaik, S Aditha, C Prathibha, and V Kamiseti. Single step synthesis of carbon quantum dots from coconut shell: evaluation for antioxidant efficacy and hemotoxicity. *J. Mater. Sci. Appl*, 3(6):83–93, 2017.
- [95] T. V. de Medeiros, J. Manioudakis, F. Noun, J. R. Macairan, F. Victoria, and R. Naccache. Microwave-assisted synthesis of carbon dots and their applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(24):7175–7195, 2019.
- [96] Nutan S. Satpute and S. J. Dhoble. Role of rare-earth ions for energy-saving led lighting devices. *Energy Materials*, pages 407–444, 2021.
- [97] P. Zhao, X. Li, G. Baryshnikov, B. Wu, H. Ågren, J. Zhang, and L. Zhu. One-step solvothermal synthesis of high-emissive amphiphilic carbon dots via rigidity derivation. *Chemical Science*, 9(5):1323–1329, 2018.
- [98] A. P. Demchenko. Excitons in carbonic nanostructures. *C*, 5(4):71, 2019.
- [99] K. Hola, M. Sudolská, S. Kalytchuk, D. Nachtigallová, A. L. Rogach, M. Otyepka, and R. Zboril. Graphitic nitrogen triggers red fluorescence in carbon dots. *ACS nano*, 11(12):12402–12410, 2017.
- [100] C. J. Reckmeier, J. Schneider, A. S. Susa, and A. L. Rogach. Luminescent colloidal carbon dots: optical properties and effects of doping. *Optics Express*, 24(2):A312–A340, 2016.
- [101] S. Zhu, Q. Meng, L. Wang, J. Zhang, Y. Song, H. Jin, and B. Yang. Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(14):3953–3957, 2013.
- [102] K. Jiang, S. Sun, L. Zhang, Y. Lu, A. Wu, C. Cai, and H. Lin. Red, green, and blue luminescence by carbon dots: full-color emission tuning and multicolor cellular imaging. *Angewandte Chemie*, 127(18):5450–5453, 2015.
- [103] S. K. Bhunia, A. Saha, A. R. Maity, S. C. Ray, and N. R. Jana. Carbon nanoparticle-based fluorescent bioimaging probes. *Scientific reports*, 3(1):1473, 2013.
- [104] S. Y. Lim, W. Shen, and Z. Gao. Carbon quantum dots and their applications. *Chemical Society Reviews*, 44(1):362–381, 2014.

- [105] W. C. Chan, D. J. Maxwell, X. Gao, R. E. Bailey, M. Han, and S. Nie. Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging. *Current Opinion in Biotechnology*, 13(1):40–46, 2002.
- [106] M. L. Liu, B. B. Chen, C. M. Li, and C. Z. Huang. Carbon dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications. *Green chemistry*, 21(3):449–471, 2019.
- [107] M. Tuerhong, X. U. Yang, and Y. I. N. Xue-Bo. Review on carbon dots and their applications. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 45(1):139–150, 2017.
- [108] F. O. Silva, L. C. D. S. Viol, D. L. Ferreira, J. L. A. Alves, and M. A. Schiavon. The state of the art in the synthesis of colloidal semiconductor nanocrystals. *Química Nova*, 33:1933–1939, 2010.
- [109] Huanrong Li, Xiaoxiao He, Zhenhui Kang, Hongwei Huang, Yi Liu, Jiasheng Liu, and Shuit-Tong Lee. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(26):4430–4434, 2010.
- [110] Fanyong Yan, Zhonghui Sun, Hao Zhang, Xiaodong Sun, Yingxia Jiang, and Zhangjun Bai. The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: A review. *Microchimica Acta*, 186:1–37, 2019.
- [111] H. Liu, J. Ding, K. Zhang, and L. Ding. Construction of biomass carbon dots based fluorescence sensors and their applications in chemical and biological analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 118:315–337, 2019.
- [112] F. Yan, Z. Sun, H. Zhang, X. Sun, Y. Jiang, and Z. Bai. The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: A review. *Microchimica Acta*, 186:1–37, 2019.
- [113] X. Chen and A. Selloni. Introduction: titanium dioxide (tio₂) nanomaterials. *Chemical reviews*, 114(19):9281–9282, 2014.
- [114] J. Peng, W. Gao, B. K. Gupta, Z. Liu, R. Romero-Aburto, L. Ge, and P. M. Ajayan. Graphene quantum dots derived from carbon fibers. *Nano letters*, 12(2):844–849, 2012.

- [115] Rui Liu, Di Wu, Xinliang Feng, and Klaus Mullen. Bottom-up fabrication of photoluminescent graphene quantum dots with uniform morphology. *Journal of the American Chemical Society*, 133(39):15221–15223, 2011.
- [116] C. E. Machado, K. O. Vieira, J. L. Ferrari, and M. A. Schiavon. Carbon quantum dots: chemical synthesis, properties and applications. *Revista Virtual de Química*, 7(4):1306–1346, 2015.
- [117] H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, and J. Ye. Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges. *Advanced materials*, 24(2):229–251, 2012.
- [118] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, and J. R. Vyvyan. *Introdução à espectroscopia*. Cengage Learning, 2010.
- [119] R. L. Ferreira. *Propriedades ópticas de sistemas orgânicos com características multifuncionais*. PhD thesis, Universidade Federal de Alagoas (Ufal), 2023.
- [120] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland. Optics letters. 14:955–957, 1989.
- [121] M. J. MORAN, C.-Y. SHE, and R. L. CARMAN. Interferometric measurements of the nonlinear refractive-index coefficient relativeto cs, in laser-system-related materials. *IEEE J. Quant. Elect.*, 11(6):259, 1975.
- [122] S. R. FRIBERG and P. W. SMITH. Nonlinear optical glasses for ultrafast optical switches. *IEEE J. Quant. Elect.*, 23(12):2089–2094, 1987.
- [123] R. ADAIR, L. L. CHASE, and S. A. PAYNE. Nonlinear refractive-index measurements of glasses using three-wave frequency mixing. *J. Opt. Soc. Am. B*, 4(6):875, 1987.
- [124] R. Leite, S. Porto, and T. Damen. Applied physics letters. 10:100–101, 1967.
- [125] Mansoor Sheik-Bahae, Ali A Said, T-H Wei, David J Hagan, and Eric W Van Stryland. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE journal of quantum electronics*, 26(4):760–769, 1990.
- [126] M. SHEIK-BAHAE and et al. Measurement of nondegenerate nonlinearities using a twocolor z scan. *Optics Lett.*, 17(4):258, 1992.
- [127] W. ZHAO and P. PALFFY-MUHORAY. Z-scan technique using top-hat beams. *App. Phys. Lett.*, 63:1613, 1993.

- [128] L. C. OLIVEIRA and S. C. ZILIO. Single-beam time-resolved z -scan measurements of slow absorbers. *App. Phys. Lett.*, 65:2121, 1994.
- [129] S. Alves, A. Bourdon, and A. M. F. Neto. Journal of the optical society of america. b. 20(4):713, 2003.
- [130] J. P. GORDON and et al. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. *J. Appl. Phys.*, 36(1):3, 1965.
- [131] L. Freitas, C. Jacinto, A. Rodenas, D. Jaque, and T. Catunda. Journal of luminescence. 128(5):1013—1015, 2008.
- [132] W. Hu, A. K. Srivastava, X.-W. Lin, X. Liang, and Z.-J. Wu. Lett 100. page 111116, 2012.
- [133] S. J. SHELDON, L. V. KNIGHT, and J. M. THORNE. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. *App. Opt.*, 21(9):1663, 1982.
- [134] C. A. CARTER and J. M. HARRIS. Comparison of models describing the thermal lens effect. *App. Opt.*, 23(3):476, 1984.
- [135] I Janossy and T Kosa. Influence of anthraquinone dyes on optical reorientation of nematic liquid crystals. *Optics letters*, 17(17):1183–1185, 1992.
- [136] PB De Melo, AM Nunes, L Omena, SMS Do Nascimento, MGA Da Silva, MR Meneghetti, and IN De Oliveira. Thermo-optical properties and nonlinear optical response of smectic liquid crystals containing gold nanoparticles. *Physical Review E*, 92(4):042504, 2015.
- [137] RS Silva, PB De Melo, L Omena, AM Nunes, MGA da Silva, MR Meneghetti, and IN De Oliveira. Temperature dependence of the nonlinear optical response of smectic liquid crystals containing gold nanorods. *Physical Review E*, 96(6):062703, 2017.
- [138] F Shafipour, S Salmani, A Maleki, and MH Majles Ara. Nonlinear optical properties of nematic liquid crystal matrix doped with graphene nanosheets. *Phase Transitions*, 94(11):871–884, 2021.
- [139] F Ostovari and Z Dehghani. Influence of aminated graphene nanosheets on electro-optical performance and nonlinear optical properties of nematic liquid crystal. *Journal of Molecular Liquids*, 375:121337, 2023.

- [140] KP Praseetha, K Chandrasekharan, and Soney Varghese. Optical behaviour of nematic liquid crystal doped with carbon dot in the nonlinear optical regime. *Optics & Laser Technology*, 130:106367, 2020.
- [141] MH Majles Ara and Z Dehghani. Improvement of the third order nonlinear optical properties of nematic liquid crystal under the influence of different compositional percentage of doped swent and the external electric field. *Journal of Molecular Liquids*, 275:281–289, 2019.
- [142] Xuwei Wen, Tianhao Liu, Jiayao Fan, Kai Gong, and Jing Song. Electrically controlled liquid crystal nonlinear optical devices prepared by multi-layer composite structures. *Journal of Molecular Liquids*, 382:121889, 2023.
- [143] Martin Urbanski, Javad Mirzaei, Anshul Sharma, Daniel Hofmann, Heinz-S Kitzerow, and Torsten Hegmann. Chemically and thermally stable, emissive carbon dots as viable alternatives to semiconductor quantum dots for emissive nematic liquid crystal–nanoparticle mixtures with lower threshold voltage. *Liquid Crystals*, 43(2):183–194, 2016.
- [144] RK Khan, S Turlapati, NVS Rao, and S Ghosh. Sign-inversion of elastic anisotropy in a bent-core nematic liquid crystal doped with carbon nanodots. *Journal of Molecular Liquids*, 225:328–332, 2017.
- [145] Nima Dalir, Soheila Javadian, Jamal Kakemam, and S Morteza Sadrpoor. Enhance the electrical conductivity and charge storage of nematic phase by doping 0d photoluminescent graphene was prepared with small organic molecule as a new array quantum dot liquid crystal displays. *Journal of Molecular Liquids*, 276:290–295, 2019.
- [146] Ayushi Rastogi, Gurumurthy Hegde, Tarsh Manohar, and Rajiv Manohar. Effect of oil palm leaf-based carbon quantum dot on nematic liquid crystal and its electro-optical effects. *Liquid Crystals*, 48(6):812–831, 2021.
- [147] Govind Pathak, Gurumurthy Hegde, and Veena Prasad. Investigation of electro-optical and dielectric properties of nematic liquid crystal dispersed with biowaste based porous carbon nanoparticles: increased birefringence for display applications. *Journal of Molecular Liquids*, 314:113643, 2020.
- [148] Hasan Eskalen. Influence of carbon quantum dots on electro–optical performance of nematic liquid crystal. *Applied Physics A*, 126(9):708, 2020.

- [149] Fanindra Pati Pandey, Ayushi Rastogi, and Shri Singh. Optical properties and zeta potential of carbon quantum dots (cqds) dispersed nematic liquid crystal 4-heptyl-4-biphenylcarbonitrile (7cb). *Optical Materials*, 105:109849, 2020.
- [150] A. Rastogi, F. P. Pandey, G. Hegde, and R. Manohar. Time-resolved fluorescence and UV absorbance study on *Elaeis guineensis*/oil palm leaf based carbon nanoparticles doped in nematic liquid crystals. *J. Mol. Liq.*, 304:112773, 2020.
- [151] RV dos Santos, PB de Melo, AM Nunes, MR Meneghetti, ML Lyra, and IN de Oliveira. Electro-optical switching in twisted nematic samples doped with gold nanorods. *Journal of Molecular Liquids*, 295:111704, 2019.
- [152] Ajay Kumar and Gautam Singh. Recent advances and future perspectives of photoluminescent liquid crystals and their nanocomposites for emissive displays and other tunable photonic devices. *Journal of Molecular Liquids*, page 122607, 2023.
- [153] Ernesto R Souza and Fernando A Sigoli. Fundamental principles and models of inter and intramolecular energy transfer. *Química Nova*, 35:1841–1847, 2012.
- [154] P Priscilla, Deepanshu Varshney, Jai Prakash, Sandeep Kumar, Ashwani Singh, Praveen Malik, Arvind K Gathania, Riccardo Castagna, Daniele Eugenio Lucchetta, Gautam Singh, et al. Eco-friendly carbon dots induced thermally stable vertical alignment in planar anchored nematic liquid crystal. *Journal of Molecular Liquids*, 385:122318, 2023.
- [155] L. B. O. Davi, M. S. Silva, R. L. Ferreira, W. Muniz, Jr., A. S. Ribeiro, D. J. P. Lima, I. N. de Oliveira, and C. D. A. E. S. Barbosa. Multifunctional carbon dots derived from dansyl chloride for ratiometric thermal sensor and reactive oxygen generation. *Dyes Pigm.*, 194:109549, 2021.
- [156] PS Terceiro, RGS de Oliveira, RT Alves, LBO Davi, CDAES Barbosa, Maria SS Pereira, and IN de Oliveira. Thermal and electric field effects on the nonlinear optical response of a cyanobiphenyl liquid crystal doped with carbon dots. *Journal of Molecular Liquids*, 395:123870, 2024.
- [157] Zhu Lian Wu, Ze Xi Liu, and Yun Huan Yuan. Carbon dots: materials, synthesis, properties and approaches to long-wavelength and multicolor emission. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(21):3794–3809, 2017.

- [158] Kaline Coutinho, Sylvio Canuto, and MC Zerner. A monte carlo-quantum mechanics study of the solvatochromic shifts of the lowest transition of benzene. *The Journal of Chemical Physics*, 112(22):9874–9880, 2000.
- [159] Katleen Denolf, Bert Van Roie, Christ Glorieux, and Jan Thoen. Effect of nonmesogenic impurities on the order of the nematic to smectic-a phase transition in liquid crystals. *Physical review letters*, 97(10):107801, 2006.
- [160] Lidiane Omena, Pedro B de Melo, Maria SS Pereira, and Italo N de Oliveira. 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*, 89(5):052511, 2014.
- [161] Funda Guven, Ozgun Girgin, Mehmet Can Cetinkaya, Haluk Ozbek, and Sevtap Yildiz. High-resolution dielectric anisotropy investigation of carbon nanotube–smectic-a liquid crystal dispersions: An upper limit of the latent heat and the pretransitional anomaly at the nematic–smectic-a transition. *Physical Review E*, 107(2):024702, 2023.
- [162] Jun Li, Sebastian Gauza, and Shin-Tson Wu. Temperature effect on liquid crystal refractive indices. *Journal of applied physics*, 96(1):19–24, 2004.
- [163] T Bellini, M Buscaglia, C Chiccoli, F Mantegazza, P Pasini, and C Zannoni. Nematics with quenched disorder: what is left when long range order is disrupted? *Physical Review Letters*, 85(5):1008, 2000.
- [164] Katleen Denolf, George Cordoyiannis, Christ Glorieux, and Jan Thoen. Effect of non-mesogenic impurities on the liquid crystalline phase transitions of octylcyanobiphenyl. *Physical Review E*, 76(5):051702, 2007.
- [165] MC Cetinkaya, Sertab Yildiz, H Özbek, Patricia Losada-Pérez, Jan Leys, and Jan Thoen. High-resolution birefringence investigation of octylcyanobiphenyl (8cb): An upper bound on the discontinuity at the smectic-a to nematic phase transition. *Physical Review E*, 88(4):042502, 2013.
- [166] Jan Thoen and G Menu. Temperature dependence of the static relative permittivity of octylcyanobiphenyl (8cb). *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 97(1):163–176, 1983.
- [167] F Simoni and O Francescangeli. Effects of light on molecular orientation of liquid crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(41):R439, 1999.

- [168] HJ Deuling. Solid state phys. suppl. 14,“. *Liquid Crystals, Academic Press, New York*, 1978.
- [169] EJ Oliveira, PB de Melo, RR da Silva, FM Zanetti, and IN de Oliveira. Electrically-controlled faraday rotation and wavelength mismatch phenomena in a magnetophotonic structure containing nematic layers. *Journal of Applied Physics*, 124(11), 2018.
- [170] David Dunmur, Atsuo Fukuda, and Geoffrey Luckhurst. Physical properties of liquid crystals: nematics. (*No Title*), 2001.
- [171] Kohki Takatoh, Masanori Sakamoto, Ray Hasegawa, Mitsushiro Kodan, Nobuyuki Itoh, and Masaki Hasegawa. *Alignment technology and applications of liquid crystal devices*. CRC Press, 2005.
- [172] Vinícius Manzoni, Lucas Modesto-Costa, Jordan Del Nero, Tarciso Andrade-Filho, and Rodrigo Gester. Strong enhancement of NLO response of methyl orange dyes through solvent effects: A sequential monte carlo/DFT investigation. *Optical Materials*, 94:152–159, 2019.
- [173] Vinícius Manzoni, Rogerio Gester, Antonio R. da Cunha, Tarciso Andrade-Filho, and Rodrigo Gester. Solvent effects on stokes shifts, and nlo response of thieno[3,4-b]pyrazine: A comprehensive QM/MM investigation. *Journal of Molecular Liquids*, 335:115996, 2021.
- [174] A. Thamarai, R. Vadamar, M. Raja, S. Muthu, B. Narayana, P. Ramesh, R. Raj Muhamed, S. Sevvanthi, and S. Aayisha. Molecular structure interpretation, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman), electronic solvation (UV-Vis, HOMO-LUMO and NLO) properties and biological evaluation of (2E)-3-(biphenyl-4-yl)-1-(4-bromophenyl)prop-2-en-1-one: Experimental and computational modeling approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 226:117609, 2020.
- [175] W. M. Pazin, A. K. A. Almeida, V. Manzoni, J. M. M. Dias, A. C. F. de Abreu, M. Navarro, A. S. Ito, A. S. Ribeiro, and I. N. de Oliveira. Thermal and solvatochromic effects on the emission properties of a thienyl-based dansyl derivative. *RSC Adv.*, 10:28484–28491, 2020.
- [176] Nupur Pandey, Neeraj Tewari, Sanjay Pant, and Mohan Singh Mehata. Solvatochromism and estimation of ground and excited state dipole moments of 6-aminoquinoline.

- Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 267:120498, 2022.
- [177] Evanildo G. Lacerda, Sylvio Canuto, and Kaline Coutinho. Chapter five - new insights on nonlinear solvatochromism in binary mixture of solvents. In Jens Oddershede and Erkki J. Brändas, editors, *Jack Sabin, Scientist and Friend*, volume 85 of *Advances in Quantum Chemistry*, pages 57–79. Academic Press, 2022.
- [178] Vinicius Manzoni, Kaline Coutinho, and Sylvio Canuto. An insightful approach for understanding solvatochromic reversal. *Chemical Physics Letters*, 655-656:30–34, 2016.
- [179] Raúl Mera-Adasme, Daniela Moraga, Rodrigo Medina, and Moisés Domínguez. Mapping the solute–solvent interactions for the interpretation of the three types of solvatochromism exhibited by phenolate-based dyes. *Journal of Molecular Liquids*, 359:119302, 2022.
- [180] Alberto Marini, Aurora Muñoz-Losa, Alessandro Biancardi, and Benedetta Mennucci. What is solvatochromism? *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(51):17128–17135, 2010.
- [181] Vinícius Manzoni, Marcelo L. Lyra, Rodrigo M. Gester, Kaline Coutinho, and Sylvio Canuto. Study of the optical and magnetic properties of pyrimidine in water combining PCM and QM/MM methodologies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:14023–14033, 2010.
- [182] Vinícius Manzoni, Marcelo L. Lyra, Kaline Coutinho, and Sylvio Canuto. Comparison of polarizable continuum model and quantum mechanics/molecular mechanics solute electronic polarization: Study of the optical and magnetic properties of diazines in water. *The Journal of Chemical Physics*, 135(14):144103, 2011.
- [183] Yunfan Yang, Yunpeng Chen, Yu Zhao, Wei Shi, Fengcai Ma, and Yongqing Li. Under different solvents excited-state intramolecular proton transfer mechanism and solvatochromic effect of 2-(2-hydroxyphenyl) benzothiazole molecule. *Journal of Luminescence*, 206:326–334, 2019.
- [184] Yasuhiro Shigemitsu, Toshiki Mutai, Hirohiko Houjou, and Koji Araki. Excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) emission of hydroxyphenylimidazopyridine: Computational study on enhanced and polymorph-dependent luminescence in the solid state. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(49):12041–12048, 2012.

- [185] Kaibo Hu, Guangchang Lian, Meng Zhou, Ying Liu, Chichong Lu, and Guofan Jin. Blue emission of tetrafluorobenzocarbazole under the interactions of nitrogen–oxygen saturated hydrogen bonds with aggregated proton acid. *Journal of Fluorescence*, 33(3):895–910, 2023.
- [186] Daniel F. S. Machado, Thiago O. Lopes, Igo T. Lima, Demétrio A. da Silva Filho, and Heibbe C. B. de Oliveira. Strong solvent effects on the nonlinear optical properties of Z and E isomers from azo-enaminone derivatives. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(31):17660–17669, 2016.
- [187] Antonio Raiol, Antonio R. da Cunha, Vinícius Manzoni, Tarciso Andrade-Filho, and Rodrigo Gester. Solvent enhancement and isomeric effects on the NLO properties of a photoinduced cis-trans azomethine chromophore: A sequential MC/QM study. *Journal of Molecular Liquids*, 340:116887, 2021.
- [188] Hyung-Ha Park, Puttavva Meti, and Young-Dae Gong. Effect of conjugation on the optoelectronic properties of pyrazine-based push-pull chromophores: Aggregation-induced emission, solvatochromism, and acidochromism. *Dyes and Pigments*, 190:109320, 2021.
- [189] Sergey Semin, Xinyue Li, Yulong Duan, and Theo Rasing. Nonlinear optical properties and applications of fluorenone molecular materials. *Advanced Optical Materials*, 9(23):2100327, 2021.
- [190] Jia Hao Xie, Zi Yi Xu, Cui Cui Deng, Nian Bing Li, and Hong Qun Luo. Rational design of push-pull fluorescent probe with extraordinary polarity sensitivity for vocs chromic sensing and trace water detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 393:134089, 2023.
- [191] De-Qing Zhang, Xiao-Wei Zhan, Zhao-Hui Wang, Jian Pei, Guan-Xin Zhang, Dao-Ben Zhu, Seth R Marder, and Tien Yau Luh. Organic π -conjugated molecules for organic semiconductors and photovoltaic materials. *Organic Chemistry—Breakthroughs and Perspectives*, pages 759–780, 2012.
- [192] Khalid M Tawarah and Hakam M Abu-Shamleh. A spectrophotometric study of the tautomeric and acid-base equilibria of methyl orange and methyl yellow in aqueous acidic solutions. *Dyes and Pigments*, 16(3):241–251, 1991.

- [193] Khalid M Tawarah. A thermodynamic study of the inclusion processes of α - and β -cyclodextrins with the acid forms of methyl orange and methyl yellow. *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry*, 14:195–204, 1992.
- [194] J Del Nero, RE De Araujo, ASL Gomes, and CP De Melo. Theoretical and experimental investigation of the second hyperpolarizabilities of methyl orange. *The Journal of chemical physics*, 122(10), 2005.
- [195] C. Reichardt. Solvatochromism, thermochromism, piezochromism, halochromism, and chiro-solvatochromism of pyridinium n-phenoxide betaine dyes. *Chem. Soc. Rev.*, 21:147–153, 1992.
- [196] Charlotte Bouquiaux, Claire Tonnelé, Frédéric Castet, and Benoît Champagne. Second-order nonlinear optical properties of an amphiphilic dye embedded in a lipid bilayer. a combined molecular dynamics–quantum chemistry study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124(11):2101–2109, 2020.
- [197] Idney Brandão, Tertius L. Fonseca, Leandro R. Franco, Herbert C. Georg, and Marcos A. Castro. Applicability of DFT functionals for evaluating the first hyperpolarizability of phenol blue in solution. *The Journal of Chemical Physics*, 154(9):094501, 03 2021.
- [198] Mihaela Homocianu and Anton Airinei. Solvent effects on non-linear optical properties (NLO) and intramolecular charge transfer (ICT) characteristics of disperse red 19 dye. *Optik*, 202:163606, 2020.
- [199] Saleh K. Alsaee, Elham Mzwd, Mohamad Aizat Abu Bakar, S.A.M. Samsuri, Naser M. Ahmed, Mundzir Abdullah, Ibrahim Abdul Razak, and Suhana Arshad. Comprehensive study of solvent effects on optical characteristics for novel pyrene-based chalcone compound: (E)-1-(benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)-3-(pyren-1-yl)prop-2-en-1-one. *Optik*, 272:170384, 2023.
- [200] Maria José Ramos Guedelha Rodrigues Pires. *Propriedades de corantes azo em soluções aquosas: influência da temperatura e do meio iônico*. PhD thesis, Universidade da Beira Interior (Portugal), 2013.
- [201] John Oakes and Peter Gratton. Kinetic investigations of the oxidation of methyl orange and substituted arylazonaphthol dyes by peracids in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (12):2563–2568, 1998.

- [202] Jean-François Boily and Terry M Seward. On the dissociation of methyl orange: Spectrophotometric investigation in aqueous solutions from 10 to 90 c and theoretical evidence for intramolecular dihydrogen bonding. *Journal of solution chemistry*, 34:1387–1406, 2005.
- [203] EUGENE SAWICKI. Physical properties of the aminoazobenzene dyes. iv. the position of proton addition¹. *The Journal of Organic Chemistry*, 22(4):365–367, 1957.
- [204] Masayuki Azuki, Kenji Morihashi, Toshito Watanabe, Ohgi Takahashi, and Osamu Kikuchi. Ab initio gb study of the acid-catalyzed cis–trans isomerization of methyl yellow and methyl orange in aqueous solution. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 542(1-3):255–262, 2001.
- [205] Christian Reichardt. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chemical Reviews*, 94(8):2319–2358, 1994.
- [206] Domingas Cardoso da Silva. *Investigação das interações soluto-solvente e solvente-solvente na solvatação preferencial da merocianina de Brooker em misturas binárias de solventes*. PhD thesis, Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e . . . , 2002.
- [207] Luís Spencer Lima. Solvente. *Revista de Ciência Elementar*, 2(1), 2014.
- [208] S. Singh. *Liquid crystals: fundamentals*. World Scientific, 2002.
- [209] Maria Socorro Seixas Pereira et al. Transições de fase e efeitos da adição de nanopartículas em sistemas líquido-cristalinos. 2011.
- [210] Antônio M Figueiredo Neto and Silvio RA Salinas. *The physics of lyotropic liquid crystals: phase transitions and structural properties*, volume 62. OUP Oxford, 2005.
- [211] Valery P Shibaev and Alexey Yu Bobrovsky. Liquid crystalline polymers: development trends and photocontrollable materials. *Russian Chemical Reviews*, 86(11):1024, 2017.
- [212] Anthony A Collyer. *Liquid crystal polymers: from structures to applications*, volume 1. Springer Science & Business Media, 2012.
- [213] Athene Margaret Donald, Alan H Windle, and Simon Hanna. *Liquid crystalline polymers*. Cambridge University Press, 2006.

- [214] Leszek R Jaroszewicz and Nouredine Bennis. *Liquid Crystal Optical Device*. MDPI-Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020.
- [215] Peter J Collings. *Liquid crystals: nature's delicate phase of matter*. Princeton University Press, 2002.
- [216] Mary O'Neill and Stephen M Kelly. Liquid crystals for charge transport, luminescence, and photonics. *Advanced Materials*, 15(14):1135–1146, 2003.
- [217] Cyril Domb. *Phase transitions and critical phenomena*. Elsevier, 2000.
- [218] CW Garland, G Nounesis, MJ Young, and RJ Birgeneau. Critical behavior at nematic–smectic-a 1 phase transitions. ii. preasymptotic three-dimensional xy analysis of x-ray and c p data. *Physical Review E*, 47(3):1918, 1993.
- [219] G Nounesis, KI Blum, MJ Young, CW Garland, and RJ Birgeneau. Critical behavior at nematic–smectic-a 1 phase transitions. i. high-resolution x-ray-scattering and calorimetric study of the liquid-crystal octyloxyphenylnitrobenzoyloxy benzoate. *Physical Review E*, 47(3):1910, 1993.
- [220] NV Tsvetkov. Vsevolod konstantinovich fredericksz-the founder of the russian school of physics of liquid crystals. , 18(2):5–30, 2018.
- [221] BI Halperin, TC Lubensky, and Shang-keng Ma. First-order phase transitions in superconductors and smectic-a liquid crystals. *Physical Review Letters*, 32(6):292, 1974.
- [222] GA Oweimreen. On the nature of the smectic a-to-nematic phase transition of 8cb. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(35):8417–8419, 2001.
- [223] LD Landau and EM Lifshitz. Chapter i—the fundamental principles of statistical physics. *Course of Theoretical Physics*, 1980:1–33, 1980.
- [224] PGa De Gennes. Short range order effects in the isotropic phase of nematics and cholesterics. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 12(3):193–214, 1971.
- [225] Lars Onsager. The effects of shape on the interaction of colloidal particles. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 51(4):627–659, 1949.
- [226] Blandine Jerome. Surface effects and anchoring in liquid crystals. *Reports on Progress in Physics*, 54(3):391, 1991.

- [227] Ch Mauguin. Orientation of liquid crystals by mica sheets. *CR Acad. Sci*, 156:1246–1247, 1913.
- [228] Dwight W Berreman. Solid surface shape and the alignment of an adjacent nematic liquid crystal. *Physical review letters*, 28(26):1683, 1972.
- [229] Giovanni Barbero and Luiz Roberto Evangelista. *Adsorption phenomena and anchoring energy in nematic liquid crystals*. CRC press, 2005.
- [230] A Rapini and M Papoular. Distorsion d'une lamelle nématique sous champ magnétique conditions d'ancrage aux parois. *Le Journal de Physique Colloques*, 30(C4):C4–54, 1969.
- [231] GP Crawford, David W Allender, and JW Doane. Surface elastic and molecular-anchoring properties of nematic liquid crystals confined to cylindrical cavities. *Physical Review A*, 45(12):8693, 1992.
- [232] Yukio Ouchi, Ji Lee, Hideo Takezoe, Atsuo Fukuda, Katsumi Kondo, Teruo Kitamura, and Akio Mukoh. Smectic layer structure of thin ferroelectric liquid crystal cells aligned by sio oblique evaporation technique. *Japanese journal of applied physics*, 27(11A):L1993, 1988.
- [233] TP Rieker, NA Clark, GS Smith, DS Parmar, EB Sirota, and CR Safinya. "chevron"local layer structure in surface-stabilized ferroelectric smectic-c cells. *Physical review letters*, 59(23):2658, 1987.
- [234] Yukio Ouchi, Ji Lee, Hideo Takezoe, Atsuo Fukuda, Katsumi Kondo, Teruo Kitamura, and Akio Mukoh. Smectic c* chevron layer structure studied by x-ray diffraction. *Japanese journal of applied physics*, 27(5A):L725, 1988.
- [235] T Stoebe, P Mach, and CC Huang. Unusual layer-thinning transition observed near the smectic-a-isotropic transition in free-standing liquid-crystal films. *Physical review letters*, 73(10):1384, 1994.
- [236] R Lucht, Ch Bahr, G Heppke, and JW Goodby. Variety of wetting behaviors at the free surface of isotropic liquid crystals. *The Journal of chemical physics*, 108(9):3716–3721, 1998.
- [237] R Lucht and Ch Bahr. Wetting phenomena at the free surface of the isotropic phase of a smectic liquid crystal. *Physical review letters*, 78(18):3487, 1997.

- [238] Jens Als-Nielsen, F Christensen, and Peter S Pershan. Smectic-a order at the surface of a nematic liquid crystal: synchrotron x-ray diffraction. *Physical Review Letters*, 48(16):1107, 1982.
- [239] Z Pawlowska, GF Kventsel, and TJ Sluckin. Theory of smectic wetting and layering. *Physical Review A*, 36(2):992, 1987.
- [240] Jonathan V Selinger and David R Nelson. Density-functional theory of nematic and smectic-a order near surfaces. *Physical Review A*, 37(5):1736, 1988.
- [241] Rafael Vieira dos Santos et al. Comutação eletro-óptica em amostras nemáticas torcidas dopadas com nanobastões de ouro. 2020.
- [242] Iain W Stewart. *The static and dynamic continuum theory of liquid crystals: a mathematical introduction*. Crc Press, 2019.
- [243] Frederick C Frank. I. liquid crystals. on the theory of liquid crystals. *Discussions of the Faraday Society*, 25:19–28, 1958.
- [244] Giovanni Barbero and Luiz Roberto Evangelista. *An elementary course on the continuum theory for nematic liquid crystals*, volume 3. World Scientific Publishing Company, 2000.



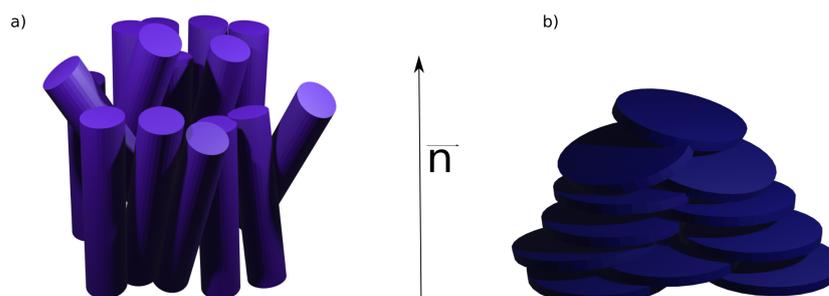
Fenomenologia dos Cristais Líquidos

Como já mencionado, comumente o termo *Cristal líquido* se refere a compostos orgânicos que apresentam fases intermediárias entre as fases sólida cristalina e líquida isotrópica. Para esses compostos, a estrutura molecular desempenha um papel fundamental, podendo influenciar no valor da temperatura das suas transições de fase, bem como nas propriedades ópticas e eletro-ópticas desses materiais. Nesse apêndice faremos uma revisão sobre as propriedades fundamentais dos cristais líquidos.

A.1 Estruturas Típicas dos Cristais Líquidos

Os cristais líquidos podem ser classificados conforme sua geometria molecular em *calamíticos*, cujas moléculas constituintes possuem um formato alongado (comprimento molecular r_0 ser maior do que a largura molecular) e àqueles compostos líquido-cristalinos constituídos de moléculas com formato de discos são classificados como *discóides* [208] (ver figura 41).

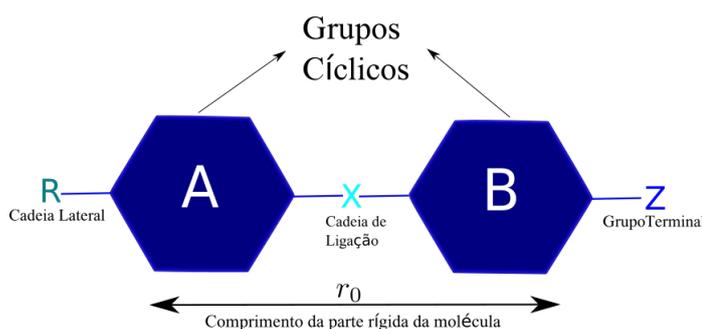
Figura 41 – Estrutura geométrica de molécula de cristais líquidos, onde: (a) São as moléculas que representam os compostos *calamíticos* e (b) As moléculas que representam os compostos *discóides*.



Estudos mostram que compostos com moléculas que possuem uma parte rígida ao longo do seu comprimento e, portanto, um formato alongado (anisotropia de forma), podem produzir interações que favorecem o surgimento de fases líquido-cristalinas [209]. O composto *calamítico* mais conhecido é o *p-azoxyanisole* (com fórmula química $C_{14}H_{14}N_2O_3$), que possui uma parte rígida com comprimento $\sim 20\text{\AA}$ e largura $\sim 5\text{\AA}$ [?].

A estrutura química dos cristais líquidos *calamíticos* pode ser representada pela figura 42, onde *R* é chamada de cadeia lateral, *X* é cadeia de ligação, *Z* é cadeia terminal e *A* e *B* são grupos cíclicos. Sendo que as cadeias lateral *R* e terminal *Z* podem ser polar ou apolar. Com isso, características como temperatura de transição e a diversidade de *mesofases* estão ligadas diretamente ao comprimento e a flexibilidade dessas cadeias [209].

Figura 42 – Estrutura química básica de uma molécula de cristal líquido. Sendo A e B os grupos cíclicos, R a cadeia lateral, Z o grupo terminal e X é a cadeia de ligação dos grupos cíclicos.



Fonte: Autora, 2023.

A cadeia lateral *R*, mostrada na 42, é uma cadeia orgânica aberta, sendo que os grupos mais usuais são *alquenila*, *alkoxy* e *alquila*; um grupo *alquila* formado por uma dupla ligação de carbono-carbono ou *alkenyloxy*. A influência da cadeia *R* é bem vista na série homóloga³ cianobifenil (n-CB). Nessa série, para $n = 1$ não existe *mesofase* líquido-cristalina, mas para $n \geq 3$ fases líquido-cristalinas começam a surgir (ver tabela 3).

Os grupos cíclicos *A* e *B* (ver figura 41) são compostos por anéis aromáticos que determinam as propriedades eletromagnéticas das moléculas de cristal líquido. Esses anéis podem ser ciclohexanos saturados, um fenil insaturado, bifenil ou combinações deles [209]. Normalmente, quanto maior for o número de anéis, maior será a temperatura de transição das *mesofases* para a fase isotrópica. A cadeia de ligação *X* contribui diretamente para a temperatura de transição e as propriedades físicas dos cristais líquidos. Além do mais, é responsável por manter a forma

³ Série homóloga é um conjunto de compostos que possuem uma mesma estrutura química, mas que se diferenciam pelo número de carbonos na cadeia lateral

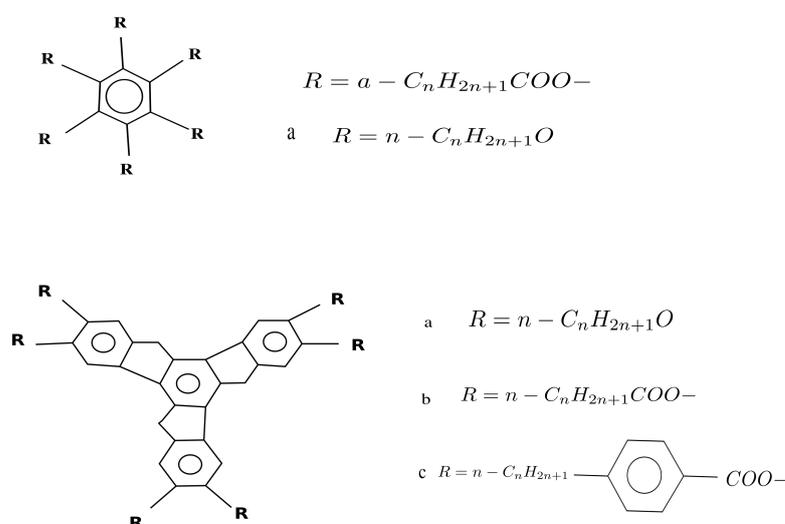
alongada da molécula. Por outro lado, grupo terminal Z contribui de forma direta para a anisotropia dielétrica. Diversos grupos polares e apolares podem ser usados como grupos terminais. Para compostos com grupos terminais fortemente polares, a anisotropia dielétrica será alta com $\Delta\epsilon \sim 20$, já para compostos com grupos terminais fracamente polares ou apolares a anisotropia dielétrica será baixa com $\Delta\epsilon \sim 1$.

Tabela 3 – Transição de fase da série homóloga dos cianobifenil.

Nome	Transições	Número de fases
1 CB	$Cr \leftrightarrow_{109^\circ} C I$	0
3 CB	$Cr \leftrightarrow_{66^\circ C} N$ $\leftrightarrow_{25,5^\circ C} I$	1
5 CB	$Cr \leftrightarrow_2 4^\circ C N$ $\leftrightarrow_{35,3^\circ C} I$	1
8 CB	$Cr \leftrightarrow_2 1,5^\circ C$ $SmA \leftrightarrow_{33,5^\circ C}$ $N \leftrightarrow_{41,5^\circ C} I$	2

As moléculas discóiticas, que também têm anisotropia de forma, são formadas por um núcleo plano, rígido e vários anéis aromáticos fortemente ligados (ver figura 43). Para esse conjunto de cristais líquidos existe um conjunto de cadeias alifáticas (ver figura 43) que desempenham um papel semelhante a cadeia lateral dos compostos *calamíticos* [208].

Figura 43 – Tipos de núcleos e radicais-R que formam uma molécula discóptica de cristal líquido.



A.2 Classificação dos Cristais Líquidos

Os cristais líquidos também são classificados pelos parâmetros físicos que favorecem o surgimento dessas fases intermediárias. Estas propriedades remetem ao grau de ordenamento visto em cada fase líquido-cristalina, com isso existem três grandes famílias dessa *mesofase*: liotrópicos, poliméricos e termotrópicos.

A.2.1 Cristais Líquidos Liotrópicos

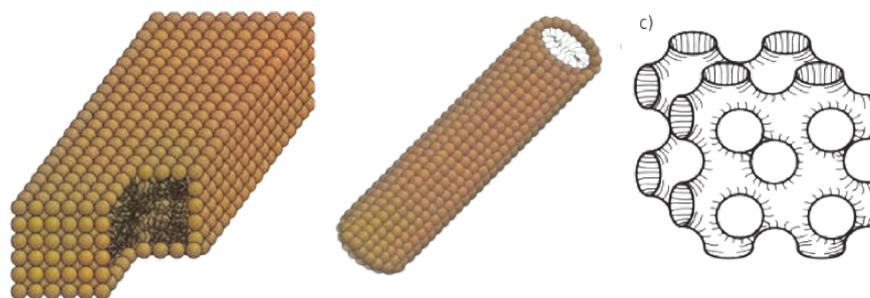
Os cristais líquidos *liotrópicos* (LCL), normalmente chamados de liotrópicos ou liomesofases, são misturas de moléculas anfífilas⁴ em um solvente que geralmente é água, numa dada temperatura e concentração. As propriedades mesomórficas desse cristal líquido mudam com a temperatura e pressão, mas principalmente com a concentração do solvente. A principal característica dessa fase é a auto-montagem das moléculas anfífilas como estruturas supermoléculares de várias formas e tamanhos[210]. Quando as misturas de moléculas anfífilas atingem uma concentração superior a concentração micelar crítica, surgem grupos de moléculas que podem assumir formas e dimensões diferentes [209]. Se esses compostos forem dissolvidos em água, as cabeças que são hidrofílicas ficam em contato com a água (solvente polar), mas as caudas que são hidrofóbicas ficam unidas sem contato com a água, essa formação estrutural é conhecida como micela. Caso as moléculas sejam misturadas em um solvente apolar, será formada a micela reversa, onde a cauda tem contato direto com o solvente e a cabeça polar fica no interior da micela.

Os liotrópicos, por sua vez, são divididos em três grandes famílias [210] (ver figura 44):

- Sistemas micelares, com agregados moléculares, chamados de micelas com anisotropia de forma pequena. Estas micelas são agregados anfífilas com dimensões típicas de $10nm$ (ver figura 44 a);
- Sistemas com agregados de anisotropia de grandes formas, de ordem típica 1 : 100 em termos de dimensões lineares (ver figura 44 b);
- Sistemas bicontínuos, onde as moléculas anfífilas se automontam como uma estrutura tridimensional contínua e com grande escala (maior que 10^3nm)(ver figura 44 c).

⁴ Moléculas anfífilas são moléculas que possuem uma região hidrofílica (solúvel em água) e uma parte hidrofóbica (não solúvel em água, mas solúvel em solventes orgânicos e lipídios).

Figura 44 – Representações ilustrativas das moléculas do cristal líquido liotrópico. (a) esboço de uma micela ortorrômbica. O corte do lado direito mostra as cadeias parafílicas em sua parte interna; (b) grande agregado cilíndrico anisotrópico; (c) esboço de um agregado molecular bicontínuo com uma simetria cúbica



Fonte: Figueiredo, 2005 [210].

Embora não haja muitos dispositivos eletrônicos baseados em liotrópicos, as propriedades físico-químicas têm uma interface interessante que contribui com a biologia, e a compreensão destas propriedades tem sido relevante para melhorar alguns aspectos tecnológicos em diferentes produtos como cosméticos, sabões, alimentos e produção de detergente.

A.2.2 Cristais Líquidos Poliméricos

Os cristais líquidos *poliméricos* (LCP) são constituídos por macromoléculas formadas a partir da repetição de unidades básicas denominadas monômeros. Além disso, esse materiais podem apresentar flexibilidade a depender do tipo de vínculo em sua estrutura. Esses vínculos são determinados pela composição química dos monômeros e, como resultado, é possível observar cadeias poliméricas bastante rígidas e outras bem flexíveis. Os polímeros de cadeia rígida sofrem rupturas a altas temperaturas, o que dificulta a origem de *mesofases* líquido-cristalinas, mas é possível reduzir essa sensibilidade térmica através da inserção de partes flexíveis nas macromoléculas.

Sendo assim, o cristal líquido *polimérico* é um tipo especial de termoplásticos que exhibe propriedades entre materiais sólidos-cristalinos altamente ordenados e os líquidos amorfos desordenados ao longo de uma faixa de temperatura bem definida [211]. Podemos encontrar duas versões de cristal líquido polimérico que são: os polímeros de cadeia principal e os polímeros de cadeia lateral. Os polímeros de cadeia principal consistem em moléculas *mesógenas* com baixa densidade molar usadas como monômeros. Já nos polímeros de cadeia lateral, radicais mesogênicos são inseridos como correntes laterais ao longo de seu comprimento por curtos segmentos flexíveis. Para esse último tipo de composto, o que determina a ormação da mesofase

é a estrutura individual dos monômeros.

Desde sua descoberta, milhares de cristais líquidos poliméricos foram sintetizados. No entanto, apenas um número finito se tornou comercialmente importante. Os três LCPs mais comuns são os copoliésteres semi-aromáticos, copoliâmidas e poliéster co-amidas [212]. Esses polímeros contêm unidades rígidas e com repetição em forma de hastes ou placas com uma alta relação entre o comprimento-altura. Os grupos mesogênicos são capazes de se auto-montar em *mesófases* após o resfriamento ou sob ação de um campo externo [211?].

Os LCPs são mais caros que os termoplásticos padrões, mas possuem excelentes propriedades mecânicas e elétricas como normalmente é esperado para os cristais líquidos, além de uma excelente resistência química. Suas maiores aplicações são em fibras e cabos leves, peças de transmissão de freios. Além disso, esse compostos também são usados como materiais funcionais em dispositivos ópticos e ópto-eletrônicos [211, 213].

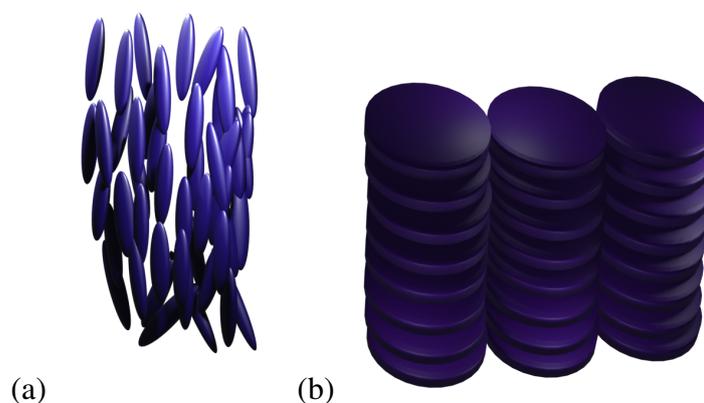
A.2.3 Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos *termotrópicos* (LCT) são os mais amplamente estudados e utilizados, pois suas propriedades ópticas lineares e não-lineares possibilitam aplicações tecnológicas em variadas. Esse tipo de cristal líquido pode ser constituído por moléculas puras ou a partir da mistura de moléculas com anisometria. Estas misturas modificam algumas propriedades físicas do composto como a viscosidade e temperatura de transição de fase. O comportamento mesomórfico desse tipo de cristal líquido é induzido principalmente pela variação de temperatura. Existem uma gama de variedade de mesofases observadas em LCT (ver tabela 4), mas as mais estudadas são as *mesófases*: nemática, colestérica e esméctica. As principais características desses fases serão descritas a a seguir.

Geralmente, cristais líquidos *termotrópicos* são formados por moléculas alongadas ou calamíticas, onde sua geometria favorece que o eixo de simetria se oriente em uma direção (ver figura (a) 45). Por outro lado, também há compostos termotrópicos formados por moléculas com forma de disco, sobretudo numa organização em colunas bidimensionais (ver figura (b) 45).

Dentre as principais aplicações tecnológicas de cristais líquidos termotrópicos estão as conhecidas telas de LCD ou *displays*, além de dispositivos óptico-eletrônicos e sensores de temperatura [214].

Figura 45 – Representações ilustrativas das moléculas do cristal líquido termotrópico. (a) São as moléculas em forma de bastão e (b) são as moléculas em forma de disco organizadas em colunas bidimensionais.



Fonte: Autora, 2023.

A.3 Fases Líquido-cristalinas

Em resumo, até o momento vimos algumas formas de classificação dos compostos líquido-cristalinos. Quanto à sua estrutura molecular em *calamíticos* ou *discóticos* e quanto aos parâmetros físicos que determinam a existência dessas mesofases temos três tipos de compostos: *liotrópico*, *polimérico* ou *termotrópico*.

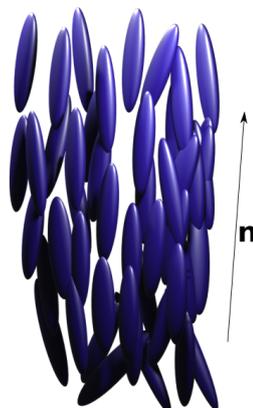
Em 1922, G. Friedel propôs uma classificação das mesofases líquido cristalinas de acordo com a sua simetria molecular. Ele propôs três tipos de fases líquido-cristalina: *nemática*, *colestérica* e *esmética*. Vale ressaltar que tal classificação foi feita inicialmente apenas para os cristais líquidos termotrópicos, pois eram os únicos conhecidos naquele momento. Para esse trabalho, nos concentramos em estudar compostos que apresentam fases líquido-cristalina termotrópicas. Desta maneira, a seguir faremos uma breve descrição de cada fase.

A.3.1 Fase Nemática

A fase nemática apresenta o mais simples dos ordenamentos entre as *mesófases* líquido-cristalinas. Nessa fase, as moléculas não possuem uma ordem posicional de longo alcance, podendo fluir por toda amostra assim como os líquidos isotrópicos. Contudo, as moléculas que constituem essa fase possuem uma ordem orientacional de longo alcance, alinhando-se, em média, paralelas entre si. Esse alinhamento é representado por um *vetor unitário* \vec{n} , chamado de *vetor diretor* (ver figura 46). Essa fase é formada apenas por moléculas aquirais (centrossimétrica), logo suas propriedades físicas são invariantes em relação as direções $+\vec{n}$ e $-\vec{n}$.

Uma boa parte dos cristais líquidos nemáticos são uniaxiais, apresentando apenas uma

Figura 46 – Esquema ilustrativo da fase nemática para moléculas calamíticas.



Fonte: Autora, 2023.

direção preferencial que define o eixo ótico da amostra. Porém, existem casos em que a biaxialidade é observada, de forma que além de se orientar em uma dada direção pelo eixo principal molecular, as moléculas também se orientam ao longo de um eixo secundário.

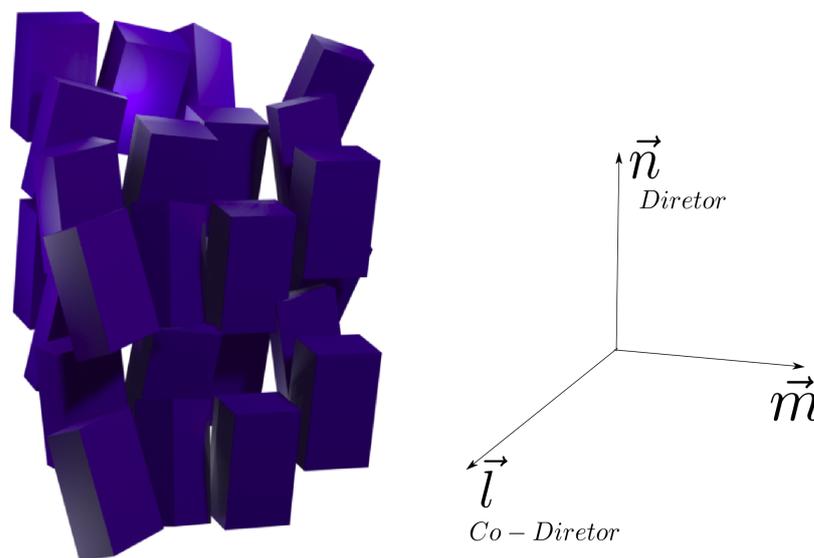
A fase nemática biaxial tem origem na quebra de simetria rotacional do sistema em torno do vetor diretor. Assim, essa fase é caracterizada por possuir, além de um diretor, um co-diretor, \hat{l} , como ilustrado na figura 47. Nessa fase, os estados \hat{l} e $-\hat{l}$ também se comportam igualmente. A fase biaxial foi vista inicialmente em cristais líquidos liotrópicos, mas também já foi observada em cristais líquidos termotrópicos e poliméricos [10] (ver figura 47).

Esta anisotropia nas três direções das moléculas não garante a existência da fase biaxial, pois se ocorrer um aumento térmico, fará com que haja flutuações em um dos eixos da molécula, de forma que ela passará a apresentar fase nemática uniaxial. Do mesmo modo, pode ocorrer o inverso, as propriedades das moléculas uniaxiais podem se organizar de modo a formar uma fase nemática biaxial [10].

A.3.2 Fase Colestérica

A fase colestérica é similar a fase nemática, porém a configuração molecular varia numa conformação helicoidal ao longo da amostra. Como é visto na figura 48, a estrutura da fase colestérica é formada por planos nemáticos superpostos, onde as moléculas se orientam em uma dada direção preferencial. Essa direção se modifica continuamente de um plano para outro, formando essa estrutura helicoidal com um passo da hélice ou *pitch* p . O passo é definido como a distância medida ao longo do eixo helicoidal onde o vetor diretor completa uma rotação de 2π radianos.

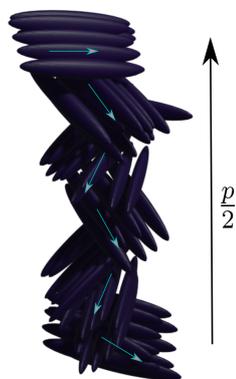
Figura 47 – Representação ilustrativa da fase nemática biaxial. Sendo \vec{n} o vetor diretor primário, \vec{l} o co-diretor e portanto vetor secundário e \vec{m} sendo também um vetor secundário, assim as moléculas são simétricas por rotação, dessa maneira, essa fase possui uma ordem orientacional tridimensional



Fonte: Autora, 2023.

Existe uma gama de compostos derivados do colesterol que apresentam uma formação helicoidal. Com isso, materiais com tal configuração são chamados de cristais líquidos colestéricos. Por outro lado, também existe compostos com a mesma configuração que não estão relacionados ao colesterol. Desse modo, Collings [215] sugeriu que esses compostos sejam nomeados como nemáticos quirais.

Figura 48 – Macroestrutura helicoidal da fase colestérica ou nemático quiral(N^*)



Fonte: Autora,2023.

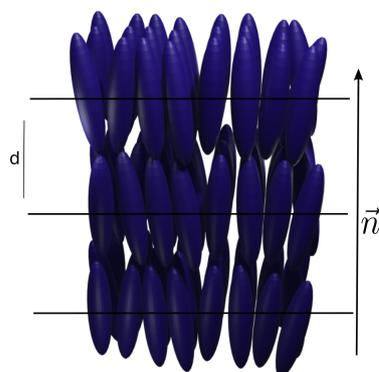
As propriedades ópticas dessa fase são bastante diversificadas. Quando o passo da hélice que forma o ordenamento orientacional das moléculas é comparável com o comprimento do

espectro visível, a fase helicoidal espalhará ou transmitirá luz. Como o passo da hélice é sensível a mudança de temperatura, a cor da luz espalhada também depende da temperatura ambiente, sendo assim capaz de produzir o efeito termocrômico a partir do momento em que o passo da hélice é semelhante ao comprimento de onda da luz [15]. Por outro lado, as estruturas helicoidais podem ser relaxadas, devido a aplicação de um campo externo que acople com a polaridade ou anisotropia dielétrica do material. Assim, se o passo da hélice estiver espalhando luz visível, pode-se evitar esse fenômeno aplicando um campo elétrico, produzindo assim um efeito eletroóptico [15].

A.3.3 Fase Esmética

Na fase esmética, as moléculas apresentam uma ordem posicional em uma dimensão, onde as moléculas estão organizadas em camadas. No interior dessas camadas há uma ordem orientacional bem definida, representada pelo vetor diretor \vec{n} (ver figura 49). Essa fase é caracterizada por essa estrutura em camadas líquidas bidimensionais, que tendem a manter um espaçamento d bem definido. O termo esmético foi proposto por G. Friedel para definir as mesofases que foram observadas em misturas de lipídios em água e sabões [?].

Figura 49 – Representação da fase esmética.



Fonte: Autora, 2023.

As interações entre as camadas vizinhas são relativamente fracas quando comparadas com as forças laterais das moléculas. Como consequência, as camadas podem deslizar uma sobre as outras com uma certa facilidade. Isso demonstra a fluidez da fase, mesmo que o composto seja mais viscoso. Geralmente, as moléculas podem difundir entre as camadas esméticas. Isso ocorrer a partir de um processo chamado *depermeação*, porém a densidade molecular por camada é considerada constante, visto que esse processo é extremamente lento.

A espessura da camada está relacionada com a estrutura molecular do composto e pode ser medida através da técnica de difração por raios-X. A simetria rotacional em torno do eixo z pode ser observada no padrão de difração. Essa espessura é determinada pelo comprimento da parte rígida da molécula e da flexibilidade da cadeia lateral e do grupo terminal, devido ao arranjo molecular em relação ao plano das camadas.

Existem uma gama de fases esmélicas que diferem uma das outras devido a forma que as moléculas se organizam dentro das camadas [209]. Com isso, ao passar do anos foram descobertas diversas fases esmélicas que possuíam um arranjo ou orientação molecular diferente. O pioneiro para classificar as diferentes fases foi D. Vorländer, em 1929. Podemos diferenciá-las em três grupos:

- I Fases que possuem ordem orientacional e/ou posicional de curto alcance no interior das camadas, semelhantes aos líquidos: fases esmélica-A e esmélica-C [52].
- II Fases que possuem vínculo de ordem orientacional dentro das camadas, são definidas como fases esmélicas hexagonais. As fases líquido cristalinas hexagonais são: hexática-B, hexática-I e hexática-F [52].
- III Fases que possuem ordem posicional tridimensional de longo alcance: fases esmélica-B, emética-E e esmélica-G, entre outras. Essas fases foram inicialmente definidas como "esmélicas", mas são agora consideradas como fases cristalinas [52].

Assim, como mostrado, há uma rica variedade de mesofases líquido-cristalinas com diferentes características e propriedades físicas. A tabela 4 compila as principais propriedades e características das mesofases líquido-cristalinas discutidas nesse trabalho.

Tabela 4 – Resumo do polimorfismo do cristal líquido *termotrópico* [216].

Classe	Propriedades ótica	Texturas	Estruturas	Exemplo
Nemático	Uniaxialmente positiva	Schlieren; threaded	Paralelo ao longo do eixo molecular	para-azoxianisol
Colestérico (nemático twisted)	Uniaxialmente negativa, ópticamente ativa	Cônica focal	Torção sobreposta na direção perpendicular aos longos eixos das moléculas	nonanoato de colesterol
Esmética-A	Uniaxialmente positiva	Cônico focal (em forma de leque ou polígono); gotas escalonadas;	Estrutura de camada; eixos moleculares ortogonais às camadas; arranjo aleatório dentro da camada	etilazoxibenzoato
Esmética-C	Biaxialmente positiva	Cônica focal quebrada; schlieren	Estrutura de camada; eixos moleculares inclinados para as camadas; arranjo aleatório dentro das camadas	dodeciloxiazoxibenzeno
Esmética-H	Biaxialmente positiva	Mosaico	Estrutura de camadas com arranjo hexagonal dentro das camadas e eixo molecular inclinado.	4-butiloxibenzal-4'-etilnilina



Transições em Sistemas Líquido-cristalinos

B.1 Parâmetros de Ordem

Como já foi mencionado, uma característica fundamental dos cristais líquidos é a presença de uma ordem orientacional de longo alcance, contudo a ordem posicional é limitada (fase esmética) ou inexistente (fase nemática) [209].

Como existem diferenças nas simetrias exibidas por cada fase, as funções termodinâmicas do sistema não podem ser continuamente analíticas ao longo de toda a transição. Como consequência da quebra de simetria, é necessário introduzir uma ou mais variáveis termodinâmicas que permitam descrever as propriedades termodinâmicas do sistema na região de temperatura menor que a temperatura de transição, T_c .

Assim, a transição entre diferentes fases correspondem a uma quebra de simetria e pode ser descrita em termos do chamado *Parâmetro de Ordem*. O parâmetro de ordem pode ser representado por um vetor, um escalar, um tensor, um número complexo ou qualquer outra quantidade, a depender da transição. Esse parâmetro representa o quanto a configuração das moléculas na fase de menor simetria e, dessa forma, a mais ordenada, difere daquela mais simétrica, ou seja, menos ordenada.

Normalmente, o parâmetro de ordem é uma variável termodinâmica que pode ser medida experimentalmente, assumindo valores diferentes de zero para $T < T_c$, sendo nulo em $T > T_c$. Durante a transição de fase, a mudança no valor do parâmetro de ordem pode ocorrer de forma contínua ou descontínua.

A fase nemática, por exemplo, possui menor simetria (mais ordenada) do que um líquido isotrópico em altas temperaturas. Dessa maneira, é necessário definir um parâmetro de ordem não nulo, mas que se anule na fase isotrópica.

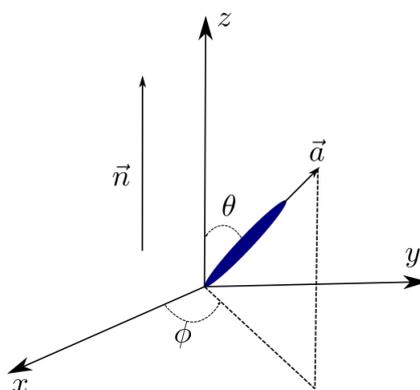
A seguir apresentaremos o parâmetro de ordem das fases líquido-cristalinas, tanto mi-

croscopicamente quanto a sua versão macroscópica.

B.1.1 Parâmetro de Ordem Microscópico

A teoria molecular dos cristais líquidos mais difundida cientificamente é obtida lembrando que moléculas calamíticas são objetos mais simples que possuem comportamento nemático. Considerando um cristal líquido composto por moléculas calamíticas (aqui representadas por bastões), onde o eixo maior é representado pelo vetor \vec{a} , como visto na figura 50. Podemos definir o vetor \vec{a} em função do ângulo polar θ e azimutal ϕ . A orientação média das moléculas, dada pelo vetor diretor \vec{n} , está caracterizado pelo eixo z .

Figura 50 – Sistema de coordenadas utilizado para a caracterização do parâmetro de ordem.



Fonte: Autora, 2023.

Então, podemos definir \vec{a} em função dos ângulos polar θ e azimutal ϕ , como:

$$a_x = \sin \theta \cos \phi \quad (50)$$

$$a_y = \sin \theta \sin \phi \quad (51)$$

$$a_z = \cos \theta \quad (52)$$

O alinhamento das moléculas podem ser definidos por uma função de distribuição $f(\theta, \phi)d\Omega$ [?], que representa a probabilidade de encontrar as moléculas em um pequeno ângulo sólido $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$, em torno da direção $z(\theta, \phi)$.

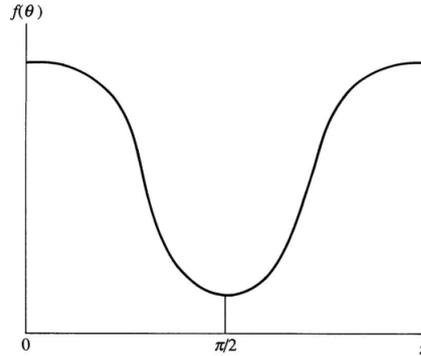
Para nemáticos convencionais temos [10]:

- 1 $f(\theta, \phi)$ é independente de ϕ , ou seja, a fase tem simetria cilíndrica em torno de \vec{n} ;
- 2 $f(\theta) = f(\pi - \theta)$ (as direções de \vec{n} e $-\vec{n}$ são equivalentes) (Ver figura 51).

Com intuito de caracterizar o alinhamento das moléculas através de um parâmetro numérico, utilizaríamos uma média estatística, dada por:

$$\langle \cos \theta \rangle = \langle \vec{a} \cdot \vec{n} \rangle = \int f(\theta) \cos \theta d\Omega \quad (53)$$

Figura 51 – Função distribuição $f(\theta)$ de um sistema de moléculas calamíticas na fase nemática.



Fonte: de Gennes, 1993 [10].

Devemos lembrar que as moléculas não possuem um momento de dipolo líquido na direção preferencial, mostrando assim que os cristais líquidos possuem uma ordem orientacional, mas não direcional [209]. Então, não podemos escrever o alinhamento das moléculas a partir de um momento de dipolo. Logo, se faz necessário o uso de uma ordem superior na expansão de multipolos. Portanto, o primeiro multipolo resultando numa resposta não trivial é o quadrupolo, definido como:

$$s = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle = \int f(\theta) \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) d\Omega \quad (54)$$

onde $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ é o ângulo sólido, $(3 \cos^2 \theta / 2 - 1/2) = P_2(\cos \theta)$ é o segundo polinômio de Legendre.

- Se $f(\theta)$ possuir picos em torno de $\theta = 0$ e $\theta = \pi$, que corresponde ao alinhamento paralelo das moléculas, $\cos \theta = \pm 1$ e $s = 1$;
- Se a função da distribuição $f(\theta)$ estiver centrada em $\theta = \pi/2$, ou seja, em um alinhamento perpendicular $s = -1/2$;
- Se $f(\theta)$ for independente de θ , ou seja, se a orientação for inteiramente aleatória $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ e $s = 0$.

A quantidade s pode ser obtida a partir de dados de ressonância magnética nuclear [?].

Para a fase esmética, além da ordem orientacional semelhante à fase nemática, há uma ordem unidimensional de quase-longo alcance que se origina a partir da formação de camadas líquidas, que tendem a manter um espaçamento bem definido. Dessa forma, para a fase esmética, é necessário um segundo parâmetro que representa uma medida da variação da densidade da estrutura das camadas. Logo o parâmetro de ordem esmético pode ser definido como [19–21] :

$$\sigma = \left\langle \cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \right\rangle \quad (55)$$

onde d é a espessura das camadas, cujo o plano é ortogonal a direção z .

Os parâmetros de ordem nemático e esmético que são funções da temperatura podem ser acoplados de tal forma que:

- Se $s = \sigma = 0$ é a fase isotrópica;
- Se $s \neq 0$ e $\sigma = 0$ é a fase nemática;
- Se $s \neq 0$ e $\sigma \neq 0$ é a fase esmética.

Logo, o parâmetro microscópico s é uma medida do alinhamento médio das moléculas, enquanto o parâmetro σ é uma medida da variação da densidade das camadas esméticas [209].

B.1.2 Parâmetro de Ordem Macroscópico

Como foi visto, o parâmetro de ordem microscópico fornece uma descrição adequada para um sistema líquido-cristalino, porém em outras situações, essa descrição microscópica não é adequada. Uma grande diferença entre as fases isotrópicas em altas temperaturas e a fase nemática é observada em medidas de todas as propriedades macroscópicas. Assim, propriedades macroscópicas como susceptibilidade diamagnética, permissividade elétrica e o índice de refração podem ser usadas para identificar parâmetros de ordem macroscópicos. Aqui utilizaremos a susceptibilidade magnética para definir o parâmetro de ordem.

Seja \mathbf{M} o momento magnético e \mathbf{H} o campo, podemos escrever:

$$M_\alpha = \chi_{\alpha,\beta} H_\beta \quad (56)$$

onde $\alpha, \beta = x, y, z$, $\chi_{\alpha,\beta}$ é um tensor susceptibilidade, sendo simétrico e campo \mathbf{H} estático.

Na fase isotrópica, temos

$$\chi_{\alpha,\beta} = \chi \delta_{\alpha,\beta} \quad (57)$$

Já na fase nemática uniaxial, χ pode ser escrito na forma diagonal,

$$\chi_{\alpha,\beta} = \begin{vmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{vmatrix} \quad (58)$$

Aqui consideramos o eixo z paralelo ao eixo nemático. χ_{\perp} e χ_{\parallel} são susceptibilidades paralelas e perpendiculares ao eixo de simetria, respectivamente [?]. Logo, $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ é a anisotropia da susceptibilidade magnética para fases nemáticas uniaxiais [10].

Quando um campo magnético é aplicado, a resposta do cristal líquido vai depender diretamente da magnitude do sinal de χ_a . Então, podemos ter:

- Para valores positivos, onde χ_a é positiva, as moléculas orientam-se paralelas ao eixo z ;
- Para valores negativos de χ_a , as moléculas se orientam perpendicularmente ao eixo z .

Então, para que se tenha um parâmetro de ordem que se anula na fase líquido-isotrópica, é necessário extrair a parte anisotrópica $Q_{\alpha,\beta}$ da susceptibilidade magnética, logo

$$Q_{\alpha,\beta} = G \left(\chi_{\alpha,\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha,\beta} \sum_{\gamma} \chi_{\gamma\gamma} \right) \quad (59)$$

Sendo $Q_{\alpha,\beta}$ o tensor parâmetro de ordem que é simétrico, real e com traço nulo. G é a constante de normalização que pode ser definida através da forma $Q_{zz} = 1$ em um sistema completamente orientado. Assim, podemos escrever para a fase nemática uniaxial,

$$Q_{\alpha,\beta} = G \begin{vmatrix} \frac{1}{3}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \end{vmatrix} \quad (60)$$

A forma como o parâmetro de ordem macroscópico foi definido abrange apenas os cristais líquidos nemáticos uniaxiais. Quando os eixos α e β são selecionados de forma a diagonalizar a matriz simétrica Q , podemos escrever de forma geral,

$$Q_{\alpha,\beta} = G \begin{vmatrix} \frac{1}{2}(x - y) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(x - y) & 0 \\ 0 & 0 & x \end{vmatrix} \quad (61)$$

Observa-se que (61) satisfaz a condição de traço nulo. Além disso, essa equação permite a possibilidade de que todos os três autovalores sejam diferentes, $x \neq 0$ e $y \neq 0$, o que corresponde a fase nemática biaxial. Para a fase nemática uniaxial, temos $x \neq 0$ e $y = 0$ e para fase isotrópica $x = 0$ e $y = 0$ [? ?].

B.2 Transições de Fase em Sistemas Líquido-Cristalinos

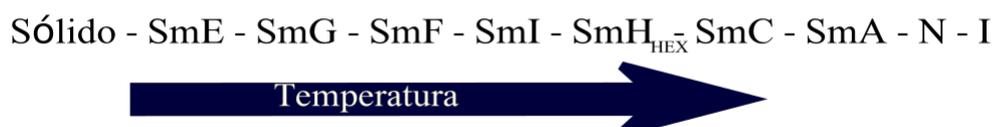
O estudo teórico e experimental das transformações entre os vários estados da matéria possuem uma longa história. Logo, a compreensão dessa transição é uma das áreas mais promissoras cientificamente, devido ao vasto número de problemas que ainda não possuem solução. Em constante expansão, a pesquisa envolvendo transições de fase não se limita as fases clássicas (sólido, líquido e gasoso), mas abrange a uma variedade de mesofases e fases que são caracterizadas por diversas propriedades, como a superfluidez, ordenamento magnético, ferroeletricidade, supercondutividade, entre outros.

Transição de fase é definida como uma transformação termodinâmica onde o estado da matéria se modifica devido a alteração de um ou mais parâmetros termodinâmicos. Transições de fase no equilíbrio são definidas pela existência de descontinuidade ou singularidades nas funções termodinâmicas no ponto de transição [217]. Essas transformações possuem comportamentos singulares que se devem a um fenômeno cooperativo, onde as interações microscópicas das componentes da matéria estão ligados intimamente.

A transição entre as diferentes fases dos compostos líquido-cristalinos se devem ao polimorfismo das fases. Sendo assim, essas transições são caracterizadas por alguma mudança na simetria estrutural que corresponde a estágios intermediários da transição entre os estados sólido-cristalino e líquido-isotrópico [209].

O exemplo mais usual de transição de fase é envolvendo a transição de uma fase ordenada (menos simétrica), para uma fase relativamente desordenada e, portanto, mais simétrica (ou vice-versa) em função a temperatura. É possível prever uma sequência de transições, através do aumento da temperatura, e assim observar uma progressiva destruição da ordem molecular. A figura 52 mostra uma possível sequência de transições de fases líquido-cristalinas, porém até esse momento não foi observado nenhum composto que possuísse essa sequência de transições.

Figura 52 – Representação esquemática de uma possível progressão de fases líquido-cristalinas.



Fonte: Autora, 2023 (Adaptada de Pereira, 2011 [?]).

B.2.1 Transição Esmética-A-Nemática

A transição entre as fases esmética-A e nemática (SmA-N), consiste na manutenção da ordem orientacional da fase nemática e na reorganização dos centros de gravidade das moléculas em planos igualmente espaçados que caracterizam a fase esmética [10]. No interior das camadas, as moléculas podem se locomover aleatoriamente, desde que o vetor diretor permaneça perpendicular ao plano das camadas. Assim, a densidade deixa de ser periódica para ser homogênea na transição SmA-N.

Por mais pesquisas que vem sendo feitas, tanto teóricas como experimentais, a natureza da transição esmética-A-Nemática é um dos problemas não resolvidos na física estatística da matéria condensada. Essa transição pode ser de primeira ou de segunda ordem. Devido a isso, existe um grande interesse em estudar seus expoentes críticos e assim determinar a classe dessa transição.

Pesquisas teóricas têm mostrado que os expoentes críticos para a transição SmA-N possuem uma dependência com a razão T_{SmA-N}/T_{N-I} , onde T_{SmA-N} é a temperatura de transição da fase esmética-A-Nemática e T_{N-I} é a temperatura de transição Nemática-Isotrópica. Segundo Garland e colaboradores [218–220], esse parâmetro representa uma adequada, mas imprecisa medida da força de dois acoplamentos entre os parâmetros de ordem nemático e esmético ($s - \sigma$), que envolve a mudança de transição de segunda para primeira ordem, através de um ponto *tricrítico* quando $T_{SmA-N}/T_{N-I} \rightarrow 1$. Logo, reduzindo T_{SmA-N}/T_{N-I} , alterando a concentração de uma mistura binária por exemplo, podemos ter uma transição de primeira ordem.

Uma proposta interessante aplicada por Halperin e colaboradores [221] para a transição SmA-N, leva em consideração a presença de um campo magnético externo que modificaria a ordem da transição. O campo externo reduziria a discontinuidade na transição a partir das flutuações na ordem esmética. Isso alteraria a estrutura analítica da energia livre, introduzindo um termo cúbico negativo que garante que a transição seja fracamente de primeira ordem. Ao longo dos anos, trabalhos teóricos têm corroborado com essa teoria [221, 222].

B.2.2 Transição Nemática - Isotrópica

Estudos teóricos das transições de fase para a fase nemática (N) se desenvolvem em diversas vertentes. A aproximação mais utilizada é a teoria fenomenológica de Landau-deGennes [223, 224], onde a energia livre de Helmholtz é expressa em termos de potências do parâmetro de ordem.

Onsager [225], em 1947, propôs uma teoria de campo médio que atribui a origem da organização (ordenamento) das moléculas nemáticas a sua anisotropia de forma, ou seja, às interações repulsivas [209]. Entretanto, a teoria de Maier-Saupe [19–21] e suas extensões [56], dizem que a formação da fase ordenada é devido às interações anisotrópicas atrativas.

Experimentalmente através de diferentes técnicas, é demonstrado que na transição Nematíca - Líquido-isotrópico (N-Iso), o parâmetro de ordem (s) decai abruptamente a zero na temperatura de transição. Assim, a transição N-Iso é por natureza uma transição de primeira ordem. Entretanto, como essa transição está associada a pequenas mudanças da entalpia δH e a perda da ordem orientacional, alguns autores definem essa transição como uma transição fracamente de primeira ordem [209].

B.3 Estrutura e Transições Eletrônicas de Sistemas Líquido-Cristalinos

A estrutura eletrônica das moléculas que constituem compostos líquido-cristalinos afeta diretamente as propriedades e fenômenos físicos que esses materiais apresentam. De fato, como moléculas grandes, a estrutura dos níveis de energia desses sistemas é bastante complexa [57]. Em geral, três tipos de transições eletrônicas são frequentemente encontradas em cristais líquidos. São elas:

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$ - estados excitados de σ – *eltrons*;
- $n \rightarrow \pi^*$ - estados excitados de π – *eltrons*;
- Transições $\pi \rightarrow \pi^*$.

As estruturas eletrônicas de uma moléculas de cristal líquido possuem grande impacto nas propriedades ópticas desse composto. Sendo assim, aqui faremos uma breve descrição desses três mecanismos.

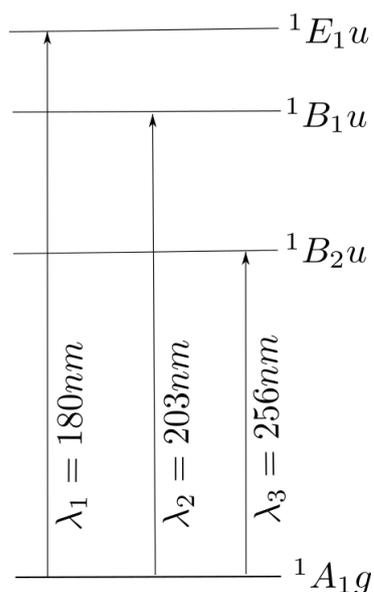
A grande maioria dos cristais líquidos consistem em um ou mais anéis aromáticos: sendo anéis *ciclohexanos* saturados ou anéis *fenis* insaturados ou a combinação de ambas. Com isso, além de determinar a faixa mesogênica, estes anéis também fazem a principal contribuição para as propriedades ópticas das moléculas, tais como os índices de refração e absorção dos cristais líquidos [57].

Para um anel *ciclohexano* ou uma ligação saturada, apenas σ – *eltrons* estão presentes. Sabe-se que que transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ocorrem na região ultravioleta a vácuo ($\lambda \approx 125nm$). Assim,

a absorção de um composto ou mistura de moléculas de cristal líquido totalmente saturado, torna-se insignificante na região do espectro visível [57].

Já em moléculas contendo um heteroátomo (como o oxigênio ou nitrogênio) os orbitais mais altos no estado fundamental são geralmente os orbitais não-ligantes, assim temos orbitais n essencialmente atômicos, e os orbitais não preenchidos mais baixos são π [57].

Figura 53 – Transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ numa molécula de benzeno.



Fonte: Khoo, 2007 [57].

Para os cristais líquidos que apresentam anéis fenílicos, podemos usar os resultados de uma molécula de benzeno para interpretar a absorção do cristal líquido. A figura 53 apresenta três possíveis transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, onde normalmente essas transições correspondem a absorção da luz na região próxima ao ultravioleta (UV) ($\leq 200nm$). Se uma molécula de cristal líquido possui um anel fenil, o espectro de absorção é similar a uma molécula pura do benzeno [57].

Pelas regras de seleção de $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$ é uma transição permitida por spin e simetria. Esta banda possui uma degenerescência dupla e um grande coeficiente de excitação. Porém, em um anel fenil, essa degenerescência gradualmente se divide à medida que o comprimento da conjugação aumenta. Em $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$ é uma transição de spin permitido e simetria proibida e $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ possui uma transição de spin permitido e simetria proibida (ver figura 53).

Como as moléculas de cristais líquidos são comumente moléculas orgânicas, observa-se que existe uma absorção na região UV, tal qual as moléculas de benzeno e na região do visível. Por outro lado, próximo ao infravermelho ($0,4$ à $5\mu m$) há menos bandas de absorção, concedendo assim uma aparência transparente ao cristal líquido nessa região [57].



Efeitos de Superfície na Ordem Líquido-cristalina

C.1 Efeitos de Superfície na Ordem Líquido-cristalina

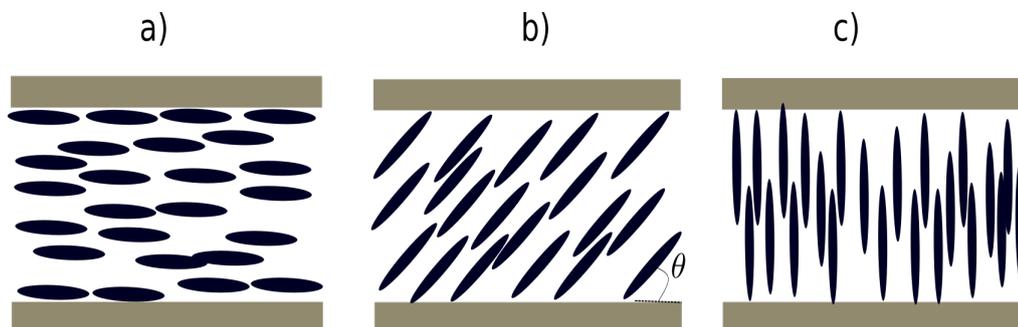
Compostos líquido-cristalinos são sensíveis à ação de qualquer efeito de superfície. Em razão disso, os fenômenos interfaciais nesses materiais são variados e objetos de diversos estudos [226]. O comportamento molecular devido aos efeitos de superfície dependem do tipo de *mesofase* em questão, sendo a mais extensivamente estudada na fase nemática.

Próxima a superfície, as moléculas possuem uma média orientacional fixa. Esse fenômeno de orientação do cristal líquido próximo a interface é denominado de ancoramento. O fenômeno foi descoberto por Mauguin [227] em 1913, enquanto estudava um sistema de cristal líquido nemático depositado sobre uma superfície de mica. Mauguin observou que o cristal líquido orientava-se em um direção paralela ao substrato, formando um ângulo de 60° com o eixo óptico da mica.

A ancoragem é um fenômeno de reorientação molecular do cristal líquido (CL). Quando as moléculas líquido-cristalinas entram em contato com uma superfície, ocorre a interação dos átomos ou moléculas que formam a superfície com as moléculas do CL. Esse contato molecular pode fixar o alinhamento das moléculas do cristal líquido nas proximidades da superfície, gerando um alinhamento macroscópico no sistema [226]. O ancoramento superficial pode ser definido em três tipos: planar, oblíquo ou homeotrópico, dependendo se a direção do ancoramento é paralela, inclinada ou perpendicular ao plano da superfície, respectivamente. Esse ancoramentos são mostrados na figura 54.

As superfícies nas quais o ancoramento tem sido extensivamente estudado são aquelas com substratos sólidos e superfícies de vidro tratados. O tratamento dessas superfícies permitem um melhor controle da direção do ancoramento induzido. Existem diversas formas de tratar as superfícies, mas os procedimentos mais conhecidos são o químico e o mecânico.

Figura 54 – Tipos de ancoramento superficial em uma amostra nemática entre duas superfícies planas. Em (a) ancoramento planar; (b) oblíquo e (c) homeotrópico.



Fonte: Autora, 2023 (Adaptado de Takatoh [171], 2005).

Para o tratamento mecânico, a forma mais simples para o alinhamento consiste em provocar ranhuras por fricção (*rubbing mechanisms*) na superfície do substrato vítreo com deposição de polímero. Em geral, obtém-se o alinhamento paralelo às ranhuras. Isto ocorre devido a uma energia adicional associada à formação de micro-relevos na superfície, caracterizado pela presença de sulcos no polímero depositado no vidro [228]. A presença dos sulcos favorece o alinhamento paralelo das moléculas às ranhuras e, assim, a energia de superfície f_s está associada à interação química das moléculas com a superfície e as forças de dispersão de Van der Waals [229].

O alinhamento químico, por sua vez, se dá através da deposição de uma camada de surfactantes, polímeros ou substâncias inorgânicas, ou ainda uma combinação dos mecanismos, usando a técnica de "*dipping*". Essa técnica consiste em imergir lentamente o substrato vítreo dentro da solução, deixá-lo por alguns minutos e retirá-lo cuidadosamente, levando o substrato vítreo para uma estufa para que essa interface seque uniformemente.

De acordo com a força da interação efetiva que existe na superfície, o ancoramento direcional pode ser classificado em *ancoramento superficial forte*, onde a força da superfície é suficientemente forte e define a direção do vetor diretor \vec{n} . Dessa forma, as condições de contorno impostas pela superfície são satisfeitas; e o *ancoramento superficial fraco* apresenta uma configuração do vetor diretor não bem definida, dessa maneira, as moléculas podem se moverem sem tanta dificuldade.

A energia de ancoramento está associada a orientação do diretor nas proximidades da superfície. A direção induzida pela superfície é chamada de eixo fácil, logo as moléculas do cristal líquido se orientam na direção desse eixo e, portanto, sua energia de superfície será mínima. A definição matemática dessa energia foi proposta por Rapini-Papoular [230] da seguinte forma:

$$f_s = \frac{1}{2} w_0 \sin^2 \phi \quad (62)$$

onde w_0 é uma constante de intensidade de ancoramento [228, 231] que corresponde ao trabalho que deve ser feito para girar o diretor da posição de equilíbrio para uma posição instável [228]. ϕ é o ângulo formado entre o diretor \vec{n} e o eixo fácil, podendo assim escrever a energia de ancoramento como,

$$F_s = \frac{1}{2} \int_{vol} w_0 \sin^2 \phi d^2 r \quad (63)$$

Compreendendo assim, que quanto maior for a intensidade de ancoramento, mais energia será necessário para mover o diretor do eixo fácil [231].

O ancoramento superficial também pode produzir deformações macroscópicas no diretor ao longo da amostra. Todas as deformações em cristais líquidos podem ser definidas em termos de três deformações básicas: *splay*, *twist* e *bend*⁷ (ver figura 55). Cada tipo de deformação está associada a uma constante elástica característica K_i . A explicação de cada deformação estará na próxima seção, onde estudaremos a teoria do contínuo, assim:

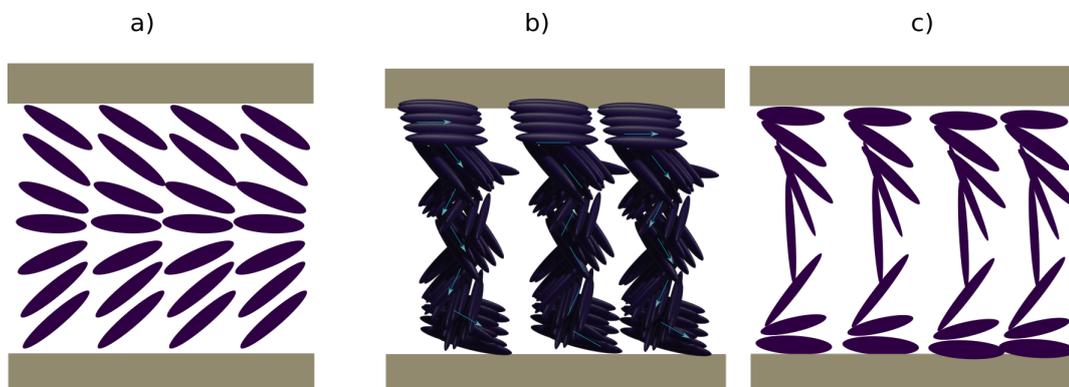
- K_1 (*splay*): conformação com $\nabla \cdot \vec{n}$;
- K_2 (*twist*): conformação com $\vec{n} \cdot (\nabla \times \vec{n})$;
- K_3 (*bend*): conformação com $\vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})$.

Os efeitos de superfície não são estudados apenas em amostras da fase nemática, mas também em compostos que apresentam a fase esmética. Lembrando que as moléculas da fase esmética se organizam em camadas, dessa forma, essas camadas são estruturadas paralelamente ao substrato, onde as moléculas de cristal líquido estão dispostas em um alinhamento homeotrópico (ver figura 56(a)). Porém, é possível que haja uma formação oblíqua em um porta-amostra planar com um tratamento antiparalelo [232] (ver figura 56(b)).

Rieker *et. al.*[233] e Ouchi *et. al.* [234], usaram medidas de raios-x em uma amostra de cristal líquido na fase esmética-C (SmC) e mostraram que, sob condições de alinhamento paralelo, é possível se obter uma estrutura de camadas inclinadas em diferentes direções, conhecida como *chevron shape* (ver figura 56(c)). A origem da estrutura de camada chevron é explicada pela discrepância entre o espaçamento da camada na fase SmC e da fase de alta temperatura, que normalmente é a fase SmA [171].

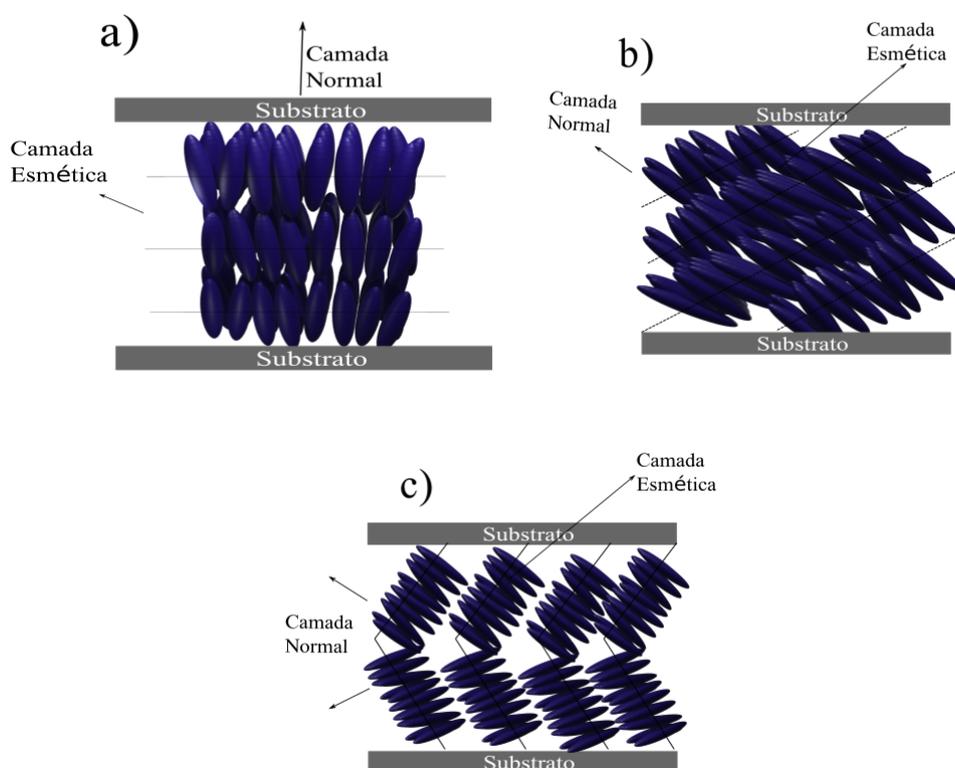
⁷ As terminologias *splay*, *twist* e *bend* significam afunilar, rotação e dobrar, respectivamente. Entretanto, é usual nos referirmos a esses tipos de deformação om a nomenclatura em língua inglesa.

Figura 55 – Tipos de deformação do vetor diretor \vec{n} em amostras líquido-cristalinas entre duas superfícies planas de vidro, por exemplo. Em (a) temos uma deformação tipo splay, (b) twist e em (c) bend.



Fonte: Autora, 2023 (Adaptado de Takatoh [171], 2005).

Figura 56 – Estruturas das camadas esméticas em vários tipos de alinhamento. Em (a) o alinhamento é homeotrópico e as camadas são paralelas ao substrato. Em (b) as camadas são oblíquas e em (c) há uma estrutura de camadas inclinadas em direções diferentes.



Fonte: Autora, 2023 (Adaptado de Takatoh [171], 2005).

Em virtude de toda essa rica fenomenologia, há vários estudos sobre como efeitos de superfície afetam as transições de fase em sistemas líquido-cristalino. O desenvolvimento de técnicas experimentais mostram que esses efeitos são responsáveis por um vasto número de fenômenos tais como a transição por redução de camadas em filmes esméticos [235] e o surgimento de fases superficiais acima da temperatura de transição das amostras (conhecido como fenômeno de umedecimento) [236–238].

Sheng [56] fez um dos primeiros estudos sobre os efeitos de superfície nas transições de fase em compostos líquido-cristalinos. Nesse estudo, investigou a transição de fase de uma amostra nemática ancorada sob um substrato e mostrou que o parâmetro de ordem é maior na superfície do que no centro da amostra, mas a camada nemática superficial apresenta uma transição de temperatura N-Iso mais alta.

Na fase esmética, os primeiros estudos sobre a existência de um perfil no parâmetro de ordem esmético devido aos efeitos de superfície foram propostos por Pawlowska e colaboradores [239], onde o objetivo do estudo era explicar o fenômeno de umedecimento esmético na superfície livre de amostras na fase nemática e isotrópica.

Selinger e Nelson [240], em 1988, usaram a teoria funcional da densidade e mostraram que os parâmetros de ordem nemático e esmético não são uniformes nas proximidades das superfícies, porém variam continuamente com a distância à superfície e um filme. Portanto, sabe-se que existe um comprimento característico próximo a superfície do filme, onde a ordem nemática ou esmética permanece estável mesmo para $T > T_{IN/ISm}$, ou seja, na fase isotrópica. Esse comprimento característico é denominado de comprimento penetração superficial [209].

C.2 Tipos de Alinhamentos nas Amostras Líquido-Cristalinas

C.2.1 Alinhamento homeotrópico

O alinhamento homeotrópico consiste na deposição de um surfactante nas lâminas de vidro previamente limpas. Esse procedimento de preparo dos porta-amostras consiste em duas etapas:

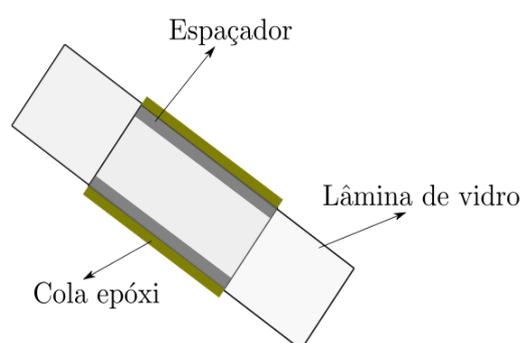
- Etapa 1 - Deposição do surfactante

Para preparar a solução usada para fazer o alinhamento homeotrópico, foi usado 0,39g de octadeciltriclorosilano em 100ml toluol. A solução obtida foi armazenada em um frasco escuro para prevenir que houvesse processos de foto-oxidação e de foto-degradação do surfactante.

Em seguida, foi preparada uma solução piranha que consiste em uma mistura de 10ml de água destilada, 15ml de peróxido de hidrogênio e 25ml de ácido sulfúrico. Vale lembrar que o ácido sulfúrico deve ser colocado após a água destilada e jamais o inverso, pois trata-se de uma reação exotérmica e pode ocorrer queimaduras. Outro cuidado necessário é sempre fazer uso de equipamentos de segurança.

As lâminas de vidro limpas e secas foram mergulhadas na solução piranha por 10 segundos e, em seguida, enxaguadas com água destilada. Após esse procedimento, foi utilizada uma pistola de ar para retirar o excesso de água da lâmina e, posteriormente, as lâminas foram mergulhadas na solução de octadeciltriclorosilano por 20 segundos. Em seguida, foram enxaguadas novamente com água destilada e, por fim, foram levadas para secagem na estufa por 2h, a uma temperatura de 120°C.

Figura 57 – Ilustração de um porta-amostra para cristais líquidos.



Fonte: Autora, 2023.

- Etapa 2 - Montagem do porta-amostra

O procedimento para a montagem do porta-amostra consistiu em cortar duas tiras finas do espaçador mylar (filme pet-poliéster) e colocá-las entre as duas lâminas. Uma mini-morsa foi utilizada para estabilizar a configuração ilustrada na figura 57 e deixar o porta-amostra com espaçamento mais próximo possível da espessura do espaçador usado. Nesse trabalho, o porta-amostra possui 90 μ m de espessura. Para selar o porta-amostra, foi aplicado cola epóxi nas laterais. O preenchimento dos porta-amostras com cristal líquido é feito via capilaridade. No caso do cristal líquido 8 CB, que apresenta alta viscosidade, foi necessário aquecê-lo até que atingisse a fase isotrópica, permitindo assim que o porta-amostra fosse preenchido sem grandes dificuldades. Por fim, as duas aberturas restantes foram fechadas com a cola epóxi.

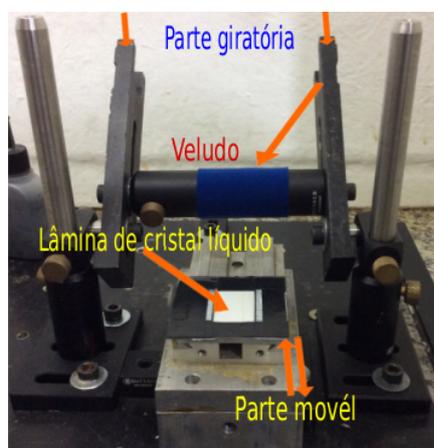
C.2.2 Alinhamento Planar

Esse alinhamento consiste em fazer ranhuras na superfície da lâmina de vidro com substrato de polímero. Essas ranhuras definem o eixo fácil do porta-amostra. Para esse alinhamento, também consistiu em duas etapas:

- Etapa 1 - Deposição do polímero

Com as lâminas limpas, foi preparado uma solução aquosa de 15ml de PVA (álcool polivinílico), com uma concentração de 2% em massa. A solução foi levada ao agitador magnético por 2h para que o polímero tivesse uma dissolução completa. A solução de PVA foi depositada na superfície da lâmina de vidro, com o sistema sendo submetido à centrifugação usando Spin-Coater 200 CBX da empresa Brewer Science INC. O spin-coater foi operado em uma rotação de 3000rpm, com aceleração de 200rad/s², durante 60 segundos para obter um filme homogêneo de 100nm de espessura. Em seguida, as lâminas foram levadas a estufa por 1h, sob temperatura de 100°C.

Figura 58 – Aparato usado para fazer o alinhamento planar, composto por uma parte móvel (onde podemos prender a lâmina de vidro) e uma parte giratória (onde prendemos o veludo para fazer as ranhuras).



Fonte: Santos, 2021 [241].

- Etapa 2 - Montagem do porta-amostra

Após a deposição e a secagem do polímero sobre as lâminas de vidro, foi realizado uma fricção mecânica sob as lâminas (como foi mencionado no capítulo 02) com o objetivo de produzir ranhuras e definir o eixo fácil sobre a superfície do polímero. Para a formação das ranhuras foi usado o setup da figura 58, que consiste em um cilindro metálico coberto por veludo

(o uso do veludo é devido aos pelos curtos. Assim é possível formar ranhuras lineares). A fixação do eixo fácil é realizada a partir da fricção, pressionando pelo veludo sobre a superfície vítrea numa direção fixa. A fricção foi repetida 5 vezes para garantir a formação de uma alta densidade superficial.

Com o eixo fácil definido sobre a superfície, é feita a colagem dos vidros de forma que a direção relativa da fricção seja paralela entre eles, conforme visto na figura 57. O preenchimento dos porta-amostras foram feitos por capilaridade do mesmo modo que foi feito para o alinhamento homeotrópico. Aqui foi usado o cristal líquido 5 CB. Como esse material líquido-cristalino é mais fluído do que o 8 CB, não houve a necessidade de aquecer o porta-amostra. Após o preenchimento, as amostras foram seladas e levadas ao forno INSTEC HCS-412W, onde foram resfriadas lentamente, para garantir o alinhamento das amostra.

Nesse trabalho foram usados ambos os alinhamentos, afim de contemplar um leque maior de efeitos não lineares dos cristais líquidos na presença dos POCs.



Teoria Hidrodinâmica para Ordem Líquido-cristalina

A descrição de muitos fenômenos que envolvem a ordem líquido-cristalina requer uma descrição macroscópica, denominada de Teoria Hidrodinâmica. Em particular, para os sistemas de interesse nessa tese (sistemas nemáticos), as propriedades e efeitos da adição de campos externos são melhores compreendidos em termos de deformações elásticas típicas. Por isso, a seguir apresentamos uma discussão sobre a teoria elástica do contínuo e os efeitos de campos em cristais líquidos.

D.1 Teoria Elástica do Contínuo

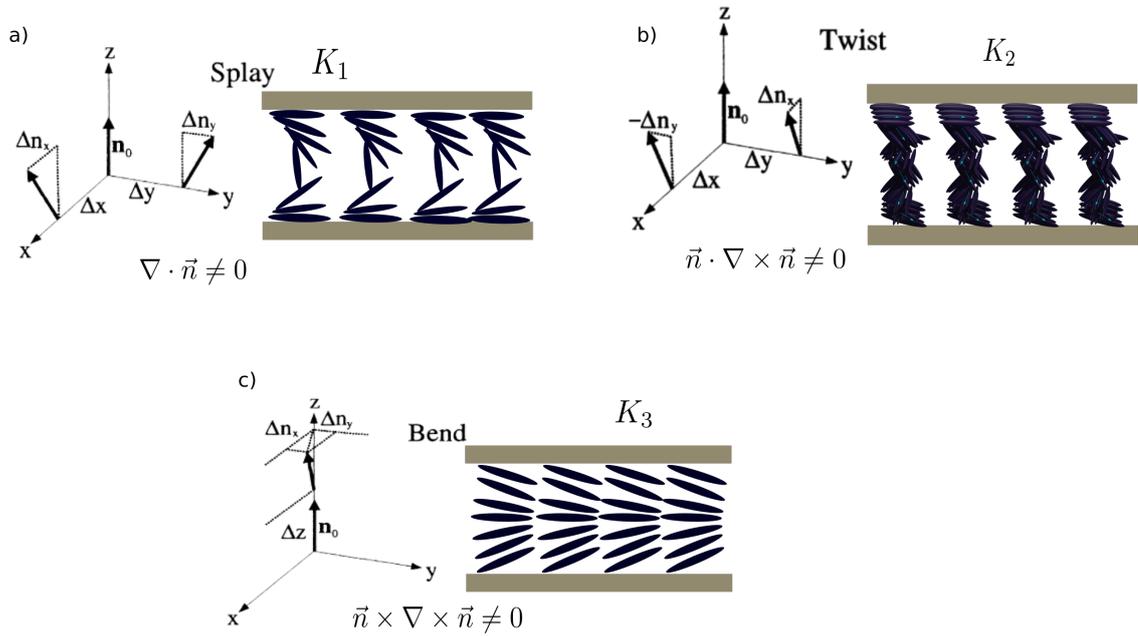
O estudo hidrodinâmico de cristais líquidos faz uso do campo vetorial do vetor diretor \vec{n} para descrever o alinhamento molecular médio em um dado ponto x na amostra com um volume V . As variações espaciais de \vec{n} estão associadas ao custo energético das moléculas, assim podemos escrever a densidade de energia elástica da fase nemática, lembrando que essa fase é centrossimétrica [242–244], logo,

$$F_d = \frac{1}{2} [K_{11}(\nabla \cdot \vec{n})^2 + K_{22}(\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + K_{33}(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2] \quad (64)$$

Sendo F_d a densidade elástica de Oseen-Frank, K_{11} , K_{22} e K_{33} , as constantes elásticas associadas ao custo energético para induzir as deformações: *splay*, *twist*, e *bend*, respectivamente (ver figura 59). A deformação *splay* corresponde a uma divergência no diretor \vec{n} (ver figura 59a), para a deformação *twist*, temos uma deformação helicoidal do diretor ao longo da amostra (ver figura 59 (b), onde as moléculas mudam o plano) e a deformação tipo *bend* representa uma curvatura no campo do vetor diretor (ver figura 59 (c)).

Para calcular a energia elástica associada as deformações ocorridas para a fase nemática,

Figura 59 – Tipos de ditorções relacionados a constantes elásticas: (a) K_{11} (Splay), (b) K_{22} (Twist) e (c) K_{33} (Bend).



Fonte: Autora, 2023 (Adaptado de Santos [241], 2021).

integrámos a equação (64) no volume, então,

$$F_N = \int_{vol} f_d d^3r \quad (65)$$

Substituindo (64) em (65), temos:

$$F_N = \frac{1}{2} \int_{vol} [K_{11}(\nabla \cdot \vec{n})^2 + K_{22}(\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + K_{33}(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2] d^3r \quad (66)$$

Com a equação (66) é possível determinar a configuração do vetor diretor no estado de menor energia, ou seja, em estado de equilíbrio. É possível minimizar a energia de F_N através das equações de Euler-Lagrange do cálculo variacional. Contudo, devido a complexidade da energia F_N , determinar a configuração de equilíbrio do diretor não é trivial, logo é feita uma aproximação de uma constante, ou seja, $K = K_{11} = K_{22} = K_{33}$. Com essa aproximação é possível escrever a energia elástica, assim:

$$F_d = \frac{K}{2} \int_{vol} [(\nabla \cdot \vec{n})^2 + (\nabla \times \vec{n})^2] d^3r \quad (67)$$

Ainda que o valor aproximado da constante K não seja suficiente para descrever as características da fase nemática, essa resolução nos dá uma compreensão da fenomenologia desses sistemas.

D.2 Efeitos de Campos Externos na Ordem Líquido-cristalina

Os sólidos, líquidos e gases respondem a campos externos, mas, em geral, as respostas estruturais são pouco evidentes, mesmo quando expostos a fortes campos. Já os cristais líquidos respondem aos campos externos com mudanças estruturais significantes mesmo na presença de campos fracos [215].

As moléculas na fase isotrópica estão orientadas aleatoriamente, então com a presença de um campo externo pode forçar as moléculas a alinharem-se em uma direção, induzindo assim um ordenamento. Por outro lado, em compostos que apresentam estrutura formada por pelo menos um anel aromático, as diferentes partes da molécula podem responder de diferentes formas à presença de um campo externo.

Uma característica importante dos cristais líquidos é a resposta do vetor diretor \vec{n} devido à presença de um pequeno campo externo (elétrico, magnético e óptico). Nesse caso, o vetor \vec{n} assume um alinhamento que minimiza a energia total, ou seja, haverá uma reorientação do eixo diretor. A resposta da fase líquido-cristalina depende da direção do campo aplicado. Quando a amostra não estiver mais na presença do campo, o diretor pode relaxar e voltar ao seu estado inicial ou permanecer no estado em que se encontra, essas mudanças irão depender do tipo de cristal líquido e do mecanismo físico envolvido.

Como as moléculas de cristal líquido são geralmente diamagnéticas, polarizáveis eletricamente e anisotrópicas em suas propriedades magnéticas e elétricas, a aplicação de um campo gera uma contribuição adicional para a densidade de energia livre que é oposta aquela da densidade de energia livre de distorção [241].

A seguir apresentaremos alguns efeitos dos campos elétricos e magnéticos em sistemas líquido-cristalinos.

D.2.1 Efeitos de Campo Elétrico

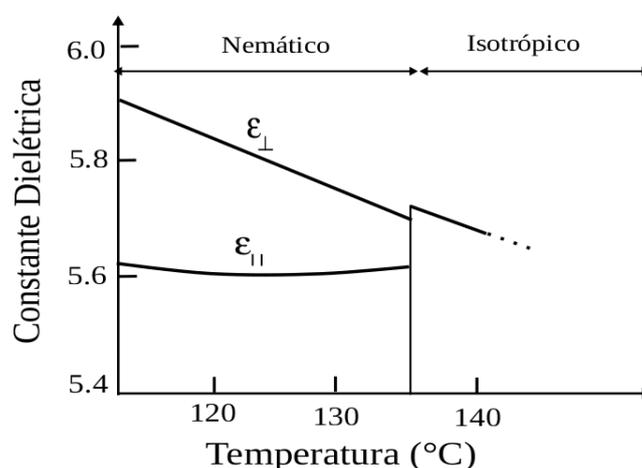
Os efeitos de um campo elétrico \vec{E} em uma amostra líquido-cristalina podem ser variados e complexos. Então, nesse texto trataremos apenas dos efeitos de campo numa amostra nemática idealizada com um perfeito isolamento, para evitar possíveis injeções de portadores de corrente. Mesmo em amostras ideais, o acoplamento elétrico externo envolve ao menos dois possíveis processos, sendo eles a anisotropia dielétrica ϵ_a e o possível surgimento de uma polarização dielétrica \vec{P} espontânea em nemáticos distorcidos. A constante dielétrica de uma amostra nemática é anisotrópica, assim $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ é a anisotropia dielétrica, sendo ϵ_{\parallel} e ϵ_{\perp} , as

permissividades dielétricas (relativas), também definidas como constantes dielétricas paralela e perpendicular, respectivamente.

Se o composto for apolar, o momento de dipolo é nulo ($\mu \approx 0$), então ϵ_a é pequeno e a magnitude é proporcional à polarizabilidade molecular, mas se o composto for polar, ϵ_a pode ser positivo ou negativo, a depender das características da estrutura química da amostras. Considerando que β é o ângulo entre o momento de dipolo do grupo polar e o eixo principal da molécula, então:

- Se $\beta \rightarrow 0$, então $\epsilon_a > 0$ (constante dielétrica positiva). Assim, os efeitos de um campo normal é pequeno. Compostos com $\epsilon_a > 0$ são bastante usuais para o alinhamento paralelo ou twist. Como exemplo temos os compostos do grupo ciano-bifenis;
- Se $\beta > 55^\circ$, então $\epsilon_a < 0$ (constante dielétrica negativa). Materiais com constante dielétrica negativa são uteis para o alinhamento perpendicular. O exemplo mais comum é o composto PAA e os compostos do grupo *NO*.

Figura 60 – Tipos de distorções relacionados a constantes elásticas: (a) K_{11} (Splay), (b) K_{22} (Twist) e (c) K_{33} (Bend).



Fonte: de Gennes, 1993 [10].

A temperatura também influencia na magnitude da anisotropia dielétrica. Dessa maneira, quando a temperatura cresce, ϵ_{\parallel} aumenta e ϵ_{\perp} diminui, então ϵ_a diminui. Podemos observar o comportamento da anisotropia dielétrica do PAA na figura 60.

A aplicação de um campo \vec{E} em uma amostra de cristal líquido produz uma polarização \vec{P} na amostra. Assim, a anisotropia do cristal líquido pode forçar \vec{E} e \vec{P} a terem diferentes direções. Essas grandezas estão relacionadas pelo tensor de susceptibilidade elétrica χ_e da seguinte forma:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (68)$$

sendo ε_0 a permissividade elétrica. Em cristais líquidos a resposta elétrica depende da direção relativa entre o campo \vec{E} e o diretor \vec{n} . O deslocamento elétrico \vec{D} é induzido por \vec{E} e \vec{P} , assim:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (69)$$

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \epsilon \vec{E} \quad (70)$$

onde $\epsilon = 1 + \chi_e$. 1 é o tensor identidade e ϵ é o tensor dielétrico, cujas suas componentes são: $\epsilon_{\parallel} = 1 + \chi_{e\parallel}$ e $\epsilon_{\perp} = 1 + \chi_{e\perp}$. Em termos de \vec{n} , podemos escrever o deslocamento de energia localmente como:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \epsilon_{\parallel} \vec{E} + \varepsilon_0 \epsilon_a (\vec{n} \cdot \vec{E}) \vec{n} \quad (71)$$

Podemos calcular a densidade de energia elétrica f_e integrando a equação (71) em torno do campo elétrico, assim obtemos:

$$f_e = -\frac{1}{2} \vec{D} \cdot \vec{E} \quad (72)$$

Os fenômenos eletro-ópticos observados em compostos líquido-cristalinos nemáticos são puramente orientacionais de forma que os fluxos macroscópicos são ausentes e as variações lentas de campos elétricos externos resultam em transformações correspondentes da orientação do diretor. O vetor \vec{n} nemático reorienta-se em um campo elétrico sob ação do torque dielétrico que é proporcional à anisotropia dielétrica. Dessa forma, a contribuição correspondente de f_e para a densidade de energia livre é dada por:

$$f_e = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 [\epsilon_{\perp} E^2 + \epsilon_a (\vec{n} \cdot \vec{E})^2] \quad (73)$$

O primeiro termo é independente da orientação do diretor, logo ele pode ser eliminado, assim:

$$f_e = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 [\Delta \epsilon (\vec{E} \cdot \vec{n})^2] \quad (74)$$

Podemos adicionar a contribuição do campo elétrico na amostra, obtendo as equações fundamentais da teoria elástica do contínuo:

$$f_d = \frac{1}{2} [K_{11}(\nabla \cdot \vec{n})^2 + K_{22}(\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + K_{33}(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 - \frac{1}{2}\varepsilon_0 \Delta\varepsilon (\vec{E} \cdot \vec{n})^2] \quad (75)$$

Integrando a equação (75) sob o volume, temos a energia elástica associada a deformações ocorridas na fase nemática na presença do campo elétrico, substituindo a equação (65), obtemos a energia total associada com as contribuições elétricas e elásticas.

$$f_d = \frac{1}{2} \int_{vol} [K_{11}(\nabla \cdot \vec{n})^2 + K_{22}(\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + K_{33}(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 - \frac{1}{2}\varepsilon_0 \Delta\varepsilon (\vec{E} \cdot \vec{n})^2] \quad (76)$$

Usando $K = K_{11} = K_{22} = K_{33}$, temos

$$f_d = \frac{K}{2} [(\nabla \cdot \vec{n})^2 + (\nabla \times \vec{n})^2 - \frac{1}{2k}\varepsilon_0 \Delta\varepsilon (\vec{E} \cdot \vec{n})^2] \quad (77)$$

D.2.1.1 Transição ou Efeito de Fréedericksz

Para entender o *efeito de Fréedericksz*, inicialmente, vamos considerar um porta-amostra planar com cristal líquido nemático, com o vetor diretor ancorado ao longo da direção \hat{x} em ambas as superfícies que estão localizadas, no plano XY , em $z = 0$ e $z = d$. Supondo que a amostra possua anisotropia positiva $\Delta\varepsilon > 0$. Na presença do campo elétrico que faz um ângulo θ com o diretor, o torque sobre as moléculas líquido-cristalinas é dada por $\tau_E = \vec{P} \times \vec{E}$, ou ainda $\tau_E = \Delta\varepsilon(\vec{n} \times \vec{E})(\vec{n} \cdot \vec{E})$. Assim, o módulo do torque é escrito como

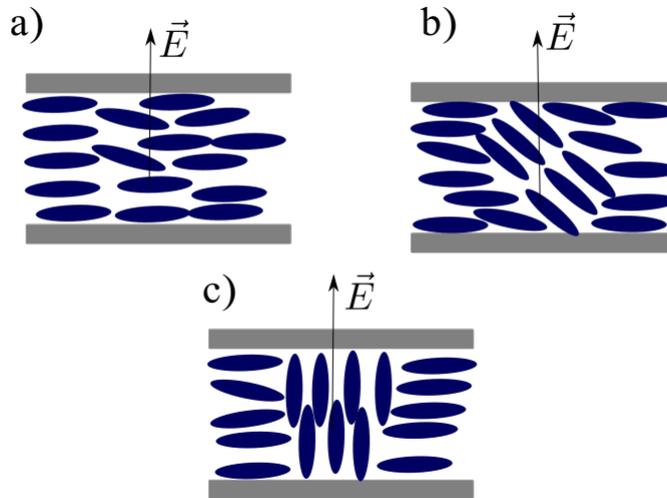
$$\tau_E = \varepsilon_0 \Delta\varepsilon E^2 \cos \theta \sin \theta \quad (78)$$

Neste caso, temos que o torque sobre as moléculas líquido-cristalinas se anulam quando $\theta = 0$ ou $\theta = \frac{\pi}{2}$. Entretanto, nestas condições, o torque induzido pelo campo pode ser não nulo devido as flutuações térmicas do vetor diretor em torno da direção do eixo fácil e induzidas pelas superfícies.

A amplitude do campo aplicado deve ser superior ao limiar característico, chamado de limiar de Fréedericksz E_c . Se $E < E_c$ (campo externo fraco), o vetor diretor não é perturbado e deve satisfazer as condições de equilíbrio local (ver figura 61(a)). Para campos $E \geq E_c$ (campos fortes), as moléculas tendem a alinhar-se na direção do campo, exceto as moléculas que estão próximas a superfície (ver figura 61 (b) e (c)).

O campo elétrico aplicado exerce um torque sobre o diretor nemático, de forma a reorientá-lo em sua direção minimizando a densidade de energia. Essa transição de um estado

Figura 61 – Configuração da reorientação das moléculas do cristal líquido quando submetidas a um potencial: (a) $V < V_c$, (b) $V > V_c$ e (c) $V \gg V_c$, onde V_c é a tensão de limiar para a transição de Fréedericksz.



Fonte: Autora, 2023.

não deformado para um estado onde o diretor está distorcido é conhecida como *Transição de Freedericksz* e o campo acima do qual essa transição começa a ocorrer é chamado de *campo crítico ou campo de Freedericksz*. Na aproximação de uma constante, o valor do campo limiar E_C é dada por:

$$E_c = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K}{\epsilon_0 |\Delta\epsilon|}} \quad (79)$$

Sendo d a espessura do porta-amostra, $\Delta\epsilon$, a anisotropia dielétrica e ϵ_0 a permissividade elétrica do vácuo. Assim, para que ocorra o efeito, o campo elétrico deve possuir uma amplitude limiar E_c . Existe dependência das constantes elásticas e da anisotropia dielétrica, para a reorientação do diretor nemático quando é submetido a um campo externo E_c . Com isso, é necessário a redução da energia elétrica compensa o ganho de energia elástica do sistema. Porém, esse fenômeno ocorre apenas quando o campo elétrico externo atinge um valor limiar E_C .

Seja uma amostra como um capacitor entre placas paralelas, a voltagem limiar V_c é definida como

$$V_c = \sqrt{\frac{K}{\epsilon_0 |\Delta\epsilon|}} \quad (80)$$

a voltagem limiar V_c é independente da espessura do filme.

D.2.2 Efeito de Campo Magnético

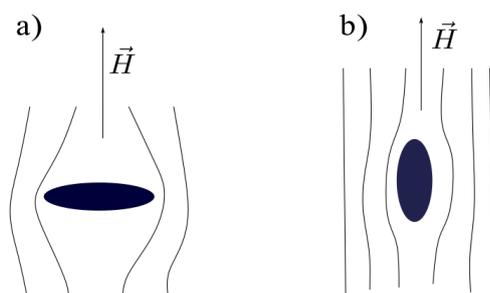
Cristais líquidos são diamagnéticos, ou seja, apresentam um magnetismo fraco, caracterizado por uma susceptibilidade negativa. Isso significa que um campo magnético \vec{H} induz um momento magnético sobre as moléculas numa direção oposta ao campo aplicado.

Quando um anel de benzeno é afetada por um campo magnético normal ao seu plano, uma corrente diamagnética é gerada dentro do anel que tende a diminuir o fluxo através da área do anel. Essa ação distorce as linhas de campo, para que essa configuração se mantivesse seria necessário muita energia (ver figura 62).

Se o campo \vec{H} for aplicada paralelamente ao anel, nenhuma corrente é induzida, então as linhas de campo são pouco distorcidas e o custo energético é menor (ver figura 62). Portanto, uma molécula com anel de benzeno tende a escolher uma orientação que \vec{H} esteja no plano do anel, diminuindo assim o custo energético.

O efeito de campo em uma molécula é pequeno quando comparado a $K_B T$. Portanto, uma única molécula não poderia ser alinhada por nenhum campo possível de ser obtido na prática, devido a agitação térmica [209].

Figura 62 – Anisotropia diamagnética de um anel aromático. Em (a) o campo magnético aplicado é normal ao plano do anel e em (b) o campo é paralelo ao plano do anel. No caso (a) as linhas de campo são mais distorcidas e o custo energético é maior.



Fonte: Autora, 2023 (Adaptado de Pereira, 2011 [209]).

Para compreender os efeitos de campo magnético \vec{H} na ordem líquido-cristalina, devemos descrever o efeito de \vec{H} sobre o diretor. Como sabemos, as moléculas em um cristal líquido são anisotrópicas, assim a magnitude do momento induzida depende da orientação relativa entre o campo externo aplicado e o eixo molecular. Desse modo, a magnetização \vec{M} induzida é

$$\vec{M} = \chi_{\parallel} \vec{H}, \text{ se } \vec{H} \text{ é paralelo a } \vec{n};$$

$$\vec{M} = \chi_{\perp} \vec{H}, \text{ se } \vec{H} \text{ é perpendicular a } \vec{n}.$$

onde χ_{\parallel} e χ_{\perp} são susceptibilidade magnéticas que são negativas e pequenas. Se \vec{H} faz um ângulo com o diretor, temos

$$\begin{aligned}\vec{M} &= \vec{M}_{\parallel} + \vec{M}_{\perp} \\ &= \chi_{\parallel}(\vec{H} \cdot \vec{n})\vec{n} + \chi_{\perp}[\vec{H} - (\vec{H} \cdot \vec{n})\vec{n}] \\ &= \chi_a(\vec{H} \cdot \vec{n})\vec{n} + \chi_{\perp}\vec{H}\end{aligned}\quad (81)$$

Sendo $\chi_a = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})$ a anisotropia diamagnética. A partir da equação (81), podemos escrever a energia livre, assim

$$\begin{aligned}F &= F_d - \int_0^H \vec{M} \cdot d\vec{H} \\ &= F_d - \frac{1}{2}\chi_{\perp}H^2 - \frac{1}{2}\chi_a(\vec{H} \cdot \vec{n})^2\end{aligned}\quad (82)$$

lembrando que F_d representa a energia livre as distorções do diretor. Assim, temos que

- Se $\chi_a > 0$: o mínimo de energia ocorre quando \vec{n} e \vec{H} são colineares. Logo, as moléculas tendem a se alinhar na direção paralela ao campo;
- Se $\chi_a < 0$: o mínimo de energia ocorre quando \vec{n} e \vec{H} são ortogonais, portanto, as moléculas tendem a se alinhar numa direção perpendicular ao campo.

De forma geral, a anisotropia diamagnético é positiva e decresce com o aumento da energia.

E

Anexos



Thermal and electric field effects on the nonlinear optical response of a cyanobiphenyl liquid crystal doped with carbon dots

P.S. Terceiro^a, R.G.S. de Oliveira^a, R.T. Alves^a, L.B.O. Davi^b, C.D.A.E.S. Barbosa^b,
Maria S.S. Pereira^a, I.N. de Oliveira^{a,*}

^a Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970, Maceió, AL, Brazil

^b Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970 Maceió, AL, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Smectic liquid crystals
Carbon dots
Phase transitions
Nonlinear optics
Electric field

ABSTRACT

The present study is devoted to the investigation of the nonlinear optical response of a cyanobiphenyl liquid crystal (8CB) doped with carbon dots derived from dansyl chloride (CD-DsCl). Using the time-resolved z-scan technique, it is investigated how the CD-DsCl addition affects the nonlinear refractive coefficient of planar liquid crystal samples. The temperature dependence of nonlinear optical responses of pristine and doped samples are analyzed close to smectic-A - nematic and nematic - isotropic phase transitions. Furthermore, the effects of an external electric field are analyzed. Our results show that doped 8CB samples may exhibit an enhanced nonlinear optical response, which depends on the strength of the external field.

1. Introduction

The phenomenology of nonlinear optical response in soft materials is a long-standing issue, being widely investigated due to their potential application in optoelectronic devices [1,2]. In this context, liquid-crystalline systems have attracted a remarkable amount of interest, being exploited in waveguides and optical fibers [3,4], generation of optical solitons and random lasers [5,6], and photorefractive devices [7,8]. In particular, thermotropic liquid crystals present a significant nonlinear optical response associated with field-induced reorientation of the nematic director [8], with the sample birefringence exhibiting a quadratic dependence on the light intensity. Although the field-induced director reorientation is a slow phenomenon (tens of milliseconds) that involves the average realignment of calamitic molecules [9], this mechanism has been successfully used in different applications, such as in logic gates and all-optical transistors [10], tunable lasers based on Fabry-Perrot cavities [11,12], photorefractive light valves [13] and active metamaterials [14].

Since the seminal paper of Jánossy and Kósa reporting the amplification of the optical-induced reorientation in nematic samples doped with organic dyes [15], the effects of nonmesogenic dopants on the nonlinear optical response of liquid crystals samples have been widely investi-

gated. Herein, several studies have considered the use of nanoparticles to modify the third-order nonlinear response of nematic samples [16–22]. Using a two-beam coupling setup for recording diffraction gratings, Podoliak and co-workers have observed that adding gold nanospheres enhances the gain coefficient of photorefractive nematic cells [16]. Similar results have been observed in E7 liquid crystals doped with gold nanospheres [17]. In particular, measurements of dynamic optical gratings revealed that an enhanced refractive nonlinearity takes place due to the heat generation by the nanoparticles upon photoexcitation at the plasmon resonance [17,18]. The enhancement of third-order nonlinear optical response has also been verified in cyanobiphenyl liquid crystals doped with gold nanorods [19,20], where a nonlinear absorptive phenomenon emerges as the temperature is reduced below the nematic-smectic transition temperature. More specifically, a saturation in the single-photon absorption occurs at temperatures where the smectic order becomes well established, indicating an enhancement in the orientational ordering of gold nanorods to reduce the elastic distortions in the smectic ordering. Concerning the liquid crystal doping with non-metallic nanoparticles, the analysis of z-scan measurements has identified an increase in the refractive and absorptive nonlinearities of nematic liquid crystals doped with graphene nanosheets [21,22], carbon dots [23], and carbon nanotubes [24,25].

* Corresponding author.

E-mail address: italo@fis.ufal.br (I.N. de Oliveira).

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123870>

Received 19 September 2023; Received in revised form 3 December 2023; Accepted 20 December 2023

Available online 27 December 2023

0167-7322/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

Recently, remarkable attention has been devoted to the effects of carbon dots addition on thermal, optical, and viscoelastic properties of liquid crystal samples [23,26–33]. Carbon dots (CD) are fluorescent carbon nanoparticles with a quasi-spherical shape, presenting an average diameter of less than 10 nm [34]. From a structural point of view, carbon dots have a graphitic core, covered by an amorphous shell formed by molecular fragments of the carbonaceous precursors used in the synthetic procedure [35,36]. Similar to other nonmesogenic nanoparticles, the addition of carbon dots tends to reduce the transition temperatures of liquid crystal samples [26,31,37] once the average molecular alignment is disturbed around the particles. Moreover, a pronounced variation in the Freedericksz threshold voltage has been reported in CD-doped nematic samples, depending on the CD concentration [29,31], and the sample temperature [27]. Using the time-resolved fluorescence spectroscopy, recent studies have shown that the excitation-dependent photoluminescence of carbon dots can be used to modify the emission intensity of liquid crystal samples [32,33,38], without Förster resonance energy transfer in such guest-host systems. Regarding the nonlinear optical response, Z-scan measurements using a pulsed laser excitation have revealed an enhancement in refractive and absorptive nonlinear coefficients of nematic samples as the concentration of carbon dots increases [23], being attributed to the Jánossy effect and the charge transfer between nematic host and carbon dots.

Although carbon dots effects on the liquid crystal properties have been investigated, the studies have been restricted to nematic samples doped with carbon dots synthesized from citric acid [23,26–28] or green precursors [31,29,32,33,39]. However, carbon dots derived from conjugated dyes have gained prominence in the scientific community due to the reproducibility of synthesis, high emission quantum yield, and rich phenomenology associated with the presence of different heteroatoms [40]. In this context, the present study is devoted to the investigation of the nonlinear optical response of a cyanobiphenyl liquid crystal (8CB) doped with carbon dots derived from dansyl chloride (CD-DsCl) [41]. Using the time-resolved z-scan technique, it is investigated how the CD-DsCl addition affects the nonlinear refractive coefficient of planar liquid crystal samples. The temperature dependence of nonlinear optical responses of pristine and doped samples are analyzed close to smectic-A - nematic and nematic - isotropic phase transitions. Furthermore, the effects of an external electric field are investigated. Our results show that doped 8CB samples exhibit an enhanced nonlinear optical response, which depends on the strength of the external field.

2. Materials and methods

The compound 4-octyl-4'-cyanobiphenyl (8CB) was chosen as the liquid crystal sample due to its good chemical stability upon laser exposure. The compound was purchased from Sigma-Aldrich, and it was used as received. Such cyanobiphenyl liquid crystal exhibits an isotropic-nematic phase transition at $T_{NI} = 40.0^\circ\text{C}$ and a nematic-smectic-A transition at $T_{AN} = 33.5^\circ\text{C}$.

The carbon dots were synthesized from 5-(dimethylamino)naphthalene-1-sulfonyl chloride (dansyl chloride) using a hydrothermal method. Dansyl chloride was purchased from Sigma-Aldrich, and it was used as furnished. A detailed description of the synthetic route is found in reference [41]. Briefly, 10 mg of dansyl chloride and 10 mL of distilled water were inserted in a Teflon[®] stainless autoclave. The sealed autoclave vessel was maintained in an oven at 200°C for 4 hours, resulting in a brown solution. The resultant solution was centrifuged at 15000 rpm for 10 minutes and filtered in a $0.22\ \mu\text{m}$ membrane. The stock solution of CD-DsCl was stored at 4°C prior to further analysis. The CD-DsCl concentration in the stock solution was determined by the dry mass method. 20 mL of DsCl solution was inserted into previously weighed test tubes and subjected to lyophilization. The tubes were weighed again after the dry freezing process, thus assuming that the resultant mass difference corresponds to the solution's CD-DsCl amount. The concentration of CD-DsCl was determined as $0.8\ \text{mg/mL}$. The morphology

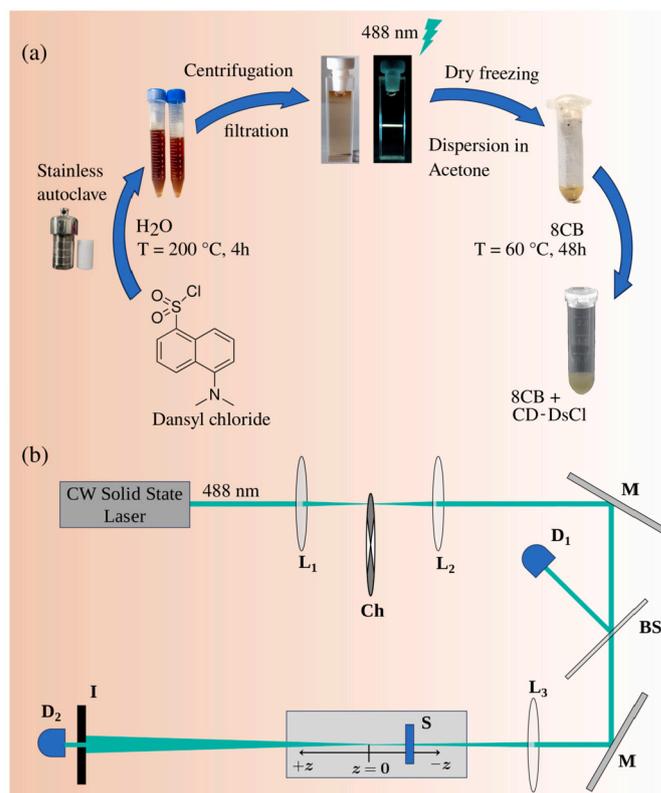


Fig. 1. (a) Schematic representation of the carbon dots synthesis and their dispersion on the 8CB liquid crystal. (b) Schematic representation of the z-scan experimental setup: L, lens; BS, beam splitter; I, iris; M, mirror; Ch, chopper; D, detector. The focus of the L_3 lens defines the position $z = 0$.

and size of the CD-DsCl were characterized by a JEM-2100 transmission electron microscope (JEOL, Tokyo, Japan) operating at 200 kV. The functional groups present in the CD-DsCl were determined by attenuated total reflectance Fourier transformed infrared spectroscopy (ATR-FTIR), using a Shimadzu IR Prestige-21 spectrophotometer operating between 4000 and $400\ \text{cm}^{-1}$. The analysis of HR-TEM images revealed that CD-DsCl exhibits a narrow size distribution, with diameters varying between 2 and 6 nm and an average diameter of around 3.0 nm. Concerning the functional groups at the carbon dots surface, vibrational spectra revealed the occurrence of characteristic bands associated with hydroxyl ($-\text{OH}$) and amine groups ($-\text{NH}_2$), as well as carbonyl ($-\text{C}=\text{O}$) and sulfonyl ($-\text{S}=\text{O}$) groups. The complete characterization of the chemical structure and multifunctionality of CD-DsCl can be found in the reference [41].

Dried CD-DsCl samples were resuspended in $25\ \mu\text{L}$ of acetone, being subsequently added into $150\ \mu\text{L}$ of 8CB in isotropic phase. The mixture was kept at 60°C for 48 hours in a water bath to ensure the total acetone evaporation. The schematic representation of CD-DsCl synthesis and 8CB doping is presented in Fig. 1(a). The CD-DsCl concentration was adjusted to vary between 0 and 3.2 wt.%. Liquid crystal cells with a planar alignment were prepared by coating cleaned indium-tin-oxide (ITO) glass surfaces with polyvinyl alcohol (PVA). In order to obtain a nondegenerate planar orientation inside the cells, the coated ITO glass surfaces were rubbed in antiparallel directions. Spacers were used to maintain the cell thickness at $\ell = 80\ \mu\text{m}$. The cells were filled by capillary action in the isotropic phase of 8CB ($T \approx 50^\circ\text{C}$), being cooled down to room temperature. The planar alignment and transition temperature of liquid crystal samples were verified by polarized light optical microscopy (POM). The absorption and emission spectra of CD-DsCl, 8CB, and 8CB + CD-DsCl samples were analyzed in a UV-VIS spectrometer (USB2000, Ocean Optics), using a demountable quartz cuvette (Hellma

cuvettes) with a pathlength of 150 μm . The sample temperature was adjusted in all measurements by an HCS412W hot stage connected to an mK1000 controller (Instec Inc), providing a 0.01 $^{\circ}\text{C}$ temperature resolution.

Envisaging the study of the nonlinear optical response of liquid crystal samples doped with CD-DsCl, the time-resolved Z-scan technique was used. A CW solid-state laser at $\lambda = 488$ nm was used as the light source (Obis LX, Coherent). The laser polarization was set in the vertical direction, and the excitation power varied between 0.5 and 10.0 mW. The excitation power was reasonably adjusted to maintain the transmittance variations within the validity limits of the Sheik-Bahae model for Z-scan measurements [42]. The excitation beam was focused by a lens with a focal length of 15 cm, providing a minimum waist of $w_0 = 39$ μm and confocal distance $z_c = 9.8$ mm. During the Z-scan measurements, the sample was moved back and forth along the z-axis around the minimum beam waist of the laser, with a single displacement step of 4 mm. A mechanical chopper was used to modulate the laser beam, producing square-wave pulses of 30 ms. The sample was excited at normal incidence, with the laser polarization adjusted to parallel the nematic director. Such a configuration is optimized for detecting a nonlinear optical response associated with thermal effects [9,42]. Fig. 1(b) shows a schematic representation of the Z-scan experimental setup. All measurements were performed in duplicate, where identical results were obtained.

3. Results

Fig. 2(a) presents the absorption spectrum of CD-DsCl dispersed in water, where the typical band structure of carbon dots can be verified. More specifically, an absorption band centered at 218 nm is observed, corresponding to the $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transitions in the sp^2 hybridized carbon domains within the graphitic core. The absorption spectrum of CD-DsCl also exhibits a band centered at 295 nm, which is associated with the $n \rightarrow \pi^*$ electronic transitions of nonbinding orbitals of heteroatoms present at the edge of the graphitic core. Like other carbon dots, the CD-DsCl absorption spectrum shows a long tail between 320 and 550 nm due to the surface states [34,36]. The inset of Fig. 2(a) exhibits the HR-TEM image of a single carbon dot derived from DsCl, showing the 0.32 nm layer spacing of the (002) plane of the graphitic core. Fig. 2(b) shows the absorption spectra of 8CB and 8CB + CD-DsCl samples at $T = 45$ $^{\circ}\text{C}$, corresponding to the isotropic phase. A low-weight concentration of carbon nanoparticles was considered ($c = 1.6$ wt.%). A demountable quartz cuvette (Hellma cuvettes) was used as the sample holder, with a 150 μm thickness. For the pristine 8CB sample, the absorption spectrum exhibits two bands centered at 230 and 280 nm, being associated with $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ electronic transitions of cyanobiphenyl group. Although such absorption bands are also observed in the doped 8CB sample, the carbon dots addition promotes the emergence of a small band at 330 nm, which can be attributed to the $n \rightarrow \pi^*$ electronic transitions of the guest particles. Such a red-shift of this absorption band is associated with the CD-DsCl sensitivity to the environmental conditions [41], such as the pH and polarity of the carrier liquid. Moreover, the broad absorption tail of CD-DsCl can be noticed in doped 8CB samples, ranging from 360 to 500 nm.

In order to verify the stability of the guest-host system 8CB + CD-DsCl sample, Fig. 2(c) and 2(d) show representative images of polarized optical microscopy of 8CB + CD-DsCl sample at nematic ($T = 34.6$ $^{\circ}\text{C}$) and smectic ($T = 32.5$ $^{\circ}\text{C}$) phases, respectively. The images were taken in a sample confined in the demountable quartz cuvette, exhibiting a degenerate planar anchoring (not aligned). No visible aggregates were observed in the images, indicating that the carbon dots are well dispersed in the liquid crystalline medium. Surprisingly, it is only observed the formation of defects with $1/2$ topological charge in the nematic, as shown in Fig. 2(c). Furthermore, it is observed the formation of some wall defects, which are preserved as the sample is cooled down from the nematic to the smectic phase.

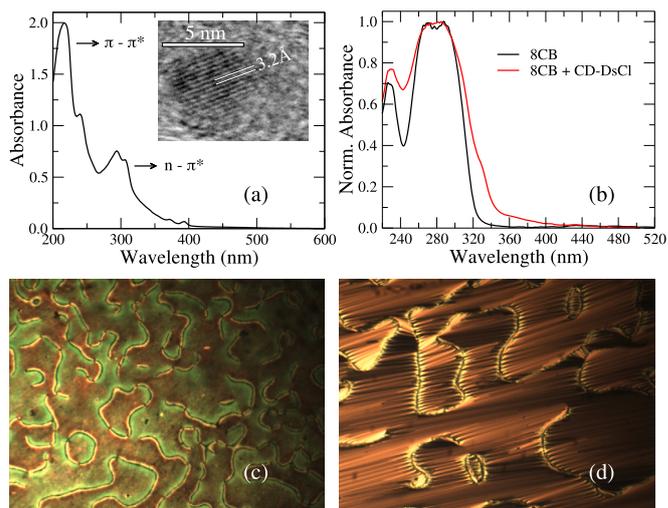


Fig. 2. (a) Absorption spectrum of CD-DsCl. Notice the typical absorption bands of carbon quantum dots, corresponding to $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\lambda = 218$ nm) and $n \rightarrow \pi^*$ ($\lambda = 295$ nm) electronic transitions and surface states ($\lambda = 360 - 400$ nm). The inset shows the HR-TEM image of an individual CD-DsCl, exhibiting the layer spacing in the (002) plane of the graphitic core. (b) Absorption spectra of pristine 8CB (black line) and 8CB + CD-DsCl (red line) samples. A low-weight concentration of carbon nanoparticles was considered ($c = 1.6$ wt.%). One can notice that the characteristic absorption bands of CD-DsCl are preserved in the liquid crystal medium. Representative polarized optical microscopy images of not aligned 8CB + CD-DsCl sample at different temperatures: (c) $T = 34.1$ $^{\circ}\text{C}$ (nematic phase) and (d) $T = 32.5$ $^{\circ}\text{C}$ (smectic phase).

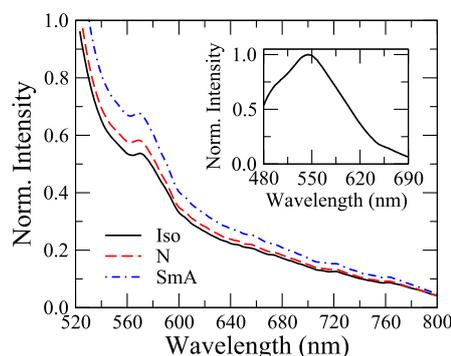


Fig. 3. Fluorescence spectrum of 8CB + CD-DsCl sample at different temperatures: $T = 42.5$ $^{\circ}\text{C}$ - isotropic phase (black solid line), $T = 34.6$ $^{\circ}\text{C}$ - nematic phase (red dashed line), and $T = 32.5$ $^{\circ}\text{C}$ - smectic phase (blue dotted line). Notice that the 8CB + CD-DsCl sample exhibits a fluorescence spectrum with a peak at 570 nm. The inset shows the emission spectrum of CD-DsCl in water, with an emission peak at 545 nm.

The emission spectrum of the CD-DsCl sample in the 8CB medium is shown in Fig. 3, for a concentration of $c = 3.2$ wt.%. The sample was excited at 450 nm using a diode laser. In order to maintain the temperature control, a bifurcated optical fiber was used to excite the sample and to collect its fluorescence. As one can note, the doped 8CB sample presents a small emission band centered at 570 nm, associated with the surface states of carbon dots. Furthermore, a red shift is observed in the CD-DsCl emission in 8CB medium compared to its fluorescence in water (inset). Such a red shift indicates that the energy gap between the frontier orbitals of CD-DsCl is sensitive to the solvent polarity, thus depending on the occurrence of charge transfer during the electronic transitions upon photoexcitation [43]. As the samples are slowly cooled down to nematic and smectic phases, an increase in the emission intensity is observed. As CD-DsCl presents a thermally activated delayed fluorescence [41], such an increase in the fluorescence intensity can be

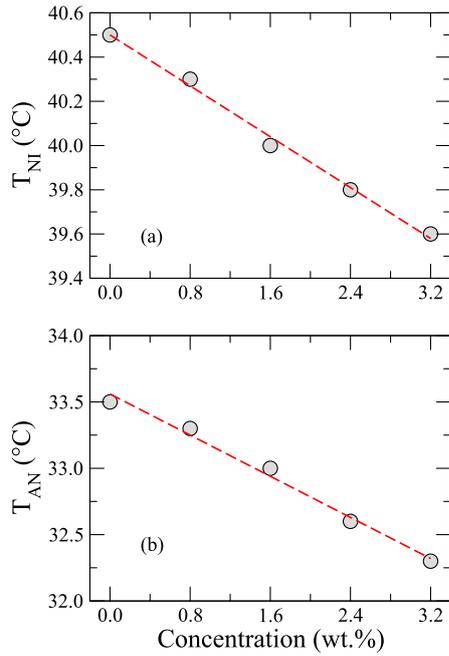


Fig. 4. (a) Nematic-isotropic transition temperature, T_{NI} , and (b) smectic-A-nematic transition temperature, T_{AN} , as function of the CD-DsCl weight concentration. In both cases, a linear decrease in the transition temperature is observed. Dashed lines represent the linear regressions using the expressions $T_{NI}(c) = T_{NI}(0) + \Gamma_{NI}c$ and $T_{AN}(c) = T_{AN}(0) + \Gamma_{NA}c$, with $\Gamma_{NI} = -0.29\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ and $\Gamma_{NA} = -0.39\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

associated with the light scattering by the director fluctuations. Light scattering tends to favor the photon detection by the optical fiber, thus leading to a slight enhancement in the fluorescence intensity as the sample temperature is reduced and the ordered phases emerge.

Let us now analyze the effects of CD-DsCl addition on the thermal properties of 8CB liquid crystal. Fig. 4(a) shows the nematic - isotropic transition temperature, T_{NI} , as a function of CD-DsCl concentration. Polarized optical microscopy was used to estimate the transition temperature of the samples. A linear decrease of the transition temperature occurs as the carbon dots concentration is increased, with $T_{NI}(c) = T_{NI}(0) + \Gamma_{NI} \cdot c$ and $\Gamma_{NI} = -0.29\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Such behavior indicates that adding CD-DsCl induces the emergence of disorder in the orientational order parameter of nematic phase [44], thus reducing nematic-isotropic transition temperature. A similar scenario is observed for the smectic-A - nematic transition temperature, T_{AN} , as the concentration of carbon dots is raised, as presented in Fig. 4(b). Again, a linear reduction in the transition temperature is verified, with $T_{AN}(c) = T_{AN}(0) + \Gamma_{NA} \cdot c$ and $\Gamma_{NA} = -0.39\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. This result shows that the smectic order is strongly disturbed as the carbon concentration is increased. HR-TEM analysis revealed that carbon dots derived from dansyl chloride present an average diameter of around 3.0 nm, which is slightly smaller than the smectic layer spacing of 8CB ($d = 3.2\text{ nm}$). Similar results have been reported for cyanobiphenyl liquid crystals doped with nonmesogenic nanoparticles, such as gold nanoparticles [19,37], fullerene [45], and carbon nanotubes [46].

Fig. 5(a) shows the position dependence of the far-field normalized transmittance of pristine and doped 8CB samples at the nematic phase, with $T = 35.0\text{ }^{\circ}\text{C}$. The CD-DsCl concentration in the doped sample was $c = 1.6\text{ wt.}\%$. The time-resolved Z-scan measurements were performed in the configuration of a closed aperture ($S = 0.1$) and under normal incidence. In order to avoid the director reorientation, the incident power during the Z-scan measurements was set below the optical Fredericksz threshold [47], with $P = 3.5\text{ mW}$ and $P = 2.0\text{ mW}$ for pristine and doped 8CB sample, respectively. In both samples, the far-field normalized transmittance exhibits a peak and valley signature

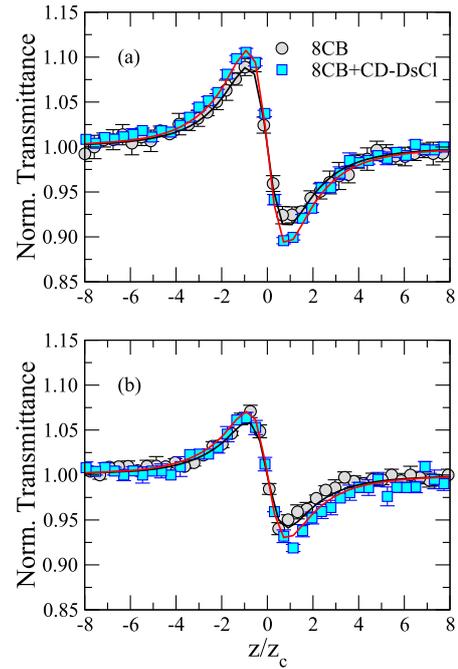


Fig. 5. Normalized Z-scan transmittance of pristine (gray circles) and doped (blue squares) 8CB samples at different temperatures: (a) $T = 35.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (nematic phase) and (b) $T = 32.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (smectic phase). The CD-DsCl concentration in the doped sample was $c = 1.6\text{ wt.}\%$. The Z-scan measurements were carried out in the configuration of a closed aperture. The black and red lines represent the best-fitting curves using the Sheik-Bahae model. Notice that the addition of carbon dots increases the nonlinear response at the nematic phase, even under lower excitation power: $P = 3.5\text{ mW}$ (8CB - gray circles) and $P = 2.0\text{ mW}$ (8CB + DsCl - blue squares).

corresponding to a self-defocusing behavior. More specifically, the sample behaves as a lenslike optical element, which induces a phase shift in the beam wavefront due to refractive index modifications upon high-intensity laser exposure. This self-defocusing behavior is characterized by a negative nonlinear refractive index, $n_2 < 0$ [42]. As the reorientation phenomenon is absent, such a nonlinear contribution is associated with the thermal variations of the extraordinary refractive index [9]. Moreover, the peak-valley amplitude is higher in doped 8CB samples even under a lower power excitation, thus indicating that the CD-DsCl addition enhances the nonlinear optical response of planar 8CB cells. For an incident laser beam at 488 nm, the surface states of CD-DsCl are excited, thus increasing the heat generation of the doped sample. In fact, CD-DsCl presents a small fluorescence quantum yield upon photoexcitation at 488 nm (less than 16%) [41], with its relaxation taking place through a non-radiative process. Furthermore, it is verified that the peak-valley separation is around $1.7\text{ }z_c$, suggesting that the normalized transmittance can be fitted using the Sheik-Bahae model [42]:

$$\bar{T} = 1 - \frac{4\Delta\Phi x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}, \quad (1)$$

where $x = z/z_c$. The phase shift in the beam wavefront is represented by $\Delta\Phi_0$, which is directly related to the nonlinear contribution to the extraordinary refractive index, n_2^e :

$$\Delta\Phi_0 = -\frac{2\pi n_2^e I_0 L_{eff}}{\lambda}. \quad (2)$$

I_0 is the beam intensity at $z = 0$ (lens focus), λ is the excitation wavelength, and L_{eff} is the effective sample thickness. Using the Sheik-Bahae model, the best-fitting curves for experimental data provide the values 0.44 rad and 0.53 rad for the phase shift in pristine and doped nematic samples, respectively. Considering the experimental parameters of Z-scan setup, the Eq. (2) furnishes $n_2^e = -1.2 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{W}$ and

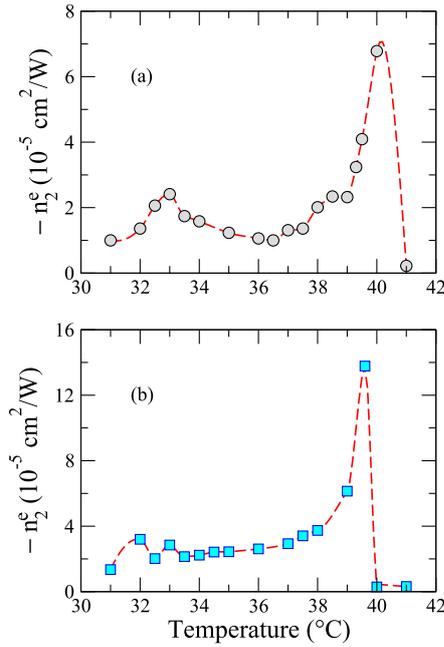


Fig. 6. Nonlinear refractive index, n_2^e , as a function of the sample temperature: (a) pristine and (b) doped 8CB samples. The CD-DsCl concentration was fixed at $c = 1.6$ wt.%. The red dashed lines are shown to guide the eyes. Notice that the CD-DsCl addition increases the values of the nonlinear contribution, especially close to the nematic-isotropic phase transition.

$n_2^e = -2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{W}$ for 8CB and 8CB + CD-DsCl samples, respectively.

The position dependence of the far-field normalized transmittances at the smectic phase is presented in Fig. 5(b), with $T = 32.0^\circ\text{C}$. Again, we considered pristine and doped 8CB samples, with the CD-DsCl concentration being fixed at $c = 1.6$ wt.% in doped liquid crystals. Similar to the results for the nematic phase, self-defocusing behaviors are observed for 8CB and 8CB + CD-DsCl samples under incident powers were $P = 3$ mW and $P = 1$ mW, respectively. Although a pronounced decrease in the peak-valley amplitudes is noticed, it is associated with the reduction of excitation powers. Using the Sheik-Bahae model, the phase shift in the beam wavefront was estimated as 0.29 rad and 0.35 rad for the pristine and doped samples. Using Eq. (2), we compute $n_2^e = -1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{W}$ and $n_2^e = -3.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{W}$ for 8CB and 8CB + CD-DsCl samples. Below the smectic-A-nematic transition temperature, the ordinary and extraordinary refractive indices present slow variation rates with the sample temperature, thus resulting in a smaller nonlinear optical response.

The temperature dependence of the nonlinear extraordinary refractive index, n_2^e , is presented in Fig. 6 for pristine and doped 8CB samples. The CD-DsCl concentration was fixed at $c = 1.6$ wt.%. In both samples, the nonlinear contribution exhibits a singular behavior near the nematic-isotropic phase transition, associated with the long-range fluctuations in the orientational order [48]. Although the N-Iso phase transition is discontinuous, such long-range fluctuations in the nematic ordering induce a singular behavior in physical parameters as $T \rightarrow T_{NI}$. More specifically, the extraordinary and ordinary refractive indices are expected to present a singular behavior [49]:

$$n_e \approx \bar{n} + \frac{2\Delta n_0}{3} \left(1 - \frac{T}{T_{NI}}\right)^\beta \quad (3)$$

and

$$n_o \approx \bar{n} - \frac{\Delta n_0}{3} \left(1 - \frac{T}{T_{NI}}\right)^\beta, \quad (4)$$

where \bar{n} is the average refractive index. Δn_0 is 8CB birefringence at the crystalline state, which is assumed to be independent of temperature. β is the transition exponent for the nematic order parameter, estimated around 0.25 for cyanobiphenyl liquid crystals [49]. Considering the steady-state regime when the laser pulse duration is longer than characteristic relaxation times for thermal and density effects, the nonlinear extraordinary refractive index can be written as

$$n_2^e = \left(\frac{\alpha_{abs}\tau_R}{\rho_0 C_p}\right) \frac{dn_e}{dT}. \quad (5)$$

ρ_0 is the 8CB mass density, α_{abs} is the absorption coefficient, C_p is specific heat, and τ_R is the characteristic relaxation time for thermal effects. The singular behavior of n_2^e is determined by the temperature dependence of C_p , τ_R , and $\frac{dn_e}{dT}$ at the vicinity of nematic-isotropic phase transition [9]. As $\frac{dn_e}{dT} < 0$, the nonlinear extraordinary refractive index is negative. Besides, the nonlinear extraordinary refractive index vanishes abruptly above the T_{NI} , as $\frac{dn_e}{dT} \rightarrow 0$ for $T > T_{NI}$. However, such unusual singular behavior is more pronounced in the 8CB + CD-DsCl sample, as adding nonmesogenic dopants reduces the discontinuity of the nematic order parameters at the nematic-isotropic phase transition [50]. Adding these nonmesogenic nanoparticles reduces the specific heat peak close to nematic-isotropic phase transition [51], while an enhancement in the absorption coefficient occurs due to the surface states of carbon dots derived from dansyl chloride. Regarding the SmA - N phase transition, a slight increase in the nonlinear refractive index is observed in the pristine sample as $T \rightarrow T_{NA}(0)$, associated with the thermal behavior of the 8CB birefringence at the vicinity of such transition [52]. In particular, several studies have identified the Sm-A - N phase transition in 8CB liquid crystal as a weak first-order [45,53,54] or even a second-order transition [52,55,56]. A crossover from continuous to tricritical behavior is expected for such a transition as the width of the nematic range decreases, with the McMillan ratio $T_{AN}/T_{NI} \rightarrow 1$. Despite the McMillan ratio being $T_{AN}/T_{NI} = 0.977$ for 8CB, recent studies have observed a continuous behavior for 8CB birefringence, with its temperature derivative exhibiting a singular behavior [52,56]. In this scenario, an increase in the nonlinear contribution of extraordinary refractive index occurs near SmA - N transition temperature, as observed in Fig. 6(a). Concerning the 8CB+DsCl sample, no significant variation in the nonlinear refractive index has been verified near $T_{AN}(c)$, as shown in Fig. 6(b). Depending on the polarity of the nonmesogenic dopant, a crossover from continuous to first-order transition may take place in 8CB samples [51], with the suppression of the birefringence's singular behavior.

Let us now investigate the effects of an external electric field on the nonlinear optical response of 8CB and 8CB + CD-DsCl samples. The experimental conditions are similar to those described in Fig. 1, where the incident optical polarization is assumed to be parallel to the nematic director. The concentration of carbon dots was maintained at $c = 1.6$ wt.%. In order to avoid the electrophoresis phenomenon, an arbitrary function generator (AFG1022, Tektronix) was used to produce a square-wave AC electric field at 1.2 kHz. At this frequency, the 8CB presents a dielectric anisotropy $\epsilon_a = 8.6$ at $T = 35^\circ\text{C}$ [57]. For a planar cell, the Freedericksz threshold voltage, V_{th} is defined as

$$V_{th} = \pi \sqrt{\frac{K_1}{\epsilon_0 \epsilon_a}} \quad (6)$$

where ϵ_0 is the vacuum permittivity. Considering the typical values of 8CB elastic constants $K_1 = 6.1$ pN, $K_2 = 3.3$ pN, and $K_3 = 6.8$ pN [58], the Freedericksz threshold is estimated as $V_{th} = 0.9$ V. For the pristine 8CB planar cell, we observe that the external field ($V_{rms} = 1.0$ V) induces a change in the nonlinear optical response, as shown in Fig. 7(a). More specifically, the self-defocusing behavior is replaced by a self-focusing one, characterized by valley-peak Z-scan signature and $n_2 > 0$. Moreover, higher incident power was required to observe a nonlinear optical

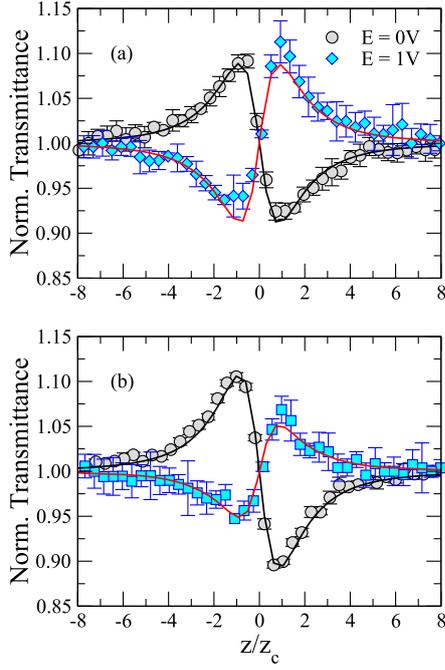


Fig. 7. Normalized Z-scan transmittance of (a) pristine and (b) doped 8CB samples for different applied external voltage: $V_{rms} = 0$ (gray circle) and $V_{rms} = 1$ V (blue squares). The external field application changes the nonlinear optical response in both samples, with the self-defocusing behavior replaced by a self-focusing one.

response in the field presence, with $P = 9$ mW. As the external field is applied above the Fredericksz threshold, the nonlinear optical response is associated with two different contributions: (i) the thermal variation of nematic birefringence upon a high-intensity photoexcitation and (ii) the optical-induced reorientation of nematic director [47]. In particular, the applied external field couples with thermally induced director fluctuations, thus giving rise to a director reorientation along the sample. A similar behavior is observed for 8CD+CD-DsCl sample, as presented in Fig. 7(b). However, the incident power required to observe a nonlinear optical response was slightly lower, with $P = 7$ mW.

Envisaging the analysis of field effects on the nonlinear optical response of nematic planar cells, Fig. 8(a) shows the nonlinear refractive index as a function of the applied voltage for 8CB and 8CB+CD-DsCl samples. In both cases, we notice that the external field induces a sign change in the nonlinear optical response of 8CB samples due to the field-induced reorientation of the nematic director. The nonlinear refractive index tends to constant value in the limit $V \gg V_{th}$. Furthermore, the amplitude of the nonlinear refractive index becomes smaller in the doped sample, indicating that the addition of carbon dots may affect the reorientation phenomenon in nematic cells. More specifically, previous studies reported that doping nematic samples with carbon dots modify Fredericksz threshold [29,31]. Indeed, a non-uniform orientation profile takes place in planar cells when $V \geq V_{th}$, with the director's orientation angle α reaching a maximum value α_m at the cell center. Such a non-uniform orientation profile can be calculated by using [59,60]

$$\frac{V}{V_{th}} = \frac{2}{\pi} \sqrt{1 + \gamma\eta} \int_0^{\pi/2} f(\Omega) d\Omega \quad (7)$$

and

$$\frac{2z'}{\ell} = \frac{\int_0^{\pi/2} g(\Omega) d\Omega}{\int_0^{\sin^{-1}(\sin \alpha / \sqrt{\eta})} g(\Omega) d\Omega} \quad (8)$$

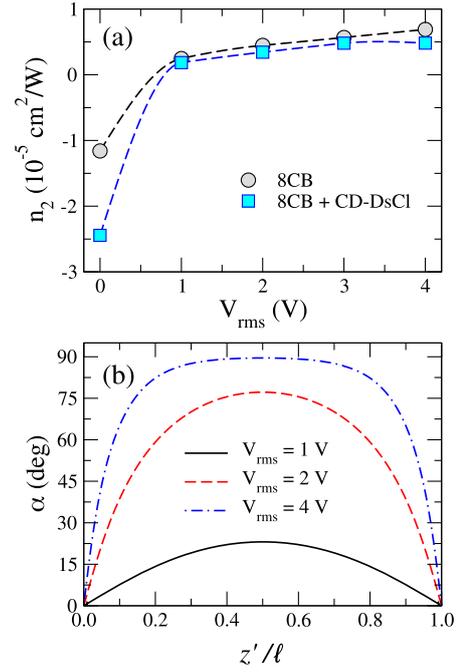


Fig. 8. (a) Nonlinear refractive index, n_2 , as function of the applied voltage, V_{rms} . Notice that the external field induces a sign change in the nonlinear refractive index, associated with the field-induced reorientation when $V_{rms} \geq V_{th}$. (b) Non-uniform orientation profiles of the director along a planar nematic cell with thickness ℓ , considering different applied voltages: $V_{rms} = 1$ V (black solid line), $V_{rms} = 2$ V (red dashed line), and $V_{rms} = 4$ V (red dashed line). The profiles were computed from Equations (7) and (8), using elastic and dielectric parameters of 8CB at $T = 35^\circ\text{C}$. The director orientation changes significantly along the planar cell, thus modifying the nonlinear optical response during the z-scan measurements.

Here, $\sin \alpha = \sin \alpha_m \sin \Omega$ and $\eta = \sin^2 \alpha_m$. The auxiliary functions $f(\Omega)$ and $g(\Omega)$ are given by

$$f(\Omega) = \left[\frac{1 + \kappa\eta \sin^2 \Omega}{(1 + \gamma\eta \sin^2 \Omega)(1 - \eta \sin^2 \Omega)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

and

$$g(\Omega) = \left[\frac{(1 + \gamma\eta \sin^2 \Omega)(1 + \kappa\eta \sin^2 \Omega)}{(1 - \eta \sin^2 \Omega)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

$\kappa = K_3/K_1 - 1$ and $\gamma = \epsilon_a/\epsilon_\perp$ are parameters associated with the elastic and dielectric anisotropy, respectively. A uniform profile with $\alpha_m = 0$ is obtained when $V < V_{th}$. Fig. 8(b) shows the orientation profile of the nematic director along a planar cell, considering the applied voltages used in Z-scan measurements. The profiles were obtained by solving the Equations (7) and (8), using the elastic and dielectric parameters of 8CB at $T = 35^\circ\text{C}$ [57,58]. The positions $z' = 0$ and $z' = \ell$ define the cell walls, where $\alpha = 0^\circ$ and the director parallel the incident light polarization due to the surface planar anchoring. As the Fredericksz threshold is previously defined, numerical integration techniques can solve Equation (7) and account for the maximum reorientation angle α_m at the cell center. Once the α_m is determined, the orientation profile of the nematic director is obtained from the numerical integration of the Equation (8). Above the Fredericksz threshold ($V_{th} \approx 0.9$ V), the orientation of the nematic director varies significantly along the planar cell due to field-induced reorientation. For $V = 1$ V, a continuous variation in the director orientation takes place along the nematic cell, with α increasing from 0° at the cell's surface ($z' = 0$ and $z' = \ell$) to $\alpha_m \approx 23^\circ$ at the cell's center ($z' = \ell/2$). As a result, the optical torque becomes non-null, and the optical field may also modify the direc-

tor alignment along the sample. In this scenario, the change from the self-defocusing behavior to the self-focusing one of 8CB planar samples can be attributed to the interplay of thermal and reorientation contributions when the applied voltage is above the Fredericksz threshold ($V > V_{th}$). For a null field, the nonlinear optical response is associated with the thermal variation of the extraordinary refractive index of nematic samples, characterized by a negative thermo-optical coefficient ($dn_e/dT < 0$). As a consequence, peak-valley Z-scan curves are observed in Fig. 5 and 7 (gray circles) for $V = 0$, with doped and undoped planar 8CB samples presenting $n_2 < 0$ upon normal incidence. For an external electric field above the Fredericksz threshold, the nematic director presents a non-uniform orientation profile along the sample, with α varying between 0 and α_m . Consequently, the nonlinear optical response is now associated with thermal and reorientation contributions. Due to the relative orientation between the nematic director and the optical electric field, the effective thermal contribution is then related to the thermal variations of ordinary (n_o) and extraordinary (n_e) refractive indices, which are respectively characterized by positive ($dn_o/dT > 0$) and negative ($dn_e/dT < 0$) thermo-optical coefficients. Moreover, an optically-induced reorientation of the nematic director may also occur as α is non-null, thus inducing a birefringence variation characterized by a positive nonlinear refractive index. As the field-induced non-uniform profile reduces the energy cost associated with the elastic distortions of nematic ordering in a planar cell, the applied voltage tends to weaken the contribution of the optically induced reorientation. The interplay of such contributions leads to a valley-peak Z-scan curve for planar 8CB samples for $V > V_{th}$, with $n_2 > 0$. For $V = 4$ V, the director profile exhibits a $\alpha_m \approx 90^\circ$, with the director being normal to the cell wall at $z' = \ell/2$. The nematic director thus becomes normal to the optical field, the optically induced reorientation vanishes, and the nonlinear optical response is attributed to the thermal variation of ordinary refractive index as the 8CB samples are photoexcited.

As the Z-scan measurements were optimized for detecting the nonlinear optical response associated with thermal effects, the present experimental findings show that CD-DsCl affects the temperature dependence of 8CB birefringence. Due to their surface states, carbon dots derived from dansyl chloride enhance the liquid crystal absorption at 488 nm, thus increasing the heat generation in 8CB samples upon laser excitation. These nanoparticles present a fluorescence quantum yield below 16% [41], depleting excited states through non-radiative decaying mechanisms. Furthermore, the reduction of the transition temperatures indicates that the addition of carbon dots strongly affects liquid-crystalline ordering, with the formation of local disorder and subsequent decrease of smectic and nematic order parameters. In particular, CD-DsCl diameter varies between 2 and 6 nm, slightly larger than the dimensions of 8CB molecules [58]. Although cyanobiphenyl liquid crystal exhibits a small dipole moment, which may interact with amine and hydroxyl groups at carbon dots surface [41], such effective interaction is not strong enough to induce a homeotropic ordering around the guest particles, with the distortions in the orientational order presenting a short-range character [61]. Such local disorder induced by nonmesogenic guest particles leads to a reduction of orientation order parameter [51], thus affecting the thermo-optical parameters of the liquid-crystalline sample.

4. Summary and conclusions

Thermal and nonlinear optical properties of a cyanobiphenyl liquid crystal were investigated, considering the addition of carbon dots (CD-DsCl) synthesized from dansyl chloride. Time-resolved z-scan measurements were performed in the excitation regime below the optical Fredericksz threshold in nematic cells presenting planar anchoring conditions. The reorientation phenomenon is avoided by adjusting the laser polarization along the easy axis of planar cells, with the nonlinear optical response being associated with the thermal variations in

liquid crystal birefringence. Our results showed that carbon dot addition reduces the transition temperature of 8CB samples due to the formation of local disorder in the orientational ordering. Concerning the spectroscopy properties, a red shift occurs in the emission spectrum of CD-DsCl dispersed in cyanobiphenyl liquid crystal when compared with the aqueous solution. However, such a red shift was independent of the sample temperature, indicating that the liquid crystal ordering does not affect the electronic transitions associated with the surface states of carbon dots. Regarding the nonlinear optical response, the carbon dots addition increases the nonlinear refractive contribution related to thermally induced changes in the extraordinary and ordinary refractive indices of doped 8CB samples. In particular, adding CD-DsCl enhances the absorption coefficient of liquid crystal at the laser wavelength, thus increasing the heat generation in the sample upon photoexcitation. Consequently, the thermal changes in the refractive indices become more pronounced in doped 8CB samples. On the other hand, the effects of carbon dots are less pronounced when an external electric field reorients the nematic director. The present findings reveal that the addition of carbon dots can be used to appropriately modify the nonlinear optical properties of liquid crystal matrices, thus making such hybrid soft materials promising candidates for optical devices. A prominent example is the generation and control of spatial optical solitons in nematic liquid crystals, where the interplay of reorientation and thermal nonlinearities is an important requirement to adjust the trajectory and the transverse confinement of spatial solitons [62–64]. Besides, liquid crystals doped with carbon dots can be exploited to obtain tunable optical metadevices based on thermal variation of nematic birefringence, including metalenses [65,66], dynamic beam deflectors [67], and active all-dielectric metasurface [68,69].

CRediT authorship contribution statement

P.S. Terceiro: Formal analysis, Investigation, Methodology, Validation. **R.G.S. de Oliveira:** Formal analysis, Investigation. **R.T. Alves:** Formal analysis, Investigation. **L.B.O. Davi:** Investigation, Validation. **C.D.A.E.S. Barbosa:** Formal analysis, Investigation, Validation. **Maria S.S. Pereira:** Conceptualization, Formal analysis, Resources, Writing – original draft. **I.N. de Oliveira:** Conceptualization, Formal analysis, Project administration, Resources, Supervision, Writing – review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

This work was partially supported by Alagoas Research Foundation (FAPEAL), the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq - 465259/2014-6), the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES), the National Institute of Science and Technology Complex Fluids (INCT-FCx), and the São Paulo Research Foundation (FAPESP - 2014/50983-3). The authors are grateful to the Multiuser High Resolution Microscopy Laboratory (Lab-Mic/UFG) for the transmission electron microscopies. I. N. de Oliveira and Maria S. S. Pereira thank FAPEAL for the financial support (Grant No. E:60030.0000002288/2022 and E:60030.0000001635/2022).

References

- [1] J. Wu, Z. Li, J. Luo, A.K.-Y. Jen, High-performance organic second- and third-order nonlinear optical materials for ultrafast information processing, *J. Mater. Chem. C* 8 (2020) 15009.
- [2] I.C. Khoo, Nonlinear optics, active plasmonics and metamaterials with liquid crystals, *Prog. Quantum Electron.* 38 (2014) 77.
- [3] A. d'Alessandro, B. Bellini, D. Donisi, R. Beccherelli, R. Asquini, Nematic liquid crystal optical channel waveguides on silicon, *IEEE J. Quantum Electron.* 42 (2006) 1084.
- [4] T.T. Alkeskjold, J. Lægsgaard, A. Bjarklev, D.S. Hermann, Anawati, J. Broeng, J. Li, S.-T. Wu, All-optical modulation in dye-doped nematic liquid crystal photonic bandgap fibers, *Opt. Express* 12 (2004) 5857.
- [5] C. Conti, M. Peccianti, G. Assanto, Observation of optical spatial solitons in a highly nonlocal medium, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 113902.
- [6] S. Perumbilavil, A. Piccardi, R. Barboza, O. Buchnev, M. Kauranen, G. Strangi, G. Assanto, Beaming random lasers with soliton control, *Nat. Commun.* 9 (2018) 3863.
- [7] G.P. Wiederrecht, B.A. Yoon, M.R. Wasielewski, High photorefractive gain in nematic liquid crystals doped with electron donor and acceptor molecules, *Science* 270 (1995) 1794.
- [8] I.C. Khoo, Nonlinear optics of liquid crystalline materials, *Phys. Rep.* 471 (2009) 221.
- [9] I.C. Khoo, S.T. Wu, *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals*, World Scientific, 1992.
- [10] C.-Y. Wang, C.-W. Chen, H.-C. Jau, C.-C. Li, C.-Y. Cheng, C.-T. Wang, S.-E. Leng, I.-C. Khoo, T.-H. Lin, All-optical transistor- and diode- action and logic gates based on anisotropic nonlinear responsive liquid crystal, *Sci. Rep.* 6 (2016) 30873.
- [11] I. Nys, J. Beeckman, K. Neyts, Electrically tunable Fabry–Perot lasing in nematic liquid crystal cells, *J. Opt. Soc. Am. B* 31 (2014) 1516.
- [12] W. Lee, W. Wang, G. Lee, S.H. Ryu, X. Fan, D.K. Yoon, Electro-tunable liquid crystal laser based on high-Q Fabry–Pérot microcavity, *Opt. Express* 25 (2017) 874.
- [13] U. Bortolozzo, S. Residori, J.P. Huignard, Beam coupling in photorefractive liquid crystal light valves, *J. Phys. D, Appl. Phys.* 41 (2008) 224007.
- [14] A. Alberucci, N. Kravets, O. Buchnev, G. Assanto, Power-controlled transition from standard to negative refraction in reorientational soft matter, *Nat. Commun.* 5 (2014) 5533.
- [15] I. Jánossy, T. Kósa, Influence of anthraquinone dyes on optical reorientation of nematic liquid crystals, *Opt. Lett.* 17 (1991) 1183.
- [16] N. Podoliak, D. Bartczak, O. Buchnev, A.G. Kanaras, M. Kaczmarek, High optical nonlinearity of nematic liquid crystals doped with gold nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 12934.
- [17] D. Lysenko, E. Ouskova, S. Ksondzyk, V. Reshetnyak, L. Cseh, G. Mehl, Y. Reznikov, Light-induced changes of the refractive indices in a colloid of gold nanoparticles in a nematic liquid crystal, *Eur. Phys. J. E* 35 (2012) 33.
- [18] O. Kurochkin, Y.K. Murugesan, T.P. Bennett, G. D'Alessandro, a.Y. Reznikov, B.J. Tang, G.H. Mehl, M. Kaczmarek, Thermal optical non-linearity of nematic mesophase enhanced by gold nanoparticles – an experimental and numerical investigation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 11503.
- [19] P.B. de Melo, A.M. Nunes, L. Omena, S.M.S. do Nascimento, M.G.A. da Silva, M.R. Meneghetti, I.N. de Oliveira, Thermo-optical properties and nonlinear optical response of smectic liquid crystals containing gold nanoparticles, *Phys. Rev. E* 92 (2015) 042504.
- [20] R.S. Silva, P.B. de Melo, L. Omena, A.M. Nunes, M.G.A. da Silva, M.R. Meneghetti, I.N. de Oliveira, Temperature dependence of the nonlinear optical response of smectic liquid crystals containing gold nanorods, *Phys. Rev. E* 96 (2017) 062703.
- [21] F. Shafiqpoura, S. Salmania, A. Malekia, M. Majlesara, Nonlinear optical properties of nematic liquid crystal matrixdoped with graphene nanosheets, *Phase Transit.* 94 (2021) 871.
- [22] F. Ostovari, Z. Dehghani, Influence of aminated graphene nanosheets on electro-optical performance and nonlinear optical properties of nematic liquid crystal, *J. Mol. Liq.* 375 (2023) 121337.
- [23] K. Praseetha, K. Chandrasekharan, S. Varghese, Optical behaviour of nematic liquid crystal doped with carbon dot in the nonlinear optical regime, *Opt. Laser Technol.* 130 (2020) 106367.
- [24] M.H. Majlesara, Z. Dehghani, Improvement of the third order nonlinear optical properties of nematic liquid crystal under the influence of different compositional percentage of doped SWCNT and the external electric field, *J. Mol. Liq.* 275 (2019) 281.
- [25] X. Wen, T. Liu, J. Fan, K. Gong, J. Song, Electrically controlled liquid crystal nonlinear optical devices prepared by multi-layer composite structures, *J. Mol. Liq.* 382 (2023) 121889.
- [26] M. Urbanski, J. Mirzaei, A. Sharma, D. Hofmann, H.-S. Kitzerow, T. Hegmann, Chemically and thermally stable, emissive carbon dots as viable alternatives to semiconductor quantum dots for emissive nematic liquid crystal–nanoparticle mixtures with lower threshold voltage, *Liq. Cryst.* 43 (2015) 183.
- [27] R. Khan, S. Turlapati, N. Rao, S. Ghosh, Sign-inversion of elastic anisotropy in a bent-core nematic liquid crystal doped with carbon nanodots, *J. Mol. Liq.* 225 (2017) 328.
- [28] N. Dalir, S. Javadian, J. Kakemam, S.M. Sadropour, Enhance the electrical conductivity and charge storage of nematic phase by doping OD photoluminescent graphene was prepared with small organic molecule as a new array quantum dot liquid crystal displays, *J. Mol. Liq.* 276 (2019) 290.
- [29] A. Rastogi, G. Hegde, T. Manohar, R. Manohar, Effect of oil palm leaf-based carbon quantum dot on nematic liquid crystal and its electro-optical effects, *Liq. Cryst.* 48 (2021) 812.
- [30] G. Pathak, G. Hegde, V. Prasad, Investigation of electro-optical and dielectric properties of nematic liquid crystal dispersed with biowaste based porous carbon nanoparticles: increased birefringence for display applications, *J. Mol. Liq.* 314 (2020) 113643.
- [31] H. Eskalen, Influence of carbon quantum dots on electro-optical performance of nematic liquid crystal, *Appl. Phys. A* 126 (2020) 708.
- [32] F.P. Pandey, A. Rastogi, S. Singh, Optical properties and zeta potential of carbon quantum dots (CQDs) dispersed nematic liquid crystal 4 O - heptyl-4-biphenylcarbonitrile (7CB), *Opt. Mater.* 105 (2020) 109849.
- [33] A. Rastogi, F.P. Pandey, G. Hegde, R. Manohar, Time-resolved fluorescence and UV absorbance study on *Elaeis guineensis*/oil palm leaf based carbon nanoparticles doped in nematic liquid crystals, *J. Mol. Liq.* 304 (2020) 112773.
- [34] S.N. Baker, G.A. Baker, Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights, *Angew. Chem., Int. Ed.* 49 (2010) 6726.
- [35] H. Li, Z. Kang, Y. Liu, S.-T. Lee, Carbon nanodots: synthesis, properties and applications, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 24230.
- [36] Z.L. Wu, Z.X. Liu, Y.H. Yuan, Carbon dots: materials, synthesis, properties and approaches to long-wavelength and multicolor emission, *J. Mater. Chem. B* 5 (2017) 3794.
- [37] R. dos Santos, P. de Melo, A. Nunes, M. Meneghetti, M. Lyra, I. de Oliveira, Electro-optical switching in twisted nematic samples doped with gold nanorods, *J. Mol. Liq.* 295 (2019) 111704.
- [38] A. Kumar, G. Singh, Recent advances and future perspectives of photoluminescent liquid crystals and their nanocomposites for emissive displays and other tunable photonic devices, *J. Mol. Liq.* 386 (2023) 122607.
- [39] P. Priscilla, D. Varshney, J. Prakash, S. Kumar, A. Singh, P. Malik, Supreet, A.K. Gathania, R. Castagna, D.E. Lucchetta, G. Singh, Eco-friendly carbon dots induced thermally stable vertical alignment in planar anchored nematic liquid crystal, *J. Mol. Liq.* 385 (2023) 122318.
- [40] F. Yan, Z. Sun, H. Zhang, X. Sun, Y. Jiang, Z. Bai, The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: a review, *Mikrochim. Acta* 186 (2019) 583.
- [41] L.B.O. Davi, M.S. Silva, R.L. Ferreira, W. Muniz Jr., A.S. Ribeiro, D.J.P. Lima, I.N. de Oliveira, C.D.A.E.S. Barbosa, Multifunctional carbon dots derived from dansyl chloride for ratiometric thermal sensor and reactive oxygen generation, *Dyes Pigments* 194 (2021) 109549.
- [42] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.-H. Wei, D.J. Hagan, E.W.V. Stryland, Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam, *IEEE J. Quantum Electron.* 26 (1990) 760.
- [43] K. Coutinho, S. Canuto, M.C. Zerner, A Monte Carlo-quantum mechanics study of the solvatochromic shifts of the lowest transition of benzene, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 9874.
- [44] K. Denolf, B.V. Roie, C. Glorieux, J. Thoen, Effect of nonmesogenic impurities on the order of the nematic to smectic-A phase transition in liquid crystals, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 107801.
- [45] L. Omena, P.B. de Melo, M.S.S. Pereira, I.N. de Oliveira, Effects of fullerene addition on the thermo-optical properties of smectic liquid crystals at the vicinity of the nematic–smectic-A phase transition, *Phys. Rev. E* 89 (2014) 052511.
- [46] F. Guven, O. Girgin, M.C. Cetinkaya, H. Ozbek, S. Yildiz, High-resolution dielectric anisotropy investigation of carbon nanotube–smectic-A liquid crystal dispersions: an upper limit of the latent heat and the pretransitional anomaly at the nematic–smectic-A transition, *Phys. Rev. E* 107 (2023) 024702.
- [47] F. Simoni, O. Francescangeli, Effects of light on molecular orientation of liquid crystals, *J. Phys. Condens. Matter* 11 (1999) R439.
- [48] P.G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [49] J. Li, S. Gauza, S.-T. Wu, Temperature effect on liquid crystal refractive indices, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 19.
- [50] T. Bellini, M. Buscaglia, C. Chiccoli, F. Mantegazza, P. Pasini, C. Zannoni, Nematics with quenched disorder: what is left when long range order is disrupted?, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 1008.
- [51] K. Denolf, G. Cordoyiannis, C. Glorieux, J. Thoen, Effect of nonmesogenic impurities on the liquid crystalline phase transitions of octylcyanobiphenyl, *Phys. Rev. E* 76 (2007) 051702.
- [52] M.C. Çetinkaya, S. Yildiz, H. Özbek, P. Losada-Pérez, J. Leys, J. Thoen, High-resolution birefringence investigation of octylcyanobiphenyl (8CB): an upper bound on the discontinuity at the smectic-A to nematic phase transition, *Phys. Rev. E* 88 (2013) 042502.
- [53] P.E. Cladis, W. van Saarloos, D.A. Huse, J.S. Patel, J.W. Goodby, P.L. Finn, Dynamical test of phase transition order, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 1764.
- [54] I. Lelidis, Experimental evidence of the Halperin-Lubensky-Ma effect in liquid crystals, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 1267.
- [55] E. Anesta, G.S. Iannacchione, C.W. Garland, Critical linear thermal expansion in the smectic-A phase near the nematic-smectic phase transition, *Phys. Rev. E* 70 (2004) 041703.

- [56] A. Chakraborty, S. Chakraborty, M.K. Das, Effect of hockey-stick-shaped molecules on the critical behavior at the nematic to isotropic and smectic-A to nematic phase transitions in octylcyanobiphenyl, *Phys. Rev. E* 91 (2015) 032503.
- [57] J. Thoen, G. Menu, Temperature dependence of the static relative permittivity of octylcyanobiphenyl (8CB), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 97 (1983) 163.
- [58] D. Dunmur, A. Fukuda, G. Luckhurst, *Physical Properties of Liquid Crystals: Nematics*, Inspec, London, 2001.
- [59] H.J. Deuling, *Solid State Phys. Suppl. 14: Liquid Crystals*, Academic Press, New York, 1978.
- [60] E.J. Oliveira, P.B. de Melo, R.R. da Silva, F.M. Zanetti, I.N. de Oliveira, Electrically-controlled Faraday rotation and wavelength mismatch phenomena in a magnetophotonic structure containing nematic layers, *J. Appl. Phys.* 124 (2018) 113103.
- [61] K. Takatoh, M. Sakamoto, R. Hasegawa, M. Koden, N. Itoh, M. Hasegawa, *Alignment Technologies and Applications of Liquid Crystal Devices*, Taylor & Francis Press, London, 2005.
- [62] P.S. Jung, W. Krolikowski, U.A. Laudyn, M. Trippenbach, M.A. Karpierz, Supermode spatial optical solitons in liquid crystals with competing nonlinearities, *Phys. Rev. A* 95 (2017) 023820.
- [63] G. Assanto, C. Khan, A. Piccardi, N.F. Smyth, Temperature control of nematicon trajectories, *Phys. Rev. E* 100 (2019) 062702.
- [64] U.A. Laudyn, A. Piccardi, M. Kwasny, M.A. Karpierz, G. Assanto, Thermo-optic soliton routing in nematic liquid crystals, *Opt. Lett.* 43 (2018) 2296.
- [65] G. Palermo, A. Lininger, A. Guglielmelli, L. Ricciardi, G. Nicoletta, A.D. Luca, J.-S. Park, S.W.D. Lim, M.L. Meretska, F. Capasso, G. Strangi, All-optical tunability of metalenses permeated with liquid crystals, *ACS Nano* 16 (2022) 16539.
- [66] X. Ou, T. Zeng, Y. Zhang, Y. Jiang, Z. Gong, F. Fan, H. Jia, H. Duan, Y. Hu, Tunable polarization-multiplexed achromatic dielectric metalens, *Nano Lett.* 22 (2022) 10049.
- [67] A. Komar, R. Paniagua-Domínguez, A. Miroshnichenko, Y.F. Yu, Y.S. Kivshar, A.I. Kuznetsov, D. Neshev, Dynamic beam switching by liquid crystal tunable dielectric metasurfaces, *ACS Photonics* 5 (2018) 1742.
- [68] J. Sautter, I. Staude, M. Decker, E. Rusak, D.N. Neshev, I. Brener, Y.S. Kivshar, Active tuning of all-dielectric metasurfaces, *ACS Nano* 9 (2015) 4308.
- [69] C. Zou, A. Komar, S. Fasold, J. Bohn, A.A. Muravsky, A.A. Murauski, T. Pertsch, D.N. Neshev, I. Staude, Electrically tunable transparent displays for visible light based on dielectric metasurfaces, *ACS Photonics* 6 (2019) 1533.