

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP**

**“Júlio de Mesquita Filho”**

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

POSMAT

Michel Lombarde da Silva

**ESTUDOS DE BIRREFRINGÊNCIA FOTOINDUZIDA EM FILMES LB MISTOS DO  
AZOPOLÍMERO POLI(METACRILATO DE LAUROILA-CO-METACRILATO DE  
DR1) COM ESTEARATO DE CÁDMIO**

PRESIDENTE PRUDENTE/SP

2010

Michel Lombarde da Silva

**ESTUDOS DE BIRREFRINGÊNCIA FOTOINDUZIDA EM FILMES LB MISTOS DO  
AZOPOLÍMERO POLI(METACRILATO DE LAUROILA-CO-METACRILATO DE  
DR1) COM ESTEARATO DE CÁDMIO**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, área de concentração em Materiais poliméricos, sob a orientação do prof. Dr. José Alberto Giacometti.

PRESIDENTE PRUDENTE/SP

2010

S581e Silva, Michel Lombarde da.  
Estudos de birrefringência fotoinduzida em filmes LB mistos do azopolímero poli(metacrilato de lauroila-co-metacrilato de DR1) com estearato de cádmio / Michel Lombarde da Silva. - Presidente Prudente: [s.n.], 2010  
78 f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia  
Orientador: José Alberto Giacometti

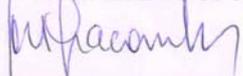
1. Birrefringência Fotoinduzida. 2. Camadas de Langmuir. 3. Filmes Langmuir Blodgett. 4. Azopolímero. 5. Espectroscopia. I. Autor. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciência. Faculdade de Ciências e Tecnologia. III. Título

CDD 530

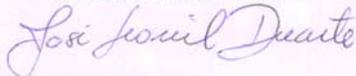
**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE MICHEL LOMBARDE DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

Aos 20 dias do mês de agosto do ano de 2010, às 14:00 horas, no(a) Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP - Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE ALBERTO GIACOMETTI do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. JOSE LEONIL DUARTE do(a) Departamento de Física / Universidade Estadual de Londrina, Prof. Dr. NERI ALVES do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de MICHEL LOMBARDE DA SILVA, intitulado "ESTUDOS DE BIRREFRIGENCIA FOTOINDUZIDA EM FILMES LB MISTOS DO AZOPOLÍMERO POLI(METACRILATO DE LAUROILA-CO-METACRILATO DE DR1) COM ESTEARATO DE CÁDMIO". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

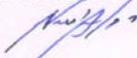
Prof. Dr. JOSE ALBERTO GIACOMETTI



Prof. Dr. JOSE LEONIL DUARTE



Prof. Dr. NERI ALVES



*Dedico este trabalho aos meus pais Valdeci e Elena,  
à Vanderly e a todos que torceram por mim nesta caminhada.*

## **AGRADECIMENTOS**

*Agradeço a Deus por sempre ter me amparado, e me agraciado com saúde, força e persistência nesta caminhada de evolução espiritual e intelectual que é a vida.*

*À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, por me acolher de braços abertos no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, dando-me a oportunidade de gozar e usufruir de toda a sua infra-estrutura.*

*Ao meu orientador Dr. José Alberto Giacometti pela orientação, amizade e apoio na realização deste trabalho, pela oportunidade de cursar uma Pós-Graduação, que será de grande importância em minha vida profissional e pessoal.*

*Ao Doutorando Flávio Makoto Shimizu, pela amizade, e orientação nesta caminhada, e pelo exemplo de ser humano.*

*Aos professores Aldo Eloizo Job e Carlos José Leopoldo Constantino pela permissão concedida para o uso dos equipamentos.*

*Agradeço a todos que direta ou indiretamente ajudaram-me a seguir meu caminho acadêmico e pessoal, alcançando mais esta etapa. Em especial as escolas nas quais trabalhei pela ajuda e compreensão neste período conturbado de minha vida.*

*A minha noiva Vanderli da Mata, por ser essa pessoa muito especial e querida por mim, que continue sempre assim.*

*Agradecimento especial aos meus pais que me criaram com todo amor e carinho. Hoje posso falar que sou amigo de meus pais com todo orgulho, admiração e respeito que sinto por eles.*

Silva, M.L. **Estudos de birrefringência fotoinduzida em filmes LB mistos do azopolímero poli(metacrilato de lauroila-co-metacrilato de DR1) com estearato de cádmio.** 2010, 78 f, Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2010.

## **RESUMO**

Neste trabalho investigaram-se a fabricação dos filmes de Langmuir e de filmes Langmuir-Blodgett (LB) mistos obtidos do azopolímero poli(metacrilato de lauroila-co-metacrilato de DR1) com estearato de cádmio (StCd). A fabricação dos filmes LB desse azopolímero somente foi possível utilizando-se o StCd como suporte molecular. A caracterização espectroscópica dos filmes LB foi feita através de espectroscopia de absorção no UV-Visível e no infravermelho. As medidas de birrefringência fotoinduzida dos filmes LB mistos do azopolímero com StCd foram feitas em função do tempo durante a formação da birrefringência e no decaimento após a luz de excitação ter sido desligada. Os resultados experimentais obtidos nas medidas mostraram que a amplitude máxima da birrefringência obtida durante a excitação aumenta com a intensidade da luz de excitação e o número de camadas dos filmes LB. Foi também estudada a dinâmica da formação e do decaimento determinando-se as constantes de tempo dos processos de orientação usando funções bi-exponenciais do modelo de *Sekkat*.

**Palavras-chave:** birrefringência fotoinduzida, camadas de Langmuir, filmes Langmuir Blodgett, azopolímero, espectroscopia, UV-Vis, FTIR.

## ABSTRACT

Fabrication of Langmuir and Langmuir-Blodgett (LB) mixed films of poly(lauroyl-methacrylate co-DR1 methacrylate) and cadmium stearate (CdSt) were investigated. The fabrication of LB films from this azopolymer was achieved only if CdSt molecular support is used. Spectroscopic characterization of films were performed by means of UV-Vis and infrared measurements. Photoinduced birefringence measurements of LB mixed films of azopolymer with CdSt were performed as function of time during the buildup of the birefringence and the decay after turning off the excitation light. Experimental results showed that the maximum birefringence achieved during the light excitation increased with the number of layers of the LB film and light intensity. Photoinduced birefringence dynamics was also investigated during the buildup and decay aiming to determine the time constants of bi-exponential functions given by the *Sekkat* model.

**Keywords:** Photoinduced birefringence, Langmuir layer, Langmuir-Blodgett films, Azopolymer, Spectroscopic, UV-Vis, FTIR.

## LISTA DE FIGURAS

|   |           |
|---|-----------|
| <i>Figura 1: Estrutura química do grupo azobenzênico, R e D são os grupos receptores e doadores de elétrons, respectivamente.....</i>   | <i>17</i> |
| <i>Figura 2: Mecanismos de inversão e rotação na isomerização reversível trans-cis-trans. ....</i>  | <i>18</i> |
| <i>Figura 3: Modelo simplificado de estados moleculares. ....</i>   | <i>19</i> |
| <i>Figura 4: Diagrama de reorientação angular do momento de dipolo elétrico da molécula ao isomerizar. <math>\Omega_t</math> e <math>\Omega_c</math> representam a orientação na forma trans e cis, respectivamente.....</i>  | <i>20</i> |
| <i>Figura 5: Isoterma de pressão em função da área e diagramas esquemáticos das três fases moleculares de compressão e o ponto de colapso da molécula de ácido esteárico.....</i>   | <i>22</i> |
| <i>Figura 6: Representação esquemática da estrutura de filmes LB tipo X, Z e Y respectivamente. ....</i>  | <i>23</i> |
| <i>Figura 7: Esquema do sensor de Wilhelmy imerso em água ultrapura. d, <math>\ell</math>, t, são respectivamente: largura, altura e espessura do sensor; <math>\theta</math> é o ângulo de contato entre a superfície da água e o sensor e h a porção imersa na água. ....</i> | <i>24</i> |
| <i>Figura 8: Esquema da reação de formação do StCd. ....</i>  | <i>27</i> |
| <i>Figura 9: Deformação axial a) simétrico, b) assimétrico.....</i>   | <i>29</i> |
| <i>Figura 10: Deformação angular a) no plano, b) fora do plano. ....</i>  | <i>29</i> |
| <i>Figura 11: Estrutura química do copolímero poli(metacrilato de lauroila-co-metacrilato de DRI). ....</i>   | <i>30</i> |
| <i>Figura 12: Curva experimental obtida com a técnica CLEAE em tetrahidrofurano para o copolímero PMAL-MADRI. ....</i>  | <i>32</i> |
| <i>Figura 13: Diagrama do arranjo experimental utilizado nas medidas de birrefringência. ....</i>   | <i>34</i> |
| <i>Figura 14: Foto da cuba de Langmuir KSV modelo 2000. A – são as barreiras móveis, B – é o sensor de Wilhemy e C – é o dipper. Do lado esquerdo é mostrado o módulo eletrônico de controle da cuba. ....</i>  | <i>36</i> |

|  |           |
|--|-----------|
| <i>Figura 15: Isotermas <math>\pi</math>-A do azopolímero PMAL-MADR1 para os solventes N,N-dimetilformamida (DMF), tetraidrofurano (THF) e clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>).....</i>   | <i>41</i> |
| <i>Figura 16: Isotermas <math>\pi</math>-A mostrando a reprodutibilidade das curvas obtidas para o azopolímero PMAL-MADR1. ....</i>  | <i>42</i> |
| <i>Figura 17: Isotermas <math>\pi</math>-A de StCd, PMAL-MADR1 e PMAL-MADR1/StCd. As linhas tracejadas indicam as áreas extrapoladas para cada isoterma.....</i>   | <i>44</i> |
| <i>Figura 18: Isotermas <math>\pi</math>-A de PMAL-MADR1/StCd obtidas imediatamente após a preparação da solução e após dois dias .....</i>  | <i>46</i> |
| <i>Figura 19: Isoterma do filme de PMAL-MADR1/StCd obtida a partir do espalhamento de um volume de solução igual a 200 <math>\mu</math>L e concentração de 0,2 mg/mL. ....</i>   | <i>47</i> |
| <i>Figura 20: Curva da histerese do filme Langmuir com um ciclo de compressão e expansão (primeiro ciclo).....</i>   | <i>48</i> |
| <i>Figura 21: Pressão e área versus tempo mostrando a estabilidade do filme no intervalo de 1 hora.....</i>  | <i>48</i> |
| <i>Figura 22: Espectros de UV-Vis de filmes LB mistos de PMAL-MADR1 em função do número de camadas e da solução de PMAL-MADR/StCd em CHCl<sub>3</sub>. ....</i>  | <i>51</i> |
| <i>Figura 23: Espectros na região do infravermelho médio da pastilha de KBr (linha em vermelho) e do filme LB misto com 32camadas do copolímero PMAL-MADR1 (linha em preto). ....</i>  | <i>52</i> |
| <i>Figura 24: Formação e decaimento da birrefringência do filme LB com 44 camadas de PMAL-MADR1/StCd. Intensidade da luz de excitação de 53 W/m<sup>2</sup>.....</i>   | <i>58</i> |
| <i>Figura 25: Curvas de formação e decaimento da birrefringência fotoinduzida do filme LB misto de PMAL-MADR1 com 44 camadas para diferentes valores da intensidade da luz de excitação. (a) curvas usando o tempo de excitação de 50 s e (b) curvas usando o tempo de excitação de 500 s.....</i> | <i>59</i> |

|  |    |
|--|----|
| <i>Figura 26: Amplitude máxima da birrefringência em função da intensidade da luz de excitação para tempo de excitação de 500 segundos.</i>  | 61 |
| <i>Figura 27: Pontos experimentais e as curvas obtidas (linhas em vermelho) com a função bi-exponencial para diferentes valores da intensidade da luz de excitação. (a) curvas até o tempo de 35 s e (b) curvas até o tempo de 500 s.</i>                            | 61 |
| <i>Figura 28: a) Dependência das constantes de tempo rápido (<math>\tau_1</math>) e lento (<math>\tau_2</math>) e b) dependência das amplitudes <math>A_1</math> e <math>A_2</math> da formação da birrefringência em função da intensidade da luz de excitação.</i> | 62 |
| <i>Figura 29: Pontos experimentais e as curvas ajustadas (linhas em vermelho) para o decaimento da birrefringência para diferentes valores de intensidade da luz de excitação. (a) curvas até o tempo de 60 s e (b) curvas até o tempo de 1000 s.</i>                | 64 |
| <i>Figura 30: a) Dependência das constantes de tempo do processo rápido (<math>\tau_3</math>) e lento (<math>\tau_4</math>) e b) Dependência das amplitudes <math>A_3</math> e <math>A_4</math> do decaimento da birrefringência em função da intensidade.</i>       | 64 |
| <i>Figura 31: Curvas de formação e decaimento da birrefringência de filmes LB com diferentes números de camadas, intensidade de <math>53 \text{ W/m}^2</math>.</i>   | 66 |
| <i>Figura 32: Amplitude máxima da birrefringência em função do número de camadas. Valores tirados dos resultados mostrados na Figura 31.</i>   | 67 |
| <i>Figura 33: Curvas da função bi-exponencial (linhas em vermelho) ajustadas aos pontos experimentais na formação da birrefringência em filmes LB com diferentes números de camadas. (a) curvas até 35 s e (b) curvas até 500 s.</i>                                 | 67 |
| <i>Figura 34: a) Dependência das constantes de tempo dos processos rápido (<math>\tau_1</math>) e lento (<math>\tau_2</math>) e b) Dependência das amplitudes <math>A_1</math> e <math>A_2</math> função do número de camadas.</i>                                   | 68 |

*Figura 35: Curvas da função bi-exponencial (linhas em vermelho) ajustadas aos pontos experimentais no decaimento da birrefringência em filmes LB com diferentes números de camadas. (a) curvas até o tempo de 60 s e (b) curvas até o tempo de 1000 s.....69*

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| I. INTRODUÇÃO .....   | 14 |
| II. CONCEITOS TEÓRICOS BÁSICOS.....   | 16 |
| 2.1. Birrefringência Fotoinduzida.....  | 16 |
| 2.1.1. Modelo de Energia de <i>Sekkat</i> .....                                       | 18 |
| 2.1.2. Foto-orientação dos grupos azobenzênicos .....                                 | 19 |
| 2.2. Filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett.....   | 20 |
| 2.2.1. Caracterização das monocamadas de Langmuir.....                                | 23 |
| 2.2.2. Taxa de Transferência da monocamada .....                                      | 25 |
| 2.2.3. Filmes Mistos .....  | 26 |
| 2.3. Caracterizações Espectroscópicas .....   | 27 |
| 2.3.1. Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta/Visível.....              | 27 |
| 2.3.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho .....                              | 28 |
| III. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....                                     | 30 |
| 3.1. Materiais .....  | 30 |
| 3.1.1. Poli(metacrilato de lauroíla-co-metacrilato de DR1) (PMAL-MADR1) .....         | 30 |
| 3.1.2. Síntese do copolímero poli(metacrilato de lauroíla-co-metacrilato de DR1)..... | 31 |
| 3.1.3. Solventes e substratos.....  | 32 |
| 3.2. Medidas de birrefringência.....  | 33 |
| 3.2.1. Montagem Experimental .....  | 33 |
| 3.2.2. Medidas de birrefringência fotoinduzida.....                                   | 35 |
| 3.3. Fabricação dos Filmes LB .....   | 36 |
| 3.3.1. Cuba de Langmuir .....   | 36 |
| 3.3.2. O uso da cuba .....  | 37 |

|   |    |
|---|----|
| 3.3.3. Estudo das monocamadas de Langmuir e fabricação de filmes LB mistos..... | 38 |
| 3.4. Caracterizações Espectroscópicas .....                                     | 39 |
| 3.4.1. Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta/Visível.....        | 39 |
| 3.4.2. Espectroscopia por FTIR.....   | 40 |
| 3.4.3. Preparação das pastilhas de KBr .....                                    | 40 |
| IV. RESULTADOS – PREPARAÇÃO DE FILMES LB.....                                   | 41 |
| 4.1. Estudo dos filmes de Langmuir PMAL-MADR1 .....                             | 41 |
| 4.2. Estudo de filmes LB do azopolímero PMAL-MADR1/StCd.....                    | 43 |
| 4.3. Fabricação do filme LB .....   | 49 |
| 4.4. Estudo da absorção UV-Vis e FTIR dos filmes LB .....                       | 50 |
| 4.5. Considerações finais .....   | 52 |
| V. RESULTADOS – MEDIDAS DE BIRREFRINGÊNCIA FOTOINDUZIDA.....                    | 54 |
| 5.1. Modelos e equações da dinâmica da birrefringência.....                     | 54 |
| 5.2. Medidas de Birrefringência fotoinduzida.....                               | 56 |
| 5.2.1. Dependência com a intensidade da luz de excitação.....                   | 58 |
| 5.2.2. Dependência com o número de camadas.....                                 | 65 |
| 5.3. Considerações finais .....   | 70 |
| VI. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES .....                                     | 73 |

## I. INTRODUÇÃO

Diante à tendência mundial para o desenvolvimento de novas tecnologias nas áreas de óptico-eletrônica, fotônica e processamento de sinal óptico [1,2,3] há uma intensa investigação em novos materiais poliméricos contendo grupos azobenzênicos (azopolímeros). Esses materiais podem ser usados para aplicações em dispositivos de armazenamento óptico, formação de grades superficiais de relevo fotoinduzidas, guias de onda e dispositivos de chaveamento óptico [4,5,6]. A propriedade que possibilita esse grande número de aplicações é o fenômeno físico de fotoisomerização *trans-cis-trans* dos cromóforos de azobenzeno.

Os materiais poliméricos com propriedades de fotoisomerização podem ser de três tipos: os polímeros com grupos cromóforos ligados lateralmente a cadeia (sistema *side-chain*), os polímeros com grupos ligados ao longo da cadeia (sistema *main-chain*) e polímeros com os cromóforos misturados fisicamente, ou seja, sem ligação com a cadeia principal (sistema *guest-host*). Neste trabalho a investigação das propriedades de fotoisomerização foi realizada com filmes poliméricos ultrafinos com grupos cromóforos ligados lateralmente à cadeia polimérica. Os filmes foram fabricados pela técnica de Langmuir-Blodgett (LB), que é frequentemente empregada quando se deseja um controle de ordem molecular da espessura do filme [7,8].

O enfoque principal do trabalho a ser apresentado como dissertação de mestrado é o estudo da birrefringência fotoinduzida no filme LB misto do azopolímero poli-(metacrilato de lauroíla-co-metacrilato de DR1), PMAL-MADR1, com estearato de cádmio em função do tempo, variando-se o número de camadas e a intensidade da luz de excitação. Os resultados experimentais foram analisados usando-se modelos teóricos e equações fenomenológicas com intuito de descrever os processos de relaxação dos dipolos azobenzênicos e calcular parâmetros físicos dos processos de orientação e relaxação dos grupos azobenzênicos.

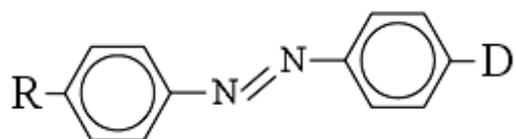
Esta dissertação está dividida da seguinte forma: a seção II aborda os conceitos teóricos básicos utilizados na discussão dos resultados. A seção III apresenta os materiais empregados, a descrição experimental e os procedimentos empregados na realização das medidas. Os resultados obtidos são abordados em duas seções: na seção IV apresenta-se preparação dos filmes LB e caracterizações espectroscópicas e na seção V as medidas de birrefringência juntamente com os procedimentos a serem adotados na análise dos resultados. A seção VI traz as considerações finais e a conclusão do trabalho desenvolvido.

## II. CONCEITOS TEÓRICOS BÁSICOS

### 2.1. Birrefringência Fotoinduzida

Em 1858 Griess [9] sintetizou pela primeira vez compostos com grupos azobenzenos em sua estrutura, mas somente em 1861 eles foram produzidos industrialmente e usados em uma variedade de aplicações, principalmente na indústria têxtil devido à sua intensa tonalidade, fato que originou a denominação azocorante. Posteriormente, em 1937, Hartley [10] observou que os azobenzenos absorviam fortemente a luz, produzindo efeitos como cristalização e alteração do momento de dipolo, os quais eram estáveis no escuro. Ele descobriu que estes efeitos eram devido à existência de dois isômeros geométricos (*cis* e *trans*). Na década de 70, Paik *et al.* [2,11] demonstraram que a isomerização de compostos de azocorante dispersos em matrizes poliméricas poderiam ser estudadas no estado sólido. Esta descoberta deu origem a inúmeras pesquisas em busca de novos materiais com propriedades de fotoisomerização visando aplicações em dispositivos ópticos.

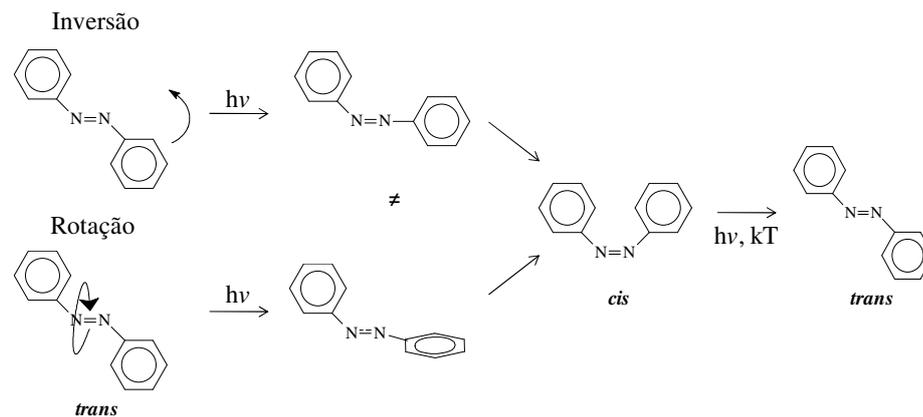
Os azobenzenos, ou difenildiazenos, são compostos químicos formados por dois anéis benzenos ligados entre si por uma dupla ligação do nitrogênio ( $-N=N-$ ) cuja estrutura química geral é mostrada na Figura 1. Esse tipo de molécula possui elevado momento de dipolo elétrico o qual depende do tipo de grupo funcional receptor (*R*) e do grupo doador (*D*) de elétrons que são ligados ao cromóforo. A ligação tipo  $\pi$  entre os átomos de nitrogênio permite a transferência de elétrons ao longo do grupo azobenzeno levando a existência de um momento de dipolo elevado e uma polarizabilidade elevada a qual gera a resposta não linear da molécula sob a ação de um campo eletro-óptico [12,13].



**Figura 1:** Estrutura química do grupo azobenzênico, *R* e *D* são os grupos receptores e doadores de elétrons, respectivamente.

Os grupos azobenzênicos e seus derivados possuem dois isômeros geométricos, *cis* e *trans*. A mudança da estrutura geométrica do grupo é feita através da conversão do isômero *trans* para *cis* ou do isômero *cis* para *trans* pela absorção de luz em comprimento de onda específico [14]. Esse fenômeno é denominado de fotoisomerização que é a chave para o grande número de aplicações dessas moléculas. Os mecanismos de fotoisomerização dos grupos azobenzênicos na forma *trans* ou *cis* ocorrem devido à excitação eletrônica dos grupos.

Como ilustrado esquematicamente na Figura 2 a fotoisomerização das moléculas com grupos azobenzênicos pode ocorrer segundo dois mecanismos distintos: o primeiro é o de rotação, em torno da ligação  $-N=N-$  atribuída a uma transição de alta energia  $\pi-\pi^*$ , e o segundo mecanismo é o de inversão, o qual induz a isomerização por meio de inversão em torno do átomo de nitrogênio atribuído à transição de baixa energia  $n-\pi^*$  [15]. A rota de isomerização selecionada pelo grupo azobenzênico dependerá do volume livre disponível na matriz polimérica; de acordo com *Naito et al* [16] se o volume livre crítico for  $\sim 0,12 \text{ nm}^3$  ocorre a isomerização por inversão, e quando o volume livre crítico for  $\sim 0,25 \text{ nm}^3$  ocorre a isomerização por rotação.



**Figura 2: Mecanismos de inversão e rotação na isomerização reversível *trans-cis-trans*.**

Para a maioria dos compostos azobenzênicos, a energia de ativação do processo de conversão entre as formas *trans* e *cis* é da ordem de 50 kJ/mol e de apenas 16 kJ/mol entre as formas *cis* e *trans*. Consequentemente, sob iluminação e a temperatura ambiente, o isômero *trans* é termodinamicamente mais estável que o isômero *cis* [15].

### 2.1.1. Modelo de Energia de Sekkat

Para descrever as transições entre as duas formas isoméricas dos processos de reorientação molecular dos grupos azobenzênicos no processo de isomerização, *Sekkat* [15] propôs um modelo de energia, mostrado na Figura 3. Define-se que:

- $\sigma_t$  e  $\sigma_c$  são respectivamente as seções de choque de absorção de fótons pela molécula nos estados *trans* e *cis*,
- $\gamma$  é a taxa de isomerização térmica *cis-trans*, igual ao inverso do tempo de vida do *cis* ( $1/\tau_{cis}$ ) e,
- $\Phi_{tc}$  e  $\Phi_{ct}$  são respectivamente as eficiências quânticas de fotoisomerização *trans*→*cis* e *cis*→*trans*.

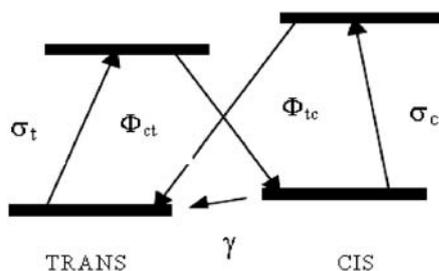


Figura 3: Modelo simplificado de estados moleculares.

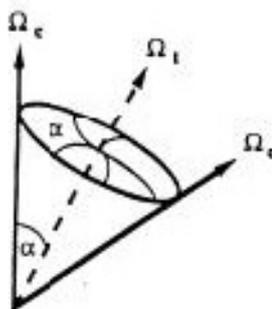
Na interpretação do modelo de *Sekkat* fez-se necessário o uso de algumas simplificações, como, considerar apenas dois estados de energia para cada forma isomérica e assumir a existência de apenas um tempo de vida para os dois estados. Na interpretação do modelo de estados moleculares, mostrado na Figura 3, vale lembrar que uma molécula azoaromática ao absorver luz, não muda necessariamente sua configuração molecular.

### 2.1.2. Foto-orientação dos grupos azobenzênicos

Como mencionado anteriormente, o processo de fotoisomerização ocorre pela absorção de luz em comprimento de onda específico pelos grupos azobenzênicos. Contudo, a fotoisomerização dos cromóforos pode ou não ocasionar a mudança de configuração isomérica, pois a probabilidade de absorção é proporcional ao quadrado do  $\cos\theta$  (regra de ouro de Fermi), onde  $\theta$  é o ângulo entre a direção de polarização da luz e o dipolo da molécula. Portanto, os cromóforos com direção perpendicular à polarização da luz não sofrem mudança em sua configuração isomérica.

A cada processo de fotoisomerização acontece uma mudança na direção do momento de dipolo dos cromóforos, denominada de reorientação angular. A mudança na direção do momento de dipolo da molécula da forma *trans* ( $\Omega_t$ ) para a forma *cis* ( $\Omega_c$ ) ocorre por um ângulo  $\alpha$  em torno da sua posição inicial, com a mesma probabilidade de orientação

em todas as direções em torno da superfície de um cone, como ilustrado na Figura 4. Por exemplo, para a molécula DR1 o ângulo do cone é  $\alpha \sim 57^\circ$  [15].



**Figura 4:** Diagrama de reorientação angular do momento de dipolo elétrico da molécula ao isomerizar.  $\Omega_t$  e  $\Omega_c$  representam a orientação na forma *trans* e *cis*, respectivamente.

O processo de reorientação angular dos cromóforos se repete ao longo de vários ciclos de fotoisomerização até que os dipolos tenham sua direção de polarização perpendicular à direção do campo elétrico da luz. O acúmulo dos cromóforos na direção perpendicular a polarização da luz de excitação continua até que a saturação seja atingida, produzindo assim um aumento do índice de refração nessa direção. Este processo é denominado foto-orientação ou birrefringência fotoinduzida.

## 2.2. Filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett

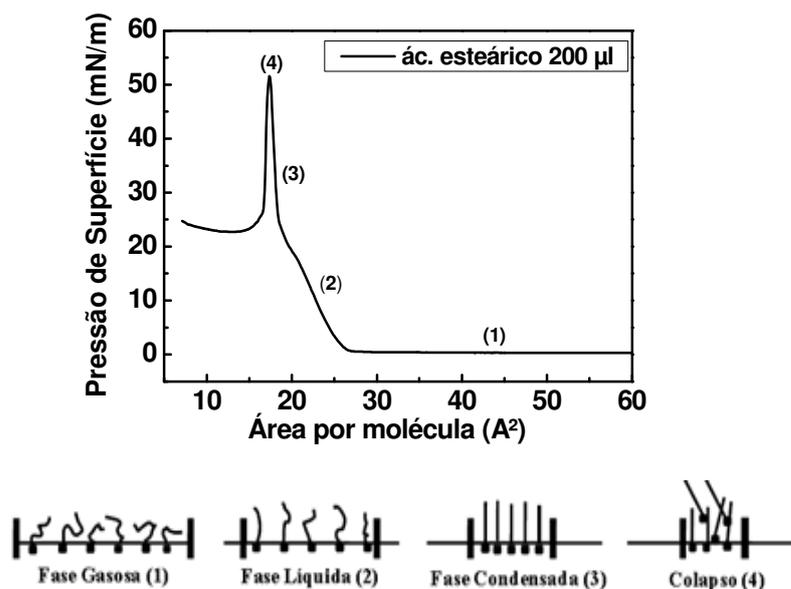
A técnica Langmuir-Blodgett (LB) é muito promissora na fabricação de filmes finos para aplicações, tais como, sensores, detectores e componentes de circuitos eletrônicos [17,18,19]. Ela permite um preciso controle da espessura do filme produzido e um elevado grau de ordenamento estrutural, característica essa ausente em filmes fabricados por meio de outras técnicas [8].

Os primeiros relatos com base científica da formação de filmes sobre a superfície da água ocorreram no século XVIII com Benjamin Franklin. Ele relatou à *British Royal Society* a formação de filmes de óleo espalhados sobre a superfície da água com a espessura

de menos de 2 nm [20]. Aproximadamente um século depois, em 1891, Agnes Pockels publica na *Nature* um trabalho que consistia de um protótipo rudimentar dos equipamentos atuais para estudo de filmes; desenvolvendo também algumas das técnicas experimentais usadas atualmente. Esse trabalho definiu assim o cenário para os estudos sistemáticos de Irwing Langmuir que lhe conferiu, em 1932, o Prêmio Nobel em Química pelos avanços na área de fabricação de filmes finos em superfícies aquosas [17]. Tais estudos foram precursores de inúmeros avanços na fabricação de monocamadas moleculares sobre uma subfase aquosa, conhecidas atualmente por monocamadas de Langmuir. Outro avanço de grande importância ocorreu mais tarde, em 1930, quando sua assistente Katharine Blodgett aperfeiçoou a técnica conseguindo transferir várias monocamadas consecutivas sobre um mesmo substrato, denominadas atualmente de filmes Langmuir-Blodgett ou filmes LB.

A fabricação de monocamadas moleculares e insolúveis exige a utilização de materiais constituídos de moléculas anfifílicas (ou anfipáticas), ou seja, materiais compostos por uma extremidade polar (hidrofílica) e outra apolar (hidrofóbica), onde as forças de interação intermolecular predominantes são respectivamente as forças *coulombianas* e as de *van der Waals*. A adesão da monocamada de Langmuir sobre o substrato é devido a essa diferença nas forças de interação molecular. Contudo, devido à limitação de materiais anfifílicos a serem estudados, essa técnica permaneceu esquecida durante um tempo até que em 1960 Hans Kuhn [21] reportou a aplicabilidade da técnica de Langmuir para materiais não anfifílicos, como é o caso dos polímeros. No caso específico dos polímeros utiliza-se a nomenclatura filme (ou camada) de Langmuir ao invés de monocamada de Langmuir, pois os polímeros não formam camadas monomoleculares, devido às torções e flexões das cadeias na interface ar-água, formando uma estrutura em 3D. Desde então o número de artigos publicados sobre o tema vêm aumentando a cada ano. Em nosso trabalho os filmes LB foram fabricados com o copolímero PMAL-MADR1 (material não anfifílico).

A caracterização da monocamada durante a sua compressão pode ser ilustrada por várias fases de ordenamento molecular distintos. Para se entender as propriedades das diferentes fases de uma monocamada apresenta-se como referência a curva de pressão de superfície versus área molecular (isoterma de pressão) da molécula de ácido esteárico.

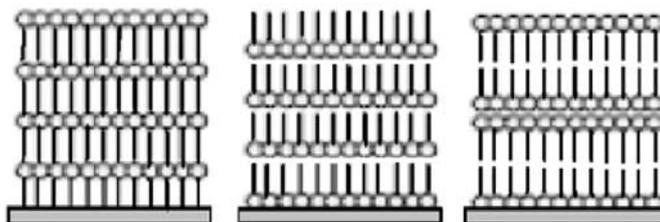


*Figura 5: Isoterma de pressão em função da área e diagramas esquemáticos das três fases moleculares de compressão e o ponto de colapso da molécula de ácido esteárico.*

Conforme indicado na Figura 5, as monocamadas moleculares do ácido esteárico existem em diferentes fases: *a*) na fase gasosa (1), na qual as moléculas encontram-se dispersas e desordenadas sobre a subfase; *b*) na fase líquida (2), as moléculas aproximam-se umas das outras apresentando um pequeno grau de organização e *c*) na fase condensada (3), as moléculas estão altamente organizada, formando um filme Langmuir condensado sobre a subfase. Se a monocamada continuar a ser comprimida ela entra em colapso (4), formando uma estrutura tridimensional; isto pode ocorrer abruptamente (como no caso do ácido esteárico) ou lentamente.

Os filmes LB são obtidos transferindo-se as monocamadas da subfase para substratos, processo este realizado imergindo e emergindo o substrato na subfase em movimentos verticais. Diversos tipos de filmes LB podem ser obtidos através de consecutivas deposições da monocamada sobre um substrato. Os tipos mais comuns de filme são X, Z e Y,

ilustrados na Figura 6, onde as monocamadas são depositadas sobre o substrato nas imersões, emersões e em ambas na respectiva ordem. Assim, os processos de imersão e emersão permitem obter filmes LB com diferentes estruturas moleculares [17,20].



*Figura 6: Representação esquemática da estrutura de filmes LB tipo X, Z e Y respectivamente.*

O sucesso de preparação de filmes LB dependerá de vários fatores experimentais, tais como: estrutura das moléculas, pH da subfase, presença de íons na subfase, estabilidade da monocamada de Langmuir e a presença ou não de contaminantes na subfase e materiais utilizados [22]. Durante o processo de transferência das monocamadas sobre os substratos podem-se variar outros parâmetros, tais como: natureza do substrato, velocidade de imersão/retirada, o tempo em que o substrato ficará imerso na subfase e o tempo para a secagem do filme, parâmetros estes que são escolhidos de forma empírica, ou seja, por tentativa e erro. Para se conseguir uma deposição adequada sobre um substrato, a monocamada de Langmuir deve ser estável sobre a subfase líquida. É importante também que durante o processo de deposição, a pressão de superfície da monocamada mantenha-se constante, sendo este valor de pressão escolhido empiricamente em uma região da isoterma em que a monocamada está na fase condensada, região (3) da Figura 5.

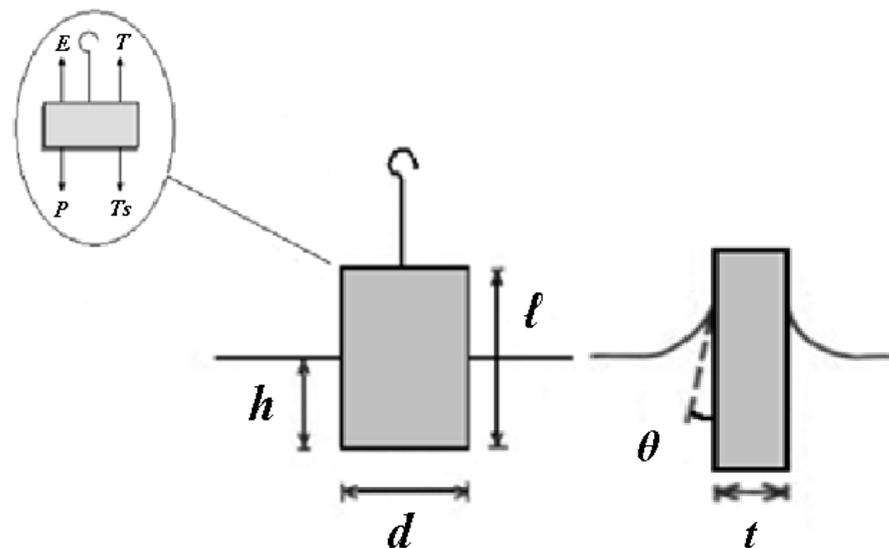
### **2.2.1. Caracterização das monocamadas de Langmuir**

A caracterização das monocamadas de Langmuir é feita frequentemente através de medidas de pressão de superfície em função da área molecular média sobre uma subfase

líquida, comumente água ultrapura. A tensão superficial pode ser entendida como a energia de coesão entre as moléculas presentes em uma interface [20].

A pressão superficial da monocamada é definida como sendo a diferença de tensão superficial da subfase pura,  $\gamma_o$ , e na presença da monocamada,  $\gamma$ . A medida de pressão de superfície em função da área molecular média das moléculas a uma temperatura constante, conhecida como “isoterma”, é o principal indicador de propriedades da monocamada. Ela pode indicar: transições de fase, estabilidade e orientação molecular.

A pressão de superfície é medida pelo método *Wilhelmy*, no qual uma placa de platina é acoplada a uma sensível micro-balança. Como ilustrado pela Figura 7, o sensor de *Wilhelmy* registra as forças exercidas pela subfase em uma pequena placa que fica parcialmente imersa.



**Figura 7:** Esquema do sensor de *Wilhelmy* imerso em água ultrapura.  $d$ ,  $l$ ,  $t$ , são respectivamente: largura, altura e espessura do sensor;  $\theta$  é o ângulo de contato entre a superfície da água e o sensor e  $h$  a porção imersa na água.

As forças exercidas na placa retangular de platina com dimensões  $d$ ,  $l$  e  $t$  e densidade  $\rho_{Pt}$  imersa a uma profundidade  $h$  em água ultrapura de densidade  $\rho_{\text{água}}$ , são as seguintes: a força peso  $P$ , a tensão superficial  $T_s$ , o empuxo  $E$  e a tração do fio  $T$ . A força resultante ( $F_R$ ) exercida sobre a placa é dada como [20]:

$$F_R = \rho_{Pt}g(dlt) + 2\gamma_{\text{água}+\text{filme}}(t+d)\cos\theta - \rho_{\text{água}}g(dht) \quad (1)$$

onde  $g$  é a aceleração da gravidade,  $\gamma_{\text{água}}$  tensão superficial da água e  $\theta$  é o ângulo de contato entre a superfície e a placa. Para materiais que formam monocamadas não rígidas, o ângulo  $\theta$  é nulo, pois a superfície da água é tangencial a placa, enquanto que para monocamadas rígidas pode haver um ângulo  $\theta$  não nulo como representado na Figura 7.

Usando que o ângulo  $\theta$  é nulo ( $\cos\theta = 1$ ) e que o empuxo e a força peso se cancelam durante a calibração, a balança registra apenas a pequena alteração na tração  $\Delta T$  do fio devido à presença da monocamada. Tem-se então que a pressão de superfície (Newton/metro) é igual a:

$$\pi = \gamma_{\text{água}} - \gamma_{\text{água}+\text{filme}} = \frac{\Delta T}{2(d+t)} \quad (2)$$

### 2.2.2. Taxa de Transferência da monocamada

A taxa de transferência,  $TR$ , de uma monocamada para um substrato é um parâmetro indicativo da qualidade do processo de transferência da monocamada para um substrato para formar o filme LB. A  $TR$  é definida como a razão entre o decréscimo da área da monocamada na superfície da subfase ( $\Delta A$ ), durante a transferência da monocamada, e a área do substrato ( $A_s$ ) que foi imersa. Isto é:

$$TR = \frac{\Delta A}{A_s} \quad (3)$$

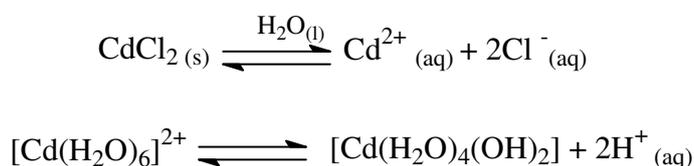
No processo de deposição de monocamadas varia-se a pressão de superfície da monocamada e a velocidade de descida e subida do substrato até se encontrar as condições ideais de transferência da monocamada para o substrato, ou seja,  $TR \sim 1$ . Entretanto, quando as condições experimentais não são ideais o valor da  $TR$  pode ser menor, maior que um ou negativo, indicando respectivamente: recobrimento parcial do substrato pela monocamada, diminuição na área por perda do filme ou rearranjo molecular e perda da monocamada sobre o

substrato [23]. Há alguns casos onde a  $TR \sim 1$ , mas a deposição da monocamada sobre o substrato não é uniforme, podendo ser resultado de alterações de velocidade de descida e subida durante a deposição, impurezas na subfase entre outros fatores. Em geral, para completar o estudo do processo de transferência também se faz necessário a caracterização dos filmes LB para se analisar inteiramente a sua qualidade, ou seja, se a deposição ocorreu adequadamente.

### 2.2.3. Filmes Mistos

Devido as dificuldades de se fabricar os filmes LB de materiais poliméricos desenvolveu-se o uso do método de ancoramento molecular como opção para aumentar a estabilidade da camada de Langmuir, possibilitando a transferência das camadas de Langmuir sobre substratos. O método de ancoramento consiste em criar suportes para as moléculas na superfície da subfase [24,25]. Muitas vezes se utiliza como suporte molecular o estearato de cádmio (StCd) e o filme LB constituído de polímero/estearato do cádmio (ou outra molécula) é denominado de filme LB misto.

A obtenção do estearato de cádmio é realizada da seguinte forma. Adiciona-se o sal bivalente cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ ) à água ultrapura da subfase, obtendo-se no equilíbrio a reação mostrada nas etapas a seguir:



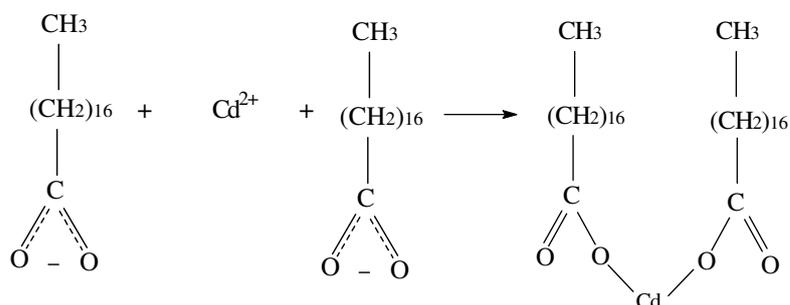
ou seja, ocorre a liberação de íons  $\text{H}^+$  que promovem a diminuição do pH da subfase de ~5,6 para ~4,8. Para aumentar o pH da subfase adiciona-se bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ), que no equilíbrio produz:



ou seja, os íons  $H^+$  são consumidos na reação com o bicarbonato de sódio. Para valores de pH entre quatro e seis o grau de ionização do ácido esteárico (Ast) aumenta, produzindo a seguinte dissociação [24]:



fazendo assim com que os íons de cádmio  $Cd^{+2}$  fiquem complexados às partes hidrofílicas ( $RCOO^-$ ) do Ast formando o estearato de cádmio (StCd). A reação é ilustrada na Figura 8.



*Figura 8: Esquema da reação de formação do StCd.*

## 2.3. Caracterizações Espectroscópicas

### 2.3.1. Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta/Visível

A espectroscopia óptica é um dos métodos mais amplamente usados em análises semi-quantitativas e qualitativas de espécies inorgânicas e orgânicas, sendo de grande importância para o estudo da birrefringência fotoinduzida em polímeros contendo grupos azobenzênicos. A espectroscopia de absorção molecular no UV-Vis envolve a absorção de radiação no ultravioleta e visível pela molécula promovendo a transição do elétron do estado fundamental para o estado excitado (transição eletrônica). A energia absorvida depende da diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado. Os processos de relaxação envolvem dissipação de energia na forma de calor ou luz e a molécula volta ao seu estado fundamental [26].

A absorção de radiação UV-Vis ocorre em um número limitado de grupos funcionais existentes nas moléculas, que contém elétrons de valência com energias de excitação relativamente baixas. A determinação da banda característica de absorção dos polímeros com grupos azobenzênicos tem grande relevância para o estudo de birrefringência fotoinduzida. Através dessa banda característica pode-se monitorar o crescimento de filmes sobre os substratos, ela também permite escolher qual o comprimento de onda da luz do laser de excitação a ser utilizado nos experimentos de fotoisomerização.

Na espectroscopia de absorção molecular em geral se determina a absorbância  $A$  ou da transmitância  $T$  dos meios em análise. A lei de *Beer-Lambert* [26] mostra que a concentração da espécie que absorve a luz está relacionada linearmente com a absorbância ( $A$ ), conforme a equação:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\varepsilon[J]l \quad (4)$$

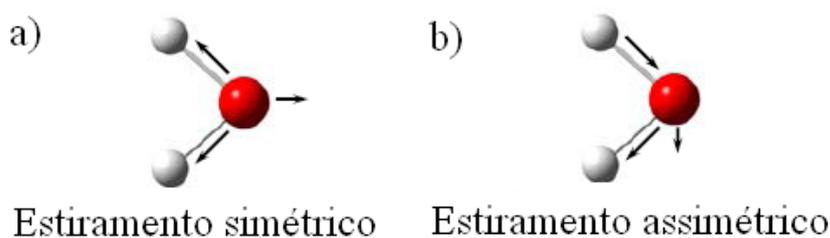
onde  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente,  $I$  é a intensidade da radiação transmitida,  $\varepsilon$  é a absorvidade molar,  $[J]$  é a concentração da espécie absorvedora e  $l$  a espessura da amostra atravessada pelo feixe de luz.

### 2.3.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho

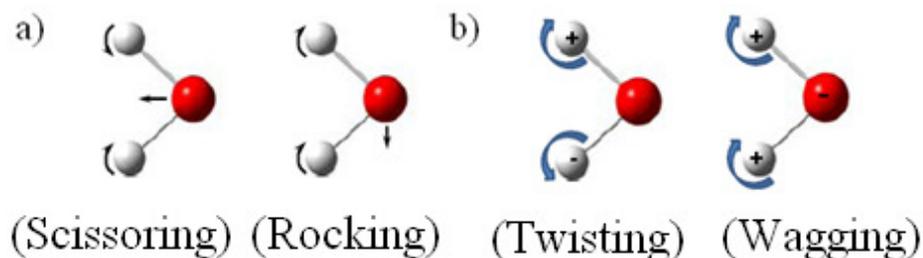
A espectroscopia de absorção no infravermelho é de grande importância na identificação de grupos químicos na amostra devido a sua alta seletividade, e natureza única dos espectros infravermelhos que fornecem uma espécie de “impressão digital” da amostra com bandas de absorção correspondentes as frequências de vibração das ligações químicas moleculares. A natureza das ligações entre os átomos que compõem os grupos funcionais determinam o comprimento de onda característico de cada grupo a ser identificado [26].

A maioria dos grupos funcionais absorve radiação eletromagnética na região de comprimentos de onda do infravermelho médio (MIV), correspondentes ao intervalo de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$  do espectro eletromagnético, onde as posições dos máximos das bandas de absorção são pouco afetadas pelo esqueleto carbônico ao qual o grupo está ligado. A intensidade da banda de absorção está associada à vibração e a quantidade de ligações envolvidas na absorção. A energia da radiação no infravermelho pode excitar transições vibracionais e rotacionais, que correspondem à diferença de energia entre os estados fundamentais e excitados das moléculas, contudo, as rotações não são detectadas devido à pequena diferença de energia entre os estados. Desse modo podemos “conceber” um espectro infravermelho como uma série de bandas vibracionais [26].

As ligações químicas entre os átomos, ao absorverem radiação na região do infravermelho, vibram com movimentos de deformação de dois tipos: deformação axial (estiramento simétrico e anti-simétrico), ilustrado na Figura 9, e deformação angular (estiramento no plano e fora do plano), ilustrado na Figura 10.



*Figura 9: Deformação axial a) simétrico, b) assimétrico.*



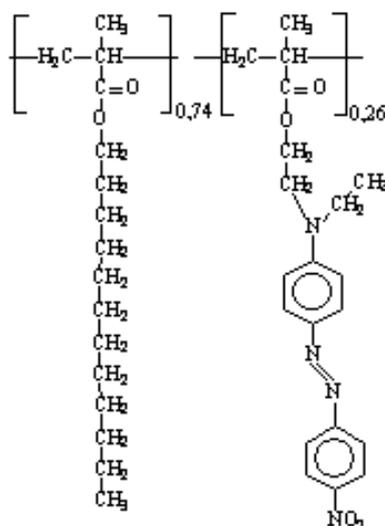
*Figura 10: Deformação angular a) no plano, b) fora do plano.*

### III. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1. Materiais

##### 3.1.1. Poli(metacrilato de lauroíla-co-metacrilato de DR1) (PMAL-MADR1)

O azopolímero poli-(metacrilato de lauroíla-co-metacrilato de DR1), que abreviaremos por PMAL-MADR1, é um copolímero e foi sintetizado e caracterizado pela Dra. Débora T. Balogh da USP – São Carlos. A massa molar por monômero é de 660,45 g/mol e a estrutura química do monômero do copolímero é ilustrada na Figura 11. O grupo molecular do lado esquerdo corresponde ao metacrilato funcionalizado com a lauroíla enquanto que o grupo do lado direito é o metacrilato funcionalizado com o corante DR1.



*Figura 11: Estrutura química do copolímero poli(metacrilato de lauroíla-co-metacrilato de DR1).*

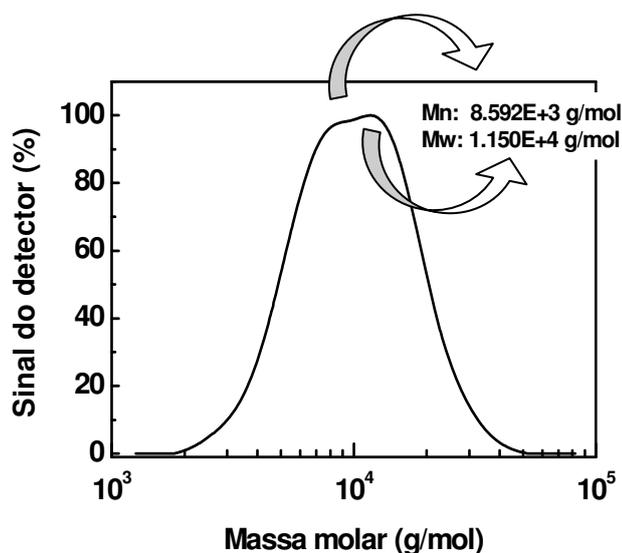
O conteúdo de meros derivados do corante no copolímero (MADR1), ilustrado na parte direita da estrutura química mostrada na Figura 11, foi determinado através de absorção de UV-Vis de soluções de MADR1 e do copolímero PMAL-MADR1 em clorofórmio. Usando a razão da intensidade de absorção de uma solução conhecida do monômero MADR1

e a intensidade de absorção de uma solução do copolímero PMAL-MADR1 se determinou que a porcentagem de MADR1 no copolímero é de 26% em massa, como indicado na estrutura química da Figura 11.

### 3.1.2. Síntese do copolímero poli(metacrilato de lauroíla-co-metacrilato de DR1)

O copolímero derivado do corante vermelho disperso 1 (Disperse Red 1, DR1) e do metacrilato de lauroíla, poli-(metacrilato de lauroíla-co-metacrilato de DR1), PMAL-MADR1, foi submetido a medidas exploratórias, pois suas propriedades ainda não são conhecidas. O copolímero PMAL-MADR1 foi sintetizado por polimerização radicalar em solução usando uma mistura de N,N-dimetilformamida e metil-etil-cetona (3:1 v:v) como solvente e azobisisobutironitrila (AIBN), como iniciador. A reação foi feita em ampola de vidro selada em estufa a 80 °C por 72 horas. O copolímero foi precipitado em etanol e lavado até desaparecimento da coloração vermelho no etanol. Os monômeros do metacrilato de lauroíla (MAL) e metacrilato de vermelho disperso 1 (MADR1) foram obtidos comercialmente da Aldrich. As massas molares médias foram obtidas por medidas de cromatografia líquida por exclusão de alta eficiência (CLEAE) em tetrahidrofurano.

Na Figura 12 mostra-se a curva do sinal em função da massa molar e os valores obtidos da massa molecular numérica média de  $M_n = 8600$  g/mol e da massa molecular ponderal média, de  $M_w = 11500$  g/mol. Em geral, para copolímeros tem-se que  $M_w > M_n$  (cadeias com diferentes tamanhos) e, para o copolímero PMAL-MADR1 obteve-se o índice de polidispersividade  $\frac{M_w}{M_n} = 1,34$  que indica uma distribuição estreita de tamanhos de cadeias poliméricas.



*Figura 12: Curva experimental obtida com a técnica CLEAE em tetrahidrofurano para o copolímero PMAL-MADRI.*

### 3.1.3. Solventes e substratos

Os reagentes químicos usados no preparo das soluções e na limpeza da cuba de Langmuir devem ser de alta pureza para não interferir na formação das camadas de Langmuir e fabricação dos filmes LB, uma vez que se obtêm informações em nível molecular. Os solventes orgânicos utilizados foram de qualidade PA, o clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) e o tetraidrofurano (THF) foram ambos adquiridos da Merck e o N,N dimetilformamida (DMF) adquirido da Mallinckrodt.

O substrato utilizado na fabricação dos filmes LB para realização das medidas de espectroscopia de absorção UV-Vis e de birrefringência fotoinduzida é o vidro de BK7 de dimensões 36x13x1 mm. Para a obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho utilizou-se o substrato de germânio na forma de disco com diâmetro de 25 mm e espessura de 2 mm.

A natureza das interfaces substrato/polímero é de fundamental importância para o estudo das propriedades ópticas dos azopolímeros, sendo assim a limpeza dos substratos deve ser realizada de modo sistemático antes da deposição das camadas sobre o substrato.

Para a limpeza das lâminas de vidro BK7 foi utilizada uma “*solução Piranha*”, comumente empregada para remover gorduras e outras impurezas presentes na superfície das lâminas de vidro. Neste método os substratos são imersos em uma solução 1:1 (v/v) de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), ambos da Synth, a temperatura ambiente durante um intervalo de tempo de 40 minutos. Após isso as lâminas são submetidas a um enxágue com água deionizada em abundância para remoção da solução.

## 3.2. Medidas de birrefringência

### 3.2.1. Montagem Experimental

A representação esquemática do aparato experimental para o estudo da birrefringência fotoinduzida é ilustrada na Figura 13. Basicamente a montagem é constituída de dois lasers com as seguintes especificações. O primeiro é o laser de excitação dos grupos azobenzênicos (laser de bombeio): modelo INOVA 70C da Coherent (íon-argônio) produz luz linearmente polarizada e potência máxima de 2 W. O segundo é o laser para a determinação do valor da birrefringência (laser de leitura): He-Ne da Coherent com comprimento de onda 633 nm e potência máxima 10 mW, sendo o feixe de luz desse laser modulado pelo *chopper* na frequência de 390 Hz. A modulação do feixe de leitura é realizada para permitir a medida da amplitude do sinal transmitido através de um amplificador tipo *lock-in*. A polarização da luz do feixe de leitura é ajustada para o ângulo de  $45^\circ$  em relação à direção da polarização do feixe de excitação (vertical em relação ao laboratório).

As curvas do sinal de birrefringência fotoinduzida em função do tempo são gravadas num microcomputador através de uma placa de aquisição e utilizando um programa computacional escrito na linguagem Labview.

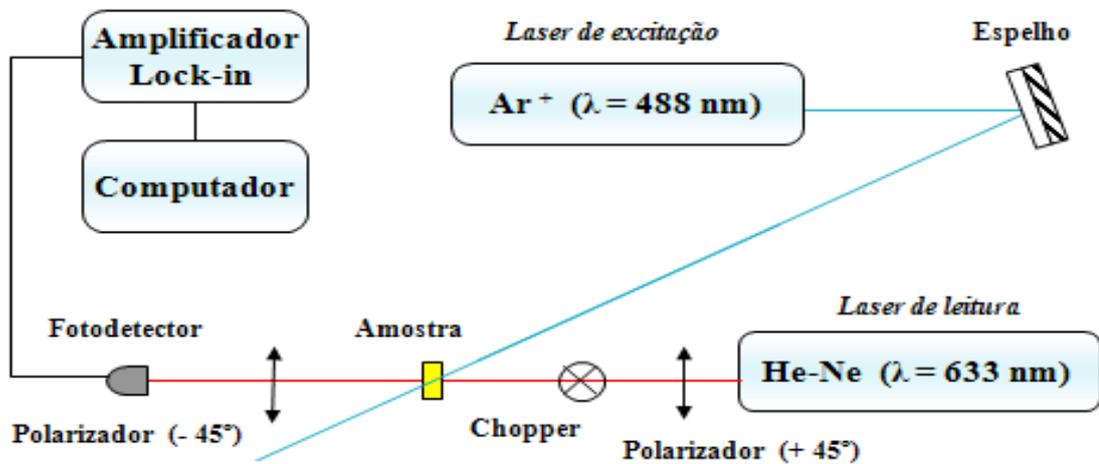


Figura 13: Diagrama do arranjo experimental utilizado nas medidas de birrefringência.

Antes de iniciar um experimento, o analisador é ajustado para que ele fique “cruzado” com o polarizador, ou seja, nenhuma luz incide no fotodetector. Quando a luz do laser de excitação incide na amostra, inicia-se o processo de fotoisomerização e fotoorientação dos grupos azobenzênicos e a amostra se torna birrefringente. Desta forma a luz de leitura ao atravessar a amostra provoca uma pequena rotação do eixo óptico e, portanto, um sinal luminoso será detectado pelo fotodetector.

A expressão que relaciona a intensidade da luz de leitura transmitida através da amostra com a birrefringência fotoinduzida  $\Delta n$  é dada por [27]:

$$\sqrt{\frac{I}{I_0}} = \text{sen} \left( \frac{\Delta n \pi d}{\lambda} \right) \quad (4)$$

onde  $I$  é a intensidade do feixe transmitido que atinge o fotodetector,  $I_0$  é a intensidade da luz de leitura que incide na amostra,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de leitura e  $d$  é a espessura do filme. Para experimentos em que  $\Delta n \ll 1$ , o argumento  $\left( \frac{\Delta n \pi d}{\lambda} \right)$  da função seno é muito pequeno (em nossos experimentos  $\Delta n$  é da ordem  $10^{-3}$ ). Portanto, pode-se reescrever a eq. (4) na forma:

$$\Delta n \cong \frac{\lambda}{\pi d} \sqrt{\frac{I}{I_0}} \quad (5)$$

onde a razão entre as intensidades é proporcional ao sinal elétrico na saída do fotodetector, cuja amplitude é medida pelo amplificador *lock-in*.

Na montagem experimental da Figura 13 pode-se medir o sinal da birrefringência fotoinduzida em função do tempo, durante a excitação da amostra (curvas de formação) e após a luz de excitação ter sido desligada (curvas de decaimento). O estudo dos resultados é feito analisando-se diretamente as curvas do sinal medido por um amplificador *lock-in* (proporcional à intensidade luminosa) ou analisando-se as curvas da birrefringência que são calculadas através da equação (5).

### 3.2.2. Medidas de birrefringência fotoinduzida

Para realização das medidas de birrefringência, o laser de excitação de íon-argônio foi ajustado para emitir no comprimento de onda de 488 nm, devido à banda de absorção UV-Vis do PMAL-MADR1 ser em torno de 468 nm. No aparato experimental, a intensidade da luz do feixe de excitação do laser de  $\text{Ar}^+$  foi reduzida com o auxílio de um absorvedor neutro e foi utilizada uma lente para expandir o feixe, o que diminui a intensidade da luz e torna mais homogênea a sua incidência sobre a amostra. A intensidade da luz de excitação utilizada foi de  $53 \text{ W/m}^2$ , a não ser quando ela era um parâmetro ajustável (1,5 a  $66 \text{ W/m}^2$ ).

O laser de leitura de He-Ne tem as seguintes características: comprimento de onda de 633 nm fora da região de absorção do PMAL-MADR1 e a intensidade do feixe de luz foi atenuada por um absorvedor neutro, incidindo na amostra com um valor de  $60 \text{ W/m}^2$  (valor de referência para a intensidade  $I_0$  da luz de leitura que incide na amostra).

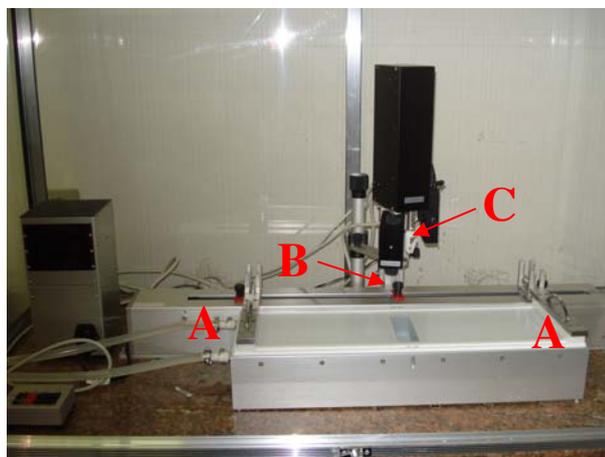
Em todos os experimentos antes de cada medida o filme foi iluminado com luz circularmente polarizada durante 1 minuto. Com este procedimento garante-se que qualquer

birrefringência residual no filme é eliminada antes de se começar uma nova medida. Assim, todas as curvas foram obtidas a partir da mesma condição inicial.

### 3.3. Fabricação dos Filmes LB

#### 3.3.1. Cuba de Langmuir

No estudo da formação das monocamadas de Langmuir e para a fabricação de filmes Langmuir-Blodgett (LB) utilizou-se a cuba de Langmuir modelo KSV 2000, mostrada na Figura 14. A cuba de Langmuir é constituída basicamente de uma cuba feita de material inerte, geralmente de poli(tetrafluoretileno) (Teflon<sup>®</sup>) preenchida com água ultrapura, onde a solução é espalhada sistematicamente e posteriormente comprimida por barreiras móveis (A) com controle externo da posição e da velocidade de compressão/expansão da monocamada. Na caracterização das camadas monomoleculares é utilizado um sensor de pressão de superfície, sensor de *Wilhemy* (B) e um *dipper* (C) que consiste de uma haste mecânica usada como suporte na imersão/emersão do substrato.



**Figura 14:** Foto da cuba de Langmuir KSV modelo 2000. A – são as barreiras móveis, B – é o sensor de Wilhemy e C – é o dipper. Do lado esquerdo é mostrado o módulo eletrônico de controle da cuba.

### 3.3.2. O uso da cuba

Durante o uso da cuba de Langmuir há necessidade de alguns cuidados indispensáveis para obter monocamadas de Langmuir de boa qualidade uma vez que são obtidas informações em nível molecular, ou seja, o ambiente de trabalho deve ser extremamente limpo, ausente de sujeiras e partículas no ar; a água usada no preenchimento da cuba deve ser ultrapura e os solventes utilizados no preparo das soluções devem ser de alto grau de pureza. Para evitar o problema de contaminantes no ar, protege-se a cuba de Langmuir utilizando uma caixa de acrílico. Para evitar o problema de contaminantes na cuba, utiliza-se água ultrapura produzida pelo sistema da Millipore, modelo Quantum<sup>TM</sup> EX (que remove mais de 95% contaminantes iônicos e 99% dos contaminantes orgânicos através do processo de deionização, osmose reversa e incidência de luz UV, obtendo água com resistividade igual a  $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [28]).

A limpeza da cuba de Langmuir é feita usando um papel lenço embebido com clorofórmio (geralmente o solvente das soluções espalhadas), sendo passado na superfície da cuba em movimentos com um único sentido e direção para evitar que as impurezas contaminem as regiões já limpas. O sensor de *Wilhelmy* é imerso em um béquer contendo clorofórmio e deixado por 15 minutos em banho ultra-sônico para remoção de contaminantes na placa. Posteriormente ele é colocado na microbalança do sistema de medição da pressão de superfície da cuba de Langmuir, onde o sinal correspondente à pressão superficial é zerado através dos controles do software e, em seguida é imerso na subfase e ajustado de maneira que o valor da pressão superficial esteja entre 72 e 73 mN/m, ou seja, o valor da tensão superficial da água a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  [29,20].

### 3.3.3. Estudo das monocamadas de Langmuir e fabricação de filmes LB mistos

Na preparação das camadas de Langmuir espalha-se a solução do polímero sobre a superfície da subfase utilizando uma microseringa. A solução é espalhada sistematicamente sobre a superfície da subfase para que haja uma boa reprodutibilidade das medidas e aguarda-se 15 minutos para evaporação do excesso de solvente. Posteriormente, as moléculas são comprimidas pelas barreiras móveis que são controladas pelo software da cuba (posição e velocidade de compressão/expansão da camada). Durante o processo de compressão obtém-se a curva da pressão superficial ( $\pi$ ) versus a área por mero ( $A$ ), definida como isoterma  $\pi$ - $A$ .

Após a obtenção das isotermas e se avaliar as transições de fase da camada, deve-se realizar o estudo da sua estabilidade sobre a subfase, o que permite determinar a pressão adequada para a transferência e o estudo da histerese, que oferece a avaliação de como a camada reage a compressões e expansões pelas barreiras móveis. Das informações obtidas pelos experimentos citados obtém-se a pressão de superfície que será utilizada para a fabricação dos filmes LB.

Para realização das medidas de estabilidade da camada, primeiramente escolhe-se um valor de pressão de superfície cujo valor se encontre numa região intermediária da isoterma em que a camada está na fase condensada (fase de maior organização molecular). O procedimento é praticamente o mesmo das medidas de isoterma, as barreiras comprimem a camada até atingir o valor de pressão de superfície escolhido, que permanece constante por durante 1 hora e então monitora-se o decréscimo da área por mero. A diminuição da área em função do tempo é um indicativo de que moléculas da camada estão sendo absorvidas no volume da subfase ou que está ocorrendo agregação de moléculas na camada.

O procedimento para as medidas de histerese dos ciclos de compressão/expansão da pressão superficial também é praticamente o mesmo, as barreiras comprimem a camada até

atingir o valor de pressão de superfície escolhido na fase condensada, então se inicia o processo de expansão da camada, repetido por um número determinado de ciclos. O possível deslocamento das curvas (histerese) indica a formação de agregados no filme ou perda do material da camada para a água.

Após a determinação da pressão superficial para a transferência da camada para um substrato, em que a camada encontra-se na fase condensada e que tenha boa estabilidade, procede-se a preparação dos filmes LB. No procedimento o substrato de vidro é imerso/emerso através de um *dipper*, e a primeira camada é depositada sobre o substrato. Após um intervalo de tempo, a ser escolhido, espera-se a secagem completa do substrato com a camada. O processo de imersão/emersão e secagem é repetido para se transferir as camadas subsequentes. As velocidades de imersão e emersão do substrato são determinadas empiricamente, visando uma deposição ideal da camada ( $TR \sim 1$ ).

### **3.4. Caracterizações Espectroscópicas**

#### **3.4.1. Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta/Visível**

Na obtenção dos espectros de ultravioleta visível (UV-Vis) dos filmes LB mistos de PMAL-MADR1 depositados em substratos de vidro de BK7, utilizou-se um espectrofotômetro da Varian, modelo Cary 50. As varreduras foram realizadas na região do espectro de 300 a 800 nm.

As medidas de UV-Vis são empregadas neste trabalho com o objetivo de identificar a região de absorção do corante e localizar seu máximo de absorção, valor de grande importância na escolha do comprimento de onda usado nas medidas de birrefringência.

É possível ainda acompanhar o crescimento dos filmes LB ao longo das sucessivas deposições.

### **3.4.2. Espectroscopia por FTIR**

Na obtenção dos espectros de absorção no infravermelho, pela técnica de FTIR, do filme LB de PMAL-MADR1/estearato de cádmio depositado em substrato de germânio e do PMAL-MADR1 na forma de pastilha com o brometo de potássio (KBr), utilizou-se um espectrômetro da Bruker modelo Vector 22, na região do espectro entre 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , 128 varreduras e no modo transmitância.

A técnica de FTIR (*Fourier Transform Infrared*) é empregada neste trabalho para identificação dos diferentes grupos funcionais que compõem as moléculas orgânicas do filme LB misto do azopolímero PMAL-MADR1.

### **3.4.3. Preparação das pastilhas de KBr**

Na obtenção do espectro de infravermelho do PMAL-MADR1 fabricou-se uma pastilha de brometo de potássio (KBr) de PMAL-MADR1, pois o KBr não absorve radiação na região do infravermelho. O processo de fabricação das pastilhas de brometo de potássio de PMAL-MADR1 é dividido nas seguintes etapas: (1) desidratação do KBr em um estufa a temperatura de 100 °C por 36 horas, (2) mistura de 250 mg de KBr desidratado com 1 mg de PMAL-MADR1 em um almofariz até que este se torne finamente pulverizado e (3) a mistura é submetida a 8 toneladas de carga por 2 minutos, formando uma pastilha translúcida para a realização das medidas de FTIR.

## IV. RESULTADOS – PREPARAÇÃO DE FILMES LB

A seguir serão apresentados os resultados obtidos do estudo da formação dos filmes de Langmuir do azopolímero PMAL-MADR1 e do PMAL-MADR1 com estearato de cádmio (StCd). Serão descritos os detalhes experimentais do processo de fabricação dos filmes LB mistos de PMAL-MADR1/StCd e os resultados das caracterizações espectroscópicas de UV-Vis e FTIR realizadas nos filmes LB mistos do copolímero PMAL-MADR1/StCd.

### 4.1. Estudo dos filmes de Langmuir PMAL-MADR1

No estudo da formação de filmes de Langmuir do azopolímero PMAL-MADR1 sobre a subfase aquosa foram realizados experimentos utilizando diferentes solventes na preparação da solução do azopolímero. Foram usados os solventes N,N-dimetilformamida (DMF), o tetraidrofurano (THF) e o clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ). A concentração das soluções do polímero foram de 0,2 mg/mL. Para a formação dos filmes de Langmuir foi espalhado sobre a subfase de água um volume de solução igual a 200  $\mu\text{L}$ .

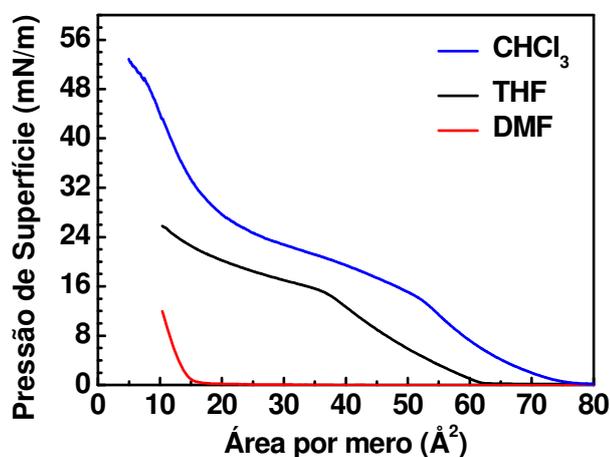
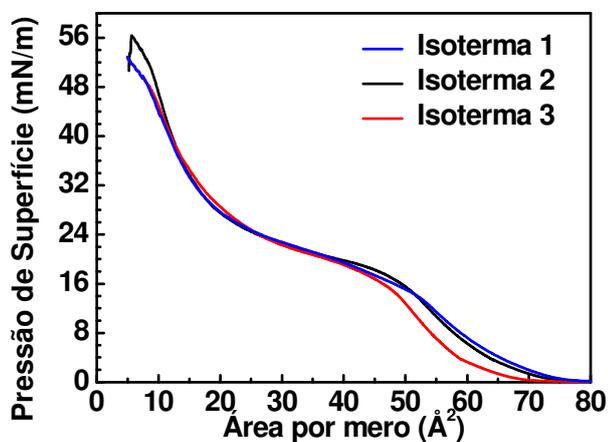


Figura 15: Isotermas  $\pi$ -A do azopolímero PMAL-MADR1 para os solventes N,N-dimetilformamida (DMF), tetraidrofurano (THF) e clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ )

Na Figura 15 são mostradas as isotermas de pressão versus área por mero (curvas  $\pi$ -A) do filme de Langmuir do azopolímero PMAL-MADR1 utilizando os solventes acima mencionados. Pode-se observar claramente que as isotermas são bastante diferentes e as variações da área por mero, podem ser explicadas de acordo com a natureza do solvente. No caso da isoterma obtida a partir da solução preparada com o solvente  $\text{CHCl}_3$ , a área é maior, pois ele é imiscível em água e, portanto, não arrasta o material do filme para a subfase. No caso do THF e do DMF ambos são miscíveis com água, mas como o THF evapora muito mais rápido acaba arrastando menos material que o DMF, o que implica em uma área maior para o THF.

As transições de fase dos filmes de Langmuir sobre a subfase durante a compressão foram observadas mais claramente para a solução do azopolímero preparada com clorofórmio. Por esta razão resolveu-se então adotá-lo como o principal solvente para o estudo da formação dos filmes de Langmuir. Além disso, na Figura 16 pode-se observar a boa reprodutibilidade das isotermas  $\pi$ -A do PMAL-MADR1 obtidas quando preparadas com o solvente  $\text{CHCl}_3$  em experimentos nos quais as soluções foram preparadas em diferentes dias.

Na Figura 16 são mostradas as isotermas  $\pi$ -A do filme de Langmuir que apresenta a fase condensada na região de  $\sim 25$  a  $45$  mN/m e ponto de colapso em torno da pressão de  $50$  mN/m.



*Figura 16: Isotermas  $\pi$ -A mostrando a reprodutibilidade das curvas obtidas para o azopolímero PMAL-MADR1.*

Durante o processo de fabricação dos filmes de Langmuir do azopolímero PMAL-MADR1, dissolvido em clorofórmio, foram testadas diferentes condições experimentais. Foi variada a concentração do azopolímero na solução, de 0,1 a 0,5 mg/mL, e foram utilizadas diferentes subfases (água pura e água com adição de sal bivalente: cloreto de cádmio). Entretanto, em todas as tentativas de formação do filme foi observado visualmente a formação de estrias nos filmes de Langmuir durante a compressão pelas barreiras, independentemente da pressão de superfície escolhida na região da fase condensada. Este fato torna inviável a transferência dos filmes para o substrato, pois ocasionaria a formação de filmes LB não homogêneos. Além disso, nas tentativas realizadas de se transferir os filmes de Langmuir sobre o substrato para formar o filme LB observou-se uma interação fraca do filme com o substrato, isto é, a baixa adsorção do filme na superfície do substrato inviabilizou de forma definitiva a fabricação de filmes LB do azopolímero PMAL-MADR1.

Pelas razões acima mencionadas foi necessário se adotar o “método de ancoramento” do azopolímero com estearato de cádmio para produzir filmes Langmuir de PMAL-MADR1 e para se poder transferi-los para o substrato para formar o filme LB, como descrito a seguir.

#### **4.2. Estudo de filmes LB do azopolímero PMAL-MADR1/StCd**

Devido aos problemas apresentados na formação dos filmes de Langmuir e na fabricação dos filmes LB de PMAL-MADR1, adotou-se o “método de ancoramento” do azopolímero PMAL-MADR1 com estearato de cádmio, com o objetivo de se induzir uma melhor adsorção do filme no substrato. Este procedimento tem sido adotado frequentemente na literatura para se obter filmes de Langmuir-Blodgett de vários materiais [30,31].

No processo de fabricação de filmes mistos mistura-se uma molécula anfifílica simples, no caso o ácido esteárico, na solução de PMAL-MADR1 dissolvido em clorofórmio. A solução de PMAL-MADR1 e ácido esteárico foi preparada usando 1 mg de AcSt que foi adicionado a 1 mg do azopolímero e dissolvidos em 5 mL de clorofórmio. Obteve-se então uma solução mista na qual a concentração de azopolímero foi de 0,2 mg/mL e a concentração de AcSt foi de 0,2 mg/mL. Em seguida espalha-se a solução de PMAL-MADR1/AcSt em uma subfase contendo bicarbonato de sódio e cloreto de cádmio [32,22], para que ocorra a formação do estearato de cádmio (suporte molecular) na subfase, dando origem então ao filme misto de Langmuir de PMAL-MADR1/StCd.

Na Figura 17, para fins de comparação, são mostradas as isotermas  $\pi$ -A obtidas usando-se de soluções de diferentes materiais em clorofórmio: do estearato de cádmio (StCd), do azopolímero PMAL-MADR1 e do filme misto PMAL-MADR1/StCd, todas preparadas com a concentração de 0,2 mg/mL. Em todos os experimentos o volume de solução espalhado sobre a subfase foi de aproximadamente 200  $\mu$ L.

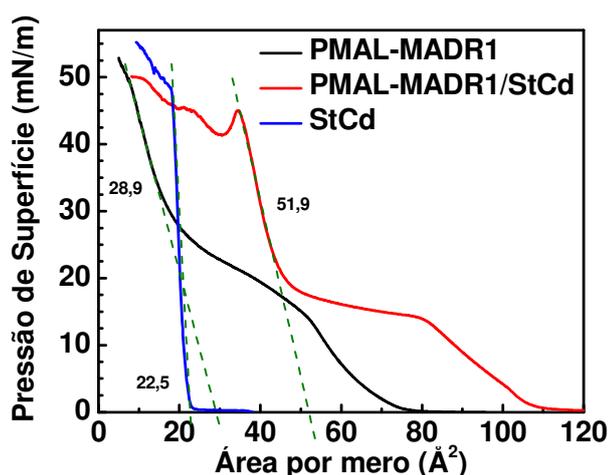
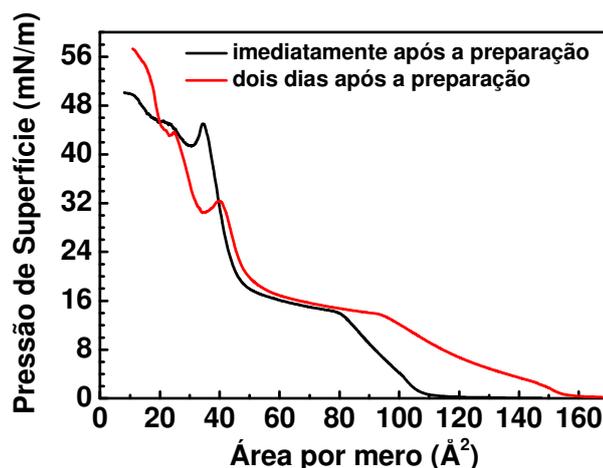


Figura 17: Isotermas  $\pi$ -A de StCd, PMAL-MADR1 e PMAL-MADR1/StCd. As linhas tracejadas indicam as áreas extrapoladas para cada isoterma.

A partir das isotermas  $\pi$ -A ilustradas na Figura 17 determina-se o valor da área extrapolada por mero a partir da curva na região da fase condensada. Obtém-se a área de 22,5

$\text{\AA}^2$  para o StCd, de  $28,9 \text{\AA}^2$  para o PMAL-MADR1 e de  $51,9 \text{\AA}^2$  para o PMAL-MADR1/StCd. Os valores de área são relativos às massas molares da molécula (StCd) e do mero (PMAL-MADR1), e no caso do filme misto a área é calculada somente em relação a massa molar do mero do copolímero. Os resultados mostram que a área extrapolada do filme misto de PMAL-MADR1/StCd é aproximadamente igual à soma das áreas extrapoladas do estearato de cádmio (curva em azul) e do PMAL-MADR1 (curva em preto), o que mostra que não há interações químicas entre as moléculas do StCd e do PMAL-MADR1.

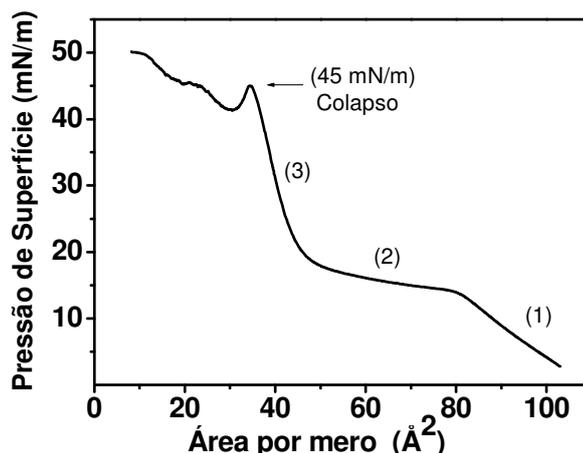
No decorrer da realização dos experimentos de estudo dos filmes de Langmuir de PMAL-MADR1/StCd foi observada a não reprodutibilidade das isotermas. Após a investigação desse fato conclui-se que ela ocorria quando a solução ficava armazenada durante algum tempo. A Figura 18 mostra que as isotermas  $\pi$ -A são um pouco diferentes quando se compara o resultado obtido da solução que foi utilizada imediatamente após a preparação com outra solução que foi utilizada após dois dias de ter sido preparada; mantendo-a hermeticamente guardada na geladeira e protegida da luz. Como se mostra na Figura 18 para a solução que ficou armazenada a curva da isoterma  $\pi$ -A é deslocada para um valor maior enquanto que em áreas menores a isoterma se torna irregular. Também se verificou que se a solução fosse utilizada imediatamente após a preparação a reprodutibilidade das isotermas era excelente produzindo curvas iguais a mostrada na Figura 17 para o PMAL-MADR1/StCd. Portanto, adotou-se como regra para cada experimento a ser realizado a preparação de uma nova solução para garantir que se obtenham isotermas reprodutíveis.



*Figura 18: Isotermas  $\pi$ -A de PMAL-MADR1/StCd obtidas imediatamente após a preparação da solução e após dois dias*

Na Figura 19 é ilustrada uma isoterma  $\pi$ -A de um filme de PMAL-MADR1/StCd para a identificação detalhada de cada fase do filme de Langmuir e da pressão adequada para a transferência do filme de Langmuir para o substrato. A isoterma  $\pi$ -A da Figura 19 mostra que as transições de fase são bem definidas durante a compressão do filme, representadas na figura por: na região (1) até a pressão de 15 mN/m tem-se a fase líquido-expandida, na região (2) de 15 a 20 mN/m tem-se a fase líquido-condensada e na região (3) de 20 a 45 mN/m tem-se a fase condensada e o colapso do filme ocorre em torno de 45 mN/m [29].

Assim, de acordo com a isoterma da Figura 19, para realizar a deposição dos filmes sobre o substrato na fabricação dos filmes LB mistos de PMAL-MADR1/StCd escolheu-se a pressão superficial de 30 mN/m na qual o filme está na fase condensada e o filme se situa num ponto médio entre o início da fase condensada e a pressão de colapso.



*Figura 19: Isoterma do filme de PMAL-MADR1/StCd obtida a partir do espalhamento de um volume de solução igual a 200  $\mu$ L e concentração de 0,2 mg/mL.*

Para se avaliar se o filme de Langmuir possui características adequadas para fins da sua transferência para o substrato foram realizados os dois experimentos tradicionais para esse fim, a avaliação da estabilidade do filme e a sua histerese [34]. Mostraremos a seguir a curva de sua estabilidade a pressão de 30 mN/m e uma medida da histerese do filme limitando-se a pressão máxima durante o experimento também em 30 mN/m.

A curva de histerese do filme misto de PMAL-MADR1/StCd é mostrada na Figura 20. O experimento foi iniciado espalhando-se a solução de forma usual e então o filme de Langmuir é comprimido pelas barreiras móveis até atingir a pressão de 30 mN/m em seguida inicia-se o processo de expansão. Este ciclo é repetido em um total de 2 vezes. A figura mostra o deslocamento da isoterma para a esquerda durante a expansão em relação à compressão do filme pode ser indício de formação de agregados ou de que está ocorrendo à perda de material para a subfase. Entretanto, na repetição de um segundo ciclo de compressão/expansão da isoterma, observou-se a reprodutibilidade da curva (resultado não mostrado aqui) indicando que nos ciclos subsequentes não há a formação de mais agregados ou perda de material para a subfase.

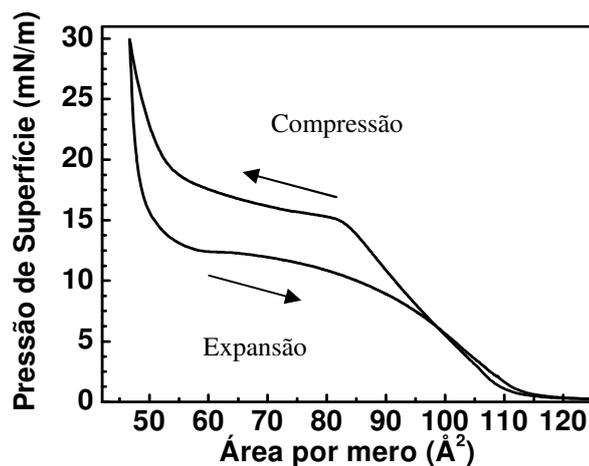


Figura 20: Curva da histerese do filme Langmuir com um ciclo de compressão e expansão (primeiro ciclo).

Na Figura 21 é mostrado o resultado da medida de estabilidade do filme Langmuir misto de PMAL-MADR1/StCd sobre a subfase aquosa. Neste experimento se mantém a pressão constante enquanto se monitora a área do filme de Langmuir. No teste realizado com o filme de PMAL-MADR1/StCd se utilizou a pressão de 30 mN/m a qual será utilizada para se realizar as transferências dos filmes Langmuir para o substrato. Pode-se observar na figura que a área diminui de ~53% num intervalo de cerca de 1 hora, o que caracteriza uma perda apreciável de área do filme, provavelmente devido a perda de material do filme para a subfase aquosa ou indicando que há rearranjos e agregações moleculares [33].

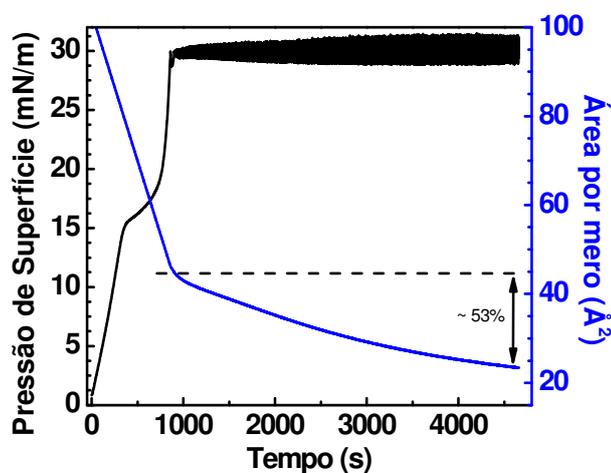


Figura 21: Pressão e área versus tempo mostrando a estabilidade do filme no intervalo de 1 hora.

A perda é relativamente grande, porém, como mostraremos a seguir se conseguiu a transferência de no máximo 11 camadas num espalhamento de uma solução sobre a subfase. O tempo necessário para essa transferência foi da ordem de 35 minutos. Assim, nesse intervalo de tempo a perda máxima se reduz a 22 % da área inicial, e aparentemente não houve prejuízos na fabricação do filme LB.

Dos resultados mostrados nessa seção conclui-se que o filme Langmuir misto de PMAL-MADR1/StCd, atende aos pré requisitos necessários para que haja a possibilidade de transferência do filme para o substrato, apesar da sua estabilidade não ser muito adequada.

### **4.3. Fabricação do filme LB**

No processo de fabricação dos filmes LB mistos de PMAL-MADR1/StCd, após o filme de Langmuir ter atingido o valor de pressão de superfície de 30 mN/m (que se encontra na fase condensada), a primeira camada foi transferida para o substrato. Durante a transferência da primeira camada o substrato foi submerso e após a sua retirada da subfase esperou-se um intervalo de tempo de aproximadamente 10 minutos para que haja uma secagem completa dessa camada transferida (desaparecimento de gotículas de água sobre o filme). Nas imersões subsequentes o tempo de secagem foi reduzido para 3 min. As velocidades de deposição foram mantidas em torno de 18 a 25 mm/min para a imersão e 12 a 19 mm/min para emersão do substrato. Esses valores foram encontrados empiricamente para que o decréscimo da área do filme de Langmuir sobre a subfase fosse igual a área recoberta sobre o substrato, isto é, uma taxa de transferência  $TR \sim 1$ . Os valores das velocidades de deposição usados aqui são elevados, pois na literatura normalmente se encontra velocidades entre 1 a 3 mm/min [32, 34]. A alta velocidade alta não prejudicou o empacotamento das

moléculas no filme LB e, é claro, ela facilitou a preparação de filmes LB com muitas camadas, pois o tempo gasto em cada transferência é relativamente pequeno.

Após a deposição de 12 camadas houve a redução na área do filme sobre a superfície da subfase e as transferências das camadas subseqüentes obrigavam a redução drástica da velocidade de deposição, o que pode interferir nas características do filme LB. Para não alterar significativamente as condições para a deposição de filmes LB com mais camadas (22, 33 e 44) apenas 11 camadas de Langmuir foram depositadas a cada espalhamento de uma solução sobre a subfase.

#### **4.4. Estudo da absorção UV-Vis e FTIR dos filmes LB**

Na Figura 22 são mostrados os espectros de absorção UV-Vis dos filmes LB de PMAL-MADR1/StCd os quais foram usados para avaliação da transferência das camadas para formar os filmes LB. Na figura é também ilustrado o espectro UV-Vis da solução do copolímero PMAL-MADR1/StCd. Pode-se observar que o máximo da banda de absorção do espectro da solução encontra-se em 466 nm devido à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ , e quando comparada com o filme com 5 camadas há um pequeno deslocamento da banda de absorção de ~12 nm para o vermelho (*batocrômico*). Entretanto, se observou que à medida que se aumenta o número de camadas, este deslocamento é invertido e segue no sentido ao azul (*hipsocrômico*), fato que pode ser indício de que esteja ocorrendo mudança na forma das cadeias se agregarem conforme o aumento do número de camadas. Saliente-se que o espectro da solução de PMAL-MADR1 (não mostrado) é igual ao espectro da solução de PMAL-MADR1/StCd uma vez que o estearato de cádmio (StCd) não é opticamente ativo na região do visível usada aqui (300 - 800 nm).

No lado direito da Figura 22 mostra-se que a absorvância em 478 nm dos filmes LB em função do número de camadas é linear, o que indica que a cada transferência, uma mesma quantidade de material é transferida para o substrato.

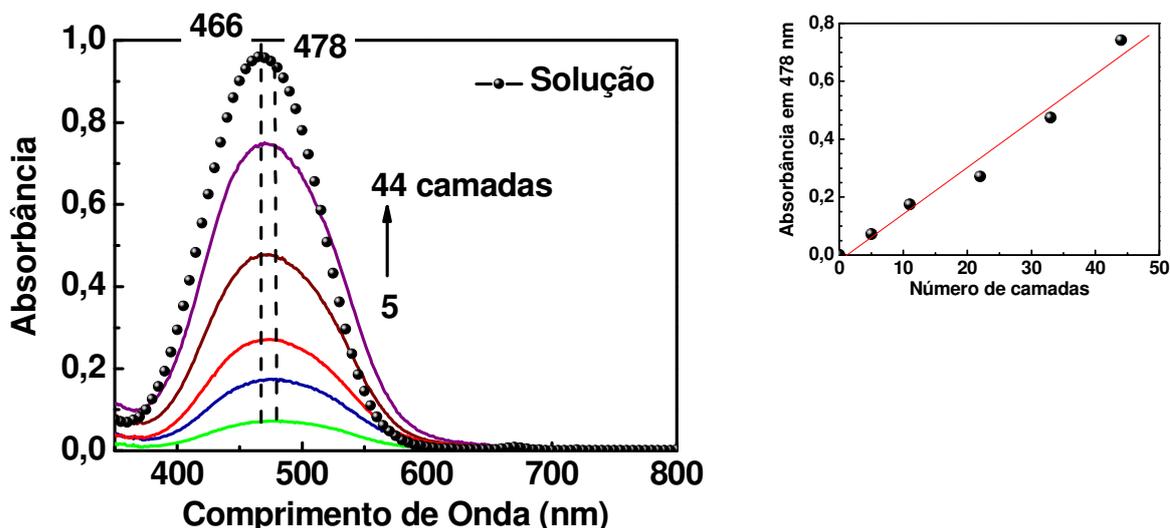


Figura 22: Espectros de UV-Vis de filmes LB mistos de PMAL-MADR1 em função do número de camadas e da solução de PMAL-MADR/StCd em  $CHCl_3$ .

Na Figura 23 são mostrados os espectros na região do infravermelho médio do PMAL-MADR1 obtidos de uma amostra na forma de pastilha com brometo de potássio (linha em vermelho) e de um filme LB misto de PMAL-MADR1/StCd depositado sobre o germânio (linha em preto). Os espectros do filme LB misto de 32 camadas de PMAL-MADR1/StCd e PMAL-MADR1 na forma de pastilha de brometo de potássio (KBr) podem ser comparados a partir dos principais máximos das bandas de absorção. As linhas tracejadas mostradas na Figura 23 indicam que o padrão de absorção do filme LB misto é semelhante ao PMAL-MADR1 na forma de pastilha de KBr, exceto nos comprimentos de onda: em  $667\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a banda de absorção devido a deformação angular do grupo éster ( $O-C=O$ ) do estearato de cádmio [35]; em  $1540\text{ cm}^{-1}$ , uma banda de absorção devido a deformação axial anti-simétrica do grupo carboxila ( $C=O$ ) do estearato de cádmio [31]. Portanto, o espectro de FTIR do filme LB misto pode ser considerado como a superposição dos espectros do azopolímero PMAL-MADR1 e do estearato de cádmio. Estes resultados estão de acordo com

as características do filme LB misto de PMAL-MADR1/StCd pois neste tipo de filme não existem interações químicas e, portanto, não aparecem novas bandas no espectro.

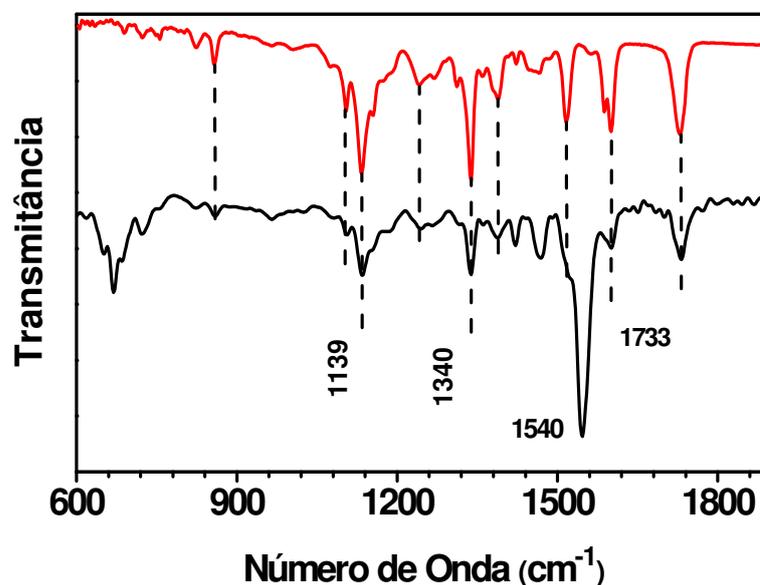


Figura 23: Espectros na região do infravermelho médio da pastilha de KBr (linha em vermelho) e do filme LB misto com 32 camadas do copolímero PMAL-MADR1 (linha em preto).

#### 4.5. Considerações finais

Durante o estudo de formação dos filmes de Langmuir observou-se que os filmes de PMAL-MADR1 apresentavam estrias durante a compressão, mostrando não serem adequadas para transferência ao substrato para se fabricar filmes LB. É conhecido na literatura que vários azopolímeros, tais como, HPDR13, HEMA-DR13, DR19-IPDI, DR19-MDI, DR19-IPPU entre outros [36] [31] geralmente não produzem filmes LB de boa qualidade, pois em geral os filmes obtidos não são homogêneos devido às estrias observadas durante a compressão. A alternativa para se conseguir filmes é o uso do “método de ancoramento” onde se busca melhorar a adsorção do filme de Langmuir sobre o substrato.

No estudo das camadas mistas de Langmuir de PMAL-MADR1/StCd via isoterma  $\pi$ -A, identificaram-se as seguintes condições experimentais para a deposição das camadas para o

substrato de vidro: *a)* usou-se o solvente clorofórmio na preparação das soluções; *b)* usou-se na transferência do filme de Langmuir na fase condensada o valor da pressão de superfície de 30 mN/m; *c)* velocidades de deposição de 18 a 25 mm/min para a imersão e 12 a 19 mm/min para emersão do substrato, obtendo-se a taxa de transferência próxima ao valor unitário indicando que o processo de transferência do filme Langmuir foi eficiente. Este fato foi confirmado pelo crescimento linear dos filmes como mostrado através dos espectros de UV-Vis. Os espectros de FTIR mostraram a ausência de interações químicas entre o azopolímero de PMAL-MADR1 e o estearato de cádmio no filme LB misto.

É interessante destacar duas características importantes do processo de caracterização e transferências das camadas de Langmuir: 1) apesar da perda de material ou rearranjos e agregações moleculares serem grandes, aparentemente não houve prejuízos na deposição do filme e 2) foi possível utilizar velocidades de deposição com valores elevados, pois o normal é de 1-3 mm/min.

Uma avaliação mais elaborada dos filmes Langmuir e de Langmuir-Blodgett será necessária e para isso outras técnicas experimentais serão necessárias. É interessante que, como mostraremos no próximo capítulo, os filmes LB do azopolímero de PMAL-MADR1/StCd permitiram se obter resultados bastante reprodutíveis o que seria uma indicação da boa qualidade dos filmes LB aqui produzidos.

## V. RESULTADOS – MEDIDAS DE BIRREFRINGÊNCIA FOTOINDUZIDA

### 5.1. Modelos e equações da dinâmica da birrefringência

No estudo da birrefringência fotoinduzida são usados modelos teóricos e equações fenomenológicas para a interpretação dos mecanismos envolvidos na formação e no decaimento da birrefringência. A grande maioria dos modelos e equações descreve as curvas de formação e decaimento da birrefringência através de funções do tipo exponencial cuja constante de tempo caracteriza quantitativamente a dinâmica de formação e do decaimento da birrefringência. Os modelos mais completos, baseados em fenômenos físicos do processo de fotoisomerização, são os modelos *Sekkat et al* [15], *Dumont et al* [37] e *Pedersen et al* [38].

No ajuste das curvas de formação e decaimento da birrefringência fotoinduzida utilizou-se uma função bi-exponencial, que na literatura é denominada de equação de *Sekkat*, pois ela tem sido utilizada frequentemente com sucesso, principalmente no ajuste da evolução temporal da formação e decaimento da birrefringência em matrizes poliméricas [39,40]. A razão para o uso de duas exponenciais é que se considera que o processo de formação da birrefringência tenha fundamentalmente duas dinâmicas distintas, uma lenta e outra rápida. Ambas são associadas aos processos moleculares que ocorrem na foto-orientação e cujas dinâmicas são representadas pelas constantes características de tempo das exponenciais [2,41,5].

No modelo de *Sekkat* o processo de orientação rápido durante a formação da birrefringência (representado por  $\tau_1$ ) é associado ao processo de fotoisomerização *trans*→*cis*→*trans* dos cromóforos no interior de volumes livres existentes na amostra. No caso de materiais poliméricos esses volumes seriam os espaços livres entre as cadeias poliméricas. A orientação lenta (representada por  $\tau_2$ ) é associada a fotoisomerização ativada

termicamente, a qual é acompanhada pelo movimento das cadeias poliméricas pois neste caso o volume livre disponível para um grupo cromóforo seria insuficiente para permitir a sua livre reorientação. No processo de decaimento da birrefringência, a desorientação rápida (representado por  $\tau_3$ ) é associada a isomerização térmica *cis*→*trans* e a desorientação lenta (representado por  $\tau_4$ ) está associada principalmente à difusão rotacional térmica dos grupos cromóforos com o movimento das cadeias poliméricas.

Durante a formação a equação da birrefringência em função do tempo  $t$  é escrita na forma:

$$\Delta n_s(t) = A_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right) + A_2 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right) \quad (6)$$

onde  $\tau_1$  e  $\tau_2$  são respectivamente as constantes de tempo rápida e lenta da formação e  $t$  é o tempo. No decaimento a equação é escrita como:

$$\Delta n_D(t) = A_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}} + A_4 e^{-\frac{t}{\tau_4}} + R \quad (7)$$

onde  $\tau_3$  e  $\tau_4$  são respectivamente as constantes de tempo rápida e lenta do decaimento e  $R$  é o valor do sinal residual da birrefringência. Nas equações 6 e 7 as constantes  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  e  $A_4$  são as amplitudes do sinal da birrefringência correspondentes a cada processo (lento e rápido). Note que a escala de tempo na equação (7) inicia no instante em que o laser de excitação é desligado.

Neste trabalho o ajuste das curvas teóricas às curvas experimentais de formação e decaimento da birrefringência fotoinduzida com uma função bi-exponencial (eqs. 6 e 7) foram realizados com a finalidade de melhor compreender os processos de reorientação dos cromóforos. É interessante chamar a atenção de que serão utilizadas as curvas da birrefringência em função do tempo (calculadas através da equação 5) e não as curvas do sinal elétrico medido na saída do fotodetector. Na equação (5) vê-se que a birrefringência é proporcional à raiz do sinal medido na saída do fotodetector.

O ajuste das curvas foi realizado através do programa *Origin*. Utilizou-se o valor da covariância,  $\chi^2$ , para determinar a qualidade do ajuste, ou seja, quanto menor o seu valor melhor o ajuste da curva experimental. Nos ajustes das curvas teóricas de birrefringência dos filmes LB mistos de PMAL-MADR1 que serão mostrados posteriormente, o valor  $\chi^2$  sempre ficou em torno de  $10^{-4}$ , o que indica que as equações (6) e (7) descrevem de forma adequada as curvas da dinâmica da birrefringência.

## 5.2. Medidas de Birrefringência fotoinduzida

Nesta seção são mostradas as curvas da dinâmica da birrefringência fotoinduzida obtidas experimentalmente em filmes LB mistos fabricados com o copolímero PMAL-MADR1. Serão mostrados também os ajustes das curvas teóricas às curvas da birrefringência em função do tempo, usando-se a função com duas exponenciais, isto é, o modelo de *Sekkat*. Os estudos foram feitos variando-se o número de camadas do filme LB e a intensidade da luz de excitação. Saliente-se que as medidas de birrefringência foram repetidas no conjunto de filmes de PMAL-MADR1/StCd e os comportamentos observados para as diferentes amostras foram os mesmos dos resultados mostrados nesta seção.

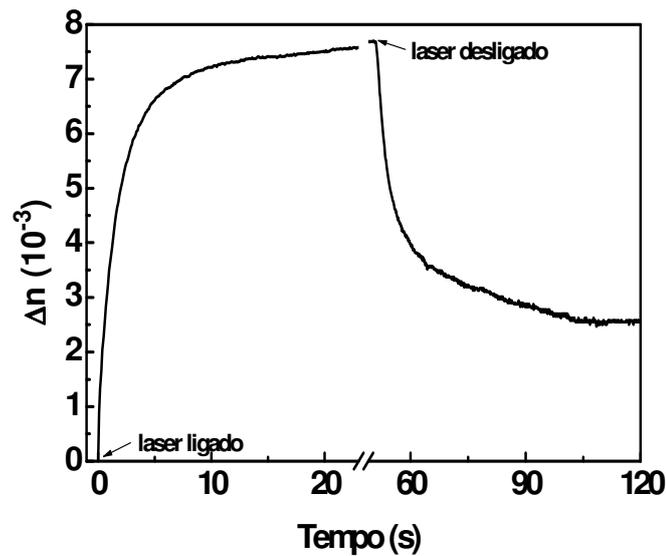
É conhecido que a espessura de uma camada de filme LB produzida a partir de um material polimérico é da ordem de 2,5 nm [7]. Usamos este fato para estimar a espessura dos filmes LB de PMAL-MADR1/StCd, por exemplo, para um filme LB com 44 camadas o valor da espessura é de aproximadamente 110 nm. Apesar de ser um método aproximado, os valores assim obtidos foram utilizados para se calcular a birrefringência fotoinduzida nos filmes. Portanto, usando-se a equação (5), e recordando que em todas as medidas foi utilizada luz de leitura com intensidade igual a  $60 \text{ W/m}^2$  e usando a intensidade da luz transmitida e a espessura do filme LB, calcula-se o valor da birrefringência no filme em um experimento.

Através desse procedimento, se obtêm uma constante de calibração entre o sinal elétrico medido no fotodetector e valor da birrefringência.

Antes de apresentarmos os resultados detalhados em função da intensidade e da espessura dos filmes LB mostra-se o comportamento de uma curva de formação e decaimento da birrefringência de um filme LB de PMAL-MADR1/StCd.

Na Figura 24 é mostrada uma curva típica da birrefringência fotoinduzida em função do tempo originada pelos processos de fotoisomerização *trans-cis-trans*, para um filme LB de PMAL-MADR1/StCd com 44 camadas e intensidade da luz de excitação de  $53 \text{ W/m}^2$ . A incidência da luz de excitação no filme de PMAL-MADR1/StCd produz a formação da birrefringência devido a reorientação contínua dos cromóforos até se atingir a saturação, após um intervalo de tempo de aproximadamente 20 segundos. Na curva mostrada na Figura 24 do filme LB se pode observar que a birrefringência máxima obtida durante a excitação é igual a  $7,6 \times 10^{-3}$ . Ao se desligar a luz de excitação, a birrefringência decai para um valor de  $3 \times 10^{-3}$  para 120 s, entretanto após um longo período de tempo, da ordem de 2400 segundos, o valor residual decai para zero como será mostrado posteriormente. A curva da figura mostra também que os tempos envolvidos nos processos de formação e decaimento da birrefringência devem ser da ordem de segundos.

Valores de birrefringência da ordem de  $10^{-2}$  ou menores tem sido observado em vários sistemas poliméricos com grupos azobenzênicos [42,27], o que indica também que a estimativa da espessura feita para os nossos filmes deve ser bastante razoável.

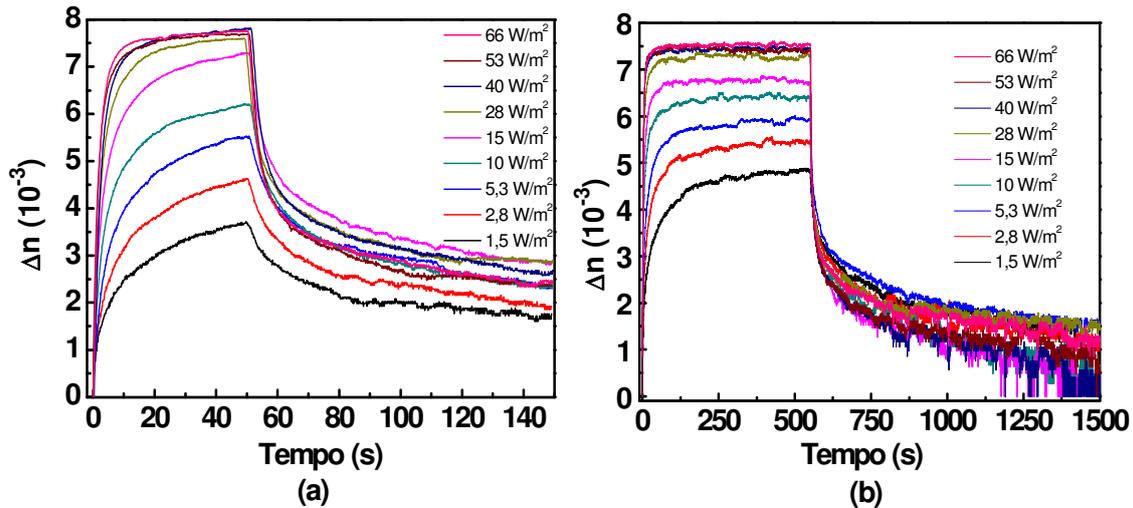


*Figura 24: Formação e decaimento da birrefringência do filme LB com 44 camadas de PMAL-MADR1/StCd. Intensidade da luz de excitação de 53 W/m<sup>2</sup>.*

### 5.2.1. Dependência com a intensidade da luz de excitação

Para avaliar os resultados experimentais, as curvas de birrefringência em função da intensidade da luz de excitação obtidas do filme LB de PMAL-MADR1/StCd com 44 camadas foram obtidas iluminando-se sempre uma mesma região do filme. Lembramos que em todos os experimentos antes de cada medida o filme foi iluminado com luz circularmente polarizada durante 1 minuto. Com este procedimento garante-se que qualquer birrefringência residual no filme é eliminada antes de se começar uma nova medida. Assim, todas as curvas foram obtidas a partir da mesma condição inicial.

Na Figura 25 são mostradas as curvas de formação e decaimento da birrefringência fotoinduzida para dois intervalos diferentes de tempo. As curvas da Figura 25a foram realizadas excitando-se o filme durante o intervalo de tempo de 35 segundos e posteriormente as medidas foram repetidas, Figura 25b, para o tempo de excitação de 500 segundos. Apesar das escalas de tempo das duas figuras serem diferentes verificou-se que o decaimento da birrefringência depende do tempo de excitação da amostra.



**Figura 25:** Curvas de formação e decaimento da birrefringência fotoinduzida do filme LB misto de PMAL-MADR1 com 44 camadas para diferentes valores da intensidade da luz de excitação. (a) curvas para o tempo de excitação de 50 s e (b) curvas para o tempo de excitação de 500 s.

A intensidade máxima usada nos experimentos foi limitada para valores menores que  $70 \text{ W/m}^2$ . É interessante salientar que para essas intensidades os resultados obtidos para as curvas de birrefringência com esses filmes LB foram bastante reproduzíveis. Os experimentos foram realizados no ar e a temperatura ambiente de  $\sim 20^\circ\text{C}$ .

A partir das curvas mostradas na Figura 25 destacamos os comportamentos mais importantes da formação e decaimento da birrefringência:

- a) a birrefringência máxima aumenta com a intensidade da luz de excitação,
- b) a taxa de formação da birrefringência depende da intensidade da luz de excitação,
- c) é necessário um tempo da ordem de 500 s para se atingir um valor estacionário,
- d) ao se desligar a luz de excitação há um decaimento inicial rápido seguido de um processo lento,
- e) os decaimentos dependem do tempo usado durante a excitação dos filmes, e
- f) o valor residual da birrefringência nos filmes LB é praticamente nulo após um tempo de decaimento muito longo (da ordem de 2400 segundos).

Para o estudo quantitativo da dinâmica de orientação dos cromóforos foram utilizadas apenas as curvas experimentais de birrefringência obtidas para o tempo de excitação de 500 segundos. O nosso interesse é analisar o comportamento da birrefringência para a situação em que o sistema já atingiu o equilíbrio, pois caso contrário, como mostrado na Figura 25, o decaimento é dependente do tempo de excitação.

A seguir serão discutidas quantitativamente as características das curvas de formação e decaimento em função da intensidade da luz de excitação.

Na Figura 26 são mostrados os valores da amplitude máxima da birrefringência em função da intensidade da luz de excitação do filme LB de PMAL-MADR1/StCd de 44 camadas para o tempo de excitação de 500 s. Os valores mostrados na figura são os valores médios de quatro medidas no filme de PMAL-MADR1/StCd e os desvios padrões não aparecem na figura por serem pequenos. Como se pode observar o valor da amplitude máxima da birrefringência aumenta abruptamente com a intensidade da luz de excitação para intensidades até  $15 \text{ W/m}^2$ ; depois apresenta um crescimento mais lento até atingir um valor de saturação.

Não foram realizadas medidas para valores de intensidades maiores que  $66 \text{ W/m}^2$ , pois os resultados não eram reprodutíveis devido à degradação da amostra e, além disso, a partir de  $\sim 40 \text{ W/m}^2$  o valor da birrefringência atinge um valor de saturação. No detalhe da Figura 26 mostra-se que a amplitude máxima da birrefringência depende linearmente com o logaritmo da intensidade da luz de excitação.

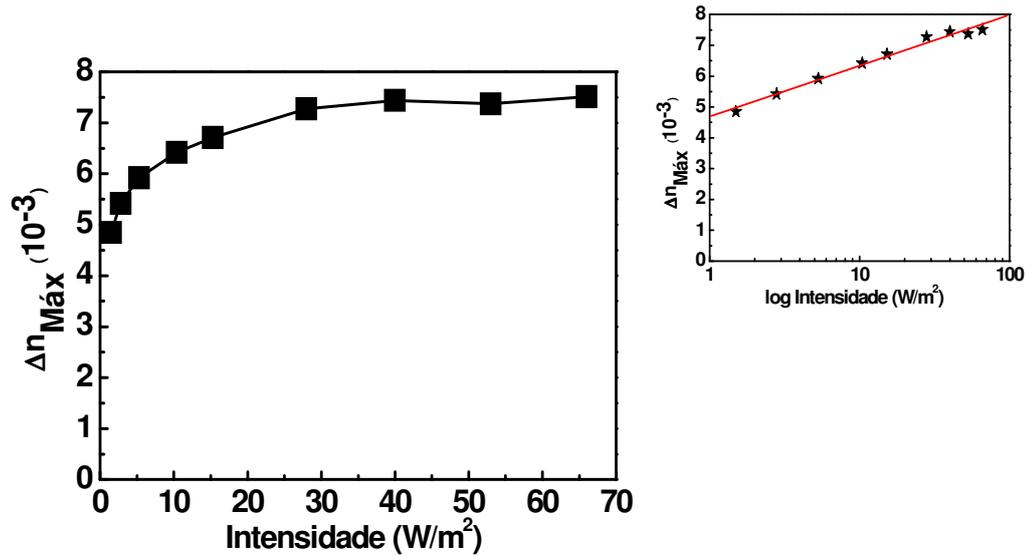


Figura 26: Amplitude máxima da birrefringência em função da intensidade da luz de excitação para tempo de excitação de 500 segundos. Na figura da direita é mostrado o resultado da amplitude versus o log da intensidade.

Na Figura 27 são mostradas as curvas obtidas com a função bi-exponencial da equação (6), as quais foram ajustadas aos pontos experimentais das curvas da formação da birrefringência fotoinduzida para o tempo de excitação de 500 segundos, para diferentes valores da intensidade da luz de excitação. Para melhor visualização dos ajustes, a Figura 27a mostra as curvas para o tempo de até 35 s e a Figura 27b mostra os ajustes para o intervalo de 500 s.

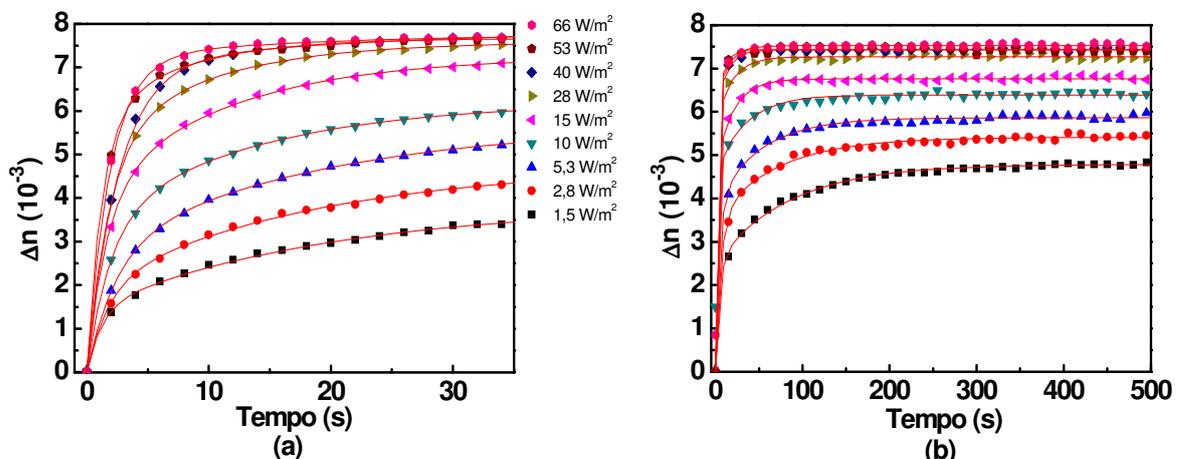


Figura 27: Pontos experimentais e as curvas obtidas (linhas em vermelho) com a função bi-exponencial para diferentes valores da intensidade da luz de excitação. (a) curvas até o tempo de 35 s e (b) curvas até o tempo de 500 s.

A Figura 28a mostra as dependências das constantes de tempo do processo rápido ( $\tau_1$ ) e do processo lento ( $\tau_2$ ) da formação da birrefringência com a intensidade da luz de excitação. Note que os valores da constante  $\tau_1$  são da ordem de segundos enquanto que a constante  $\tau_2$  são da ordem de uma dezena de segundos, pois o processo de fotoisomerização termicamente ativada ocorre quando o volume livre disponível para o grupo cromóforo se reorientar é insuficiente e, portanto mais lento que a fotoisomerização *trans*→*cis*→*trans*.

Como se pode observar na Figura 28a os valores das duas constantes de tempo, do processo rápido ( $\tau_1$ ) e do lento ( $\tau_2$ ), decrescem com o aumento da intensidade, mas para intensidades maiores que  $\sim 20 \text{ W/m}^2$  elas se tornam praticamente constantes. Assim, acima da intensidade de  $20 \text{ W/m}^2$  há uma provável correlação entre o fato que a amplitude máxima da birrefringência (Figura 26) e as constantes de tempo  $\tau_1$  e  $\tau_2$  serem praticamente independentes da intensidade.

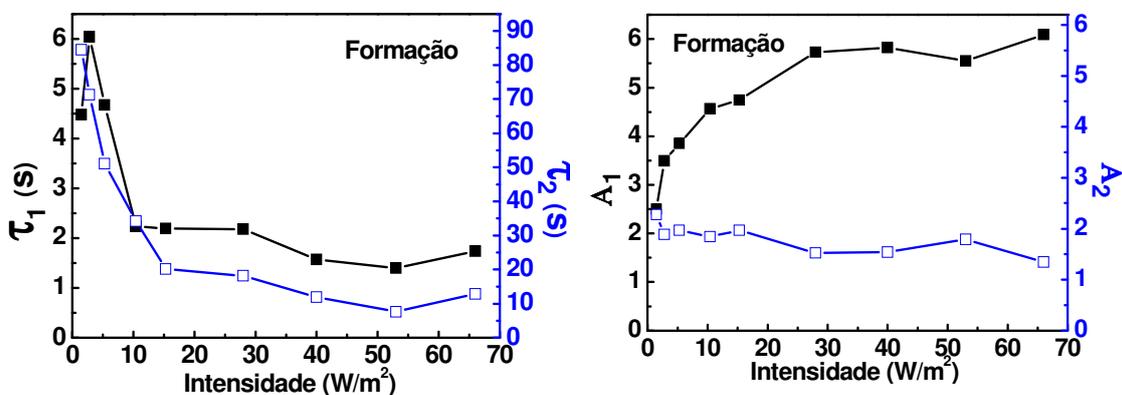


Figura 28: a) Dependência das constantes de tempo rápido ( $\tau_1$ ) e lento ( $\tau_2$ ) e b) dependência das amplitudes  $A_1$  e  $A_2$  da formação da birrefringência em função da intensidade da luz de excitação.

Na Figura 28b são mostradas as amplitudes  $A_1$  e  $A_2$  de cada função exponencial da equação (6) do filme LB de PMAL-MADR1/StCd de 44 camadas. É interessante observar que ocorre um aumento da amplitude de formação rápida e uma pequena diminuição da amplitude de formação lenta. Este comportamento é esperado, pois ao se aumentar a intensidade da luz de excitação uma maior quantidade de fótons irá incidir sobre a amostra, o que faz com que

um maior número de cromóforos sejam orientados. Portanto, um valor maior da birrefringência relativa ao processo de fotoisomerização *trans-cis-trans* é obtido indicando que o processo rápido de orientação predomina sobre o processo lento (fotoisomerização ativada termicamente). Lembramos que para uma determinada intensidade luminosa, a soma das amplitudes  $A_1$  e  $A_2$  é o valor da amplitude máxima mostrada na Figura 26 para o tempo de excitação de 500 s.

Na Figura 29 são mostradas as curvas de decaimento da birrefringência fotoinduzida do filme LB de PMAL-MADR1/StCd com 44 camadas para o tempo de decaimento de 60 s (Figura 29a) e para o intervalo de tempo de 1000 s (Figura 29b) e as curvas da função bi-exponencial da equação (7) que foram ajustadas aos pontos experimentais para diferentes valores de intensidade da luz de excitação. Nos experimentos foi observado que é necessário se aguardar um tempo da ordem de 2400 segundos para que o valor da birrefringência residual decaia para zero (curvas não mostradas aqui).

Na Figura 29 pode-se observar que as curvas de decaimento não apresentam um comportamento regular, pois as curvas correspondentes a excitação com alta intensidade tendem a diminuir mais rapidamente e cruzar as curvas de menores intensidades. Além disso, os valores da birrefringência residual para o tempo de decaimento de 1000 segundos não exibem uma dependência sistemática com o aumento da intensidade da luz de excitação.

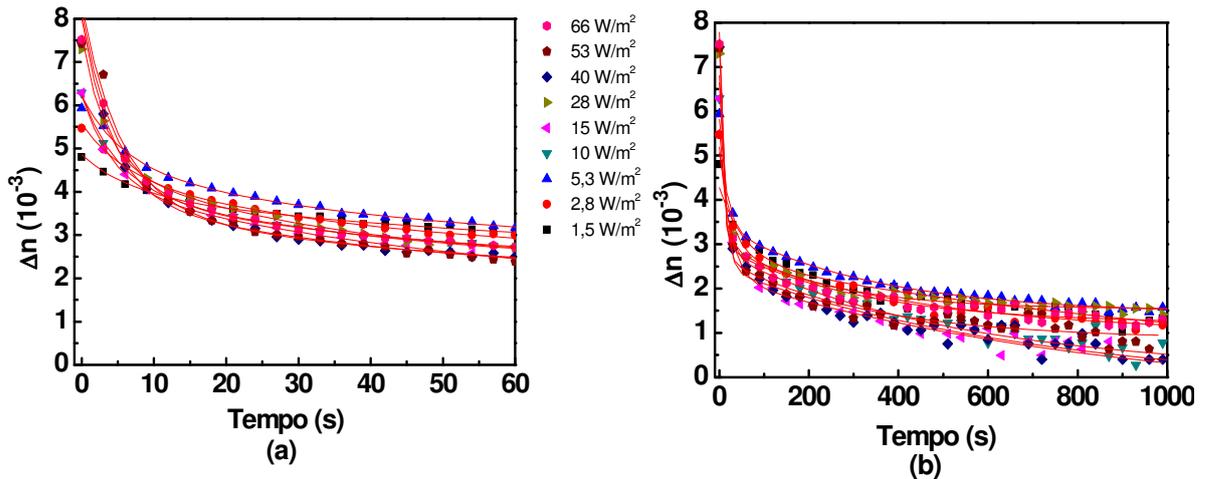


Figura 29: Pontos experimentais e as curvas ajustadas (linhas em vermelho) para o decaimento da birrefringência para diferentes valores de intensidade da luz de excitação. (a) curvas até o tempo de 60 s e (b) curvas até o tempo de 1000 s.

A Figura 30a mostra as dependências das constantes de tempo rápido ( $\tau_3$ ) e lento ( $\tau_4$ ) do decaimento da birrefringência em função da intensidade da luz de excitação. Como se pode observar na figura os valores das constantes de tempo rápido e lento diminuem com o aumento da intensidade da luz mantendo-se praticamente constante para as intensidades mais elevadas. Os resultados nos permitem concluir que a constante de tempo do processo rápido ( $\tau_3$ ) é da ordem de segundos enquanto que a do processo lento ( $\tau_4$ ) é da ordem de centenas de segundos, um indício de que os processos térmicos de relaxação ocorrem mais lentamente que os processos de foto-orientação.

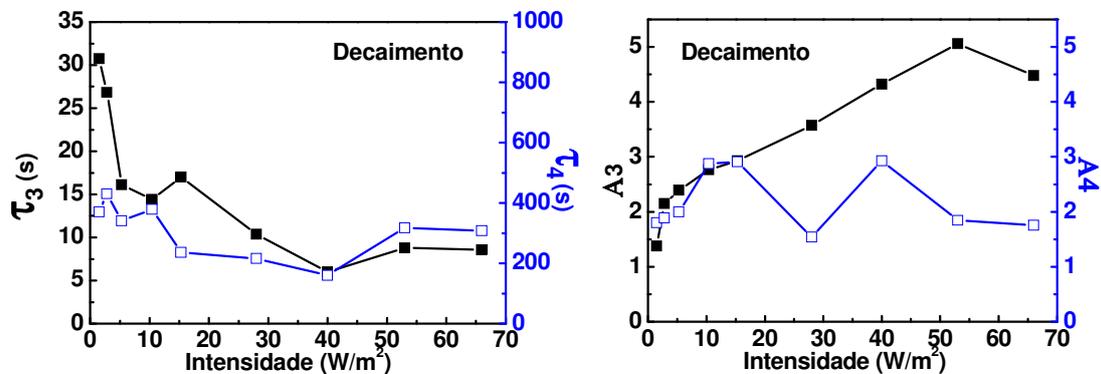


Figura 30: a) Dependência das constantes de tempo do processo rápido ( $\tau_3$ ) e lento ( $\tau_4$ ) e b) Dependência das amplitudes  $A_3$  e  $A_4$  do decaimento da birrefringência em função da intensidade.

Na Figura 30b mostra-se que a amplitude  $A_3$  referente ao processo rápido tende a aumentar com a intensidade da luz de excitação enquanto que a amplitude  $A_4$  do processo lento é praticamente constante. No decaimento vê-se que a amplitude  $A_3$  é maior que  $A_4$ , o que indica que no decaimento o processo de desorientação rápido *cis-trans* predomina sobre o processo lento associado à difusão térmica rotacional dos grupos. No decaimento a soma das amplitudes  $A_3$  e  $A_4$  é o valor da birrefringência na saturação, ou seja, o valor inicial da curva de decaimento.

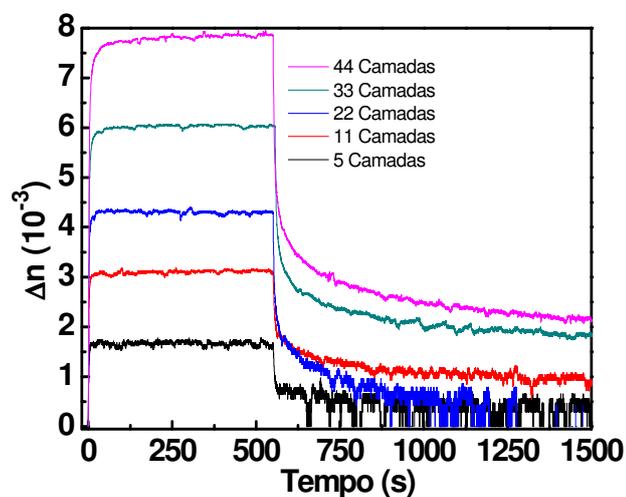
### 5.2.2. Dependência com o número de camadas

O estudo da dinâmica de formação e decaimento da birrefringência fotoinduzida do filme LB misto de PMAL-MADR1/StCd foi também realizado em função do número de camadas depositadas sobre o substrato para formar o filme LB. Os experimentos foram também realizados no ar e a temperatura ambiente  $\sim 20$  °C e antes de cada medida a birrefringência residual foi eliminada iluminando-se o filme LB com luz circularmente polarizada durante 1 minuto.

Na apresentação dos resultados, a ser feita a seguir, foi utilizado o número de camadas ao invés da espessura estimada dos filmes. Lembramos que a espessura do filme é diretamente proporcional ao número de camadas uma vez que mostramos na Figura 22 a linearidade da absorbância para o comprimento de onda de 478 nm com o número de camadas transferidas para o substrato.

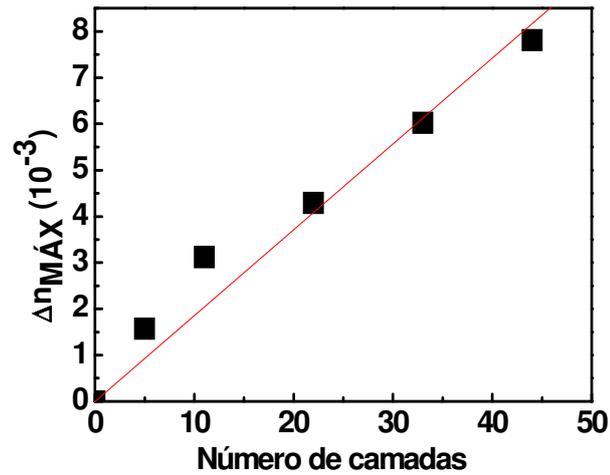
A Figura 31 mostra as curvas de formação e decaimento da birrefringência dos filmes LB de PMAL-MADR1/StCd com 5, 11, 22, 33, 44 camadas, utilizando a intensidade da luz de excitação de  $53 \text{ W/m}^2$ . Das curvas pode-se ver que para o tempo de excitação de 500

s ocorre a saturação da birrefringência para todos os filmes LB com diferente número de camadas.



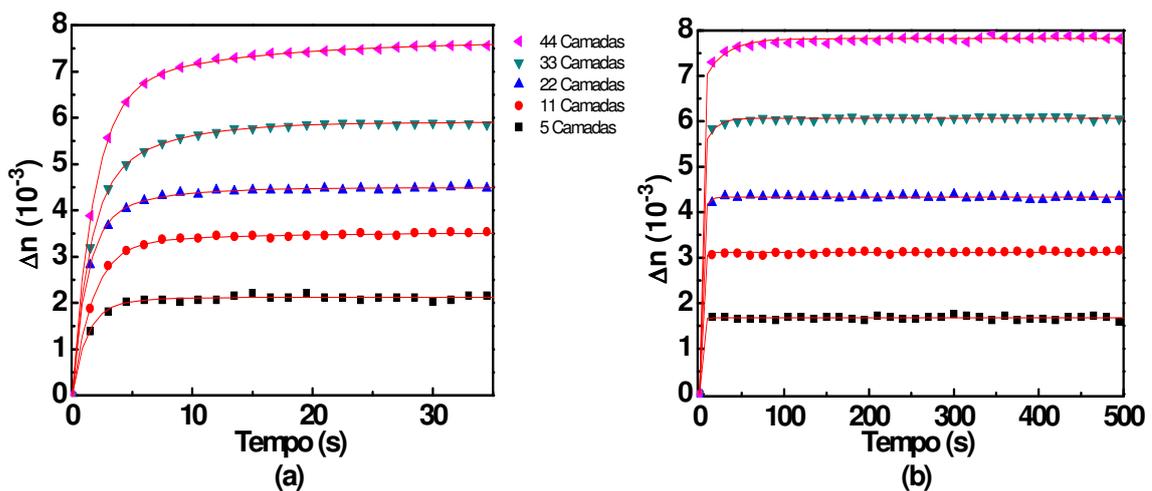
*Figura 31: Curvas de formação e decaimento da birrefringência de filmes LB com diferentes números de camadas, intensidade de  $53 \text{ W/m}^2$ .*

Na Figura 32 é mostrado que a amplitude máxima da birrefringência (saturação) aumenta linearmente com o número de camadas na amostra. Este fato não é esperado, pois a birrefringência no caso ideal deveria ser proporcional a densidade (por volume) da população de grupos orientados. Acreditamos que, ao se aumentar a espessura do filme LB ocorre a agregação das cadeias poliméricas é alterada, aumentando o volume livre disponível para o grupo azobenzênico que permitirá uma maior foto-orientação dos grupos azobenzênicos disponíveis para formar a birrefringência [5]. Este resultado está em acordo com os resultados da absorvância em função do número de camadas mostrado na Figura 22, pois houve o deslocamento da banda de absorção com o aumento do número de camadas do filme LB devido a mudanças na forma das cadeias se agregarem.



**Figura 32:** Amplitude máxima da birrefringência em função do número de camadas. Valores tirados dos resultados mostrados na Figura 31.

Na Figura 33 são mostradas as curvas obtidas com a função bi-exponencial da equação (6) as quais foram ajustadas aos pontos experimentais das curvas de formação da birrefringência fotoinduzida para filmes LB de PMAL-MADR1/StCd com diferentes números de camadas. Na Figura 33a são mostradas as curvas para o tempo de até 35 s e na Figura 33b para o intervalo de tempo de 500 segundos.



**Figura 33:** Curvas da função bi-exponencial (linhas em vermelho) ajustadas aos pontos experimentais na formação da birrefringência em filmes LB com diferentes números de camadas. (a) curvas até 35 s e (b) curvas até 500 s.

A Figura 34a mostra que as constantes de tempo rápida ( $\tau_1$ ) e lenta ( $\tau_2$ ) da formação da birrefringência aumentam em função do número de camadas. A Figura 34b

mostra que a amplitude do processo rápido ( $A_1$ ) aumenta com o número de camadas enquanto que amplitude do processo lento ( $A_2$ ) praticamente não varia de valor. Como se pode observar o processo lento tem amplitude muito menor para valores mais elevados de intensidade,  $A_1$  é maior que  $A_2$  que indica que o processo rápido de orientação (fotoisomerização trans-cis-trans) predomina sobre o processo lento (fotoisomerização ativada termicamente). Lembramos que para uma determinada intensidade luminosa, a soma das amplitudes  $A_1$  e  $A_2$  é o valor da amplitude máxima mostrada na Figura 32.

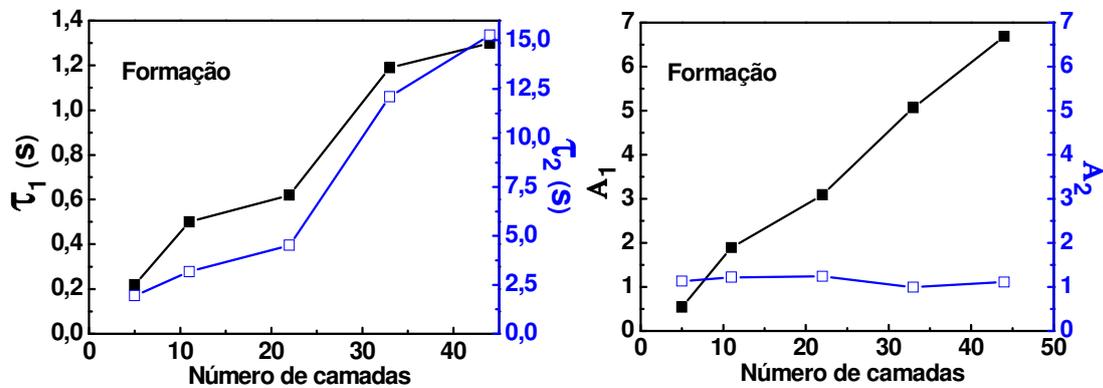


Figura 34: a) Dependência das constantes de tempo dos processos rápido ( $\tau_1$ ) e lento ( $\tau_2$ ) e b) Dependência das amplitudes  $A_1$  e  $A_2$  função do número de camadas.

Na Figura 35 são mostradas as curvas obtidas da função bi-exponencial da equação (7) que foram usadas para ajustar aos pontos experimentais das curvas de decaimento da birrefringência fotoinduzida para os filmes LB de PMAL-MADR1/StCd com diferentes número de camadas. A Figura 35a mostra as curvas para o tempo de decaimento de 60 s e a Figura 35b mostra as curvas para o tempo de 1000 segundos.

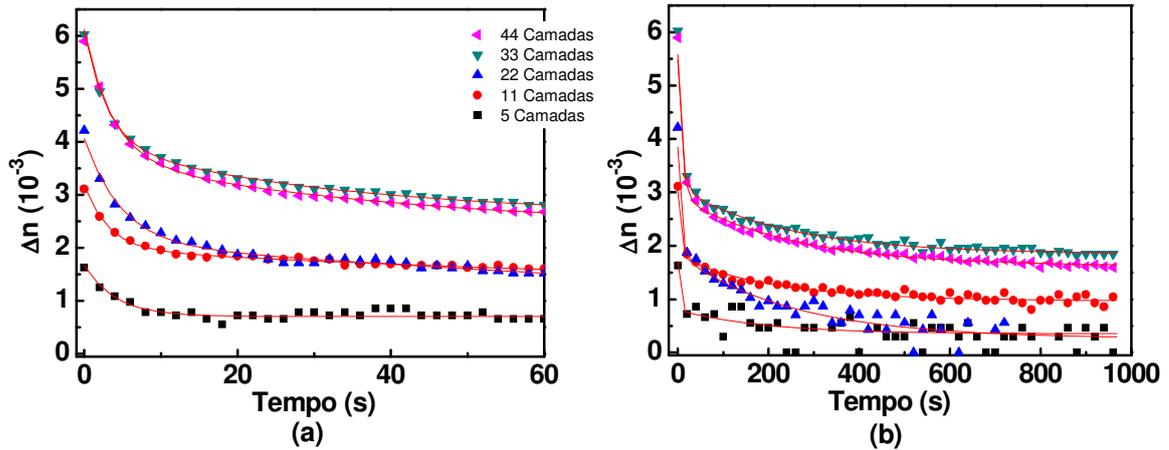


Figura 35: Curvas da função bi-exponencial (linhas em vermelho) ajustadas aos pontos experimentais no decaimento da birrefringência em filmes LB com diferentes números de camadas. (a) curvas até o tempo de 60 s e (b) curvas até o tempo de 1000 s.

A Figura 35a mostra que as constantes de tempo do processo rápido ( $\tau_3$ ) e lento ( $\tau_4$ ) do decaimento da birrefringência aumentam em função do número de camadas. O incremento das constantes de tempo em função do número de camadas poderia ser atribuído ao fato de que se aumentar o número de camadas as características do filme (por exemplo, a agregação) é alterada afetando os valores das constantes de tempo.

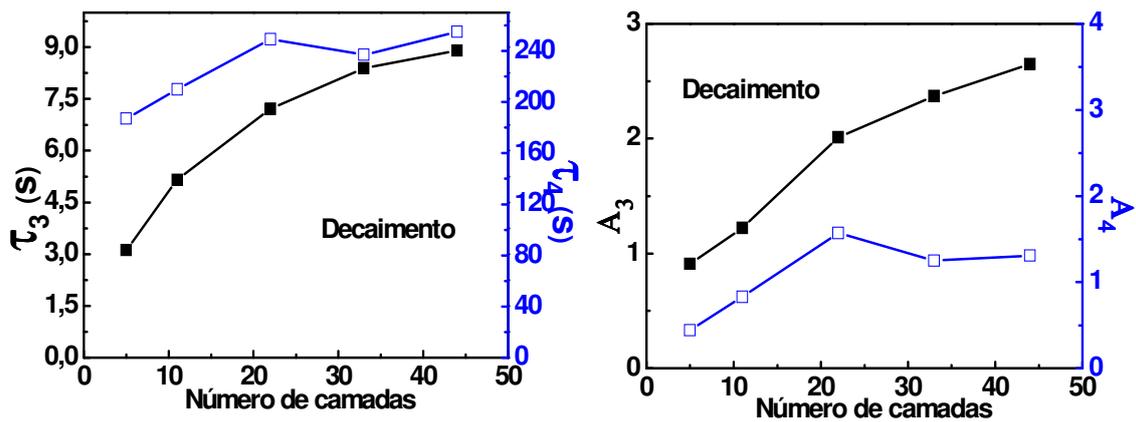


Figura 35: a) Dependência das constantes de tempo rápido ( $\tau_3$ ) e lento ( $\tau_4$ ) e b) Dependência das amplitudes  $A_3$  e  $A_4$  em função do número de camadas.

Na Figura 35b, observa-se um aumento dos valores de  $A_3$  e  $A_4$  com o número de camadas, fato esperado, pois se aumenta o número de grupos cromóforos nos filmes. É

interessante lembrar que a soma de  $A_3$  e  $A_4$  fornece o valor inicial de cada curva de decaimento da birrefringência.

### 5.3. Considerações finais

O estudo da dinâmica da birrefringência fotoinduzida foi realizado nos filmes LB mistos de PMAL-MADR1/StCd variando-se a intensidade da luz de excitação e o número de camadas do filme LB. A seguir discutiremos os principais comportamentos da dinâmica de formação e decaimento da birrefringência fotoinduzida, a temperatura ambiente, variando-se o número de camadas do filme LB e a intensidade da luz de excitação.

#### *Amplitude da Birrefringência*

O valor da birrefringência máxima do filme LB de PMAL-MADR1/StCd com 44 camadas foi de aproximadamente  $\Delta n_{máx} = 7,6 \times 10^{-3}$ , que é comparável com os valores encontrados na literatura para filmes LB de azopolímeros, tais como: DR19-MDI, DR19-IPDI, HPDR13/StCd [43], PMMA-b-DR13/StCd e DR13-b-PMMA-b-DR13/StCd [42]. Em geral, esses sistemas poliméricos possuem valores de birrefringência de  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$ . Valores muito pequenos de birrefringência são frequentemente encontrados em filmes LB mistos de estearato de cádmio com materiais poliméricos, ou seja, tem-se a evidência que a organização molecular do azopolímero no filme LB ou as moléculas de estearato de cádmio impõem restrições a reorientação dos grupos cromóforos [34].

### ***Amplitude Máxima da Birrefringência versus Intensidade***

A amplitude máxima da birrefringência do filme LB de PMAL-MADR1/StCd aumenta com a intensidade da luz de excitação até  $28 \text{ W/m}^2$  depois tende a saturação, comportamento análogo ao observado a filmes LB mistos de HPDR13 [43], PMMA-b-DR13 [42] e DR19-IPPU [31]. Contudo, há casos como o do DR19-MDI/StCd em que a saturação é atingida aproximadamente em  $100 \text{ W/m}^2$ , em comparação ao valor de  $\sim 30 \text{ W/m}^2$  do PMAL-MADR1/StCd. O valor da intensidade da luz de excitação necessária para atingir a amplitude máxima da birrefringência varia com a estrutura do copolímero que determina a mobilidade (ou rigidez) das cadeias poliméricas e conseqüentemente dos grupos azobenzênicos.

### ***Amplitude Máxima da Birrefringência versus Número de Camadas***

A amplitude máxima da birrefringência do filme LB de PMAL-MADR1/StCd aumenta linearmente com o aumento do número de camadas. Este fato pode ser atribuído ao fato de que aumento da espessura do filme LB ele perde a organização, havendo um aumento do volume livre e conseqüentemente da birrefringência. Entretanto, há casos como o do HPDR13/StCd e DR19-IPPU/StCd [31] em que a amplitude máxima da birrefringência diminui com o número de camadas do filme LB. Acreditamos que esta diminuição ocorra devido ao fato da pequena penetração da luz de excitação na amostra, ou seja, a amostra parcialmente foto-orientada.

### ***Amplitude Máxima da Birrefringência versus Tempo***

O tempo de formação da birrefringência para os filmes LB mistos de PMAL-MADR1/StCd, para se atingir a saturação do sinal da birrefringência foi em torno de dezenas de segundos, o qual é um valor típico em filmes poliméricos.

As curvas de birrefringência fotoinduzida em função do tempo foram ajustadas usando-se uma função bi-exponencial (*Sekkat*), o que indicaria a existência de dois processos de foto-orientação (lento e rápido). Para o estudo dos mecanismos envolvidos na formação e no decaimento da birrefringência do filme LB misto de PMAL-MADR1 é necessário um tempo de formação da birrefringência da ordem de 500 s para se atingir um valor estacionário, pois caso contrário o decaimento da birrefringência é dependente do tempo de excitação. A dependência das constantes de tempo com a intensidade da luz de excitação e com a espessura observada neste trabalho também são as frequentemente encontradas na literatura.

### ***Birrefringência Residual***

Observou-se nos filmes LB de PMAL-MADR1/StCd que não há birrefringência residual, isto é, o valor da birrefringência para um tempo longo de decaimento (aproximadamente 2400 segundos) tende para zero. Este fato foi um pouco surpreendente, pois frequentemente se observa a birrefringência residual em filmes poliméricos.

## VI. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Nesta dissertação de mestrado foram apresentados os resultados relacionados à fabricação de filmes de Langmuir e de Langmuir-Blodgett do azopolímero PMAL-MADR1 com estearato de cádmio e as caracterizações via isoterma  $\pi$ -A, espectroscopia de absorção UV-Vis e espectroscopia vibracional FTIR. A parte principal do trabalho é o estudo da dinâmica de formação e decaimento da birrefringência fotoinduzida, a temperatura ambiente, variando-se o número de camadas do filme LB e a intensidade da luz de excitação.

### *Caracterização dos filmes de Langmuir*

Camadas de Langmuir do azopolímero PMAL-MADR1 foram estudadas e se observou a formação de estrias durante a compressão da monocamada pelas barreiras móveis, uma indicação que as camadas não eram adequadas. Nas tentativas de transferência dessas camadas para o substrato não houve interação entre as camadas para viabilizar a sua transferência. Por esta razão adotou-se o “método de ancoramento” do azopolímero com moléculas de estearato de cádmio, que permitiu a preparação de filmes LB mistos de PMAL-MADR1/StCd. No estudo das camadas mistas de Langmuir via isoterma  $\pi$ -A, identificaram-se as seguintes condições experimentais para a deposição das camadas no substrato de vidro: *a)* usou-se o solvente clorofórmio na preparação das soluções; *b)* usou-se na transferência da camada o valor da pressão de superfície de 30 mN/m (na fase condensada); *c)* velocidades de deposição de 18 a 25 mm/min para a imersão e 12 a 19 mm/min para emersão do substrato, obtendo-se a taxa de transferência próxima da ideal ( $TR \sim 1$ ). É importante observar que apesar da perda de material da superfície para a subfase no intervalo de uma hora ser considerável

(53 %), contudo durante o tempo necessário para depositar 11 camadas a perda máxima se reduz a 22% da área inicial, não havendo prejuízos na fabricação do filme LB.

### ***Caracterizações Espectroscópicas***

O crescimento dos filmes LB de PMAL-MADR1/StCd foi monitorado pela técnica de absorção UV-Vis. O espectro de absorção UV-Vis mostrou que praticamente a mesma quantidade de material é transferida para o substrato a cada 11 camadas. No crescimento dos filmes LB de PMAL-MADR1/StCd observou-se um deslocamento do máximo de absorção para o azul (*hipsocrômico*) com a espessura. Contudo quando o espectro de absorção do filme é comparado ao da solução observou-se um deslocamento para o vermelho (*batocrômico*), indicando a presença de agregados.

Os espectros de absorção no infravermelho médio foram obtidos pela técnica de FTIR do filme LB de 32 camadas de PMAL-MADR1/StCd e PMAL-MADR1 na forma de pastilha de KBr. O espectro obtido para o filme LB misto difere do PMAL-MADR1 principalmente nas bandas em 667 e 1540  $\text{cm}^{-1}$ , as quais são características do estearato de cádmio.

### ***Medidas de birrefringência fotoinduzida***

Nos experimentos do estudo da dinâmica da birrefringência, variando-se a intensidade da luz de excitação para o filme LB de PMAL-MADR1/StCd, observou-se um comportamento padrão onde a amplitude máxima do sinal de birrefringência aumenta com a intensidade até atingir a saturação. No ajuste das curvas de formação e decaimento usou-se a função bi-exponencial (*Sekkat*) e as constantes de tempo rápido e lento da formação e

decaimento da birrefringência diminuem com a intensidade indicando a aceleração da dinâmica de formação e de decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida. Os resultados mostram que a constante de tempo rápido e lento são respectivamente da ordem de segundos e dezenas de segundos.

Nos experimentos para o estudo da dinâmica da birrefringência variando-se o número de camadas do filme LB de PMAL-MADR1/StCd observou-se que a amplitude máxima da birrefringência e o sinal armazenado aumentaram com o número de camadas. No ajuste das curvas de formação e decaimento do sinal da birrefringência com a função bi-exponencial mostrou que as constantes de tempo relativas aos processos rápido ( $\tau_1$ ) e lento ( $\tau_2$ ) da formação da birrefringência aumentam com o número de camadas, mesmo comportamento das constantes de tempo rápido ( $\tau_3$ ) e lento ( $\tau_4$ ) do decaimento da birrefringência.

## REFERÊNCIAS

---

- [1] Delaire, J. A.; Nakatani, K. **Chem. Rev.**, v.100, p.1817, 2000.
- [2] Natansohn, A.; Rochon, P.; Gosselin, J.; Xie, S. **Macromolecules**, v.25, p.2268, 1992.
- [3] Rochon, P.; Gosselin, J.; Natansohn, A.; Xie, S. **Applied Physics Letters**, v.60, p.4-5, 1992.
- [4] Silva, J.R.; Dall'Agnoll, F.F.; Oliveira JR., O.N.; Giacometti, J.A. **Polymer**, v. 43, p. 3753-3757, 2002.
- [5] Song, O.K.; Wang, C.H.; Pauley, M.A. **Macromolecules**, v.30, p. 6913-6919, 1997.
- [6] Maack, J.; Ahuja, R. C.; Mobius, D.; Tachibana, H.; Matsumoto, M. **Thin Solid films**, v.242, p.122, 1994.
- [7] Riul Jr, A.; Dhanabalan, A.; Mattoso, L.H.C.; de Souza, L.M.; Ticianelli, E.A.; Oliveria Jr, O.N. **Thin Solid Films**, v.329, p.576-580, 1998.
- [8] Petty, M.C. **Langmuir-Blodgett Films: An Introduction**, first edition Cambridge University Press, Cambridge, 1996, chapters 2, 3.
- [9] Mason, F.A. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v.46, p.33-39, 1930.
- [10] Josmary, S.R. **Filmes Ultrafinos de Polímeros Contendo Cromóforos de Azobenzeno**. 2003. Dissertação (Mestrado em Ciências – Física Aplicada)– Instituto de Física de São Carlos/USP, São Carlos, São Paulo, 2003.
- [11] Chong Sook Paik H.M. **Macromol**, v.5, p.171-177, 1972.
- [12] Prasad, P.N and Willians D.J: **Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers**, Wiley-Interscience, New York, 1991.
- [13] Agrawal, G.P.; Boyd R.W.: **Contemporary Nonlinear Optics**, Academic Press, New York, 1992.
- [14] Xie, S.; Natansohn A.; Rochon P. **Chem. Mater**, v.5, p.403, 1993.
- [15] Sekkat, Z.; Wood, J.; Knoll, W. **J.Phys.Chem**, v.99, p.17226-17234, 1995.
- [16] Naito, T.; Horie, K.; Mita, I. **Macromol**, 24 (1991) 2907]
- [17] Roberts, G., Ed. **Langmuir-Blodgett Films**, Plenum Press, New York (1990).
- [18] Swalen, J.D.; Allara, D.L.; Andrade, J.D.; Chandross, E.A.; Garoff, S.; Israelachvili, J.; McCarthy, T.J.; Murray, R.; Pease, R.F.; Rabolt, J.F.; Wynne, K.J.; Yu, H. **Langmuir**, v.3, p.932, 1987.
- [19] Breton, M. **J. Macromol. Sci**, v.21, p.61, 1981.
- [20] **KSV 2000 Instruction Manual**. Disponível em: <<http://www.ksvltd.com/content/index/downloads>>. Acessado em: 10 maio. 2009.

- 
- [21] Kuhn, H. **Pure Appl. Chem.**v.11, p.345, 1966 .
- [22] Bonardi, C. **Potencial de Superfície de filmes de Langmuir e Langmuir Blodgett.** 1995. Dissertação (Mestrado em Ciências – Física Aplicada)– Instituto de Física de São Carlos/USP, São Carlos, São Paulo, 1995.
- [23] Shimizu, F.M. **Fabricação e Caracterização de Filmes Finos e Ultrafinos de Coroas de Éter com Azobenzeno Incorporado e Estudo da Birrefringência Fotoinduzida.** 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – FCT/UNESP, Presidente Prudente, São Paulo, 2008.
- [24] Riul, Jr., A. **Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) de polianilinas.** 1998. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - IFSC/USP, São Carlos, São Paulo, 1998.
- [25] Hussain, S.A.; Deb, S.; Biswas, S.; Bhattacharjee, D. **Spectrochimica Acta Part**, v. 61, p. 2448-2454, 2005.
- [26] Skoog, D.A; Holler, F.J; Nieman, T.A **Princípios de Análise Instrumental.** 5ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- [27] Shimizu, F.M.; Volpati, D.; Giacometti, J.A.; Sworakowski, J.; Janus, K.; Luboch, E. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, p. 130-136, 2007.
- [28] **Catálogo Milli-Q.** Disponível em: <[HTTP://www.millisul.com.br/MilliQ.html](http://www.millisul.com.br/MilliQ.html)>. Acessado em: 04set. 2009.
- [29] Ferreira, M.; Caetano, W.; Itri, R.; Tabak, M.; Oliveira Jr., ON; **Quim. Nova**, v.28, p.502-510, 2005.
- [30] Mendonça, C.R.; dos Santos Jr., D.S.; Balogh, D.T.; Dhanabalan, A.; Giacometti, J.A.; Zilio, S.C.; Oliveira Jr., O.N, **Polymer**, v.42, p.6539, 2001.
- [31] Dhanabalan, A.; Dos Santos, Jr. D.S.; Mendonça, C.R.; Misoguti, L.; Balogh, D.T.; Giacometti, J.A.; Zilio, S.C.; and Oliveira, Jr. O.N, **Langmuir**, v.15, p.4560-4564, 1999.
- [32] Dhanabalan, A.; Riul Jr, A.; Mattoso, L.H.C.; Oliveira Jr., O.N, **Langmuir**, v.13, p.4882-4886, 1997.
- [33] Roberts, G. G.; Langmuir Blodgett Films Plenum Press, New York, 1990
- [34] Dhanabalan, A.; Balogh, D.T.; Mendonça, C.R.; Riul Jr, A.; Giacometti, J.A.; Zilio, S.C.; Oliveira Jr., O.N, **Langmuir**, v.14, p.3614-3619, 1998.
- [35] **Guia de Espectroscopia no Infravermelho.** Disponível em: <<http://www.brukeroptics.com/downloads.html>>. Acessado em: 10dez. 2009.

- 
- [36] Mendonça, C.R.; dos Santos Jr., D.S.; Balogh, D.T.; Dhanabalan, A.; Giacometti, J.A.; Zilio, S.C.; Oliveira Jr., O.N, **Polymer**, v.42, p.6539-6544, 2001.
- [37] Dumont, M.; Osman, A.E, **Chemical Physics**, v. 245, p. 437-462, 1999.
- [38] Pedersen, T.G.; Johansen, P.M.; Holme, N.C.R.; Ramanujam, P.S, **Journal of the Optical Society of America B**, v. 13, p. 1120-1129, 1998.
- [39] Brow, D.; Natansohn, A.; Rochon, P, **Macromolecules**, v. 28, p. 6116-6123, 1995.
- [40] Ceridório L.F.; Balogh D.T.; Caseli L.; Cardoso M.R.; Viitala T.; Mendonça C.R.; Oliveira JR., O.N, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 346, p. 87-95, 2010.
- [41] Silva, J. R.: Filmes **Ultrafinos de Polímeros Contendo Cromóforos de Azobenzeno**, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- [42] Pavinatto, F.J.; Barletta, J.Y.; Sanfelice, R.C.; Cardoso, M.R.; Balogh, D.T.; Mendonça, C.R.; Oliveira, Jr., O.N, **Polymer**, v.50, p.491-498, 2009.
- [43] Mendonça, C.R.; Dhanabalan, A.; Balogh, D.T.; dos Santos Jr., D.S; Pereira da Silva M.A; Giacometti, J.A.; Zilio, S.C.; Oliveira Jr., O.N, **Macromolecules**, v.32, p.1493-1499, 1999.